

Sommaire

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Liste des Figures	x
Liste des Tableaux.....	xii
Liste des abréviations.....	xiii
Remerciements	xv
Avant-propos	xvi
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Revue de littérature	4
1.1 Matériaux bois	4
1.1.1 Composition chimique et structure	4
1.1.2 Utilisation de l'épinette blanche	5
1.2 Finitions extérieures pour le bois	5
1.2.1 Contexte économique et social.....	5
1.2.2 Technologie de finition	7
1.2.3 Composants principaux.....	8
1.2.3.1 Liants	8
1.2.3.2 Pigments	8
1.2.3.3 Solvants.....	9
1.2.3.4 Additifs.....	9
1.3 Vieillissement du système bois/finition	10
1.3.1 Facteurs de dégradation	10
1.3.1.1 Lumière UV	10
1.3.1.2 Oxygène	11
1.3.1.3 Eau.....	12
1.3.1.4 Température	12
1.3.1.5 Action fongique	13
1.3.2 Mécanismes et aspects de la photodégradation	13
1.3.2.1 Aspects macroscopiques de la photodégradation	13
1.3.2.2 Mécanismes de la photodégradation.....	13
1.3.2.3 Photodégradation des finitions	16
1.4 Technologie de la protection anti UV	16
1.4.1 Absorbeurs d'UV.....	17
1.4.1.1 Absorbeurs inorganiques	18
1.4.1.2 Absorbeurs organiques.....	20
1.4.2 Pièges à radicaux libres.....	21
1.4.3 Décomposeurs d'hydroperoxyde.....	23
1.4.4 Les donneurs d'hydrogènes	23
1.4.5 Molécules d'agent d'extinction.....	23
1.5 Microencapsulation	24

1.5.1 Introduction	24
1.5.2 Méthodes de dispersion	26
1.5.2.1 Pastillage	26
1.5.2.2 Nébulisation/atomisation	27
1.5.2.3 Émulsification.....	27
1.5.3 Formulation de microémulsions	28
1.5.3.1 Type de microémulsions.....	28
1.5.3.2 Tensioactifs	28
1.5.3.3 Notion de balance hydrophile-lipophile	29
1.5.3.4 Diagrammes ternaires.....	30
1.5.4 Méthodes de stabilisation	31
1.5.4.1 Solidification.....	31
1.5.4.2 Évaporation	31
1.5.4.3 Gélification	31
1.5.4.4 Polymérisation/réticulation	32
1.5.4.5 Coacervation	32
1.6 Principes de libération programmée	33
1.6.1 Modifications post encapsulation	33
1.6.1.1 Modification de la microporosité de la microcapsule.....	34
1.6.1.2 Ajout de multicouches autour de l'enveloppe	34
1.6.2 Déclencheurs physiques et chimiques externes.....	35
1.6.2.1 Déclencheurs chimiques	35
1.6.2.2 Déclencheurs biologiques	36
1.6.2.3 Libération déclenchée par le rayonnement	36
1.6.2.4 Déclencheurs thermiques.....	39
1.6.2.5 Déclencheurs magnétiques	39
1.6.2.6 Déclencheurs électriques	40
1.6.3 Changements et désassemblages de l'enveloppe.....	41
1.6.3.1 Modifications chimiques	41
1.6.3.2 Modifications physiques.....	42
Chapitre 2 : Contexte et objectifs de travail du projet	43
2.1 Contexte de la thèse	43
Chapitre 3 : Rétrospective méthodologique	44
3.1 Détermination des conditions pour la synthèse de microsphères de PMMA.....	44
3.2 Essai de quantification de la diffusion	45
3.3 Détermination des conditions pour la coprécipitation de support de CaCO ₃	47
3.4 Détermination du potentiel zéta des microsphères.....	47
3.5 Evaluation du comportement mécanique	49
3.6 Comparaison des deux systèmes grâce au vieillissement naturel	50
Chapitre 4: Synthesis and incorporation of poly(methyl methacrylate) microspheres with UV stabilizers in wood clear coating binder.....	56

4.1 Résumé.....	56
4.2 Abstract.....	56
4.3 Introduction.....	57
4.4 Materials and Methods.....	58
4.4.1 Materials.....	58
4.4.2 Synthesis of PMMA microspheres with Tinuvin 1130 and Tinuvin 292	58
4.4.3 Characterization Techniques.....	60
4.4.4 Introduction in a commercial binder	60
4.4.5 Accelerated ageing tests.....	61
4.4.6 Colorimeter.....	61
4.4.7 Film absorbance.....	62
4.4.8 FTIR.....	62
4.4.9 Diffusion tests.....	62
4.5 Results and discussion	62
4.5.1 DLS and Microscopy.....	62
4.5.2 Accelerated ageing tests results.....	63
4.5.3 Film absorbance.....	69
4.5.4 FTIR results	70
4.5.5 Diffusion tests	73
Chapitre 5: Effect of addition of UV absorbers embedded in carbonate calcium templates coated with light responsive polymer in wood clear coat.....	77
5.1 Résumé.....	77
5.2 Abstract.....	77
5.3 Introduction.....	78
5.4 Materials and Methods.....	79
5.4.1 Materials.....	79
5.4.2 Synthesis of CaCO_3 templates with Tinuvin 1130 and Tinuvin 292	79
5.4.3 Layer by layer deposition of polyelectrolytes	80
5.4.4 Characterization Techniques.....	81
5.4.5 XPS	81
5.4.6 TGA.....	81
5.4.7 Introduction of encapsulated UVA in an acrylic water-based formulation	81
5.4.8 Weathering tests	82
5.4.9 Colorimeter.....	83
5.5 Results and discussion	83
5.5.1 Characterization Techniques.....	83
5.5.2 XPS	84
5.5.3 TGA.....	88
5.5.4 Weathering tests	89
5.6 Conclusion	93
5.7 Acknowledgment	93

Chapitre 6: Comparison of two encapsulation systems of UV stabilizers on the UV protection efficiency of wood clear coat.....	94
6.1 Résumé.....	94
6.2 Abstract.....	94
6.3 Introduction.....	95
6.4 Materials and Methods.....	97
6.4.1 Material processing	97
6.4.2 Accelerated weathering.....	98
6.4.3 Dynamic mechanical analysis	99
6.4.4 Raman confocal spectroscopy.....	99
6.5 Results and discussion	100
6.5.1 Dynamic mechanical analysis	101
6.5.2 Raman spectroscopy and chemical mapping	103
6.6 Conclusion.....	108
6.7 Acknowledgment	108
Conclusion générale	109
Bibliographie	111
Annexe 1: Proceeding AWPA Journal: Synthesis and incorporation of PMMA microspheres with UV absorbers in clear coat binder	124
Annexe 2: Affiche scientifique Poster école professionnelle CIRCERB 1ére édition, Septembre 2015....	129
Annexe 3: Affiche scientifique Poster école professionnelle CIRCERB 2éme édition, Juin 2016	130
Annexe 4: Affiche scientifique Poster école professionnelle CIRCERB 3éme édition, Juillet 2017.....	131
Annexe 5: Note de recherche Centre de recherche sur les matériaux renouvelables V3, No.4. Avril 2016, Synthèse et incorporation de microsphères de PMMA avec absorbeurs UV dans un revêtement transparent.....	132

Liste des Figures

- Figure 1.1: Comparaison des types de résines. Les résines UV à base d'eau (bleu), les résines autoréticulantes à base d'eau (vert) et les résines à base de solvants (rouge)
- Figure 1.2: Formation de radicaux à partir de produits de dégradation des lignines
- Figure 1.3: Photooxydation des lignines
- Figure 1.4: Schéma des principes de photostabilisation.
- Figure 1.5: Structures chimiques d'absorbeurs UV basées sur le benzophénone (a) et sur le benzotriazole (b)
- Figure 1.6: Organisation en bandes de la structure électronique
- Figure 1.7: Mécanisme de dissipation de l'énergie pour un absorbeur d'UV avec une liaison hydrogène intramoléculaire
- Figure 1.8: Synergie entre les absorbeurs d'UV et les pièges à radicaux libres
- Figure 1.9 : Mécanisme possible du piégeage de radical par les HALS : cycle de Denisov
- Figure 1.10: Principe d'action des agents d'extinction
- Figure 1.9: Courbure spontanée du film interfacial fonction du paramètre d'empilement des tensioactifs
- Figure 1.12: Prisme représentatif de l'évolution du diagramme de phase ternaire tensioactif/eau/huile en fonction de la température et des coupes
- Figure 1.13: Evolution des domaines en fonction du ratio eau/huile du système. Le trait noir gras sépare les émulsions à phase continue aqueuse des émulsions à phase huileuse
- Figure 1.14: Morphologies d'un système diphasique suivant les coefficients d'étalement. (a) : particules cœur-coquille, (b) : particules type courge, (c) : Phases séparées
- Figure 1.15: Déposition couche par couche
- Figure 1.16: Dégradation par érosion de l'enveloppe qui a lieu par catalyse acide générant seulement de l'acétone et des triamides. Images SEM et TEM des microcapsules
- Figure 1.17 : Microcapsules $(\text{PAH}/\text{PSS})_4$ dans l'eau après exposition aux UV (355 nm). (A) capsules avant, (B) après exposition de 20 pulses de laser ($70 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) (C) capsules avant et (D) après exposition à 10 pulses de laser ($200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)
- Figure 1.18: Dégradation du polymère avec groupements nitrobenzyles photo-sensible sous irradiation UV
- Figure 1.19: Déclencheurs de type lumineux. (A) transition de type trans à cis-azobenzene, (B) dissociation d'un résidu de triphénylméthane leucohydroxyde donnant un cation triphénylméthyl, (C) Clivage des groupes protecteurs nitrobenzyles, (D) 2 + 2 cycloadditon de cinnamates
- Figure 1.20: Schéma des microcapsules avec des nanoparticules ferromagnétiques sous un champ magnétique oscillant
- Figure 1.21: Polymères contenant des unités ferrocenes sous forme PFS- et PFS+ utilisés comme déclencheurs électriques
- Figure 1.22: Principaux mécanismes de modifications chimiques de l'enveloppe. (A): augmentation de pores dans l'enveloppe, (B): clivage de liaisons, (C): dépolymérisation des polymères
- Figure 1.23: Schéma d'une cascade de dégradation d'un polymère linéaire après déprotection du groupement en bout de chaînes
- Figure 1.24: Mécanismes physiques de rupture de la capsule. (A) : rupture par augmentation de pression, (B) : fusion de l'enveloppe, (C) : changements de porosité et (D) : dégradation thermomécanique
- Figure 3.1: Balayage en formulation montrant l'inversion de phase type Winsor 3 (Formulations de droite) avec une proportion de solution eau/dichlorométhane variant avec une solution de Tween 80 à 2 %
- Figure 3.2: Photo d'un Winsor 3 avec une solution de Tween 80 à 2 % avec un mélange eau/dichlorométhane 1:1 (v/v)
- Figure 3.3: Utilisation de membrane de dialyse pour filtrer les composés diffusés
- Figure 3.4: Courbe étalon de l'aire du pic en fonction de la concentration en Tinuvin 1130 dans du dichlorométhane
- Figure 3.5: Schéma de la coprécipitation et des quantités de réactifs utilisés
- Figure 3.6: Représentation schématique du potentiel zéta
- Figure 3.7: Potentiel zéta des différentes couches. Microsphères de CaCO_3 avec une couche 1 de PDADMAC et une couche 2 de PAZO
- Figure 3.9: Thermogramme de la résine seule sans protecteur UV
- Figure 3.10: Photo d'une chambre de vieillissement accéléré
- Figure 3.11: Photos des échantillons d'épinette blanche (coupes longitudinales radiales et longitudinales transversales) avec les différentes formulations avant exposition naturelle

- Figure 3.12: Coordonnées chromatiques du système CIE Lab
- Figure 3.13: Évolution de la composante L* au cours des 9 mois d'exposition naturelle
- Figure 3.14: Évolution de la composante a* au cours des 9 mois d'exposition naturelle
- Figure 3.15 : Évolution de la composante b* au cours des 9 mois d'exposition naturelle
- Figure 4.1: Chemical composition of Tinuvin 1130
- Figure 4.2: Steps of encapsulation process
- Figure 4.3: Scheme of making of an o/w emulsion
- Figure 4.4: Optical microscopy observation of microspheres solution 400X
- Figure 4.5: Observation of PMMA microspheres respectively with TEM X1000 and TEM X2000
- Figure 4.6: L* component evolution for several formulations with QUV exposure
- Figure 4.7: a* component evolution for several formulations with QUV exposure
- Figure 4.8: b* component evolution for several formulations with QUV exposure
- Figure 4.9: Color change of L* component for the different formulations after QUV exposure
- Figure 4.10: Color change of a* component for the different formulations after QUV exposure
- Figure 4.11: Color change of b* component for the different formulations after QUV exposure
- Figure 4.12: Absorbance spectra of the control before and after UV exposition
- Figure 4.13: Absorbance spectra of the control before and after UV exposition
- Figure 4.14: Loss of carbonyl group for PMA polymer after radical formation
- Figure 4.15: FTIR spectra of the control sample (at t=0 and t=2000 h of QUV exposition)
- Figure 4.16: FTIR spectra of the formulation with 2 wt % encapsulated UVA with HALS (at t=0 and t=2000 h of QUV exposition)
- Figure 4.17: Enlargement of region of 1600-1800 cm⁻¹. (a): control sample (at t=0 and t=2000 h of QUV exposition), and (b): formulation with 2 wt % encapsulated UVA with HALS (at t=0 and t=2000 h of QUV exposition)
- Figure 4.18: L* component evolution for several treatments with QUV exposure
- Figure 4.19: a* and b* component evolution for several treatments with QUV exposure
- Figure 5.1: Chemical structure of the PAZO polymer
- Figure 5.2: Chemical composition of Tinuvin 1130
- Figure 5.3: Synthesis of CaCO₃ templates and layer by layer deposition
- Figure 5.4: Observation of CaCO₃ coated microspheres with TEM X400
- Figure 5.5: Survey spectrum of elementary analysis on embedded UVA into CaCO₃ sample
- Figure 5.6: Ca2p high resolution spectra on embedded UVA into CaCO₃ sample
- Figure 5.7: C1s high resolution spectra on embedded UVA into CaCO₃ sample
- Figure 5.8: N1s high resolution spectrum on embedded UVA into CaCO₃ sample
- Figure 5.9: Thermoanalysis curves of samples of control, UVA only, CaCO₃ templates + UVA and on CaCO₃ templates with UVA and polyelectrolytes
- Figure 5.10: Evolution of a* and b* for the different formulations on glass panels with Weather-Ometer exposure
- Figure 5.11: Photoisomerization reaction of PAZO molecule
- Figure 5.12: L* component evolution for the different formulations studied with QUV exposure
- Figure 5.13: a* component evolution for the different formulations studied with QUV exposure
- Figure 5.14: b* component evolution for several formulations with QUV exposure
- Figure 6.1: Raman spectrum of the formulation of the coating with free UV stabilizers
- Figure 6.2: Raman spectrum of the commercial UV stabilizers: Tinuvin 1130
- Figure 6.10: Chemical mapping of the unaged coating formulation with free UV stabilizers
- Figure 6.11: Chemical mapping of the unaged coating formulation with UV stabilizers entrapped in PMMA
- Figure 6.12: Chemical mapping of the unaged coating formulation with UV stabilizers entrapped in CaCO₃
- Figure 6.6: Raman mapping of UV stabilizers around a microsphere inside the formulation with PMMA
- Figure Annexe 1: PMMA microspheres solution observed with TEM X1000
- Figure Annexe 2: Delta L evolution of wood panels formulation
- Figure Annexe 3: Color change of the different formulations. Smallest change represents best performance
- Figure Annexe 4 : Observation des microsphères de PMMA au MET X1000
- Figure Annexe 5: Écarts entre les valeurs finales et initiales pour les trois composantes de la couleur

Liste des Tableaux

- Tableau 1.1: Composition en polymères principaux des feuillus et résineux
Tableau 1.2: Effet du HLB sur l'état du tensioactif dans une solution aqueuse
Tableau 3.1: Température de transition vitreuse avant et après vieillissement artificiel
Table 4.1: Formulations compositions in the commercial binder
Table 4.2: Photos of binders on wood after 2000 h of QUV exposition
Table 4.3: Main FTIR peaks attribution for the control sample (at t=0 and t=2000 h QUV exposition)
Table 4.4: Performance analysis of the weathering resistance of the formulations after 2000 h of UV exposure
Table 5.2: Clear coat complete formulation
Table 5.3: Composition of the formulations
Table 6.1: Composition of the different formulations
Table 6.2: Characteristics and photos of the formulations before and after artificial weathering
Table 6.3: Mechanical properties of the different formulations before and after artificial weathering Table
Table 6.4: Peaks and band assignation of the two composition of coatings, p: present in the spectrum and a: absent
Table 6.5: Peaks and band assignation of the two composition of coatings, p: present in the spectrum and a: absent
Table Annexe 1: Formulations compositions in the commercial binder

Liste des abréviations

SEM	Microscopie électronique à balayage
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DMA	Analyse mécanique dynamique
UVA	Absorbeur d'ultraviolet
HALS	Amines encombrées stabilisatrices de la lumière
COV	Composés organiques volatils
CNRC	Conseil National de Recherche du Canada
UV	Ultraviolet
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
PVC	Concentration pigmentaire volumique
ASTM	Société américaine d'essais et de matériaux
ESPI	Transfert intramoléculaire de proton dans l'état excité
CMC	Concentration micellaire critique
HLB	Bilan hydrophile-lipophile
Emulsion H/E	Emulsion huile dans eau
Emulsion E/H	Emulsion eau dans l'huile
PIT	Température d'inversion de phase
PAA	Acide polyacrylique
PAH	Poly(hydrochlorure d'allylamine)
PAZO	Poly(1-(4-(3-carboxy-4-hydroxyphenyl-azo)benzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl, sel de sodium)
SDS	Dodécylsulfate de sodium
PVA	Alcool polyvinyle
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle
PDADMAC	Chlorure de polydiallyldiméthylammonium
Tg	Température de transition vitreuse
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
XPS	Spectroscopie de photo électronique à rayons X
TGA	Analyse thermogravimétrique

A Geneviève,

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, le professeur Pierre Blanchet, de m'avoir proposé ce projet et guidé tout au long de ces trois ans. Je le remercie aussi pour ses précieux conseils, son soutien et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce projet de thèse. Je remercie ma codirectrice Véronic Landry, professeure, pour son soutien scientifique, son efficacité et sa bonne humeur. Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans leur appui et leurs conseils. Ils m'ont partagé leur vision de la recherche et aidée à devenir une meilleure chercheure.

Je remercie mes partenaires industriels sur le projet, FPInnovations, Laurentide et Maibec pour leurs expertises respectives, leur temps accordé malgré un emploi du temps chargé et leurs conseils avisés. Je remercie notamment Benoit Schmitt et Eric Miville, pour leurs contributions dans le déroulement de ces travaux, ceci en apport en matières premières set pour leurs expertises industrielles. Je remercie Tommy Martel pour son aide précieuse sur les différentes caractérisations effectuées. Je remercie Isabelle Gélinas pour ses questions pertinentes et le partage de son expertise.

Je remercie le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) pour le financement accordé pour ce projet de recherche.

Je tiens à remercier tout le personnel technique du Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR) pour leur patience et leur collaboration exceptionnelle dans tous les travaux de laboratoire. Un profond merci va au personnel administratif du CRMR-Université Laval, du CIRCERB et de la Faculté de foresterie, géographie et géomatique pour leur efficacité et gentillesse. Un merci particulier à Yves Bédard, Benoît St-Pierre, Daniel Bourgault, Jean Ouellet, et David Lagueux pour leur aide technique. Je tiens aussi à remercier Diane Schorr pour ses conseils, et sa participation au projet de multiples manières.

Pour terminer, je remercie toute ma famille et mes ami(e)s au Québec comme en Europe, pour tout leur soutien moral et affectif apporté au cours de ce travail et de ces années. Enfin je remercie Geneviève pour sa patience et sa gentillesse.

Avant-propos

Le projet présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre de la Chaire industrielle de recherche du CSRNG sur la construction écoresponsable en bois (CIRCERB), sous la direction de M. Pierre Blanchet, professeur au Département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval, et sous la codirection de Mme Véronic Landry, professeure au Département des sciences du bois. Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme de doctorat en sciences du bois et est présentée sous forme d'une thèse par articles. Trois articles scientifiques rédigés en anglais sont inclus dans ce manuscrit.

Les différents articles rédigés, soumis ou publiés constituent la troisième partie de cette thèse sont les suivants :

Article 1

Queant, C., Landry, V., Blanchet, P., & Schorr, D. (2017). Synthesis and incorporation of poly (methyl methacrylate) microspheres with UV stabilizers in wood clear coating binder. *Journal of Coatings Technology and Research*, 14(6), 1411-1422

Article 2

Queant, C., Blanchet, P., Landry, V., & Schorr, D. (2018) Effect of addition of UV absorbers embedded in carbonate calcium templates coated with light responsive polymer in wood clear coat. *Progress in Organic Coatings*. Soumis

Article 3

Queant, C., Blanchet, P., Landry, V. (2017) Comparison of two encapsulation systems of UV stabilizers on the UV protection efficiency of wood clear coat. *Journal of Polymer Engineering*, Soumis

L'étudiante Caroline Queant, auteure de cette thèse, est aussi l'auteure principale des articles scientifiques mentionnés ci-dessus. Les travaux de planification, réalisation expérimentale, interprétation des résultats et rédaction des articles ont été faits par l'étudiante. Les différents coauteurs, ci-dessus mentionnés, pour chacun des articles, ont vérifiés l'ensemble des résultats préliminaires avant le début des travaux finaux. Ils ont aidé à l'interprétation de certains résultats et apportés des corrections nécessaires aux articles avant leur soumission dans les différentes revues scientifiques.

Les résultats de ces travaux de recherche ont aussi été présentés à différentes occasions :

- Affiche école professionnelle CIRCERB 1^{re} édition, Septembre 2015
- Note de recherche Centre de recherche sur les matériaux renouvelables V3, No.4. Avril 2016, Synthèse et incorporation de microsphères de PMMA avec absorbeurs UV dans un revêtement transparent;

- 112th AWPA (American Wood Protection Association) Annual Meeting (Puerto Rico), Avril 2016
- 84e Congrès de l'ACFAS (Montréal) : La construction biosourcée: contexte, matériaux et systèmes, Mai 2016
- Affiche école professionnelle CIRCERB 2éme édition, Juin 2016
- Affiche 6e édition de Colloque facultaire FFGG, Novembre 2016
- Affiche école professionnelle CIRCERB 3éme édition, Juillet 2017
- Cours SBO 8001, Séminaire II, Novembre 2017, Québec, QC, Canada

Introduction générale

Le bois est utilisé depuis des milliers d'années comme matériau de construction. C'est un matériau abondant, attractif, renouvelable et accessible à faible coût. Le bois peut être utilisé pour des usages extérieurs ou intérieurs. Le secteur forestier représentait en 2015 9 % des emplois du secteur manufacturier, avec 11,6 % des exportations du Québec et contribuait à 1,9 % du PIB du Québec (Statistiques Canada, 2015). Le chiffre d'affaire du secteur forestier en 2013, représentait 19,8 milliards de dollars pour le Canada. Les trois principaux sous-secteurs de l'industrie forestière sont la fabrication de produits en bois massif, la fabrication de produits de pâtes et papier et l'exploitation forestière. La fabrication de produits en bois massif représentait 44 % du secteur forestier en 2013. La fabrication de pâte à papier contribue à 36 % au secteur forestier. L'exploitation forestière représente 20 % du secteur à l'économie canadienne (Ressources Naturelles Canada, 2013).

Le bois, comme de nombreuses molécules organiques d'origine naturelle, est dégradé par exposition à la lumière UV et visible. La dégradation se manifeste par un changement de couleur et d'esthétique du bois (Aloui, 2006). Pour rompre une liaison chimique, l'énergie fournie doit être suffisamment importante puis absorbée par un groupement chimique dans la molécule. L'énergie de la radiation ultraviolette (UV) est suffisamment énergétique pour la rupture des liaisons de type carbone-carbone, carbone-oxygène et carbone-hydrogène. Les clivages de tels groupements peuvent engendrer la formation de radicaux libres et des hydroperoxydes avec l'action d'eau et d'oxygène. Les radicaux libres et hydroperoxydes peuvent initier une série de réactions de scissions en chaîne pour dégrader les composants polymériques. La première étape de la photodégradation du bois est l'absorption de la lumière UV par les lignines (Williams, 2005). Un moyen simple de protéger le bois est l'utilisation de peintures et finitions protectrices.

Le secteur des peintures et revêtements peut se diviser en trois catégories : les revêtements architecturaux, les revêtements industriels et les peintures automobiles. Ces ventes directes et indirectes comptabilisent 6 milliards de dollars en 2011. Les revêtements architecturaux représentent 42 % des ventes en dollars au Canada en 2011 (Canadian Paint and Coatings Association, 2011). Le bois est fréquemment protégé par des systèmes de finition pour prolonger sa durée de vie. Cette protection permet de filtrer la lumière, de limiter le changement de teneur en humidité, de prévenir les attaques chimiques, de protéger des organismes vivants tels que les champignons, et des dommages mécaniques. Le rôle de la finition est aussi esthétique.

Au cours des 10 dernières années, le marché des résines en phase aqueuse s'est rapidement développé. Les réglementations et la nécessité de réduire les émissions de composés organiques volatiles (COV) ont contribué à ce développement. Le rapport de prévisions de 2016-2023 prévoit pour le marché des peintures acryliques à base aqueuse une augmentation des revenus annuels de 4,5 % sur la période

2014- 2019. Les peintures acryliques sont utilisées sur de nombreux substrats tels que le béton, le plastique, les métaux et le bois. Les peintures acryliques possèdent de nombreux avantages comme une bonne résistance à la chaleur, un faible coût et à l'abrasion. De plus, elles sont plus respectueuses de l'environnement. L'excellente durabilité des peintures acryliques a permis d'augmenter leur consommation dans les finitions automobiles et architecturales (Transparency Market Research, 2016).

La longévité des finitions claires a été un sujet de grand intérêt depuis les années 1950-1960. L'augmentation de la demande des produits de finition claire est stimulée par une demande du public pour l'apparence visible du bois. Des organisations telles que le *California Redwood Association*, la *Western Pine Association* et le Conseil National de Recherche du Canada (CNRC) firent des essais sur la durabilité des finitions claires sur le bois. Les résultats n'étaient pas satisfaisants. Par exemple, la *Western Pine Association* trouva que 90 % des finis testés n'étaient plus satisfaisants après 8 mois d'exposition extérieure et que les 10 % restants avaient une durée de vie de 18 mois (Sarvis, 1953). De manière similaire, la *Californian Redwood Association* initia des tests à grande échelle dans les années 1950 sur les finis clairs (Estrada, 1967). Ils testèrent près de 200 finitions différentes pour le séquoia. Les meilleures finitions pouvaient performer pendant 20 mois après exposition. Des tests réalisés en Europe ont mené à des résultats similaires. Fessel (1966) a rapporté que seulement 20 % des finitions claires sur le marché étaient efficaces, ce qu'il définissait comme ayant une durée de vie de plus de 30 mois (Fessel, 1966). Dickinson exposa des panneaux de pin écossais et de cèdre rouge de l'ouest avec des finis phénoliques, alkydes et polyuréthanes au climat du Sussex au Royaume-Uni. Il trouva qu'après 18 mois d'exposition, la surface avait été très abimée par l'environnement (Dickinson, 1971). Toutes ces études ont clairement démontré que les finitions claires sont sensibles aux dégradations extérieures (Collins et Sykes, 2014).

Malgré l'ensemble des techniques développées, il n'existe pas encore de système industrialisé capable de permettre à une finition claire de performer plus de cinq ans (Aloui, 2006). La transparence aux UV et à la lumière visible rend les systèmes clairs plus fragiles que les revêtements opaques. Il n'y a pas de mécanisme simple responsable de la dégradation du revêtement extérieur transparent. Cette dégradation est causée, entre autres, par la photodégradation du bois en dessous du fini et par la dégradation du fini lui-même. Le développement d'une finition transparente extérieure avec une longue durabilité est l'accomplissement professionnel ultime des formulateurs depuis plusieurs années. Deux articles font état de ce défi. Un article de l'Université de Colombie-Britannique propose une étape de prétraitement qui photostabilise les lignines limitant l'utilisation combinée à un revêtement flexible (Evans *et al.*, 2002). L'autre approche de l'université de Ljubljana (Slovénie) consiste à déposer des nanoparticules de TiO₂ par procédé hydrothermal comme première couche de finition (Pori *et al.*, 2013).

La protection des finitions est assurée par l'ajout d'absorbeurs UV. Les absorbeurs d'UV inorganiques tels que les oxydes de fer ou de zinc peuvent être utilisés comme protection anti-UV des finitions.

Malheureusement leur utilisation apporte une certaine couleur à la finition (Nikolic *et al.*, 2015). Les absorbeurs UV de type organiques absorbent les radiations UV et subissent une tautométrie ce qui permet de dissiper l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Contrairement aux absorbeurs inorganiques, les molécules organiques subissent des décompositions sous irradiation UV. L'efficacité des absorbeurs UV organiques est donc limitée dans le temps (Evans, 2008). La dégradation et la migration des absorbeurs UV organiques rendent la finition inefficace au cours du temps. Le film polymère se dégrade progressivement et l'eau accélère sa dégradation. La protection du bois n'est alors plus assurée (Aloui, 2006).

Dans le brevet de Lapidot *et al.* (2001), des compositions de crème solaire sont décrites avec ajout de microcapsules. L'utilisation de microcapsules sol-gel encapsulant des absorbeurs d'UV permet de limiter les effets toxiques et allergènes de ces composés avec la peau. Cette invention permet une incorporation facilitée des absorbeurs d'UV dans tous types de base cosmétique (Lapidot *et al.*, 2001).

Chapitre 1 : Revue de littérature

1.1 Matériaux bois

1.1.1 Composition chimique et structure

Le bois est majoritairement composé de trois types de macromolécules : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Les composés minoritaires (2 à 5 %) sont les cendres et les extractibles comme les terpènes, les tannins et les huiles. Les lignines représentent 25 à 35 % de la masse des résineux et 18 à 25 % pour les feuillus (Aloui, 2006). La cellulose et les hémicelluloses sont des molécules de base pour la construction des cellules du bois. Les lignines servent de liants entre les cellules. Les lignines sont des complexes de haute masse moléculaire composés d'unités phénolpropane. Les lignines sont des composés stables mais leur structure n'est pas régulière. Les hémicelluloses sont quant à elles composées de polysaccharides de faible masse moléculaire. Ces sont des chaînes de polymères hyper ramifiées. La composition des hémicelluloses dans les feuillus et résineux est différente. Les feuillus contiennent des glucurono-xylanes et des glucomannanes, alors que les résineux contiennent plutôt des arabinoxylanes et des galactoglucomannanes. La cellulose est un polymère linéaire de (β -1- \rightarrow 4)-D-glucopyranose qui peut être sous forme amorphe ou cristalline. La cellulose du bois possède un taux de cristallinité de 60 à 70 % (Tableau 1.1). Une chaîne de cellulose peut traverser plusieurs régions amorphes et cristallines. Le degré de polymérisation de la cellulose peut dépasser les 10 000 (Shmulsky et Jones, 2011 ; Williams, 2005).

Tableau 1.1: Composition en polymères principaux des feuillus et résineux (Shmulsky et Jones, 2011)

Type	Cellulose (% de masse sèche)	Hémicelluloses (% de masse sèche)	Lignines (% de masse sèche)
Feuillus	40-44	15-35	18-25
Résineux	40-44	20-32	25-35

Dans le bois, les plans d'organisation sont les plans ligneux qui peuvent être orientés selon trois plans de coupe : plan transversal, plan longitudinal radial et plan longitudinal tangentiel. La structure des bois feuillus et résineux est différente. Les feuillus possèdent des cellules spécialisées, des pores et des vaisseaux pour le transport des liquides. Le transport de l'eau dans les résineux se fait par des trachéides (Aloui, 2006 ; Williams, 2005).

L'aubier est la partie la plus récente du bois, la sève brute y circule. Les accroissements les plus jeunes se forment à l'extérieur du bois existant. Le bois se charge en tannins et produits colorés, ce qui forme le duramen, c'est-à-dire le bois plus ancien situé au centre du tronc. Le duramen et l'aubier ont des compositions chimiques différentes et présentent donc des comportements différents vis-à-vis des

finitions. L'aubier étant plus tendre et poreux, il permet une meilleure absorption que le duramen (Aloui, 2006).

1.1.2 Utilisation de l'épinette blanche

La production canadienne de bois d'œuvre résineux est passée de 22 000 millions de pied mesure de planche (pmp) en 2010 à 24 370 millions de pmp en 2013. La province du Québec produit 5 168 millions de pmp. Le marché de la construction représente 50 millions de dollars en 2012 au Québec (Conseil de l'industrie forestière du Québec, 2013).

Dans ce projet, l'épinette blanche (*Picea glauca* (Moench) Voss) a été utilisée comme substrat pour tester les finitions. On retrouve l'épinette dans tout le continent nord-américain, cette dernière s'accommodant d'une grande variété de climats. L'épinette blanche est une source importante de bois à pâte et de bois de catégorie de construction. Ses longues fibres résistantes produisent de la pâte de qualité supérieure, qui sert à fabriquer diverses sortes de papier, des produits moulés, des panneaux isolants et des panneaux de particules (Centre de ressources pour propriétaires fonciers, 1994 ; Vlad-Cristea, 2011).

1.2 Finitions extérieures pour le bois

1.2.1 Contexte économique et social

D'après le rapport *Protective Coatings Market by Resin Type, by Technology & by Application - Global Trends & Forecast to 2019*, l'industrie des revêtements et peintures est en constante croissance. Ces produits sont utilisés dans le domaine de la construction, de l'automobile, et de l'aérospatial. On assiste à une forte croissance de l'industrie des peintures, surtout en Asie et Pacifique. Cette croissance s'explique par le fleurissement des secteurs de l'automobile et des infrastructures. Il s'agit du marché le plus en expansion en Europe et en Amérique du Nord pour la consommation globale de revêtements. Le marché des revêtements et peintures prévoit une augmentation de 4 253 KT en 2014 à 6 701 KT en 2019 à un taux de croissance annuel moyen de 9,52 % sur la même période. Les leaders du marché des peintures et revêtements en 2013 sont Akzo Nobel (13,300 milliards de dollars), suivi de PPG (12,78 milliards de dollars) et de Henkel (11,174 milliards de dollars) (CoatingsWorld.com, 2014).

Grâce à l'augmentation du marché de la construction, le marché des revêtements pour le bois se maintient ces dernières années. D'après Phil Phillips en 2013, président de CHEMARK Consulting, une croissance de 3,1 % sur les 15 prochaines années est attendue, plaçant les revêtements pour le bois à une valeur de 3 100 millions de dollars en 2013 à 4 900 millions de dollars en 2028. La demande des clients pour des produits ayant un impact environnemental réduit a un impact significatif sur la qualité des produits et l'innovation sur le marché des finitions pour le bois. Les clients veulent des produits à base

d'eau qui sont facilement nettoyables, plus respectueux de l'environnement et tout aussi durables que les revêtements traditionnels (Diamond, 2015).

L'industrie canadienne des revêtements et peintures est un secteur important de l'industrie chimique avec un impact significatif sur l'économie du pays. Le Canada exporte principalement aux Etats-Unis, en Allemagne, en Chine, en Espagne et au Royaume Uni. Pour les importations canadiennes, les principaux pays sont les Etats-Unis, l'Allemagne et les Pays-Bas. Approximativement 10 milliards de ventes directes et indirectes au consommateur ont été réalisées sur des produits décoratifs, industriels et automobiles. De plus, l'industrie automobile et de la construction sont parmi les économies clefs du Canada, générant un impact sur l'industrie des finis et des peintures automobiles. Cet impact crée des emplois directs et indirects estimés à 32 800 (US Census Bureau, 2015).

Les trois catégories majeures des produits de revêtements et peintures sont :

- Les revêtements architecturaux sont utilisés pour embellir et protéger les surfaces. Cette catégorie inclut les peintures extérieures et intérieures, les apprêts, les vernis, les laques et autres. Le secteur architectural représente 42,4 % des ventes en dollars et 56,4 % des ventes en volumes de l'industrie des peintures au Canada en 2011.
- Les revêtements industriels sont aussi utilisés pour embellir, mais surtout pour protéger. Ces produits sont utilisés avec le mobilier, les appareils, les avions, les équipements agricoles et autres. Ce secteur représente 40,1 % des ventes en dollars et 32,6 % des ventes en volumes de l'industrie des peintures au Canada en 2011.
- Les peintures automobiles sont utilisées à des fins de décoration et de protection. Ce secteur représente 17,5 % des ventes en dollars et 11 % des ventes en volumes de l'industrie des peintures au Canada en 2011 (Canadian Paint and Coatings Association, 2011).

La législation tend vers des produits à faible impact environnemental et à la limitation des composés organiques volatils (COV). Le but est de rendre les produits de finitions moins nocives pour l'environnement. Plusieurs voies sont envisageables pour limiter les COV : les produits à haut extrait sec (70 à 80 %) avec une faible teneur en solvants, les produits à base d'eau et les produits sans solvant (systèmes bi composants, produits durcissant sous l'effet de rayonnement, peintures en poudre). Si l'on considère les peintures liquides, les produits à base d'eau offrent beaucoup d'avantages en matière d'environnement (Vlad-Cristea, 2011).

Terri Carson a écrit sur le site internet de *Paints & Coatings Industry* sur les peintures acryliques à base d'eau. La technologie dominante utilisée en Amérique du Nord est à base de solvant. Ce type de peinture sèche rapidement, avec une brillance élevée, s'appliquent facilement et à faible coût

(Figure 1.1). Malheureusement, l'utilisation de ces matériaux rejette des polluants et un taux élevé de COV. Cela permet à l'industrie de se tourner vers les technologies à base d'eau, incluant les dispersions polyuréthanes et les acryliques autoréticulants (Carson *et al.*, 2015).

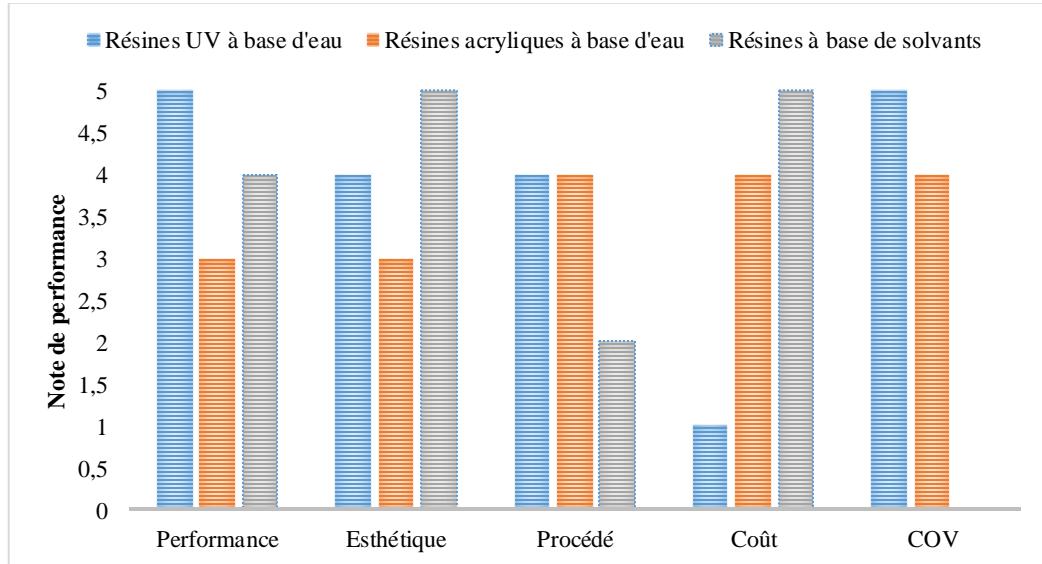


Figure 1.1: Comparaison des types de résines. Les résines UV à base d'eau (bleu), les résines autoréticulantes à base d'eau (orange) et les résines à base de solvants (gris). Adapté à partir de (Carson *et al.*, 2015).

Les acryliques à base d'eau sont une solution alternative aux peintures à solvants industrielles pour le bois. Elles peuvent être formulées à faible COV, n'ont pas de problèmes de stabilité au cours du temps et ont des caractéristiques pour en faire des peintures haute performance. Les peintures à base d'acryliques possèdent les propriétés d'être extrêmement adhérentes, d'avoir une bonne résistance à l'humidité, de sécher rapidement, une facilité d'application, d'être de bonne qualité et peu odorante.

1.2.2 Technologie de finition

Les systèmes de finition ont pour but premier d'améliorer la résistance du bois face aux principales agressions (poussières, liquides, lumière, variations climatiques). Ils peuvent aussi apporter une amélioration esthétique. Les produits de finition sont toujours des mélanges dans lesquels chaque constituant remplit une fonction spécifique (Wicks *et al.*, 2007). Les principales attentes par rapport au produit de finition sont la durabilité, la reproductibilité, la facilité d'application, un faible coût et un faible impact environnemental (Ghosh, 2006).

Les peintures peuvent être divisées entre celles qui contiennent des solvants (les produits sont dissous dans un solvant organique), celles à base d'eau et celles sans solvant. Elles sont aussi classées par phase continue, par liant polymérique, par procédé de séchage et par méthode d'application. Pour les liants

polymères, il existe 13 classifications majeures : les huiles sèches, les alkydes, les polyesters, les acryliques, les époxydes, les polyuréthanes, les polyurées, les acétates de vinyles, les silicones, les silicates, les chlorures de polyvinyles, les résines phénol-formaldéhydes et les polyfluorures de vinylidène. Les huiles sèches, les alkydes, les polyesters, les acryliques et les acétates de vinyles ont tous des groupes esters dans leur unité répétitive (Kickelbick, 2007).

Des systèmes thermoplastiques et thermodurcissables sont utilisés. Les thermoplastiques contiennent deux catégories : les latex (acryliques, acétates de vinyles ou basé sur du styrène butadiène) et les plastisols (dispersions de chlorures de polyvinyles dans un solvant ou de l'eau).

1.2.3 Composants principaux

Les finitions sont des mélanges complexes de substances chimiques qui sont regroupées en quatre catégories: (1) la résine, (2) les diluants, (3) les pigments ou charges et (4) les additifs. La résine est le composant qui forme le film continu et qui permet d'adhérer au substrat. Elle permet aussi de lier tous les composants ensemble (Wicks *et al.*, 2007). « K » décrit le nombre de composants nécessaires pour obtenir le revêtement juste avant application. Par exemple, les époxydes sont typiquement des systèmes 2K avec l'époxyde dans un contenant et le durcisseur dans l'autre (Kickelbick, 2007).

1.2.3.1 Liants

Les dispersions primaires ou latex sont élaborées par polymérisation en émulsion sous la forme de particules de polymère avec une phase dispersée. Les dispersions primaires sont souvent de nature colloïdale (Vlad-Cristea, 2011). Le liant ou résine, permet de lier les composants ensemble et surtout l'adhésion au substrat. Il existe aussi plusieurs types de résines non colloïdales, en phase solvant telles que les alkydes, vinyles, les huiles, les époxydes et uréthanes pour des applications différentes. Il est commun de classer les résines suivant le type de durcissement de film. Les thermoplastiques durcissent par évaporation de solvants, les thermodurcissables par réactions chimiques. Le principal facteur responsable de la viscosité de la résine est la masse molaire (Weldon, 2009).

1.2.3.2 Pigments

Les pigments peuvent affecter la résistance à la corrosion, les propriétés physiques et l'apparence. Les pigments peuvent être organiques ou inorganiques. Les inorganiques sont souvent des particules cristallines qui sont dispersées dans la peinture avec l'aide de dispersants. La première fonction des pigments est de procurer de la couleur et de l'opacité à la peinture. Les peintures translucides contiennent peu ou pas de pigments (Wicks *et al.*, 2007). Le dioxyde de titane et l'oxyde de fer sont les deux

pigments les plus couramment utilisés. Il existe une grande variété de pigments organiques utilisés sur le marché (Weldon, 2009).

Un paramètre important à considérer est la concentration pigmentaire volumique (ou *PVC pigment volume concentration*), qui dépend du volume de pigment (V_p) et du volume de résine solide (V_b).

$$PVC = \frac{V_p}{V_p - V_b}$$

Typiquement, une formulation claire, sans pigment a un PVC de 0. A l'inverse, certaines peintures mattes possèdent une forte PVC (55-80 %). Les peintures brillantes ont généralement une PVC entre 3 et 20 %). Le volume critique de concentration en pigment (CPVC) est la valeur de PVC qui correspond au taux de résine et de pigment, où la résine procure un film autour de chaque particule de pigment. La CPVC permet d'aider à la formulation des peintures. Par exemple, la résistance à l'abrasion et la résistance à la traction sont optimisées en-dessous de la CPVC (Weldon, 2009).

1.2.3.3 Solvants

La plupart des peintures requièrent des solvants pour diluer la résine et pour modifier la viscosité pour l'application. Les solvants s'évaporent après application et aident au mouillage du substrat. Le mouillage caractérise le comportement d'un liquide en contact avec une surface. Le mouillage est le résultat des interactions moléculaires à l'interface solide, liquide et gazeux. Il s'agit généralement de solvants organiques. Dans le cas de latex, l'eau est le principal diluant. La capacité d'un solvant à dissoudre la résine, dépend du paramètre de solubilité. Par exemple, des résines polaires seront plus efficacement solubles dans des solvants polaires. Un point important est le taux d'évaporation. Si le solvant s'évapore trop rapidement, un affaissement de la peinture peut se produire (Weldon, 2009).

1.2.3.4 Additifs

Les additifs ont toutes sortes de compositions chimiques et de fonctions. Ils sont ajoutés en petite quantité et peuvent modifier les propriétés chimiques et physiques de la finition. Parmi les additifs courants, on compte les tensioactifs, les agents de coalescence, les catalyseurs, les conservateurs, des agents dispersants, des plastifiants, des anti-mousses, des absorbeurs d'UV. Pour qu'une dispersion de particules de polymères puisse coalescer, les particules s'amollir. Cette étape a lieu à partir de la température minimum de formation de film (MFFT). Les agents de coalescence fonctionnent comme des plastifiants temporaires pour les particules de polymère et réduisent la MFFT. Ils peuvent ainsi permettre de former des films polymères à température ambiante (Weldon, 2009).

1.3 Vieillissement du système bois/finition

1.3.1 Facteurs de dégradation

Pour une protection à long terme, le bois à usage extérieur doit être protégé par une finition. Le revêtement exposé à l'extérieur est également soumis à la dégradation par les radiations UV. Les teintures sont des revêtements opaques pigmentés qui agissent comme un écran très efficace pour la lumière UV-VIS qui empêchent la dégradation photochimique (Turkuline *et al.*, 1998). Les systèmes transparents et semi-transparentes conservent la couleur naturelle, le fil et la texture du bois sont les plus recherchés, mais ne fournissent pas une performance adéquate à long terme pour les applications extérieures. La perte de flexibilité des revêtements clairs a été notée comme un indicateur de la durabilité des finis (Hunt et Lansing, 1935). Les revêtements clairs pour le bois qui sont les plus sensibles à la dégradation sont les systèmes époxydes, polyuréthanes, polyamides, alkydes et résines phénoliques. Par exemple, Aston (1967) a noté que les finis époxydes clairs s'écaillaient et que les polyamides-époxydes avaient une faible performance, probablement due à la sensibilité des polyamides à la dégradation UV (Ashton, 1967). Miniutti (1967) nota que les systèmes polyuréthanes et phénoliques étaient dégradés et que leur épaisseur était réduite par une longue exposition aux UV (Miniutti, 1967).

Les finitions claires possèdent une transparence à la lumière UV-VIS, ce qui augmente leur sensibilité. Les composants sous-jacents du bois sont de ce fait plus exposés à la lumière et sont les principaux responsables de la photo-oxydation. La photolyse directe des liaisons chimiques est causée par les radiations au-dessus de 340 nm. Le mécanisme de dégradation secondaire peut aussi être influencé par les radiations supérieures à 400 nm (Derbyshire et Miller, 1981). Actuellement, les travaux de recherche visent à créer des finitions transparentes pour le bois moins sensibles à la dégradation photochimique en utilisant des adsorbeurs UV et des désactivateurs de radicaux (Hon *et al.*, 1985 ; Vlad-Cristea, 2011).

1.3.1.1 Lumière UV

Le rayonnement solaire est l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le soleil. Parmi celles-ci, on retrouve les rayons infrarouges (800-3000 nm), la lumière visible (400-800 nm) et les ultraviolets (UV). Le rayonnement ultraviolet est une onde électromagnétique invisible avec une longueur d'onde comprise entre 200-400 nm. On peut les subdiviser en trois catégories : les UV-A (400-315 nm), les UV-B (315-280 nm) et les UV-C (< 280 nm). Les UV-A et les UV-B passent à travers l'ozonosphère et peuvent atteindre le sol, alors que les UV-C ne peuvent pas traverser à cause de l'absorption par l'atmosphère. 99 % des UV à atteindre sol sont les UV-A (Evans, 2008 ; Wypych, 2015).

Le rayonnement UV peut initier des réactions chimiques dans les matériaux synthétiques et naturels. Il en résulte généralement une perte de couleur et le changement des propriétés chimiques et physiques. Des stabilisateurs d'UV sont ajoutés aux finitions et aux matériaux pour réduire la dégradation photochimique. La radiation UV est essentiellement responsable de la décoloration des pigments et des colorants, du jaunissement, de la perte de brillance, et de craquèlement de la matrice. Le changement de couleur du bois est le premier signe d'une modification chimique (Evans, 2009).

Pour protéger le bois de l'altération de l'environnement, des méthodes comme les finitions, la modification chimique et l'imprégnation avec des produits chimiques ont été utilisées (Black et Mraz, 1974 ; Feist, 1984 ; Evans, *et al.*, 2002). L'application d'une finition est la méthode la plus utilisée pour protéger de la dégradation et pour augmenter la stabilité et améliorer l'apparence (Auclair *et al.*, 2011). Pour garder les cellules du bois gonflées, on peut effectuer un traitement au polyéthylène glycol, ce qui a un effet protecteur. Des agents répulsifs à l'eau (finis ou prétraitement) contenant des composés hydrophobes tels que des cires ou des huiles sont aussi utilisés. Cet ajout augmente les performances des finis opaques. Le bois peut être à son tour modifié chimiquement ou physiquement pour augmenter sa stabilité (Evans, 2008). On peut, par exemple, acétyler (Rowell, 1994 ; Hill, 2006), traiter thermiquement (Shafizadeh et Chin, 1977 ; Hill, 2006) ou imprégner le bois avec de la résine phénol formaldéhyde (Stevens, 1981). Il existe aussi la possibilité de créer des liaisons chimiques entre les absorbeurs UV et le bois comme la benzophénone ou les triazines. L'estérification du bois avec des composés aromatiques qui absorbent les radiations UV est aussi efficace (Collins et Sykes, 2014).

1.3.1.2 Oxygène

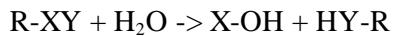
L'oxygène peut réagir avec des polymères naturels comme le bois ou encore synthétiques tels que les résines de peintures. Les modifications apportées par l'oxydation peuvent entraîner des modifications dans la structure (Aloui, 2006). Gaillard, dans sa thèse (1984), étudie le jaunissement au cours du vieillissement du bois. Celui-ci est amplifié par une atmosphère riche en oxygène. Si le bois est vernis, alors il ne se photooxyde pas. Dans le deuxième cas, la finition protège le bois contre l'oxygène environnant (Gaillard, 1984).

Les processus d'oxydation comportent des réactions radicalaires en chaîne qui ont généralement lieu dans les polymères. La première étape est l'amorçage qui peut se faire par voie thermique. Cette étape consiste en la thermolyse de liaisons faibles ou par voie photochimique et à la photolyse des espèces photoréactives. La deuxième étape est la propagation. Vient enfin la réaction de terminaison qui va contrôler la vitesse de propagation du processus et terminer les réactions. Les réactions d'oxydation forment des composés instables de type peroxyde et hydropéroxide. Les hydropéroxides peuvent former

des radicaux. Les radicaux amorcent des réactions de photooxydation en chaîne. L'oxygène permet des réactions de terminaison (Aloui, 2006).

1.3.1.3 Eau

L'eau joue un rôle important dans la dégradation du bois. Les changements dimensionnels sont le résultat de cycles de gonflement et retrait du bois créant des tensions de surface responsables de fissures. L'eau lessive les fragments de lignines et d'hémicellulose issus de la photodégradation. Le lessivage des produits colorés insaturés (quinoides) produits par la photooxidation explique pourquoi le bois devient gris lorsqu'il ne contient plus que de la cellulose. A l'inverse, en l'absence de lessivage, les fragments de lignines sont responsables de la couleur foncée du bois. De plus, l'eau peut hydrolyser les composants non-cellulosiques du bois (Evans, 2008). Les composants organiques peuvent être hydrolysés selon la réaction suivante (Aloui, 2006) :



1.3.1.4 Température

La température des matériaux est un facteur important dans la dégradation. Pour une augmentation de 10°C du bois, la vitesse de dégradation est presque doublée (Aloui, 2006). Dans certains climats, la température en surface peut être élevée. La température de surface est gouvernée par l'équation suivante (avec T_s : température de surface du matériau, T_a : température ambiante de l'air, A : Absorptivité solaire, I : Energie solaire totale incidente et H : Conductance thermique de surface ($W.m^{-1}.K^{-1}$)) (Aloui, 2006 ; Evans, 2008) :

$$T_s = T_a + (AI) / H$$

Le bois recouvert de finition noire ou bleue peut atteindre 70 à 80°C en surface lorsqu'il expose au soleil. Ces températures, bien qu'élevées, sont loin de la température de transition vitreuse des lignines (130 à 150°C). La dégradation structurelle des composants chimiques a lieu vers 200°C. Dans les climats tempérés, la température a plutôt un rôle d'accélération de la photooxidation. La température et la chaleur peuvent aussi sécher la surface du bois et créer un stress à l'origine de fissures dans le bois (Evans, 2008).

D'un point de vue chimique, le bois est un composite de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et d'extractibles. Les propriétés chimiques et physiques des composants affectent les caractéristiques de la décomposition thermique. Poletto *et al* (2012), ont étudié la cinétique de dégradation et ont montré qu'un taux élevé en extractibles accélère le procédé de dégradation. La dégradation thermique est influencée

par la composition et la cristallinité. Par exemple, la haute réactivité des hémicelluloses et des lignines augmente le taux de dégradation (Poletto *et al.*, 2012).

1.3.1.5 Action fongique

Des microorganismes sont fréquemment observés sur le bois vieilli. Le plus courant est l'*Aureobasidium Pullulans*. Ce microorganisme contribue à la coloration sombre du bois. *A.Pullulans* ne possède pas, comme la majorité des moisissures, d'enzymes pour dégrader les lignines et les polysaccharides. En général, les moisissures causent surtout des problèmes esthétiques. Cependant, le *Diplodia natalensis* cause aussi une perte de résistance mécanique (Evans, 2008 ; Williams, 2005).

La pourriture brune provoquée par des moisissures, est la plus commune et la plus destructive de structures en bois dans l'hémisphère Nord. Elle attaque la cellulose et les hémicelluloses et rompt les liaisons des structures polymères. De plus, la structure des lignines est modifiée essentiellement par déméthoxylation et déméthylation (Xu et Goodell, 2001).

1.3.2 Mécanismes et aspects de la photodégradation

1.3.2.1 Aspects macroscopiques de la photodégradation

Le vieillissement du bois se manifeste par des changements de couleur, de rugosité et de déformations. La photoirradiation a pour directe conséquence le changement de couleur. Le changement de couleur et la perte de fibres sont causés par des changements chimiques (Aloui, 2006). La composition de la lamelle moyenne est majoritairement ligneuse. C'est dans la lamelle moyenne que la dégradation se manifeste préférentiellement (Williams, 2005). Le détachement du fini est la première conséquence de la dégradation. La nature de l'adhésion consiste en des liaisons chimiques, des liaisons faibles de type polaire et des liaisons mécaniques. L'ancrage mécanique est permis lorsque la surface est rugueuse. Cela crée des sites chimiquement actifs. L'adhésion du fini à son substrat est primordiale pour la performance. Un autre aspect de la dégradation est la présence de craquelures. Cela est dû au manque de cohésion de la finition. La cohésion a plusieurs facteurs d'origine comme le ratio pigment sur résine, la masse moléculaire et la réticulation de la résine (Weldon, 2009).

1.3.2.2 Mécanismes de la photodégradation

Les radiations lumineuses sont absorbées par la cellulose, les hémicelluloses, les lignines et les composants de faible masse moléculaire comme les extractibles. Les études montrent que les lignines absorbent fortement dans l'UV avec un maximum à 280 nm. Les lignines possèdent des groupes chromophores avec des liaisons doubles, des groupes phénoliques et carbonyles, des quinones des

quinonemethides et biphenyles. Cette absorption de lumière par les lignines est considérée comme la première étape de la photodégradation du bois. L'absorption de radiations dans le domaine UV-visible crée des unités phénoliques et α -carbonyles excités dans la lignine. Ces composés excités provoquent des scissions de chaînes dans la cellulose et les hémicelluloses. Les radicaux formés réagissent et entraînent des réactions d'oxydation et de dépolymérisation (Leary, 1968 ; Gierer et Lin, 1972).

La cellulose et les hémicelluloses absorbent dans les UV entre 200 et 300 nm et dans la lumière visible. Avec les réactions en chaîne, la photodégradation peut atteindre les 2500 μm de profondeur (Aloui, 2006). La pénétration de la lumière dans le bois est inversement proportionnelle au logarithme de la densité. Elle est aussi affectée par la composition du bois. Les espèces de bois contenant un fort taux en composés phénoliques absorbant dans l'UV montrent une pénétration moins importante des radiations (Evans, 2008).

Lors de l'irradiation des UV ($\lambda > 300$ nm), l'espèce excitée formée est un triplet qui peut se désexciter selon trois voies. La première est la photoréaction de l'état triplet avec arrachement d'hydrogène sur un groupe phénol des lignines. La deuxième voie est le transfert d'énergie triplet-triplet sur l'oxygène. La formation d'oxygène singule est capable d'arracher un hydrogène du phénol des lignines. La dernière voie est la rupture de la liaison β aryl-éther. Pour les trois voies, le même radical gaiacoxyle est formé. Ce radical absorbe dans le visible (410-430 nm). Ces radicaux vont se transformer en structures quinoides à l'origine du jaunissement du bois (George *et al.*, 2005 ; Aloui, 2006) (Figure 1.2).

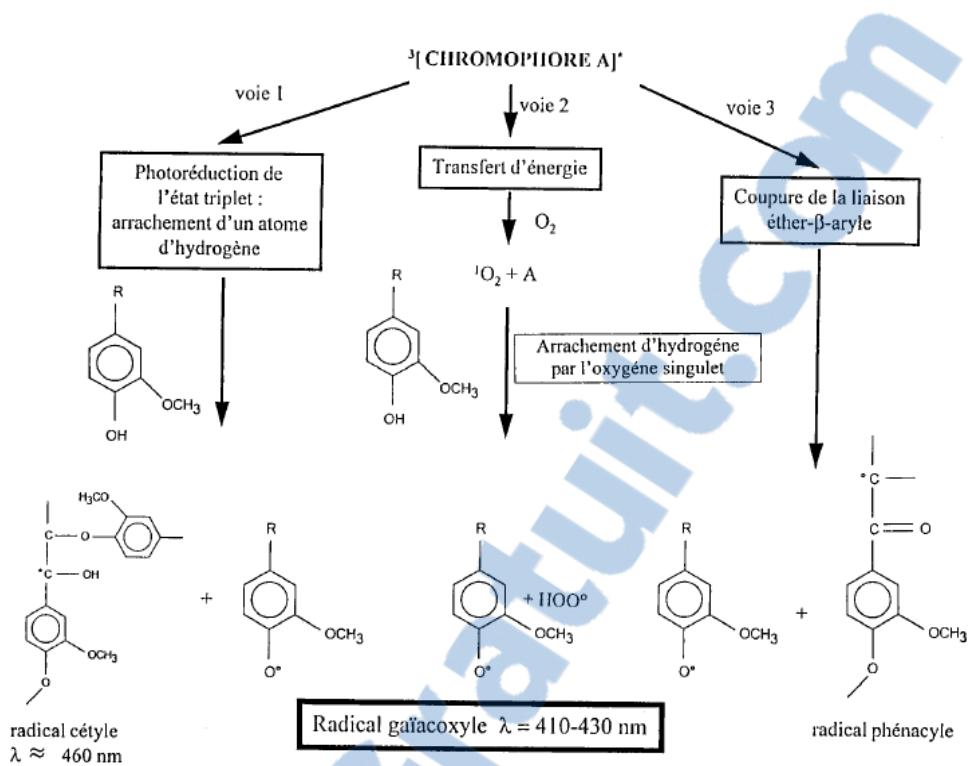


Figure 1.2: Formation de radicaux à partir de produits de dégradation des lignines (George *et al.*, 2005)

Ces processus de photooxydation sont composés de réactions radicalaires en chaîne dans les couches superficielles des polymères en contact avec l'oxygène (Aloui, 2006). La photooxydation des lignines mène à des produits colorés qui sont le résultat de la formation de structure o- et p-quinoidiques responsables du jaunissement de la surface (Saha *et al.*, 2012) (Figure 1..3).

Les radiations les plus dangereuses sont entre 290 nm et 350 nm. Selon la relation de Planck-Einstein : $E = h \cdot c / \lambda$ (h : constante de Planck, E : énergie du photon en joule, c : vitesse de la lumière dans le vide, λ : longueur d'onde en nm), plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie associée est importante. Les UV sont suffisamment énergétiques pour commencer une réaction de scission d'une chaîne de polymère. Une fois le vieillissement amorcé, la lumière visible accélère le processus (Williams, 2005).

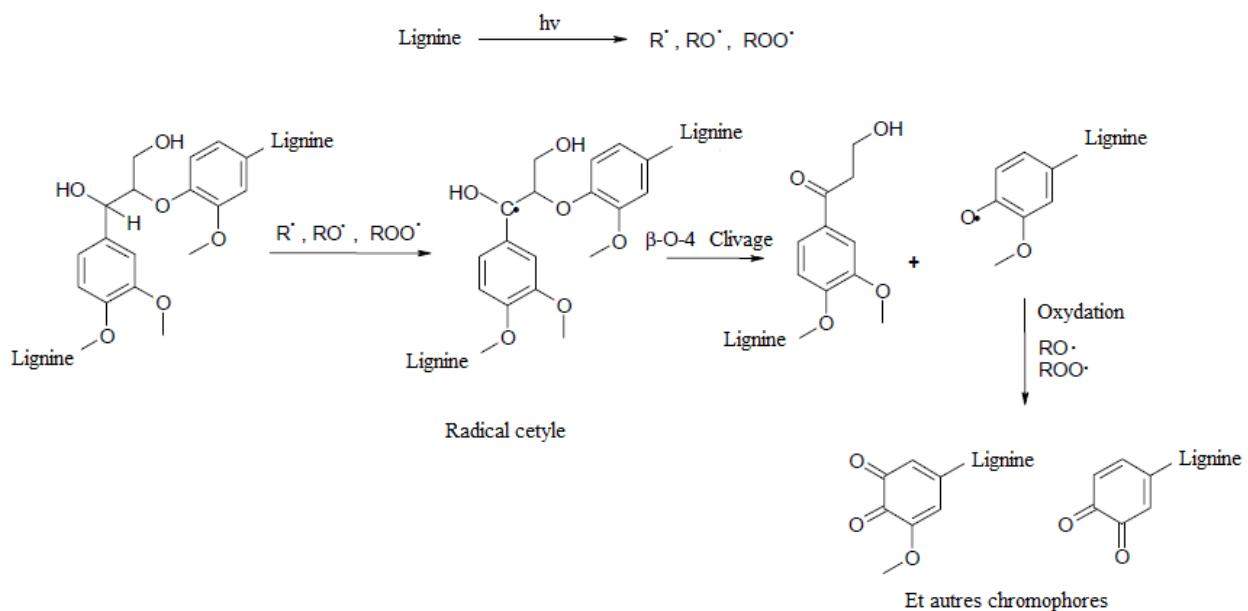


Figure 1.3: Photooxydation des lignines (Hayoz *et al.*, 2003; Evans, 2009).

1.3.2.3 Photodégradation des finitions

La défaillance des finis est reconnaissable par la perte de brillance, le jaunissement et l'apparition de craquelures. La photodégradation des finis est aussi le résultat de réactions en chaîne radicalaires. Un radical libre noté P^\cdot est formé à partir d'un polymère noté PH. Cette étape est l'amorçage de la photodégradation. Les polymères avec des groupes $\sim CH_2NH\sim, \sim CH_2O\sim, \sim CH_2CH=CH\sim$ ou $\sim COCH=CH\sim$ sont sensibles à l'oxydation et participent à la formation de radicaux libres dans la matrice des finitions. Sans oxygène, les radicaux se fragmentent et se recombinent. Avec oxygène, les réactions d'oxydation en chaîne sont déclenchées et se propagent (Aloui, 2006).

1.4 Technologie de la protection anti UV

Plusieurs stratégies pour limiter la photodégradation ont été présentées dans la thèse de Aloui (2006) telles que résumées à la Figure 1.:

- Protéger et empêcher la lumière solaire d'atteindre le support bois
- Absorber préférentiellement et de manière inoffensive le rayonnement UV (absorbeurs UV organiques)
- Désactiver les états excités et empêcher les réactions nuisibles (agent d'extinction)
- Interrrompre la chaîne d'oxydation en piégeant des radicaux ou en décomposant les peroxydes (Aloui, 2006).

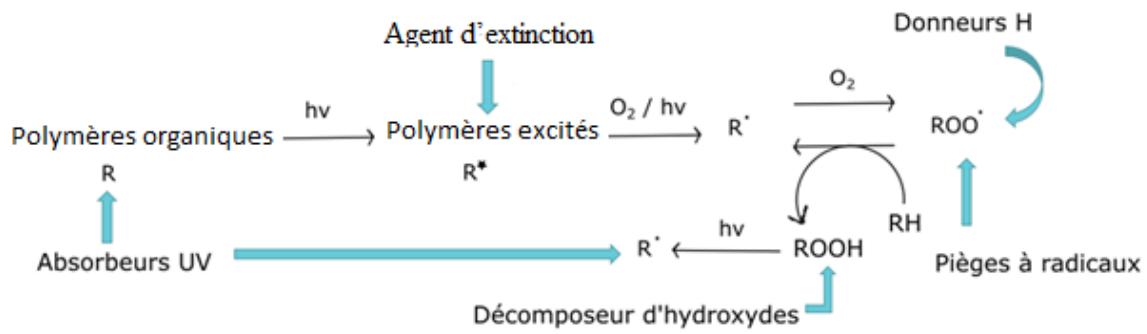


Figure 1.4: Schéma des principes de photostabilisation. Adapté de (Aloui, 2006).

La fixation chimique des stabilisateurs de lumière peut être effectuée lors de plusieurs étapes, et donc les stabilisateurs peuvent être classés en plusieurs catégories (Shenoy et Marathe, 2007):

- Ceux qui peuvent être incorporés lors de la fabrication de la résine,
- Ceux qui se fixent lors des réactions de polymérisation,
- Ceux qui se fixent lors de la réticulation et de l'étape de séchage,
- Ceux qui photo réagissent avec le polymère.

En l'absence d'absorbeur et avec irradiation, des hydropéroxides et des composés carbonyles sont formés à partir de la photooxydation de la résine. Les produits de première oxydation, surtout le groupe carbonyle, s'oxydent de nouveau. Ce sont les réactions de Norrish. Les réactions de Norrish I génèrent des radicaux acétyles et butyles. L'oxydation de la cétone produira des alcools et des hydropéroxides ou un produit secondaire insaturé avec un groupe carbonyle (Dobashi et Ohkatsu, 2008 ; Pospíšil, 2000).

1.4.1 Absorbeurs d'UV

Les absorbeurs d'UV ont été introduits commercialement dans les années 1940 et l'une de leurs premières applications fut d'augmenter la performance des finitions claires. Par exemple, les recherches réalisées dans les années 40 ont conclu que l'ajout d'absorbeurs UV aux finitions claires était efficace contre l'assombrissement du bois naturel et au blanchiment du bois de mobilier (Gantz et Sumner, 1957). Les recherches ont aussi démontré que les benzophénones substituées, tel que le 2,4 dihydroxybenzophénone, étaient des absorbeurs UV très efficaces (VanAllan et Tinker, 1954). Estrada (1967) trouva que l'addition de benzophénone augmentait la performance des finitions aqueuses sur le cèdre rouge, le séquoia et le pin blanc. Il testa aussi les effets de l'ajout de benzotriazole sur des finitions claires de polyesters (Figure 1.) (Collins et Sykes, 2014).

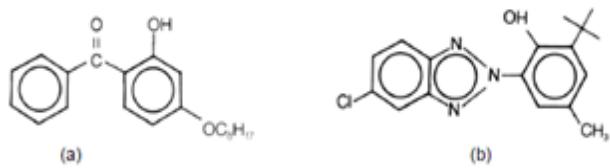


Figure 1.5: Structures chimiques d'absorbeurs UV basées sur le benzophénone (a) et sur le benzotriazole (b)

Les stabilisateurs UV peuvent être organiques ou inorganiques. Ils absorbent dans la lumière UV (< 400 nm), sont transparents pour la lumière visible (> 400 nm) et convertissent l'énergie d'excitation en chaleur (Mahltig *et al.*, 2005). Une possibilité pour la protection du bois est l'utilisation de finition pigmentée. Dans le cas où les particules ou agrégats ont un indice de réfraction supérieur à 2, la couleur du bois n'est alors pas préservée (Aloui, 2006). Ainsi il est difficile d'ajouter des composants qui protègeront contre des réactions radicalaires tout en gardant une finition transparente (Aloui *et al.*, 2007).

1.4.1.1 Absorbeurs inorganiques

L'intérêt récent des absorbeurs inorganiques a été motivé par l'utilisation d'oxyde de fer pour augmenter la performance de finis clairs à base de polyuréthane par Estrada (1967). Il trouva que le fini contenant de l'oxyde de fer performait beaucoup mieux que les autres sur des périodes d'exposition de 33 mois à l'extérieur. Cependant, la finition noircissait considérablement pendant l'exposition (Estrada, 1967). En contraste avec ces observations, Aloui *et al.* (2007) ont trouvé que le dioxyde de cérium (CeO_2) et de titane transparent (TiO_2) n'étaient pas très efficaces sur les finitions claires testées sur le chêne (Aloui *et al.*, 2007). Ces études sont en accord avec celles de Boxall (1984). Leurs études ont démontrés que les particules inorganiques diminuaient la flexibilité du fini (Boxall, *et al.*, 1984). Aloui *et al.*, (2007) ont aussi constaté que le dioxyde de titane et de fer étaient moins efficace comme absorbeur d'UV qu'un absorbeur d'UV organique ou qu'un absorbeur organique couplé à un piège de radicaux libres. Le changement de couleur dû aux absorbeurs inorganiques est plus important, particulièrement avec les oxydes ferreux. De plus, les interactions entre les radiations UV et la surface de TiO_2 produisent des radicaux libres qui dégradent le polymère (Pospišil, 2000 ; Aloui *et al.*, 2007). L'utilisation d'absorbeurs inorganiques provoque plus facilement l'apparition de craquelures. Cela peut s'expliquer par une augmentation plus importante de la T_g après vieillissement, ce qui rend le fini plus dur et friable (Collins et Sykes, 2014).

D'autres recherches comme celle d'Allen *et al* (2014) ont montré des points plus positifs des oxydes métalliques transparents sur les finitions claires pour le bois. Ils ont trouvé que les nanoparticules de TiO_2 sous une forme rutile avaient un effet stabilisant sur les finitions claires (Allen *et al.*, 2004). Celles-ci performaient plus efficacement que les absorbeurs organiques (Collins et Sykes, 2014). Les

nanoparticules inorganiques (5-50 nm) peuvent offrir une protection efficace à long terme, car ils ne se décomposent pas ou ne migrent pas (Pospíšil, 2000 ; Aloui *et al.*, 2007).

Les particules inorganiques sont souvent utilisées comme pigments dans les finitions opaques. Elles absorbent aussi la lumière visible ce qui explique que les finitions soient moins transparentes. En comparaison avec les absorbeurs organiques, l'incorporation de stabilisateurs UV minéraux dans des finitions claires cause des plus grands changements de couleur. Leur transparence peut être augmentée en réduisant leur taille. Cela mène à s'intéresser à l'utilisation d'oxydes métalliques avec une petite taille de particules pour les finitions claires. Ils peuvent ainsi être appliqués comme pigments dans un liant (Aloui, 2006).

Les particules inorganiques sont souvent utilisées sous forme d'oxyde, comme TiO_2 , ZnO et CeO_2 . Ces oxydes se comportent comme des semi-conducteurs à une échelle nanométrique. D'après la théorie des bandes en physique du solide, les valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons sont modélisées par des bandes. Généralement, ces électrons ne peuvent pas prendre toutes les valeurs d'énergie. Des intervalles sont interdits et les électrons ne peuvent pas prendre des valeurs d'énergie comprises dans ces intervalles. Ces intervalles d'énergie interdits séparent les bandes occupées (permises) La différence entre un isolant et un conducteur ou semi-conducteur est la largeur de la bande interdite (Unlu, 1992) (Figure 1.).

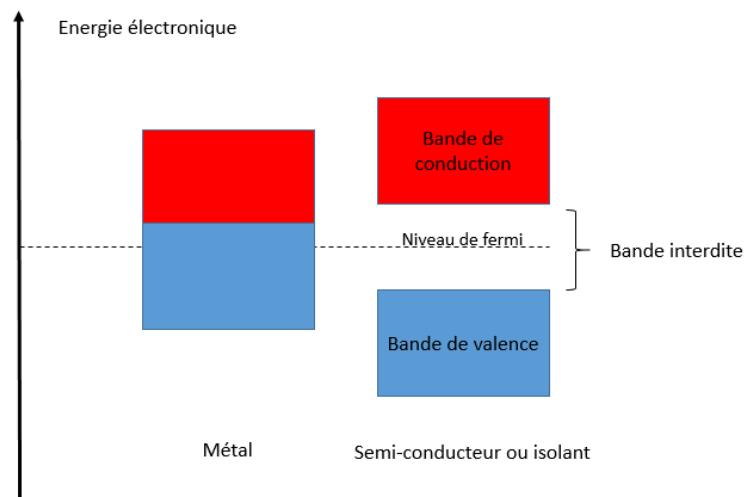


Figure 1.6: Organisation en bandes de la structure électronique (Unlu, 1992)

À certaines longueurs d'onde, la lumière a une énergie supérieure à la bande interdite des matériaux. Cela excite les électrons de la couche de valence vers la couche de conduction, ainsi l'énergie est directement absorbée et transformée en chaleur (Unlu, 1992). L'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la taille de la particule et inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Ainsi à dans l'UV et aux tailles dans la gamme du nanomètre, la lumière ne sera presque pas diffusée et le fini

conservera une couleur transparente (Nikolic *et al.*, 2015). Le TiO₂ et le ZnO absorbent la lumière d'une énergie plus haute que celle de leur largeur de bande. Cette énergie de bande interdite dépend fortement du degré de cristallinité (Mahltig *et al.*, 2005). Les particules inorganiques ont la propriété de ne pas se dégrader et procurent une plus grande résistance aux rayures.

1.4.1.2 Absorbeurs organiques

Un absorbeur UV organique possède plusieurs groupements sur la molécule. Chaque groupement peut absorber certaines bandes. Ces absorbeurs se dégradent au cours du temps et ne peuvent plus garantir la protection de la finition. De plus, ils ont tendance à migrer vers la surface et peuvent être lessivés par la pluie ou décomposés lors de l'irradiation (Auclair *et al.*, 2011). Pour des finitions intérieures, une proportion de 1 à 3 % d'absorbeurs UV organiques est utilisée. Pour des finitions extérieures, il est plus fréquent d'utiliser 1 à 5 % ou 1 à 3 % d'absorbeurs UV en combinaison avec des pièges à radicaux libres (Hayoz *et al.*, 2003).

Les absorbeurs UV avec une liaison hydrogène intramoléculaire (tels que les o-hydroxybenzophénone, 2-(2-hydroxyaryl)-benzotriazoles et 2-(2-hydroxyaryl)-1,3,5-triazines) sont utilisés pour la protection contre la photodégradation grâce à leur mécanisme de dissipation de l'énergie de façon non radiative. Le principe ESPIT (*excited state intramolecular proton transfert*) est utilisé pour expliquer le mécanisme de photoprotection (Otterstedt, 1973 ; Klöpffer, 1977). La molécule dans son état excité (S1) va subir un transfert de proton intramoléculaire pour créer d'autres espèces dans leur premier état d'excitation (S1'). Cette espèce perd de l'énergie sous forme non radiative (énergie thermique) (S0'). La contribution de cette énergie à l'énergie thermique de dégradation du matériau est négligeable comparée à l'énergie thermique atteinte par les radiations solaires. La forme fondamentale des

absorbeurs UV (S_0) est régénérée par un phénomène de transfert de proton (

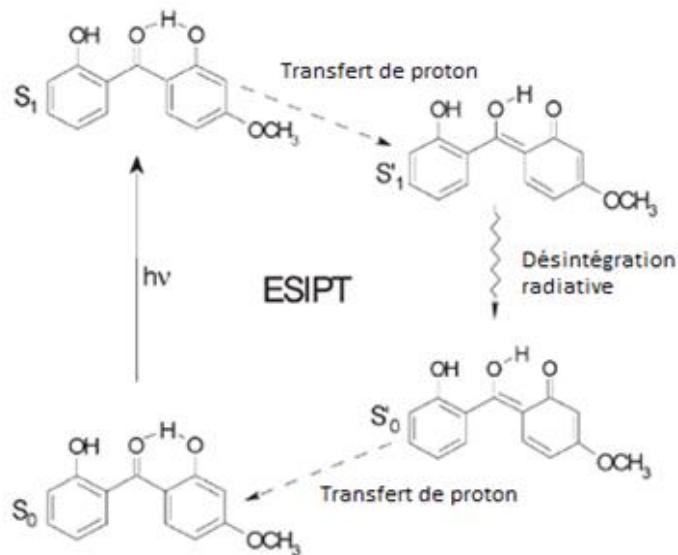


Figure 1.). Klöpffer (1977) rapporta que certains dérivés de benzophénone peuvent effectuer plusieurs mécanismes de dissipation d'énergie suivant l'excitation qui mène à l'espèce (S_1), incluant la formation d'états triplet (T_1 et T_1'). Le mécanisme ESIPT est responsable des hautes photostabilités de ces molécules. L'interruption des liaisons hydrogène intramoléculaires inhibe le procédé de l'ESIPT, ce qui résulte en une perte de stabilité de l'absorbeur UV. L'environnement autour de l'absorbeur est un facteur important pour le mécanisme de dissipation d'énergie. Les groupements accepteurs de protons sont capables de casser la liaison hydrogène interne, ce qui augmente leur photoréactivité et donc leur dégradation. L'absorption d'énergie dans ces systèmes se fait principalement par procédé radiatif (Pospíšil, 2000 ; Parejo *et al.*, 2006).

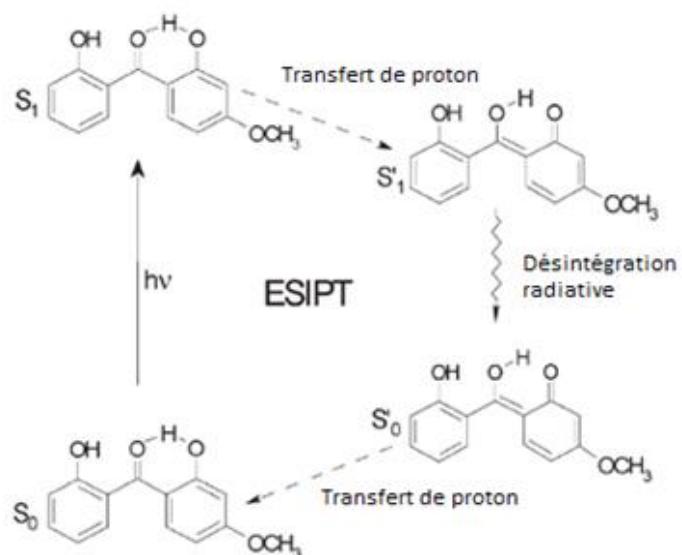


Figure 1.7: Mécanisme de dissipation de l'énergie pour un absorbeur d'UV avec une liaison hydrogène intramoléculaire (Parejo *et al.*, 2006).

Les absorbeurs UV organiques incorporés dans les matrices organiques sont utilisés afin d'inhiber la dégradation des polymères. Les radicaux libres générés dans la décomposition de la matrice organique peuvent détruire les formes actives des absorbeurs, ce qui réduit la protection (Parejo *et al.*, 2006).

1.4.2 Pièges à radicaux libres

Les HALS (*hindered amine light stabilizers*) sont stables thermiquement et à la lumière. Ils sont dérivés du 2,2,6,6- tétraméthylpiperidine qui est utilisé pour photostabiliser les polymères. Ils ont été testés pour réduire la décoloration dans les finitions claires, mais ils trouvent leur application en les combinant avec les absorbeurs UV (Shenoy et Marathe, 2007). L'effet synergétique est dû à la capacité des HALS de prévenir la photodégradation des polymères et à l'ajout d'absorbeurs UV (Figure 1.). L'effet filtre des absorbeurs UV protège essentiellement contre le changement de couleur et à la dégradation photochimique. Les HALS préviennent la dégradation de la surface, l'apparition de fissures et protègent le revêtement de la perte de brillance (Gijsman, 2002).

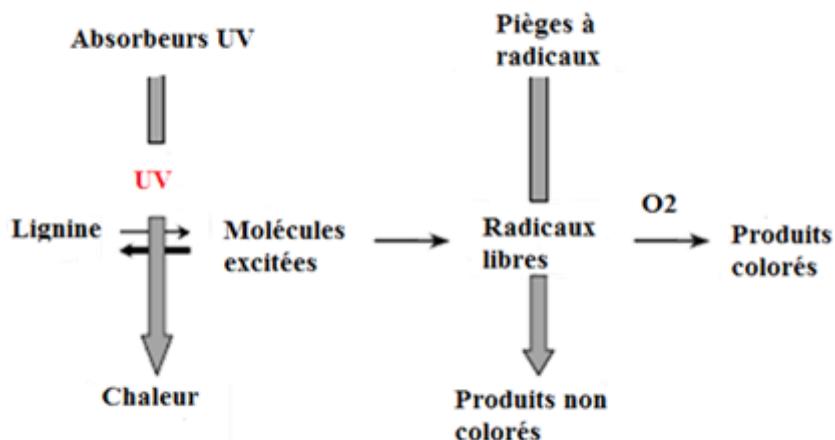


Figure 1.8: Synergie entre les absorbeurs d'UV et les pièges à radicaux libres (Hayoz *et al.*, 2003)

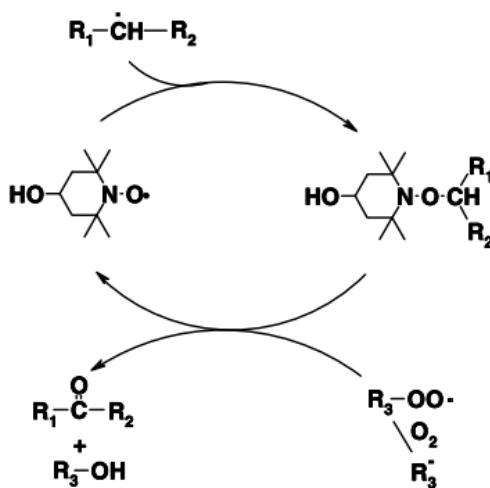


Figure 1.9: Mécanisme possible du piégeage de radical par les HALS : cycle de Denisov (Hayoz *et al.*, 2003)

Le cycle de Denisov présente un mécanisme possible pour les HALS. Après l'étape de conversion de N-R en radical nitroxyle N-O*, il y a piégeage du radical à l'intérieur de la matrice polymère (Hayoz *et al.*, 2003). La réaction se poursuit avec un radical peroxyde et le radical nitroxyle est régénéré. La substitution de l'atome d'azote en dérivé pipéradine joue un rôle important dans le mécanisme des HALS (Figure 1.9). Les radicaux peroxydes sont formés juste au début du vieillissement. Leur concentration commence à décroître lorsqu'il y a un nombre suffisant de radicaux nitroxyles. Contrairement aux absorbeurs UV, l'efficacité des HALS ne dépend pas de l'épaisseur du revêtement et le piégeage des radicaux a lieu sur tout le film (Zeren, 2002). Pour les polyoléfines, les HALS sont les meilleurs stabilisateurs d'UV. Toutefois, les groupements acides peuvent désactiver les HALS (Gijsman, 2002).

1.4.3 Décomposeurs d'hydropéroxide

Un décomposeur d'hydropéroxide est un additif qui transforme les hydropéroxides, ROOH, en des produits non radicaux, non réactifs et thermiquement stables. Le décomposeur d'hydropéroxide doit concurrencer efficacement avec la photolyse et la thermolyse du groupe des hydropéroxides. Dans ce cas, les radicaux alkyles et hydroxyles produits par la réaction de photooxydation pourront être supprimés. Le groupe d'hydropéroxide se réduit alors en un groupe alcool ROH et le décomposeur d'hydropéroxide est oxydé suivant une réaction stoechiométrique (Pospíšil, 2000 ; Aloui, 2006).

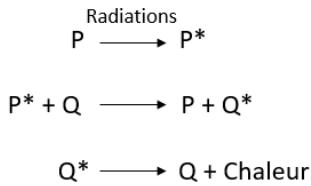
1.4.4 Les donneurs d'hydrogènes

L'étape déterminante dans le cycle d'oxydation est la capture d'un hydrogène du radical peroxyde de la chaîne polymère, qui conduit à la formation de liaisons hydropéroxides relativement stables. Si un hydrogène est offert au radical peroxyde par un composé extérieur dont l'abstraction d'hydrogène est facile (donneur-H), l'abstraction d'hydrogène de la résine de finition n'aura pas lieu jusqu'à la consommation totale du donneur-H. Suite à la capture d'hydrogène, du groupement phénolique, un radical phénoxyle et un hydrogène sont formés. Le radical peut ensuite subir une dismutation (Aloui, 2006 ; Pospíšil, 2000).

1.4.5 Molécules d'agent d'extinction

Les molécules d'agent d'extinction cèdent l'énergie sous forme de chaleur, radiations fluorescentes ou phosphorescentes. Les agents d'extinction sont des photostabilisateurs capables d'inhiber l'état excité des chromophores du polymère.

Agent d'extinction Q:



Réaction globale:



Figure 1.10: Principe d'action des agents d'extinction (Bremser, 2008)

Les agents d'extinction désactivent les espèces excitées comme les carbonyles $[>\text{CO}]^*$ et jouent le rôle d'accepteur (Figure 1.10). La plupart des agents d'extinction sont des sels ou des chélates de nickel de couleur verte qui modifient la couleur des finitions (Pospíšil, 2000). C'est une méthode peu écologique due à la contamination des sols par le nickel. Cette méthode n'est plus utilisée à cause de la couleur verte qu'elle apporte au fini et des problèmes environnementaux qu'elle soulève (Aloui, 2006).

1.5 Microencapsulation

1.5.1 Introduction

La microencapsulation a, ces dernières années, donné naissance à de nombreux produits commerciaux et est largement utilisée dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire. Elle sert à développer des structures innovantes pour isoler, protéger et structurer des composés actifs. Le principe même de l'encapsulation est naturel (confinement de molécules vitales au sein de cellules, d'organites, organisation transmembranaire, etc.). Les premières techniques d'encapsulation ont été développées dans les années 1800. Il existe une très grande variété de formes de microcapsules. La terminologie « microcapsules » sous-entend des entités dont le diamètre est compris entre 1 et 1000 μm . En général, les molécules de polymères ont une masse moléculaire au-dessus de 10 000 Da. Ainsi, la taille de la particule ne peut être en dessous de 5 nm (cas où la particule est composée d'une seule molécule de polymère (Vandamme *et al.*, 2007). Une microsphère de polymère a un diamètre d'environ 30 nm si celle-ci est composée de 1000 molécules de masse molaire 10 000 Da (Kawaguchi, 2000). Le terme nanocapsule est réservé aux capsules dont la taille est inférieure au micron. À une échelle supérieure, on trouve des assemblages moléculaires plus ou moins complexes (nanosphères, liposomes). De 10 μm

à 3 mm, on trouve des microbilles d'hydrogel ou de vraies microcapsules formées d'une membrane qui entoure un cœur liquide.

Les objectifs de la microencapsulation sont divers. Ce peut être d'immobiliser, d'isoler deux milieux réactifs, de protéger des composés fragiles et de structurer une poudre, par exemple, afin de modifier ses propriétés physiques et le comportement à l'écoulement (Jyothi Sri *et al.*, 2012) . L'encapsulation permet aussi de fonctionnaliser en créant des fonctions nouvelles en ajustant la perméabilité par variation de pH par exemple. Elle permet aussi de contrôler la libération du composé actif. À la fin des années 50, la technologie de microencapsulation s'est développée dans l'industrie pharmaceutique et pour des applications techniques types colles. Depuis, la technologie s'améliore et s'adapte pour être utilisée dans des buts différents. En fonction des applications, des propriétés différentes peuvent être souhaitées, telles que les propriétés de la membrane, de dégradation, de biocompatibilité (Vandamme *et al.*, 2007).

La plupart des techniques de libération contrôlée sont basées sur le concept de la combinaison d'une substance biologiquement active avec du matériau polymère soit par un mélange physique ou par liaison chimique. Le terme encapsulation est relié à la micro ou nanoencapsulation de principes actifs dans des particules colloïdales qui sont des microcapsules ou des nanocapsules suivant la taille. Le principe actif peut être encapsulé dans du polymère dans lequel la diffusion est contrôlée par la loi de Fick au travers des micropores de l'enveloppe de la capsule (Kenawy et Sherrington, 1992 ; Vandamme *et al.*, 2007). Dans une deuxième approche, le principe actif est dispersé de manière hétérogène ou dissout dans une matrice polymère solide qui peut être biodégradable ou non (Joythi Sri *et al.*, 2012). La libération de l'agent est généralement contrôlée par le phénomène de diffusion dans la matrice. Il peut se faire par érosion chimique, biologique ou une combinaison des deux. Dans ce type de libération contrôlée, le principe actif est lié chimiquement au polymère par liaison covalente ou ionique (Kenawy et Sherrington, 1992).

Au niveau de la capsule, il existe deux modes principaux de libération : soit brutalement, c'est une libération programmée, soit progressivement, il s'agit alors une libération prolongée.

- Les systèmes à libération programmée sont constitués d'une membrane imperméable qui peut subir une rupture sous l'effet d'une pression ou par fusion sous l'effet d'une modification de pH ou de température.
- Les systèmes à libération prolongée se distinguent les uns des autres par les mécanismes de libération mis en jeu (diffusion passive, dégradation/dissolution du matériau enrobant) et par leur structure (microcapsules ou microsphères). Ces paramètres vont directement influencer la cinétique de libération (Vandamme *et al.*, 2007).

Le cœur de la particule doit être compatible avec l'enveloppe. Les enveloppes perméables sont utilisées pour les applications de libération contrôlée. Les membranes semi-perméables sont imperméables sauf pour les liquides de faible masse molaire. Les membranes imperméables doivent être rompues pour pouvoir libérer les principes actifs. Elles sont utilisées pour la séparation des composants réactifs entre eux, réduire la volatilité des agents ou de protection contre des facteurs environnementaux (Vandamme *et al.*, 2007). La morphologie de la capsule dépend essentiellement du cœur et de procédé de déposition (mononucléaire, polynucléaire, type matrice) (Ghosh, 2006). Pour une libération contrôlée sur du long terme, les trois méthodes prédominantes sont : la séparation de phase interne, la polymérisation inter faciale et les émulsions multiples. La séparation de phase interne et la polymérisation inter faciale dépendent toutes deux du processus de coacervation entre deux phases (Trojer *et al.*, 2013).

Beaucoup de systèmes différents sont utilisés pour la libération contrôlée: dispersions huileuses, liposomes, micelles, gels hybrides, silice poreuse, nanoparticules, etc. (Botterhuis *et al.*, 2006). Pour une libération rapide, l'enveloppe peut être brisée sous l'action d'une pression, d'un cisaillement ou dissolution par action d'un solvant, d'attaque enzymatique, hydrolyse, réaction chimique. Pour une libération plus graduelle, les enveloppes perméables sont une option. Une alternative est d'utiliser une enveloppe réversible qui peut être formée par incorporation des molécules réactives dans l'enveloppe. Ces capsules peuvent être réversibles quand elles sont stimulées par des conditions extérieures comme le pH, la lumière, la température et le potentiel ionique (Yow et Routh, 2006).

L'encapsulation se généralise en trois étapes (Vandamme *et al.*, 2007) :

- L'incorporation des molécules dans la matrice. Si la matrice est liquide, l'incorporation se fait par dissolution et dispersion. Si la matrice est solide, alors l'incorporation se fait par absorption ou agglomération.
- L'opération de dispersion est mécanique. Soit la dispersion se fait dans un liquide, soit par vaporisation sur des particules solides sous agitation.
- La stabilisation du milieu peut se faire par un processus chimique (polymérisation), par un processus physico-chimique (gélification, coacervation) ou par un processus physique (évaporation, solidification, coalescence).

La plupart des matrices utilisées sont des matrices polymères pour libérer les agents actifs de façon contrôlée. La perméabilité de la membrane est augmentée si :

- La température de transition vitreuse est abaissée (élastomère plus perméable que polymère vitreux),
- Le taux de cristallinité diminue (les cristallins sont des obstacles de la diffusion),
- Le taux de réticulation diminue,

- Le polymère et l'agent actif similaire chimiquement (paramètres de solubilité proches) (Rabeau, 2009).

1.5.2 Méthodes de dispersion

1.5.2.1 Pastillage

Le principe du pastillage consiste simplement en la production de gouttelettes formées à partir d'un système d'injection. On obtient une faible distribution de taille (10 %). Il existe plusieurs méthodes pour former des particules de petite taille et des bons débits : application d'un potentiel électrostatique sur la gouttelette, formation d'un jet et application d'une vibration à fréquence précise, création d'un jet rompu par le passage rapide d'un fil liquide sur une roue et enfin différents systèmes rotatifs (Vandamme *et al.*, 2007).

1.5.2.2 Nébulisation/atomisation

Ce qui différencie le pastillage de la nébulisation est le régime d'écoulement. Le pastillage est principalement de type laminaire, alors que la nébulisation est souvent en régime turbulent. La nébulisation se fait soit par passage dans une buse air/liquide, soit par écoulement sur un disque tournant à grande vitesse. On peut alors provoquer l'éclatement d'un liquide en fines gouttelettes. La distribution de taille est importante de l'ordre de 30 à 50 % (Vandamme *et al.*, 2007). La première étape est l'atomisation où le liquide est transformé en gouttelettes. La surface du fluide est augmentée, ce qui facilite l'évaporation. La deuxième étape est le contact avec l'air environnant. Les meilleures conditions de contact entre les gouttelettes doivent être réunies. L'évaporation finale du produit est réalisée dans un lit fluidisé (Mishra, 2015). La microencapsulation par nébulisation est un procédé abordable économiquement qui est souvent utilisé pour l'encapsulation de parfums, d'huiles et d'arômes (Jyothi Sri *et al.*, 2012).

1.5.2.3 Émulsification

L'émulsification se décompose généralement en deux étapes successives. La première, appelée préémulsification, va conduire à une mise en suspension de gouttes de phase dispersée dans la phase continue. La deuxième étape consiste à homogénéiser pour réduire la taille des gouttes formées et les stabiliser (Poux et Canselier, 2004).

La polymérisation en émulsion est un autre procédé hétérogène d'importance industrielle et qui permet l'élaboration de dispersions colloïdales aqueuses de particules de polymères connues sous le nom de latex. Dans les polymérisations en émulsion conventionnelles, les particules de polymères sont formées à partir d'un monomère insoluble émulsifié grâce à un tensioactif au-dessus de sa concentration micellaire critique (CMC). Les particules de polymères ont généralement des diamètres de 0,005 à 1 µm, ce qui est considérablement petit pour une polymérisation en suspension (Ghosh, 2006).

Pour encapsuler des biocides dans des peintures *antifoulings* deux méthodes ont été testées : la séparation de phase interne et l'émulsion double. Le choix de la méthode d'encapsulation se fait par la taille de la particule, la polarité et la charge. La multitude de polymères disponibles permet d'ajuster l'encapsulation et d'encapsuler n'importe quel cœur (Trojer *et al.*, 2014). Pour la macroémulsion, l'émulsion est opaque avec des gouttes de 1-50 µm, alors que pour la microémulsion, les gouttes sont plutôt de l'ordre de 10-100 nm. La dispersion est donc transparente (Vandamme *et al.*, 2007).

Les émulsions sont thermodynamiquement stables et ont besoin d'énergie pour leur formation. Le procédé consiste à l'introduction d'une phase dispersée dans une phase continue. L'émulsification peut être obtenue mécaniquement. L'agitation est choisie en fonction de la taille de la particule voulue (Salager *et al.*, 2001). Le procédé peut être continu ou discontinu. Pour le procédé discontinu, les phases sont préparées séparément puis dispersées avec un agitateur. Le liquide est dispersé dans des gouttelettes dans un autre liquide par action des propriétés interfaciales à l'aide de tensioactifs et non sur des forces de dispersion comme pour l'émulsion. La taille finale des gouttelettes est inférieure au micromètre. La miniémulsion est thermodynamiquement stable contrairement à l'émulsion classique qui a pour état d'équilibre la séparation de phase (Vandamme *et al.*, 2007). Après l'étape de dispersion des gouttelettes, une deuxième étape de stabilisation est nécessaire afin de les fixer ou de solidifier pour obtenir des microcapsules stables et non juste une émulsion (Vandamme *et al.*, 2007).

1.5.3 Formulation de microémulsions

Le terme microémulsion est utilisé pour décrire des systèmes monophasiques dans lesquels un tensioactif permet la coexistence des phases eau et huile. Les microémulsions comportent des microdomaines de taille de 10 à 50 nm. Les microémulsions sont thermodynamiquement stables contrairement aux macroémulsions (Salager *et al.*, 2001).

1.5.3.1 Type de microémulsions

D'un point de vue structural, les microémulsions se composent de micro gouttes d'huile ou d'eau qui sont appelées phase dispersée, sont stabilisées par des tensioactifs à leur surface. Une grande variété de structures peut être obtenue par des combinaisons différentes de mélanges d'eau, d'huile et de

tensioactifs. La proportion des composants joue un rôle primordial. Suivant la composition et la structure des tensioactifs, il existe plusieurs types de microémulsions :

- Microémulsion huile dans eau (H/E) : les gouttes d'huile sont dispersées dans l'eau,
- Microémulsion eau dans l'huile (E/H) : les gouttes d'eau sont dispersées dans l'huile,
- Microémulsions bicontinues : des microdomaines d'huile et d'eau sont dispersés dans le système. Ce système se forme généralement dans les cas où les quantités d'eau et d'huile sont similaires (Mishra, 2015).

1.5.3.2 Tensioactifs

La forme de l'émulsion dépend du type de tensioactif utilisé. D'après la règle empirique de Bancroft (1913), la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble tend à être la phase continue de l'émulsion (Bancroft, 1913). D'un point de vue moléculaire, la règle de Kabalnov (1996) explique la formation d'une émulsion H/E ou E/H dépend de la courbure spontanée du film interfacial entre la phase huileuse et aqueuse. Un tensioactif peut être représenté par un cône avec une extrémité hydrophile de surface a , avec une queue hydrophobe de longueur l et de volume v . On peut ainsi définir le paramètre d'empilement v/al . Pour pouvoir s'agréger en solution, les cônes de tensioactifs s'assemblent en prenant la forme d'une courbure spontanée (Figure 1.11). Suivant la direction de la courbure spontanée, un type d'émulsion sera favorisé (Kabalnov et Wennerström, 1996 ; Salager *et al.*, 2001).

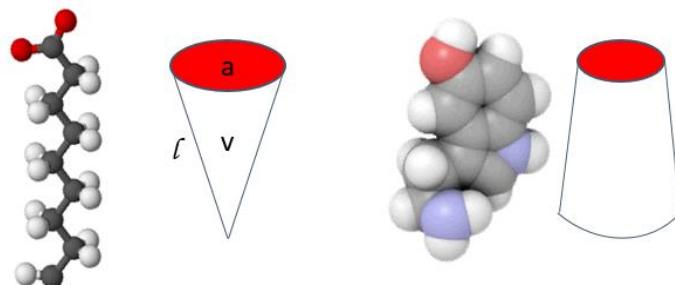


Figure 1.11: Courbure spontanée du film interfacial fonction du paramètre d'empilement des tensioactifs. Adapté de (Salager *et al.*, 2001)

1.5.3.3 Notion de balance hydrophile-lipophile

Pour obtenir le bon type de microémulsion, plusieurs paramètres sont à prendre en compte. Le bilan hydrophile-lipophile (HLB) de Griffin permet de rendre compte de l'équilibre entre le comportement plutôt hydrophile ou plutôt lipophile des tensioactifs. La méthode HLB tient compte de plusieurs paramètres tels que la nature de l'huile utilisée, la nature du tensioactif, la concentration en électrolytes, la présence d'alcool, la température, et la composition du système (Salager *et al.*, 2001). Des faibles valeurs de HLB sont associées à des tensioactifs lipophiles, tandis que des tensioactifs considérés hydrophobes possèdent une petite valeur de HLB. Pour préparer des émulsions E/H, il est préférable

d'utiliser des tensioactifs lipophiles avec des valeurs de HLB comprises entre 4 et 6 (Tableau 1.2) (Kruglyakov, 2000).

Etat du tensioactif dans l'eau	Valeur de HLB	Application correspondante
Non dispersible	1.5-3	Agent anti-mousse
Non dispersible	1-4	Emulsifiant pour émulsions E/H
Faiblement dispersible	2-6	Emulsifiant pour émulsions E/H
Dispersion instable et turbide	6-8	Agent mouillant
Dispersion stable et turbide	8-10	Agent mouillant
Dispersion semi-transparente	10-13	Emulsifiant pour émulsions H/E
Solution transparente	13 et plus	Emulsifiant pour émulsions H/E
Solution transparente	13-15	Détergent
Solution transparente	15-18	Solubilisant

Tableau 1.2: Effet du HLB sur l'état du tensioactif dans une solution aqueuse (Kruglyakov, 2000)

1.5.3.4 Diagrammes ternaires

Une émulsion comporte majoritairement trois phases : une phase continue, une phase dispersée et des tensioactifs. Elle peut donc se représenter sous forme de diagrammes ternaires qui peuvent prédire la morphologie des émulsions. L'ensemble du domaine expérimental peut être représenté en ajoutant la température (Figure 1.12) (Salager *et al.*, 2001).

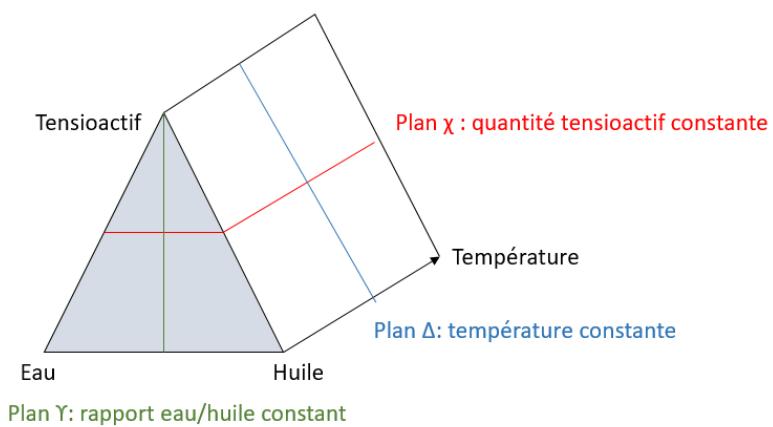


Figure 1.12: Prisme représentatif de l'évolution du diagramme de phase ternaire tensioactif/eau/huile en fonction de la température et des coupes. Adapté de (Salager *et al.*, 2001)

Le plan Y fixe la quantité eau-huile. Winsor a reporté une relation entre le comportement des tensioactifs, l'huile, l'eau et la nature des composants du système ternaire. La théorie de Winsor décrit 4 types de phase avec microémulsions (Mishra, 2015). Le plan Y délimite deux zones diphasiques (Winsor I et II), une zone triphasique (Winsor III) et une zone monophasique (Winsor IV). De même,

dans le plan χ , avec une concentration en tensioactif constante, plusieurs domaines séparent les différents Winsor (Figure 1.13). Si l'on chauffe le système sous agitation, on observe la transformation d'une émulsion H/E en une émulsion E/H. Cette température de transition est appelée température d'inversion de phase ou PIT de Shinoda (Salager *et al.*, 2001).

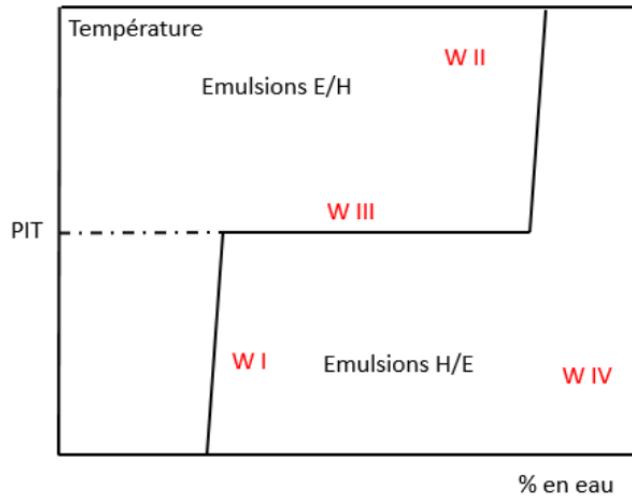


Figure 1.13: Evolution des domaines en fonction du ratio eau/huile du système. Le trait noir sépare les émulsions à phase continue aqueuse des émulsions à phase huileuse. Adapté de (Salager *et al.*, 2001)

Le PIT prend en compte le tensioactif dans son environnement physico-chimique, alors que le HLB prend en compte le tensioactif seul. Le PIT est donc considéré comme une mesure expérimentale précise. Mais cette méthode est limitée aux tensioactifs non-ioniques (Salager *et al.*, 2001).

1.5.4 Méthodes de stabilisation

1.5.4.1 Solidification

Si la matrice liquide du départ est une solution fondu, le refroidissement conduira à une solidification ou cristallisation : c'est la méthode de solidification. Il s'agit souvent de matières grasses avec des points de fusion compris entre 50 et 80°C (Vandamme *et al.*, 2007).

1.5.4.2 Évaporation

Si le liquide est une solution, on peut favoriser l'évaporation du solvant soit en passant la gouttelette dans un courant d'air chaud, soit par une réduction de la pression (Vandamme *et al.*, 2007).

1.5.4.3 Géligation

Les polymères en solution peuvent former des gels par refroidissement ou par action d'ions chélateurs. On peut produire des billes d'hydrogel par extrusion de la solution de polymère dans un bain gélifiant ou encore par dispersion de l'hydrogel dans un solvant non miscible (Vandamme *et al.*, 2007).

1.5.4.4 Polymérisation/réticulation

Une réaction de polymérisation est provoquée entre plusieurs monomères conduisant à former une membrane pour piéger le principe actif. La méthode plus connue utilise une émulsion avec chaque phase contenant un monomère différent. La réaction a lieu à l'interface pour former une membrane par polymérisation interfaciale. Dans le cas où la polymérisation est réalisée à partir de prépolymères, on parle de réticulation (Vandamme *et al.*, 2007).

1.5.4.5 Coacervation

La coacervation consiste à faire précipiter un ou plusieurs polymères (coacervation simple ou complexe) par séparation de phase. Elle peut être provoquée par changement de conditions physicochimiques, par addition de non-solvant, d'un polymère incompatible ou par mise en contact de polymères de charges opposées. Cette méthode est utilisée dans le milieu médical pour obtenir des membranes semi-perméables (Vandamme *et al.*, 2007). Pour des applications de libération contrôlée, les trois méthodes prédominantes sont la séparation de phase interne, la polymérisation interfaciale, et les émulsions multiples (Trojer *et al.*, 2013).

Les techniques basées sur la séparation de phase et la coacervation sont les méthodes d'encapsulation les plus courantes. L'encapsulation se fait en trois étapes : la séparation de phase (coacervation) dans une dispersion, l'étalement du coacervat entre la phase dispersée et le medium, la solidification du coacervat et enfin l'isolation de la capsule (Trojer *et al.*, 2013).

Les méthodes de séparation de phase interne et de polymérisation interfaciale reposent toutes les deux sur l'étape d'étalement entre les deux phases. Les aspects fondamentaux sont les tensions de surface entre le cœur de la particule, l'enveloppe et le medium environnant (Trojer *et al.*, 2014). La théorie basée sur les coefficients d'étalement a été développée par Torza et Mason (1970). Elle prédit la morphologie des particules cœur-coquille obtenues. La formation de particules cœur-coquille requiert que le polymère (index p) en formation mouille le cœur (index o) dans la phase aqueuse (index w). Le coefficient d'étalement S_p est défini par les tensions de surface Y_{ij} entre les phases i et j (Torza et Mason, 1970).

$$S_p = \Delta G_p^c - \Delta G_p^a = \gamma_{ow} - (\gamma_{pw} + \gamma_{op}) \quad \text{Equation (1)}$$

ΔG_p^c et ΔG_p^a sont les énergies libres de travail de cohésion et d'adhérence. Si S_p (équation 1) est positif, le polymère de l'enveloppe s'étalera entre la phase eau et huile (cœur). Avec la condition que $\gamma_{ow} > \gamma_{op}$ est vraie, trois cas sont possibles :

$$S_o < 0 ; \quad S_w < 0 ; \quad S_p > 0 \quad \text{Equation (2)}$$

$$S_o < 0 ; \quad S_w < 0 ; \quad S_p < 0 \quad \text{Equation (3)}$$

$$S_o < 0 ; \quad S_w > 0 ; \quad S_p < 0 \quad \text{Equation (4)}$$

La morphologie cœur-coquille ((a) Figure 1.14) peut être obtenue avec les conditions de l'équation (2). Les particules type courge ((b) Figure 1.14) seront obtenues avec les conditions de l'équation (3). Des phases séparées ((c) Figure 1.14) sont obtenues avec les conditions de l'équation (4) (Torza et Mason, 1970 ; Trojer *et al.*, 2014).

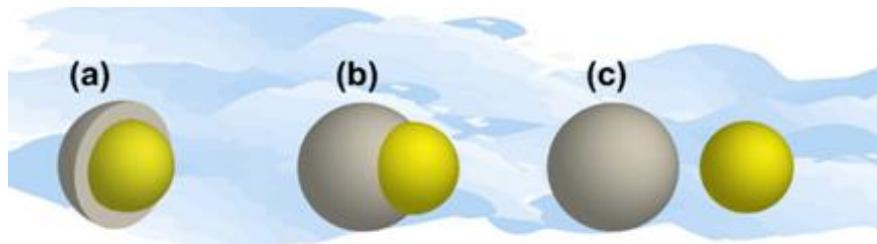


Figure 1.14: Morphologies d'un système diphasique suivant les coefficients d'étalement. (a) : particules cœur-coquille, (b) : particules type courge, (c) : Phases séparées (Trojer, *et al.*, 2014)

1.6 Principes de libération programmée

La libération programmée est d'intérêt principal pour la libération de principe actif, la libération de parfums, la préservation alimentaire et les matériaux auto-réparants. La plupart de ces applications utilisent la libération déclenchée des actifs encapsulés (Esser-Kahn *et al.*, 2011).

1.6.1 Modifications post encapsulation

Les particules cœur-coquille, après le processus d'encapsulation, peuvent être modifiées pour ajuster la libération. Certaines techniques peuvent modifier la microporosité de l'enveloppe, d'autres peuvent ajouter des barrières supplémentaires à l'enveloppe (Trojer *et al.*, 2014). Ces deux méthodes sont applicables aux microcapsules obtenues par coacervation et les microcapsules avec une enveloppe polyélectrolyte (Trojer *et al.*, 2013).

1.6.1.1 Modification de la microporosité de la microcapsule

La microporosité peut être réduite par réticulation ou recuit. Par exemple, le groupe de Vincent (2005) a étudié la synthèse de microcapsules à partir de polymérisation de polystyrène et de poly(2-vinylpyridine). L'enveloppe des microcapsules a été réticulée après encapsulation par irradiation d'UV ou de température (Dowding *et al.*, 2005). Le recuit, implique de relaxer les chaînes de polymères dans un état plus stable thermodynamiquement. Le traitement à température élevée et au-dessus de la température de transition vitreuse est favorable à la relaxation des chaînes de polymères et donc un état moins poreux (Bergek *et al.*, 2014).

1.6.1.2 Ajout de multicouches autour de l'enveloppe

L'addition de barrières autour de l'enveloppe de la microcapsule se fait par adsorption de plusieurs couches de polyélectrolytes et de bicouches lipidiques. Les couches de polyélectrolytes sont ajoutées par assemblage couches par couches (*layer-by-layer technique*). Cette technique a été développée sur des surfaces colloïdales dans les années 1990 par le groupe de Möhwald. La première étape est la formation de couches de polymères de charge opposée sur un substrat. L'assemblage couche par couche consiste à déposer des couches alternatives de charges opposées sur des substrats minéraux ou organiques qui vont constituer le cœur de la particule (Figure 1.15). La technique d'auto-assemblage est basée sur l'attraction électrostatique de polymères chargés. Cet assemblage mène à la formation de membranes colloïdales d'épaisseur contrôlée suivant le nombre de couches empilées (Munin, 2011 ; Mohanta *et al.*, 2014).

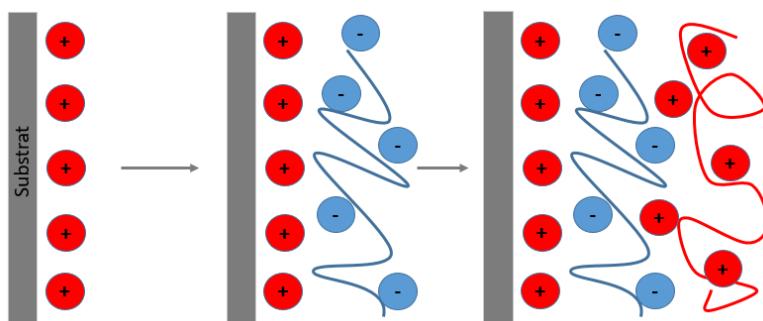


Figure 1.15: Déposition couche par couche. Adapté de (Munin, 2011)

La bicoche lipidique peut être ajoutée par assemblage de liposomes chargés sur une surface de charge opposée. Les lipides peuvent adhérer sur une couche poly électrolyte par attraction électrostatique. Les bicouches lipidiques ou vésicules phospholipidiques chargées peuvent se déposer sur une multicouche de polyélectrolytes (Moya *et al.*, 2000). Ces modifications de surface requièrent une surface stable et chargée.

1.6.2 Déclencheurs physiques et chimiques externes

Une grande variété de facteurs externes peut être utilisée pour déclencher la libération de composés encapsulés.

1.6.2.1 Déclencheurs chimiques

Essentiellement, les déclencheurs chimiques peuvent altérer le pH et entraîner la réduction des ponts disulfures. Beaucoup de réactions chimiques sont activées par des conditions acides. Abaisser le pH peut donc permettre de déclencher des réactions (Esser-Kahn *et al.*, 2011). Broaders *et al.*, (2011) ont réalisé des microcapsules par polymérisation interfaciale qui sont dégradables par catalyse acide (Broaders *et al.*, 2011) (Figure 1.16).

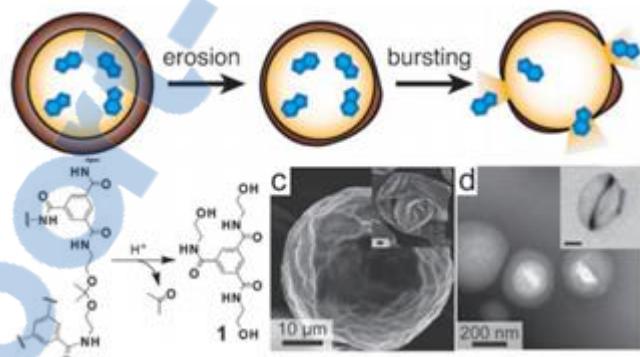


Figure 1.16: Dégradation par érosion de l'enveloppe qui a lieu pas catalyse acide générant seulement de l'acétone et des triamides. Images SEM et TEM des microcapsules (Broaders *et al.*, 2011)

L'équipe de Caruso (2006) a aussi préparé des sphères de polymères nanoporeuses par assemblage séquentiel de macromolécules dans des particules de silice mésoporeuse. L'infiltration séquentielle d'acide polyacrylique (PAA) et de poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH) a été faite dans les mésopores. Le pH et la force ionique peuvent altérer la conformation des polymères. Dans l'étude, les sphères avaient une bonne capacité de chargement d'enzyme qui pouvait être libéré de manière réversible par changement de pH dans la solution (Wang et Caruso, 2006).

L'équipe de Caruso (2006) a utilisé des multicouches de poly(vinylpyrrolidone) et d'acide poly(méthacrylique) fonctionnalisé avec de la cystéamine. Ces composés forment des couches stabilisées par des liaisons hydrogènes et des ponts disulfures. La multicouche est stable au pH

physiologique et peut se déconstruire et libérer les composés encapsulés après clivage des liaisons disulfures (Zelikin *et al.*, 2006).

1.6.2.2 Déclencheurs biologiques

Des propriétés et molécules biologiques peuvent être utilisées comme déclencheurs de libération. Deux stratégies générales sont majoritairement utilisées. La première stratégie se base sur le désassemblage de l'enveloppe déclenché par un changement des conditions de l'environnement intracellulaire ou l'acidité générée par l'endocytose. La deuxième approche utilise l'interaction entre biomolécules telles que des enzymes, des sucres, des séquences de nucléotides, comme déclencheurs (Esser-Kahn *et al.*, 2011).

Un exemple de dégradation enzymatique utilisé pour le désassemblage de l'enveloppe est l'étude de De Geest *et al.* (2006). Des capsules ont été synthétisées utilisant des supports de CaCO_3 . Les capsules sont composées de poly-L-arginine et sont sensibles aux dégradations par les protéases. Cela permet la libération après le désassemblage (De Geest *et al.*, 2006).

1.6.2.3 Libération déclenchée par le rayonnement

La libération déclenchée par irradiation est intéressante dans beaucoup d'applications comme l'agriculture ou les cosmétiques. Les nanoparticules et les chromophores absorbent sur de larges plages de longueurs d'onde. L'absorption de lumière sans émission de radiation augmente l'énergie vibrationnelle ou chaleur du substrat. Les nanoparticules comprennent une grande variété de métaux et d'oxydes de métaux (Esser-Kahn *et al.*, 2011).

Dans l'étude de Bédard (2010), le composé azobenzène est directement incorporé dans la structure du polyélectrolyte. La perméabilité des capsules peut ainsi être modifiée par l'absorption radiative des groupes azobenzènes. Les groupes azobenzènes répondent en absorbant dans la région UV en changeant de conformation moléculaire. La transition réversible cis-trans se produit (Figure 1.18 (A)). D'un point de vue moléculaire, ce changement de conformation modifie la géométrie et la polarité (Bedard *et al.*, 2010).

Des films synthétisés avec du des polymères de poly1-4[4-(3-carboxy-4-hydroxyphénylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sel de sodium (PAZO) ont été utilisés pour développer le premier système d'encapsulation à libération programmée par les radiations. Les microcapsules ont été synthétisées par dépôt alternatif de polyélectrolytes PAH, PAZO et PVS. On

rapporte une réduction de volume des microcapsules après irradiation dans le proche UV (300-400 nm). Le changement de perméabilité est irréversible dans cette étude (Bédard *et al.*, 2007) (Figure 1.17).

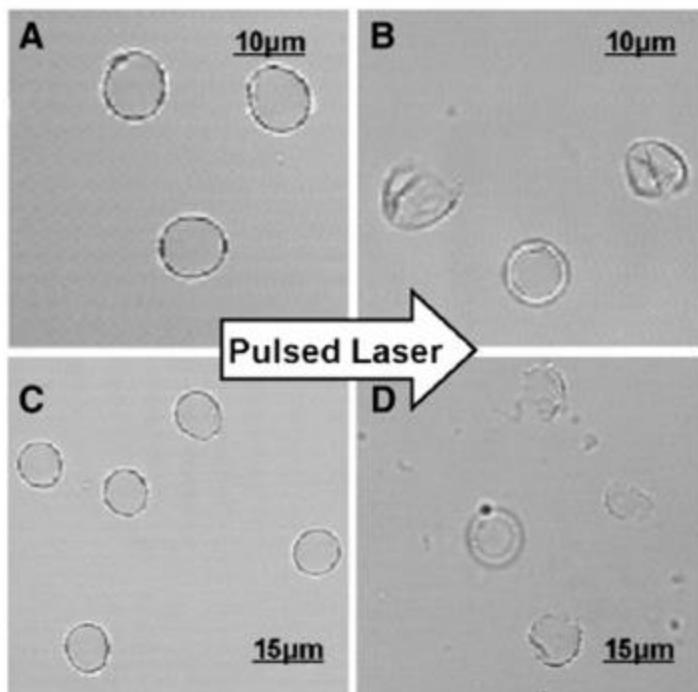


Figure 1.17 : Microcapsules $(PAH/PSS)_4$ dans l'eau après exposition aux UV (355 nm). (A) capsules avant, (B) après exposition de 20 pulses de laser (70 mJ/cm^2) (C) capsules avant et (D) après exposition à 10 pulses de laser (200 mJ/cm^2) (Bedard *et al.*, 2010)

Des capsules contenant un copolymère d'acide acrylique et de bis[4-(diméthylamino)phényl] (4-vinylphényl)méthyl leucohydroxyde ont été partiellement réticulées avec un complexe d'acide polyacrylique-polyéthylènimine (Figure 1.18 (B)). Le dérivé de triphénylméthane sur le copolymère se dissocie en paire d'ions après irradiation d'UV. La perméation du toluènesulfonate de méthyle (para) à travers la membrane, a été accélérée par la photoirradiation. Au cours de l'étude, lorsque l'irradiation était stoppée, la membrane de la capsule devenait moins perméable (Kono *et al.*, 1995).

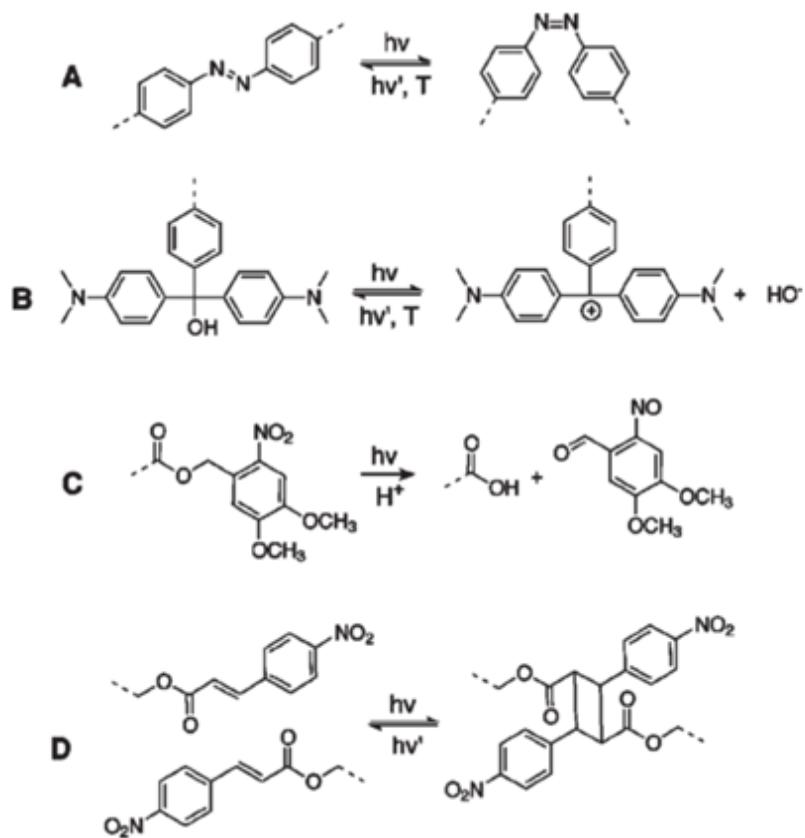


Figure 1.18: Déclencheurs de type rayonnement. (A) transition de type *trans* à *cis*-azobenzène, (B) dissociation d'un résidu de triphénylméthane leucohydroxide donnant un cation triphénylméthyl, (C) Clivage des groupes protecteurs nitrobenzyles, (D) 2 + 2 cycloadditon de cinnamates (Esser-Kahn *et al.*, 2011)

Un système de libération déclenchée par le rayonnement est l'utilisation de groupes protecteurs nitrobenzyles (Figure 1.19). Une étude de Fomina *et al.*, (2010) utilise un polymère photosensible avec plusieurs déclencheurs sur son squelette. Un groupement autodestructeur a aussi été inséré. Le modèle pharmaceutique Nile Red a été encapsulé et libéré lors de l'irradiation UV. L'observation de la libération rapide contrairement à la dégradation polymérique lente, suggère un deuxième mécanisme à l'origine de la libération. Un changement dans l'hydrophobicité des particules après clivage des groupes protecteurs peut en être responsable. La déprotection rapide des amines secondaires rend les particules plus perméables à l'eau, ce qui explique la libération rapide (Fomina *et al.*, 2010), (Figure 1.18 (C)).

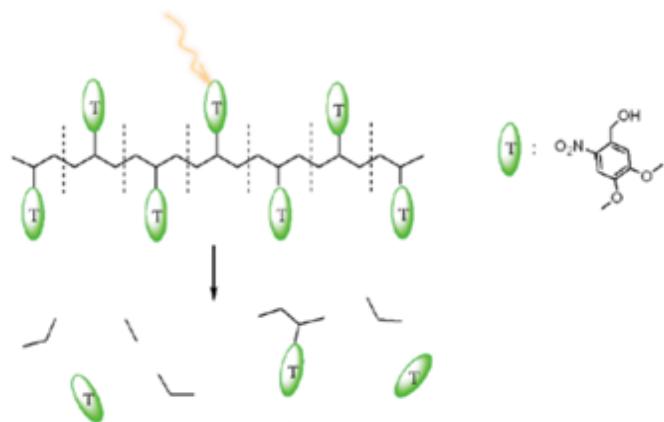


Figure 1.19: Dégradation du polymère avec groupements nitrobenzyles photo-sensibles sous irradiation UV (Fomina *et al.*, 2010)

Des nanoparticules de polyorganosiloxanes ont été fonctionnalisées avec des déclencheurs nitrocinnamate. Les déclencheurs permettent à la capsule de se désassembler sous rayonnement lumineux. Les nanoparticules ont été réticulées avec une lumière UV dans une émulsion double E/H/E pour créer des enveloppes de microcapsules avec des groupes cinnamates par cycloaddition réversible 2 + 2 (Esser-Kahn *et al.*, 2011) (Figure 1.18 (D)).

1.6.2.4 Déclencheurs thermiques

Des changements en température peuvent déclencher une libération des microcapsules. L'augmentation de température peut faire fondre la microcapsule, permettre une transition de phase, provoquer un désassemblage ou décomposition des polymères composants l'enveloppe. Le désassemblage chimique peut être activé par une élévation de température (Esser-Kahn *et al.*, 2011).

1.6.2.5 Déclencheurs magnétiques

Des nanoparticules peuvent être incorporées à l'intérieur de l'enveloppe ou du cœur des microcapsules pour déclencher la libération. La libération des microcapsules à des hauts champs magnétiques peut être particulièrement utile dans les applications biomédicales. Des particules ferromagnétiques ont été absorbées sur des surfaces (planaires et sphériques) en alternance avec des couches de polyélectrolytes anioniques. En appliquant un champ électromagnétique de 100 à 300 Hz, la structure de l'enveloppe est perturbée et la perméabilité augmente. La libération des composés encapsulés peut se faire dans le milieu extérieur (Lu *et al.*, 2005).

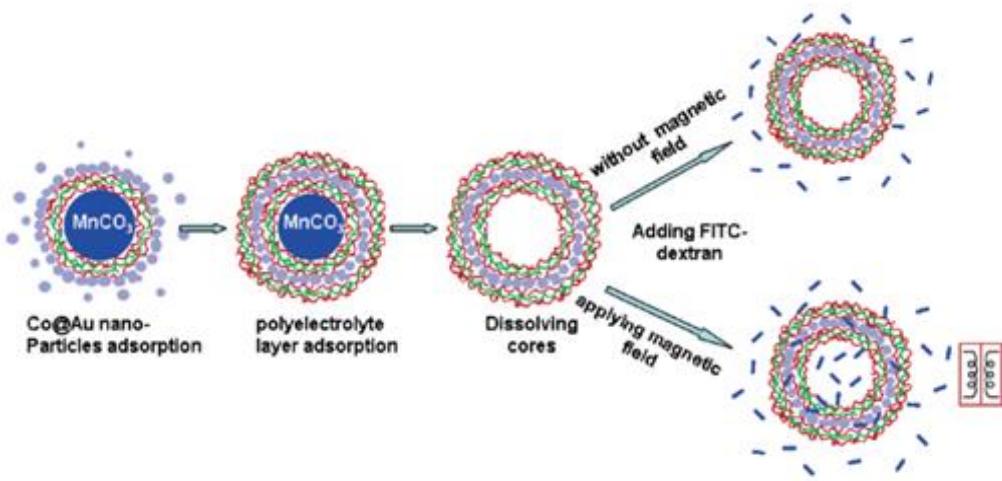


Figure 1.20: Schéma des microcapsules avec des nanoparticules ferromagnétiques sous un champ magnétique oscillant (Lu *et al.*, 2005)

De même dans une étude de Liu (2010), le cœur des microcapsules est composé de sphères d'alginate magnétique. Ce cœur est ensuite recouvert par dépôt couche par couche de polyélectrolytes. En appliquant un champ magnétique haute fréquence, la libération de la doxorubicine encapsulée est accélérée. Les microcapsules à base d'alginate magnétique représentent des porteurs de médicaments potentiels pour des cibles spécifiques (Liu *et al.*, 2010) (Figure 1.20).

1.6.2.6 Déclencheurs électriques

Des réactions chimiques et électriques d'oxydation-réduction peuvent modifier la perméabilité de l'enveloppe des microcapsules. Vansco *et al.*, (2006) ont reporté la perméabilité des enveloppes de capsules polyélectrolytes préparés par dépôt couche par couche. Les polymères chargés contiennent des unités de ferrocenes (PFS- et PFS+). Une fois les capsules assemblées, les unités sont oxydées, ce qui déclenche un gonflement de la capsule et une augmentation de la perméabilité de l'enveloppe (Figure 1.21). Ce résultat est cohérent avec la répulsion électrostatique à l'intérieur de l'enveloppe polyélectrolyte, ce qui augmente la distance entre les segments. Le changement de perméabilité peut être augmenté par le nombre de couches PSS-/PAH+ autour des capsules (Ma *et al.*, 2006).

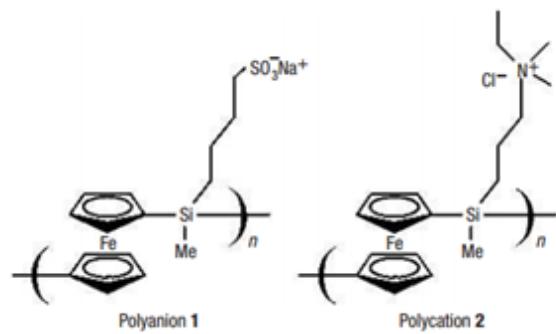


Figure 1.21: Polymères contenant des unités férocenes sous forme PFS- et PFS+ utilisés comme déclencheurs électriques (Ma *et al.*, 2006)

1.6.3 Changements et désassemblages de l'enveloppe

1.6.3.1 Modifications chimiques

Les changements et réactions chimiques qui altèrent l'enveloppe lors du processus de libération des composés encapsulés peuvent être regroupés en trois catégories : l'augmentation de la perméabilité via l'ouverture de pores, le clivage de liaisons et la dépolymérisation des polymères de l'enveloppe (Figure 1.22). Chaque approche peut être bénéfique suivant le type d'application (Esser-Kahn *et al.*, 2011).

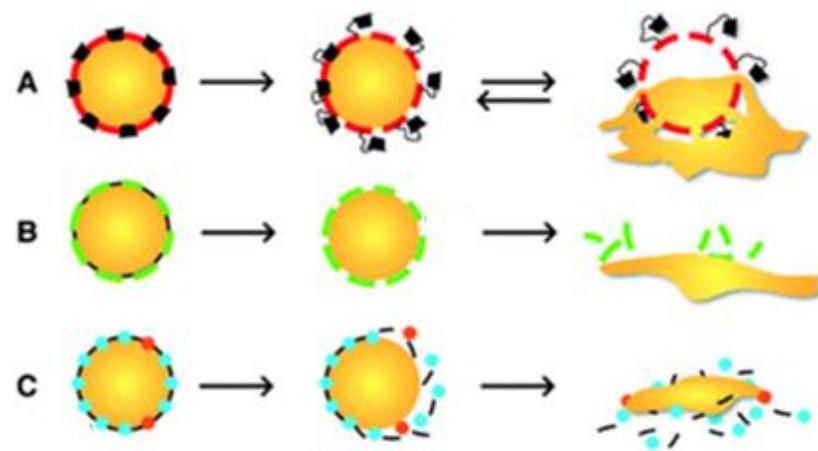


Figure 1.22: Principaux mécanismes de modifications chimiques de l'enveloppe. (A): augmentation de pores dans l'enveloppe, (B): clivage de liaisons, (C): dépolymérisation des polymères (Esser-Kahn *et al.*, 2011)

Un exemple de dépolymérisation est l'étude de DeWit et Gillies (2009) qui montre une cascade réactionnelle en réponse à la déprotection des bouts de chaînes de polymère. Les groupes de protection de chaînes stabilisent les extrémités et sont souvent utilisés pour les ester carbonate et les carbamates. Dans cette étude, les polymères développés sont le N,N-diméthylethylenediamine et l'alcool 4-hydroxybenzyle liés par des liaisons carbamates (Figure 1.23). Le squelette polycarbamate est stable

en solution aqueuse, cependant la perte des bouts de chaînes protecteurs permet à la diamine de se cycliser. La cyclisation forme du N,N' diméthylimidazolidinone et de phénol. Une élimination 1,6 suivie par une libération de CO₂ permet de déprotéger une autre amine pour continuer une cascade de réactions de cyclisation et d'élimination (DeWit et Gillies, 2009).

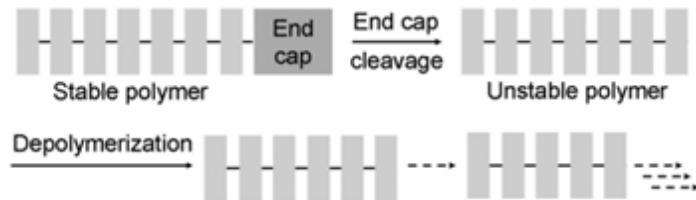


Figure 1.23: Schéma d'une cascade de dégradation d'un polymère linéaire après déprotection du groupement en bout de chaînes (DeWit et Gillies, 2009)

1.6.3.2 Modifications physiques

Des changements d'un point de vue macroscopique peuvent aussi être utilisés pour la libération de composés encapsulés. Ces changements agissent directement sur la rupture mécanique de la capsule. Plusieurs méthodes physiques sont à l'origine de la destruction de la capsule : rupture par augmentation de pression, la fusion de l'enveloppe, les changements de porosité et la dégradation thermomécanique (Esser-Kahn *et al.*, 2011) (Figure 1.24).

Une étude sur l'application des microcapsules dans le cadre des matériaux auto réparant a testé la force de rupture et le pourcentage de déformation des capsules. Les microcapsules sont composées de mélamine formaldéhyde et de dicyclopentadiène. La résistance à la pression des microcapsules dépend de leur taille. Les plus larges sont les plus résistantes à la rupture (Keller et Sottos, 2006).

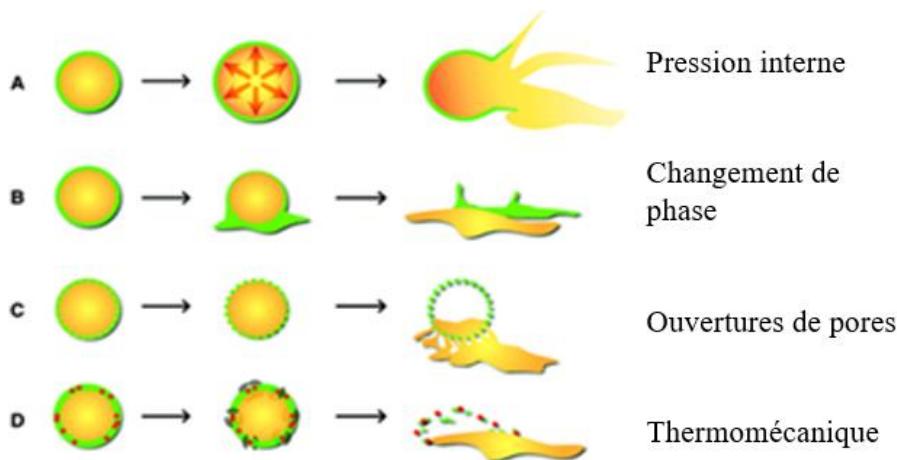


Figure 1.24: Mécanismes physiques de rupture de la capsule. (A) : rupture par augmentation de pression, (B) : fusion de l'enveloppe, (C) : changements de porosité et (D) : dégradation thermomécanique (Esser-Kahn *et al.*, 2011)

Chapitre 2 : Contexte et objectifs de travail du projet

2.1 Contexte de la thèse

Le bois est utilisé depuis des milliers d'années comme matériau de construction. C'est un matériau abondant, attractif, renouvelable et accessible à faible coût. Le bois peut être utilisé pour des usages extérieurs ou intérieurs. Il est plus souvent protégé par des systèmes de finitions pour prolonger sa durée de vie. Cette protection permet de filtrer la lumière, limiter le changement de teneur en humidité, prévenir les attaques chimiques, protéger des organismes vivants tels que les champignons, et des dommages mécaniques. Les finitions transparentes sont de plus en plus demandées par les consommateurs car elles laissent visible le grain du bois. Leur bonne tenue à long terme est difficile, ce qui représente un défi pour les industriels des peintures. Il n'y a pas de mécanisme simple responsable de la dégradation du revêtement extérieur transparent. Cette dégradation est causée par la photodégradation du bois en dessous du fini. En effet, leur transparence aux UV et à la lumière visible les rend plus fragiles que les revêtements opaques. Malgré l'ensemble des techniques développées, il n'existe pas encore de système industrialisé capable de garantir pour une période de cinq ans, l'absence de modification de l'aspect du bois (Aloui, 2006).

2.2 Objectifs

L'objectif général de ce travail est de développer un système de protection plus efficace contre le rayonnement UV. On cherche particulièrement à augmenter la durabilité des finitions. La recherche sera orientée sur les finitions claires puisque celles-ci sont sujettes à défaillir.

Les objectifs spécifiques sont :

- D'améliorer la durabilité d'un revêtement par une libération progressive de l'agent absorbant le rayonnement UV ;
- De mettre au point un système de libération basée sur la réponse à un stimulus extérieur (lumière, énergie) ;
- D'établir des comparaisons entre les deux approches et déterminer l'efficacité des systèmes.

Chapitre 3 : Rétrospective méthodologique

L'étude et les essais préliminaires décrits ci-dessous ont permis d'obtenir les résultats et les observations faites dans les articles scientifiques présentés dans les Chapitres 4, 5 et 6.

3.1 Détermination des conditions pour la synthèse de microsphères de PMMA

Le protocole de synthèse de Loxley et Vincent (1998) a été adapté pour la synthèse de microsphères de PMMA encapsulant les UVA et HALS (Loxley et Vincent, 1998). Cette synthèse a été choisie pour sa simplicité de mise en œuvre. Un seul solvant a été utilisé pour pouvoir obtenir des microsphères et non des microcapsules. Lors de la préparation de l'émulsion H/E, il est nécessaire d'utiliser une phase organique miscible et une phase aqueuse miscibles. Pour cela le composé à encapsuler doit être soluble dans la phase organique dans un bon solvant. Ici le dichlorométhane permet de solubiliser les composés TINUVIN 1130 et 292. Lors des expériences préliminaires, la synthèse menait à la fusion des microsphères obtenues. Cette agglomération peut être due à une mauvaise stabilisation de la part des tensioactifs. Pour pouvoir connaître l'état du système avec des combinaisons et des facteurs choisis, il faut réaliser une évolution selon plusieurs concentrations. Plusieurs concentrations en tensioactifs ont été testées en modifiant la température. Trois tensioactifs (le PVA, le SDS et le Tween 80) ont été utilisés suivant une gamme de température de 8 à 45°C. La composition huile/eau et la vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax ont été fixées. D'après Ostwald (1910) si l'une des phases de l'émulsion est présente à plus de 74 %, elle compose la phase externe dans l'émulsion (Salager *et al.*, 2001). On choisit un pourcentage pour la synthèse de 70 % en eau. Grâce à ce ratio, on peut réaliser une émulsion H/E tant en gardant une phase organique suffisamment importante pour pouvoir dissoudre les composés ainsi que le PMMA.

Un balayage a été réalisé suivant la température avec des combinaisons des trois tensioactifs (Figure 3.1). Lors du balayage en formulation, la température d'inversion de phase est représentée par une séparation de phase type Winsor 3 (Figure 3.2). Le Winsor 3 est défini comme un système triphasique dans lequel une phase intermédiaire est riche en tensioactifs se forme entre la phase aqueuse et la phase organique. La seule combinaison conservant une émulsion H/E sur toute la gamme de température est le mélange Tween 80-PVA. Ces balayages permettent de fixer les quantités de phase aqueuse et organique pour avoir une émulsion stable. Cela permet aussi de fixer un système de tensioactifs.

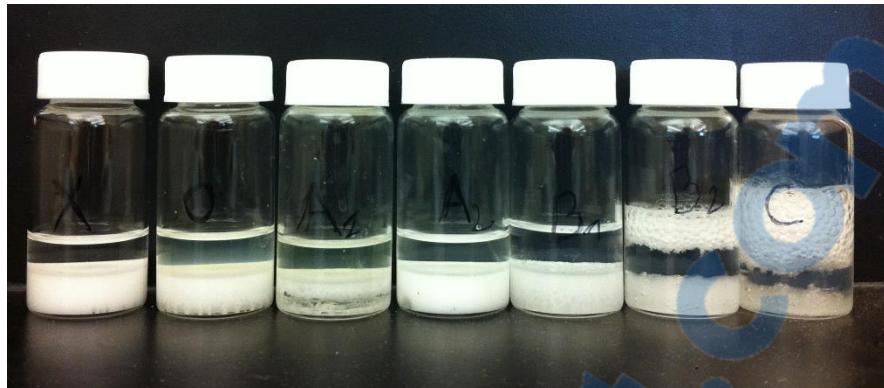


Figure 3.1: Balayage en formulation montrant l'inversion de phase type Winsor 3 (Formulations de droite) avec une proportion de solution eau/dichlorométhane variant avec une solution de Tween 80 à 2 %



Figure 3.2: Photo d'un Winsor 3 avec une solution de Tween 80 à 2 % avec un mélange eau/dichlorométhane 1:1 (v/v)

Les travaux de Rao et McClements (2010) utilisent deux tensioactifs de haute et basse température d'inversion de phase (PIT) pour augmenter la stabilisation de l'émulsion. Avec cette technique le système est stabilisé sur une gamme de température. Ainsi, le tensioactif de basse PIT peut être remplacé par le tensioactif de haute PIT lorsque l'on augmente la température. Dans le cas d'étude présent, le PVA est le tensioactif de basse PIT (il forme des émulsions E/H à 8°C). Le Tween 80 est le tensioactif de haute PIT (les émulsions ne sont toujours pas inversées à 45°C). Le mélange de tensioactifs peut donc être sujet à un déplacement de tensioactif avec la température et assurer une bonne stabilité (Rao et McClements, 2010).

3.2 Essai de quantification de la diffusion

Une fois les microsphères de PMMA synthétisées avec un absorbeur d'UV commercial, elles sont dissoutes dans du dichlorométhane et placées dans une membrane de dialyse. Le dichlorométhane est le seul solvant dans lequel les absorbeurs d'UV sont solubles. L'ensemble de dialyse permet de séparer et de récupérer les molécules d'absorbeurs d'UV. La solution est prélevée et remplacée à intervalle de temps réguliers (Figure 3.3).

La chromatographie d'exclusion stérique permet de trier et d'analyser la composition d'un composé en fonction de leur taille. Elle est utile pour suivre la concentration d'absorbeur UV diffusée hors des

microsphères au cours du temps. Le solvant utilisé est un mélange 50/50 d'hexane et de dichlorométhane. L'analyse dure 30 min et le détecteur est réglé sur 280 nm. 5 μ L des solutions à différentes concentrations est injecté à un débit de 1 mL/min.

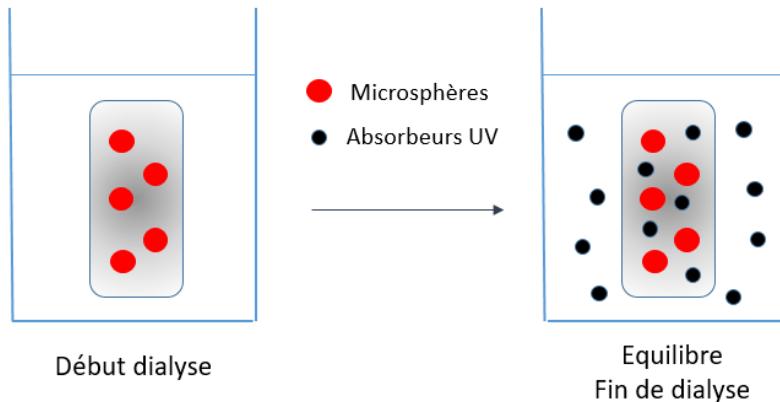


Figure 3.3: Utilisation de membrane de dialyse pour filtrer les composés diffusés

La réalisation d'une courbe étalon par étalonnage externe est nécessaire pour connaître la concentration du composé. Cette courbe permet de retrouver une concentration à partir de l'aire obtenue sous le pic du chromatogramme. La courbe obtenue est linéaire (Figure 3.4).

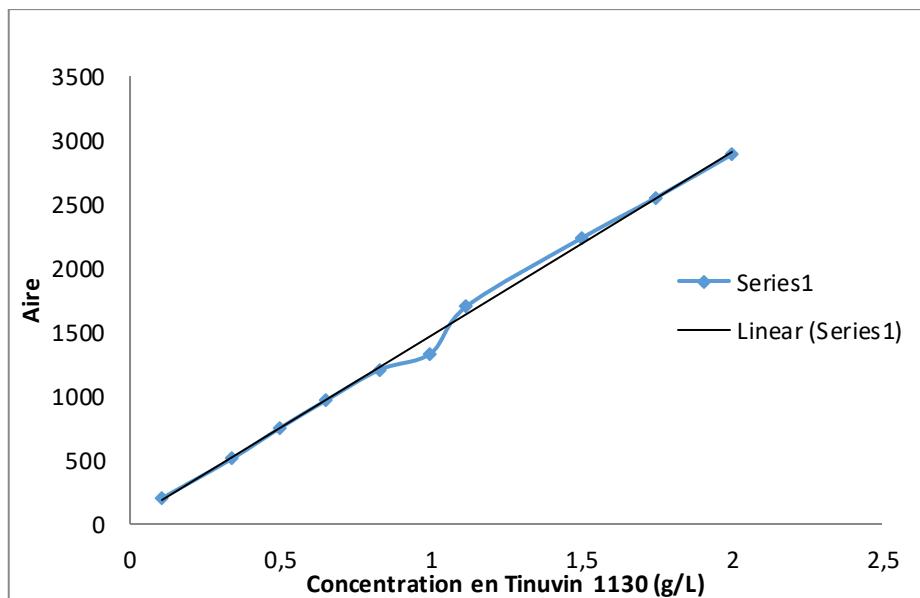


Figure 3.4: Courbe étalon de l'aire du pic en fonction de la concentration en Tinuvin 1130 dans du dichlorométhane

L'expérience n'a pas pu apporter de résultats concluants sur la cinétique de diffusion des absorbeurs d'UV. Plusieurs hypothèses sont possibles : soit aucune diffusion ne se fait hors des microsphères ou la quantité est trop faible pour être détectée. Des tentatives de concentration de la solution obtenue ont été réalisées sans succès. Le temps d'analyse est probablement trop court pour permettre une diffusion conséquente. Cependant lorsque l'expérience est conduite sur des temps plus longs, la membrane de la dialyse finit par être dissoute par le dichlorométhane. D'autres expériences de diffusion dans les finis

secs seront poursuivies et décrites au Chapitre 4. L'imagerie en spectroscopie Raman permet aussi de visualiser la distribution des principes actifs au Chapitre 6.

3.3 Détermination des conditions pour la coprécipitation de support de CaCO_3

La réalisation de microsphères de CaCO_3 implique la coprécipitation de Na_2CO_3 et de CaCl_2 en présence de l'actif à encapsuler dans l'eau (Hua *et al.*, 2006). Le problème de solubilité des UVA et HALS dans l'eau nécessite l'introduction d'un solvant dans le mélange initial. La réalisation d'un diagramme ternaire permet de trouver la zone de solubilité de tous les composants. Trois solvants ont été testés pour trouver celui qui assure une solubilité des composés pour la plus petite quantité de solvant ajoutée. On détermine le point trouble pour le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol. Le meilleur solvant est un compromis entre une bonne solvatation des composés actifs et une courte chaîne carbonée pour être suffisamment soluble dans l'eau. L'eau est ajoutée progressivement au mélange jusqu'à la concentration critique où la solution se trouble. Le 2-propanol est le solvant qui solubilise le composé actif et nécessite le moins d'ajout possible.

Le mélange initial retenu est le suivant (Figure 3.5) :

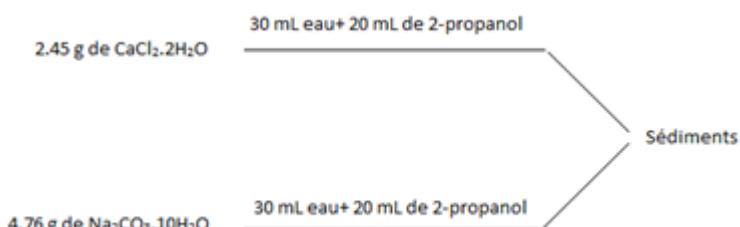


Figure 3.5: Schéma de la coprécipitation et des quantités de réactifs utilisés

3.4 Détermination du potentiel zéta des microsphères

Une fois la synthèse des supports en CaCO_3 , une couche de polymère chargé positivement PDADMAC puis de polymère chargé négativement PAZO sont déposées successivement sur la surface de CaCO_3 . Ce dépôt se fait par attraction électrostatique. Les détails de la synthèse de dépôt couche par couche sont expliqués au Chapitre 5.

Avant de procéder à l'incorporation des microsphères dans une formulation de finition claire, il est nécessaire de vérifier si le dépôt des différentes couches s'est correctement réalisé. Une mesure du potentiel zéta permet de s'assurer des charges sur la surface extérieure des microsphères. Toute particule en contact de l'eau acquiert une couche électrique double grâce au nuage d'ions qui l'entoure. La

première couche dense consiste en une couche d'ions adhérents. La deuxième présente des ions non liés dit diffus. Le plan de cisaillement délimite ces deux couches. Le potentiel zêta représente la charge d'une particule au niveau du plan de cisaillement (Figure 3.6).

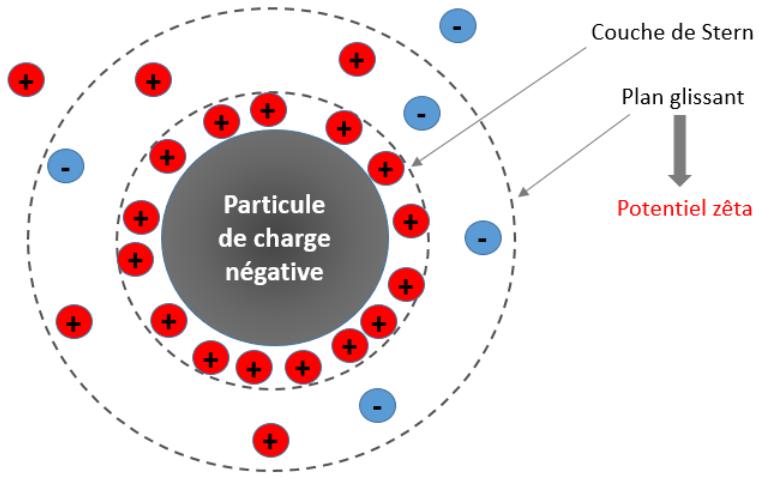


Figure 3.6: Représentation schématique du potentiel zêta. Adapté de (Ghosh, 2006)

Des mesures du potentiel zêta ont été effectuées par un Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK). Le potentiel zêta du support de CaCO_3 seul, de la couche de PDADMAC et de la couche de PAZO ont été mesurés dans une solution de NaCl à 0.15 M. La mobilité des particules est déterminée à partir du champ électrique appliqué, connu, ainsi que de la vitesse des particules mesurée. Le potentiel zêta est calculé à partir de la mobilité en utilisant un modèle.

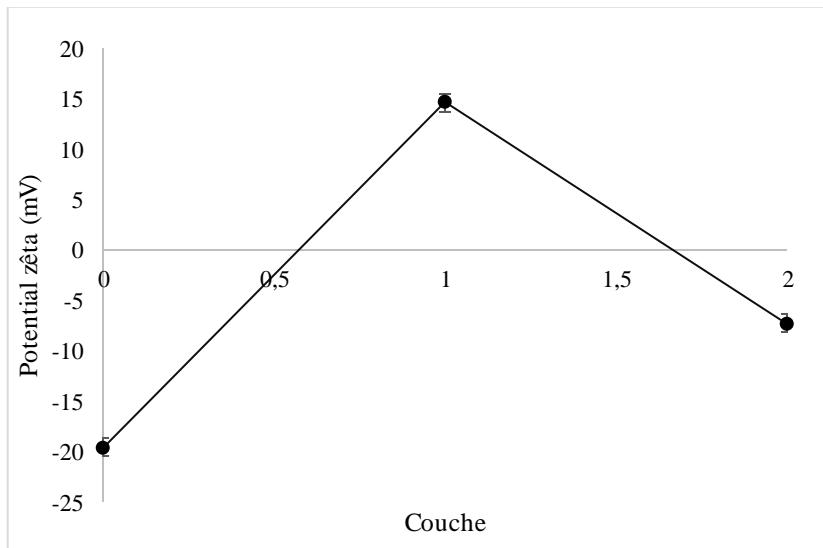


Figure 3.7: Potentiel zêta des différentes couches. Microsphères de CaCO_3 avec une couche 1 de PDADMAC et une couche 2 de PAZO

La Figure 3.7 montre une charge négative sur le support de CaCO_3 avant le premier dépôt. Cette charge négative autour des supports permet le premier dépôt du PDADMAC chargé positivement. A la

couche 1, le potentiel zéta est d'environ 15 mV. L'augmentation du potentiel permet de prouver le bon dépôt de la première couche de polymère. De même, pour la couche 2, le potentiel zéta est négatif. Cette baisse de potentiel provient du dépôt du polymère négatif PAZO. Le PAZO est le polymère qui produit l'effet de réponse aux UV, il est donc important de s'assurer de son dépôt.

3.5 Evaluation du comportement mécanique

Pour évaluer la durabilité et les propriétés mécaniques du film sec après vieillissement artificiel, la T_g est un bon indicateur. Les films secs ont été analysés en température au moyen d'une DSC Perkin Elmer Pyris series DSC 8000 (USA). Le programme utilisé permet de mesurer la chaleur emmagasinée dans le matériau. Le programme utilisé comporte deux étapes. La première est une étape de 2 min de stabilisation à -40°C . La deuxième est une rampe de chauffage de -40°C à 60°C avec une augmentation de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour déterminer les changements thermiques dans un matériau et notamment le T_g (Vlad-Cristea, 2011). La chaleur stockée dans les matériaux génère des mouvements vibrationnels et translationnels. Cette chaleur est emmagasinée de manière réversible. La capacité calorifique (C_p en J/K) peut être définie par la quantité d'énergie requise pour augmenter la température du matériau d'un degré Kelvin: $C_p = Q/\Delta T$ avec Q (en Joules) la quantité de chaleur requise pour atteindre l'écart de température ΔT (en K) (Van Assche *et al.*, 1997).

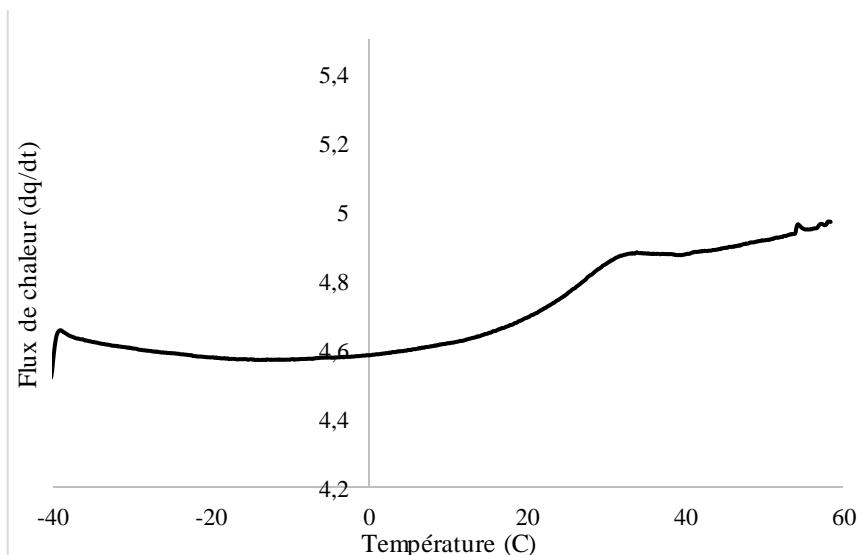


Figure 3.9: Thermogramme de la résine seule sans protecteur UV

La Figure 3.9 montre le thermogramme du film sec témoin. L'augmentation du flux de chaleur entre 20 et 30°C traduit la présence de la température de transition vitreuse (Tg). La Tg existe uniquement pour les polymères amorphes ou semi-cristallins. La Tg d'un polymère correspond à l'ensemble de température où on observe un changement de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Les chaînes des polymères gagnent en mobilité et peuvent ainsi glisser les unes contre les autres. Cela peut se traduire par une augmentation du volume libre. Dans l'état vitreux, peu de mouvement moléculaire a lieu. La Tg peut varier suivant les caractéristiques des chaînes polymères comme la ramifications, le degré de polymérisation ou la masse moléculaire (Menard, 2008 ; Vlad-Cristea, 2011 ; Menczel et Prime, 2014).

Tableau 3.1: Température de transition vitreuse avant et après vieillissement artificiel

Echantillon	t=0	t=2000 h
Témoin	37 ± 0	36 ± 1.4
Non encapsulé	29 ± 1.0	34 ± 1.7
Encapsulé à 1 wt %	37 ± 2.1	36 ± 1.0
Encapsulé à 2 wt %	36 ± 1.0	33 ± 1.2
Encapsulé à 3 wt %	34 ± 2.1	34 ± 1.3
Encapsulé à 2 wt % +HALS	34 ± 3.4	32 ± 0.7
Encapsulé à 2 wt % + ZnO	39 ± 1.3	35 ± 2.2
Encapsulé à 2 wt % + HALS + ZnO	34 ± 2.5	33 ± 2.3

L'erreur relative est plutôt élevée et l'écart des Tg entre l'état initial et l'état après vieillissement artificiel n'est pas significative (Tableau 3.1). Cette analyse ne permet pas de conclure quant à l'efficacité de la protection des finis. Pour améliorer l'étude des propriétés mécaniques, la DMA (analyse mécanique dynamique) sera utilisée dans le Chapitre 6.

3.6 Comparaison des deux systèmes grâce au vieillissement naturel

Au cours de cette étude, plusieurs tests de vieillissement artificiel ont été réalisés. Ces expositions en chambre de vieillissement permettent de tester la durabilité des différentes formulations. Le vieillissement accéléré peut être réalisé selon deux voies. La première est la voie naturelle accélérée. La différence avec le vieillissement naturel est la concentration de lumière, de chaleur, et d'humidité est augmentée. La deuxième voie est le vieillissement accéléré en laboratoire. Il est réalisé par le biais d'appareils reproduisant une lumière artificielle et des cycles de chaleur et d'humidité (Baukh *et al.*, 2013).

Chaque système d'exposition à une source artificielle possède une énergie et un spectre lumineux qui lui est propre. Différentes combinaison de sources de lumière et de filtres peuvent être utilisées (Atlas Material Testing Technology, 2006). Le vieillissement artificiel est utilisé pour tester la durabilité de matériaux sur une plus petite échelle de temps que le vieillissement naturel (Baukh *et al.*, 2013).

Dans cette étude, deux types d'appareils de vieillissement artificiels ont été utilisés. L'Atlas Ci3000+ Weather-Ometer (Atlas Electric Devices Company, USA) et le QUV de Q-Lab (USA). Le Weather-Ometer permet, grâce à la lampe à xénon de 4500 W, de simuler le spectre UV-visible de la lumière naturelle (Figure 3.10). La norme ASTM G155 *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials* a été choisie. Le cycle 1 se déroule sous deux étapes : la première consiste à une exposition des échantillons à 63°C avec 50 % d'humidité et une énergie de 0.35 W/m² pour 102 minutes. La deuxième étape se passe à 63°C, sans humidité et une énergie de 0.35 W/m² pour 18 minutes.

La deuxième série de tests a été réalisé dans le QUV. La norme ASTM G154-2012 *Standard Practice for operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for exposure of non-metallic Materials*. Le cycle 1 est sélectionné. La première étape correspond à une température de 60°C et une énergie de 0.89 W/m² pour 8 h. Ensuite l'étape de condensation commence à 50°C pour 4 h.



Figure 3.10: Photo d'une chambre de vieillissement accéléré (Atlas Material Testing Technology, 2006)

Le vieillissement naturel des différentes formulations est réalisé sur le site extérieur à l'Université Laval. Cette exposition permet d'évaluer la dégradation des produits et leur durabilité dans une exposition naturelle. Cette analyse complète les résultats obtenus dans le cadre des vieillissements accélérés. Les échantillons sont fixés sur un présentoir orienté sud et incliné à 45°. L'esthétique des formulations contenant des microsphères de CaCO₃ recouvertes de polyélectrolytes diffère du point de vue de la couleur (Figure 3.11). Au bout de 9 mois d'exposition naturelle, l'esthétique des formulations est toujours de bonne qualité. Le bois utilisé est de l'épinette blanche sans préférence d'orientation de coupe ou et avec un mélange de bois d'aubier et de duramen. Le seul traitement de surface effectué est un sablage au P120. Le bois brut est le seul échantillon à vieillir prématurément et à changer de couleur de

manière visible. Le suivi de la couleur des échantillons permet d'évaluer plus précisément la photodégradation.

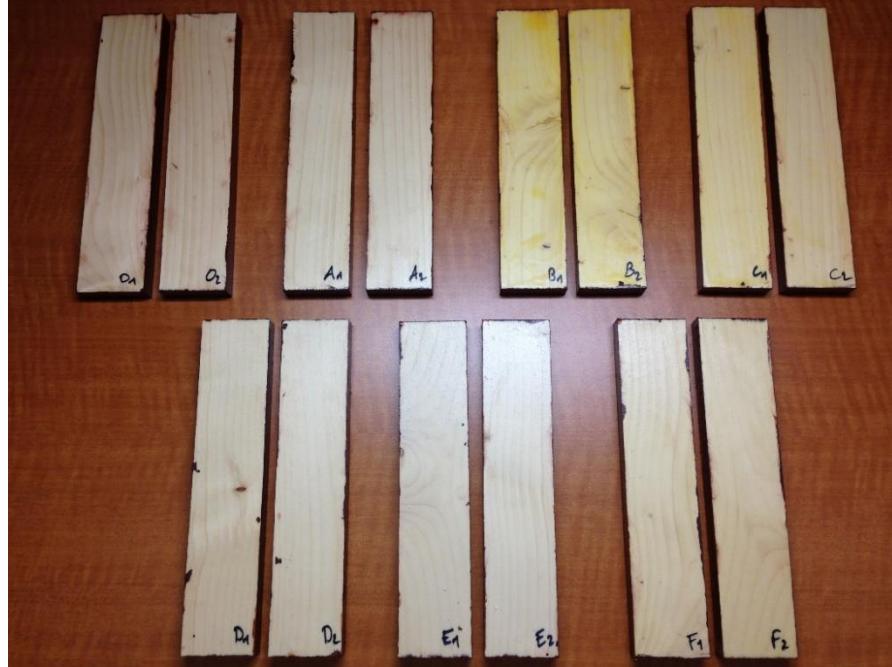


Figure 3.11: Photos des échantillons d'épinette blanche (coupes longitudinales radiales et longitudinales transversales) avec les différentes formulations avant exposition naturelle

La couleur est mesurée avec un spectrophotomètre. L'espace de couleur peut être représenté selon le système CIELab. Il permet d'évaluer les différences de couleur. La valeur L^* correspond à la luminosité, la plus haute valeur de L^* correspond au blanc et une valeur basse au noir. Les valeurs positives de a^* correspondent à la couleur rouge. Les valeurs négatives au vert. Pour la coordonnée chromatique b^* , les valeurs positives sont reliées à la couleur jaune et les négatives au bleu (Beltrami *et al.*, 2014). Un colorimètre Byk-Gardner a été utilisé pour mesurer les valeurs L^* , a^* , b^* caractéristiques du modèle des couleurs CIE Lab (Figure 3.12).

Pour améliorer l'analyse de la perception de la couleur, ΔE peut être calculé à partir des moyennes de ΔL^* , Δa^* et Δb^* , grâce à la formule :

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

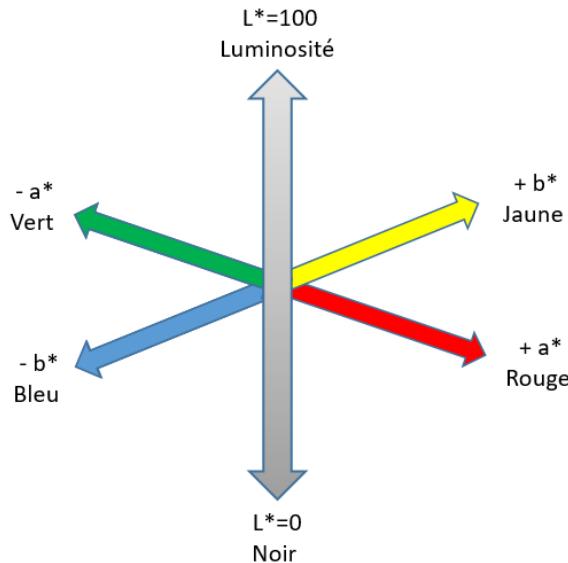


Figure 3.12: Coordonnées chromatiques du système CIE Lab. Adapté de (Adobe Systems Incorporated, 2000)

La colorimétrie permet de suivre la formation de produits photooxydés. L'analyse colorimétrique et esthétique a été faite à $t=0$, $t=6$ mois et $t=9$ mois.

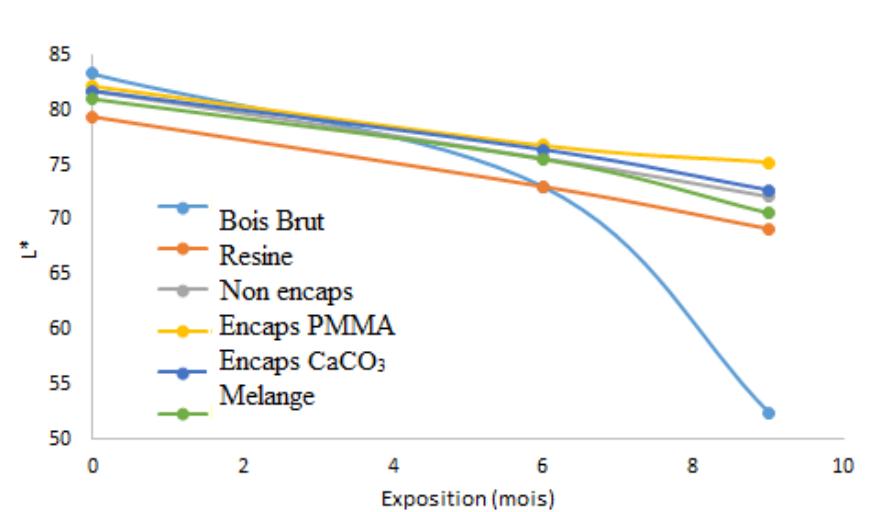


Figure 3.13: Évolution de la composante L* au cours des 9 mois d'exposition naturelle

Le bois sans aucune protection est le plus rapidement dégradé. Au bout de 9 mois d'exposition naturelle, la luminosité des différentes formulations est proche. De plus, la pente des courbes des différents échantillons est comparable (Figure 3.13). Pour l'évolution vers la couleur rouge, la pente des différentes formulations démontre une évolution plus ou moins rapide (Figure 3.14). Les échantillons avec des composés non-encapsulés, encapsulés de CaCO₃, et la formulation de mélange d'encapsulés de PMMA et CaCO₃ se stabilisent au bout de 8 mois. La couleur des autres formulations continuent d'évoluer après 9 mois.

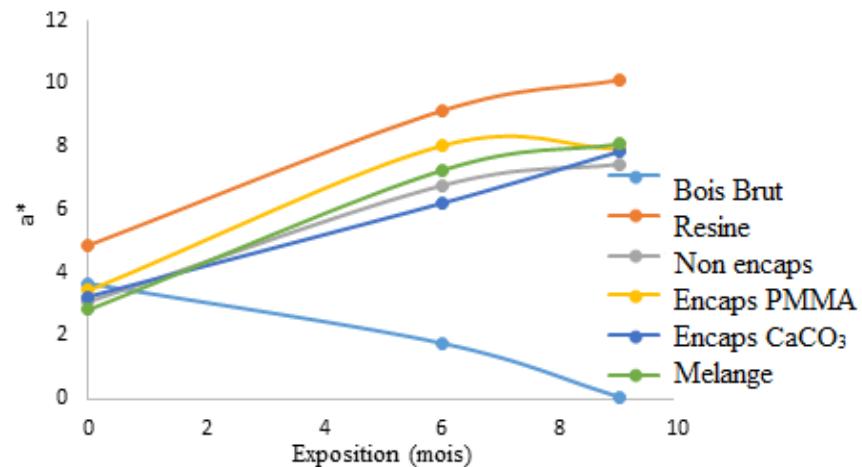


Figure 3.14: Évolution de la composante a^* au cours des 9 mois d'exposition naturelle

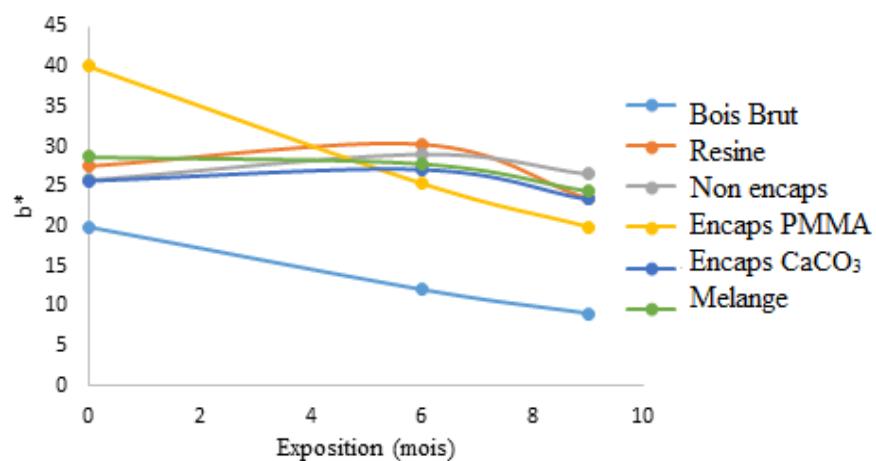


Figure 3.15 : Évolution de la composante b^* au cours des 9 mois d'exposition naturelle

Pour la composante b^* , les formulations ont des comportements similaires et évoluent lentement vers la couleur jaune. Le bois brut évolue plus rapidement que les autres formulations et évolue vers le bleu et non le jaune, ce qui s'explique par l'absence de protection et le développement de produits photooxydés. La couleur du bois brut fonce (Figure 3.15). L'autre formulation avec une diminution du jaunissement est celle avec des composés encapsulés avec du CaCO_3 . La couleur jaune de cette formulation est plus importante que les autres dès le début. La diminution de l'intensité de la couleur jaune est due à l'action des polymères sensibles aux UV. Cette hypothèse est vérifiée dans le Chapitre 5 après un vieillissement artificiel accéléré.

Ces tests permettent de voir le comportement des différentes formulations créées en conditions réelles. Le vieillissement naturel, dans le temps étudié ne permet pas de visualiser des différences esthétiques sur les finitions. Malheureusement les résultats obtenus ne permettent pas de conclure quant à l'efficacité des formulations. L'utilisation de vieillissement artificiel accéléré permet d'obtenir des analyses et

résultats plus rapidement (Chapitres 4, 5 et 6). Une comparaison des formulations est réalisée au Chapitre 6.

Les travaux préliminaires et complémentaires décrits ci-dessus ont permis d'établir les protocoles et expérimentations qui ont contribués aux articles scientifiques suivants.

Chapitre 4: Synthesis and incorporation of poly(methyl methacrylate) microspheres with UV stabilizers in wood clear coating binder

4.1 Résumé

La durabilité des finitions claires est un défi majeur de l'industrie des peintures et revêtements. Ce défi est partiellement résolu avec l'addition d'absorbeurs UV (UVA) dans la formulation du fini. Les UVA peuvent absorber les radiations UV et les convertir en chaleur. Les UVA de type organiques sont sujets à la photodégradation et peuvent migrer dans la résine de la formulation. Dans cette étude, des UVA commerciaux ont été encapsulés dans des microsphères de polyméthacrylate de méthyle en utilisant la méthode de séparation de phase. Les microsphères ont été incorporées dans une résine acrylique de finition claire. La finition a ensuite été appliquée sur des panneaux de bois et placés dans une chambre UV artificielle. L'efficacité des finitions après vieillissement artificiel, a été suivie par le biais de la colorimétrie, de la spectroscopie FTIR et de la microscopie électronique à transmission. Les propriétés chimiques et physiques ont été évaluées avec ces caractérisations. Cette étude présente une comparaison entre l'efficacité des composés actifs libres et encapsulés. Les composés étudiés sont les composés commerciaux Tinuvin 1130 et 292. Les résultats ont montré que l'efficacité est légèrement améliorée lorsque les composés sont encapsulés.

4.2 Abstract

The durability of clear coatings is an important problem in the coatings industry. This problem can be partly solved with the addition of UV absorbers (UVA) in the coating formulation. UVA can absorb part of the UV radiation and convert it into harmless heat. Organic UVA are prone to photodegradation and can migrate in the binder of a coating formulation. In this study, commercial UVA have been encapsulated in poly(methyl methacrylate) microspheres using the internal phase separation method. Microspheres have been incorporated into a clear acrylic binder. The acrylic coating was then applied on wood panels and was placed into an artificial UV chamber. Coatings efficiency after ageing as well as chemical and physical properties were monitored using a colorimeter, FTIR spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. This study presents a comparison between the efficiency of free and encapsulated Tinuvin 1130 and 292 commercial absorbers. Results have shown that the coating efficiency is slightly improved when using the encapsulated products.

4.3 Introduction

Wood, while in service in outdoor environment, is subjected to degradation from the environment, including ultraviolet (UV) radiation. UV can initiate chemical reactions in synthetic and natural materials (Evans, 2008 ; Pickett, 1997; Feist, 2007). UV radiations have sufficient energy to initiate photochemical reactions in wood components such as lignin and carbohydrates (Saha *et al.*, 2010). Lignin degradation leads to discoloration and change in chemical and physical properties. UV rays are the main cause for the color and gloss loss, yellowing and cracking of the coating. The wood color change is the first sign of chemical modification (Nikolic *et al.*, 2015 ; Evans, 2008 ; Feist, 2007).

The demand for clear coatings is currently expanding. Unfortunately clear coatings are more sensitive to UV light than opaque ones. Their transparency leads to the photodegradation of the wood underneath (Williams, 2005 ; Evans, 2008 ; Feist, 2007). While several approaches were developed to counter this problem, up to now there is still no industrial coating system which can maintain the efficiency of clear coat and wood system for more than five years (Aloui, 2006).

One of the solutions to limit wood degradation is the addition of UV blockers to screen UV rays responsible of wood degradation. UV absorbers can be either organic or inorganic. Inorganic UVA are various metal oxides. While they are efficient to protect wood against photodegradation, they induce color to the wood (Nikolic *et al.*, 2015). Organic UVA are molecules with conjugated π electrons systems that are able to absorb UV radiations (Fajzulin *et al.*, 2015). Those commonly used are benzophenones alone or in combination with HALS (hindered amine light stabilizers) which show synergistic photoprotection. The energy is absorbed by the UVA by the mean of a strong intramolecular hydrogen bond between an O-H or N-H group and an oxygen or nitrogen 4 or 5 atoms away. This allows the energy to be dissipated into harmless heat (Pickett, 2001). Studies suggest that the photolysis of benzotriazole type UVA is driven by clear coat photooxidation chemistry. Radicals formed by the photodegradation of the coating react with UVA and thus offer a limited protection of the coating (Fajzulin *et al.*, 2015 ; Gerlock *et al.*, 1995).

The main objective of this research is to increase the clear coating durability. The general idea is to protect UVA from degradation by encapsulating them inside a polymer shell. Encapsulation have been used in coatings before as a new technology to render water-insoluble light stabilizers (UVA or HALS) compatible with waterborne paint system (Schaller *et al.*, 2011). The authors presented a method for the encapsulation of both hydrophilic inorganic (represented by zirconia and alumina coated titanium dioxide) and hydrophobic organic (represented by phthalocyanine blue) pigments with poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) (Nguyen *et al.*, 2008 ; McKenna *et al.*, 2014).

In this study, encapsulation of organic UVA in microspheres is used for UV protection and controlled release. The most common function of encapsulation is to extend or sustain the release (Trojer *et al.*,

2013). UVA were encapsulated and added to clear coat binder. Tests were performed to prove the efficiency of the encapsulation technique described.

4.4 Materials and Methods

4.4.1 Materials

All the products were used without any further treatment. Poly (methyl methacrylate) (PMMA 15 000 g/mol), polyvinyl alcohol (PVA 89 000-98 000 g/mol), dichloromethane, and sorbitane monooleate (Span 80) were obtained from Sigma Aldrich. UV stabilizers Tinuvin 1130 (benzotriazole family compounds) and Tinuvin 292 (Mix of 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl sebacate compounds) and acrylic binder (Acronal 4110) were obtained from BASF (Laval, Canada). The commercial UVA in this study is hydroxyphenylbenzotriazole type (Figure 4.1). Deionized water was used throughout this study.

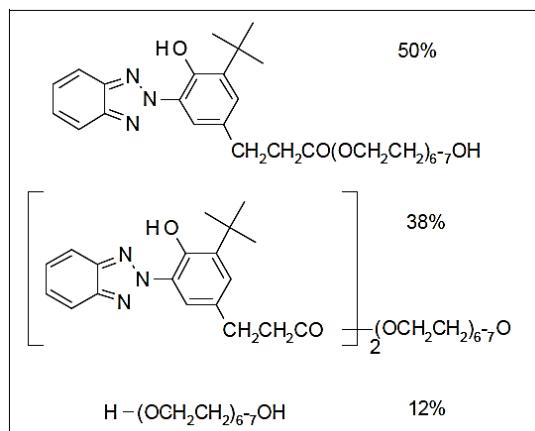


Figure 4.1: Chemical composition of Tinuvin 1130

4.4.2 Synthesis of PMMA microspheres with Tinuvin 1130 and Tinuvin 292

The formation of PMMA microspheres was obtained by the internal phase separation method. The synthesis was inspired by Loxley and Vincent method (Loxley et Vincent, 1998). This process, presented in Figure 4.2, is based on solvent evaporation from the internal phase of the emulsion. The evaporation causes polymer precipitation which then forms the shell of the capsules. The process has been slightly modified to obtain microspheres instead of microcapsules. Microspheres do not present a liquid core but a uniform polymer matrix. Using microspheres may be more efficient because of the UVA repartition inside the polymer matrix. The first step of the encapsulation process is the emulsification of the oil and water phases (Figure 4.3). The water phase is composed of water and two emulsifiers. PVA (50 wt %) and Tween 80 (50 wt %) are both used as emulsifiers. PVA and Tween 80 are non-ionic emulsifiers. Droplets agglomeration is attributed to Ostwald ripening. A mixed surfactant

system allows a lower interfacial tension than that of a single surfactant. The Ostwald ripening rate is proportional to the interfacial tension. A reduction in interfacial tension causes a reduction of ripening. A more stable emulsion system is then created (Rao et McClements, 2010).

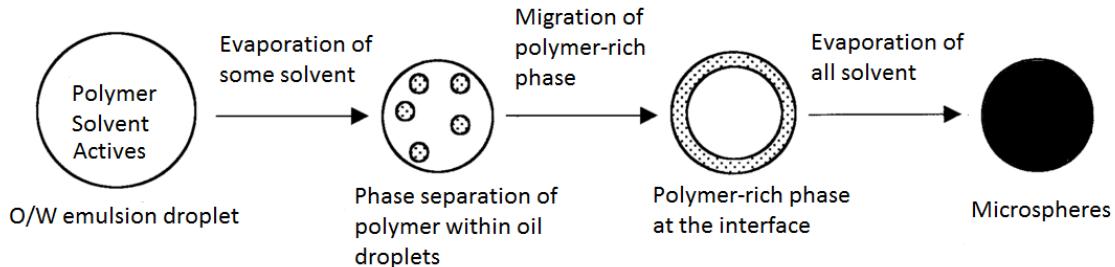


Figure 4.2: Steps of encapsulation process (Loxley et Vincent, 1998)

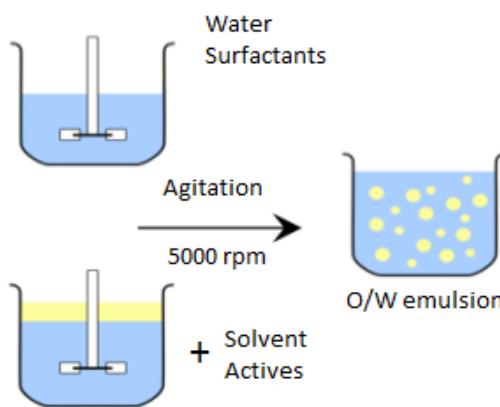


Figure 4.3: Scheme of making of an o/w emulsion

The following method described the preparation of spheres with embedded commercial Tinuvin 1130 (UVA) or 292 (HALS). PMMA (0.1 g) was dissolved in dichloromethane (4 g). The relative amounts of each ingredient were chosen so that the system was in the one-phase region of the ternary phase diagram and completely dissolved. An equal mass of aqueous surfactant solution (0.05 g of PVA and 0.05 g of Tween 80) was charged to a 200-ml jacketed glass vessel. The aqueous phase was stirred at 5000 rpm with an Ultra Turrax T 25 (Ika, Germany). The oil phase was added over 60s to form an oil-in-water emulsion. Agitation was maintained at this rate for 1 h. The oil phase contains the PMMA polymer (0.1 g), the polymer solvent (dichloromethane) and the active commercial components (Tinuvin 1130 or Tinuvin 292). The emulsion was then magnetically stirred in a beaker at room temperature until complete dichloromethane evaporation. The final solution is composed of PMMA microspheres with the UVA. Microspheres obtained are in suspension in water.

4.4.3 Characterization Techniques

Optical microscopy and Transmission Electron Microscopy (TEM) were performed on microspheres water solution after dichloromethane evaporation to investigate the shape of microspheres. The observation were performed using respectively an optical microscope Nikon Eclipse E600 (Japan) and an electron microscope JOEL 1230 (JEM Ltd, Japan) at an acceleration voltage of 80 kV. Microspheres solutions were directly dropped on nickel microscope grids coated with carbon and Formvar.

Dynamic light scattering on two different concentrations (0.2 g/L and 0.5 g/L) of the microspheres solution was done using Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK). The measured angle used is 173°.

4.4.4 Introduction in a commercial binder

The aqueous solution was kept under magnetic stirring over a few days at room temperature. Once all the water was evaporated, the obtained product was powder like. The powder is pre-dispersed in water before addition to the Acronal 4110 acrylic binder. Percentages of UVA added to the binder are detailed in Table 4.1. The solution was mixed with the acrylic binder with a high speed disperser Dispermat LC 30 at 1000 rpm for 1 h. Several formulations (Table 4.1) were tested on wood panels. The control sample contains only the acrylic binder without any protective absorber. One formulation contains free UVA. All other formulations contain encapsulated materials. The 2 wt % non-encapsulated UVA formulation is used to compare the efficiency of free absorbers to the encapsulated ones.

UVA and HALS are often added together to improve their performance. Tinuvin 1130 (UVA) and Tinuvin 292 (HALS) are known to have a synergistic effect (Shenoy et Marathe, 2007), (Schaller *et al.*, 2008). Some formulations were prepared with the association of Tinuvin 1130 and 292.

For an optimal protection, BASF guidelines advice use of 1 to 3 wt % of UVA (Tinuvin 1130) and 0.5 to 2 wt % of HALS (Tinuvin 292), which explains the UVA concentration selected. Concentrations are based on weight percent binder solids. The weight percentage is calculated from the original Tinuvin 1130 concentration in the emulsion. All formulations were prepared in triplicates.

Table 4.1: Formulations compositions in the commercial binder

Sample	UVA wt %	HALS wt %
Control	-	-
Non encapsulated (2 wt %)	2	-
Encapsulated (1 wt %)	1	-
Encapsulated (2 wt %)	2	-
Encapsulated (3 wt %)	3	-
Encapsulated UVA (+ Encapsulated HALS)	2	2

4.4.5 Accelerated ageing tests

QUV accelerated weathering tester from Q-Lab (USA) was used for artificial accelerated tests. Samples were exposed to 2000 h of ageing. The water contribution is taken into account by a condensation system. The use of water sprays allows simulating erosion and leaching that occur in natural exposure. White spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss) wood were obtained from Maibec (Saint-Pamphile, Canada) and were cut into 75 mm x 50 mm x 4 mm boards and sanded with P150 sand paper after being stored in conditioning room at 8 % HR and 22°C until constant mass. Panels were placed into an accelerated ageing tester QUV following the ASTM G154-2012 Standard test method *Standard Practice for operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for exposure of non-metallic Materials*. Cycle 1 was selected: the first step is a temperature of 60°C and energy 0.89 W/m² for 8 h. Then the condensation cycle starts at 50°C Black Panel Temperature for 4 h. An UV-A 340 lamp was used for the irradiation at 0.89 W/m²/nm to simulate the UV portion of the solar spectrum. Formulations were applied on wood panels with a roller-coater (BYK, Germany) at a speed of 50 mm/s. Two layers of 50 µm of each wet coating were deposited.

4.4.6 Colorimeter

The discoloration of the coating systems was measured with a colorimeter (BYK-Gardner Colorguide 45/0, Germany). Three measurements were taken for each sample and the average value was calculated and reported. Measurements were taken along the grain and perpendicular to the grain to reduce the effect of surface irregularities on color. CIELab color scale was used. Three coordinates (L*, a* and b*) were determined for each sample. The chromatic coordinates are L*, the lightness from black (0) to blank/white (100); a*, the color component from green (-60) to red (+60); and b*, the color component from blue (- 60) to yellow (+ 60). Each component's evolution was evaluated separately (Auclair *et al.*, 2011).

4.4.7 Film absorbance

Films absorbance spectra were measured with a spectrophotometer Cary 50 from Varian (USA). Small pieces of binder films from different formulations were detached from the support and taped in front of the detection cell. Thickness was also measured to compare separate spectra. The range analyzed was from 200 to 800 nm with a dual beam at 24000 nm/min scan rate.

4.4.8 FTIR

ATR FTIR spectroscopy was performed to study the degradation of the coatings. FTIR measurements were performed using Perkin Elmer (USA) Spectrum 400 in ATR (attenuated total reflectance) mode. 32 scans were realized on each sample after a background spectrum. Scans were performed on a 500-4000 cm⁻¹ wavelength range. These measurements give information about the chemical degradation. The surface of the coatings was analyzed and three spectra were recorded for each sample. As no peak is stable over different spectra, no normalization was realized.

4.4.9 Diffusion tests

To test the diffusion of the UVA out of the PMMA microspheres, three replicates of 8 wt % UVA in PMMA microspheres was inserted into the commercial binder Acronal 4110. Three samples were put into a fridge and three were placed into an oven at 110°C. Control (binder with no protection) were placed alongside the UVA samples respectively in the fridge and the oven for one week. After a week of treatment, the samples were placed in the QUV for 500 h of UV exposition only. The program was modified to get only UV exposition without any water spray. Color was followed during QUV exposition.

4.5 Results and discussion

4.5.1 DLS and Microscopy

Optical microscopy observation of microspheres solution after synthesis shows heterogeneous distribution of microsphere's size (Figure 4.4).

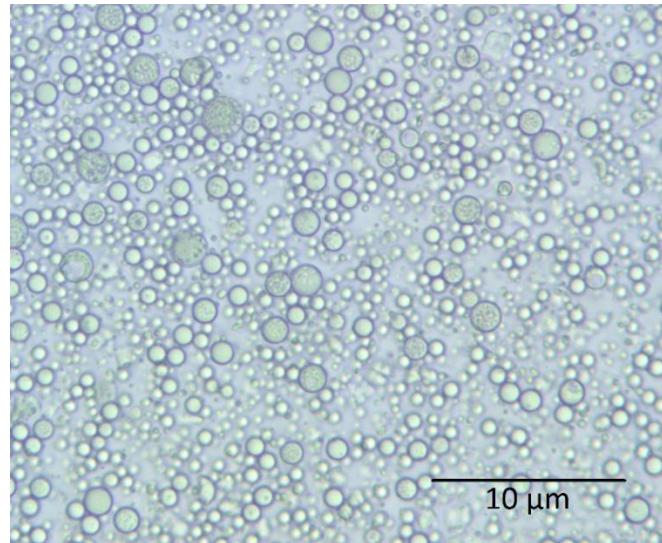


Figure 4.4: Optical microscopy observation of microspheres solution 400X

TEM experiments on microsphere redispersed water solution after dichloromethane evaporation reveal dark polygonal entities. The size of microspheres is approximately 1 μm or bigger. On the left image, microspheres aggregates can be seen (Figure 4.5).

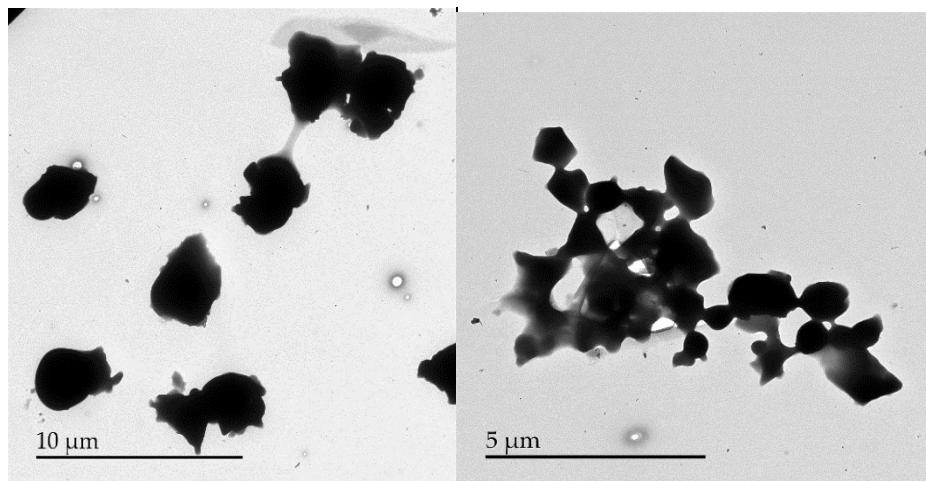


Figure 4.5: Observation of PMMA microspheres respectively with TEM X1000 and TEM X2000

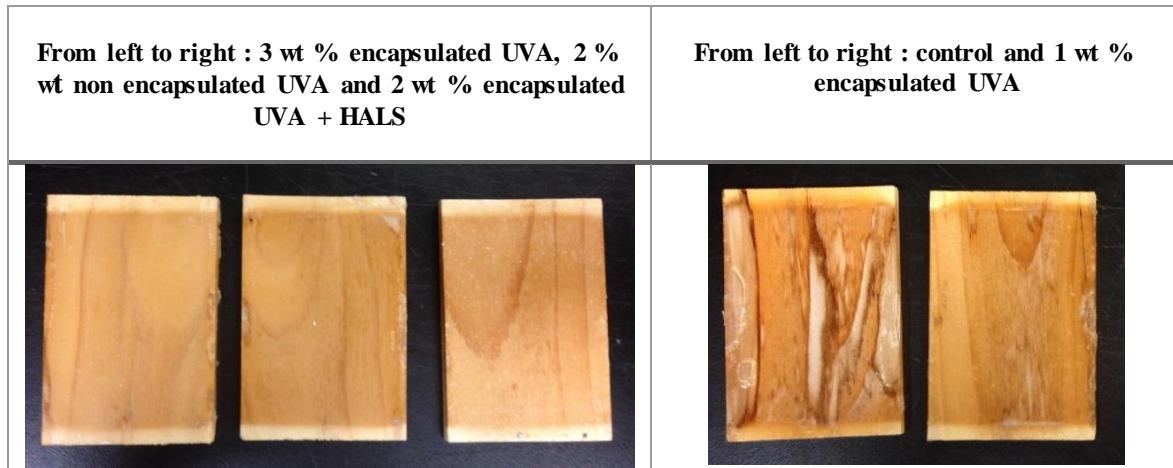
DLS analysis performed on microspheres water solutions after evaporation gives a broad particle size between 790 nm and 1180 nm. The analysis also confirms the presence of some large aggregates, explaining the instability of the particles.

4.5.2 Accelerated ageing tests results

The aesthetic of formulations was assessed throughout the artificial ageing experiments by a visual evaluation of the three replicates. After only 48 h of exposure in a QUV tester, some formulations as well as the control start to darken, which is a photoinduced discolouration starts to occur.

After 2000 h of ageing cycles, the visual evaluation allows first conclusions on binder efficiencies (Table 4.2). The only formulation with 2 wt % encapsulated UVA + HALS shows good resistance to UV irradiation and good general aspects. Formulation with 3 wt % encapsulated UVA shows a good color stability and almost no cracks after 2000 h of QUV exposure. By visual evaluation only, the best performing formulations are the one with 2 wt % encapsulated UVA + HALS, then the one with 2 wt % non-encapsulated UVA and with 3 wt % encapsulated UVA.

Table 4.2: Photos of binders on wood after 2000 h of QUV exposition



Following the color of coatings and wood allow obtaining information on aesthetic degradation of coatings. An efficient coating should ensure a stable color, the overall color variation should tend to zero (Auclair *et al.*, 2011). Color is measured as a function of exposure time. The entire test was carried for 2000 h. Wood color depends on UV protection efficiency. Changes in wood color reflect chemical degradation occurring during weathering (Nikolic *et al.*, 2015). This phenomenon is explained by the degradation of lignin and the formation of unsaturated aromatic compounds (Auclair *et al.*, 2011).

The most efficient protective coating should absorb all UV light spectrum, and thus no UV should reach the wood underneath. Wood discoloration is a sign of wood degradation and of a less performing coating. L^* shows an evolution towards black (Figure 4.6).

Some coatings like the one with 2 wt % encapsulated UVA + HALS show a slower evolution at the beginning of the exposition. Others like the formulation with 2 wt % encapsulated UVA show a quick darkening at the start of the exposure (50 h), then the color stabilizes.

For all color components, all formulations showed the most important color variation in the first 175 h of exposure; afterwards, smaller color variations were measured. This early phenomenon is caused by the visible radiation decomposing yellowing products into colorless compounds (Lemaire, 1996). This

effect is worst in accelerated testing at high light intensity and with short dark periods than in natural exposition (Pickett, 2004). Light sources emitting fluorescent UV-A tubes induce exaggerated unnatural photoyellowing (Haillant, 2011). Moreover this early color change has been shown not to cause significant functional and mechanical changes to the binder (Haillant, 2011 ; Lemaire, 1996). This has only an effect on aesthetic properties of the wood.

Formulations containing 2 wt % non-encapsulated UVA seem slightly more efficient than the formulation containing the same concentration of encapsulated UVA at the beginning of the accelerated exposure. One hypothesis relates on diffusion. 2 wt % encapsulated UVA seem to react more slowly at the start of the exposure because of the slow controlled release. Once the coating is applied and dried, active compounds are trapped into microspheres. Time is needed to allow active to diffuse into the dry coating film. The encapsulation in micro-sized containers allow a reduction of the release rate in the coating (Bergek *et al.*, 2014). The hypothesis of encapsulated compounds having a slower diffusion is relevant.

a^* parameter evolves to the red component (Figure 4.7). Formulations darken quickly then stabilize. Formulation with 3 wt % encapsulated UVA shows a lower color change over the 2000 h. This could be the result of better microspheres' distribution inside the binder.

b^* parameter evolves towards the yellow color (Figure 4.8). Same observations as the ones reported previously can be made about the color difference at the beginning of the exposure. The yellowing occurring after 500 h of UV exposure is due to the formation of photostable yellowing compounds resulting from the photooxidation of polymeric chains. UV radiation is indeed the first cause of polymer yellowing (Lemaire, 1996). This long-term photooxidation leads to scissions of polymeric chains. This has an effect on binder mechanical properties.

Formulations with 3 wt % encapsulated UVA and 2 wt % encapsulated UVA + HALS go through a smaller color evolution over the 2000 h of UV exposure than those without any HALS. Formulation with encapsulated HALS has a positive effect on UV protection. The synergetic effect described earlier is confirmed in this study. Adding encapsulated HALS in a binder formulation increases the UV protection efficiency.

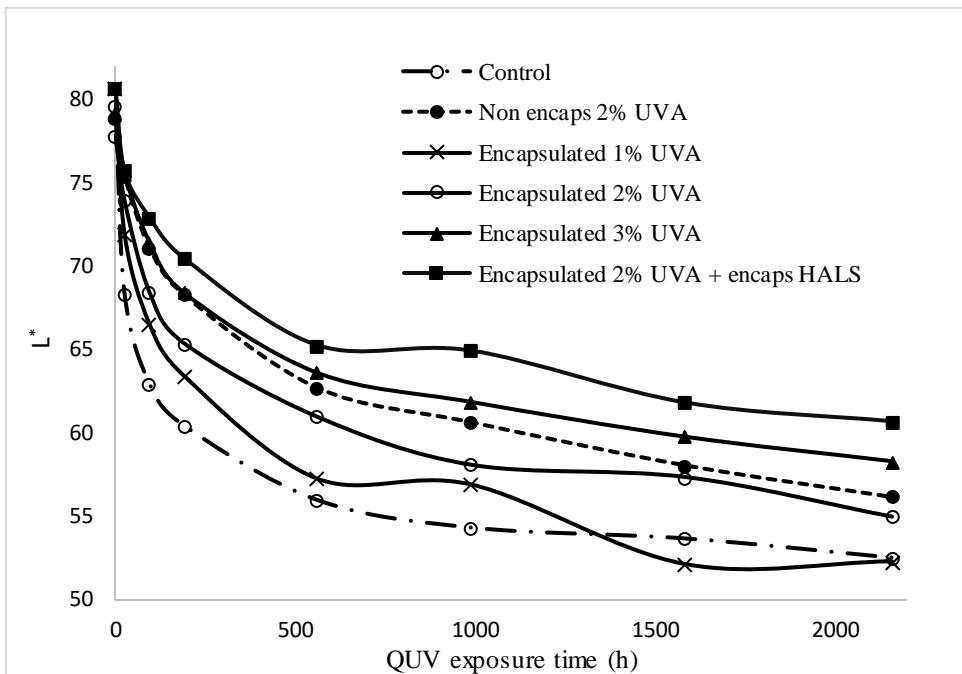


Figure 4.6: L* component evolution for several formulations with QUV exposure

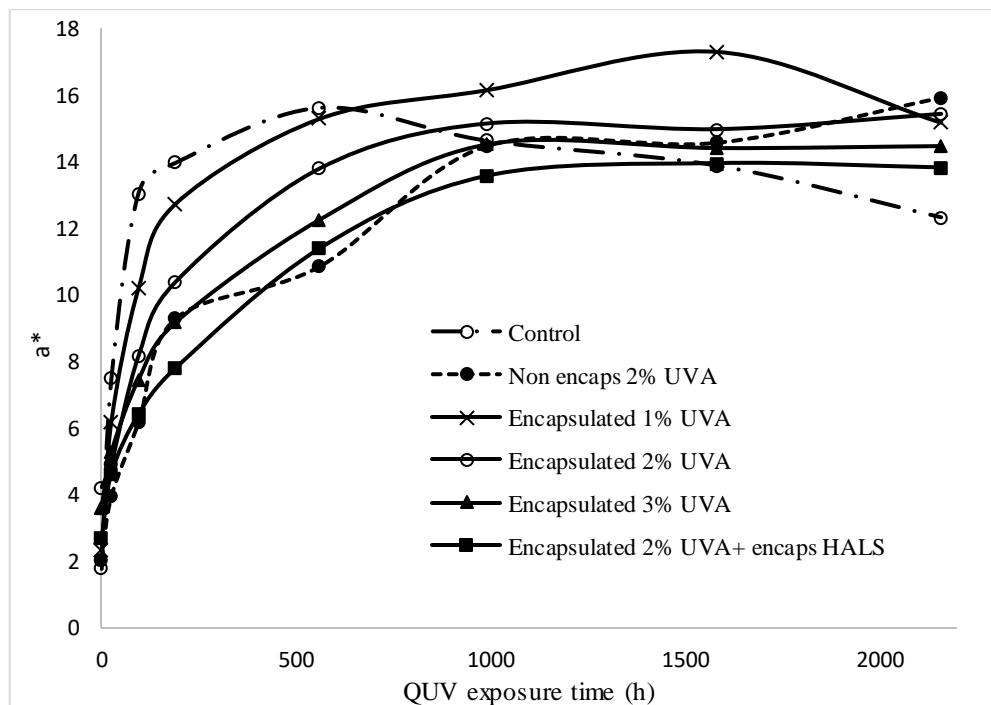


Figure 4.7: a* component evolution for several formulations with QUV exposure

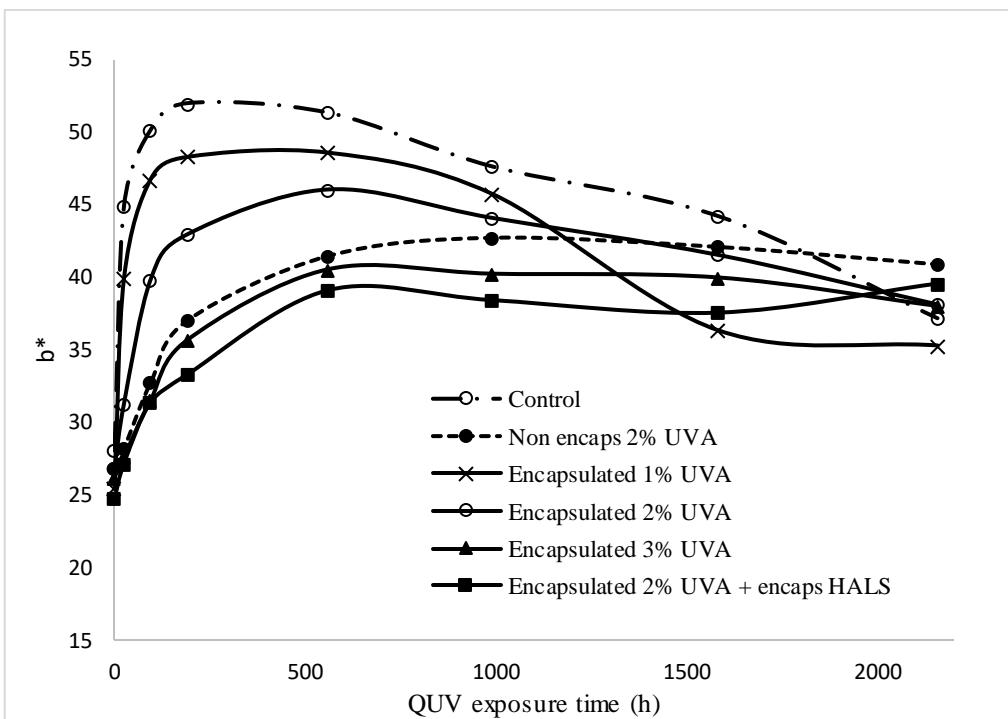


Figure 4.8: b^* component evolution for several formulations with QUV exposure

To evaluate and compare formulation's evolution, the absolute value of deviation between the initial ($t = 0$) and final ($t = 2000$ h) value is calculated for each sample and each parameter.

$$\text{Color Change (\%)} = \frac{|\text{Final Color} - \text{Initial Color}|}{\text{Initial Color}} \times 100$$

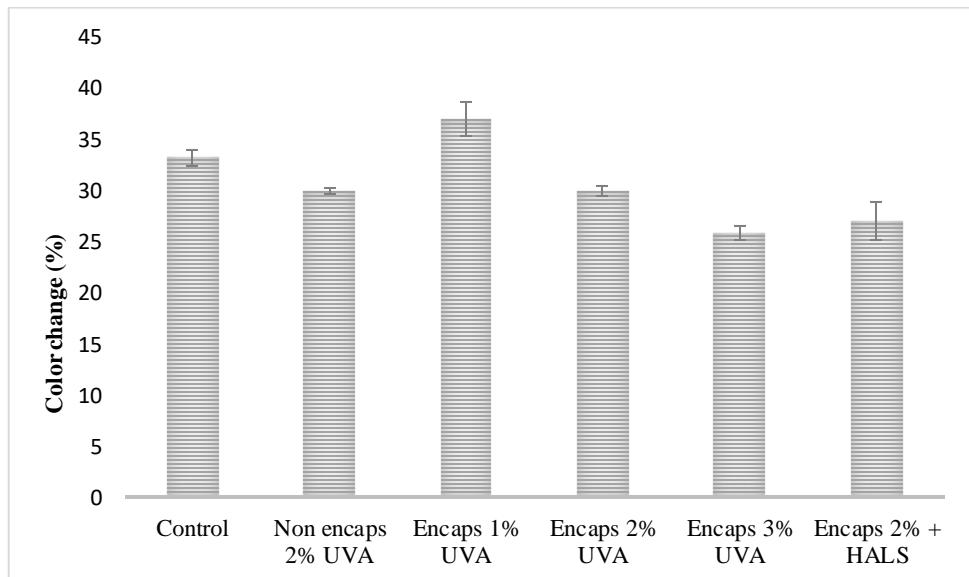


Figure 4.9: Color change of L^* component for the different formulations after QUV exposure

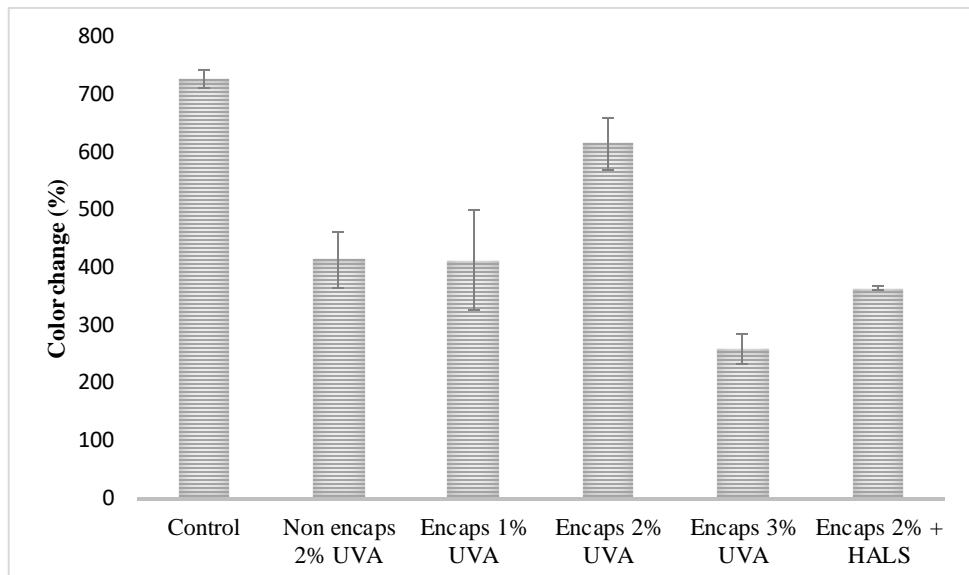


Figure 4.10: Color change of a^* component for the different formulations after QUV exposure

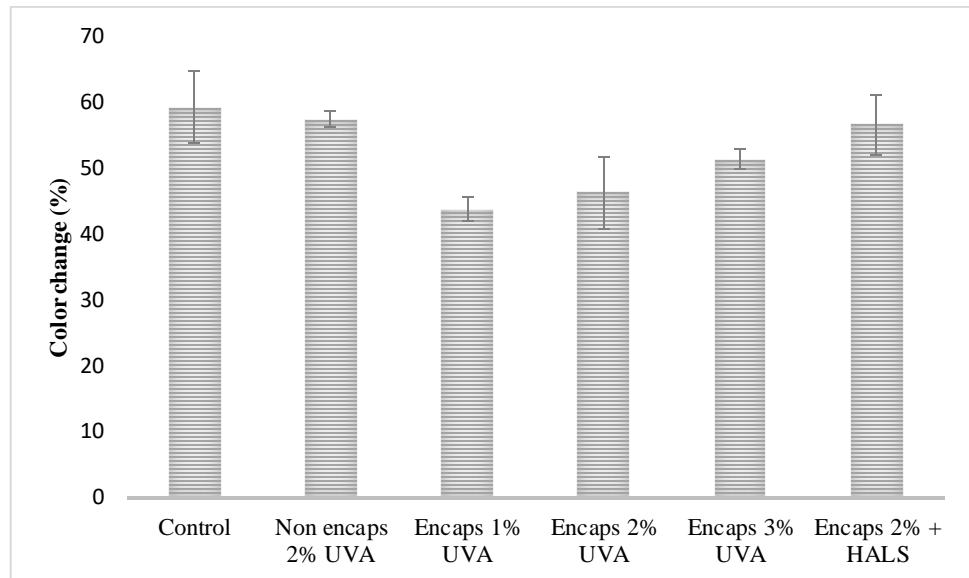


Figure 4.11: Color change of b^* component for the different formulations after QUV exposure

Bar charts represent the percentage of color component change over the artificial QUV exposure time (Figures 4.9, 4.10 and 4.11). The smaller the change is, the more stable the binder and the more effective is the protection. The formulation containing 2 wt % free UVA shows a smaller a^* change than the 2 wt % encapsulated UVA. That means that this formulation has a smaller evolution toward the color red. However concerning L^* and b^* , the 2 wt % encapsulated UVA performed slightly better, which means that the yellowing and darkening is minimized with the same concentration of UVA encapsulated.

Adding 3 wt % of encapsulated UVA or 2 wt % of encapsulated HALS to the binder formulation help to prevent the darkening and the red evolution of wood. However the yellowing seems to be more visible with high concentration of microspheres. Microspheres ageing is highlighted with the yellowing

evolution. Even with the yellowing effect due to microspheres, the yellowing is minimized compared to the formulation with free UVA.

4.5.3 Film absorbance

Absorbance spectra of the control before and after UV exposure were identical (Figure 4.12).

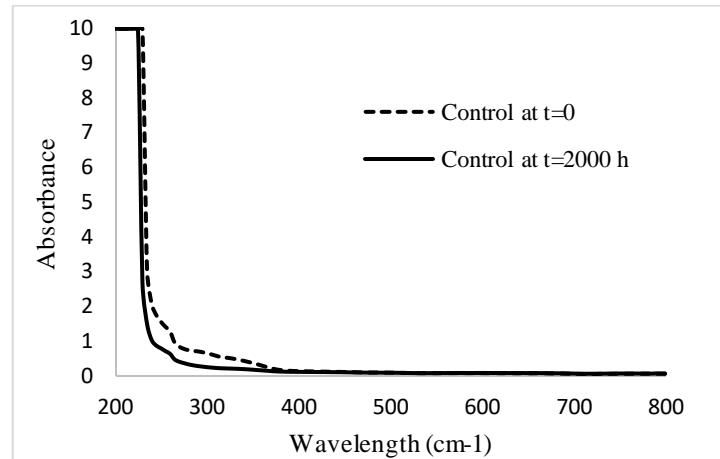


Figure 4.12: Absorbance spectra of the control before and after UV exposition

Absorbance spectra of the formulation with 3 wt % encapsulated UVA shows an evolution after UV exposition (Figure 4.13). Before UV exposition, there is still no UVA diffusion. The absorbance in the 295-370 nm region definitely corresponds to the UVA absorbance. Giving the absorbance in this region before UV exposition, the major conclusion is that UVA are able to absorb inside PMMA microspheres. This could be one pathway of UV protection of the binder. After UV exposition, some wavelengths are no longer absorbed. This could be caused by the degradation of UVA after diffusion inside the binder. The degradation of PMMA microspheres could also be at the origin of the change in the absorbance spectrum.

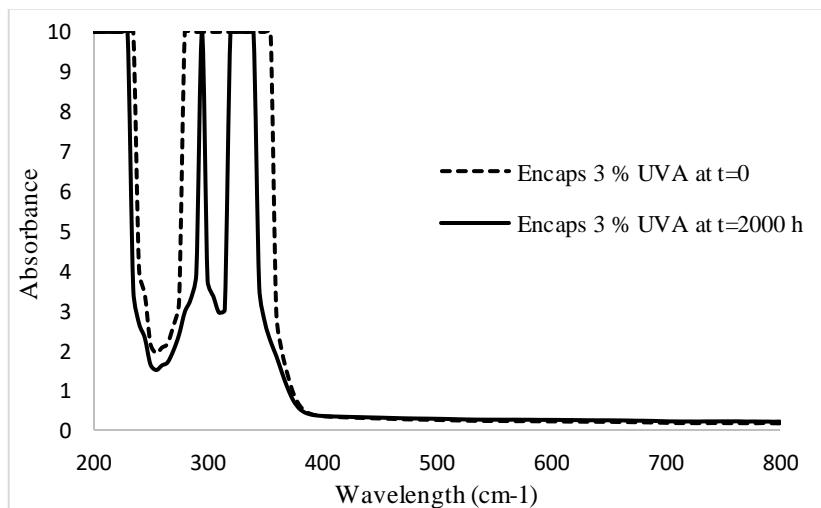


Figure 4.13: Absorbance spectra of the control before and after UV exposition

4.5.4 FTIR results

ATR-FTIR experiments were performed to study the degradation of the commercial acrylic binder. Binder was analyzed by FTIR before and after 2000 h of exposure. FTIR results give information about the chemical degradation of the binder material. For coatings exposed outdoors, chemical degradation of the binder is the primary pathway by which coating performance is compromised (Nichols *et al.*, 2013).

After 2000 h of QUV exposure for the formulation with binder only (control) (Figures 4.15 and 4.17), several changes in the spectra occur. The signal in the 3000 cm^{-1} region is less intense and a small hump is detectable at 3296 cm^{-1} after ageing cycles. The decrease in the $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ region involved peaks corresponding to C-H stretching. This decrease suggests that the average molecular weight is reduced as a result of chain scissions. The decrease reflects the volatilization or leaching of small molecules. The small hump corresponds to O-H group stretching. Oxidized groups appear in the polymer structure. Hydroxyl groups are responsible for the small increase in absorption in the $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ region (Chiantore *et al.*, 2000).

The carbonyl stretching peak at 1724 cm^{-1} was also found to decrease after the exposition (Table 4.3). The oxidative degradation of acrylics create radicals that initiate reactions with oxygen. The carbonyl ester group is progressively degraded (Figure 4.14). Usually, the formation of oxidation products is responsible for the increase of the carbonyl region. Here the decrease can be explained by the scission of carbonyl groups and the volatilization and leaching of small oxidized products (Chiantore *et al.*, 2000 ; Decker, 1991).

After 2000 h of exposure a small bump appears at the base of the carbonyl peak. This small broadening of the carbonyl peak can be explained by the formation of new components following the degradation mechanism. The formation of γ -lactones which absorb at 1780 cm^{-1} is an example (Landry et Blanchet, 2012).

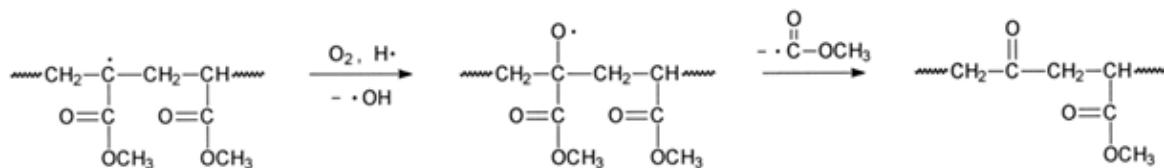


Figure 4.14: Loss of carbonyl group for PMA polymer after radical formation (Landry et Blanchet, 2012)

The stretching of the C-O group (1147 cm^{-1}) is affected and less intense after 2000 h of exposure. The main decrease in the $700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ region is mainly attributed to the loss of small molecules during degradation (Chiantore *et al.*, 2000).

From these results, it is possible to conclude that the acrylic binder of the control sample is subject to UV degradation and undergoes chemical changes in the polymer structure.

Table 4.3: Main FTIR peaks attribution for the control sample (at t=0 and t=2000 h QUV exposition)

Control t=0 peaks (cm ⁻¹)	Control t=2000 h peaks (cm ⁻¹)	Peak attribution
752	759	Aromatic C-H bending
847	846	
1073	1147	
1145	1164	C=O stretching
1240	1241	
1392	1390	-CH bending
1453	1454	
1728	1724	C=O stretching
2870	2851	
2937	2881	Alkyl C-H stretching
2963	2941 2958	
3447 (weak)	3296 3460	O-H stretching

By the comparison of the control sample and the formulation with 2 wt % encapsulated UVA + HALS (Figures 4.16 and 4.17), the two spectra at t=0 are identical. However, the formulation with 2 wt % encapsulated UVA + HALS after 2000 h of UV exposure is more similar to the spectra at t=0. Only two peaks (1147 and 1724 cm⁻¹) have different intensities at t=0 and t=2000 h. The acrylic binder with 2 wt % encapsulated UVA + HALS shows less severe chemical degradation of the binder than the control after 2000 h of QUV exposure.

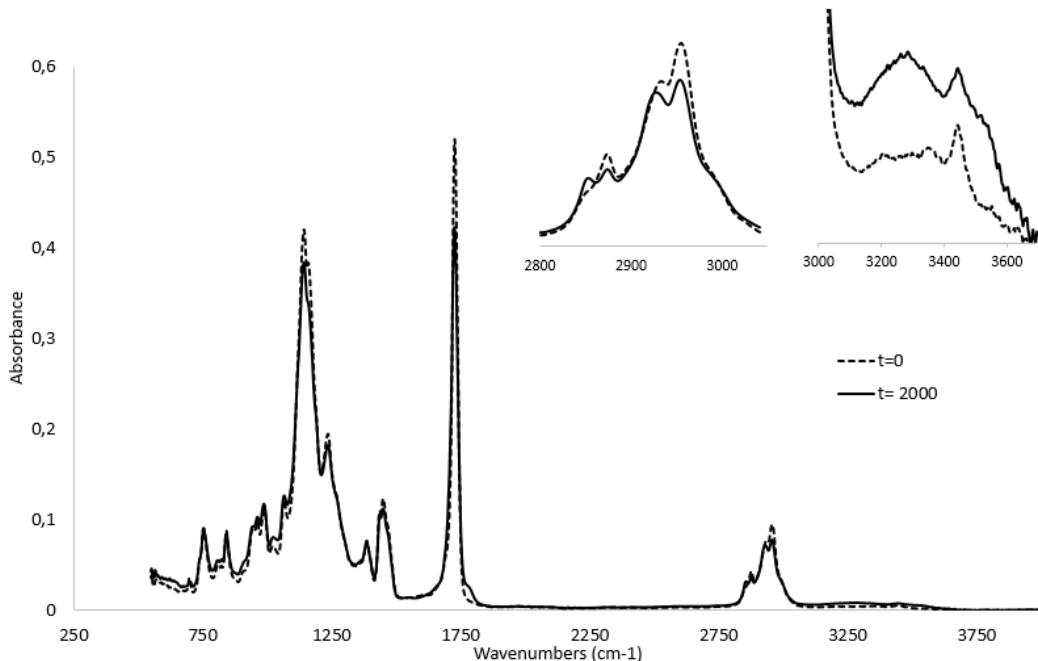


Figure 4.15: FTIR spectra of the control sample (at t=0 and t=2000 h of QUV exposition)

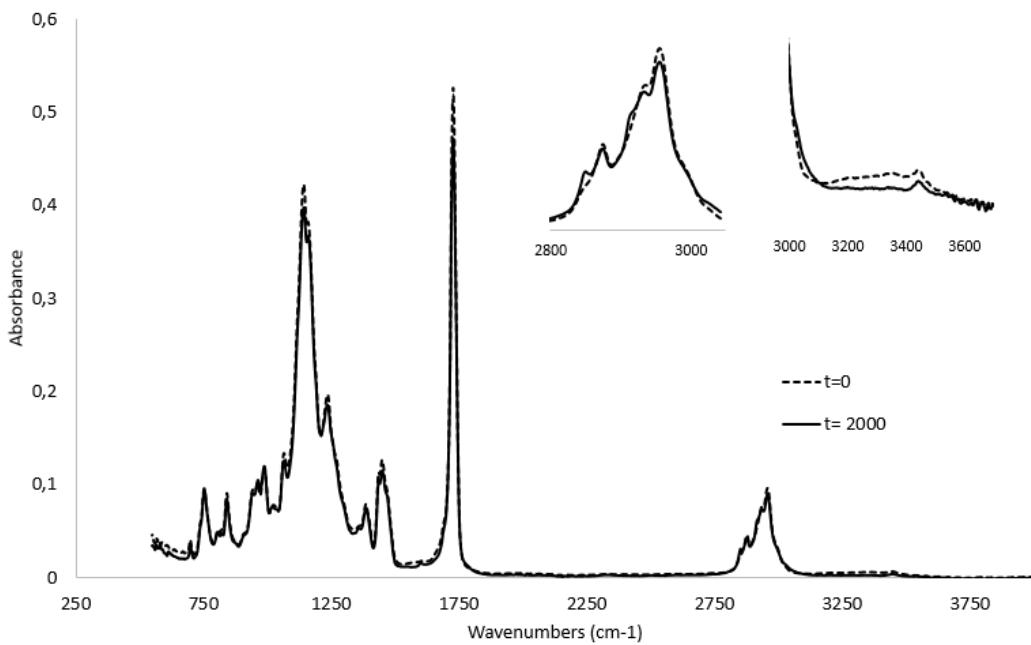


Figure 4.16: FTIR spectra of the formulation with 2 wt % encapsulated UVA with HALS (at $t=0$ and $t=2000$ h of QUV exposition)

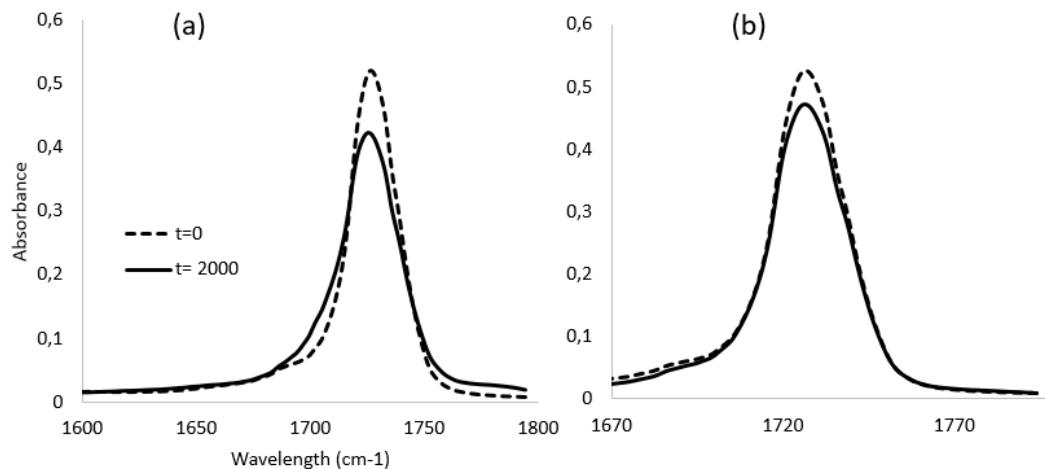


Figure 4.17: Enlargement of region of $1600-1800$ cm^{-1} . (a): control sample (at $t=0$ and $t=2000$ h of QUV exposition), and (b): formulation with 2 wt % encapsulated UVA with HALS (at $t=0$ and $t=2000$ h of QUV exposition)

The variation of the specific peaks can be monitored by calculating the percentage of remaining group or formation group. Nguyen *et al.* (2016) have followed the decrease of the binder bands and determined the relative amount of remaining functional groups. They have done so by calculating the ratio of the IR absorbance at the corresponding wavenumber after exposure time (D_t) to the absorbance of the unexposed sample (D_0) as presented in the equation beneath (Nguyen *et al.*, 2016). In this study the percentage of remaining carbonyl groups and the formation of hydroxyl groups is used to determine the binder resistance to degradation.

$$Remaining\ group\ (\%) = \frac{Dt}{D0} \times 100$$

$$Formation\ group\ (\%) = \frac{Dt - D0}{D0} \times 100$$

Table 4.4: Performance analysis of the weathering resistance of the formulations after 2000 h of UV exposure

Sample formulation	Remaining carbonyl groups (%)	Formation hydroxyl groups (%)
Control	81	48
Non-encapsulated 2 wt %	86	43
Encapsulated 1 wt %	71	0
Encapsulated 2 wt %	68	0
Encapsulated 3 wt %	73	0
Encapsulated 2 wt % +HALS	90	0

The more remaining carbonyl groups there are, the less the binder is degraded. The formulation with 2 wt % encapsulated UVA + HALS contains the largest number of carbonyl groups remaining (Table 4.4). The high percentage of carbonyl groups for the control and the 2 wt % non-encapsulated formulation can be explained by the possible accumulation of oxidized products in the binder. Those products absorb around the 1700 cm^{-1} region. This could mean that the loss of part of carbonyl groups are somehow compensated by the formation of oxidation products (Chiantore *et al.*, 2000 ; Vlad-Cristea, 2011).

The more hydroxyl groups (around 3500 cm^{-1}) are formed, the more oxidation reactions are happening inside the binder. Hydroxyl groups are an indicator of the chemical degradation of the binder. The non-encapsulated formulation is not effective enough to prevent the formation of hydroxyl groups. Those formulations are less protective than the others.

From FTIR results, the most important degradation occur to the wood underneath the binder. The hydroxyl region is a better indicator of degradation than the carbonyl region. The binder suffers only minor degradation.

4.5.5 Diffusion tests

Fick's law states that diffusion is related to diffusion coefficient and particle concentration. Diffusion coefficient (D in cm^2/s) depends mainly on the activation energy (E_a in J) and the temperature (T in K):

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

From this equation, UVA diffusion in binder should be improved if the temperature is increased. To test this hypothesis the color evolution of 8 wt % encapsulated UVA samples in QUV is followed. Some

samples are previously heated at 110°C in an oven or placed in a refrigerator. The following graphs represent the mean of three replicates per sample.

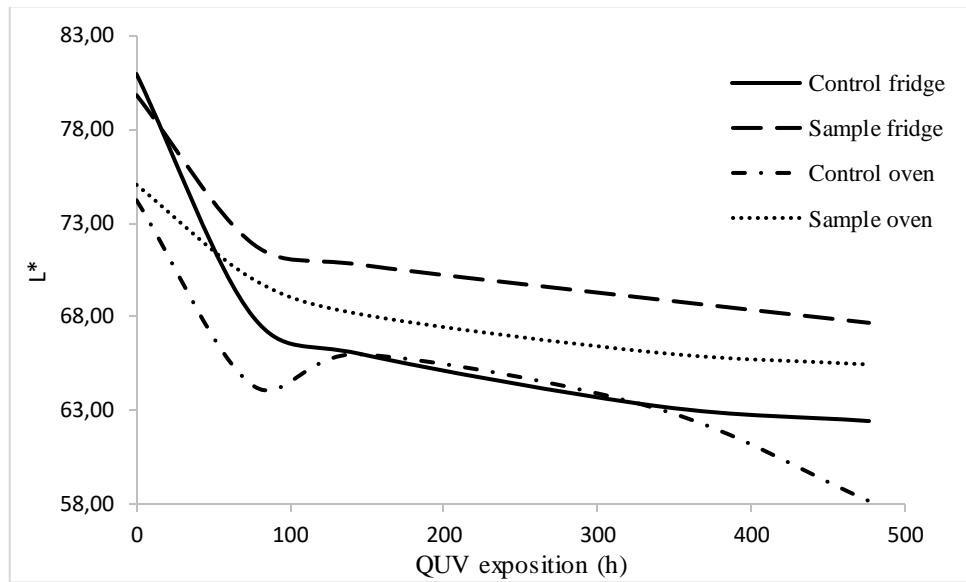


Figure 4.18: L^* component evolution for several treatments with QUV exposure

The fridge and oven controls present an identical slope for the first 100 h of QUV exposition. After 400 h of exposition the oven control is still darkening which is not the case of the fridge control. The evolution of L^* shows a global similar curve behavior for the fridge and oven samples (Figure 4.18). It can also be noted that the heating treatment has a darkening effect. Indeed the two categories of sample start at two different L^* values. However the slope for the first 100 h is higher for the sample fridge. The identical slope for the fridge and oven control shows that there is no impact of the pretreatment on the wood itself. This difference in slope means that the fridge sample is degrading a little faster than the oven sample. This small difference in performance is caused by the activation of diffusion by the sample preheating. Once the heating has occur, some UVA have diffused out of the PMMA microspheres. Then free UVA are available to protect the binder.

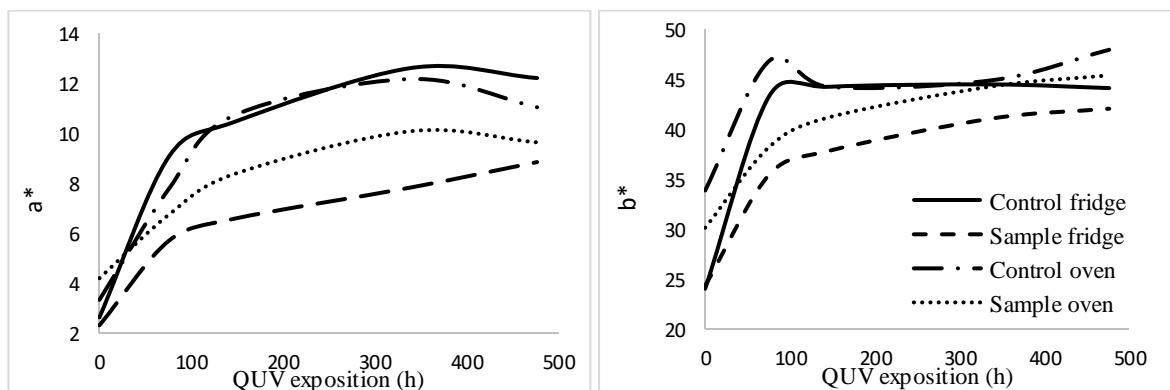


Figure 4.19: a^* and b^* component evolution for several treatments with QUV exposure

Global behavior of control curves are similar but not identical (Figure 4.19). The slope of fridge control is also slightly higher than the oven control. Both a* and b* evolutions show a slightly higher slope for fridge sample. This can be explained by a small change in wood degradation. Given the uncertainty no conclusion can be drawn from a* and b* evolutions.

The sample preheated shows a slightly attenuated wood degradation in comparison of fridge samples. However the diffusion contribution seems to be minimal. Efficiency of encapsulated compounds can be explained by the protection of UVA and HALS inside the PMMA microspheres. The main phenomenon happening is the protection of UVA inside PMMA shells.

UVA can be lost by several different pathways. One major pathway is the reaction of UVA with the photooxidation products of the matrix. Most polymer moieties enhance radical formation due to photochemistry (Pospíšil, 2000). Radicals and peroxides are chemically harmful for UVA (Pickett, 1997).

Therefore entrapped UVA are protected from harmless free radicals created inside the matrix after photolysis. UVA being unexposed from free radicals does not decompose easily and stay intact. The diffusion occurs but has a second role in protection.

4.6 Conclusion

The main objective of this study is to suggest an alternative solution for the increase of UV protection of exterior clear coats. PMMA microspheres containing UVA and HALS were synthesized using Loxley and Vincent encapsulation method. DLS and TEM measurements confirm the correct obtained shape of microspheres. The synthesis method is efficient to produce micrometric encapsulated commercial UVA and HALS. Surface analysis of samples shows good integration of microspheres into the binder. Those microspheres are well incorporable in commercial clear coat binder.

Chemical degradation occur in the binder after UV exposition. The study shows global binder color evolution towards black, red and yellow. For the same UVA concentration, encapsulated compounds prevent more efficiently the yellowing and darkening than formulation with free UVA. However the yellowing increase over UV exposition with microspheres concentration. The perfect balance has to be found to prevent darkening by addition of encapsulated UVA but limiting the quantity of microspheres responsible of yellowing. One solution could be to improve the loading capacity of PMMA microspheres. Hence the UVA encapsulated concentration would be increased but not the microspheres quantity.

FTIR results also show that encapsulated formulation also better prevent the formation of hydroxyl groups. The synergistic effect of UVA and HALS is confirmed in this study. The concentration of

PMMA microspheres plays an important role as higher concentration (3 wt %) proves to be more efficient than a lower concentration (2 and 1 wt %).

The study also suggests that the UV protection by encapsulated compounds has two pathways. UV Spectrophotometer analysis shows that formulation with encapsulated UVA are absorbing inside PMMA microspheres. This explains how UVA are protected from free radicals created inside the polymer matrix. The PMMA microspheres role are mainly to shield from the decomposition products formed after UV exposition. A small contribution from UVA diffusion out of the microspheres may also take part in UV protection.

These results give an alternative solution in the field of clear coat UV protection. Encapsulated UVA could definitively help to preserve wood aesthetics and provide more durable protection.

Data presented only show aesthetic and FTIR analysis. Next studies should include results on mechanical and physical properties.

Results obtained in the present study are from accelerated weathering tester. Further studies should benefit of including natural exposition data. Addition of free HALS inside a control formulation will also be considered.

Chapitre 5: Effect of addition of UV absorbers embedded in carbonate calcium templates coated with light responsive polymer in wood clear coat

5.1 Résumé

La faible durabilité des finitions claires est un problème majeur pour l'industrie des peintures et du bois. L'addition d'absorbeurs UV organiques (UVA) améliore la résistance de la finition par l'absorption et la conversion de radiation UV en chaleur. Les UVA sont sujets à la dégradation et peuvent migrer dans la résine de la finition. Dans cette étude, des UVA et HALS commerciaux sont encapsulés dans des supports en CaCO_3 recouverts de couches de polymères stimuli-répondant. Les microsphères obtenues sont incorporées dans une formulation de finition acrylique claire à base d'eau. Les formulations sont appliquées sur des panneaux en verre et en bois, puis placés en chambre de vieillissement artificiel. L'étude présente une comparaison esthétique des formulations avec les composées commerciaux libres et encapsulés durant le test de vieillissement. L'encapsulation des UVA a été confirmé par des analyses XPS et ATG. Les résultats ont montré que l'esthétique des finitions a légèrement été améliorée en utilisant les produits à base d'UVA et HALS encapsulés.

5.2 Abstract

The limited durability of clear coatings is a major issue for the coatings and the wood industry. The addition of organic UV absorbers improves the coating resistance by the absorption and the conversion of the UV radiation into harmless heat. Organic UVA are prone to degradation and they can migrate in the binder of coatings. In this study, commercial UVA and HALS are entrapped into CaCO_3 templates coated with stimuli responsive polymers. Microspheres are incorporated into a clear acrylic water-based coating formulation. The formulation are applied on glass and wood panels and are placed into an artificial UV chamber. This study presents a comparison between the aesthetic behaviour of coating formulations with free and encapsulated commercial UVA and HALS during the accelerated ageing test. Encapsulation of UVA is confirmed by XPS and TGA analysis. Results show that the coating's aesthetic is slightly improved when using the encapsulated products.

5.3 Introduction

Wood used for exterior applications is prone to environmental damages such as photodegradation (UV). The most damaging radiations are between 290 nm and 350 nm. The Planck-Einstein relation: $E=h\cdot c/\lambda$ (E : photon energy in joules, C : light speed in vacuum m/s, λ : wavelength in nm) states that the shorter the wavelength is, the higher the corresponding energy is. UV rays have enough energy to initiate scission reactions in polymer chains (Williams, 2005). Lignin and carbohydrates components of wood are UV sensitive (Saha *et al.*, 2010). The resulting effect in wood leads to its discoloration and a change in its chemical and mechanical properties. The wood color change is the first sign of chemical alteration (Nikolic *et al.*, 2015 ; Evans, 2008 ; Feist, 2007).

To protect wood from alteration, coatings, impregnation and chemical modification can be employed (Black et Mraz, 1974 ; Feist, 1984 ; Evans *et al.*, 2002). Applying coatings is the most common method to protect from degradation (Auclair *et al.*, 2011). The desire amongst consumers for exterior clear coatings that will keep the wood appearance is expanding (Collins et Sykes, 2014). However, they are more sensitive to UV light than opaque coatings. Their transparency allows UV rays to reach the wood underneath (Williams, 2005 ; Evans, 2008 ; Feist, 2007).

Utilisation of UV absorbers (UVA) contributes to the UV protection of coatings by screening harmful radiations. Organic UVA are molecules with conjugated π electrons systems that are able to absorb the UV radiation and convert it into harmless heat (Fajzulin *et al.*, 2015). Benzophenones type UVA are commonly used with HALS (hindered amine light stabilizers), which show synergistic photoprotection (Pickett, 2001).

UV light responsive microspheres can be employed to release encapsulated materials upon UV illumination. An interesting group of molecules that can respond to near-UV and visible light are azobenzenes. Azobenzene molecules contain two phenyl groups attached by a $N=N$ bond. This bond allows a *cis-trans* rearrangement by UV absorption (Bedard *et al.*, 2010). Studies from Yi *et al.*, (2014) synthesis of UV responsive polyelectrolyte microcapsules by sequential deposition. With UV exposure, microcapsules were disrupted. This has the effect to modulate protein release (Yi and Sukhorukov, 2014). Zhao (2012) worked on the design and preparation of light responsive biocompatible micelles. Applications are light triggering delivery of drugs and others bioagents (Zhao, 2012).

The main objective of this study is to suggest a tailored solution to increase the durability of clear coatings. In this study, encapsulation of organic UVA in microspheres is used for UV protection improvement. Poly(1-(4-(3-carboxy-4-hydroxyphenyl-azo)benzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl) (PAZO) is used as a light responsive polymer. UVA and HALS were encapsulated into $CaCO_3$ templates with PAZO and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) layers. Encapsulated compounds were incorporated into water-based acrylic coating formulations. Artificial accelerated

weathering was performed to evaluate the effect of encapsulated compounds on the behaviour of the coating aesthetic in response to intense UV exposition.

5.4 Materials and Methods

5.4.1 Materials

1-propanol, CaCl_2 , Na_2CO_3 (Fisher Chemical, USA), poly(diallyldimethylammonium chloride) solution (PDADMAC Mw 200 000-350 000, 20 wt % in H_2O) and poly(1-(4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl, sodium salt) (PAZO) (Figure 5.1), (Sigma Aldrich, USA) are used without any further purification. UV stabilizers Tinuvin 1130 and Tinuvin 292 (derived from tetramethyl piperidine) are obtained from BASF (Laval, Canada). The commercial UVA used in this study is of the hydroxyphenylbenzotriazole type (Figure 5.2). Deionized water is used throughout this study.

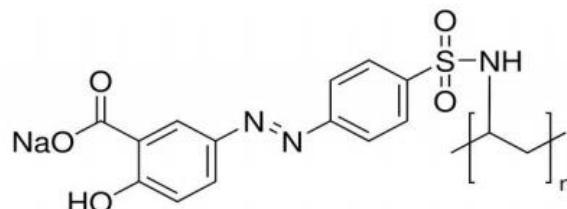


Figure 5.1: Chemical structure of the PAZO polymer (Sigma Aldrich, 2008)

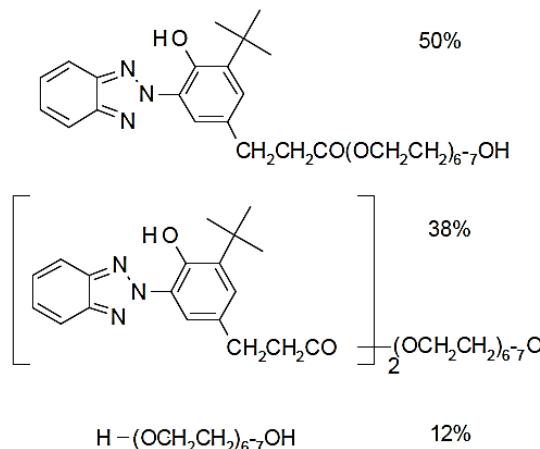


Figure 5.2: Chemical composition of Tinuvin 1130 (Ciba Speciality Chemicals, Edition 15 12 97)

5.4.2 Synthesis of CaCO_3 templates with Tinuvin 1130 and Tinuvin 292

The formation of CaCO_3 templates with embedded Tinuvin 1130 and Tinuvin 292 is obtained by the coprecipitation (Figure 5.3) of CaCl_2 and Na_2CO_3 salts (Hua *et al.*, 2006). CaCO_3 templates are prepared by mixing equal volume of Na_2CO_3 (1M) and CaCl_2 (1M) solutions under magnetic stirring for 1 h.

0.1 g of Tinuvin 1130 or Tinuvin 292 are added to the CaCl_2 solution prior to the mixing with the Na_2CO_3 solution. During the precipitation process, the precipitates are vigorously stirred by a magnetic stirring bar. They are then rinsed with millipore water three times. After removing the supernatant, the precipitates are dried at 80°C for two days and stored at room temperature prior to use.

To obtain complete dissolution of Tinuvin 1130 and 292, 40 w % of the water is replaced by 1- propanol into the CaCl_2 solution.

5.4.3 Layer by layer deposition of polyelectrolytes

Polyelectrolytes are deposited on the CaCO_3 templates alternately for 15 min (Figure 5.3), starting with the positively charged PDADMAC (1 mg/mL in 0.15 M NaCl) and then the negatively charged PAZO (1 mg/mL in 0.15 M NaCl). Resulting coated microspheres are washed three times with millipore water. To avoid aggregation, microspheres are ultrasonicated for 10 s after each deposition step. The layer by layer deposition technique has already been used in several studies for polyelectrolyte deposition and coating of various inorganic microspheres (Bedard *et al.*, 2010 ; Han *et al.*, 2010 ; Caruso, 2000).

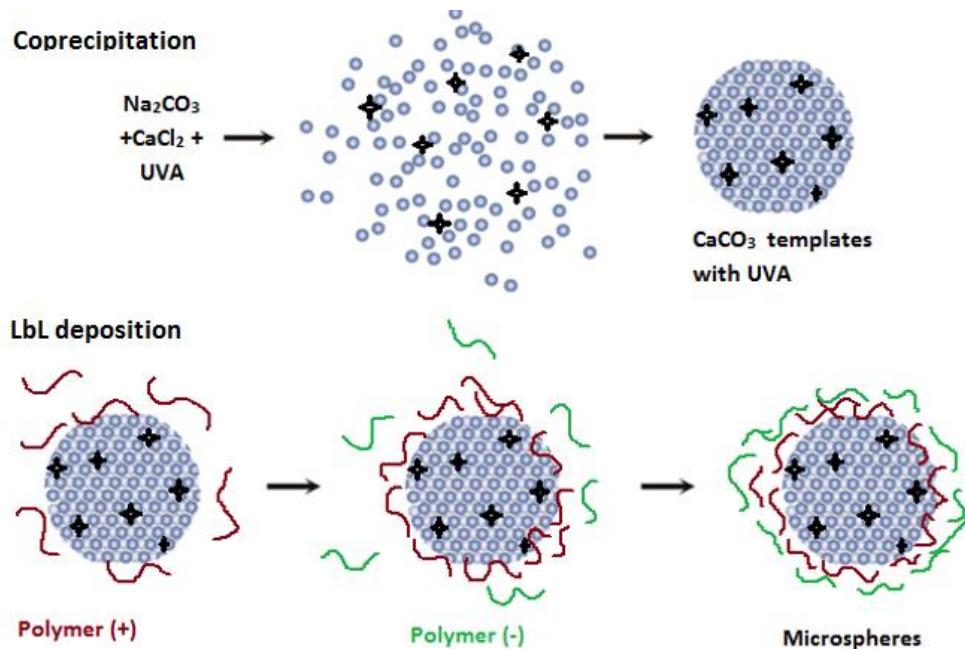


Figure 5.3: Synthesis of CaCO_3 templates and layer by layer deposition

5.4.4 Characterization Techniques

Transmission Electron Microscopy (TEM) is performed on the microspheres to investigate the shape. The observation is performed by using an electronic microscope JOEL 1230 at an acceleration voltage of 80 kV. Microspheres solutions are directly deposited on nickel microscope grids coated with carbon and Formvar.

5.4.5 XPS

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to study the chemical composition of the 10 nm surface of grinded CaCO_3 templates with commercial UVA. Experiments are performed with a XPS instrument (Axis-Ultra) from Kratos (UK). This equipment is composed of three communicating chambers: the analysis chamber comprising the ESCA analyser, the preparation chamber and the introduction chamber. Pressure in the analysis chamber was 5×10^{-10} Torr. During the analysis, the pressure was 10^{-8} Torr. Survey scans are recorded using an X-ray monochromatic Al source operated at 300 W. The X-ray source is oriented with a 30° incidence angle. Scans are obtained with pass energy of 160 eV and with lens used in hybrid mode. Survey scans are used for elemental analysis and apparent concentration calculations. Calculation of the apparent relative atomic concentrations are performed with the software CasaXPS based on principles found in standard textbooks and using sensitivity factors pertinent to the operating conditions of the spectrometer.

5.4.6 TGA

Thermogravimetric analysis curves are collected with a thermoanalyser TGA 851e From Mettler Toledo (USA). Measurements are performed on a 25-850°C temperature range at 10°C/min under a nitrogen flow. Crucibles used are aluminium oxide made. Three replicates are performed for each sample.

5.4.7 Introduction of encapsulated UVA in an acrylic water-based formulation

Microspheres are pre-dispersed in water in order to obtain a better distribution before the addition to the paint formulation (Table 5.1). Percentages of UVA and HALS added to the formulation are detailed in Table 5.2. The solution is mixed with a given paint formulation using a high speed disperser Dispermat LC 30 at 1000 rpm for 1 h. Several formulations are prepared and applied on glass and wood panels for testing (Table 5.2). The control sample contains only the paint formulation without any protective absorber.

UVA and hindered amine light stabilisers (HALS) are often utilized together to improve their performance. Tinuvin 1130 (UVA) and Tinuvin 292 (HALS) are indeed known to have a synergistic

effect (Shenoy et Marathe, 2007 ; Schaller *et al.*, 2008). Part of the formulations are prepared using UVA as well as HALS.

For an optimal protection, BASF guidelines advices use of 1 to 3 wt % of UVA and 0.5 to 2 wt % of HALS, which explains the UVA concentration selected. Concentrations are based on weight percent binder solids. All formulations are prepared in triplicates.

Table 5.1: Clear coat complete formulation

Formulation	g
Acrylic binder	50.23
Water	30.9
Solvent and plasticizer	1.68
Liquid rheological	1.6
Silicone surfactant	0.71
Defoamer	0.56
Biocide	0.05

Table 5.2: Composition of the formulations

Sample	Free UVA wt %	Free HALS wt %	CaCO₃ + UVA wt %	CaCO₃ + HALS wt %
Control	-	-	-	-
Formulation 1	0.1	-	-	-
Formulation 2	0.1	0.1	-	-
Formulation 3	-	-	2.5	-
Formulation 4	-	-	2.5	2.5

5.4.8 Weathering tests

Two types of accelerated artificial ageing tests devices are used—Atlas Ci3000+ Weather-Ometer (Atlas Electric Devices Company, USA) and a QUV accelerated weathering tester from Q-Lab (USA). To evaluate the coating behaviour on its own, tests are first carried on glass support of 68 mm x 144 mm x 4 mm. Samples are exposed to a xenon lamp of 4500 W in the Weather-Ometer. Artificial xenon exposures are performed to simulate the entire UV and visible spectrum of daylight. The filter's combination used is an inner Type S Boro and an outer Soda Lime. Samples are exposed to 2500 h of ageing. The standard test method employed for accelerated ageing tests is the *ASTM G155 Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials*. Cycle 4 was selected: the irradiance is set at 0.30 W/ (m².nm) with 100 % light, 55 % RH, at 55°C black panel temperature. No water spray is used.

The second series of tests are performed on wood panels. White spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss) boards were obtained from Maibec (Saint-Pamphile, Canada) and are cut into 75 mm x 50 mm x 4 mm samples. They are sanded with P150 sand paper after being stored in a conditioning room at 8 % EMC, 65 % RH and 20°C until constant mass. Panels are placed into the accelerated ageing tester QUV. Tests are performed in accordance to the ASTM G154-2012 Standard test method *Standard Practice for operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for exposure of non-metallic Materials*. Cycle 1 is selected. The first step is a temperature of 60°C and energy 0.89 W/m² for 8 h. Then the condensation cycle starts at 50°C Black Panel Temperature for 4 h. An UV-A 340 lamp is used for the irradiation at 0.89 W/m²/nm to simulate the UV portion of the solar spectrum.

Formulations are applied on glass substrate and wood panels with a roller-coater (BYK, Germany) at a speed of 50 mm/s. Two wet layers of 50 µm of each coating are deposited.

5.4.9 Colorimeter

The color change in the coating systems is measured with a colorimeter (BYK-Gardner Colorguide 45/0, Germany). Three measurements are taken for each sample and the average value is calculated and is reported in this paper. Measurements are taken along the grain and perpendicular to the grain to reduce the effect of surface irregularities on color measurements. CIE Lab color scale is used. Three coordinates (L*, a* and b*) are determined for each sample. Chromatic coordinates are L*, which is the lightness from black (0) to black/white (100); a*, the color component from green (-60) to red (+60); and b*, the color component from blue (-60) to yellow (+60). Each component's evolution is evaluated separately (Auclair *et al.*, 2011).

5.5 Results and discussion

5.5.1 Characterization Techniques

CaCO₃ microparticles coated with polyelectrolytes are observed with TEM at 400 X. Images (Figure 5.4) show microspheres size from approximatively 10 nm to 300 nm. Size distribution is found to be highly heterogeneous. The morphology observed is mostly polygonal, while some particles are cubic.

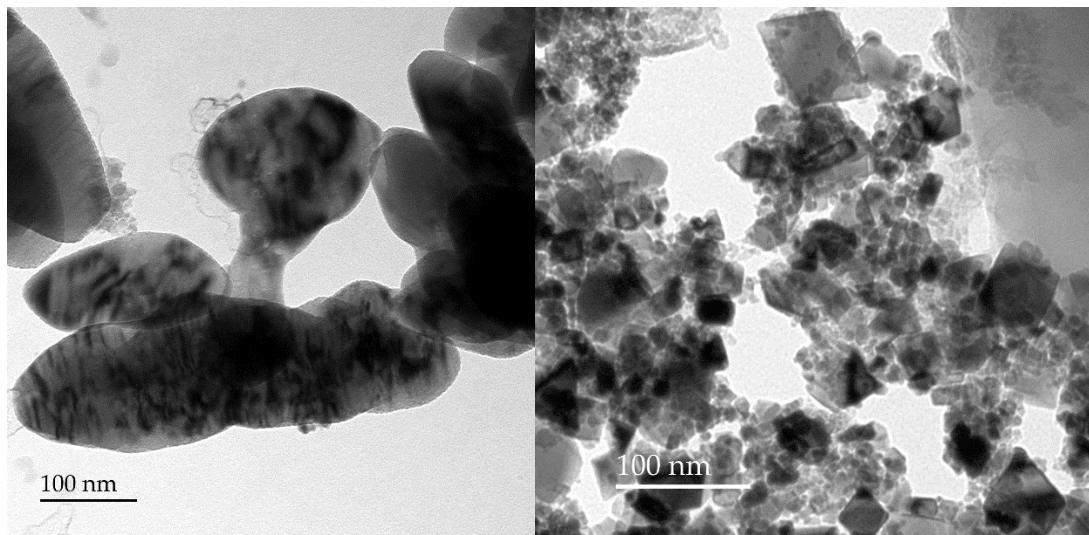


Figure 5.4: Observation of CaCO_3 microspheres coated with polyelectrolytes with TEM X400

5.5.2 XPS

Apparent relative concentrations are given by atomic percentages on survey spectra. Hydrogen is not included as it is not detectable. Concentrations are apparent and considered homogeneous on the entire volume analysed ($800 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m} \times 5 \text{ nm}$). The survey spectrum (Figure 5.5) shows atomic composition concentration for carbon, nitrogen, calcium, sodium, oxygen, chlorine and phosphorus elements.

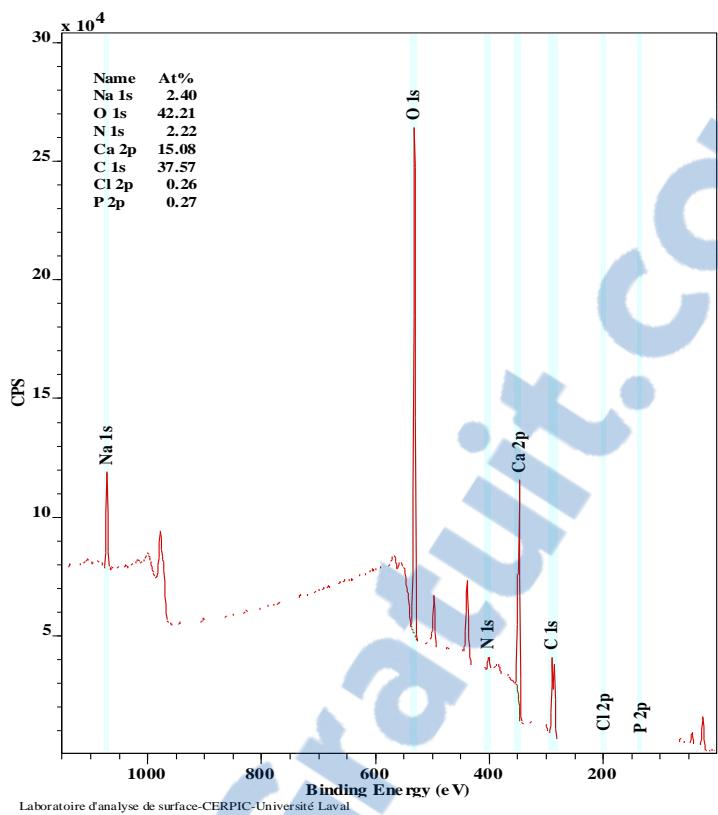


Figure 5.5: Survey spectrum of elementary analysis on embedded UVA into CaCO_3 sample

The Ca spectrum (Figure 5.6) shows a Ca2p characteristic peak of a carbonate. This is also confirmed by the C1s spectrum (Figure 5.7). The binding energy of 289.51 eV corresponds to a O=C-O group, which is also characteristic of a carbonate. These elements show that the coprecipitation process has correctly happened. It has led to the formation of carbonates such as CaCO_3 .

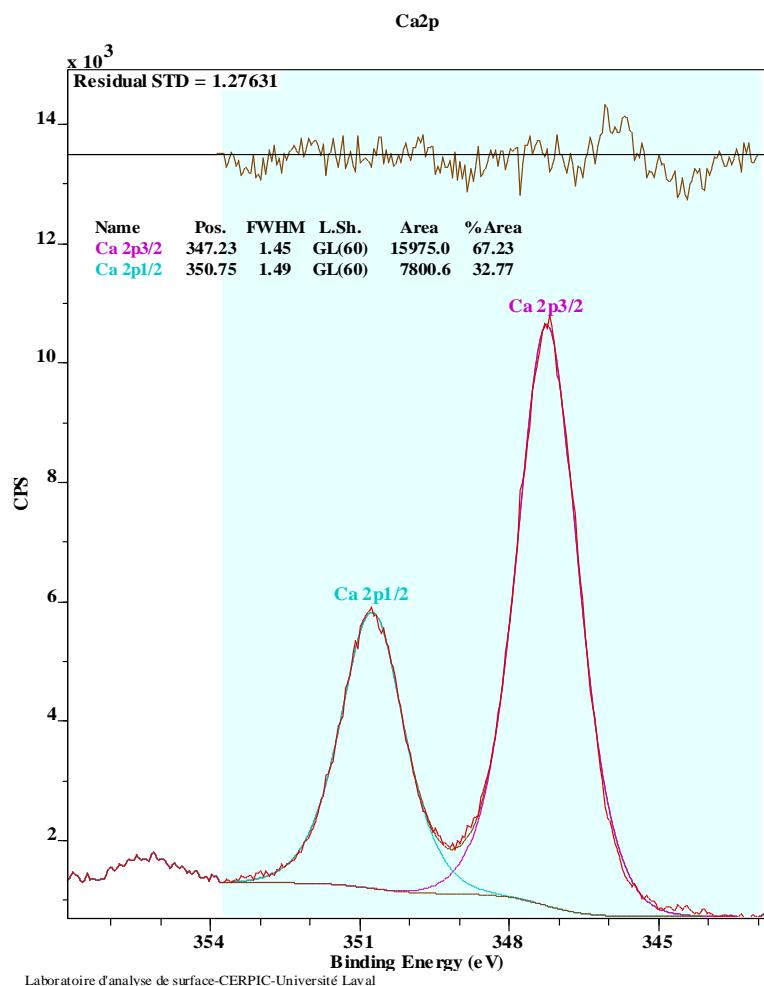


Figure 5.6: Ca2p high resolution spectra on embedded UVA into CaCO_3 sample

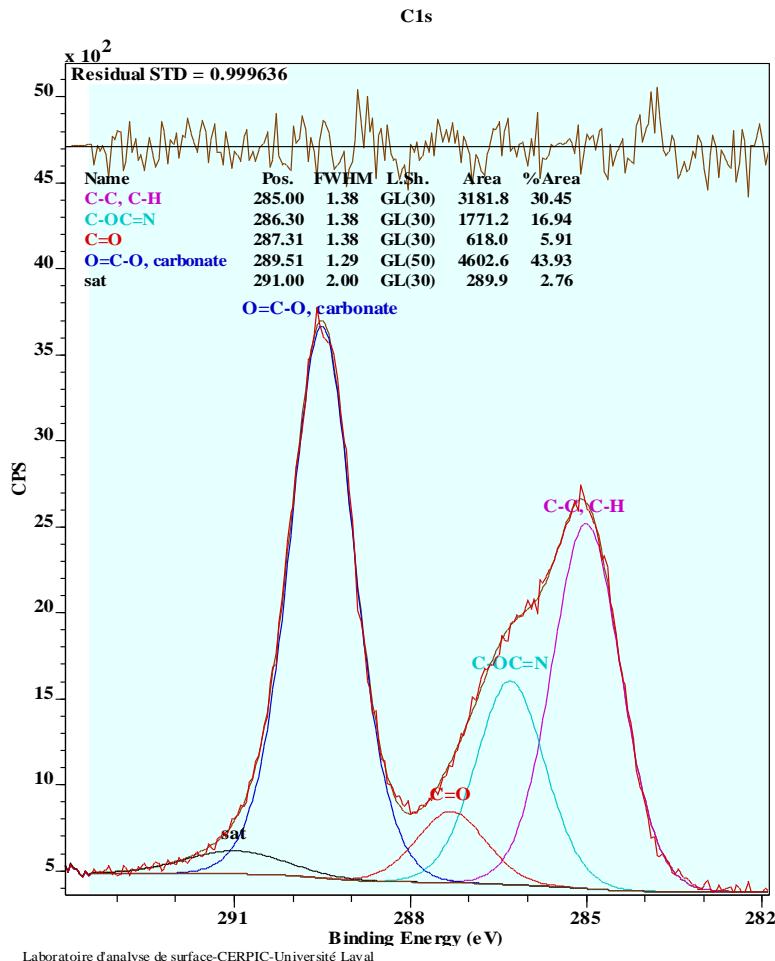


Figure 5.7: C1s high resolution spectra on embedded UVA into CaCO_3 sample

N1s high resolution spectrum (Figure 5.8) shows two narrow peaks of different binding energies and another large peak that can corresponds to a nitrogen atom linked to an aromatic carbon. N1s-1 peak binding energy corresponds to the one of a pyrrole or a pyridone group (Raymundo-Pinero *et al.*, 2002). N1s-2 peak corresponds to a $\text{C}_{\text{arom}}\text{-N-X}$. These two groups belong to the Tinuvin 1130 molecule. This result shows that Tinuvin 1130 is embedded into the CaCO_3 templates.

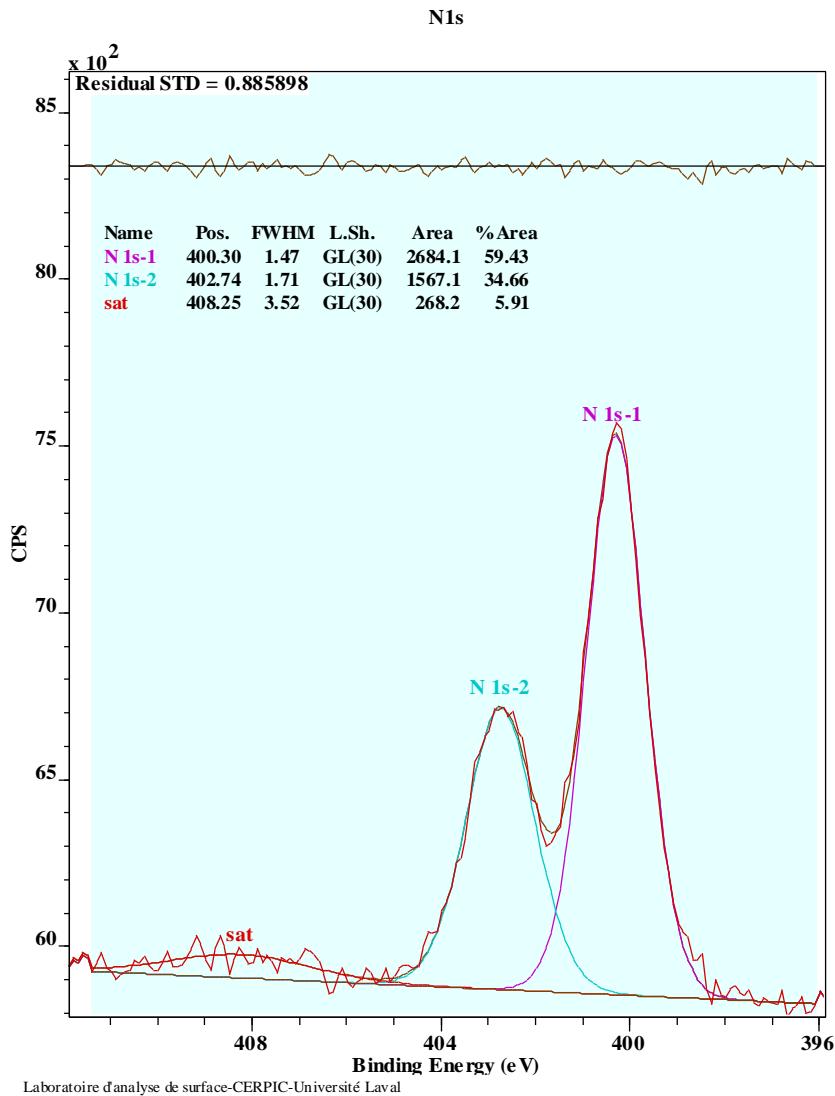


Figure 5.8: N1s high resolution spectrum on embedded UVA into CaCO₃ sample

5.5.3 TGA

Control CaCO₃ templates (Figure 5.9) start degrading at 700°C. Under nitrogen, 84.5 % (\pm 1.6) of the CaCO₃ template alone is thermally degraded at the end of the analysis at 900°C. A CaCO₃ sample with embedded UVA was also analysed. The weight loss at 900°C was 78.6 % (\pm 1.9) for this sample. UVA start to degrade from 200°C to 600°C. Entrapped UVA takes more time to evaporate and degrade. The weight loss difference between CaCO₃ samples with and without UVA corresponds to the evaporation and degradation of the embedded UVA. Coated CaCO₃ templates present a different thermoanalysis because of the degradation of the polyelectrolytes. It starts at approximatively 100°C and up to 850°C or even more. Azo polymers and azo organic molecules thermal degradation was studied in Ye *et al.* (2013) article. 5 % weight-lost temperature of azo polymers were found to be between 274 to 302°C (Ye *et al.*, 2013). Those temperatures correspond to the degradation found in this present study. Along with the polyelectrolytes degradation, CaCO₃ starts to degrade at 700°C.

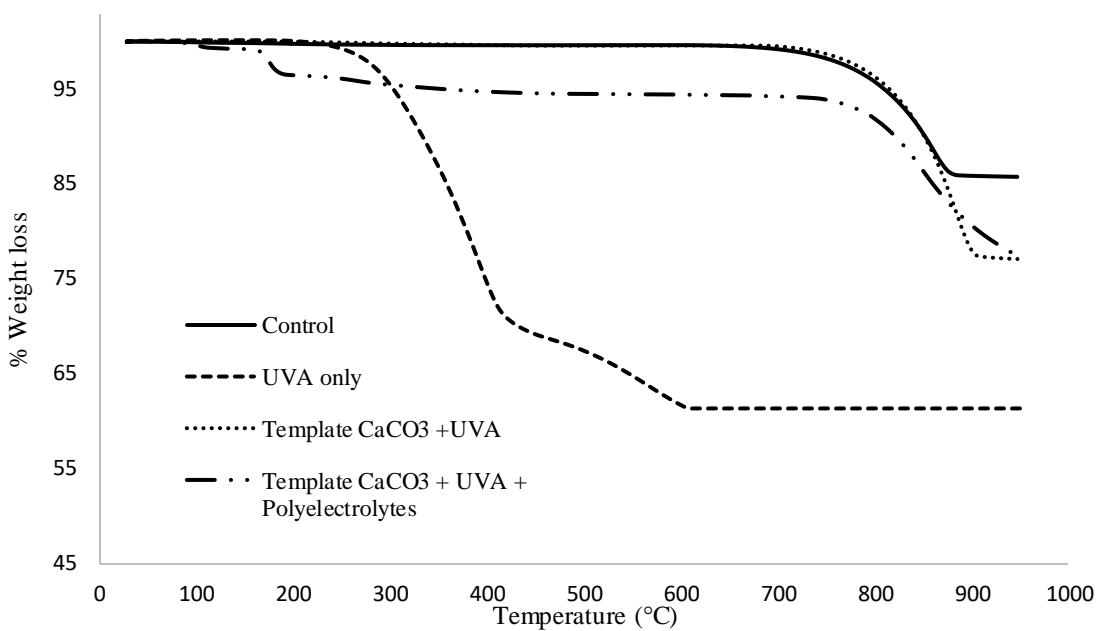


Figure 5.9: Thermoanalysis curves of samples of control, UVA only, CaCO_3 templates + UVA and on CaCO_3 templates with UVA and polyelectrolytes

5.5.4 Weathering tests

Monitoring the color of wood and its coatings allows obtaining information on the coating's degradation. An efficient coating should help keeping a stable color, the overall color variation should tend to zero (Auclair *et al.*, 2011). Color is measured as a function of exposure time.

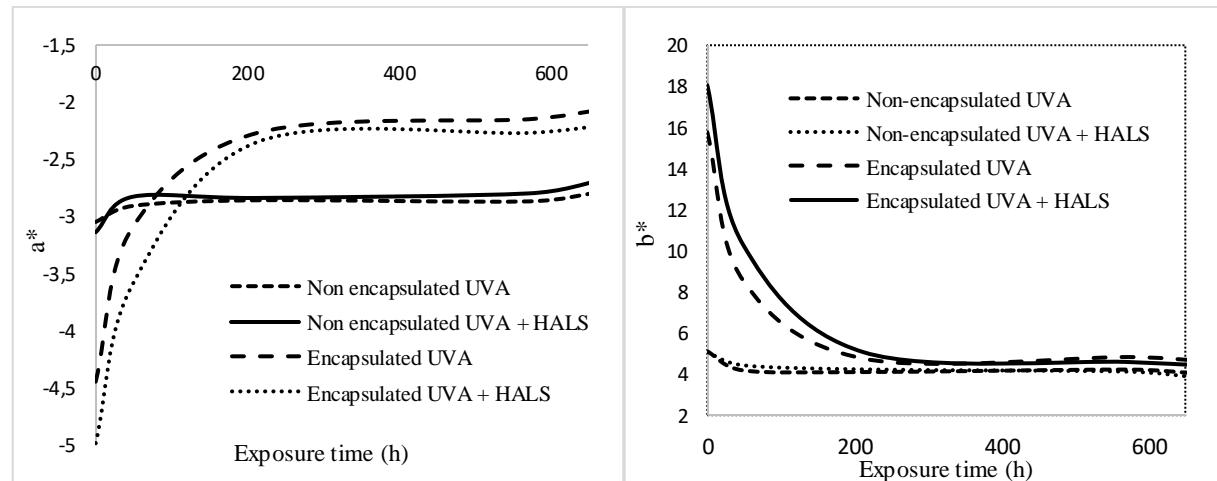


Figure 5.10: Evolution of a^* and b^* for the different formulations on glass panels with Weather-Ometer exposure

The evolution of a^* and b^* (Figure 5.10) shows a different behaviour for the encapsulated formulations. Non-encapsulated formulations remain stable after 600 h of Weather-Ometer exposition. Encapsulated formulations evolve toward blue (-) and red (+). This transition could be explained by the conformational

change of the PAZO molecule. The photoisomerization reaction of azobenzene groups is triggered by UV irradiation (Figure 5.11) (Han *et al.*, 2010). Two separate absorption regions are responsible for the trans-cis and cis-trans isomerization of the azobenzene molecules. Once the transition of molecular conformation is achieved, the absorbance changes and therefore the color shifts (Bédard *et al.*, 2007).

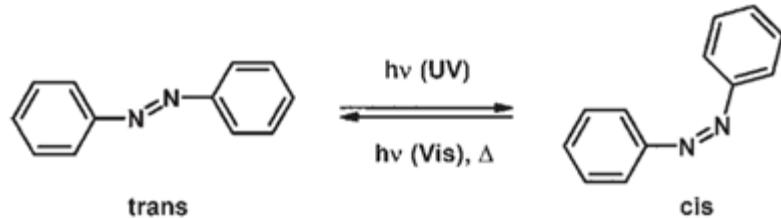
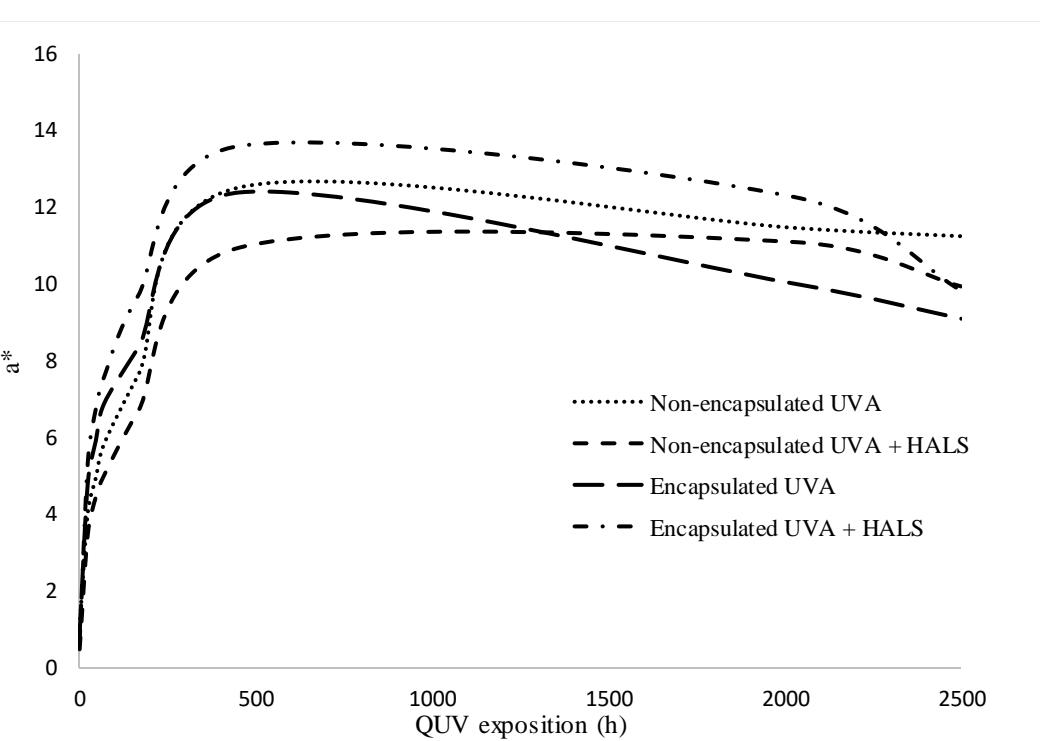
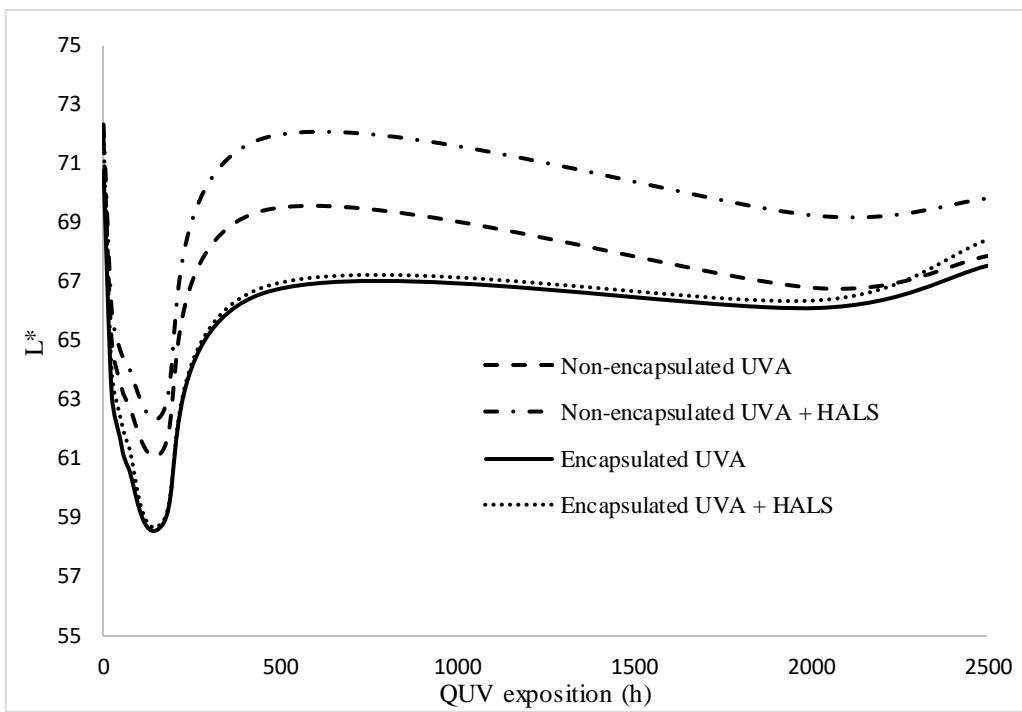


Figure 5.11: Photoisomerization reaction of PAZO molecule (Bédard *et al.*, 2007)

Formulations were applied on white spruce panels to test the behaviour of wood underneath the formulations. After only 48 h of exposure in QUV tester, some formulations as well as the control start to darken. Wood color depends of the UV protection efficiency. Changes in wood color reflect chemical degradation occurring during weathering (Nikolic *et al.*, 2015). Photoinduced discoloration starts to occur after only 24 h of QUV exposure. This phenomenon is explained by the lignin degradation and the formation of unsaturated aromatic compounds (Auclair *et al.*, 2011). The test was carried for 2500 h.

The color monitoring of the wood panels allows studying wood degradation and thus UV protection efficiency. The most efficient protective coating should absorb the entire UV spectrum, and thus no UV light should reach the wood underneath. Wood discoloration is a sign of wood degradation and of a less efficient coating.



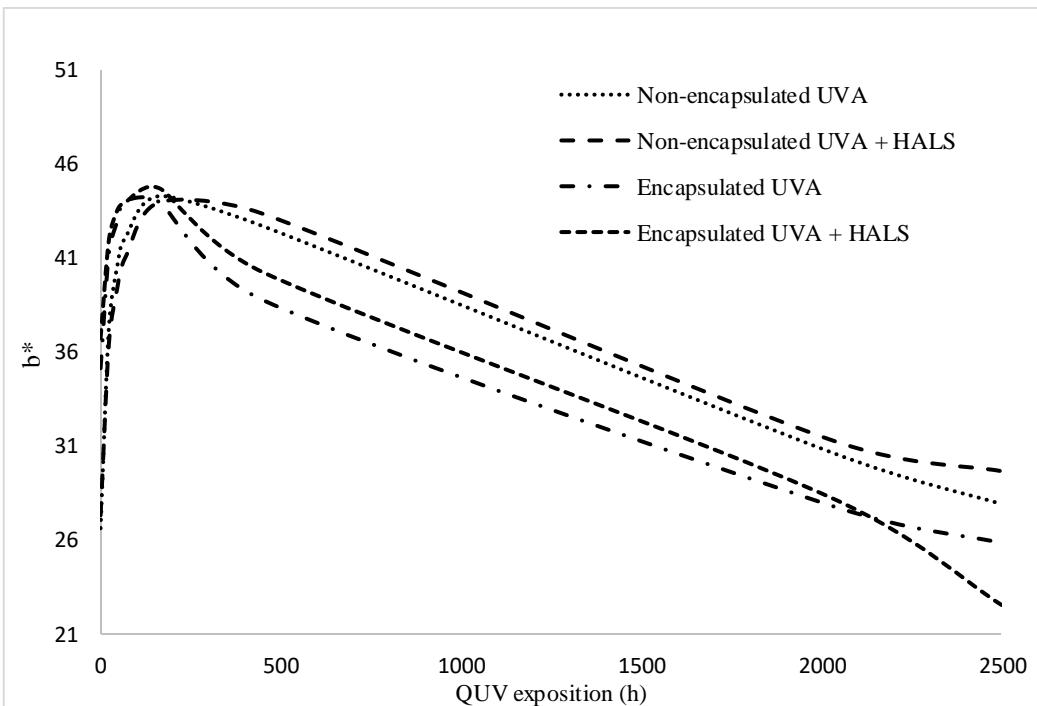


Figure 5.14: b^* component evolution for several formulations with QUV exposure

For L^* and b^* color components (Figures 5.12 and 5.14), all formulations show the most important color variation in the first 500 h of exposure. This early phenomenon is caused by the visible radiation, which decomposes yellowing products into colorless compounds (Lemaire, 1996). This effect is worst with accelerated testing devices at high light intensity and with short dark periods than in natural exposition (Pickett, 2004). Light sources emitting fluorescent UV-A tubes induce exaggerated and unnatural photoyellowing (Haillant, 2011). This change in color at the beginning has no impact on mechanical properties of the binder (Lemaire, 1996 ; Haillant, 2011). The change affects only aesthetic properties of the wood.

For the formulations with encapsulated compounds, the L^* parameter (Figure 5.12) presents a good stability from 500 h to 2500 h of QUV exposition for encapsulated formulations. The slope of the curve for the formulations with non-encapsulated UVA is slightly more pronounced, which shows that the wood is still darkening during UV exposition. The parameter a^* (Figure 5.13) during UV exposition evolves towards red, than reaches stabilization after 500 h. The formulation with non-encapsulated UVA and HALS presents a slope near 0, which makes the best formulation for a^* component only. The evolution of the b^* component (Figure 5.14) shows a similar slope for the different formulations. However the yellowing is minimized with encapsulated compounds (lower b^* values).

In comparison to formulations with non-encapsulated compounds, formulations with encapsulated compounds were found to be slightly more stable. Indeed, darkening and yellowing evolve more slowly during the UV illumination. One explanation is that the PAZO rearrangement observed on glass support causes the small evolution of color.

5.6 Conclusion

Very few studies report the preparation and the use of UV responsive microspheres. The main objective of the study is to study the effect of microspheres' addition in a transparent acrylic water-based formulation. Commercial UVA and HALS are embedded into CaCO_3 templates by coprecipitation of CaCl_2 and Na_2CO_3 . Polyelectrolytes are deposited around the templates. PAZO is a light responsive polymer which changes its polymer configuration upon radiation. The synthesis method is found to be efficient to encapsulate a small amount of UVA and HALS. Microspheres prepared are incorporated into a clear coat formulation.

Colorimetric studies on glass support shows proof of the molecular transition in conformation of PAZO chains. This transition is revealed by a modification of the absorption during UV exposition. Experiments on wood panels show a similar behaviour for formulations with non-encapsulated and encapsulated compounds. Color analysis reveals a global color evolution towards red, blue and black. Although it is difficult to state about UV protection efficiency, encapsulated formulations appear to prevent darkening and yellowing. One solution to improve efficiency of encapsulated formulations would be to achieve a better encapsulation of UVA and HALS. This could be done by optimizing the coprecipitation process and solubility of products.

These results are explorative tests in order to test the effect of the addition of encapsulated UVA into a clear coat formulation. Encapsulated UVA could give an alternative solution in the field of clear coat UV protection. Encapsulated UVA could definitively help to preserve wood aesthetics and provide more durable protection.

These data only show aesthetic and colorimetric analysis. Next studies should include results on mechanical and physical properties. Results obtained in the present study are from accelerated weathering tester. Further studies should benefit of including natural exposition data.

5.7 Acknowledgment

The authors are grateful to Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for the financial support through its IRC No 461745 and CRD No 445200 programs as well as the industrial partners of the NSERC industrial chair on eco-responsible wood construction (CIRCERB).

Conflict of Interest: The authors declare that they have no conflict of interest.

Chapitre 6: Comparison of two encapsulation systems of UV stabilizers on the UV protection efficiency of wood clear coat

6.1 Résumé

Le bois est un matériau susceptible de se dégrader sous l'action de l'environnement et tout particulièrement les rayons ultraviolets (UV). L'absorption de rayonnement UV par les lignines crée des radicaux libres dans le bois qui engendrent une dégradation irréversible. L'ajout de finitions permet de protéger et d'embellir le bois à l'extérieur. Un problème important dans l'industrie du bois est la durabilité des finitions transparentes. L'addition d'absorbeurs d'UV organiques (UVA) augmente la durabilité de la finition par absorption et conversion de la radiation UV en chaleur. Les UVA organiques sont facilement dégradés par les radicaux libres produits par photooxydation à l'intérieur de la matrice polymère. Les UVA sont aussi susceptibles de migrer à l'intérieur du fini.

Dans cette étude, des UVA commerciaux et des pièges à radicaux (HALS) ont été encapsulés dans des microsphères de PMMA et de CaCO_3 recouverts de polymères sensibles aux UV. Ces composés ont ensuite été ajoutés à une formulation de finition claire acrylique. Des essais de vieillissement artificiel accélérés ont été conduits sur chaque formulation. Les images obtenues en spectroscopie Raman ont permis la visualisation de la distribution des UVA et HALS dans le fini. Cette étude présente aussi une comparaison des propriétés mécaniques obtenues par DMA. Les résultats obtenus en DMA démontrent que les propriétés mécaniques telles que l'élasticité et la température de transition vitreuse des finitions ont été améliorées pour les formulations contenant des composés encapsulés dans du PMMA.

6.2 Abstract

One of the major issues in the wood industry is the durability of clear coatings. The addition of organic UV absorbers (UVA) improves the coating resistance by the absorption and the conversion of the UV radiation into harmless heat. Organic UVA are however easily degraded by free radicals produced by photodegradation inside the polymer matrix and are prone to migration in the coating.

In this study, commercial UVA and hindered amine light stabilizers (HALS) entrapped into poly(methyl methacrylate) (PMMA) microspheres and CaCO_3 templates coated with UV responsive polymers are added into clear acrylic water-based coating formulation. Artificial accelerated weathering experiments were performed on each formulation. Raman spectroscopy mapping was performed to visualise the concentration and distribution of the UVA and HALS. This study also presents a comparison of the mechanical properties of coatings obtained by dynamic mechanical analysis (DMA). Results show that coating mechanical properties were improved when using encapsulated UVA and HALS inside PMMA

microspheres. The colour change of the wood and coating system were minimized, and the production of photooxidation compounds in the binder was also limited.

6.3 Introduction

The most important purpose of wood paints is to protect it from the environment. The main functions are decorative and protective. To fulfill these functions, coatings must resist against weathering (Pospíšil, 2000). There is a growing demand for exterior clear coatings that will retain wood appearance over time (Collins and Sykes, 2014). However, clear coatings are more sensitive to UV rays than opaque coatings. The coating transparency allows UV rays and visible light to reach the wood underneath (Williams, 2005 ; Evans, 2008 ; Feist, 2007). Ultraviolet radiations (UV) are the most energetic radiations of the solar spectrum, and can therefore initiate scission and crosslinking reactions in wood and coating polymer chains (Williams, 2005). Lignin and carbohydrates are the most UV sensitive wood components (Saha *et al.*, 2010). This leads to wood discoloration and a change in its chemical and mechanical properties.

The addition of UV absorbers (UVA) in the coating formulation protect the coating by screening the harmful UV radiations (Fajzulin *et al.*, 2015). UVA are excited after UV absorption by hydrogen transfer. The excited species return to ground state with emission of heat (Dobashi *et al.*, 2007). UVA and hindered amine light stabilisers (HALS) are used together to improve their performance. HALS radical scavengers are often used to prevent surface defects. They trap free radicals formed at the wooden surface by visible and UV light (Forsthuber and Grüll, 2010). UVA (Tinuvin 1130) and HALS (Tinuvin 292) are known to have a synergistic effect and are used in this study as UV stabilizers (Shenoy and Marathe, 2007 ; Schaller *et al.*, 2008). However, UVA and HALS are organic molecules which can also be subjected to photooxidative degradation and leaching (Bieleman, 2008). As a result, their efficiency rapidly decreases over time.

Microencapsulation of active substances is used to protect these substances from the environment or for control release into a matrix. This technology is already used in coatings for several applications such as biocide encapsulation and self-healing coatings (Trojer *et al.*, 2013). Several cores, encapsulating agents, and encapsulants are available (Lakkis, 2016). Microencapsulation is already widely used in coatings. The encapsulation of biocides is one of its applications. Sørensen *et al* (2010) prepared porous microparticles of silica which were able to release biocides into the paint film. The biocide was then protected from UV degradation (Sørensen *et al.*, 2010). Another example is poly(L-lactide) microspheres incorporated in antifouling paint formulations for marine applications (Fayé *et al.*, 2008). Controlled release systems can also be designed to trigger the release of an active substance into the environment. Triggers can be temperature, pH, light, enzyme (Lakkis, 2016). Release under UV light

can be achieved with an interesting group of molecules, azobenzene, that can respond to near-UV and visible light. These molecules contain two phenyl groups attached by a N=N bond. This bond allows a cis-trans rearrangement by UV absorption. This transition has been observed in several studies (Bedard *et al.*, 2010 ; Yi and Sukhorukov, 2014 ; Han *et al.*, 2010). Yi *et al* have written several articles on this subject. They have synthetized bifunctional complex microcapsules (PDADMAC/PAZO)-4-(DAR/Nafion)₂ containing both diazonium and azobenzene groups. Upon exposure to UV light, the DAR/Nafion layers crosslinked and sealed the capsule shells through diazonium-related photolysis. Shell swelling is obtained by rearrangement of azobenzene molecules in PDADMAC/PAZO layers. This allows a gradual release of the hypothetical encapsulated compounds (Yi and Sukhorukov, 2013).

Weathering of exterior clear coatings being an important problem, several protocols were developed to evaluate coating durability. Weathering changes the polymer structure of the coating's binder. Mechanical properties are related to coating performance and durability. Coatings are polymeric materials with viscous-elastic properties. These properties can be measured by dynamic mechanical analysis (DMA) (Bergamasco *et al.*, 2010 ; Schlesing *et al.*, 2004). DMA is useful in coating studies to determine elastic modulus, glass transition temperature (Tg), crosslink density and creep behavior. These values can give information about the mechanical properties of the material (Mitra *et al.*, 2014 ; Buhk *et al.*, 2002).

Raman spectroscopy mapping is a useful tool to investigate the composition distribution of a material. This analysis technique has been used in a wide range of applications such as medicine, geology, coatings, etc. (Carter *et al.*, 2010 ; Gordon and McGoverin, 2011). Lutz *et al* (2015) have used chemical mapping to locate a melamine formaldehyde microspheres of 1 and 5 μm into an aliphatic urethane acrylate resin (Lutz *et al.*, 2015). The same analyses were performed on chemical moieties of poly(styrene-comaleimide) coatings on paper substrates by Samyn (2017) (Samyn, 2017). Raman mapping can also reveal morphologic characteristics such as scratches on coatings. A study conducted by Dumpala *et al* (2014) shows regions of critical failure on microcrystalline diamond and nanocrystalline diamond coatings (Dumpala *et al.*, 2014).

The main objective of this study is to assess the weathering performance of two encapsulation systems for UV protection of an acrylic coating. The release of the first system studied is based only on active diffusion. The other system release is based on UV sensitive technology. DMA is performed to assess the structural integrity of coatings before and after weathering. The Tg of the formulation, given by the mechanical analysis, will assess coating degradation and performance. Raman mapping allow to visualize the chemical distribution of UV stabilizers in the film. Both properties are linked together.

6.4 Materials and Methods

6.4.1 Material processing

In previous studies, the authors have highlighted the slight improvement of UV protection of binder with addition of poly(methyl methacrylate) (PMMA) microspheres containing UVA and HALS. The colour change and chemical degradation were minimized when UV stabilizers were encapsulated into PMMA microspheres. The Loxley and Vincent method is modified to encapsulate UV protectors (Loxley and Vincent, 1998). UVA and HALS are protected from photodegradation inside the microspheres (Queant *et al.*, 2017). The synthesis of CaCO_3 microspheres is done by coprecipitation. Layer by layer assembly technique allow the UV responsive polymers poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl sodium salt (PAZO) to be deposited on the CaCO_3 templates. PAZO polymer tailor the release of UV stabilizers. The transition of the UV responsive polymer after UV exposition is observed (Queant *et al.*, 2017). Both syntheses are used again to test the different formulations in this paper.

UV stabilizers hydroxyphenylbenzotriazole (Tinuvin 1130) and tetramethyl piperidine derivated compound (Tinuvin 292) were obtained from BASF (Laval, Canada). The acrylic binder used is Acronal PLUS 4670 also obtained from BASF (Laval, Canada). The binder is an acrylic latex with solids content between 49-51 % and a minimum film forming temperature of 10 °C. All materials used in the microsphere synthesis are used without further purification. All others ingredients used in the paint formulation were given by Dempsey Corporation (Saint Laurent, Canada). Formulation used are detailed in previous articles (Queant *et al.*, 2017).

Five formulations are prepared and applied on glass (Table 1). The control sample contains only the paint formulation without any protective absorber. The non-encapsulated formulation is similar to commercial acrylic formulation, which means that it contains free UV stabilizers. For an optimal protection, BASF guidelines advice the use of 1 to 3 wt % of UVA and 0.5 to 2 wt % of HALS. Both quantities of UVA and HALS added is 2.5 wt %. Concentrations are based on weight percent binder solids. The formulations have a solids content of 50 %. The formulation Encapsulated 1 is composed of the PMMA microspheres with UVA and HALS synthetized in a previous work (Queant *et al.*, 2017). The Encapsulated 2 formulation is a UV sensitive system based on CaCO_3 templates with PAZO/PDADMAC (poly(diallyldimethyl ammonium chloride). The UV sensitivity of this described system has been highlighted in a previous study (Queant *et al.*, 2017). The encapsulated mix is a formulation with 50 wt % of the PMMA encapsulation system and 50 wt % of the UV sensitive system with CaCO_3 .

PMMA and CaCO_3 microspheres are pre-dispersed in water in order to obtain a better distribution before the addition to the paint formulation (Table 6.1). The solution is mixed with a paint formulation using a high speed disperser Dispermat LC 30 with a lightweight steel dispersion impeller with 5 mm hole (\varnothing 30 mm) at 1000 rpm for 1 h.

Table 6.1: Composition of the different formulations

Formulation	Type
Control	None
Non-encapsulated	Free
Encapsulated 1	PMMA
Encapsulated 2	CaCO_3
Encapsulated mix	PMMA + CaCO_3

6.4.2 Accelerated weathering

Formulations are then applied on glass with a roller-coater (BYK, Germany) at a speed of 50 mm/s. Three layers of wet coating of 50 μm each are deposited with a 50 μm applicator. The dried film thickness is about 0.10 mm. Each coating sample is fixed with tape onto the metallic supports and exposed in the accelerated weathering chamber. Finally, dried films are detached from supports with a razor blade.

QUV accelerated weathering tester from Q-Lab (USA) is used for artificial accelerated tests. Coating samples are exposed to 1000 h of weathering cycles. The water contribution is taken into account by a condensation system. The use of water sprays allows simulating erosion and leaching that occur in natural exposure. The ASTM G154-2012 Standard test method is “Standard Practice for operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for exposure of non-metallic Materials”. Cycle 1 is selected. The cycle starts with a 8 h UV light at 60 °C with black panel temperature, then continues with a 4 h condensation step at 50 °C. A UV-A 340 nm lamp was used for irradiation at 0.89 W/m²/nm to simulate the UV portion of the solar spectrum.

6.4.3 Dynamic mechanical analysis

DMA analysis is performed with a Q800 from TA instruments (USA) on a multi frequency-strain mode. The measurements are carried out in the tension mode of the equipment and the corresponding viscoelastic properties were determined as a function of temperature. The selected temperature ramp is from -15 to 110 °C at the rate of 2 °C/min. Liquid nitrogen is used to cool down the tested sample. The preload force was set at 0.015 N with an amplitude of 20 µm. Each sample is tested three times.

From the DMA results, glass transition temperature (Tg) of the coating can be calculated. The Tg of a material is the temperature at which the transition occurs between brittle glass state and molten rubber like state (Grenet and Legendre, 2010). This reversible transition has an influence on viscoelastic properties of the polymer. Tg gives important information about structural parameters of the polymer. DMA also allows the calculation of the storage modulus (E'), the loss modulus (E'') and the loss factor (tan δ). The loss factor can be calculated as:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

The tan δ determines the viscoelasticity of the material. The higher tan δ is with a high value of E'' and low value of E', the more viscous the material is. The peak of tan δ on a thermogram is commonly used to determine the Tg of the polymer. The storage modulus is characteristic of the elasticity of the material (Bergamasco *et al.*, 2010).

6.4.4 Raman confocal spectroscopy

Spectra are collected using a Senterra II from Bruker (USA). The spectrometer is controlled with instrument control software (OPUS Version 7.8). Sample excitation is achieved using a laser emitting at 785 nm and 100 mW power. The spectral range used is 400a, 50-3610 cm⁻¹. The 20X objective is used with an integration time of 1 s and 2 coadditions. The aperture is 50 by 1000 µm with a resolution of 4 cm⁻¹.

The samples are positioned using the automated stage. An area of the coating is selected to build the grid pattern used to create the chemical mapping. Raman mapping involves the collection of spectral data from discrete sections of a defined area. Point mapping is chosen for better spatial resolution. For example, for the mapping of 25 by 25 points, 625 measurements are required. A translational motion of the sample between each measurement is required to measure each point. The fast scanning mode allows the accumulation of the signal while the stage is moving. This minimizes the measurement time (Zoubir, 2012).

6.5 Results and discussion

Before the artificial weathering, the control film is transparent, colourless, smooth and quite elastic. Except for the Encapsulated 2 formulation, all films present this same morphology. The Encapsulated 2 formulation has the same elasticity but has a yellow colour because of the light responsive polymer which has a yellow colour. The colour of the Encapsulated mix is somewhere in whitish due to the microsphere addition (Table 6.2).

After 1000 h of accelerated weathering, the control sample is brittle and cracked. The film is no longer transparent, it is white and an important gloss decrease can be observed. The non-encapsulated formulation has gained some stiffness and a slight yellow colour after the test. The same assessment can be made for the Encapsulated 1 formulation and the Encapsulated mix after weathering. The Encapsulation 2 formulation has a morphology and rigidity similar to the control. The colour has changed from yellow to white (Table 6.2).

Table 6.2: Characteristics and photos of the formulations before and after artificial weathering

Samples characteristics	Photo before and after weathering
<p style="text-align: center;">Control</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>Before</u> Transparent Flexible <ul style="list-style-type: none"> - <u>After 1000 h</u> Whitish Brittle 	
<p style="text-align: center;">Non-encapsulated</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>Before</u> Transparent Flexible <ul style="list-style-type: none"> - <u>After 1000 h</u> Yellowish Quite Brittle 	

<p style="text-align: center;">Encapsulated 1</p> <p>- <u>Before</u> White/transparent Flexible</p> <p>- <u>After 1000 h</u> Whitish Flexible</p>	
<p style="text-align: center;">Encapsulated 2</p> <p>- <u>Before</u> Yellow Flexible</p> <p>- <u>After 1000 h</u> White Brittle</p>	
<p style="text-align: center;">Encapsulated mix</p> <p>- <u>Before</u> White/transparent Flexible</p> <p>- <u>After 1000 h</u> White Flexible</p>	

6.5.1 Dynamic mechanical analysis

The data reported in Table 6.3 show that the formulation with encapsulated compounds have a higher storage modulus. Moduli are taken at -15 °C, which corresponds to a plateau of the material. The samples' Tg are similar and in the 7-18°C range. After 1000 h of artificial weathering, coatings become more brittle and stiffer with a higher storage modulus, a lower loss modulus and loss factor. The Tg increases after 1000 h. The higher the Tg is, the less stable and durable the coating is. The performance of a coating is closely linked to the Tg. Low coating Tg is supposed to improve film flexibility and enhance durability. It is believed that a surface coating with high flexibility (low Tg), good adhesion, and cohesion should reduce checking of wood (Nejad and Cooper, 2011).

The molecular weight and cross-linking extent are parameters that increase the Tg. With the influence of UV light and temperature, the coating is able to continue cross-linking. Bonds are formed during artificial weathering and give less mobility to the whole system. The Tg is then increased after artificial ageing. A low Tg gives better flexibility and allows the coating to follow the dimensional variations of

wood. Wood dimensional variations are responsible for major coating degradations. Thus, durability has been reported to be greater if the Tg is below 25-30 °C (Podgorski and Roux, 1999), (Podgorski *et al.*, 1996), (Vlad Cristea *et al.*, 2011). The deformation behavior of polymer is viscoelastic. The photodegradation of coatings that involves reactions such as oxidation, chain scission and cross-linking cause mechanical changes in the film (Vlad Cristea *et al.*, 2011). To predict the durability of a coating, mechanical properties are important and play a major role. Wood is subjected to dimensional variations due to temperature and humidity. Dimensional changes induce stress at the wood coating interface. Coatings must be flexible and follow wood dimensional changes (Bergamasco *et al.*, 2010).

An efficient coating should keep a low Tg with a good elasticity (high $\tan \delta$ with quite high elastic modulus (E'') and quite low storage modulus (E')) after weathering. Compared to the control sample, the non-encapsulated formulation has a smaller Tg (41 °C), and higher storage and loss modulus. However, the $\tan \delta$ is slightly higher which corresponds to a better elasticity. The best formulation corresponding to the best elasticity parameters is the one with encapsulated UV stabilizers in PMMA (Table 6.3). The Tg remains quite low (23 °C) which allows a fair flexibility of the coating. The $\tan \delta$ (0.17) is the highest of all formulations, which means that the coating has kept some elasticity and viscosity after 1000 h. The formulation with encapsulated UV stabilizers in CaCO_3 has a higher Tg (37 °C) and a low loss modulus (23 MPa). This means that the coating has lost part of its flexibility and cannot protect the wood anymore. The formulation with PMMA and with free UV stabilizers present a similar behavior after weathering. PMMA formulation has kept some flexibility with E'' high (87 MPa). The formulation mix has a mechanical behavior somewhere between the PMMA formulation and the CaCO_3 formulation.

Table 6.3: Mechanical properties of the different formulations before and after artificial weathering

t=0 h		Modules (-15°C)		
Samples		E'(MPa)	E''(MPa)	Tan δ
Control		272 \pm 26	162 \pm 14	0.59
Non-encapsulated		211.3 \pm 10	79.3 \pm 21	0.37
Encapsulated 1		513 \pm 27	202 \pm 28	0.39
Encapsulated 2		415 \pm 21	188 \pm 13	0.45
Encapsulated mix		419 \pm 17	141 \pm 44	0.33
t=1000 h		Modules (-15°C)		
Control		526 \pm 76	19 \pm 1.8	0.03
Non-encapsulated		1587 \pm 86	90 \pm 16	0.05
Encapsulated 1		392 \pm 15	23 \pm 31	0.05
Encapsulated 2		771 \pm 35	136 \pm 84	0.17
Encapsulated mix		1128 \pm 113	87 \pm 12	0.07

6.5.2 Raman spectroscopy and chemical mapping

One way to understand the failure of the coating is to investigate its chemical composition behavior after artificial weathering. Raman spectroscopy is used to obtain information about molecular composition and structure of a material. Raman mapping allows to scan an area of a material and compile point-by-point spectra into an image (Gordon and McGoverin, 2011). The spatial distribution of one or several chemicals can be mapped. Peaks are detailed and assigned to specific chemical groups (Table 6.4). The group is either in a vibrational or rotational state. Most of the peaks are found in the formulation without any UV stabilizers. These peaks can be attributed to the binder of the formulation.

Table 6.4: Peaks and band assignation of the two composition of coatings, p: present in the spectrum and a: absent

Wavenumber (cm ⁻¹)	Band assignation	Binder	Formulation with free UV stabilizers
2930	strong stretch (C-H)	p	p
1760	stretch (C-O)	p	p
1572	(H-N-N) bend or (C-N) ring sym stretch	a	p
1420	asym deformation (CH ₂),(CH ₃)	p	p
1300-600	(C-C) alicyclic, aliphatic chain stretch	p	p

The presence of a small peak at 1572 cm⁻¹ on the spectrum of the formulation with free UVA could be an indicator of a small concentration of the Tinuvin 1130 in the matrix (Table 6.4, Figure 6.1). This small peak is indeed also present on the Raman spectrum of Tinuvin 1130 (Figure 6.2). It could either correspond to the bending of the H-N-N group or to the symmetric stretching of the C-N group in ring (Gunasekaran, *et al.*, 2009). Both groups are compatible with both UVA and HALS structure. The integration of this specific peak allows the chemical mapping of UV stabilizers in the unaged and artificially weathered coatings. The chemical mapping of coatings shows the UV stabilizers' distribution inside the defined analyzed area of the coating. Chemical mapping of the UVA and HALS will also be used to follow their degradation and their effect on UV protection.

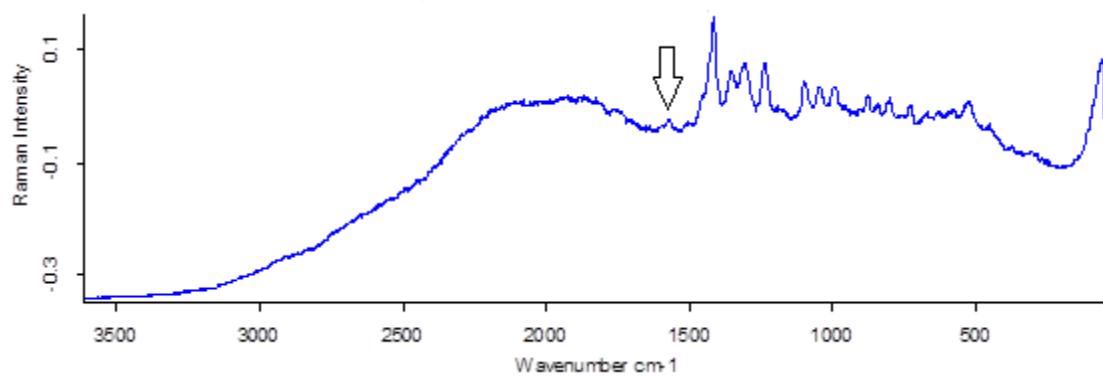


Figure 6.1: Raman spectrum of the formulation of the coating with free UV stabilizers

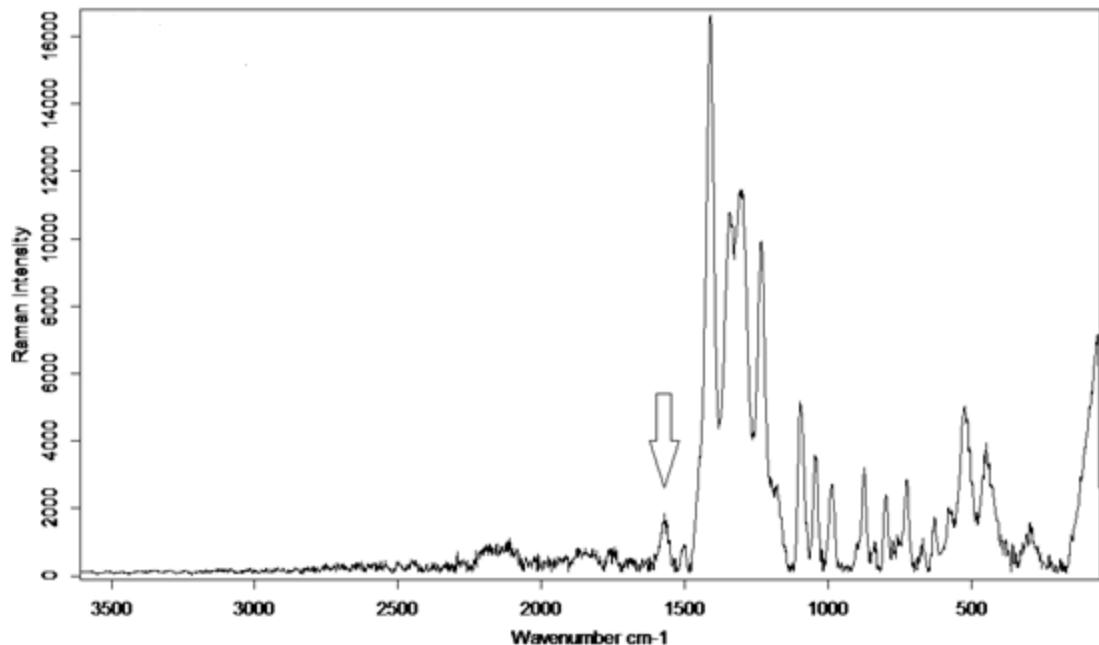


Figure 6.2: Raman spectrum of the commercial UV stabilizers: Tinuvin 1130

The spatial distribution of UV stabilizers in each unaged formulation is represented by maps in Figures 3, 4 and 5. The formulation with free compounds (Figure 6.3) contains concentrated zones heterogeneously distributed. The use of encapsulated compounds shows a reduction in free UV stabilizers concentration (Figure 6.4 and 6.5). The presence of free compounds inside the binder of encapsulated formulations could be due to diffusion prior to the analysis or the destruction of some microspheres during formulation preparation and mixing. Many studies have reported the physical principles that influence the diffusion kinetics. In Fick diffusion case, the rate of penetrant diffusion dominates the kinetics. In non-Fickian case, the diffusion is mainly due to polymer relaxation (Foreman and Vollmer, 2015 ; Alfrey *et al.*, 1966). The high solubility of water in PMMA gives rise to a large swelling of PMMA microspheres which could help to accelerate the diffusion in the paint solution before application. The result is that some parts of UV stabilizers are free even in the formulation with encapsulated compounds.

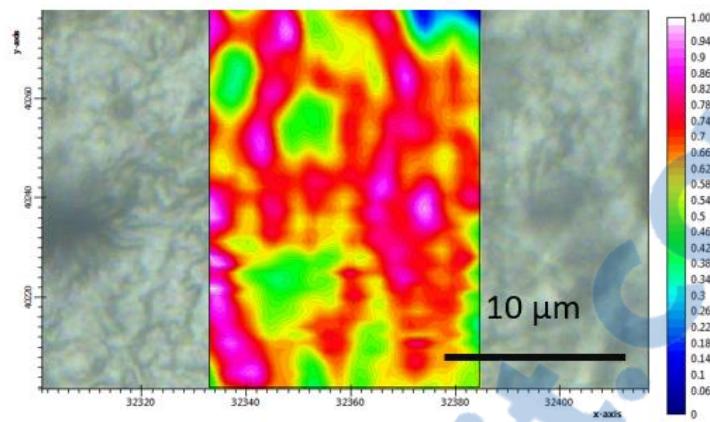


Figure 6.13: Chemical mapping of the unaged coating formulation with free UV stabilizers

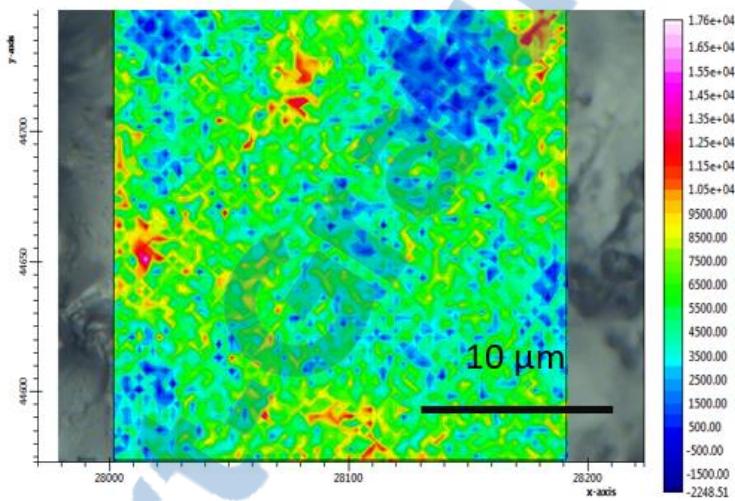


Figure 6.14: Chemical mapping of the unaged coating formulation with UV stabilizers entrapped in PMMA

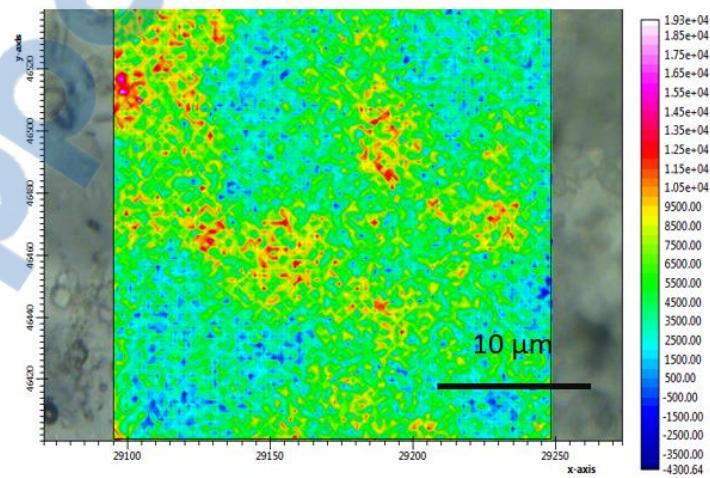


Figure 6.15: Chemical mapping of the unaged coating formulation with UV stabilizers entrapped in CaCO_3

Coatings are inspected again with Raman spectroscopy after 1000 h of artificial ageing. After artificial weathering, the formulation with CaCO_3 reveals a peak at 284 cm^{-1} that is linked to the carbonate group. This peak was not present in the spectrum of the unaged sample. This could mean that the CaCO_3 is

covered by the polyelectrolyte layer. Thus, the carbonate is not detectable. The presence of the carbonate peak implies that the CaCO_3 template is no longer covered by the polymer. This proves the detachment of the polyelectrolyte layer during weathering. Previous studies have shown the destruction of UV responsive polymer layers under UV irradiation. The aggregation of PAZO polymer lead to the loss of integrity of the microparticles (Yi and Sukhorukov, 2014 ; Bedard *et al.*, 2010).

In the formulation with encapsulated compounds into CaCO_3 , the characteristic peak of UV stabilizers is no longer visible on the spectrum after weathering. This could mean that the concentration of free UV stabilizers is very low and not detectable. The first hypothesis is that previous free UV stabilizers in the matrix are degraded during weathering. Pickett (1997) has studied the kinetics of UVA loss in polymer matrixes. UVA are indeed subject to loss from migration, volatility and photochemical decomposition (Pickett, 1997). In this study, UVA are benzotriazole type molecules. Benzotriazole degradation has been studied before. (Weidauer *et al.*, 2016 ; Hem *et al.*, 2003). Aniline and phenazine were reported as the main transformation products after UV irradiation of benzotriazole compounds (Benitez *et al.*, 2013). These two major transformation products of benzotriazole degradation do not possess an H-N-N group anymore. This could explain why the characteristic peak is no longer present on the spectrum after weathering. The other hypothesis is that new UV stabilizers have not been released from the CaCO_3 templates. Thus, the protection is not available to shield the coating from UV radiations.

The zoom on a microsphere of PMMA (Figure 6.6) after 1000 h of artificial weathering shows a higher concentration of UV stabilizers around the microsphere. This implies a diffusion of UV stabilizers outside and around the microspheres. The surface of the PMMA microsphere itself has a low concentration in free UV stabilizers. The formulation mix with encapsulated PMMA and CaCO_3 has a similar UV stabilizers distribution than the PMMA encapsulation formulation. The higher concentration in UV stabilizers in the matrix of these two formulations can confirm their protective effect in the matrix. The spatial distribution of UV stabilizers and their ability to diffuse out of the microspheres in the binder matrix is related to the efficiency and mechanical performance of the coating.

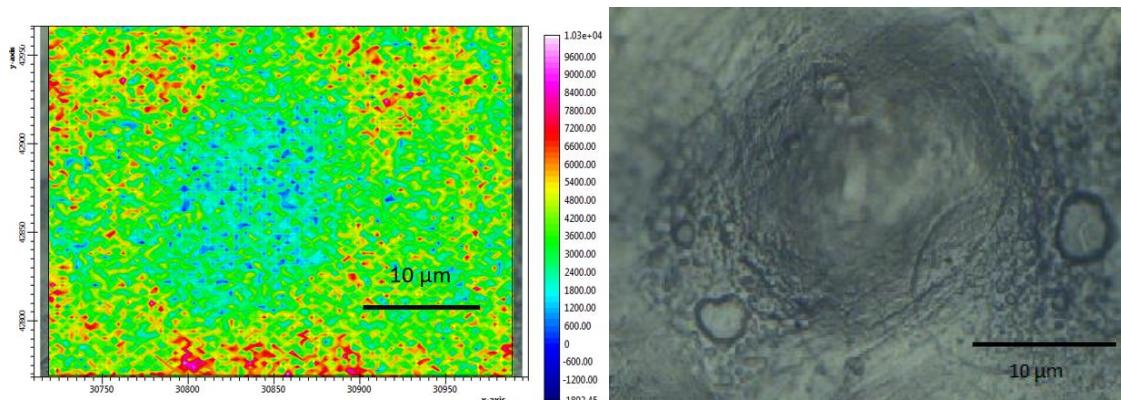


Figure 6.6: Raman mapping of UV stabilizers around a microsphere inside the formulation with PMMA

The superior performance of the formulation with PMMA is linked to the effective diffusion of UV stabilizers. The PMMA microspheres ensure a polymer protection and achieve a better distribution of the UV stabilizers inside the coating matrix. The diffusion outside the PMMA microspheres allows the protection of the matrix and the coating to keep its mechanical properties. The low Tg after weathering illustrates a good flexibility and enables the coating to follow the dimensional changes of the wood.

6.6 Conclusion

Dynamic mechanical analysis tests have confirmed the coating failure after artificial weathering of the formulation with encapsulated UV stabilizers inside CaCO_3 templates. The behavior of this formulation is almost near the control formulation. They become quite brittle and stiff. The T_g is quite low to allow dimensional change of the coating following the wood underneath. The formulation with the best mechanical properties contains encapsulated UV stabilizers into PMMA microspheres. Coatings remain quite elastic with a low T_g after weathering.

Raman chemical mapping allows to show the spatial distribution of UV stabilizers in the coating. The UV stabilizers concentration is higher and heterogeneous in the case of the free UV stabilizers formulation. After weathering, the release of UV stabilizers by CaCO_3 templates coated with UV polymer responsive has not been highlighted with Raman mapping. Moreover, initial UV stabilizers must have been degraded during weathering. The absence of release of UV stabilizers could be at the origin of the mechanical failure of the coating.

The best protection is ensured by the formulation with encapsulated UV stabilizers in PMMA. Raman mapping reveals the diffusion of UV stabilizers outside the PMMA microspheres which allows protection of the matrix. Its mechanical properties are mainly kept after artificial weathering. UV stabilizers are less concentrated at the start of the weathering and slowly diffuse out of microspheres. The diffusion of UV stabilizers contributes to good mechanical properties of the coating with PMMA microspheres. The UV responsive system could be improved by increasing the release of UV stabilizers. The use of microencapsulation technology could help to develop durable UV protection in clear coatings.

6.7 Acknowledgment

The authors are grateful to Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for the financial support through its IRC No 461745 and CRD No 445200 programs as well as the industrial partners of the NSERC industrial chair on eco-responsible wood construction (CIRCERB).

Conclusion générale

Dans un contexte de lutte contre les changements climatiques, la construction résidentielle en bois pourrait permettre de réduire les émissions de gaz de 26 à 31 % selon une étude menée par le CORRIM (*Consortium for Research on Renewable Industrial Materials*) (Ecohabitation). Lors de son cycle de vie, le bois a besoin de moins d'énergie et a moins d'impact sur l'environnement que l'acier et le béton. De plus, un arbre, permet d'absorber du CO₂ et de continuer à le stocker même une fois coupé. Un m³ de bois de construction permet de stocker 0,9 tonnes de CO₂. Un exemple de construction de 2400 pieds carrés peut stocker l'équivalent de 29 tonnes de carbone. Le matériau bois, utilisé en extérieur est exposé à de nombreux agents de dégradation, ce qui limite son utilisation. L'amélioration des performances du bois est un enjeu majeur.

Les nouvelles restrictions gouvernementales concernant les émissions de COV contraignent l'industrie des peintures et finitions à développer des stratégies de finitions plus écologiques. Le développement des peintures à base aqueuse fait partie de ces innovations. Cependant les propriétés de ces finitions à base d'eau sont souvent inférieures à celles des finitions à base de solvants pour le bois en extérieur. Il est donc important de rendre les peintures à base d'eau plus concurrentielles.

Cette étude a investigué des stratégies pour améliorer la durabilité des finitions transparentes acryliques à base d'eau. Le but principal est l'amélioration de la protection anti-UV de ces finitions par l'encapsulation des absorbeurs d'UV organiques. Ce travail s'est articulé autour du développement de deux systèmes d'encapsulation d'absorbeurs UV.

Dans le premier axe, l'objectif était de développer un système simple d'encapsulation d'absorbeurs UV organiques et facilement dispersable dans une finition à base aqueuse. Ce système peut s'adapter à toutes sortes de composés organiques hydrophobes. Dans le deuxième axe, un système répondant à un stimulus extérieur, ici les UV, est développé. Chaque système a été testé dans une formulation de type acrylique à base d'eau pour l'extérieur, puis comparé. Le vieillissement artificiel en chambre est un moyen rapide d'obtenir des données sur la performance d'un revêtement. La colorimétrie permet le suivi de la dégradation du bois par le biais de la formation de produits de photodégradation colorés.

Dans le dernier axe, la faisabilité de ces deux systèmes est testée et comparée. Différents essais ont été menés pour mesurer la performance des différentes formulations avec les deux systèmes. Les tests mécaniques permettent de suivre la flexibilité et la bonne tenue des finitions. L'imagerie Raman permet de visualiser la diffusion des absorbeurs UV et l'efficacité des microsphères de chaque système.

Les propriétés mécaniques des formulations avec encapsulés de PMMA sont supérieures aux finitions commerciales. Les résultats de cette thèse encouragent l'utilisation des absorbeurs UV organiques dans

des finitions claires pour l'extérieur. Le prolongement de la durée de vie de la finition doit permettre un meilleur maintien du produit bois à l'extérieur et favoriser son utilisation.

Les résultats de cette thèse apportent des contributions sur le plan scientifique, industriel, économique et environnemental. D'un point de vue scientifique, cette étude apporte une nouvelle application de la microencapsulation. Des essais d'efficacité nouveaux sur les finitions ont été amenés avec les tests DMA et d'imagerie Raman. D'un point de vue industriel, cette nouvelle formulation pourrait apporter des solutions pour des produits bois plus durables en extérieur. Si le bois était mieux protégé tout en restant esthétique, il serait plus compétitif et deviendrait un matériau encore plus avantageux. Avoir une finition claire performante pourrait permettre de développer et de favoriser le développement du bois en construction. On peut ainsi imaginer l'impact qu'un bois résistant à l'extérieur aurait sur les manufacturiers de l'industrie du bois et sur le secteur de la construction. Sur un plan économique, avoir un produit de finition de qualité réduirait l'entretien et la quantité de peinture utilisée. Limiter l'entretien permet aux utilisateurs de faire des économies de temps et d'argent. D'un point de vue environnemental, favoriser l'utilisation du bois comme matériaux de construction permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Ce qui limite aussi l'utilisation abusive et fréquente de peinture et de COV. Ce qui est fortement impactant pour l'environnement et la santé humaine. L'apparence du bois a aussi un effet positif sur les utilisateurs des bâtiments. L'amélioration de peintures acryliques à base d'eau permet aussi une utilisation plus durable que celles à base de solvants.

L'apport industriel, économique et environnemental de ces travaux constitue un atout pour les industries de ce secteur d'activité afin de rester compétitif et innovateur sur un marché toujours plus concurrentiel.

Les résultats obtenus à partir de cette thèse permettent d'envisager un avenir pour l'encapsulation de protecteurs UV pour les peintures. Les formulations avec des composés encapsulés dans du PMMA présente une bien meilleure résistance mécanique au cours du temps. Les finitions claires pour le bois à l'extérieur sont plus stables et plus durables.

Cependant de nombreuses améliorations peuvent être envisagées. Entre autres, le taux d'encapsulation pourrait être transformé pour augmenter le nombre de protecteurs UV par microsphères. Le temps de synthèse pourrait être optimisé, ainsi que les quantités de réactifs utilisées. D'autres polymères ou techniques de microencapsulation pourraient être testés pour augmenter la compatibilité de l'absorbeur avec le solvant. Des tests à plus grande échelle ainsi qu'une étude devront être fait quant à l'augmentation des coûts et la faisabilité pour la mise en place d'une ligne industrielle d'encapsulation. Enfin, une analyse de cycle de vie peut être réalisée pour pouvoir comparer l'impact environnemental des protecteurs UV encapsulés avec les composés libres utilisés dans les produits commerciaux actuels.

Bibliographie

- Adobe Systems Incorporated (2000). "Technical Guide- CIELAB."
- Alfrey, T., E. Gurnee and W. Lloyd (1966). Diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, Wiley Online Library.
- Allen, N. S., M. Edge, A. Ortega, G. Sandoval, C. M. Liauw, J. Verran, J. Stratton and R. B. McIntyre (2004). "Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles." *Polymer Degradation and Stability* 85(3): 927-946.
- Aloui, F. (2006). Rôle des absorbeurs UV inorganiques sur la photostabilisation des systèmes bois-finition transparente., Université Henri Poincaré.
- Aloui, F., A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier and A. Merlin (2007). "Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers." *Applied Surface Science* 253(8): 3737-3745.
- Aloui, F., A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier and A. Merlin (2007). "Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic Uv absorbers." *Applied Surface Science* 253: 3737–3745.
- Andersson Trojer, M., L. Nordstierna, M. Nordin, M. Nyden and K. Holmberg (2013). "Encapsulation of actives for sustained release." *Phys Chem Chem Phys* 15(41): 17727-17741.
- Andersson Trojer, M. N., L ; Bergek, J ; Blanck, H ; Holmberg, K ; Nyden, M (2014). "Use of microcapsules as controlled release devices for coatings." *Adv Colloid Interface Sci.*
- Ashton, H. (1967). Clear finishes for exterior wood, Field exposure tests DTIC Document.
- Auclair, N., B. Riedl, V. Blanchard and P. Blanchet (2011). "Improvement of Photoprotection of wood coatings by using inorganic nanoparticles as UV absorbers." *Forest Products Journal* 61(1): 20-27.
- Bancroft, W. D. (1913). "The theory of emulsification, V." *The Journal of Physical Chemistry* 17(6): 501-519.
- Baukh, V., H. P. Huinink, O. C. Adan and L. G. van der Ven (2013). "Natural versus accelerated weathering: Understanding water kinetics in bilayer coatings." *Progress in Organic Coatings* 76(9): 1197-1202.
- Bédard, M., A. G. Skirtach and G. B. Sukhorukov (2007). "Optically Driven Encapsulation Using Novel Polymeric Hollow Shells Containing an Azobenzene Polymer." *Macromolecular Rapid Communications* 28(15): 1517-1521.

Bedard, M. F., B. G. De Geest, A. G. Skirtach, H. Mohwald and G. B. Sukhorukov (2010). "Polymeric microcapsules with light responsive properties for encapsulation and release." *Adv Colloid Interface Sci* 158(1-2): 2-14.

Beltrami, R., M. Colombo, M. Chiesa, S. Bianchi and C. Poggio (2014). "Scattering properties of a composite resin: Influence on color perception." *Contemporary clinical dentistry* 5(4): 501.

Benitez, F. J., J. L. Acero, F. J. Real, G. Roldan and E. Rodriguez (2013). "Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: kinetics, by-products formation and degradation pathways." *Water research* 47(2): 870-880.

Bergamasco, D., F. Bulian, A. Melchior, D. Menotti, P. Tirelli and M. Tolazzi (2010). "DMA analysis to predict the performance of waterborne coatings." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 103(1): 65-68.

Bergek, J., M. Andersson Trojer, A. Mok and L. Nordstierna (2014). "Controlled release of microencapsulated 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one from coatings: Effect of microscopic and macroscopic pores." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 458: 155-167.

Bergek, J., M. A. Trojer, A. Mok and L. Nordstierna (2014). "Controlled release of microencapsulated 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one from coatings: Effect of microscopic and macroscopic pores." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 458: 155-167.

Bieleman, J. (2008). *Additives for coatings*, John Wiley & Sons.

Black, J. M. and E. A. Mraz (1974). "Inorganic surface treatments for weather resistant natural finishes." U.S. Dept. Agric. For. Serv. Res. Pap. FPL 232, 40 pp.

Botterhuis, N. E., Q. Sun, P. C. Magusin, R. A. van Santen and N. A. Sommerdijk (2006). "Hollow silica spheres with an ordered pore structure and their application in controlled release studies." *Chemistry* 12(5): 1448-1456.

Boxall, J., Laidlaw, R.A., Hayes, G.F., Miller, E.R. (1984). "The performance of extender-modified clear finishes on exterior timber." *J. Oil Colour Chem. Assoc* 67(9): 227-233.

Bremser, W. (2008). "Buchbesprechung: *Organic Coatings–Science and Technology*–Third Edition.

Von ZW Wicks Jr., FN Jones, SP Pappas, DA Wicks." *Chemie Ingenieur Technik* 80(1-2): 236-236.

Broaders, K. E., S. J. Pastine, S. Grandhe and J. M. Fréchet (2011). "Acid-degradable solid-walled microcapsules for pH-responsive burst-release drug delivery." *Chem Commun (Camb)* 47(2): 665-667.

Buhk, M., W. Schlesing and W. Bosch (2002). Thermo-analytical characterization of pigmented waterborne basecoats. *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library.

Canadian Paint Association, (2011). "Canada's Paint and Coatings Industry." from <http://www.canpaint.com/canadas-paint-coatings-indust/>.

Carson, T., L. Morris and J. Bohannon (2015). "Innovative Waterborne Acrylics." Paints and Coatings Technology.

Carter, E. A., M. A. Pasek, T. Smith, T. P. Kee, P. Hines and H. G. Edwards (2010). "Rapid Raman mapping of a fulgurite." *Anal Bioanal Chem* 397(7): 2647-2658.

Caruso, F. (2000). "Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly." *Chem. Eur. J* 6(3).

Centre de ressources pour propriétaires fonciers, (1994). "L'épinette Blanche." *Bulletin de diffusion-Ontario*.

Chiantore, O., M. Trossarelli and M. Lazzari (2000). "Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers." *Polymer* 41: 1657-1668.

Ciba Speciality Chemicals, (Edition 15 12 97). Technical datasheet.

CoatingsWorld.com. (2014). "Top Companies Report." from <http://www.coatingsworld.com/heaps/view/965>.

Collins, P. and D. Sykes (2014). Session 1 Introduction, Issues, Initiatives. Woodcoatings Congress P. C. T. Centre. Mercure Hotel Amsterdam City, The Netherlands.

Conseil de l'industrie forestière Québec, (2013). "Statistiques."

Cristea, M. V., B. Riedl and P. Blanchet (2011). "Effect of addition of nanosized UV absorbers on the physico-mechanical and thermal properties of an exterior waterborne stain for wood." *Progress in Organic Coatings* 72(4): 755-762.

De Geest, B. G., R. E. Vandenbroucke, A. M. Guenther, G. B. Sukhorukov, W. E. Hennink, N. N. Sanders, J. Demeester and S. C. De Smedt (2006). "Intracellularly degradable polyelectrolyte microcapsules." *Advanced Materials* 18(8): 1005-1009.

Decker, C. and K. Zahouily (1991). "Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers." *Polymer Degradation and Stability* 64: 293-304.

Derbyshire, H. and E. Miller (1981). "The photodegradation of wood during solar irradiation." *European Journal of Wood and Wood Products* 39(8): 341-350.

DeWit, M. A. and E. R. Gillies (2009). "A cascade biodegradable polymer based on alternating cyclization and elimination reactions." *Journal of the American Chemical Society* 131(51): 18327-18334.

Diamond, C. (2015). "Wood Coatings Market Key segments for the wood coatings market include siding and decking, furniture and cabinets." Coatings World.

Dickinson, D. J. (1971). "Disfigurement of decorative timbers by blue stain fungi." Record Ann. Conv. British Wood Preservers Assoc. Paper 9: 151-169.

Dobashi, Y. and Y. Ohkatsu (2008). "Dependence of ultraviolet absorbers' performance on ultraviolet wavelength." Polymer Degradation and Stability 93: 436-447.

Dobashi, Y., T. Yuyama and Y. Ohkatsu (2007). "Interaction of ultraviolet absorbers." Polymer Degradation and Stability 92(7): 1227-1233.

Dumpala, R., Ramamoorthy, B., & Rao, M. R. (2014). Graded composite diamond coatings with top-layer nanocrystallinity and interfacial integrity: Cross-sectional Raman mapping. Applied Surface Science, 289, 545-550.

Ecohabitation "Le bois de construction, avantageux mais sous-utilisé par le secteur non-résidentiel".

Esser-Kahn, A. P., S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White and J. S. Moore (2011). "Triggered Release from Polymer Capsules." Macromolecules 44(14): 5539-5553.

Estrada, N. (1967). "Exterior durability of catalyzed clear coatings on redwood" J. Paint Technol. 39(514): 655-662.

Evans, P. D. (2008). Weathering and Photoprotection of Wood. Development of Commercial Wood Preservatives A. S. Series. Centre for Advanced Wood Processing, University of British Columbia, Vancouver. 982: 69–117.

Evans, P. D. (2009). "Review of the weathering and photostability of modified wood." Wood Material Science and Engineering 4(1-2): 2-13.

Evans, P. D., Owens, N.L., Schmid, S., Webster, R.D (2002). "Weathering and photostability of benzoylated wood." Polym. Deg. Stab 76(2): 291–303.

Faÿ, F., I. Linossier, G. Legendre and K. Vallée-Réhel (2008). Micro-Encapsulation and Antifouling Coatings: Development of Poly (lactic acid) Microspheres Containing Bioactive Molecules. Macromolecular Symposia, Wiley Online Library.

Fajzulin, I., X. Zhu and M. Möller (2015). "Nanoparticulate inorganic UV absorbers: a review." Journal of Coatings Technology and Research 12(4): 617-632.

Feist, W. C. (1984). "The role of water repellents and chemicals in controlling mildew on wood exposed outdoors." U.S. Dept. Agric. For. Serv. For. Prod. Lab. Res. Note FPL-0247, 16 pp.

Feist, W. C. (2007). *Exterior Wood Finishes. Coatings Materials and Surface Coatings.* C. Press, Tracton, A.A.

Fessel, F. (1966). "Results of several years' weathering tests on surface-treated woods in exterior use in buildings." *Holzzentralblatt* 92(14): 257-261.

Fomina, N., C. McFearin, M. Sermsakdi, O. Edigin and A. Almutairi (2010). "UV and near-IR triggered release from polymeric nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* 132(28): 9540-9542.

Foreman, M. R. and F. Vollmer (2015). "Optical tracking of anomalous diffusion kinetics in polymer microspheres." *Physical review letters* 114(11): 118001.

Forsthuber, B. and G. Grüll (2010). "The effects of HALS in the prevention of photo-degradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces." *Polymer Degradation and Stability* 95(5): 746-755.

Gaillard, J.-M. (1984). Photodégradation de systèmes bois-finitions(résines alkydes).

Gantz, G. M. and W. G. Sumner (1957). "Stable ultraviolet light absorbers." *Textile Res. J.* 27(3): 244-251.

George, B., E. Suttie, A. Merlin and X. Deglise (2005). "Photodegradation and photostabilisation of wood—the state of the art." *Polymer Degradation and Stability* 88(2): 268-274.

Gerlock, J. L., W. Tank, M. A Dearth and T. J Korninski (1995). "Reaction of benzotriazole ultraviolet light absorbers with free radicals" *Polym. Deg. Stab* 48: 121-130.

Ghosh, S. K. (2006). *Functional Coatings.* Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.,

Gierer, J. et Lin, S.Y., 1972, Photodegradation of lignin a contribution to the mechanism of chromophore formation. *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa*, 75(7), 233–239.

Gijsman, P. (2002). "New synergists for hindered amine light stabilizers." *Polymers* 43: 1573-1579.

Gordon, K. C. and C. M. McGoverin (2011). "Raman mapping of pharmaceuticals." *Int J Pharm* 417(1-2): 151-162.

Grenet, J. and B. Legendre (2010). "Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)." *Techniques de l'ingénieur Mesures - Analyses | Techniques d'analyse.*

Gunasekaran, S., E. Sailatha, S. Seshadri and S. Kumaresan (2009). "FTIR, FT Raman spectra and molecular structural confirmation of isoniazid."

Haillant, O. (2011). "Accelerated weathering testing principles to estimate the service life of organic PV modules." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95(5): 1284-1292.

Han, J., Yan, D., Shi, W., Ma, J., Hong, Yan, Wei, M., Evans, D.G.,† and Duan, X. (2010). "Layer-by-Layer Ultrathin Films of Azobenzene-Containing Polymer/Layered Double Hydroxides with Reversible Photoresponsive Behavior." *J. Phys. Chem. B* 114: 5678–5685.

Hayoz, P., W. Peter and D. Rogez (2003). "A new innovative stabilization method for the protection of natural wood." *Progress in Organic Coatings* 48 48: 297–309.

Hayoz, P., W. Peter and D. Rogez (2003). "A new innovative stabilization method for the protection of natural wood." *Progress in Organic Coatings* 48(2-4): 297-309.

Hem, L. J., T. Hartnik, R. Roseth and G. D. Breedveld (2003). "Photochemical degradation of benzotriazole." *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 38(3): 471-481.

Hill, C. (2006). *Wood Modification - Chemical, Thermal and Other Processes*, John Wiley & Sons, Ltd.

Hon, D. N-S., S. T. Chang and W. C. Feist (1985). "Protection of wood surfaces against photooxidation." *Journal of Applied Polymer Science* 30(4): 1429-1448.

Hua, B., B. Deng, E. C. Thornton, J. Yang and J. E. Amonette (2006). "Incorporation of Chromate into Calcium Carbonate Structure During Coprecipitation." *Water, Air, and Soil Pollution* 179(1-4): 381-390.

Hunt, J. K. and W. Lansing (1935). "Coating composition films: physical properties and durability." *Industrial and engineering chemistry, industrial edition* 27(1): 26-29.

Jyothi Sri, S., A. Seethadevi, K. Suria Prabha, P. Muthuprasanna and P. Pavitra (2012). "Microencapsulation- A review" *International Journal of Pharma and Bio Sciences* 3(1).

Kabalnov, A. and H. Wennerström (1996). "Macroemulsion stability: the oriented wedge theory revisited." *Langmuir* 12(2): 276-292.

Kawaguchi, H. (2000). "Functional polymer microspheres." *Prog. Polym. Sci.* 25: 1171±1210.

Keller, M. and N. Sottos (2006). "Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer." *Experimental Mechanics* 46(6): 725-733.

Kenawy, E. R. and D. C. Sherrington (1992). "Controlled release of agrochemical molecules chemically bound to polymers" *Eur. Polym. J.* 28(8): 841-862.

Kickelbick, G. (2007). *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH.

Klöpffer, W. (1977). *Intramolecular Proton Transfert in Electronically Excited Molecules*, Wiley and sons.

Kono, K., Y. Nishihara and T. Takagishi (1995). "Photoresponsive permeability of polyelectrolyte complex capsule membrane containing triphenylmethane leucohydroxide residues." *Journal of Applied Polymer Science* 56(6): 707-713.

Kruglyakov, P. M. (2000). *Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles: physicochemical aspects and applications*, Elsevier.

Lakkis, J. M. (2016). *Encapsulation and controlled release technologies in food systems*, John Wiley & Sons.

Landry, V. and P. Blanchet (2012). "Weathering resistance of opaque PVDF-acrylic coatings applied on wood substrates." *Progress in Organic Coatings* 75(4): 494-501.

Lapidot, N., Magdassi, S., Avnir, D., Rottman, C., Gans, O., & Seri-Levy, A. (2001). U.S. Patent No. 6,238,650. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Leary, G.J., 1968, The yellowing of wood by light. Part II. *Tappi*, 51 (6), 257–260.

Lemaire, J. (1996). "Predicting polymer durability." *Chemtech*: 42-47.

Liu, J., Y. Zhang, C. Wang, R. Xu, Z. Chen and N. Gu (2010). "Magnetically sensitive alginatetemplated polyelectrolyte multilayer microcapsules for controlled release of doxorubicin." *The Journal of Physical Chemistry C* 114(17): 7673-7679.

Loxley, A. and B. Vincent (1998). "Preparation of Poly(methylmethacrylate) Microcapsules with Liquid Cores." *Journal of Colloid and Interface Science* 208: 49–62

Lu, Z., M. D. Prouty, Z. Guo, V. O. Golub, C. S. Kumar and Y. M. Lvov (2005). "Magnetic switch of permeability for polyelectrolyte microcapsules embedded with Co@ Au nanoparticles." *Langmuir* 21(5): 2042-2050.

Lutz, A., I. De Graeve and H. Terryn (2015). "Non-destructive 3-dimensional mapping of microcapsules in polymeric coatings by confocal Raman spectroscopy." *Progress in Organic Coatings* 88: 32-38.

Ma, Y., W.-F. Dong, M. A. Hempenius, H. Möhwald and G. J. Vancso (2006). "Redox-controlled molecular permeability of composite-wall microcapsules." *Nature materials* 5(9): 724-729.

Mahltig, B., H. Böttcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche and T. Fritz (2005). "Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers." *Thin Solid Films* 485(1-2): 108-114.

McKenna, T. F. L., B. Charleux, E. Bourgeat-Lami, F. D'Agosto and M. Lansalot (2014). "Novel technologies and chemistries for waterborne coatings." *Journal of Coatings Technology and Research* 11(2): 131-141.

- Menard, K. P. (2008). *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, CRC press.
- Menczel, J. D. and R. B. Prime (2014). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons.
- Minutti, V. P. (1967). Microscopic observations of ultraviolet irradiated and weathered softwood surfaces and clear coatings, Forest Products Laboratory Madison, Wisconsin.
- Mishra, M. (2015). *Handbook of encapsulation and controlled release*, CRC Press.
- Mitra, S., A. Ahire and B. Mallik (2014). "Investigation of accelerated aging behaviour of high performance industrial coatings by dynamic mechanical analysis." *Progress in Organic Coatings* 77(11): 1816-1825.
- Mohanta, V., G. Madras and S. Patil (2014). "Layer-by-layer assembled thin films and microcapsules of nanocrystalline cellulose for hydrophobic drug delivery." *ACS Appl Mater Interfaces* 6(22): 20093-20101.
- Moya, S., E. Donath, G. B. Sukhorukov, M. Auch, H. Bäumler, H. Lichtenfeld and H. Möhwald (2000). "Lipid coating on polyelectrolyte surface modified colloidal particles and polyelectrolyte capsules." *Macromolecules* 33(12): 4538-4544.
- Munin, A. E.-L., F (2011). "Encapsulation of natural polyphenolic compounds; a review." *Pharmaceutics* 3(4): 793-829.
- Nejad, M. and P. Cooper (2011). "Exterior wood coatings. Part-2: Modeling correlation between coating properties and their weathering performance." *Journal of Coatings Technology and Research* 8(4): 459-467.
- Nguyen, D., H. S. Zondanos, J. M. Farrugia, A. K. Serelis, C. H. Such and B. S. Hawkett (2008). "Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerization Using Macro-RAFT Copolymers." *Langmuir* 24: 2140-2150.
- Nguyen, T. V., P. Nguyen Tri, T. D. Nguyen, R. El Aidani, V. T. Trinh and C. Decker (2016). "Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings." *Polymer Degradation and Stability* 128: 65-76.
- Nichols, M., J. Boisseau, L. Pattison, D. Campbell, J. Quill, J. Zhang, D. Smith, K. Henderson, J. Seebergh, D. Berry, T. Misovski and C. Peters (2013). "An improved accelerated weathering protocol to anticipate Florida exposure behavior of coatings." *Journal of Coatings Technology and Research* 10(2): 153-173.
- Nikolic, M., J. M. Lawther and A. R. Sanadi (2015). "Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review." *Journal of Coatings Technology and Research* 12(3): 445-461.

Otterstedt, J. E. A. (1973). "Photostability and molecular structure" *The Journal of Chemical Physics* 58(12).

Parejo, P. G., M. Zayat and D. Levy (2006). "Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection of organic materials against photodegradation." *Journal of Materials Chemistry* 16(22): 2165.

Peter J. Dowding, R. A., Brian Vincent, and Philippe Bouillot (2005). "Oil Core/Polymer Shell Microcapsules by Internal Phase Separation from Emulsion Droplets. II: Controlling the Release Profile of Active Molecules." *Langmuir* 21: 5278-5284.

Pickett, J. E. (1997). "Review and Kinetic Analysis of the Photodegradation of UV Absorbers." *Macromol. Symp* 115: 127-141.

Pickett, J. E. (2001). "Permanence of UV Absorbers in Plastics and Coatings." 805: 250-265.

Pickett, J. E. (2004). "Reversible post-exposure yellowing of weathered polymers." *Polymer Degradation and Stability* 85(1): 681-687.

Podgorski, L., A. Merlin and X. Deglise (1996). "Analysis of the natural and artificial weathering of a wood coating by measurement of the glass transition temperature." *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* 50(3): 282-287.

Podgorski, L. and M. Roux (1999). "Wood modification to improve the durability of coatings." *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* 82(12): 590-596.

Poletto, M., A. J. Zattera and R. M. Santana (2012). "Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms." *Bioresource Technology* 126: 7-12.

Pori, P., Vilčník, A., Orel, B. and Petrič, M. (2013) "The influence of water content in spruce wood on the quality of hydrothermal deposition of TiO₂ on surface of a wooden substrate." *Leswood*. 65, 70-75

Pospíšil, J. N., S (2000). "Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance." 25(9): 1261–1335.

Poux, M. and J.-P. Canselier (2004). "Procédés d'émulsification. Techniques et appareillage." *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* 2(J2153): J2153. 2151-J2153. 2114.

Queant, C., P. Blanchet, V. Landry and D. Schorr (2018). "Effect of addition of UV absorbers embedded in carbonate calcium templates coated with light responsive polymer in wood clear coat." Submited.

Queant, C., V. Landry, P. Blanchet and D. Schorr (2017). "Synthesis and incorporation of poly (methyl methacrylate) microspheres with UV stabilizers in wood clear coating binder." *Journal of Coatings Technology and Research*: 1-12.

Rabeau, S. (2009). Etude d'un procédé continu de microencapsulation basé sur un micromélangeur Doctorat.

Rao, J. and D. J. McClements (2010). "Stabilization of phase inversion temperature nanoemulsions by surfactant displacement." *J Agric Food Chem* 58(11): 7059-7066.

Raymundo-Pinero, E., D. Cazorla-Amoros , A. Linares-Solano , J. Find, U. Wild and R. Schlogl (2002). "Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin." *Carbon* 40: 597-608.

Rowell, R. M. (1994). "Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell-wall components to acetic anhydride " *Wood and Fiber Science* 26(1): 11-18.

Saha, S., D. Kocaefe, Y. Boluk, V. Mshvildadze, J. Legault and A. Pichette (2012). "Boreal forest conifer extracts: potential natural additives for acrylic polyurethane coatings for the protection of heat-treated jack pine." *Journal of Coatings Technology and Research* 10(1): 109-122.

Saha, S., D. Kocaefe, D. K. Sarkar, Y. Boluk and A. Pichette (2010). "Effect of TiO₂-containing nano-coatings on the color protection of heat-treated jack pine." *Journal of Coatings Technology and Research* 8(2): 183-190.

Salager, J.-L., R. Anton, J. M. Anderez and J.-M. Aubry (2001). "Formulation des émulsions par la méthode du HLD." *Techniques de l'ingénieur Génie des Procédés*: 1-20.

Salager, J.-L., R. E. Antón, J. M. Anderez and J.-M. Aubry (2001). "Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD." *Techniques de l'Ingénieur* 157: 2001.

Samyn, P. (2017). "Lateral mapping of poly (styrene-co-maleimide) nanoparticle coatings on paper by confocal Raman microscopy." *Vibrational Spectroscopy* 88: 27-39.

Sarvis, J. C. (1953). "Exterior clear finishes." *Western Pine Association Research Laboratory Note* 3(221).

Schaller, C., D. Rogez and A. Braig (2008). "Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings." *Journal of Coatings Technology and Research* 6(1): 81-88.

Schaller, C., D. Rogez and A. Braig (2011). "Organic vs inorganic light stabilizers for waterborne clear coats: a fair comparison." *Journal of Coatings Technology and Research* 9(4): 433-441.

Schlesing, W., M. Buhk and M. Osterhold (2004). "Dynamic mechanical analysis in coatings industry." *Progress in Organic Coatings* 49(3): 197-208.

Shafizadeh, F. and P. P. S. Chin (1977). "Thermal deterioration of wood. In: *Wood Technology: Chemical Aspects.*" Goldstein, I.S. (Ed.). ACS Symposium Series, 43: 57-81.

Shenoy, M. A. and Y. D. Marathe (2007). "Studies on synergistic effect of UV absorbers and hindered amine light stabilisers." *Pigment & Resin Technology* 36(2): 83-89.

Shmulsky, R. and P. D. Jones (2011). *Forest products and wood science*, John Wiley & Sons.

Sigma Aldrich (2008). *Specification Sheet*.

Sørensen, G., A. L. Nielsen, M. M. Pedersen, S. Poulsen, H. Nissen, M. Poulsen and S. D. Nygaard (2010). "Controlled release of biocide from silica microparticles in wood paint." *Progress in Organic Coatings* 68(4): 299-306.

Statistiques Canada, (2015). "Chiffres-clés du Québec forestier."

Stevens, M. (1981). "Effects of Formaldehyde-Acid Catalyzed Reactions on Wood Ultrastructure" *Wood Sci. Technol* 15: 287-300

Transparency Market Research, (2016). *Acrylic Surface Coating Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2016 - 2023*.

Torza, S. and S. Mason (1970). "Three-phase interactions in shear and electrical fields." *Journal of Colloid and Interface Science* 33(1): 67-83.

Turkul, H., H. Derbyshire, J. Sell and M. Arnold (1998). "Structural and fractographic analysis of exterior coated wood." *Advances in exterior wood coatings and CEN standardisation*.

Unlu, H. (1992). "A thermodynamic model for determining Pressure and temperature and temperature effects on the bandgap energies and other properties of some conductors" *Solid-State Electronics* 35(9): 1343-1352.

US census Bureau (2015). from <http://www.statcan.gc.ca/>.

Van Assche, G., A. Van Hemelrijck and B. Van Mele (1997). "Modulated temperature differential scanning calorimetry." *Journal of thermal analysis* 49(1): 443-447.

Van Allan, J., Tinker, J.F (1954). "Derivatives of benzoylresorcinol." *J. Org. Chem.* 19(8): 1243-1251.

Vandamme, T., D. Poncelet and P. Subra-Paternault (2007). *Microencapsulation. Des sciences aux technologies*.

Vlad-Cristea, M. S. (2011). *Thése revetement nanocomposites anti UV pour le bois à usage extérieur*. PhD, Université Laval.

Wang, X., G. Li, J. Wei and W. Guan (2009). "A novel method to control microcapsule release behavior via photo-crosslink polyurethane acrylate shells." *Journal of Applied Polymer Science* 113(2): 1008-1016.

- Wang, Y. and F. Caruso (2006). "Template synthesis of stimuli-responsive nanoporous polymer-based spheres via sequential assembly." *Chemistry of materials* 18(17): 4089-4100.
- Weidauer, C., C. Davis, J. Raeke, B. Seiwert and T. Reemtsma (2016). "Sunlight photolysis of benzotriazoles—Identification of transformation products and pathways." *Chemosphere* 154: 416-424.
- Weldon, D. G. (2009). *Failure analysis of paints and coatings*, John Wiley & Sons.
- Wicks, Z. W., F. N. Jones, S. P. Pappas and D. A. Wicks (2007). *Organic Coatings- Science and Technology*.
- Williams, R. S. (2005). *Weathering of Wood. Wood Chemistry and Wood Composites*. C. Press.
- Wypych, G. (2015). *Handbook of UV degradation and stabilization*, ChemTec PublishingElsevier Science & Technology Books [Distributor].
- Xu, G. and B. Goodell (2001). "Mechanisms of wood degradation by brown-rot fungi: chelator-mediated cellulose degradation and binding of iron by cellulose." *Journal of biotechnology* 87(1): 43-57.
- Ye, F.-L., P.-Y. Gu, F. Zhou, H.-F. Liu, X.-P. Xu, H. Li, Q.-F. Xu and J.-M. Lu (2013). "Preparation of homopolymers from new azobenzene organic molecules with different terminal groups and study of their nonvolatile memory effects." *Polymer* 54(13): 3324-3333.
- Yi, Q. and G. B. Sukhorukov (2013). "Externally Triggered Dual Function of Complex Microcapsules." *ACS Nano* 7(10): 8693–8705.
- Yi, Q. and G. B. Sukhorukov (2014). "UV-induced disruption of microcapsules with azobenzene groups." *Soft Matter* 10(9): 1384-1391.
- Yi, Q. and G. B. Sukhorukov (2014). "UV light stimulated encapsulation and release by polyelectrolyte microcapsules." *Adv Colloid Interface Sci* 207: 280-289.
- Yow, H. N. and A. F. Routh (2006). "Formation of liquid core-polymer shell microcapsules." *Soft Matter* 2(11): 940.
- Yuan, X., K. Fischer and W. Schärtl (2005). "Photocleavable microcapsules built from photoreactive nanospheres." *Langmuir* 21(20): 9374-9380.
- Zelikin, A. N., J. F. Quinn and F. Caruso (2006). "Disulfide cross-linked polymer capsules: en route to biodeconstructible systems." *Biomacromolecules* 7(1): 27-30.
- Zeren, S. (2002). "UV stabilisation of powder clear coats." *Macromolecules* 187: 343–355.
- Zhao, Y. (2012). "Light-Responsive Block Copolymer Micelles." *Macromolecules* 45(9): 3647-3657.
- Zoubir, A. (2012). *Raman Imaging: Techniques and Applications*, Springer.

Annexe 1: Proceeding AWPA Journal: Synthesis and incorporation of PMMA microspheres with UV absorbers in clear coat binder

Abstract

Increasing wood coating durability allows a longer life time for exterior wood. Wood is subject to degradations, especially by UV rays. In this study the strategy to protect wood is based on preserving UV absorbers in polymer microspheres. Commercial UV absorbers are encapsulated into polymethyl methacrylate microspheres by internal phase separation method. Obtained microspheres are added to commercial acrylic clear coat binder. Coating performances are tested on wood panels by following wood color. The study enlightens encapsulated compounds formulations efficiency.

Introduction

For exterior wood exposition, a change in chemical and physical properties is observed. UV rays is one of the most important factor leading to discoloration. UV rays can initiate chemical reactions in wood materials that is why coatings are used to protect wood (Evans 2008 ; Pickett 1997 ; Feist 2007). Use of coatings has an aesthetic and protective effect against degradation. UV stabilizers are added to coating formulation to slow down the photochemical degradation, however, they are themselves subject to degradation. This is due to their organic nature. The objective of this study was to develop a durable UV protective system that can be added to a clear coat formulation. The encapsulation technique is used to introduce organic UV stabilizers into polymer microspheres (Fajzulin *et al.* 2015). Controlled release of the protective agent will occur in the coating through polymer shell pores.

Materials and Methods

UV stabilizers Tinuvin 1130 (hydroxyphenylbenzotriazole class) and 292 (hindered amine light stabilizer) were obtained from BASF (Laval, Canada). Polymethyl methacrylate 15 000 g/mol (PMMA), polyvinyl alcohol 89 000- 98 000 g/mol (PVA), dichloromethane and sorbitane monooleate (Span 80) were bought from Sigma Aldrich. Encapsulation was realized following Loxley and Vincent (1998) method, which has been slightly modified to obtain microspheres instead of microcapsules. In the first step, an oil in water emulsion is prepared from organic and aqueous phases. Emulsification was realised with a high speed mixer Ultra Turrax T25 at 5 000 rpm for 1 h.

Microspheres were obtained after complete evaporation of dichloromethane at room temperature under magnetic stirring. They were then added to a commercial clear coat Acronal 4110 given by BASF (Laval, Canada). Several formulations (Table Annexe 1) were realised with a high speed mixer. They were applied onto wood panels with a roller-coater. Two layers of 50 µm were deposited.

Table Annexe 1: Formulations compositions in the commercial binder

Sample	Tinuvin 1130 % wt	Tinuvin 292 % wt	Inorganic stabilizer (ZnO) % wt
Control			
Non encapsulated	2	-	-
Encapsulated (1 % wt)	1	-	-
Encapsulated (2 % wt)	2	-	-
Encapsulated (3 % wt)	3	-	-
Encapsulated (+ Encapsulated Tinuvin 292)	2	2	-
Mix (encapsulated organic +inorganic)	2	-	2
Mix (encapsulated organic +inorganic +encapsulated 292)	2	2	2

White Spruce (*Picea glauca*) is used in this study. Wood panels' dimensions are 75 mm (L) x 50 mm (T) x 4 mm (R) and sand with P150. Wood panels are put into a QUV accelerated ageing chamber for 2,000 h. The ASTM G 155 method is followed:

Cycle A: Wavelength 340 nm at 60°C Black Panel Temperature and energy 0.89 W/m2 (8 h)

Cycle B: Condensation at 50°C Black Panel Temperature (4 h)

Transmission electronic microscope (TEM) and dynamic light scattering (DLS) analysis are performed. The microscopic observation is done with an electronic microscope JOEL 1230 and DLS study with Zetasizer Nano ZS (Malvern). The color is followed with a colorimeter 45/0 from BYK-Gardner. CIE Lab color scale was used. Three chromatic coordinates (L*, a* and b*) is measured. Those coordinates are followed separately to determine the most performing formulation.

Results and Discussion

TEM study reveal spherical entities (Figure Annexe 1). DLS performed on 0.2 g/L and 0.5 g/L solutions give an approximate size between 790 nm and 1180 nm for microspheres.

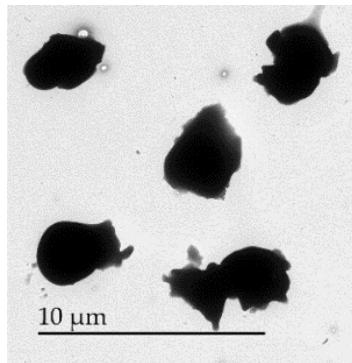


Figure Annexe 1: PMMA microspheres solution observed with TEM X1000

Delta L (from white to black) evolution is the most pronounced (Figure Annexe 2). This is due to the fact that wood tend to darken with aging. Delta a (from green to red) is less impacted by the color change. Delta b (from blue to yellow) parameter evolution is toward the yellow component. Same previous observations can be made about the difference of behavior at the beginning.

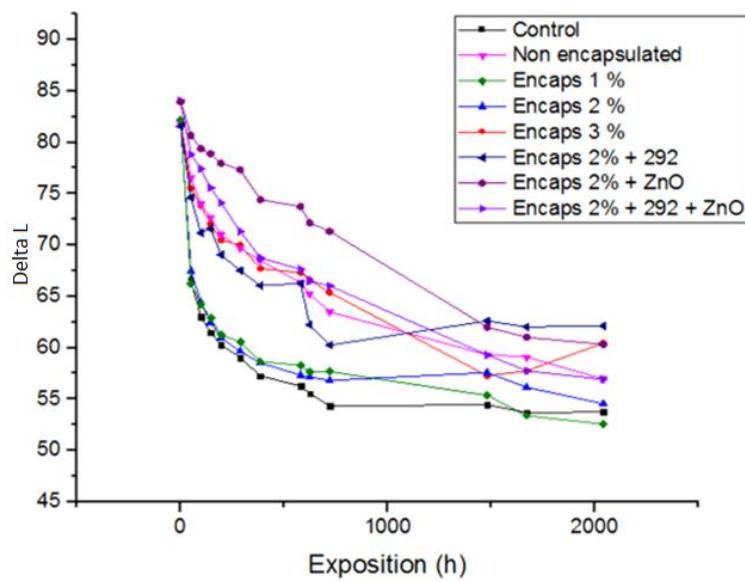


Figure Annexe 2: Delta L evolution of wood panels formulation

Color studies permit to follow wood degradation. Ideally an efficient coating should have the smallest color change for the wood underneath. In order to compare color evolution between different formulations, final value was subtracted from the final value (Figure Annexe 3).

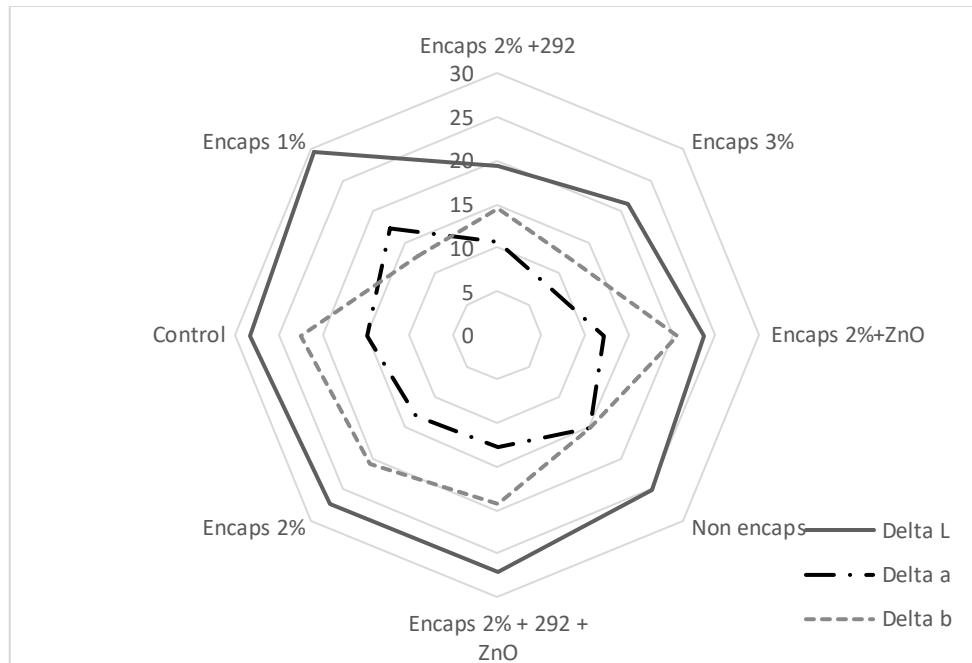


Figure Annexe 3: Color change of the different formulations. Smallest change represents best performance

Comparison of coordinates' evolution show the most performing formulations. Smallest change of color evolution during exposition is a sign of efficient performance. The two best formulations are the ones with (1) encapsulated 2 wt % Tinuin 292 (HALS) and encapsulated 1 wt % ; (2) encapsulated Tinuin 1130 at 3 wt %. Those formulations present a good stability compared to the non-encapsulated formulation. Encapsulated 2 wt % Tinuin 292 has a better performance than encapsulated 2 wt %. Addition of encapsulated Tinvin 292 is increasing the color stability. Formulations with inorganic UV absorber (ZnO) are less efficient. Inorganic UV tends to induce color to the structure (Nikolic *et al.* 2015 ; Fajzulin *et al.* 2015). Encapsulated 3 wt % formulation performed better than 2 and 1 wt %. Higher concentrations in encapsulated compounds has a positive effect on coating efficiency.

Conclusions

Synthesis method is efficient to produce micrometric size spheres with commercial UV stabilizers. Those microspheres are suitable to be introduced into clear coat binder.

Encapsulated compounds concentration, HALS (hindered amine light stabilizer) and ZnO presence has an effect on coating stability.

Results of color change show the efficiency of encapsulated UV stabilizers in clear coat formulation. This proves the potential of microencapsulation for UV protection.

Bibliography

Evans, P. D. (2008). Weathering and Photoprotection of Wood. Development of Commercial Wood Preservatives A. C. Society.

Fajzulin, I., X. Zhu and M. Möller (2015). "Nanoparticulate inorganic UV absorbers: a review." Journal of Coatings Technology and Research 12(4): 617-632.

Feist, W. C. (2007). Exterior Wood Finishes. Coatings Materials and Surface Coatings. C. Press, Tracton, A.A.

Nikolic, M., J. M. Lawther and A. R. Sanadi (2015). "Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review." Journal of Coatings Technology and Research 12(3): 445-461.

Pickett, J. E. (1997). "Review and Kinetic Analysis of the Photodegradation of UV Absorbers." Macromol. Symp 115: 127-141.

Annexe 2: Affiche scientifique Poster école professionnelle CIRCERB 1^{re} édition, Septembre 2015

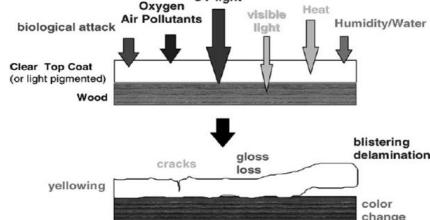


PhD 6 – Systèmes de protection de nouvelle génération contre les UV

Étudiante PhD: Caroline Queant, Université Laval
Direction: Pierre Blanchet, Université Laval Codirection: Véronic Landry, FP Innovations

Problématique

Les revêtements de bois pour les applications extérieures sont soumis aux conditions atmosphériques telles que la lumière, l'oxygène, l'humidité, la moisissure et la pollution qui produisent une dégradation irréversible. Le rayonnement ultraviolet (UV) peut initier des réactions chimiques dans le bois ce qui en résulte à une décoloration et une perte des propriétés chimiques et physiques.



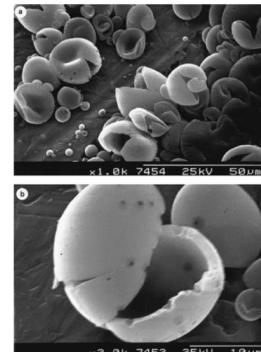
Facteurs extérieur responsables de la dégradation du bois

Objectifs

- Améliorer la durabilité d'un revêtement par une libération progressive de l'agent absorbant
- Mettre au point un système de libération basée sur la réponse à la lumière
- Établir des comparaisons entre les deux approches et déterminer l'efficacité des systèmes

Encapsulation

But:
 -Isoler et protéger
 -structurer
 -Fonctionnaliser
-Contrôler la libération
 Encapsulation d'UV absorbeurs
 ↓
 Augmente le temps de libération
 ↓
 Protection durable

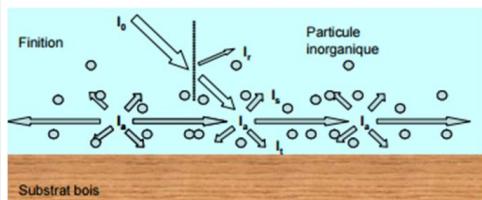


Protection anti-UV

Éliminer le flux de photons arrivant sur les chromophores par l'ajout d'additifs ou en surface du bois avant l'application de la finition et/ou directement dans la formulation de la finition.

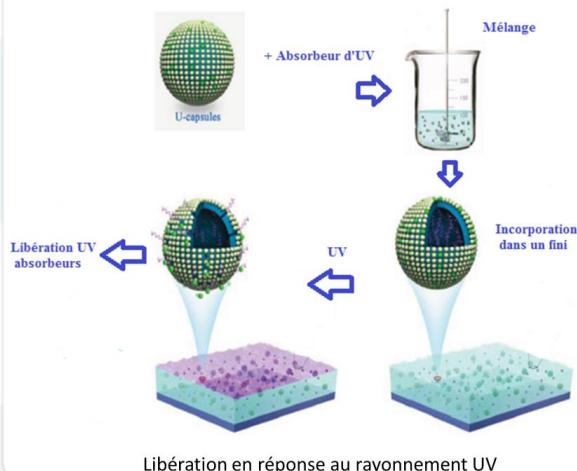
Deux types:

- Absorbeurs organiques
- Absorbeurs minéraux



Atténuation d'un rayonnement UV par un anti-UV inorganique

Libération contrôlée



[1] « Rôle des absorbeurs UV inorganiques sur la photostabilisation des systèmes bois-finition transparente. » Thèse de Foued Aloui
 [2] « Preparation of Poly(methylmethacrylate) Microcapsules with Liquid Cores », Andrew Loxley and Brian Vincent, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 208, 49-62 (1998)



CHAIR INDUSTRIELLE DE RECHERCHE POUR LA CONSTRUCTION ÉCOSRESPONSABLE EN BOIS



CENTRE DE RECHERCHE SUR LES MATERIAUX RÉNOVABLES



CRSNG
NSERC



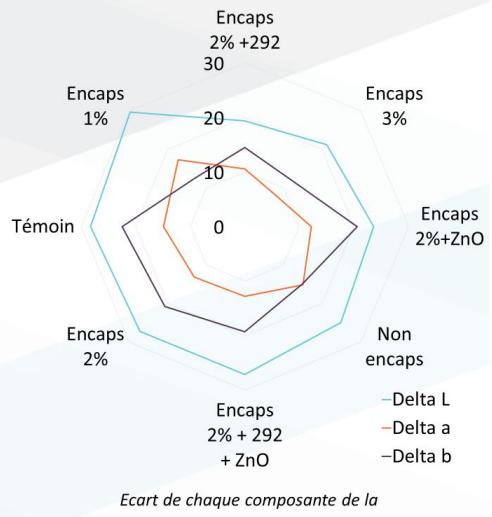
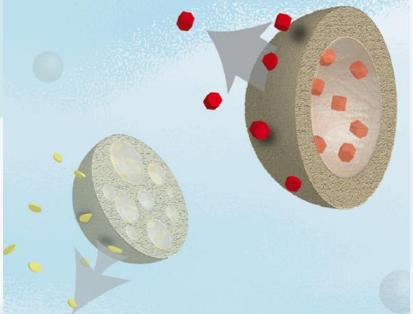
UNIVERSITÉ
LAVAL

Annexe 3: Affiche scientifique Poster école professionnelle CIRCERB 2éme édition, Juin 2016

Photo de l'étudiant ici

PhD 6 – Systèmes de protection de nouvelle génération contre les UV

Étudiante PhD: Caroline Queant, Université Laval
Direction: Pierre Blanchet, Université Laval
Codirection: Véronique Landry, FPInnovations



Ecart de chaque composante de la couleur pour chaque formulation

Problèmes

Le bois est un matériau utilisé pour la construction et la décoration. C'est un matériau solide, léger, facile à utiliser et à transformer qui possède également de grandes qualités environnementales. Le bois est le seul matériau de construction renouvelable et exige aussi moins d'énergie de transformation que d'autres matériaux.

Les revêtements de bois pour les applications extérieures sont soumis aux conditions atmosphériques telles que la lumière, l'oxygène, l'humidité, la moisissure et la pollution qui produisent une dégradation irréversible. Le rayonnement ultraviolet (UV) peut initier des réactions chimiques dans le bois ce qui en résulte à une décoloration et une perte des propriétés chimiques et physiques. Pour empêcher cette dégradation, on utilise des absorbeurs d'UV dans les revêtements. Pour certains de ces absorbeurs, leurs efficacités s'amenuisent dans le temps.

Résultats

- Encapsulation absorbeurs UV commerciaux (Tinuvin 1130 et 292) dans du PMMA
- Méthode de synthèse par évaporation de solvant utilisée pour la formation de microsphères efficace
- Effet de concentration en composé encapsulé: 3 wt% plus efficace que 2 et 1 wt%
- Etudes IR, DSC et suivi couleur confirment dégradation chimique et physique du bois après vieillissement artificiel
- Importance du mélange avec Tinuvin 292 (HALS), synergie Tinuvin 1130/292
- Meilleures performances obtenues pour les formulations: encapsulé 2 wt% + Tinuvin 292 et encapsulé 3 wt%

Retombées pour l'industrie

Ce projet de recherche est un projet lié à une problématique industrielle de valorisation de l'usage du bois pour des applications extérieures. Cette situation favorise l'émergence et l'utilisation de matériaux issus du bois qui, de toute évidence, augmentent la part de marché disponible aux produits forestiers.

Grâce à des améliorations des revêtements anti-UV durables, l'utilisation de produits forestiers dans le domaine de la construction pourrait être augmentée. L'amélioration de la durabilité du bois permet aux entreprises des produits forestiers de résister à la concurrence et développer de nouveaux marchés.

Andersson Trojer, M. N., L ; Bergek, J ; Blanck, H ; Holmberg, K ; Nyden, M (2014). "Use of microcapsules as controlled release devices for coatings." *Adv Colloid Interface Sci.*



Annexe 4: Affiche scientifique Poster école professionnelle CIRCERB 3éme édition, Juillet 2017

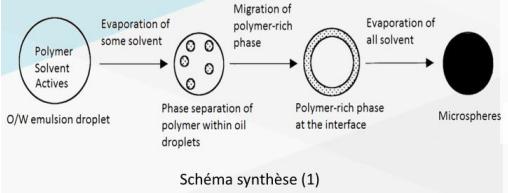


PhD 6 - Systèmes de protection de nouvelle génération contre les UV

Étudiant : Caroline Queant, Université Laval
Direction : Pierre Blanchet, Université Laval
Codirection : Véronic Landry, Université Laval



Schéma synthèse (1)



Evaporation of some solvent → Migration of polymer-rich phase → Evaporation of all solvent → Microspheres

Phase separation of polymer within oil droplets

Polymer-rich phase at the interface

Microspheres

10 µm

Problèmes

Le bois est un matériau utilisé pour la construction et la décoration. C'est un matériau solide, léger, facile d'utilisation et à transformer. Le bois est le seul matériau de construction renouvelable et exige aussi moins d'énergie de transformation que d'autres matériaux.

Les revêtements en bois pour les applications extérieures sont soumis aux conditions atmosphériques telles que la lumière, l'oxygène, l'humidité, la moisissure et la pollution qui produisent une dégradation irréversible. Le rayonnement ultraviolet (UV) peut initier des réactions chimiques dans le bois, ce qui résulte en une décoloration et une perte des propriétés chimiques et physiques. Pour empêcher cette dégradation, on utilise des absorbeurs d'UV dans les revêtements. Pour certains de ces absorbeurs, leur efficacité s'amenuisent dans le temps.

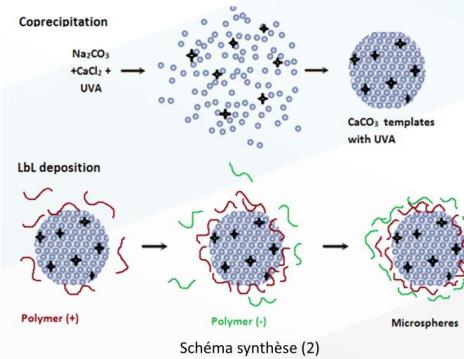
Résultats

- Deux méthodes de synthèses d'encapsulation (1) et (2) sont réalisées et comparées
- Études FTIR, suivi de changement de couleur, vieillissement artificiel pour évaluer la dégradation et la performance des finitions
- Mise en évidence du rôle de protection des microsphères de PMMA synthèse (1)
- Meilleures performances obtenues pour les formulations encapsulés 2 wt% + HALS et encapsulé 3 wt%
- Mise en évidence de la transition cis-trans du polymère sensible au rayonnement (synthèse (2))
- Changement de couleur optimisé avec les polymères stimuli-sensibles synthèse (2)
- Comportement mécanique supérieur de la formulation avec synthèse (1) (après 1000 h de vieillissement artificiel)

Retombées pour l'industrie

Ce projet de recherche est lié à une problématique industrielle de valorisation de l'usage du bois pour les applications extérieures. Cette situation favorise l'émergence et l'utilisation de matériaux issus du bois qui, de toute évidence, augmentent la part de marché disponible aux produits forestiers.

Grâce à des améliorations des revêtements anti-UV durables, l'utilisation de produits forestiers dans le domaine de la construction pourrait être augmentée. L'amélioration de la durabilité du bois permet aux entreprises des produits forestiers de résister à la concurrence et de développer de nouveaux marchés.



Coprecipitation: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{UVA} \rightarrow \text{CaCO}_3 \text{ templates with UVA}$

LbL deposition: $\text{Polymer} (+) + \text{Polymer} (-) \rightarrow \text{Microspheres}$

Université Laval **Chaire industrielle sur la construction écoresponsable en bois** **CRSNG NSERC**

131

Annexe 5: Note de recherche Centre de recherche sur les matériaux renouvelables V3, No.4. Avril 2016, Synthèse et incorporation de microsphères de PMMA avec absorbeurs UV dans un revêtement transparent

Résumé

Augmenter la durabilité d'une finition permet d'augmenter la durée de vie du bois à l'extérieur. Celui-ci est sujet à des dégradations dues aux conditions climatiques et notamment au rayonnement ultra-violet (UV) du soleil. Dans cette étude, la stratégie mise en place repose sur l'amélioration de la durée de vie de l'absorbeur UV en le protégeant dans une microsphère de polymère. Des absorbeurs UV commerciaux seront encapsulés dans des microsphères de polyméthacrylate de méthyle par la méthode de séparation de phase interne. Les microsphères contenant les absorbeurs sont récupérées puis introduites dans une résine de finition transparente. L'efficacité de la finition est testée sur des panneaux de bois par suivi de la couleur du bois. L'étude met en valeur l'efficacité des formulations possédant des absorbeurs encapsulés.

Applications potentielles et retombées industrielles : La demande du marché pour des revêtements transparents est en augmentation pour des utilisations extérieures. Cependant, ce sont les plus fragiles au rayonnement par leur transparence. Face à l'ensemble des techniques développées, il n'existe pas à l'heure actuelle, de système industrialisable capable de garantir plus de cinq années un niveau de modification de la couleur du bois acceptable par le client. La plupart des finitions claires perdent de l'efficacité avec l'exposition aux UV, généralement après deux ans. L'objectif général du projet est d'augmenter la durabilité des finitions transparentes en utilisant une libération progressive d'absorbeurs UV. L'intérêt pour l'industrie est de proposer un produit durable et de rendre compétitive l'utilisation du bois en extérieur pour l'industrie de la construction.

Introduction

Le rayonnement UV peut initier des réactions chimiques dans les matériaux synthétiques et naturels. Pour le bois en extérieur, il en résulte une perte de couleur, un changement des propriétés chimiques et physiques et donc un changement de l'intégrité de la structure du bois en surface. La radiation UV est essentiellement responsable de la décoloration des pigments et colorants, du jaunissement, de la perte de brillance, et de craquements. L'utilisation de finitions a pour but d'embellir, mais aussi de protéger le bois de la dégradation. Des stabilisateurs UV sont ajoutés aux revêtements appliqués sur la surface

du bois pour réduire la dégradation photochimique. Les stabilisateurs UV utilisés dans l'industrie sont eux-mêmes sujets à des dégradations dans la finition en raison de leur nature organique. Ils sont alors lessivés par la pluie et deviennent inefficaces pour protéger la finition et le bois contre les radiations UV. Le projet a comme objectif général de développer un système de finition durable et transparent pour la protection contre les UV du revêtement et du bois et permettre le maintien des propriétés du produit dans le temps. La technique proposée est d'encapsuler des absorbeurs UV organiques dans des microsphères de polymères. Une libération progressive de l'absorbeur UV se fera alors au sein du revêtement à travers les pores des microsphères. De plus, l'encapsulation a aussi pour but de protéger les stabilisateurs UV jusqu'à leur sortie de la microsphère. Une fois ceux-ci libres dans la finition, ils pourront jouer leur rôle et servir d'écran de protection contre le rayonnement UV. Les microsphères ont pour but de servir de « réservoirs » et de libérer des absorbeurs UV de manière continue dans le temps afin de renouveler la protection.

Matériels et Méthodes

Les absorbeurs d'UV Tinuvin 1130 et Tinuvin 292 ont été obtenus de BASF (Laval, Canada). Les produits chimiques polyméthacrylate de méthyle (PMMA) 15 000, alcool polyvinyle (PVA) 89 000-98 000, dichlorométhane, et sorbitane monooléate (Span 80), ont été obtenus de Sigma Aldrich. L'encapsulation des absorbeurs UV, a été réalisée à partir de la méthode de Loxley et Vincent (Loxley et Vincent, 1998). La méthode de synthèse a été modifiée pour obtenir des microsphères de PMMA, de sorte que les absorbeurs UV soient répartis dans la matrice polymère. Dans la première étape, l'émulsion huile dans eau est le résultat du mélange de deux phases, aqueuse et organique. L'émulsion est réalisée avec un agitateur Ultra Turrax T 25 à 5000 rpm pendant 1 h.

Une poudre est obtenue après évaporation du dichlorométhane à température ambiante sous agitation constante. Elle est incorporée dans une résine transparente Acronal 4110 fournie par BASF (Laval, Canada). Différentes formulations sont réalisées à l'aide d'un mélangeur à haute vitesse. Celles-ci sont ensuite appliquées sur des planchettes de bois avec un applicateur de films. Deux couches de 50 µm sont déposées.

Les planchettes d'épinette blanche (*Picea glauca* (Moench) Voss) ont été utilisées dans cette étude. Les pièces de bois ont été coupées par 75 mm (L) x 50 mm (T) x 4 mm (R) et sablées avec du P150. Les planchettes sont entreposées dans une chambre de vieillissement accéléré QUV jusqu'à 2000 h selon la méthode ASTM G154 : Cycle A : Longueur d'onde de 340 nm, température de 63°C et taux d'humidité de 50 % pendant 102 minutes avec une énergie lumineuse de 0,35 W/m².

Cycle B : Longueur d'onde de 340 nm, température de 63°C et taux d'humidité de 0 % pendant 18 minutes et un cycle d'exposition UV de 108 minutes avec une énergie lumineuse de 0,35 W/m².

Des études préliminaires au microscope électronique en transmission (MET) et en diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été réalisées. Le suivi colorimétrique a été réalisé avec un colorimètre 45/0 de BYK-Gardner. La méthode de calcul CIE Lab a été utilisée. Les essais sont conformes à la méthode ASTM D 2244. Trois coordonnées chromatiques ont été mesurées (L^* , a^* et b^*) pour chaque échantillon. Ces trois paramètres sont suivis de manière indépendante pour déterminer la meilleure formulation. Le ΔE^* est le changement de couleur total.

Résultats et Discussion

L'utilisation de la MET, révèle des entités de la taille du μm (Figure Annexe 4). La DLS sur des solutions de concentrations en microsphères de 0,2 g/L et 0,5 g/L donne une taille majoritaire de particules comprise entre 790 nm et 1180 nm. Cependant, la solution présente quelques gros agrégats.

Le suivi colorimétrique des planchettes permet l'étude de la dégradation du bois. Idéalement, un fini efficace devrait avoir le plus petit changement de couleur du bois possible. Pour pouvoir comparer les évolutions de couleur entre les différentes formulations, l'écart entre la valeur initiale et finale est calculé.

La composante L (blanc au noir) est la plus sensible, du fait que le bois a tendance à noircir en vieillissant. La composante a (vert au rouge) est peu impactée par le changement de couleur. Le revêtement va plus se foncer ou jaunir.

La comparaison des variations de coordonnées désigne les finitions de Tinuvin 1130 encapsulé à 2 % en masse avec le Tinuvin 292 encapsulé à 1 % en masse et la finition de Tinuvin 1130 encapsulé à 3 % en masse comme meilleures formulations (Figure Annexe 5). Le Tinuvin 292 est un HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*), il est ajouté au fini pour améliorer la protection anti-UV fournie par l'absorbeur UV (ici le Tinuvin 1130).

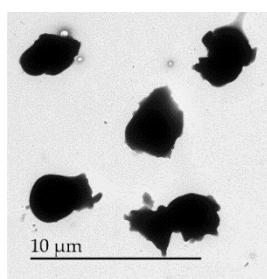


Figure Annexe 4 : Observation des microsphères de PMMA au MET X1000

Ces formulations présentent une meilleure stabilité de couleur comparée à celle du composé non encapsulé. Les formulations avec l'ajout d'absorbeur inorganique (ZnO), sont moins efficaces. L'effet

de la concentration en Tinuvin 1130 encapsulé est notable. La formulation encapsulée à 3 % en masse est plus efficace que celle à 2 % en masse et 1 % en masse.

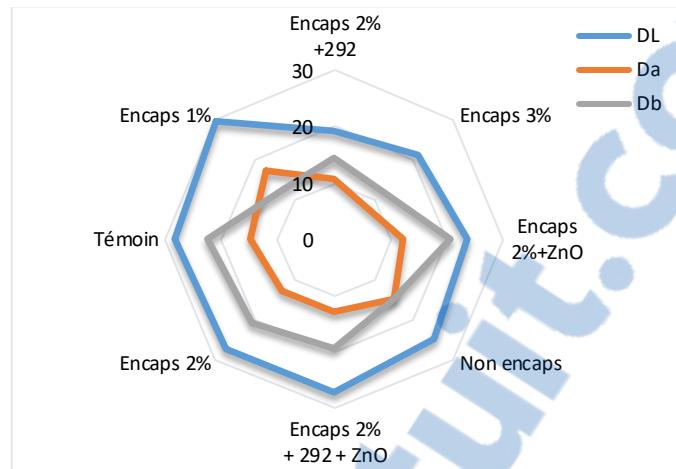


Figure Annexe 5 : Écarts entre les valeurs finales et initiales pour les trois composantes de la couleur

Conclusions

La méthode de synthèse utilisée produit des sphères de taille nanométrique contenant l'absorbeur UV pouvant être incorporées dans un revêtement.

La concentration en absorbeur UV encapsulé, la présence de HALS et de ZnO joue un rôle sur la stabilité du fini.

Les résultats de suivi colorimétrique démontrent le potentiel de l'utilisation de la microencapsulation dans le cadre de la protection anti-UV dans les finitions transparentes.

Bibliographie

Loxley, A et Vincent, B (1998). "Preparation of Poly(methylmethacrylate) Microcapsules with Liquid Cores." *Journal of Colloid and Interface Science* 208: 49–62