

CONCLUSION

Il est possible aujourd'hui au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble de consolider des bois sains non polychromés, par le méthacrylate de méthyle et des bois très altérés non polychromés, par une résine mixte styrène-polyester.

Ce traitement peut être appliqué à titre expérimental à certains bois vernis ou recouverts de peinture aux liants autres que l'huile de lin.

Dans le cadre du programme NUCLEART, l'irradiation gamma offre donc un moyen économique et sans danger de stériliser tous les bois envahis par des insectes, et la possibilité d'effectuer une transformation massive de bois très altérés en matériaux beaucoup plus résistants. La mise au point actuelle d'un monomère capable de résoudre les problèmes posés par des bois polychromés, contribuera enfin à ouvrir de plus larges perspectives à l'application de l'irradiation gamma à la conservation des biens culturels.

APPLICATION DE TECHNIQUES DE POLYMÉRISATION AU TRAITEMENT DES BOIS GORGÉS D'EAU ⁽¹⁾

par B. DETANGER, R. RAMIÈRE, C. de TASSIGNY,
R. EYMERY et L. de NADAILLAC,

Ingénieurs au Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble.

SUMMARY

THE TREATMENT OF WATERLOGGED WOODEN OBJECTS

Old wooden objects retrieved from stagnant or running water undergo irreparable damage during drying in air. If the water is replaced by a liquid which polymerises under gamma radiation, the old wood retains its cohesion and dimensions. The authors have studied the monomers to be used, and the methods possible. The method of successive baths consists of immersing the object first in a solvent, which replaces the water by diffusion, and then in a monomer which is not soluble in water. A continuous method has now been developed.

(1) Communication présentée à l'« International Conference on Application of Nuclear Methods in the fields of Work of Art » (Venise 24-26 mai 1973), publiée avec la

bienveillante autorisation du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

RESUMEN

TRATAMIENTO DE LAS MADERAS EMPAPADAS DE AGUA

Los objetos antiguos descubiertos en las aguas estancadas o corrientes sufren desperfectos irreparables cuando son secados al aire libre. Si se sustituye el agua por un líquido polimerizable mediante rayos Gamma, se garantiza a la madera antigua su cohesión y el mantenimiento de sus dimensiones. Los autores han estudiado los monómeros de posible utilización y los métodos que pueden dar resultados correctos. El método por baños sucesivos consiste en sumergir en primer lugar el objeto en un disolvente que ocupa el lugar del agua por difusión y, acto seguido, en un monómero que sustituye al disolvente, ya que el monómero no es soluble en el agua. Se ha creado ya un método continuo para esta aplicación.

INTRODUCTION

Les objets en bois en provenance d'eaux stagnantes (marais et terrains humides) ou courantes présentent un grand intérêt pour l'étude de la préhistoire et de la protohistoire. Ces témoins de la vie quotidienne de civilisations mal connues ont gardé pour un grand nombre leurs formes initiales, mais leur résistance dépend de leur état de dégradation et il n'est pas possible de les conserver à l'air sans risque de déformations irrémédiables.

Les bois anciens gorgés d'eau présentent un comportement anormal vis-à-vis de bois récents gorgés d'eau pendant leur séchage à l'air : Si un bois récent saturé en eau peut retrouver sa forme primitive à l'état sec, un bois ancien gorgé d'eau

en se contractant, se fissure, gauchit ou s'affaisse irréversiblement. Ces dommages sont le résultat d'une attaque combinée de l'eau sous forme d'une action physique et chimique, et de microorganismes ou champignons. La disparition par hydrolyse de la cellulose qui représente 40 % du bois sec, de l'hémicellulose et de la lignine affaiblit le tissu cellulaire : Pendant le séchage, la tension superficielle de l'eau dans les espaces capillaires est plus grande que la résistance des parois cellulaires amoindries.

Sans cellulose, le bois n'est plus hygroscopique et ne peut plus emmagasiner l'eau nécessaire à sa stabilisation.

LES BOIS ANCIENS GORGÉS D'EAU

Nous avons étudié de manière approfondie des échantillons de *bois anciens gorgés d'eau*.

La connaissance des paramètres d'identification du bois, de son état biologique, chimique et mécanique est en effet importante pour la mise au point du mode opératoire d'un traitement de consolidation.

Le Service des Fouilles et Antiquités du Ministère des Affaires Culturelles nous a fourni des bois provenant du gisement de Chamalières (France) sur lesquels nous avons pu procéder et faire procéder à l'étude botanique, physico-chimique et biologique de ce matériau.

Etude botanique.

Quatre échantillons ont été analysés par le Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses de Grenoble. Ils étaient vraisemblablement des feuillus : Saule ou Peuplier, Bouleau, Hêtre et Frêne. Ces bois dans un état de dégradation très avancée, présentaient le plus souvent l'aspect d'un tissu spongieux envahi de microorganismes. L'échantillon de Saule ou Peuplier était dans un état de dégradation plus avancé que les autres bois : Sur des zones localisées de nettes perforations dans les coupes transversales correspondaient à la disparition de centaines de cellules.

Cette analyse botanique nous a montré qu'il était donc possible de définir l'espèce d'un bois gorgé d'eau vieux de plusieurs siècles et de prévoir d'autre part qu'il existait des échantillons à vaisseaux de faible calibre (Bouleau et Frêne) pour lesquels l'imprégnation risquait d'être plus difficile.

Etude physico-chimique (tabl. 1)

Ces résultats ont été obtenus sur des analyses globales et représentent une composition moyenne de chaque bois qui ne tient pas compte des différences qui existent entre les zones plus ou moins altérées.

Le but de ces analyses est d'obtenir :

- le taux de siccité,
- la composition en polyosides,
- le taux de lignine,
- la teneur en matière minérale.

Les résultats présentés dans ce tableau appellent les remarques suivantes :

1) Etant donné le taux de siccité, il faut extraire environ 80 % d'eau.

2) La fraction polyosidique totale des quatre bois a subi une forte dégradation puisqu'elle ne représente plus que 16 à 30 % des échantillons, alors que les bois frais en renferment 65 à 80 %.

TABLEAU I
Résultats des analyses

| Echantillon n° Nature probable du bois : | P2-3 Saule ou Peuplier | P3-3 Bouleau | O4-3 Hêtre | M3-3 Frêne |
|--|------------------------------|-----------------|---------------|---------------|
| Siccité : % sur brut... | 19,1 | 25,9 | 27,4 | 39,7 |
| Composition du bois anhydre : | | | | |
| Cendres à 800 °C ... | 22,5 | 39,5 | 28,5 | 22,2 |
| Lignine | 62,5 | 41 | 53 | 60 |
| Extrait à l'eau (Soxhlet) | 12,5 | 35 | 11,7 | 7 |
| Polyosides totaux .. | 25,5 | 16 | 29,5 | 25 |
| Fraction polyosidique : comp. relat. % | | | | |
| Glucose | 50,5 | 58,5 | 42 | 43,5 |
| Galactose | 5 | 5,5 | 11 | 14 |
| Mannose | 5,5 | 5,5 | 12 | 14 |
| Arabinose | 20 | 20,5 | 19,5 | 12,5 |
| Xylose | 19 | 10 | 15,5 | 15,5 |
| Fraction minérale : en % des cendres | | | | |
| Fer | 29 | 12 | 29,4 | 25 |
| Calcium | 7,5 | 4,4 | 3,8 | 6,4 |
| Aluminium | 2 | 3,7 | 2,1 | 0,7 |
| Magnésium | 0,9 | 1,1 | 0,6 | 0,8 |
| Silice (SiO ₂) | 27,4 | 43 | 30,4 | 29,1 |

3) Par conséquent, le taux de lignine est anormalement élevé (41 à 63 % par rapport aux taux des bois frais qui sont voisins de 23 %).

4) Les cinq sucres présents dans les bois frais (glucose, galactose, mannose, arabinose et xylose)

se retrouvent encore dans l'extrait sec de ces bois gorgés d'eau mais nettement enrichis en galactose, mannose et arabinose. Cette composition anormale de la fraction polyosidique pourrait provenir en particulier d'une attaque sélective de polyosides avec prolifération de microorganismes dont le contenu cellulaire serait particulièrement riche en galactose et arabinose.

Le Service de Mycologie du Muséum de Paris a pu identifier quatre *Penicillium* ainsi que l'*Aspergillus versicolor* et le *Cladosporium herbarum*.

5) Enfin, les taux de matières minérales Fer et Silice, probablement sous forme d'hydroxydes, sont anormalement élevés (22 à 40 %) par rapport aux teneurs courantes des bois récents (0,5 à 1,5 %).

Ces taux pourraient d'ailleurs présenter des risques d'inhibition de la polymérisation.

Ces résultats permettent de constater la fragilité d'un bois ancien gorgé d'eau par son taux de siccité très faible, ses pertes importantes en polyosides et son attaque biologique permanente. Un bois ancien gorgé d'eau se contracte plus rapidement qu'un bois récent gorgé d'eau quand son taux d'humidité diminue, d'où l'impossibilité de le sécher et la nécessité de remplacer l'eau par un composé organique qui maintiendra la résistance de l'ensemble.

Il suffit de choisir comme produit de substitution une résine polymérisable pour assurer au bois ancien une cohésion définitive et le maintien de ses dimensions originelles.

TRAITEMENT DES BOIS GORGÉS D'EAU AVEC POLYMÉRISATION INDUITE PAR RAYONNEMENT GAMMA

Nous avons comparé deux méthodes de remplacement de l'eau : La méthode des bains successifs et la méthode d'extraction de l'eau en continu.

La méthode d'extraction de l'eau par bains successifs.

Elle est empruntée aux travaux de M. MUNNICKENDAM et M. de GUICHEN. Elle nous a permis de traiter des bois gorgés d'eau et vérifier tout l'intérêt de l'emploi du rayonnement gamma pour la polymérisation du monomère.

Elle consiste à plonger les objets successivement dans un solvant qui se substitue à l'eau par diffusion, puis dans un monomère qui remplace le solvant. On doit en effet employer cet artifice quand le monomère n'est pas soluble dans l'eau.

Nous l'avons appliqué à des fragments de pieux qui ont séjourné environ 20 siècles dans le gisement de Grésines du Lac du Bourget en Savoie.

Nous allons comparer les résultats donnés par trois couples solvant-monomère.

a) Premier couple : acétone-méthacrylate de méthyle

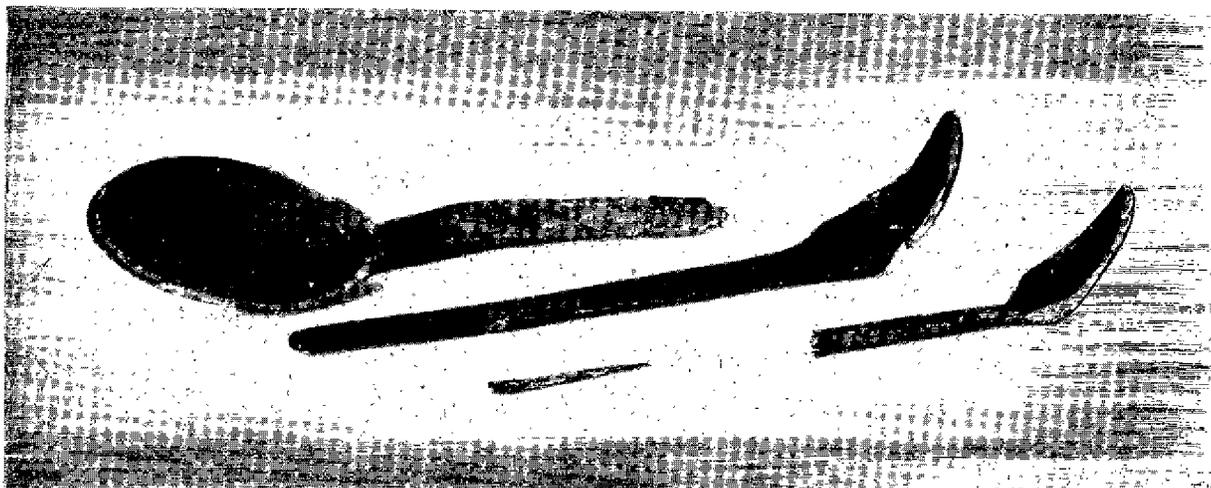
L'emploi de ce couple est satisfaisant pour l'aspect final et le maintien de la forme de l'objet traité ; par contre, les variations dimensionnelles pendant l'expérience pouvant atteindre 5 % sont trop importantes pour qu'on puisse l'utiliser pour la conservation d'objets provenant de fouille.

b) Le deuxième couple concerne l'éthanol et le méthacrylate de méthyle.

Les variations dimensionnelles sont moindres (inférieures à 2 %) mais dans un échantillon comprenant cœur et aubier, on doit pouvoir encore améliorer la dureté de l'aubier.

c) Le troisième couple : acétone-styrène/polyester, est illustré par la figure 1.

Ce troisième couple donne de très bons résultats : les variations dimensionnelles sont inférieures à



C. E. N. G. Photo Documentation.

Fig. 1. — Cuillères et aiguille vieilles d'au moins 40 siècles (chalcolithique) provenant des fouilles du lac Charavines (Dauphiné) et louche du X^e siècle provenant des mêmes recherches.

2 %. Après traitement, l'aubier est aussi dur que le cœur. La couleur du bois après traitement, quoique légèrement plus foncée qu'avec la méthode au métacrylate de méthyle a très peu varié.

Nous avons traité deux cuillères et une aiguille vieilles d'au moins 40 siècles (chalcolithique) provenant de fouilles du lac de Charavines (Dauphiné) ainsi qu'une louche du X^e siècle du même gisement. Leur aspect et leur dureté après traitement sont excellents et elles ont une bonne stabilité dans le temps.

Cette méthode des bains successifs combinée à la polymérisation sous rayonnement gamma donne

des résultats sûrs mais elle comporte certains inconvénients : Notamment par la durée du traitement (1 mois pour un objet de 500 g) et la dépense de produits solvant et monomère (5 changements de bains pour les mêmes 500 g).

Pour réduire cette dépense nous avons étudié une technique d'extraction de l'eau en continu.

Nous avons pu préciser les conditions théoriques d'extraction de l'eau en continu, grâce à la réalisation de diagrammes ternaires; ces diagrammes donnent en effet des renseignements chiffrés qui permettent :

- d'éliminer la plus grande partie de l'eau possible ;
- de la remplacer simultanément par le couple solvant-monomère ;
- d'obtenir les proportions adéquates de ce couple pour que le polymère ait de bonnes propriétés mécaniques.

Nous avons tracé expérimentalement de nombreux diagrammes ternaires avec eau, méthanol, éthanol, acétone, styrène et styrène/polyester.

Le diagramme eau-alcool-métacrylate de méthyle de la figure 2 montre comment on peut parvenir à une extraction rapide de l'eau, sans changement de bain, avec l'obtention d'un mélange d'imprégnation fixé au début du traitement.

L'eau et le métacrylate de méthyle sont solubles

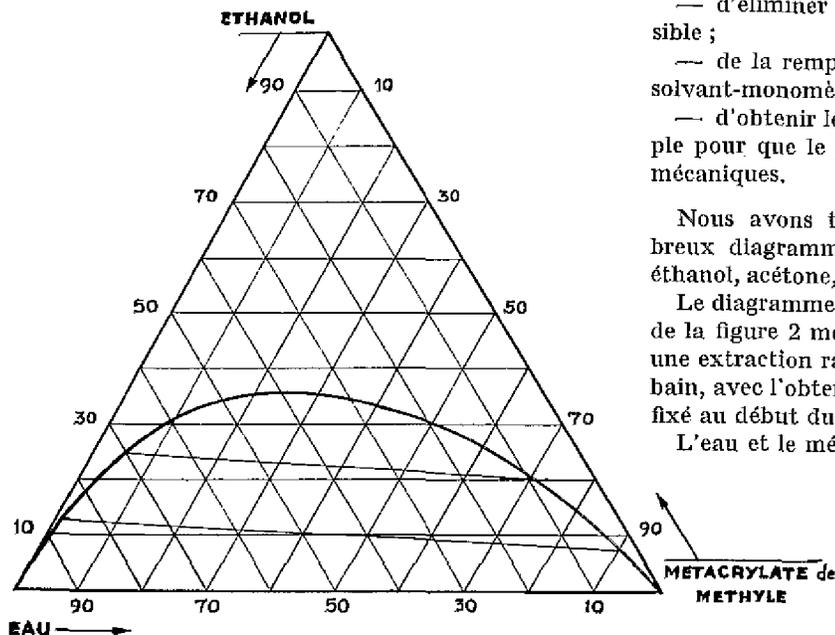


Fig. 2. — Diagramme de solubilité.

dans l'éthanol, mais le méthacrylate est insoluble dans l'eau. Un mélange des trois constituants pauvre en éthanol, se décante en deux phases. En faisant, jouer les proportions respectives des trois constituants, il est parfaitement possible de fixer théoriquement avant traitement :

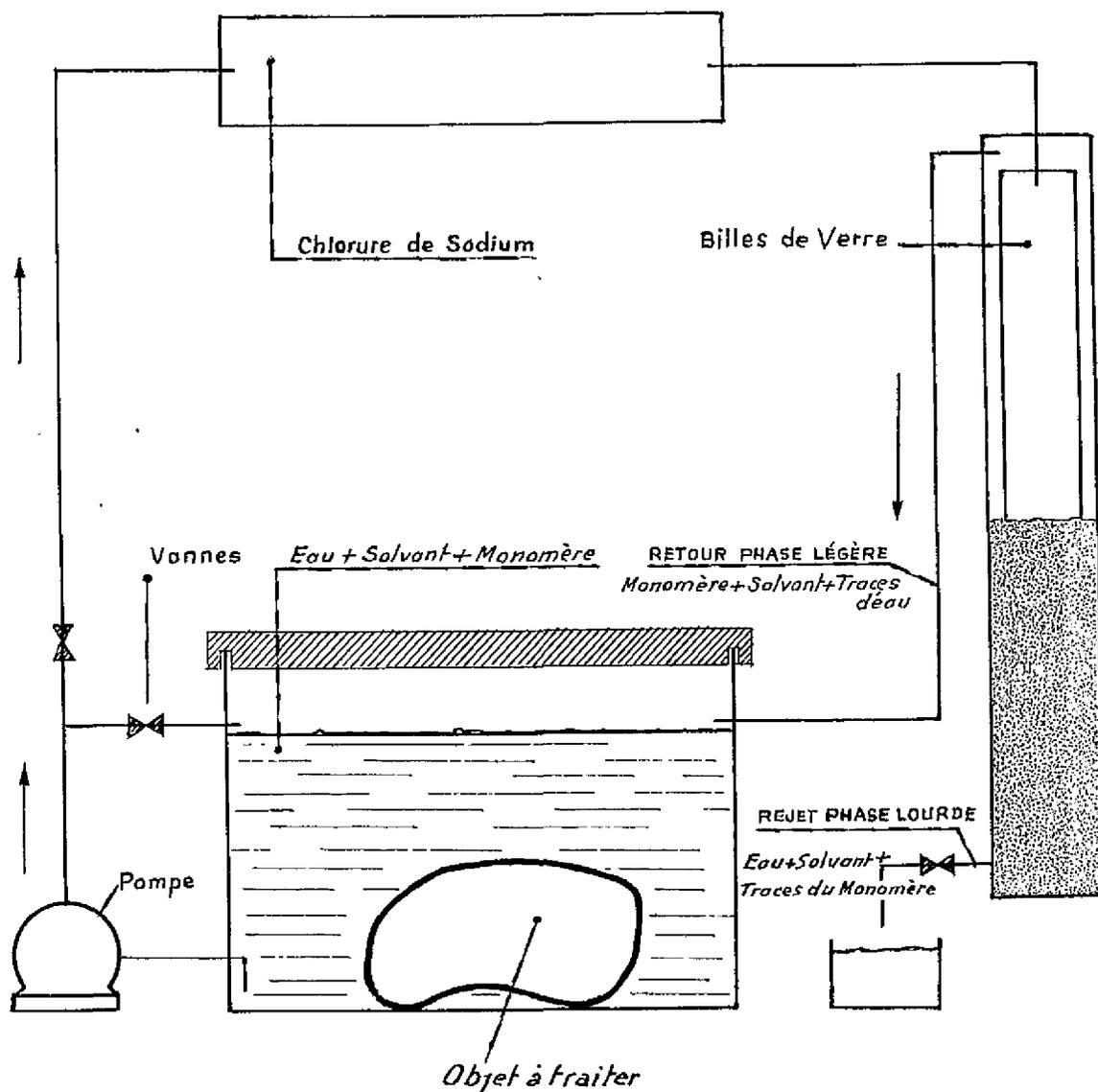
- quelle sera la teneur en eau finale de la phase d'imprégnation : c'est-à-dire quelle sera la teneur résiduelle en eau dans l'objet traité ;
- quelle sera la composition du polymère ;
- ou bien de choisir :
- la composition du solvant de la phase aqueuse rejetée ;
- et de rester maître de la teneur en méthacrylate de méthyle de la phase éliminée.

Des essais ont montré que la plupart des systèmes solvant-monomère envisagés, donnaient des polymères dotés de propriétés mécaniques valables parce que les proportions de solvant y sont faibles. Cependant, actuellement, le plus homogène et le plus stable a été le mélange éthanol (10 %) — méthacrylate de méthyle qui ne voit pas son poids varier de plus de 1 ‰ après trois mois d'étuve à 65 °C.

La figure 3 représente une installation d'extraction de l'eau en continu.

Pour concrétiser nos études nous avons appliqué nos résultats à une installation pilote, qui nous

Fig. 3. — Schéma de l'installation.



permet de traiter des bois gorgés d'eau de quelques litres : l'échantillon est plongé dans un bac de 20 l qui contient le mélange solvant-monomère ; une pompe assure la circulation continue du bain à travers un tube à décantation, seule la phase (solvant-monomère) est recyclée.

Un échantillon de bois vieux de 20 siècles iden-

tique à celui qui a été traité par la méthode des bains successifs, a montré que par le système éthanol-métacrylate de méthyle le matériau obtenu après polymérisation avait une densité de l'ordre du bois naturel, un aspect satisfaisant et des variations dimensionnelles en fin de polymérisation inférieures à 2 %.

CONCLUSION

Les perspectives offertes par l'utilisation simultanée d'une technique d'extraction liquide-liquide de l'eau dans le bois, et de la polymérisation sous rayonnement gamma du monomère introduit par substitution, sont suffisamment intéressantes pour mériter d'être étudiées plus à fond.

Ses principaux avantages sont en effet :

— le remplacement de la plus grande partie de l'eau par un produit de faible viscosité qui permet de réduire la durée du traitement et d'imprégner à cœur ;

— une faible consommation de produits, limitée pratiquement à ce qui est introduit dans le bois ;

— de bonnes qualités mécaniques du matériau traité ;

— la possibilité d'automatiser presque complètement la méthode ;

— un prix de revient tout à fait comparable à celui des autres techniques ;

— l'irradiation gamma achève enfin la stérilisation des microorganismes.

Actuellement nous tentons encore de réduire la durée du traitement grâce à l'extraction de l'eau en continu, et de mieux cerner les paramètres qui influent sur les variations dimensionnelles au cours du traitement.

La maîtrise de ces données devrait enfin nous permettre de dépasser le stade expérimental et d'envisager un traitement de masse.

DE NOUVEAUX CAHIERS SCIENTIFIQUES

Dans la nouvelle série de compléments à la revue : « **Les Cahiers Scientifiques** », vient de paraître, sous le numéro 3, une importante étude de M. GUENEAU sur les « **Contraintes de croissance** ».

Ce sujet a déjà fait l'objet d'un article dans **Bois & Forêts des Tropiques**, mais dans le numéro 3 des Cahiers Scientifiques, le problème est étudié beaucoup plus en détail et sous un angle plus scientifique.

Les Cahiers Scientifiques déjà publiés concernent les sujets suivants :

N° 1. — « **Bioclimatologie et dynamique de l'eau dans une plantation d'Eucalyptus** », par Messieurs Y. BIROT et J. GALABERT.

N° 2. — « **Analyse en composantes principales des propriétés technologiques des bois malgaches** », par Messieurs F. CAILLIEZ et P. GUENEAU.

On peut se les procurer en en faisant la demande à :

BOIS ET FORÊTS DES TROPIQUES

45 bis, avenue de la Belle-Gabrielle,
94130 NOGENT-SUR-MARNE — France.

Le prix de chaque numéro est de 15 F.