



Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
Swiss Federal Institute of Technology Zurich



Institut für Baustoffe  
Institute for Building Materials

Rapport final, décembre 2014

---

# **Caractérisation mécanique et chimique du processus de vieillissement des colles polyuréthanes à un composant à réticulation en milieu humide**

Numéro du projet : 2013.12

**Prof. Dr. P. Niemz**

**G. Clerc**

**Chef de projet**

**Collaborateur**

En coopération avec

Prof. Dr. T. Volkmer

Prof. Dr. S. Affolter

Prof. Dr. F. Pichelin

M. Brülisauer

Berner Fachhochschule

Hochschule für Technik Buchs NTB

*Zürich, 18 Décembre, 2014*

Mandant      Office fédéral de l'environnement OFEV

Fonds pour les recherches forestières et l'utilisation du bois



Schweizerische Eidgenossenschaft  
Confédération suisse  
Confederazione Svizzera  
Confederaziun svizra

Swiss Confederation

Durée du projet : 17.02.2014 - 31.12.2014

---

## Résumé

L'utilisation d'adhésifs performants est aujourd'hui devenue essentielle au maintien et au développement d'une industrie du bois compétitive. Parmi les adhésifs utilisés actuellement, les colles polyuréthanes à un composant (1C-PUR) présentent des avantages importants par rapport aux adhésifs traditionnels comme une utilisation simple, l'absence d'émission de composés organiques volatils (VOC) et 100% de matière solide. Les adhésifs 1C-PUR ont fait l'objet de diverses études concernant leur résistance à l'humidité et à la température, toutefois leur processus de vieillissement demeure peu connu.

Au cours du processus de vieillissement, l'action de l'humidité, de la température, des charges dynamiques, des UV et des extractibles du bois est susceptible d'engendrer une dégradation du joint de collage. L'influence de chacun de ces facteurs a été testée sur un modèle théorique simplifié du joint de collage comprenant une couche ligneuse, une interface bois/adhésif et une couche d'adhésif. L'influence de ces facteurs a été estimée en fonction de la dégradation des propriétés mécaniques et de la modification de la composition chimique observée sur quatre adhésifs 1C-PUR différents. Les résultats obtenus à partir des simulations de vieillissement ont été comparés à des échantillons vieillis naturellement et à des structures réelles afin de confirmer les observations réalisées. Une extrapolation des résultats a été effectuée pour juger de l'effet d'une dégradation en condition climatique ambiante durant 50 ans.

Dans la majorité des cas, l'hypothèse selon laquelle le bois subit plus rapidement une dégradation de ses propriétés mécaniques que l'adhésif a été confirmée. En effet, une influence hydro-thermique de longue durée est plus nocive pour les couches ligneuses pures que pour les couches d'adhésif. À l'inverse, l'effet d'une exposition aux UV et à certains extractibles réduit significativement les propriétés mécaniques des adhésifs. L'influence de ces traitements, rapportée aux conditions ambiantes, demeure toutefois minime. Ce fait est confirmé par les tests faits sur les échantillons vieillis naturellement et par l'observation de structures réelles. De plus, la ductilité des adhésifs 1C-PUR améliore considérablement la résistance du joint de collage aux sollicitations dynamiques.

Les résultats obtenus permettent une meilleure compréhension des modifications mécaniques et chimiques des adhésifs 1C-PUR au cours du processus de vieillissement. Les adhésifs 1C-PUR démontrent un comportement stable face au vieillissement. Il n'existe aucune raison de douter que les structures collées avec des adhésifs 1C-PUR ne puissent résister à une exposition de 50 ans. Des travaux complémentaires sont toutefois nécessaires afin d'obtenir une meilleure estimation de la modification des propriétés du joint de collage au cours du temps, de mieux comprendre l'influence des extractibles sur les adhésifs, de définir plus précisément l'influence de la ductilité sur la résistance à la fatigue et de déterminer l'influence du rayonnement UV sur une structure en bois.

---

## Abstract

Die Anwendung von leistungsfähigen Klebstoffen ist heute wesentlich für eine konkurrenzfähige und moderne Holzindustrie. Die Verwendung von 1 Komponenten Polyurethan Klebstoff (1K-PUR) hat viele Vorteile in Vergleich zu traditionellen Klebstoffen, wie z.B. eine einfache Anwendung, keine Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und 100 % Feststoffgehalt. Der Einfluss von Wärme und Feuchte auf die mechanischen Eigenschaften von 1K-PUR wurden schon untersucht, trotzdem ist der Alterungsvorgang von diesem Klebstoff weitgehend unbekannt. Während der Alterung können Feuchte, Wärme, dynamische Belastung, UV-Strahlung und Extraktstoffe einen Abbau der Klebfuge bewirken. Der Einfluss von jedem dieser Parameter auf die Klebfuge wurde durch eine einfache Modellierung untersucht. Diese Modellierung unterteilt die Klebfuge in drei Schichten: eine reine Klebstoff-Schicht, eine Interphase Holz-Klebstoff und eine reine Holz Schicht. Die Effekte aller dieser Einflussparameter wurden anhand der Veränderungen der mechanischen und chemischen Eigenschaften an 4 verschiedenen 1K-PUR untersucht. Um die Ergebnisse zu bestätigen, wurden diese mit solchen von natürlich gealterten Proben verglichen. Beobachtungen an bestehenden Bauwerken wurden ebenfalls als Referenz herangezogen. Der Einfluss einer 50-jährigen Alterung bei 20°C wurde mithilfe einer Extrapolation der Ergebnisse untersucht.

Bei Feuchte- und Temperatur-Beanspruchung ist das Holz der Schwachpunkt in der Klebfuge. Im Gegenteil dazu ist bei UV Strahlung und Extraktstoffen die reine Klebstoffschicht der Schwachpunkt der Klebfuge. Der Einfluss dieser Parameter ist jedoch unter realen Bedingungen minimal, wie durch die Extrapolation und die natürlich gealterten Proben gezeigt wurde. Eine signifikante chemische Modifizierung der Klebstoffe wurde nur nach der UV-Behandlung beobachtet. Der Einfluss von Temperatur und Feuchte auf die chemische Zusammensetzung der Klebstoff war in der geprüften Zeit nicht eindeutig. Es wurde gezeigt, dass die Duktilität von 1K-PUR Klebstoff die Ermüdungsfestigkeit der Klebfuge erhöht. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben ein besseres Verständnis den mechanischen und chemischen Alterungsvorgänge der Klebfuge. 1K-PUR Klebstoffe zeigen ein stabiles Verhalten gegen Alterung. Die durchgeführten Experimente lassen vermuten, dass an PUR-verklebten Strukturen während einer 50-jährigen Nutzungsdauer keine Probleme auftreten sollten. Weitere Arbeiten sind trotzdem notwendig, um eine bessere Schätzung der Modifizierung der Klebfuge in Abhängigkeit der Zeit zu bekommen. Die Einfluss der Duktilität der Klebstoffe auf die Ermüdungsfestigkeit sollte detaillierter geprüft werden. Dazu sollte auch der Einfluss der Extraktstoffe und der UV-Strahlung auf die Klebfuge weiter untersucht werden.

---

## Nomenclature

### Abréviation

|        |                                                             |
|--------|-------------------------------------------------------------|
| 1C-PUR | Polyuréthanes à un composant                                |
| NTB    | Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs                |
| MDI    | Diphénylméthane-4,4'-diisocyanate                           |
| TDI    | 2,4 - Toluoldiisocyanate                                    |
| NCO    | Isocyanate                                                  |
| EO     | Oxyde d'éthylène                                            |
| PO     | Oxyde de propylène                                          |
| FTIR   | Fourier transform infrared spectroscopy                     |
| VOC    | Volatic Organic Compound                                    |
| BLC    | Bois lamellé collé                                          |
| BBC    | Panneaux en bois massif contrecollés                        |
| PF     | Résine phénolique                                           |
| H.R.   | Humidité relative de l'air ambiant                          |
| PMMA   | Polyméthacrylate de méthyle - communément appelé Plexiglas® |
| $T_G$  | Température de transition vitreuse                          |
| PFB    | Pourcentage de fracture du bois [%]                         |
| SFB    | Point de saturation de la fibre du bois                     |
| PHB    | Pourcentage d'humidité du bois [%]                          |
| RLC    | Résistance longitudinale au cisaillement [MPa]              |
| RT     | Résistance à la tension [MPa]                               |
| ESEM   | Microscopie électronique à balayage environnemental         |
| SD     | Écart-type                                                  |
| COV    | Coefficient de variation                                    |

---

## Supposition générale

Les assumptions suivantes sont valables pour ce travail.

- Le matériau est considéré orthotrope et exempt de défauts.
- Les échantillons après fabrication sont considérés comme exempts de tension interne et non soumis à des contraintes.
- Le climat standard est défini à une température de  $20 \pm 5$  °C avec une humidité relative de l'air de  $65 \pm 5$  %.
- Les échantillons ont été climatisés et testés au climat standard sauf mention contraire.
- Le terme *densité* se réfère à la densité du bois au climat standard.

## Préface

Durant la formation Bachelor of Science en ingénierie du bois à la Haute école bernoise en Architecture, Bois et Génie civil à Bienne, l'étudiant peut accomplir après le cinquième semestre un stage pratique d'une durée de neuf mois. J'ai saisi cette opportunité pour accomplir mon stage à la Haute école polytechnique de Zürich dans le groupe de recherche sur la physique du bois (Institut für Baustoffe). La rédaction de ma thèse de Bachelor a été réalisée durant ce stage.

Je tiens ici à remercier l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) et le fonds pour les recherches forestières et l'utilisation du bois pour le financement de ce projet.

Mes remerciements vont également au Prof. Dr. Peter Niemz et à tout le groupe de recherche sur la physique du bois pour la mise à disposition de leurs infrastructures et leur soutien dans l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier également les partenaires industriels suivants qui ont généreusement mis le matériel de test à disposition : Purbond AG, Nolax AG, Geistlich Ligamenta AG et Jowat AG.

## Table des matières

|          |                                                                      |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Situation initiale</b>                                            | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Objectifs</b>                                                     | <b>3</b>  |
| <b>3</b> | <b>État des connaissances</b>                                        | <b>4</b>  |
| 3.1      | Bois . . . . .                                                       | 4         |
| 3.1.1    | Composition du bois . . . . .                                        | 4         |
| 3.1.2    | Composition chimique du bois et des extractibles . . . . .           | 5         |
| 3.1.3    | Influence de l'humidité . . . . .                                    | 7         |
| 3.1.4    | Influence de l'humidité sur la densité . . . . .                     | 9         |
| 3.1.5    | Anatomie de la couche adhésive . . . . .                             | 9         |
| 3.1.6    | Principe théorique d'adhésion . . . . .                              | 10        |
| 3.2      | Chimie et production des polyuréthanes . . . . .                     | 11        |
| 3.2.1    | Histoire des PUR . . . . .                                           | 11        |
| 3.2.2    | Principes réactifs des PUR . . . . .                                 | 12        |
| 3.2.3    | Production . . . . .                                                 | 13        |
| 3.2.4    | Matériaux de base utilisés . . . . .                                 | 14        |
| 3.2.5    | Morphologie . . . . .                                                | 15        |
| 3.3      | Caractéristique mécanique des PUR . . . . .                          | 16        |
| 3.3.1    | Ductilité et influence de l'humidité . . . . .                       | 16        |
| 3.3.2    | Pénétration de l'adhésif - Interaction chimique bois-colle . . . . . | 18        |
| 3.3.3    | Influence de la température . . . . .                                | 18        |
| 3.4      | Vieillissement . . . . .                                             | 19        |
| 3.4.1    | Principaux processus de vieillissement des plastiques . . . . .      | 19        |
| 3.4.2    | Effet de la température sur les plastiques . . . . .                 | 20        |
| 3.4.3    | Influence de l'oxygène . . . . .                                     | 21        |
| 3.4.4    | Influence de l'eau . . . . .                                         | 22        |
| 3.4.5    | Effet des UV . . . . .                                               | 22        |
| 3.5      | Effet du vieillissement sur le bois . . . . .                        | 23        |
| 3.5.1    | Effet de la fatigue . . . . .                                        | 23        |
| 3.5.2    | Influence de la température . . . . .                                | 25        |
| <b>4</b> | <b>Matériel</b>                                                      | <b>30</b> |
| 4.1      | Échantillons A (S-A) . . . . .                                       | 30        |
| 4.1.1    | Échantillons de bois non collé (VH) . . . . .                        | 32        |
| 4.2      | Échantillons B (S-B) . . . . .                                       | 32        |
| 4.3      | AWS-A . . . . .                                                      | 33        |
| 4.4      | AWS-B . . . . .                                                      | 34        |
| 4.5      | Échantillon bois-plexiglas (A-P) . . . . .                           | 35        |
| 4.5.1    | Choix du matériau . . . . .                                          | 35        |
| 4.5.2    | Géométrie des échantillons (A-P) . . . . .                           | 36        |
| 4.5.3    | Tableau récapitulatif . . . . .                                      | 38        |

|          |                                                                                        |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5</b> | <b>Méthode</b>                                                                         | <b>39</b> |
| 5.1      | Influence de l'humidité . . . . .                                                      | 39        |
| 5.1.1    | Méthode pour échantillons A . . . . .                                                  | 39        |
| 5.1.2    | Méthode pour échantillons B . . . . .                                                  | 40        |
| 5.2      | Influence de la température . . . . .                                                  | 40        |
| 5.2.1    | Méthode pour échantillons A . . . . .                                                  | 40        |
| 5.2.2    | Méthode pour échantillons B . . . . .                                                  | 40        |
| 5.3      | Détermination de la résistance longitudinale au cisaillement (RLC) . . . . .           | 40        |
| 5.4      | Détermination de l'humidité du bois . . . . .                                          | 42        |
| 5.5      | Détermination de pourcentage de fracture du bois (PFB) . . . . .                       | 42        |
| 5.6      | Détermination de la résistance à la traction (RT) . . . . .                            | 43        |
| 5.7      | Détermination de la résistance à la fatigue . . . . .                                  | 44        |
| 5.8      | Détermination de la résistance aux UV . . . . .                                        | 45        |
| 5.9      | Détermination des changements de couleur des films d'adhésif . . . . .                 | 46        |
| 5.10     | Détermination de la résistance aux extractifs . . . . .                                | 46        |
| 5.11     | Observation de construction . . . . .                                                  | 47        |
| <b>6</b> | <b>Résultats</b>                                                                       | <b>49</b> |
| 6.1      | Analyse statistique des résultats . . . . .                                            | 49        |
| 6.2      | Valeur de référence - échantillon A . . . . .                                          | 50        |
| 6.3      | Valeur de référence - échantillon B . . . . .                                          | 52        |
| 6.3.1    | Analyse chimique . . . . .                                                             | 53        |
| 6.4      | AWS-A . . . . .                                                                        | 55        |
| 6.5      | AWS-B . . . . .                                                                        | 57        |
| 6.6      | Résistance à la fatigue . . . . .                                                      | 59        |
| 6.7      | Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques des échantillons A . . . . .     | 66        |
| 6.8      | Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques des échantillons B . . . . .     | 69        |
| 6.8.1    | Modification chimique . . . . .                                                        | 71        |
| 6.9      | Influence de la température sur les propriétés mécaniques des échantillons A . . . . . | 73        |
| 6.10     | Influence de la température sur les propriétés mécaniques des échantillons B . . . . . | 79        |
| 6.10.1   | Modification chimique . . . . .                                                        | 81        |
| 6.11     | Effet des UV sur la résistance au cisaillement des échantillons A-P . . . . .          | 82        |
| 6.12     | Résistance à l'exposition aux UV des échantillons B . . . . .                          | 82        |
| 6.12.1   | Modification chimique . . . . .                                                        | 85        |
| 6.13     | Influence de la température sur la RLC des échantillons VH . . . . .                   | 86        |
| 6.14     | Influence du traitement A5 sur la RLC des échantillons VH . . . . .                    | 87        |
| 6.15     | Influence des extractibles . . . . .                                                   | 88        |
| 6.15.1   | Modifications chimiques . . . . .                                                      | 89        |
| 6.16     | Observation de construction . . . . .                                                  | 90        |

|          |                                           |            |
|----------|-------------------------------------------|------------|
| <b>7</b> | <b>Discussion</b>                         | <b>91</b>  |
| 7.1      | Influence de la température . . . . .     | 91         |
| 7.2      | Influence de l'humidité . . . . .         | 96         |
| 7.3      | Influence de la fatigue . . . . .         | 99         |
| 7.4      | Influence des UV . . . . .                | 100        |
| 7.5      | Influence des extractibles . . . . .      | 100        |
| 7.6      | Observation de construction . . . . .     | 101        |
| 7.7      | Influence de l'essence ligneuse . . . . . | 101        |
| <b>8</b> | <b>Conclusion</b>                         | <b>102</b> |

## 1 Situation initiale

Cette thèse de bachelor a été réalisée dans le cadre d'un projet soutenu par le fonds pour les recherches forestières et l'utilisation du bois de l'Office fédéral de l'environnement. Le projet a été réalisé dans le groupe de recherche en physique du bois à l'Institut de recherche sur les matériaux de construction à l'École polytechnique fédérale de Zürich (ETHZ). Ce groupe de recherche se concentre sur l'étude des caractéristiques mécaniques et physiques du bois et des matériaux dérivés du bois ainsi qu'aux procédés d'examen non destructifs. De plus, ce projet a été réalisé en collaboration avec la *"Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs"* (NTB).

L'industrie de la construction en bois est tributaire de techniques d'assemblage efficaces et économiques afin d'assurer sa compétitivité face aux autres matériaux de construction tel que le béton et l'acier. Parmi ces techniques, le collage est rapidement apparu comme une technique d'assemblage permettant d'obtenir des éléments aux dimensions importantes et de combiner certaines caractéristiques mécaniques et physiques du bois de manière simple et durable. Toutefois, le joint de collage constitue un point faible dans la structure de l'élément composite et doit être protégé de l'influence des différents facteurs tels que l'humidité et la température. Les adhésifs 1C-PUR occupaient, en 2005, 15% du marché européen de la construction en bois (voir figure 1). Ce type d'adhésif n'est utilisé en Europe que depuis une vingtaine d'années, et commence seulement récemment à être étudié de manière spécifique. Le groupe de recherche en physique du bois de l'ETHZ a conduit de nombreuses recherches sur ces adhésifs et leur utilisation. Parmi ces recherches, le processus de vieillissement de ces colles demeure largement inconnu et présente une limite dans l'exploitation future de ce type d'adhésif.

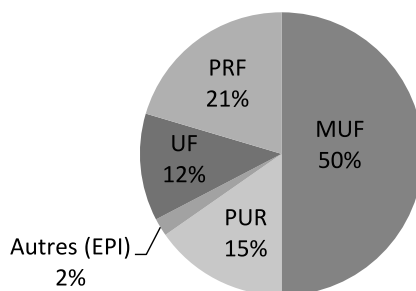
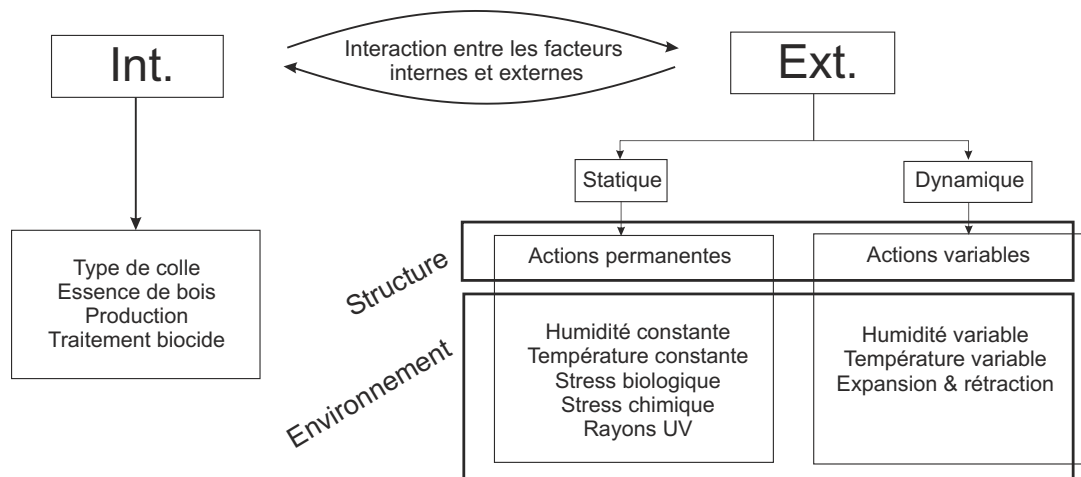


Figure 1: Adhésifs utilisés dans la construction en bois en Europe d'après Euwid 2005

Différents producteurs suisses d'adhésifs occupent aujourd'hui une position dominante dans le marché européen voir mondial des adhésifs pour l'industrie du bois. Afin de maintenir cette position dominante et d'exploiter au maximum le potentiel économique des adhésifs 1C-PUR, un effort important en recherche et développement doit être fourni.

La somme des actions au cours de l'utilisation d'un élément porteur peut être apparentée à son vieillissement. Les causes du vieillissement sont soit extérieures, comme par exemple les intempéries, la température, etc. soit internes c'est-à-dire propres au système utilisé et à sa production. Une utilisation idéale des adhésifs implique une interaction optimale entre les facteurs externes et internes. Ainsi, la formulation de l'adhésif, le bois choisi, le système d'assemblage etc. doivent être déterminés en fonction de l'utilisation future. La figure 2 présente les différents facteurs susceptibles d'influencer le vieillissement des adhésifs 1C-PUR.



**Figure 2:** Infographie des différents facteurs internes (Int.) et externes (Ext.) susceptibles d'influencer le vieillissement des adhésifs 1C-PUR.

Les facteurs externes peuvent être divisés en facteurs statiques ou dynamiques. Les facteurs statiques se distinguent par leur mode d'action constant alors que l'action des facteurs dynamiques varie dans le temps. L'effet du vieillissement a été testé sur un modèle simplifié du joint de collage afin de distinguer la modification des propriétés adhésives et cohésives des quatre adhésifs 1C-PUR testés. L'influence de chaque paramètre a été quantifiée en fonction de la dégradation des propriétés mécaniques et de la modification de la composition chimique. Les tests mécaniques ont été réalisés dans le groupe de recherche en physique du bois à l'ETHZ. Les analyses chimiques ont été réalisées à la NTB. Le rapport présenté en annexe, (de Brülisauer [8]) décrit plus en détail toutes les analyses chimiques effectuées ainsi que la méthodologie employée.

## 2 Objectifs

L'objectif de ce projet est la caractérisation des principaux facteurs influençant le processus de vieillissement des 1C-PUR. Les effets de ce processus seront différenciés en fonction de leurs influences sur les propriétés adhésives et cohésives des adhésifs à travers une analyse des modifications chimiques et mécaniques. Différents adhésifs 1C-PUR seront étudiés afin de mettre en évidence le rôle de leur formulation dans le processus de vieillissement.

Les résultats obtenus à partir des expériences de simulation de vieillissement seront comparés à ceux obtenus à partir d'échantillons vieillis de manière naturelle. De plus, une observation de constructions exposées aux intempéries sera faite afin de déterminer l'ampleur du vieillissement naturel. Cette comparaison entre des tests effectués en laboratoire et le processus réel du vieillissement doit permettre de confirmer les méthodes utilisées et d'obtenir une meilleure estimation de la durée de vie du joint de collage.

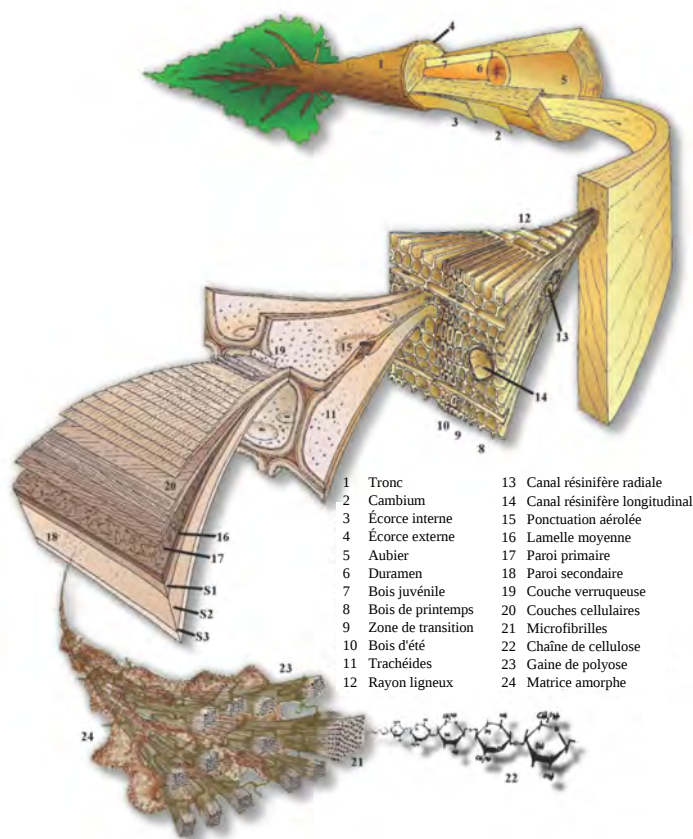
Ce projet doit permettre d'améliorer la compréhension du phénomène de vieillissement du joint adhésif et d'en délimiter les thèmes essentiels. Les résultats obtenus serviront de base à la réalisation de projets ultérieurs soutenus par la commission pour la technologie et l'innovation (CTI).

### 3 État des connaissances

#### 3.1 Bois

##### 3.1.1 Composition du bois

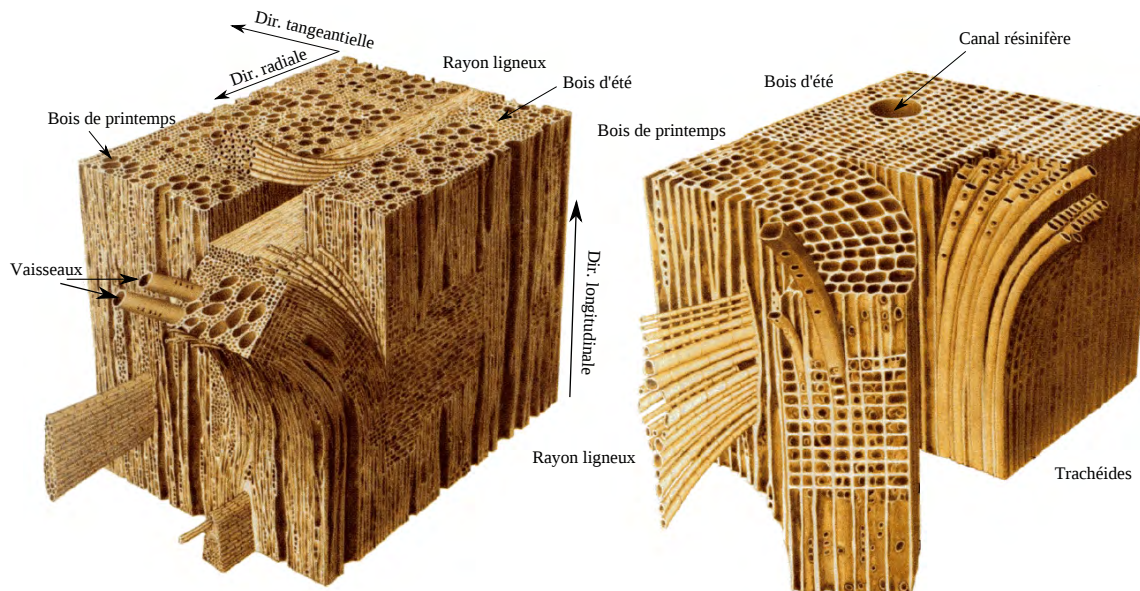
L'arbre est un matériau constitué d'une structure hiérarchisée. La figure 3 présente les différentes structures macroscopiques et microscopiques d'une essence résineuse. À l'échelle macroscopique, on distingue de l'extérieur vers l'intérieur, l'écorce, le suber, le liber, le cambium suivi du xylème secondaire communément appelé bois. Le xylème secondaire est constitué de l'aubier et du duramen.



**Figure 3:** Structure hiérarchique du bois (résineux). Version modifiée de l'image originale (Centre de recherche en technologie du bois de l'Université de Canterbury, Christchurch, Nouvelle Zélande)

A l'échelle microscopique, on distingue des différences importantes de structure entre les gymnospermes (résineux) et les angiospermes (feuillus). La structure des résineux est constituée d'un réseau de trachéides longitudinal, de rayons horizontaux composés de fibres trachéides et de parenchyme vertical. Le transport de l'eau dans l'axe longitudinal se fait à travers les trachéides alors que le transport horizontal se fait en partie par les ponctuations aréolées. La structure des feuillus se distingue par une plus grande spécialisation des cellules. Ici, la résistance mécanique du bois est assurée par les fibres disposées dans le sens axial et les parenchymes horizontales ou rayons ligneux, le transport des liquides et des nutriments

est assuré par les vaisseaux dans l'axe longitudinal du bois et par les parenchymes verticaux ou cellules parenchymateuses. Les éléments anatomiques essentiels entre les feuillus et résineux sont présentés dans la figure 4.



**Figure 4:** Anatomie des feuillus (*Fagus sylvatica* L.) à gauche et des résineux (*Pinus sylvestris* L.) à droite. Image adaptée de réf. [49]

Des informations supplémentaires sur l'anatomie du bois sont disponibles dans les références [39], [49] et [58].

### 3.1.2 Composition chimique du bois et des extractibles

Les parois des cellules sont constituées des polymères suivants : la cellulose (env. 43 à 46 % de la masse), l'hémicellulose ou polyose (env. 27 à 37 % de la masse) et la lignine (env. 20 à 27 % de la masse). En plus de ces composants, le bois contient env. 0.5 à 10 % de molécules organiques ou inorganiques nommées extractibles. Ces substances ne font pas partie intégrante de la paroi cellulaire, elles ne participent pas à la résistance mécanique du bois mais augmentent la masse et peuvent modifier l'odeur et l'apparence du bois parfait. Les extractibles sont généralement catégorisés en fonction des solvants utilisés pour leurs extractions :

**Table 1:** Classification des extractibles selon le type d'extraction d'après Navi [38]

| Type d'extraction        | Composés                                                          |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Distillation à la vapeur | Terpènes, phénols, hydrocarbures, lignanes                        |
| Extraction à l'éther     | Acide gras, graisses, cires, résines, acides résineux, stérols    |
| Extraction à l'alcool    | Matières colorantes, phlobaphènes, tannins, stilbènes             |
| Extraction à l'eau       | Hydrates de carbone, protéines, alcaloïdes, matières inorganiques |

La proportion de ces substances dans le bois varie fortement en fonction de l'essence, de l'âge, de la

localisation et de la provenance. Les bois des régions tempérées en sont constitués d'environ 5% alors que les bois tropicaux peuvent en contenir jusqu'à 10%. Les extractibles primaires sont des produits issus des réactions de la photosynthèse alors que les extractibles secondaires proviennent des réactions de duramenisation. Les extractibles sont constitués des principaux groupes chimiques suivants, d'après les références [18], [54], [46], [50].

- Substance minérale - Les métaux suivants sont nécessaires au fonctionnement des systèmes végétaux, Ca, K, Mg, Mn et Fe. Ces métaux sont présents sous forme d'ions ou de sels dans le bois. Leur répartition est plus importante dans les tissus externes du bois comme l'écorce que dans les tissus internes. Ces minéraux peuvent influencer le pH du bois ce qui peut être problématique avec certains adhésifs.
- Cire, graisse et huiles - Ce sont des extractibles primaires stockés dans les cellules parenchymateuses du bois. Les résineux contiennent majoritairement des graisses alors que les feuillus contiennent des graisses et des cires. La présence de graisses, cires et huile dans le bois peut influencer la mouillabilité du bois et de ce fait modifier la qualité du joint de collage.
- Terpénoïde et Terpène - L'extraction à l'éther du bois révèle une quantité importante d'isoprénoïde (terpénoïde). Les terpènes sont des hydrocarbures résultant d'un assemblage d'isoprène. Les terpénoïdes peuvent être considérés comme des terpènes modifiés avec des groupes méthyles ajoutés ou enlevés, ou des atomes d'oxygène ajoutés. L'extraction à l'éther du bois de pin sylvestre donne env. 9% à 12% d'extractibles, constitué principalement de terpénoïde. Les terpénoïdes influent sur la quantité de résine présente dans le bois et la quantité de monoterpènes dégagés dans l'air (dégagement de VOC).
- Hydrate de carbone - Ce sont des extractibles primaires, constitués de saccharose. Ils sont une forme de transport des produits de la photosynthèse. Ces composés sont solubles dans l'eau. Leur concentration varie fortement en fonction des essences et peut poser problème lors du collage. Ainsi, Künniger et al. [30] ont mis en évidence l'influence négative des arabinogalactanes présents dans le bois de *Larix decidua* sur la qualité du joint de collage.
- Composés phénoliques - Les extractibles phénoliques proviennent en majorité du duramen et de l'écorce. Les composés phénoliques les plus importants sont les stilbènes, les lignanes, les tannins hydrolysables, les flavonoïdes et les tannins condensés. Les composés phénoliques ont une fonction fongicide et protectrice contre les microorganismes, ils influencent aussi la couleur du bois. Les parenchymes produisent ces substances à effet biocide avant leur mort. La concentration de phénol varie fortement en fonction de l'essence, de l'âge et de la localisation dans l'arbre.

Les extractibles peuvent influencer l'hygroscopicité, la perméabilité et la durabilité du bois. La migration d'extractibles à la surface du bois peut engendrer une contamination de la surface, une modification du pH et des difficultés de pénétration de l'adhésif. De plus, il est possible que les extractibles aient une action corrosive sur l'adhésif. Comme les extractibles ne sont pas fixés chimiquement au bois, ils sont relativement mobiles et peuvent migrer en fonction des différences de températures, d'humidité ou sous l'effet d'un solvant. Ainsi, lors de la coupe d'une surface, les extractibles solubles à l'eau vont se déplacer vers la surface fraîchement coupée et risquent de la contaminer. La contamination s'entend en termes de dépôt de substance sur la surface de collage, ce qui peut influencer le mouillage du bois et empêcher un

contact direct entre l'adhésif et le bois. Ce phénomène dépend fortement de l'essence ligneuse utilisée et peut être minimisé par un temps d'attente réduit entre la coupe et le collage.

La modification du pH peut influencer les réactions de polymérisation des adhésifs. De plus, un pH faible peut avoir un effet catalytique sur les réactions d'hydrolyse. Dans le cas des 1C-PUR, une résistance aux alcalis faibles, aux acides et aux solvants est généralement constatée. L'influence des extractibles à long terme sur la qualité du joint de collage reste pour l'instant inconnu. Ceci est en partie dû à la difficulté de définir quels extractibles sont représentatifs d'une essence de bois étant donné la grande variabilité rencontrée.

### 3.1.3 Influence de l'humidité

Le bois en tant que matériau poreux hygroscopique est sensible aux variations d'humidité de l'environnement. L'eau contenue dans le bois peut être liée ou libre. L'eau liée est sous forme gazeuse et est stockée dans les parois cellulaires. L'eau libre est stockée au centre des cellules et est accumulée par force capillaire. L'humidité du bois est décrite par l'équation 1.

$$\mu = \frac{m_{\mu} - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

où  $\mu$  est l'humidité du bois en %,  $m_{\mu}$  la masse du bois humide et  $m_0$  la masse du bois à l'état anhydre. De par sa structure complexe, l'accumulation d'eau dans le bois est régie par différents phénomènes agissant à l'échelle microscopique ou macroscopique. Dans le cas d'une interaction entre un bois sec et de l'humidité, le phénomène d'absorption décrit l'interaction entre du bois sec et l'humidité ambiante. Ce phénomène peut être divisé en trois phases. Jusqu'à une humidité de  $\mu = 6\%$ , les molécules d'eau s'accumulent sur la cellulose sans provoquer de gonflement significatif. Ce processus est nommé absorption chimique. Lors du phénomène d'adsorption des couches de molécules d'eau supplémentaires s'accumulent dans les capillaires ou les pores du bois. Une augmentation supplémentaire de l'humidité provoque la condensation de l'eau dans la paroi interne des cellules du bois jusqu'à ce que le système ne puisse plus absorber d'humidité, ce stade est nommé point de saturation de la fibre du bois (SFB). Les processus de gonflement et de retrait apparaissent essentiellement à une humidité inférieure au SFB, l'accumulation d'eau dans le système macroscopique n'ayant que peu d'effet sur le gonflement du bois. La figure 5 résume les différentes phases d'interaction entre le bois et l'eau.

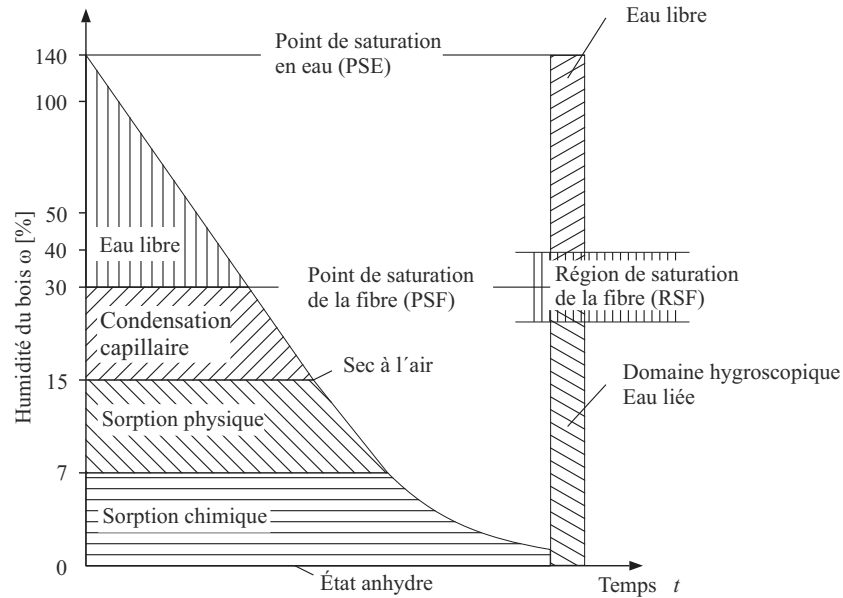


Figure 5: Différents phénomènes d'interaction entre l'eau et le bois adapté de Niemz [39]

L'humidité du bois  $\mu$  dépend principalement de deux facteurs, l'humidité relative de l'air  $h$  et de la température  $T$ . L'humidité du bois théorique est généralement calculée à partir de valeurs expérimentales (voir les références [39], [31]). Navi [38] a développé une équation permettant de calculer l'humidité du bois à partir de la température et de l'humidité relative de l'air. Le développement de l'équation n'est pas abordé ici mais peut être trouvé dans la réf. [38]. Cette équation est relativement précise pour des températures entre 20°C et 140°C, elle présente une bonne adéquation avec les mesures expérimentales.

$$MC(h, T) = \frac{c_1 c_3 h e^{(c_2 + c_4)/RT}}{[1 + h(c_3 e^{c_4/RT} - c_5 e^{c_6/RT})](1 - h c_5 e^{c_6/RT})} \quad (2)$$

avec  $c_1 = 4.023 \times 10^{-3}$ ,  $c_2 = 6.703 \times 10^3$ ,  $c_3 = 4.057 \times 10^{-1}$ ,  $c_4 = 7.819 \times 10^3$ ,  $c_5 = 9.756 \times 10^{-1}$ ,  $c_6 = -4.816 \times 10^2$ ,  $h$  est l'humidité relative en décimal,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $T$  la température en Kelvin.

Lors du séchage du bois, l'eau contenue dans le bois va être évacuée dans l'atmosphère selon le phénomène de désorption. Il est important de noter qu'un effet d'hystérésis existe entre l'absorption et la désorption. Lors de la désorption, une différence d'humidité de 1 à 2% est constatée par Niemz [39].

La norme SIA 265 (2012) donne les valeurs d'humidité du bois en fonction de l'exposition. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 2.

**Table 2:** Humidité moyenne du bois en fonction de l'exposition, d'après SIA 265 (2012)

| Situation géographique                                           | Humidité du bois |
|------------------------------------------------------------------|------------------|
| Protégé des intempéries, faiblement chauffé en hiver             | $12 \pm 3\%$     |
| Partiellement protégé des intempéries, sous toit                 | $17 \pm 5\%$     |
| Complètement exposé aux intempéries - En moyenne                 | $18 \pm 6\%$     |
| Complètement exposé aux intempéries - Zone externe de la section | $20 \pm 8\%$     |

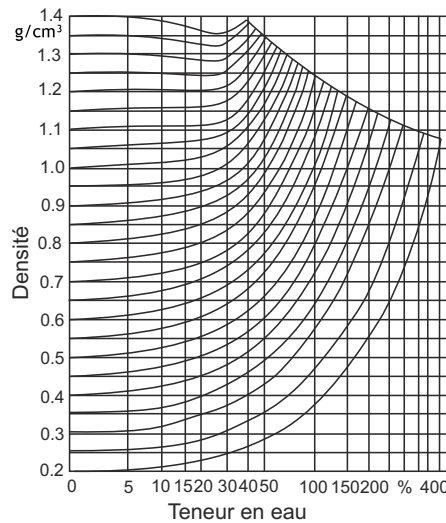
### 3.1.4 Influence de l'humidité sur la densité

La densité est la relation entre la masse et le volume du bois, elle est donnée par l'équation 4. La densité du bois dépend fortement de l'humidité comme montré en figure 6.

$$\rho_{\mu} = \frac{m_{\mu}}{V_{\mu}} \quad (3)$$

où  $m_{\mu}$  est la masse du bois à l'état humide et  $V_{\mu}$  est le volume du bois à l'état humide. La densité anhydre  $\rho_0$  définie par l'équation 4 est le quotient de la masse et du volume du bois à l'état anhydre.

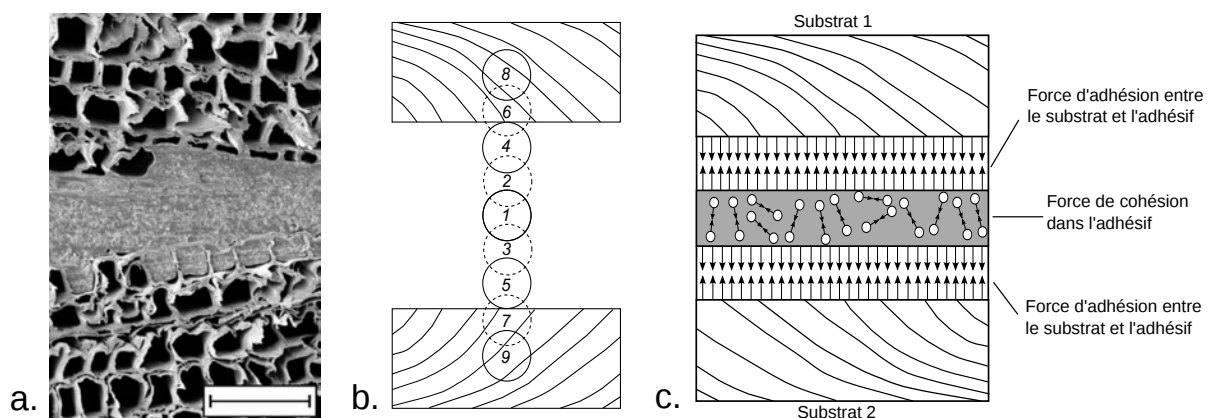
$$\rho_0 = \frac{m_0}{V_0} \quad (4)$$

**Figure 6:** Influence de la teneur en eau sur la densité du bois. D'après Kollmann [31] et Niemz [39]

### 3.1.5 Anatomie de la couche adhésive

Afin de décrire les effets du vieillissement des adhésifs, une modélisation de la couche adhésive et une caractérisation de ses différents composants est nécessaire. Marra [36] définit la couche adhésive comme une succession de 9 liens. Au centre de cette chaîne, le maillon 1 représente l'adhésif pur sans influence sur le substrat extérieur. Les liens 2 et 3 sont les couches de bois directement en contact avec l'adhésif qui ont pu perdre leur homogénéité durant la réticulation. Le mécanisme d'adhésion est situé à l'interface

entre la couche de bois et celle d'adhésif (liens 4 et 5). Les couches 6 et 7 représentent les couches du bois qui ont pu être affectées lors de la préparation par rabotage, ponçage etc. causant des dommages locaux aux cellules ligneuses. Les liens 8 et 9 sont les couches ligneuses non affectées par le substrat. La résistance de la couche adhésive est donnée par le plus faible de ces liens. Habenicht [22] définit un modèle simplifié de la couche adhésive. La couche adhésive est divisée en 5 couches, la couche 1 représente l'adhésif pur, les couches 2 et 3 sont l'interface entre le bois et l'adhésif et les couches 4 et 5 représentent la couche de bois non affectée par le substrat. Le modèle de Habenicht a été utilisé dans ce travail pour sa simplicité.



**Figure 7:** a. Représentation photographique de la couche adhésive - b. modèle théorique de l'anatomie de la couche adhésive d'après Marra [36] - c. Anatomie de la couche adhésive et fonction d'après Habenicht [22], image adapté de Hass [23]

### 3.1.6 Principe théorique d'adhésion

L'adhésion entre le bois et l'adhésif est généralement expliquée à travers les phénomènes suivants d'après Habenicht [22] :

- **Interpénétration mécanique :** La structure poreuse du bois permet la pénétration et la fixation de l'adhésif dans les cavités et pores du bois. L'importance de ce principe a été exagérée par le passé, aujourd'hui les interactions chimiques et physiques sont considérées comme plus significatives.
- **Adhésion spécifique**
  - **Diffusion :** Processus décrivant l'interpénétration entre les molécules de l'adhésif et les composants ligneux. La qualité de la couche adhésive augmente lorsque les composants de l'adhérent et de l'adhésif sont semblables. Ce principe est reconnu important spécialement pour la diffusion des adhésifs à solvant permettant une meilleure pénétration dans la structure du bois.
  - **Liaisons secondaires :** Ces liaisons sont basées sur l'affinité physique entre les molécules de l'adhérent et de l'adhésif. Les liaisons Van der Waals comprennent les forces de dispersion, les interactions dipôles-dipôles. Les liaisons secondaires les plus fortes sont les liaisons hydrogène, qui sont très probablement impliquées dans l'adhésion du bois et des adhésifs.

- Liaisons covalentes : Ce sont des liaisons chimiques dans lesquelles deux atomes partagent deux électrons. C'est le type d'interaction offrant la plus haute force de liaison. De ce fait, son utilisation dans le développement des adhésifs a toujours été privilégiée. Une liaison covalente entre les groupes hydroxyles du bois et certains composants d'adhésif comme les isocyanates, les aldéhydes et l'époxy est probable.

## 3.2 Chimie et production des polyuréthanes

### 3.2.1 Histoire des PUR

L'utilisation d'adhésifs performants dans la construction a augmenté avec le développement de structures en bois lamellé collé (BLC) au début du siècle. Traditionnellement, les adhésifs utilisés provenaient de sources organiques comme la caséine ou les colles animales. Toutefois, l'un des problèmes majeurs de ces adhésifs naturels est leur faible résistance en milieu humide. L'apparition d'adhésifs à base d'urée-formaldéhyde (UF) vers 1930 permit de produire un adhésif plus performant d'origine synthétique, mais sa tendance à l'hydrolyse en milieu humide comportait des risques importants pour une utilisation dans le domaine de la construction. Le développement de systèmes entièrement hydrophobes phénol-résorcinole (PF/PRF) dans les années 1940 permit une avancée considérable dans le domaine de l'ingénierie du bois. Ces systèmes pouvaient être utilisés à l'extérieur sans subir de dégradation. Dans les années 1970, le développement des adhésifs mélamine-urée-formaldéhyde (MF/MUF) a permis de produire à moindres coûts des adhésifs stables en milieu humide. L'annonce en 2006 par la "World earth association" (voir réf. [41]) des risques de développement de cancers lors de contact avec du formaldéhyde et d'autres VOC a forcé l'industrie à développer des adhésifs exempts de ces produits nocifs, comme les 1C-PUR.

La première synthèse de polyuréthane a été réalisée en 1937 par un groupe de recherche dirigé par Otto Bayer dans les laboratoires I.G. Farben à Leverkusen. La production industrielle débuta en 1940 mais ne connut un essor important qu'à partir des années 1950 avec l'utilisation de nouveaux composants et la découverte de nouvelles utilisations possibles. L'utilisation de prépolymères d'uréthane en tant qu'adhésif remonte à 1950 pour le collage du cuir, du bois et de composites caoutchoucs. Par la suite, les systèmes PUR suivants ont été développés : adhésif PUR à 2 composants pour le collage des métaux, PUR thermoplastique et PUR pour le collage entre métaux et plastique. En 1961, les premiers adhésifs à réticulation en milieu humide furent développés par du Pont. L'utilisation de PUR dans le domaine de la construction remonte à 1985 en Suisse. Le premier système commercial fût développé en 1994 par Purbond AG/Switzerland. En 2012, il existait environ 42 systèmes 1C-PUR produits par 6 industriels en Europe. L'utilisation de ces adhésifs est dictée par la norme DIN EN 14080:2013 [6] pour la fabrication de BLC.

Les adhésifs PUR présentent les avantages suivants :

- Ils ne nécessitent pas de mélange et présentent une utilisation simple
- le temps de presse est réduit à température ambiante
- 100 % de matière solide et sans solvants
- Aucune émission de formaldéhyde ni d'autres VOC
- Joint de collage ductile et invisible

- Bon mouillage sur la plupart des substrats
- Propriété moussante permettant de combler les interstices
- Long temps de stockage

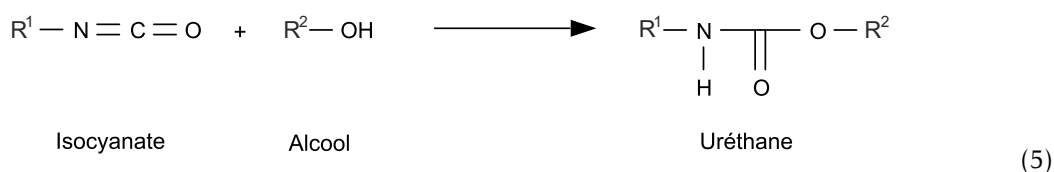
Les désavantages suivants sont aussi à noter :

- Nécessite une humidité minimum du substrat (env. 12 %)
- Reste sensible aux hautes températures (dépend grandement de la formulation et des additifs utilisés)
- Résistance mécanique inférieure en milieu humide (dépend de la formulation)
- Processus de vieillissement encore peu connu.

L'utilisation des adhésifs 1C-PUR pour la production de BLC et BBS est aujourd'hui devenue essentielle pour le domaine de l'ingénierie du bois. Les informations suivantes sont tirées des références [12], [13], [22], [36] et [42].

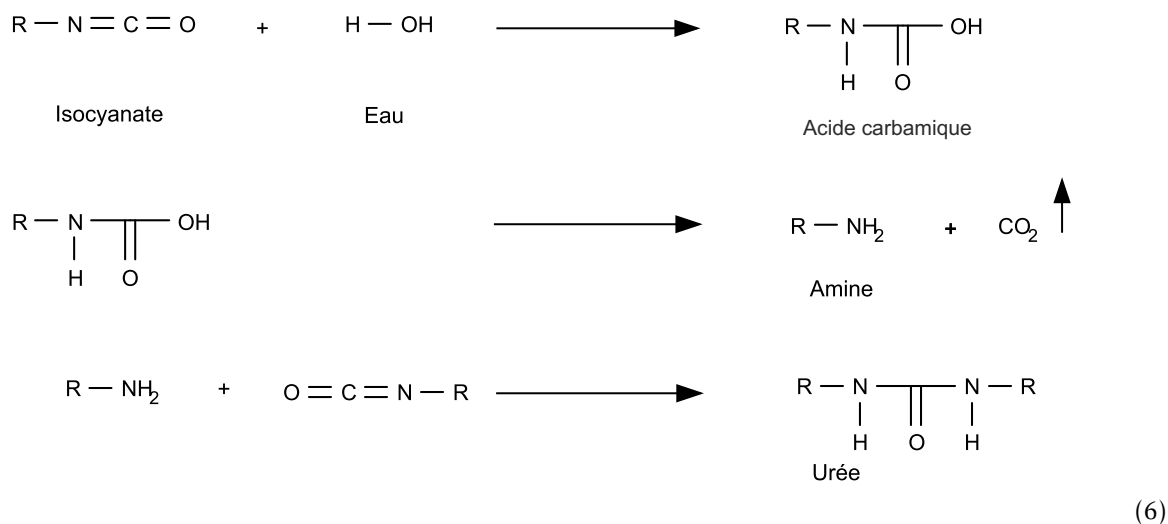
#### 3.2.2 Principes réactifs des PUR

L'uréthane est obtenu à partir de la réaction d'un isocyanate avec un diol. La réaction de polymérisation (polyaddition) est présentée dans l'équation 5.



La majorité des adhésifs PUR utilisés dans l'industrie du bois sont des adhésifs à un composant (1C-PUR) à réticulation en milieu humide. La réaction de polyisocyanate à faible poids moléculaire avec de l'eau tend à donner des joints de collage cassants et durs avec une résistance mécanique faible. Afin de limiter ce problème, on utilise des polymères pré-assemblés (dit prépolymères) comme base pour ces adhésifs. Ces prépolymères sont composés de diols à haut poids moléculaire avec un surplus en isocyanate, mettant ainsi à disposition des liaisons uréthanes et des groupes isocyanates pour une réaction ultérieure avec

l'humidité. La réaction d'un isocyanate avec de l'humidité se déroule selon l'équation 6.



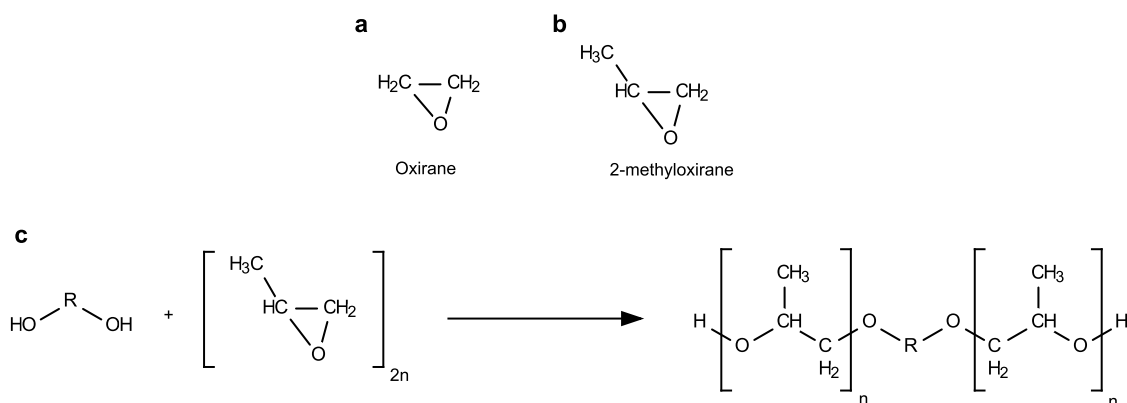
La réaction d'un isocyanate avec de l'eau forme de l'acide carbamique qui se transformera en amine et dioxyde de carbone. L'amine ainsi créée va réagir à nouveau avec un isocyanate et former de l'urée. L'adhésif réticulé sera donc constitué de liaison uréthane (obtenues à partir du prépolymère) et de liaison urée (obtenues lors de la réticulation de l'adhésif). Le dégagement de dioxyde de carbone lors de la réaction peut être critique car il peut entraîner la formation de bulles dans le joint de collage. Ce défaut est toutefois maîtrisé en veillant à respecter les paramètres d'application.

Le durcissement de ce type d'adhésif se produit exclusivement par apport d'humidité, il est donc essentiel que le substrat d'application soit assez humide pour permettre une réticulation suffisante de l'adhésif. Pour une application dans le domaine du lamellé collé, un taux d'humidité du bois de 12% est nécessaire à la réaction.

### 3.2.3 Production

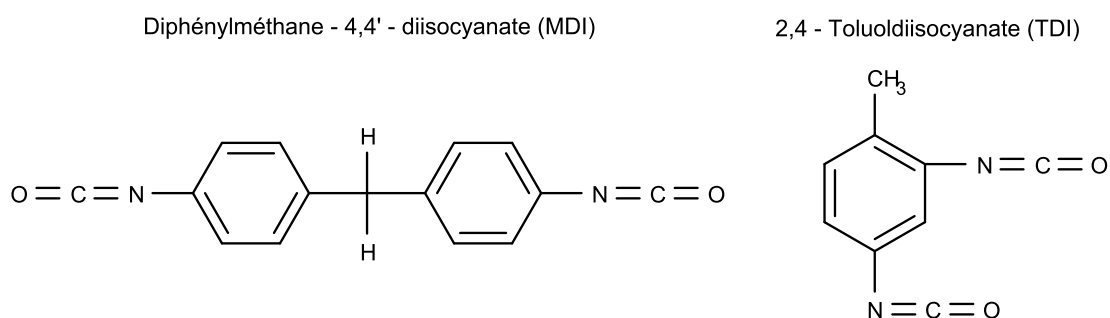
La production des PUR est un processus en deux étapes : premièrement, une réaction de polyaddition exothermique des polyols avec les polyisocyanates permet la création du prépolymère urétique, voir figure 10. Les polyisocyanates doivent être en excès dans la réaction afin de servir de solvant pour le prépolymère. Lors de la deuxième phase, le prépolymère est mélangé à différents additifs afin de générer le produit final. Les propriétés du produit final peuvent donc être influencées, soit par la formulation du prépolymère, soit par le type et la quantité d'additifs ajoutés.

## 3.2.4 Matériaux de base utilisés



**Figure 8:** Epoxides(oxyde d'éthylène(a), oxyde de propylène(b)) et exemple de réaction entre un alcool et un oxyde de propylène pour former un glycol polypropylène. Adapté de Clauss et al. [12]

**Polyols** Les polyols utilisés pour la production de PUR peuvent être divisés en trois types ; les polyols polyether, les polyols polyester et les polyols basés sur du polybutadiène. Les polyethers polyols ont une masse moléculaire faible et une viscosité basse, ils ont de bonnes caractéristiques mécaniques à basse température étant donné leur basse phase de transition vitreuse à  $-60^{\circ}\text{C}$ . Ils sont aussi résistants à l'hydrolyse alcaline et présentent de bonnes capacités de mouillage. Grâce à leur bon rapport performance/coût, c'est le type de polyols le plus utilisé dans l'industrie du bois. En comparaison, les polyesters polyols ont des propriétés adhésives et cohésives supérieures, ils possèdent une meilleure résistance à la traction ainsi qu'une meilleure résistance thermique. Malgré ces avantages, ils ont une résistance hydrolytique inférieure, une moins bonne résistance à basse température et une faible résistance chimique. Les polybutadiènes polyols présentent d'excellentes caractéristiques mécaniques mais leurs prix 40 à 50 % plus élevé que les polyethers polyols empêchent leur utilisation dans le domaine de l'industrie du bois.

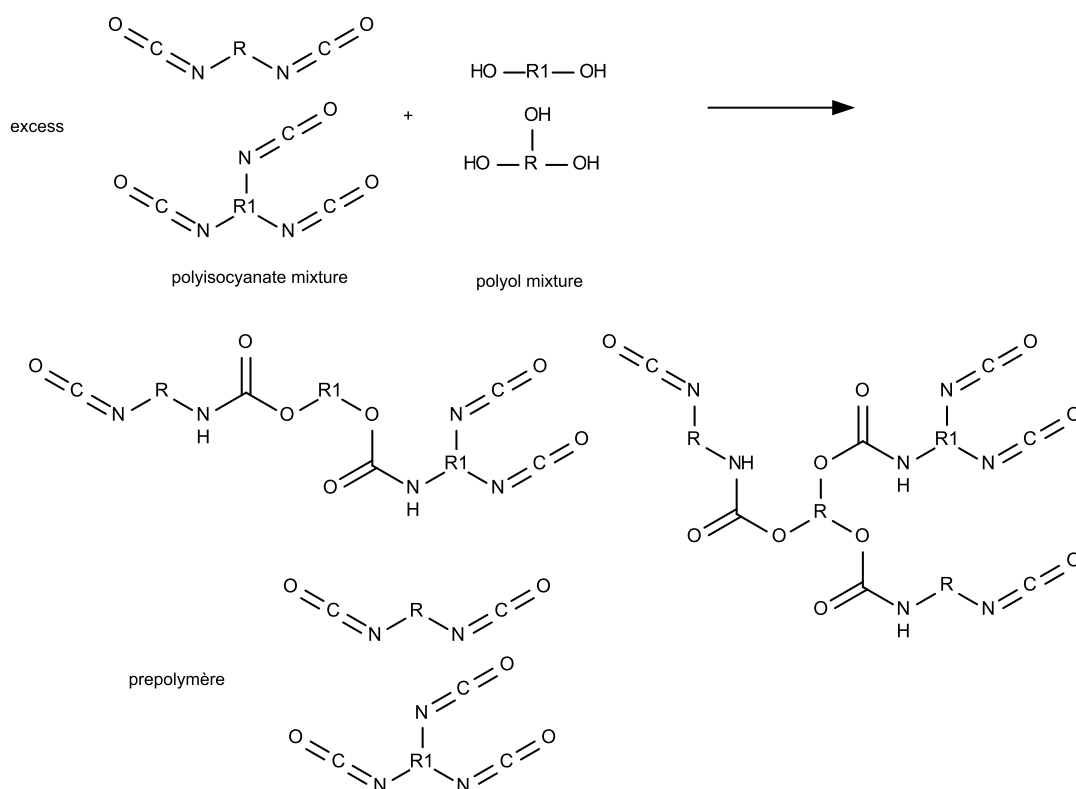


**Figure 9:** Exemple de structure des MDI et TDI. Adapté de Pizzi et al. [42]

**Isocyanate** Les isocyanates utilisés dans le domaine des adhésifs peuvent être divisés en deux groupes : les toluènes diisocyanates (TDI) et les méthylènes diphényle diisocyanate (MDI) (voir figure 9). Les TDI

sont incolores, volatiles et possèdent une basse viscosité, ils sont majoritairement utilisés sur des substrats souples comme dans l'industrie de l'emballage. Les MDI ont des caractéristiques mécaniques supérieures, ainsi qu'une plus haute résistance à la chaleur. Ils sont utilisés dans le domaine de l'emballage, des textiles et de la construction. Différentes variations dans la formation des MDI permettent de varier leurs propriétés.

**Additifs** Les additifs sont ajoutés aux prépolymères lors du processus de fabrication. Ils permettent de réduire les coûts de production en se substituant à des polymères plus coûteux, mais aussi d'améliorer les propriétés physiques, le processus de fabrication, la résistance thermique et la stabilité dimensionnelle des adhésifs. L'industrie utilise une multitude d'additifs inorganiques tels que le carbonate de calcium, la silice, l'oxyde d'aluminium etc. ou des additifs organiques comme des poudres de polyuréthane ou de polyurée. Ces additifs ont été testés en combinaison avec différents types d'adhésifs afin d'en améliorer les propriétés physiques et thermiques. L'utilisation d'additifs pour améliorer les propriétés thermiques des 1C-PUR a été décrite par Clauss et al. [11].



**Figure 10:** Réaction de polyaddition entre les isocyanates et les polyols pour former le prépolymère. Adapté de Clauss et al. [12]

#### 3.2.5 Morphologie

Les adhésifs PUR sont constitués de longue chaîne de polyol (Soft Segment - SS) qui sont liées entre elles par des segments durs (Hard Segment - HS) formés de diisocyanates ou d'autres groupes réactifs. Un exemple schématique d'un polyuréthane est montré en figure 11. Les SS assurent la flexibilité à basse température et les propriétés élastiques à température ambiante de l'adhésif. Généralement, plus la

concentration en SS est haute, plus bas sera le module d'élasticité, la résistance à la traction, la dureté et plus élevée sera l'élongation. Les HS proviennent de l'assemblage de groupes réactifs de polarités semblables ou contenant des liaisons hydrogènes et forment ainsi un réseau structuré (cross-linked). La présence de ce type de segments affecte le module d'élasticité, la dureté et la résistance à la traction de manière positive, ils interviennent aussi dans la résistance mécanique de l'adhésif à température élevée. La superposition de HS et SS dans les polyuréthanes implique la présence de différentes températures de transition vitreuse ( $T_G$ ). La première  $T_G$  se situe en dessous de  $-30^\circ\text{C}$  et est généralement associée aux SS, la seconde se situe entre  $80^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$  et est associée à la rupture des liaisons hydrogènes dans les HS ou SS. La dernière se situe au dessus de  $150^\circ\text{C}$  et caractérise la rupture des HS cristallins. La quantité respective de HS et SS est déterminée par le choix des isocyanates et des polyols utilisés dans la fabrication du prépolymère. La constitution du prépolymère influe donc de manière fondamentale sur la densité du réseau et de ce fait sur les propriétés mécaniques de l'adhésif.

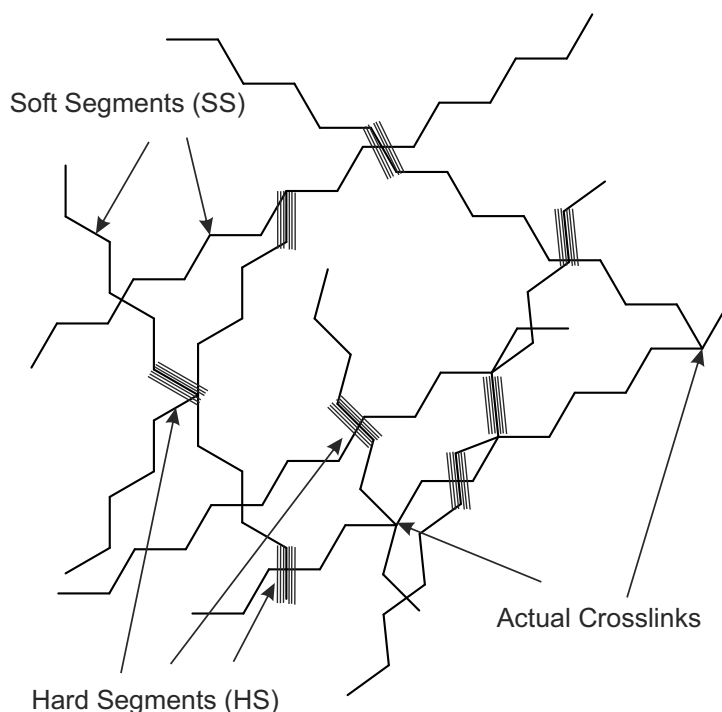


Figure 11: Structure des chaînes de polyols des polyuréthanes. Adapté de Pizzi et al. [42]

### 3.3 Caractéristique mécanique des PUR

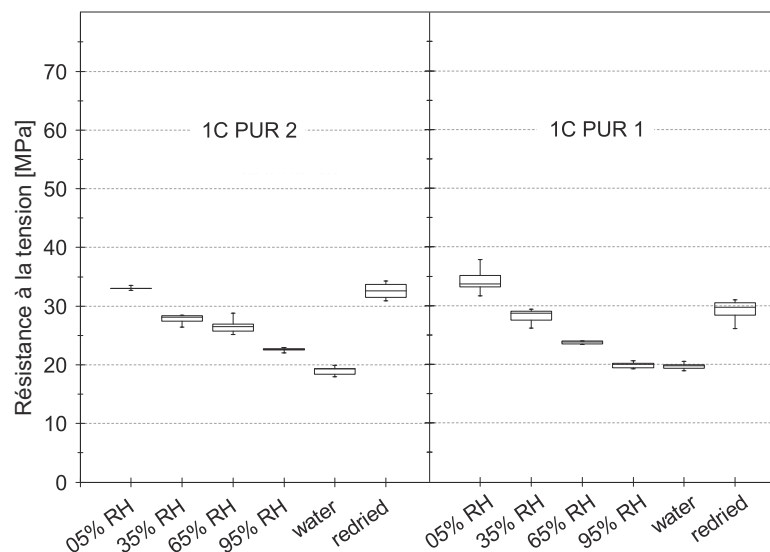
#### 3.3.1 Ductilité et influence de l'humidité

Les adhésifs 1C-PUR sont connus pour avoir une meilleure ductilité que d'autres adhésifs comme les MUF et PRF. Konnerth et al. [32], [33] ont montré que les films 1C-PUR ont un module d'élasticité 15 fois inférieur aux adhésifs MUF. Dans une autre étude [26], il a été conclu que la concentration de stress était moindre dans un joint ductile que dans un joint cassant. De ce fait, la concentration de stress dans un joint 1C-PUR devrait être inférieure à celui collé avec une colle MUF. Des études similaires ont montré que l'énergie nécessaire à la rupture du joint de collage était plus importante pour des joints de collage

ductiles.

Ceci signifie qu'il est possible d'atteindre une même qualité de collage en utilisant des adhésifs 1C-PUR avec une quantité proportionnellement moindre de colle qu'en utilisant des résines MUF ou PRF.

L'effet de l'humidité ambiante sur les propriétés mécaniques des 1C-PUR a été étudié par Kläusler et al. [29]. L'étude a permis de confirmer la ductilité des adhésifs 1C-PUR selon différents climats en comparaison avec la fragilité des MUF et PRF. La figure 12 illustre la perte d'environ 60 % de la résistance à la tension entre un climat sec et humide. Il est intéressant de noter que les propriétés mécaniques des adhésifs atteintes après séchage (à 65 % Hum. relative) sont supérieures à celles d'origine.



**Figure 12:** Boxplot de la tension de rupture de deux différents adhésifs 1C-PUR en fonction du climat ambiant. Résultats adaptés de Kläusler et al. [29]

Des doutes ont été soulevés par Ren et al. [44] quant au réalisme de ces études, car réalisées sur des films d'adhésifs purs. L'étude des interactions entre l'adhésif et le bois et la répartition des segments HS et SS dans les 1C-PUR a été entreprise par son groupe [44]. Il a montré l'importance de ce phénomène et a proposé que les tests sur PUR prennent en compte aussi les interactions adhésif/bois, c'est-à-dire les effets sur l'adhésion des PUR, et non plus seulement les effets sur la cohésion des adhésifs. Gindl [21] a mesuré l'énergie de fracture nécessaire de différents adhésifs et a montré que les PUR ont une énergie de fracture supérieure, quand bien même leur pourcentage de fracture du bois restait inférieur aux autres adhésifs. Il explique ce phénomène par la ductilité supérieure des PUR qui réduisent les pics de stress dans le joint de collage. Hass et al. [24] ont examiné de manière plus approfondie le processus de rupture des joints de collage lors de tests mécaniques observés à l'échelle de la microscopie à balayage électronique. L'étude a montré que les adhésifs PUR et PVAc permettent de ralentir la propagation de fissures en comparaison aux adhésifs UF. En effet, la couche adhésive est capable de se déformer et de combler une partie des interstices laissés par la fissure.

#### 3.3.2 Pénétration de l'adhésif - Interaction chimique bois-colle

Hass et al. [23] ont tenté de déterminer les paramètres influençant de manière significative la force maximale de rupture de la couche adhésive. L'influence des paramètres suivants a été testée par une analyse de la variance (ANOVA) ; le système adhésif, l'angle de croissance des cernes (GRA), la viscosité de l'adhésif et la densité du bois. Pour les adhésifs 1C-PUR, l'influence des propriétés du bois (densité et GRA) ne joue aucun rôle significatif. Toutefois, une corrélation entre la viscosité et la tension maximale de rupture a été trouvée. Les PUR à haute viscosité permettent une meilleure pénétration dans l'adhésif et ainsi une meilleure adhésion. Malheureusement, ces résultats ne peuvent pas être directement reportés aux adhésifs disponibles sur le marché car les PUR testés étaient des prépolymères dont la viscosité n'est influencée que par le cross-linkage. La viscosité des adhésifs PUR commerciaux est également influencée par les additifs ajoutés.

La nature de l'interaction entre les PUR et le bois n'est jusqu'à maintenant pas encore totalement comprise. Waver et al. [59] ont mis en évidence que la formation de liaisons covalentes entre les composants du bois (cellulose, hémicellulose et lignine) et les isocyanates étaient théoriquement possible. Toutefois, la réaction des isocyanates avec l'eau contenue dans le bois est beaucoup plus rapide. Les résultats mis en évidence par FTIR suggèrent que dès lors que le bois contient de l'humidité, la réaction entre les NCO et l'eau domine largement la liaison entre les NCO et les groupes hydroxyles des composants ligneux. De ce fait, il est plus probable que les performances adhésives des 1C-PUR soient dues à un phénomène d'adhésion physique et à des interactions de Van-der-Waals entre les polymères du bois et les PUR qu'à des liaisons covalentes.

L'influence de l'humidité ambiante et de l'eau contenue dans le bois sur les propriétés mécaniques du joint de collage a été mise en évidence par Kaegi et al. [27]. Ils ont démontré que les données des fabricants en terme d'humidité minimum du bois sont à respecter au risque d'une baisse importante de la qualité du joint de collage.

#### 3.3.3 Influence de la température

Le dimensionnement de joints de collage résistant aux hautes températures est un sujet largement abordé par la recherche. Différents travaux essaient de mettre en évidence les modifications subies par les PUR à haute température. Parmi ces recherches, Clauss et al. [13], [10] et [11] ont recherché l'influence de la composition du prépolymère et des additifs sur les performances des PUR à haute et moyenne températures. Les principaux facteurs influençant les performances des PUR à haute température sont le pourcentage de liaisons urée et la densité du réseau (cross-linking density). Jusqu'à des températures d'environ 100°C, l'augmentation des liaisons urée et uréthane ont les deux un effet positif. Lorsque des températures plus élevées sont atteintes, les liaisons uréthanes vont se décomposer engendrant une baisse importante des propriétés mécaniques de l'adhésif. Clauss et al. [13] ont aussi mis en évidence que les groupes PO avaient un meilleur effet sur la résistance thermique que les groupes EO. L'influence du nombre de groupe -NCO libres, de la densité du maillage (cross-linking density) et de la vitesse de réaction sur les propriétés thermiques des adhésifs a aussi été mise en avant par Richter et al. [45]. Clauss et al. [11] ont montré que l'utilisation d'additifs organiques tels que : dispersion de polyurée (PHD), styrène acrylonitrile (SAN) et polyamide (PA) permet une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques de différents prépolymères PUR. Les additifs organiques présentent l'avantage, en comparaison avec

les additifs inorganiques tels que la craie, d'offrir une densité quasi équivalente au prépolymère, ce qui en facilite l'utilisation. Les PA se distinguent par une de meilleures propriétés mécaniques à basse température mais ne sont pas aussi intéressants pour une utilisation à haute température que les PHD et SAN.

Les propriétés des PUR peuvent être influencées de deux manières différentes, soit par une modification du prépolymère : -NCO libre, densité du maillage, fraction de groupe urée et uréthane, fraction de groupe EO ou PO, soit par les additifs ajoutés : additifs organiques/inorganiques, densité des composants, réaction avec le prépolymère etc. Ces facteurs influencent les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques de l'adhésif mais aussi ses caractéristiques lors de l'utilisation, à savoir, temps de séchage, taux d'humidité minimum, temps ouvert, viscosité etc. Le fabricant doit donc pouvoir jouer avec ces différents facteurs afin de développer un adhésif présentant le meilleur compromis pour une utilisation donnée. C'est d'ailleurs une des forces des PUR et de leur variabilité.

## 3.4 Vieillissement

### 3.4.1 Principaux processus de vieillissement des plastiques

La notion de vieillissement décrit une ou plusieurs modifications fonctionnelles de la matière diminuant progressivement ses propriétés. La norme DIN 50035 [4] distingue les causes internes et externes du vieillissement. Les causes internes sont dues à un état thermodynamique instable du matériau qui peut conduire à un processus de vieillissement sans intervention de causes externes. Ceci peut être dû à une réaction de polyaddition incomplète, à des tensions internes, à une inhomogénéité et à une mauvaise agglomération du matériau. Les causes externes de vieillissement sont divisées en processus chimique et physique de vieillissement tels que apport énergétique (chaleur, UV), changement de température, stress chimique, stress mécanique, dégradation par des microorganismes, etc.

La norme DIN 50035 distingue les processus de dégradation chimique et physique. Les processus de dégradation chimique sont décrits comme une modification de la composition chimique, de la structure moléculaire et/ou de la taille moléculaire du matériau. Les processus suivants peuvent intervenir lors du vieillissement chimique des polymères :

1. dégradation (séparation de molécule ou réduction de la masse molaire) avec ou sans réaction de réticulation ou cyclisation
  - (a) thermique (à travers des hautes températures)
  - (b) induite par rayonnement
  - (c) oxydative (à travers une réaction avec de l'oxygène)
  - (d) thermo-oxydative (processus oxydatif accéléré ou amorcé par des hautes températures)
  - (e) par ozone
  - (f) par hydrolyse
  - (g) biologique (à travers l'action de microorganismes)
2. auto-oxydatif (oxydation auto-catalytique à travers l'action de l'oxygène contenu dans l'air)

Les processus de dégradation physique sont décrits comme une modification de la structure, de l'arrangement moléculaire, de la concentration des différents composants et de la modification des propriétés, forme et structure du matériau qui ne sont pas dus à un processus chimique de vieillissement. Les processus suivants peuvent intervenir lors du vieillissement physique des polymères :

1. Relaxation, résolution des tensions
2. Post-cristallisation (changement de l'état de cristallisation)
3. Séparation (pour les matériaux à plusieurs composants)
4. Perte des plastifiants
5. Modification des plastifiants
6. Extraction des plastifiants (à travers l'action d'un liquide)
7. Agglomération (séparation des différentes phases au niveau microscopique ou macroscopique)

#### 3.4.2 Effet de la température sur les plastiques

Dans le cadre du vieillissement "normal" des adhésifs, la limite maximale des températures atteintes a été fixée à 70°C. C'est une température qui peut être atteinte dans une structure en bois par rayonnement direct sous verre par exemple. Les effets de températures plus élevées ont été étudiés par différents groupes [13], [12], [10] et [11].

La dégradation thermique des polymères peut prendre la forme de :

- Cassure des chaînes du polymère avec baisse de la masse molaire
- Dépolymérisation
- Élimination ou séparation de groupes auxiliaires avec formation de liaisons moléculaires.

Ces réactions peuvent se superposer et dépendent fortement de la géométrie du polymère et de ses affinités chimiques.

Mise à part l'influence directe de la température dans les processus de dégradation chimique, une augmentation de la température influence le mouvement des molécules et implique généralement une accélération des réactions. Dans le cas d'une réaction simple, cet effet est relativement bien décrit par la loi d'Arrhénius. Celle-ci permet de décrire l'accélération d'une même réaction à deux températures différentes. Elle s'énonce selon l'équation 7.

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (7)$$

Où:

- $k$ , le coefficient de vitesse de la réaction
- $T$ , la température de la réaction [K]
- $E_a$ , l'énergie d'activation de la réaction [J/mol]

- R, la constante des gaz parfaits [8.314 J/molK]

La dérivée du logarithme naturel décrit la modification du coefficient de vitesse lors d'un changement de température. En supposant que l'énergie d'activation  $E_a$  demeure constante, l'équation 8 est obtenue.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

A représente le facteur pré-exponentiel de la réaction, il doit être déterminé expérimentalement.

Afin de connaître la différence de vitesse d'une même réaction à une température  $T_1$  et à une température  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) et en supposant que l'énergie d'activation reste constante, l'équation 9 peut être utilisée.

$$k_{\Delta T} = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (9)$$

Le facteur  $k_{\Delta T}$  décrit l'augmentation de la vitesse de réaction entre les deux températures. Ces calculs ne sont toutefois qu'une grossière estimation et les résultats obtenus doivent être relativisés. La baisse des propriétés mécaniques est fortement corrélée à la température de transition vitreuse du matériau. En effet, une sollicitation thermique à des températures inférieures à la  $T_G$  ne présente pas d'effet significatif, alors qu'une sollicitation à des températures supérieures à la  $T_G$  peut engendrer une dégradation plus importante du polymère d'après la réf. [42].

### 3.4.3 Influence de l'oxygène

Lors de la dégradation oxydative des plastiques, les phénomènes suivants peuvent se produire : séparation de chaîne moléculaire, réticulation de chaîne moléculaire et ramification de chaîne moléculaire. Ces processus dépendent du type de sollicitation et de l'oxydant (Oxygène ou Ozone). Pour les plastiques, la réaction d'oxydation se produit selon les phases suivantes :

1. Accumulation rapide d'oxygène dans les centres actifs
2. Période d'induction (dépend de la présence d'un stabilisateur)
3. Augmentation de la vitesse d'oxydation, causée par la création de radicaux libres lors de la dégradation des ramifications moléculaires.
4. Baisse de la vitesse d'oxydation due à une baisse du nombre de centres réactifs.

Le déroulement du processus oxydatif est schématisé dans la figure 13.

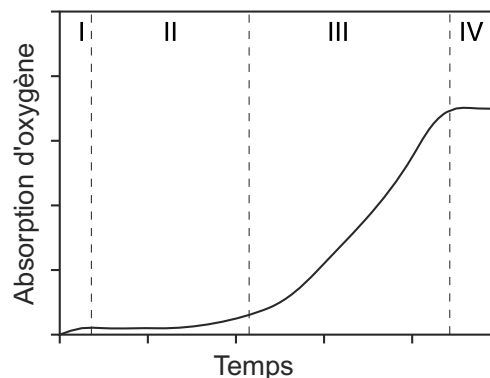


Figure 13: Déroulement de la réaction d'oxydation. Adapté de la réf. [15]

Une description plus précise de la dégradation des plastiques à travers la formation de radicaux libres suite à une oxydation est décrite dans la réf. [15].

#### 3.4.4 Influence de l'eau

L'eau est l'une des sources les plus fréquentes de dégradation, elle peut agir sous forme liquide lors d'intempéries ou sous forme d'humidité. Dans le cas d'éléments de construction en extérieur, une exposition importante aux intempéries est généralement donnée. L'action de l'eau se fait par le processus d'hydrolyse. Lors de ce processus, des groupes de molécules ayant une grande affinité chimique avec l'eau vont s'y lier et participer à une baisse de la masse molaire. Généralement, l'action de l'eau n'est pas significative en elle-même, mais peut devenir significative en combinaison avec des acides et des bases à actions catalytiques. La dégradation par hydrolyse est aussi favorisée par une augmentation de la température.

Les processus de diffusion et d'absorption jouent un rôle important. La structure physique du matériau influence la circulation du liquide et donc la vitesse du mécanisme de dégradation. Le processus d'hydrolyse est relativement lent dans les zones non-exposées mais peut se trouver favorisé dans les zones exposées comme dans une fente ou une surface.

Dans le cas d'un élément construit en bois, l'action de l'eau sur la structure du bois est un élément essentiel à prendre en compte. Le bois étant sensible aux humidités élevées (dégradation par des microorganismes si exposition à des humidités élevées durant une longue période), il est généralement bien protégé de l'action directe des intempéries. La norme SIA 265 pour la construction en bois donne pour différentes expositions aux intempéries la valeur moyenne et la variation de l'humidité d'un élément en bois.

Les changements d'humidité dans un matériau ne sont généralement pas uniformes. Les zones extérieures étant généralement plus humides que les zones intérieures lors d'une augmentation de l'humidité et inversement lors d'une baisse. Ce gradient d'humidité peut entraîner un stress à l'intérieur du matériau et créer des microfissures ou des fentes.

Dans une approche plus spécifique aux PUR, l'action de l'eau à basse température comme démontrée par Kläusler et al. [29] n'est pas problématique. Une augmentation de l'humidité de l'adhésif entraîne une baisse de la résistance mécanique. La résistance mécanique de base est toutefois atteinte après séchage, ce phénomène n'est donc que temporaire. Une augmentation de la résistance à la tension a même été constatée par Kläusler et al. [29] après séchage, pouvant être due à une réaction de l'excès d'isocyanate présent après réticulation de l'adhésif.

L'influence des effets du gonflement de l'adhésif ou du substrat sur la résistance mécanique de la couche adhésive n'ont pour l'instant pas encore été déterminés avec précision.

#### 3.4.5 Effet des UV

Les rayonnements ultraviolets (UV) sont une source importante de dégradation des polymères. En effet, les rayons UV vibrent au environ de 300-400 nm ce qui correspond à l'énergie de liaison de nombreuses molécules dans les polymères env. 343 kJ/mol. Les UV peuvent provoquer la rupture de chaînes de polymère, la formation de monomère et la création ou la modification de nouveaux groupes réactifs.

Rek et al. [57] ont montré que les PUR sont sensibles aux rayonnements UV. Une dégradation des liaisons aromatiques uréthane en groupe quinoïde, amine et carbonyle après exposition à un rayonnement UV a

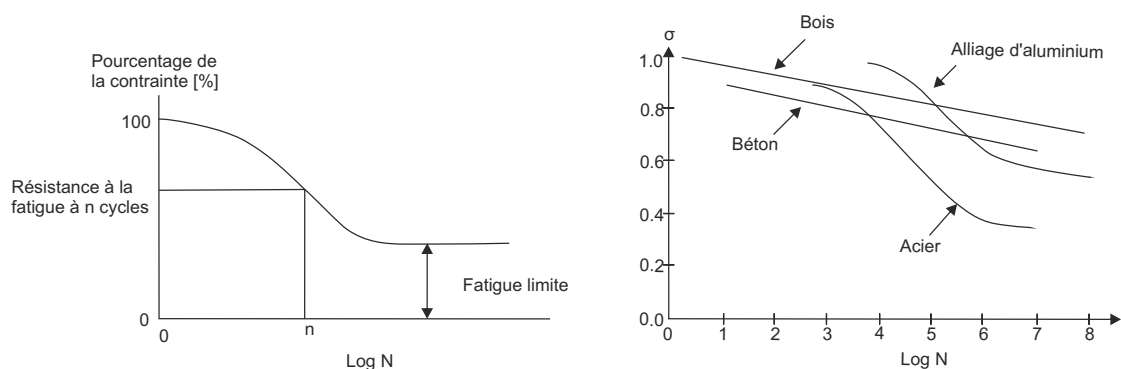
été constatée. De plus, les PUR à base de polyether semblent moins sensibles à la dégradation UV que les PUR fabriqués à partir de polyester.

### 3.5 Effet du vieillissement sur le bois

#### 3.5.1 Effet de la fatigue

La fatigue est un phénomène défini par la baisse des propriétés mécaniques d'un matériau suite à une sollicitation fluctuante de longue durée. Cette sollicitation peut être une contrainte ou une déformation. La rupture du matériau se produit alors à des valeurs de contraintes inférieures aux valeurs obtenues lors d'essai sous charge statique.

Comparé à d'autres matériaux, le bois est relativement résistant au phénomène de fatigue comme visible dans la figure 14. De par sa bonne résistance naturelle à la fatigue, ce phénomène n'a été que peu étudié. Ce n'est qu'à partir de la deuxième guerre mondiale et de l'utilisation de contreplaqué dans le domaine de l'aviation que l'étude de ce phénomène a gagné en intérêt. La description de la fatigue d'un matériau se fait généralement à travers la représentation du niveau de contrainte par rapport au nombre de cycles, nommé diagramme S-N.

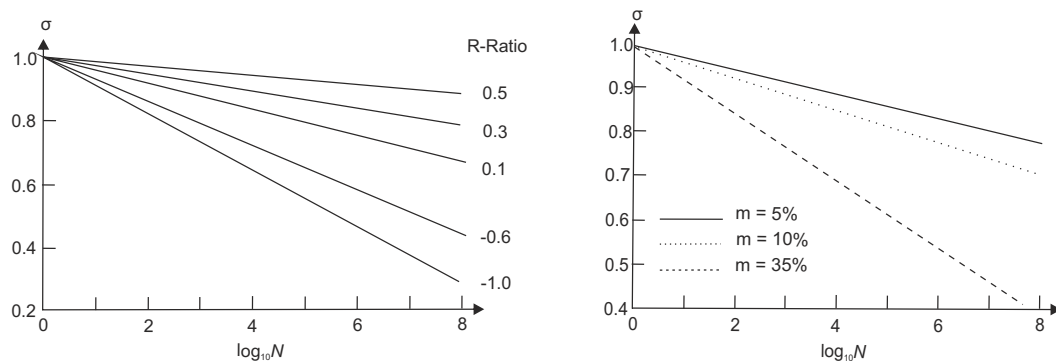


**Figure 14:** Exemple de diagramme S-N (à gauche); Différents comportements de matériau de construction commun face au phénomène de fatigue (modèle schématique). Modifié de la réf. [51]

L'étude de la résistance du bois a mis en évidence les points suivants :

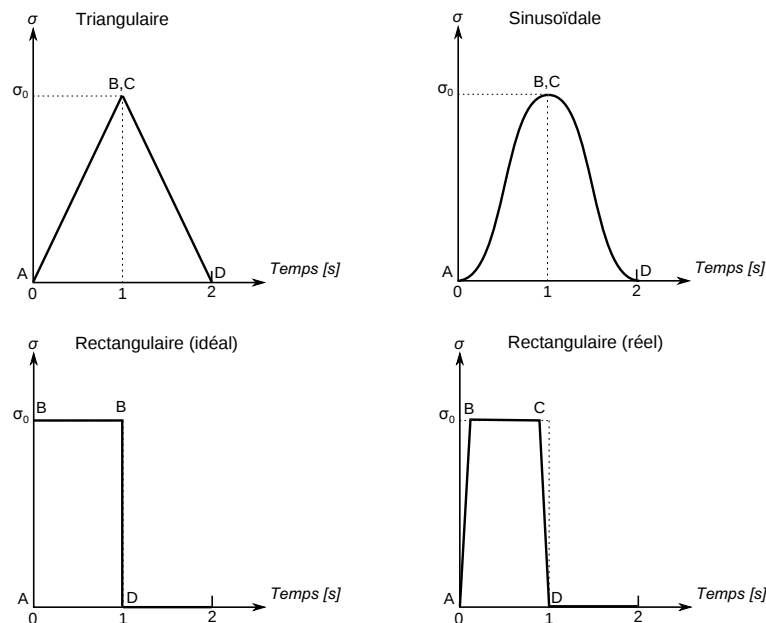
- Dans le cas d'un stress cyclique, l'existence d'une fatigue limite inférieure est supposée, c'est-à-dire un niveau de contrainte en dessous duquel une contrainte répétée peut être appliquée indéfiniment sans rupture. Toutefois, Ansell et al. [25] avancent le fait que ces conclusions proviennent d'extrapolation au-delà de  $10^7$  cycles alors que la plupart des données expérimentales se limitent à  $5 \times 10^6$  cycles rendant cette hypothèse sujette à caution.
- Le nombre de cycles nécessaire à la rupture dépend de la plage de contrainte utilisée, c'est-à-dire si les contraintes sont renversées (compression, passage par 0 et tension dans le même cycle) ou non-renversées (seulement tension ou compression). D'après Ansell et al. [25], lors d'une sollicitation renversée le nombre de cycle nécessaire à la rupture se trouve réduit par rapport à une contrainte non-renversée. Le R-ratio est le ratio de la contrainte minimale par rapport à la contrainte maximale, il décrit la plage de contraintes rencontrées lors de l'expérience. Ainsi un R-ratio de -1 représente

un cycle complètement renversé, alors qu'un R-ratio de 1 décrit le cas d'une charge constante. L'influence du R-ratio sur le nombre de cycles avant rupture est visible dans la figure 15.



**Figure 15:** Influence du R-ratio sur le nombre de cycles avant rupture (à gauche); Influence de l'humidité du bois sur le nombre de cycle avant rupture. Adapté de la réf. [51]

- Le nombre de cycles avant rupture,  $N$ , décroît lorsque l'humidité du bois augmente entre 5% et le SFB. L'humidité semble avoir un effet de phase sur  $N$ , comme visible dans le diagramme S-N de la figure 15.
- La forme de l'onde utilisée influence le nombre de cycles avant rupture. Les fonctions d'onde présentées dans la figure 16 sont les modèles généralement rencontrés dans les essais de fatigue. La fréquence de chargement se situe généralement entre 0.5 et 2 Hz. Les ondes rectangulaires sont les plus dommageables en raison du haut taux d'application de la contrainte, du taux de changement rapide et de la longue durée à la contrainte maximale. Les ondes sinusoïdales sont plus dommageables que les ondes triangulaires en raison de la vitesse plus rapide d'application de la contrainte ( $\pm\sigma_0$  pour une onde triangulaire et  $\pm 1.57\sigma_0$  pour une onde sinusoïdale d'après la réf. [51]).

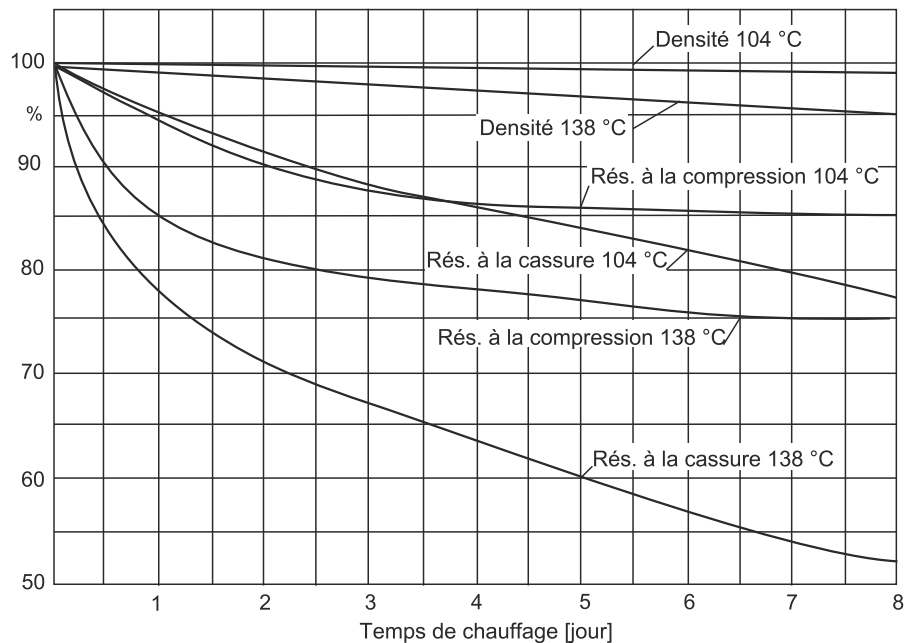


**Figure 16:** Forme d'onde avec une fréquence de 0.5 Hz les plus fréquentes dans les essais de fatigue. Adapté de la réf. [51]

Les recherches concernant la résistance à la fatigue de bois collés se limitent à des essais sur des lamellés-collés avec résine époxy. L'effet de la fatigue sur la couche adhésive demeure peu connu. Ainsi, une méthode spécifique à cette problématique a été développée. La méthode choisie est décrite en 5.7.

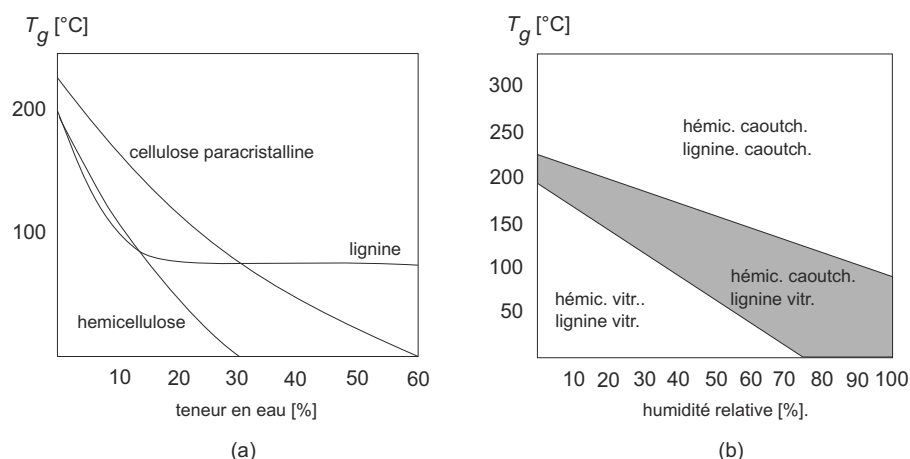
### 3.5.2 Influence de la température

L'évolution des propriétés du bois en fonction de la température est un processus largement abordé dans la littérature. Fengel [18], Niemz [39] et Ellwood [16] décrivent une baisse des propriétés mécaniques lors de l'exposition à des températures élevées. Ces travaux ne représentent qu'un intérêt limité dans l'étude du vieillissement du bois car les températures testées ne sont réalistes qu'en cas d'incendie et non lors d'un vieillissement "normal". De plus, les valeurs obtenues représentent la modification des propriétés mécaniques lors de l'exposition aux températures élevées et non la modification après la stabilisation au climat standard.



**Figure 17:** Évolution des propriétés mécaniques de l'épinette de Sitka en fonction de la température. Adapté de Niemz [39]

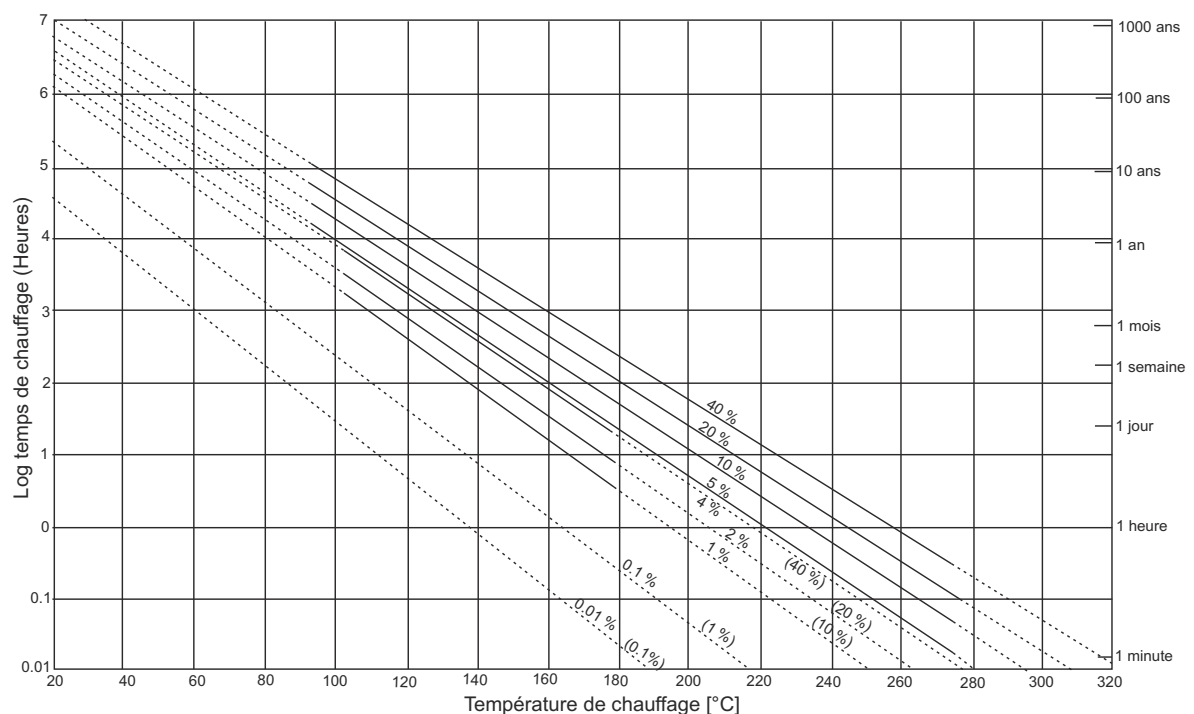
La figure 17 décrit la baisse des propriétés mécaniques du bois lors d'une exposition d'une semaine à une température de 104°C et 138°C. La baisse des propriétés observées dépend de la température et de la durée de l'exposition. La détermination des propriétés mécaniques effectuée à température élevée ne correspond pas aux valeurs qui auraient été obtenues au climat standard. Le dépassement des températures de transition vitreuse des composants du bois décrit dans la figure 18 influence de manière négative les propriétés mécaniques.



**Figure 18:** Évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température. Adapté de Niemz[39]

La modification des propriétés mécaniques du bois après une exposition à des températures moyennement élevées et après climatisation au climat standard n'a été que peu étudiée. Une étude d'un phénomène semblable est rencontrée dans le domaine du séchage du bois. Teischinger [56] a étudié l'effet de

différentes méthodes de séchage sur la résistance à la flexion et sur le module d'élasticité. Aucune différence n'a été constatée entre un séchage à l'air libre, un séchage à 60°C durant 1 mois et un séchage à 100-110°C durant env. 1 semaine. L'étude de littérature effectuée par Teischinger [55] ne révèle pas de tendance claire. Il semble que l'essence ligneuse choisie ainsi que le type de traitement sont significatifs. Une analyse plus spécifique des processus physico-chimiques de dégradation des composants ligneux en fonction de la température et de l'humidité a été effectuée par différents auteurs. Ainsi, Fengel [18] décrit l'évolution du pourcentage relatif des composants du bois en fonction de la température. Les composants demeurent stables jusqu'à une température d'environ 100°C. Les hémicelluloses commencent ensuite à se dégrader. La cellulose paracristalline se dégrade à partir de 140°C. De manière générale, une baisse de la concentration des holocelluloses survient à partir de 100°C et une augmentation relative de la concentration de la lignine apparaît vers 140°C. Les variations des composants ont été déterminées après une exposition de 48 heures.



**Figure 19:** Logarithme du temps de chauffe vs. température pour atteindre certains degrés de dégradation du bois - Sans parenthèse : perte massique dans four - Parenthèse simple : Perte du module de rupture lors du chauffage au four. Adapté de Stamm [53]

La figure 19 présente la modification du module de rupture et de la masse en fonction de la durée de l'exposition à différentes températures. Ainsi, d'après la figure 19, une exposition à 70°C durant 1 mois engendrera une perte massique de 0.01% et une baisse du module de rupture de 0.1 %. En comparaison, à une température de 140°C cet effet serait atteint après 1 heure d'exposition.

Stamm [53] décrit que la dégradation du bois sous l'effet de la température est plus grande en présence de vapeur et de circulation d'air. Il faut toutefois préciser que toutes les valeurs présentées en traitillé dans la figure 19 sont obtenues par extrapolation. À partir des données obtenues, Stamm [53] a calculé l'énergie d'activation et les températures nécessaires à la dégradation des différents composants du bois.

Ces valeurs sont présentées dans le tableau 3.

**Table 3:** Énergie d'activation et température correspondante nécessaire à la dégradation des composants du bois. Adapté de Stamm [53]

| Matériau                         | Type de chauffage | Propriété observée | Température<br>°C | Énergie d'activation<br>kJ/mole |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| Résineux <sup>1</sup>            | Four              | Masse              | 93.5-250          | 123.5                           |
| Résineux <sup>1</sup>            | Vapeur            | Masse              | 121-177           | 66.1                            |
| Picea sitchensis                 | Four              | Module de rupture  | 102-177           | 113.3                           |
| Picea sitchensis                 | Vapeur            | Module de rupture  | 121-177           | 68.2                            |
| $\alpha$ -cellulose <sup>2</sup> | Four              | Masse              | 110-220           | 108.8                           |
| Hémicellulose <sup>2</sup>       | Four              | Masse              | 110-220           | 111.8                           |
| Lignine <sup>2</sup>             | Four              | Masse              | 110-220           | 92.3                            |

<sup>1</sup> "Yellow Pine", Pinus Strobus, Picea sitchensis, Pseudotsuga menziesii"

<sup>2</sup> Composants extraits de Pseudotsuga menziesii

**Influence de la température et de l'humidité** Il existe très peu d'études traitant de la modification des propriétés mécaniques après climatisation.

D'après Navi [38], l'influence de la température dans les processus de dégradation est double. En effet, elle accélère la vitesse des réactions chimiques et diminue le pH du milieu réactionnel en présence d'eau. Il est intéressant de noter dans le tableau 3 que l'influence de l'humidité réduit d'environ 60% l'énergie d'activation des réactions de dégradations du bois. La présence d'eau permet à la réaction d'hydrolyse d'avoir lieu, assure la mobilité des protons et participe à l'acidification du milieu réactionnel d'après Navi [38]. La réaction d'hydrolyse est de plus catalysée par la présence d'acide. Si la teneur d'eau est suffisante, l'eau permet la mise en solution des produits de la réaction qui pourront ainsi être mobilisés et accélérer la réaction d'hydrolyse.

**Influence des micro-organismes** L'une des principales sources de dégradation du bois provient de l'action des micros-organismes, comme les insectes et champignons. Ce processus de dégradation dépend de la résistance naturelle du bois et de l'exposition subie. Les effets des micros-organismes sur la structure du bois peuvent être très importants, de ce fait une protection contre ces attaques est essentielle lors de la phase de conception des structures. Comme ce processus est généralement bien maîtrisé et que les dégâts dus à ces dégradations sont rares, ce thème ne sera pas abordé de manière plus détaillée dans ce travail.

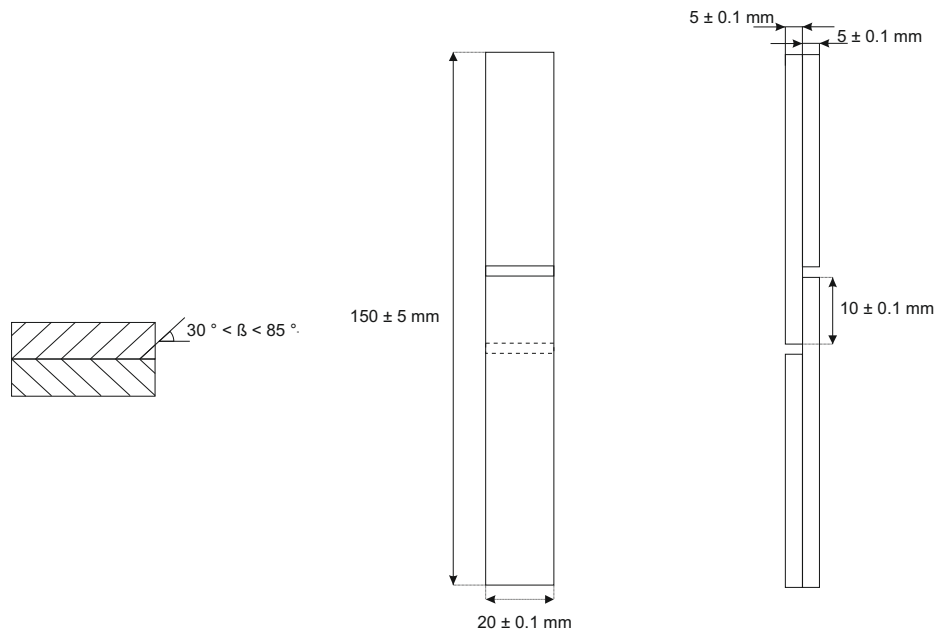
**Influence des UV** Les rayons UV pénètrent dans le bois à une profondeur d'environ 70 micromètres. Leur action est donc focalisée en surface du bois. Lors d'une exposition directe du bois aux rayons UV, des réactions différentes se produisent en fonction des composants. Les holocelluloses se révèlent être stables face à l'action des UV. La dégradation de la lignine par les UV est par contre un processus courant et responsable de l'apparence grisâtre des façades en bois. Les rayons UV vont fragmenter le polymère de la lignine et participer à un brunissement de la surface. Les fragments de la lignine sont hydrosolubles et seront extraits du bois lors d'intempéries, laissant la matrice cellulosique blanche

exposée aux intempéries. Ce phénomène n'influe que la surface des éléments directement exposés aux intempéries, son effet sur les propriétés porteuses est donc très limité.

## 4 Matériel

### 4.1 Échantillons A (S-A)

Les expériences sur les propriétés adhésives des PUR ont été réalisées sur des échantillons en bois collé. Ces échantillons ont été fabriqués d'après la norme DIN EN 302-1 [7]. L'essence de bois choisie est le hêtre *Fagus sylvatica* L. avec une densité de  $700 \pm 50 \text{ kg/m}^3$  à une humidité de  $12 \pm 1\%$ . La géométrie des échantillons est décrite à la figure 20.



**Figure 20:** Géométrie des échantillons pour la détermination de la résistance du joint au cisaillement en traction longitudinale d'après la réf. [7]

Tous les adhésifs utilisés sont des adhésifs 1C-PUR à réticulation en milieu humide. Ce sont des adhésifs prêts à l'emploi, contenant le prépolymère et des additifs.

La viscosité et la densité des additifs utilisés sont données dans le tableau 4.

**Table 4:** Caractéristiques physiques principales (viscosité et densité) des adhésifs utilisés.

| Adhésif | Viscosité [ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ] | Densité [ $\text{kg/m}^3$ ] | Présence de fibres |
|---------|-------------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| 1       | 10'000                                    | 1'340                       | Oui                |
| 2       | 24'000                                    | 1'160                       | Non                |
| 3       | 1'500                                     | 1'110                       | Non                |
| 4       | 10'500                                    | 1'150                       | Non                |
| 5       | 5'000                                     | 1'100                       | Non                |

La production des échantillons a été réalisée d'après la réf. [7]. Les valeurs choisies lors du pressage sont décrites dans le tableau 5.

**Table 5:** Recommandations pour le pressage, d'après les producteurs. Les valeurs choisies sont données entre parenthèses.

| Ref              | T° [C] | Temps de pressage [h] | Pression [MPa] | Quantité de colle [g/m <sup>2</sup> ] |
|------------------|--------|-----------------------|----------------|---------------------------------------|
| 1                | 23     | appr. 25 min (40 min) | 0.2-0.8 (1.0)  | 100-200 (150)                         |
| 2                | 23     | >90 min (150 min)     | 0.6-1.0 (1.0)  | 140-180 (160)                         |
| 3                | 23     | 3-6 (5)               | 0.1-0.8 (0.5)  | 150-300 (200)                         |
| 4                | 23     | 1.5-3.0 (3.0)         | 0.6-1.0 (1.0)  | 150-200 (200)                         |
| MUF <sup>1</sup> | 23     | 6                     | 1.2            | 480 <sup>2</sup>                      |

<sup>1</sup> La proportion pour la colle MUF entre l'adhésif et le durcissant est de 100/60 en pourcentage massique

<sup>2</sup> Application de la colle unilatérale

Les expériences réalisées sur les échantillons en bois collé permettent de déterminer l'évolution des propriétés adhésives (couches 2 & 3 du modèle d'Habenicht) des 1C-PUR à travers la modification de la résistance du joint au cisaillement en traction longitudinale par une sollicitation thermique, humide et mécanique.

L'expérience relative à la sollicitation thermique est décrite en 5.2, à l'influence de l'humidité en 5.1 et au stress mécanique en 5.7.

Lors de la fabrication des échantillons, il faut accorder une attention particulière à la profondeur de la coupe qui doit délimiter l'aire du joint de collage. En effet, il faut que la couche d'adhésif soit coupée afin d'éviter une transmission de forces le long du joint adhésif, mais aussi éviter qu'elle soit trop profonde afin d'éviter l'apparition d'un moment en flexion.

L'essence utilisée pour la production des échantillons B est le bois de hêtre (*Fagus sylvatica* L.). Les propriétés du bois de hêtre par rapport à l'épicéa sont visibles dans le tableau 6. Malgré le fait que l'épicéa soit largement plus utilisé en pratique, le bois de hêtre a été utilisé en raison de sa plus grande résistance à la traction que celle de l'épicéa. L'utilisation du bois de hêtre pour les essais statiques est courante et permet une comparaison aisée avec différents auteurs.

**Table 6:** Propriétés du bois d'après Wagenführ [58]

| Essence                              | Épicéa                    | Hêtre                     |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Nom botanique                        | <i>Picea abies</i> Karst. | <i>Fagus sylvatica</i> L. |
| Catégorie                            | Résineux                  | Feuillus                  |
| Quantité de lignine (%)              | 19-29                     | 12-23                     |
| Quantité de cellulose (%)            | 38-46                     | 34-46                     |
| Densité anhydre (kg/m <sup>3</sup> ) | 300-640                   | 490-880                   |
| Densité (kg/m <sup>3</sup> )         | 330-680                   | 540-910                   |
| Résistance à la compression (MPa)    | 33-79                     | 41-99                     |
| Résistance à la flexion (MPa)        | 49-136                    | 74-210                    |
| Résistance à la traction (MPa)       | 21-245                    | 57-180                    |
| Résistance au cisaillement (MPa)     | 4.0-12.0                  | 6.5-19.0                  |
| Module d'élasticité (GPa)            | 7.3-21.4                  | 10.0-18.0                 |

### 4.1.1 Échantillons de bois non collé (VH)

Afin de mettre en évidence l'effet des méthodes de vieillissement utilisées sur le bois, des échantillons constitués seulement de bois ont été créés et exposés aux mêmes méthodes de vieillissement. La géométrie des échantillons VH est la même que celles des échantillons A (voir figure 20) à l'exception de la section en bois qui est complète et non interrompue par une couche de colle.

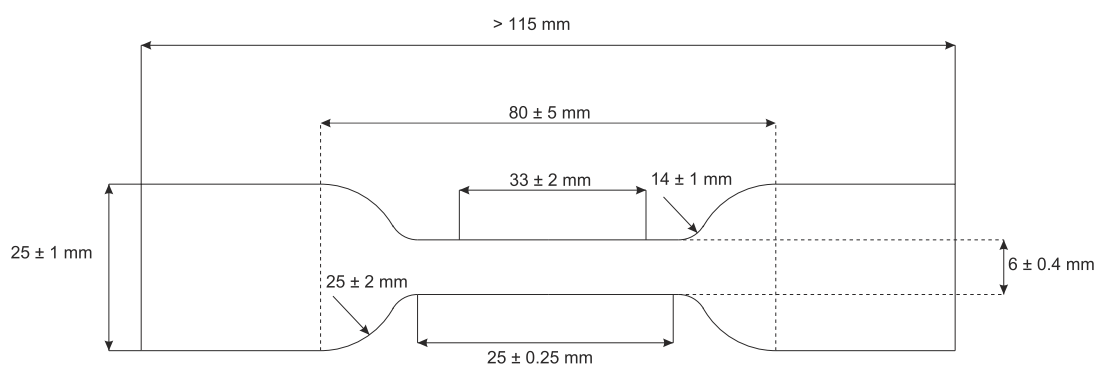
Ces échantillons ont été testés en traction d'après la méthode décrite en 5.3. Les valeurs obtenues lors des tests en traction avec les échantillons VH ne peuvent pas être directement comparées aux valeurs de résistance au cisaillement des échantillons A. Il est en effet courant que la fibre du bois ne soit pas totalement parallèle à l'axe longitudinal de l'échantillon. De ce fait, les deux côtés de l'échantillon ne sont pas réellement séparés et la valeur obtenue est en réalité un mélange entre la résistance au cisaillement du bois et sa résistance à la tension. Les valeurs obtenues seront donc uniquement utilisées pour mettre en évidence les effets du processus du vieillissement sur les propriétés mécaniques des couches 4 & 5 du modèle d'Habenicht.

Le vieillissement des échantillons VH à une température de 70 °C a été testé après 1 semaine, 1 mois et 3 mois. Le vieillissement des échantillons VH à l'humidité a été testé après 1 et 2 cycles A5. (Se référer à la section 5.1 pour une description du traitement A5.)

## 4.2 Échantillons B (S-B)

La production des films d'adhésifs a été réalisée d'après la norme DIN EN ISO 527-2 [5]. Le processus de fabrication des films à partir des 1C-PUR est relativement difficile à cause de leur grande réactivité à l'humidité. Les films réalisés servent à la production d'échantillons selon la géométrie de la figure 21. Ils ont été utilisés pour déterminer la résistance à la traction, le module d'élasticité et l'élongation au point de rupture des adhésifs. Les essais sur des films d'adhésifs permettent de mettre en évidence les effets des différents traitements sur les propriétés cohésives des PUR.

Les quatre adhésifs cités dans le tableau 4 ont été utilisés.



**Figure 21:** Géométrie des échantillons de film adhésif d'après la réf. [5]

Le film d'adhésif est créé en étalant une quantité de colle sur une feuille de polyéthylène à l'aide de la

"spatule" présentée au point 2. de la figure 22. L'épaisseur de la couche d'adhésif ne doit pas être trop importante afin d'éviter la formation de bulles à l'intérieur du film. Comme la vitesse du processus de réticulation dépend de l'adhésif choisi, des ajustements dans l'épaisseur de la couche et de la vitesse d'application sont nécessaires afin d'obtenir des films d'épaisseur uniforme. Pour la plupart des adhésifs, le processus de réticulation a été réalisé à une température de 23°C et avec une humidité relative de 50% H.R. Ce climat trop humide ne convient pas à l'adhésif 1, une réticulation en atmosphère asséchée (20°C, 5% H.R.) a été réalisée afin d'éviter une formation excessive de bulles. Une fois les bandes d'adhésifs réticulés, la découpe des échantillons a été effectuée avec un chablon (pièce 3 dans la figure 22). La géométrie des échantillons est décrite dans la figure 21. Les échantillons présentant des défauts évidents (trous, bulles, déformation) ainsi que des écarts d'épaisseur trop importants ont été écartés.



**Figure 22:** Processus de fabrication des adhésifs; 1. Colle PUR, 2. "Spatule" utilisée pour étaler l'adhésif sur la feuille de plastique, 3. Chablon utilisé pour découper la forme des échantillons, 4. Exemple d'un échantillon terminé, 5. Film d'adhésif après réticulation

### 4.3 AWS-A

Le matériel utilisé pour la production des échantillons AWS-A provient d'une expérience commencée il y a 5 ans à l'IFB de l'ETHZ. Dans cette expérience, des lamelles de 5 mm d'épaisseur ont été collées avec différents adhésifs et exposés aux intempéries durant plusieurs années (voir Schnider et al. [48]). Les lamelles ont été utilisées pour déterminer l'évolution de la résistance au cisaillement en fonction de la durée de l'exposition aux intempéries. Les résultats, pour les échantillons exposés jusqu'à 4 ans sont présentés dans la réf. [48]. La détermination de la résistance au cisaillement des échantillons exposés durant 5 ans a été réalisée d'après la méthode décrite en 5.3. La géométrie des échantillons est décrite dans la figure 20. Les échantillons ont été collés avec l'adhésif 5.

Une asymétrie des échantillons s'est formée suite à l'exposition aux intempéries des échantillons durant 5 ans. En effet, le côté exposé à la pluie et au soleil a une épaisseur d'environ 4 mm, ce qui correspond à une

perte d'environ 1 mm par rapport aux dimensions originales. Lors de la détermination de la résistance au cisaillement, il convient de placer le joint de collage au centre de l'axe longitudinal afin de limiter la formation d'un moment supplémentaire.

#### 4.4 AWS-B

Le matériel utilisé pour la production des échantillons AWS-B provient d'une expérience réalisé par S. Ammann à l'IFB de l'ETHZ. Dans cette expérience, des pièces de BLC ont été placées dans les climats suivants durant 21 mois, du printemps 2012 jusqu'au printemps 2014.

1. V - Partiellement exposé aux intempéries - sous toit

2. E - Variable

- 4 mois à 20°C - 50% H.R.
- 9 mois à 20°C - 95 % H.R.
- 8 mois à 20°C - 50% H.R.

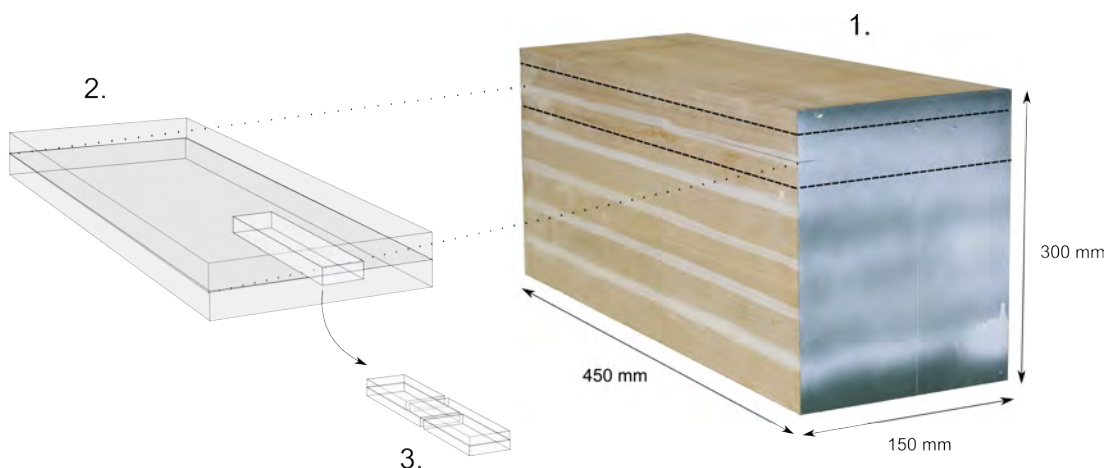
3. CC - Constant 20°C - 95% H.R.

Pour chaque climat, des capteurs ont été placés près des BLC afin de mesurer le climat. Ces valeurs sont surtout intéressantes pour le groupe 1 avec une exposition partielle aux intempéries. Les données recueillies pour les climats 2 et 3 peuvent être trouvées en annexe. Afin de mettre en évidence l'influence du climat sur le joint de collage, des échantillons ont été prélevés dans chacun des BLC comme indiqué dans la figure 23. La géométrie des échantillons à l'étape 3. est décrite dans la figure 20.

L'adhésif 2 a été utilisé pour la production de ces échantillons

L'essence de bois utilisé pour la fabrication est : *Fagus sylvatica* L.

La résistance longitudinale au cisaillement des échantillons a été déterminée selon la méthode décrite en 5.3 au climat standard (20/65).



**Figure 23:** Fabrication des échantillons AWS-B; 1. Pièce de BLC, 2. Extraction d'une lamelle du joint de collage, 3. Fabrication des échantillons de test d'après DIN EN 302-1

## 4.5 Échantillon bois-plexiglas (A-P)

### 4.5.1 Choix du matériau

Afin de tester l'influence des UV sur les propriétés adhésives des PUR, un nouveau modèle d'essai devait être créé. L'échantillon devait permettre de déterminer la résistance au cisaillement d'un joint de collage après exposition aux UV. Le principe est de produire un échantillon collé sur un milieu transparent qui permet une exposition dans un caisson à UV. La résistance aux UV des plastiques est généralement testée sur des échantillons en verre dans les tests de vieillissement. Toutefois, le choix du verre comme milieu transparent en combinaison avec le bois pose les problèmes suivants :

- Découpe complexe et incompatible avec les techniques utilisées sur le bois
- Très cassant - danger de blessure lors des tests en traction
- Résistance mécanique très sensible aux rayures et autres défauts du matériau
- Transparence aux UV relativement basse, voire figure 24

Afin d'éviter ces difficultés, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été utilisé. En effet, le PMMA est un matériau plastique transparent pouvant être découpé avec des techniques similaires à la découpe du bois, il ne présente aucun danger lors des tests en traction. Malgré ces avantages, le PMMA standard présente une transparence aux UV inférieure à celle du verre comme présenté dans la figure 24.

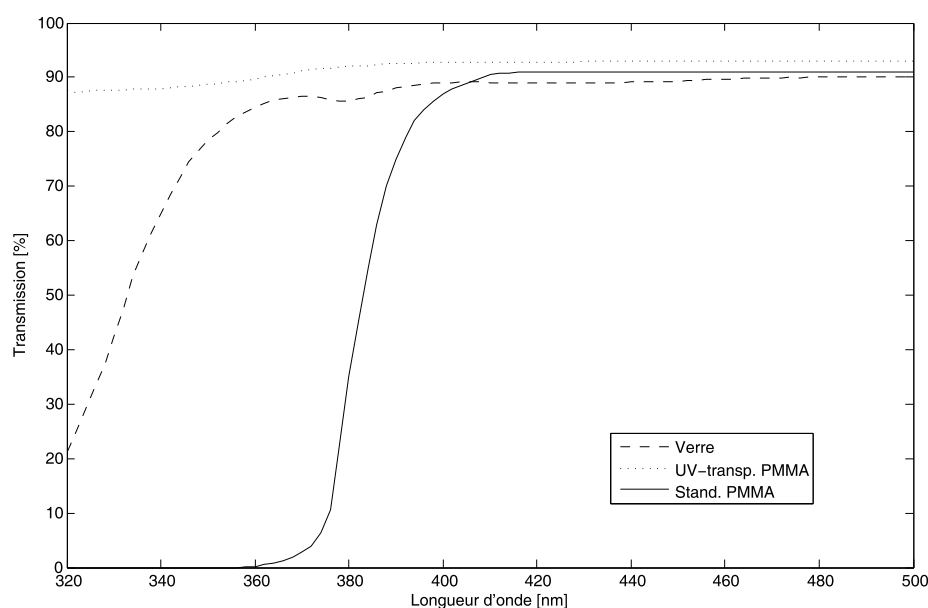


Figure 24: Transmissions des UV du verre, de PMMA et de PMMA transparent aux UV

En fonction de la composition chimique du PMMA, il est possible d'obtenir un PMMA avec une transparence dans le spectre des UV beaucoup plus importante. Ce type de plexiglas est manufacturé par la firme EVONIK® et est généralement utilisé dans la fabrication de solarium. Les différents spectres de transmission du verre, du PMMA standard et du PMMA transparent aux UV (PMMA -GS-2458 sont

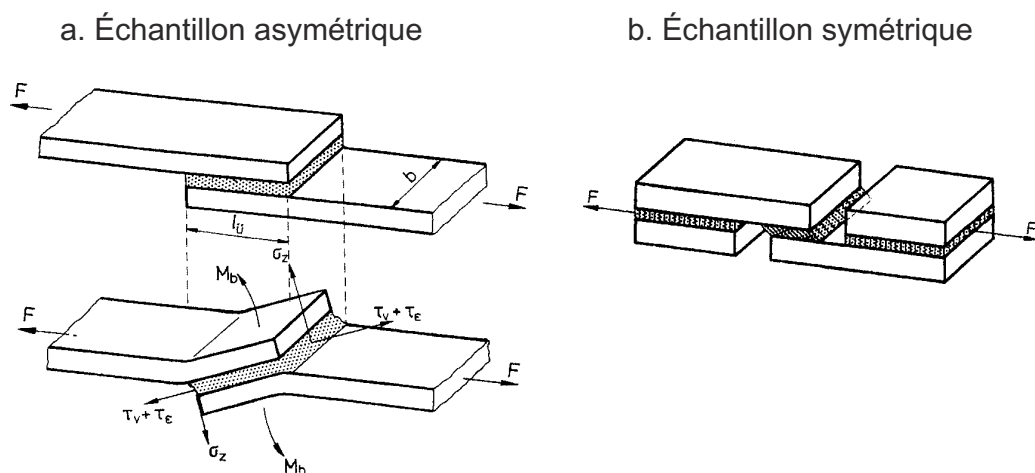
présentés dans la figure 24. Le PMMA choisi présente une transparence aux UV de 90% entre 300 nm et 400 nm.

#### 4.5.2 Géométrie des échantillons (A-P)

La géométrie des échantillons doit être symétrique afin que, lors des tests en traction des échantillons, le joint de collage ne soit sollicité qu'en traction et non en flexion. Les premiers échantillons avaient une géométrie semblable à celle présentée dans la figure 20. Au lieu d'être composé de deux faces en bois, les échantillons étaient composés d'une face en bois et d'une autre en plexiglas. Les tests en traction ont montré des résultats insatisfaisants dus à la rupture du plexiglas en flexion. Ce résultat est toutefois étonnant, car la géométrie choisie implique théoriquement un effort longitudinal sans composante en flexion comme présenté dans la figure 25. La cause de cette rupture précoce du plexiglas est probablement due à la différence entre les modules d'élasticité des deux matériaux comme visible dans le tableau 7. En effet, il existe un facteur 5 entre le module d'élasticité du bois de hêtre et celui du PMMA. C'est à dire que pour une même force, le PMMA subira une déformation plus grande, or cette déformation unilatérale de l'échantillon crée un effort en flexion dans le matériau et contribue à sa rupture précoce.

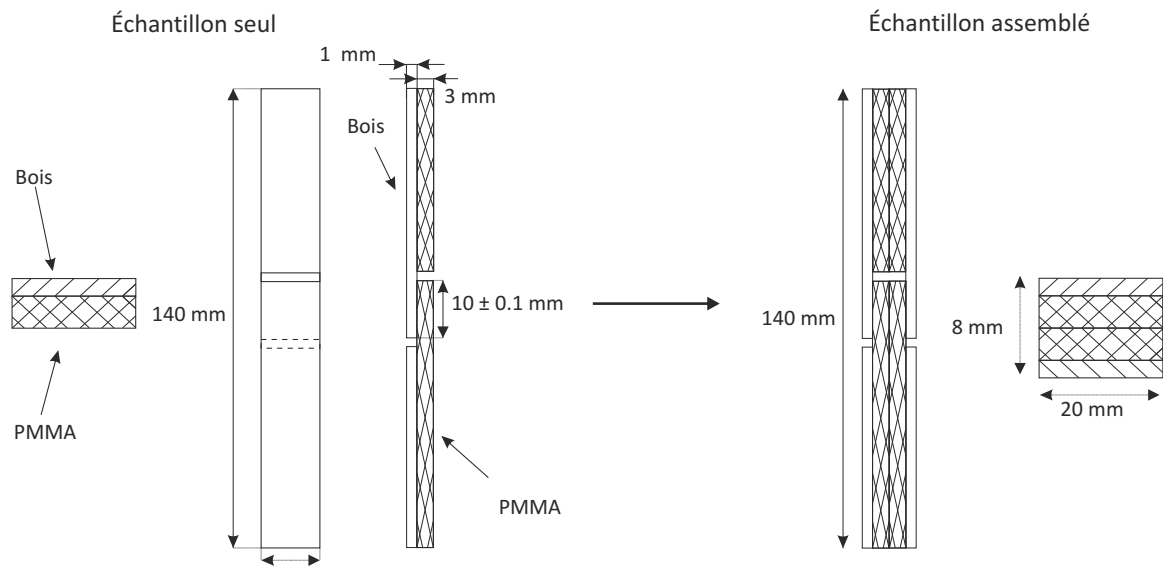
**Table 7:** Valeurs mécaniques caractéristique de *Fagus sylvatica* L. et du PMMA. D'après respectivement Wagenführ [58] et la réf. [17]

| Propriétés mécaniques          | <i>Fagus sylvatica</i> L. | PMMA - GS-2458 |
|--------------------------------|---------------------------|----------------|
| Module d'élasticité [MPa]      | 10'000...16'000...18'000  | $\geq 2500$    |
| Résistance à la traction [MPa] | 57...135...180            | $\geq 60$      |
| Résistance à la flexion [MPa]  | 74...123...210            | $\geq 90$      |



**Figure 25:** Différence des efforts internes entre un échantillon symétrique et asymétrique lors d'un test en traction. Illustration adapté de Habenicht [22]

Une géométrie symétrique a été abandonnée car la résistance en traction du bois de hêtre est environ deux fois plus grande que celle du PMMA d'après le tableau 7. La taille du PMMA doit donc être plus importante afin de diminuer la déformation et d'obtenir une résistance en traction équivalente à celle du bois. Or, un échantillon avec un matériau d'épaisseur différente de chaque côté du joint de collage implique un effort en flexion. Afin d'éliminer ce problème, un assemblage de deux échantillons permet à nouveau d'obtenir un échantillon symétrique. La valeur de la résistance au cisaillement obtenue doit alors être divisée par deux. L'illustration 26 présente la géométrie de l'échantillon et les étapes principales de production.



**Figure 26:** Représentation de la géométrie des échantillons en plexiglas et bois.

La production des échantillons seuls se fait de manière analogue à la DIN EN 302-1 [7]. Afin d'améliorer l'adhésion, la surface du PMMA a été poncée avec un papier de verre 600 avant le collage. Afin d'obtenir des résultats intéressants dans le temps imparti, seul l'adhésif 2 a été testé. Les mêmes valeurs de presse que celles citées dans le tableau 5 ont été utilisées. L'échantillon seul sera exposé aux UV, ensuite les éléments seront assemblés avec de la colle rapide (Cyanolit 201). Il a été choisi de placer le plexiglas au centre de l'échantillon afin de limiter les efforts supplémentaires pouvant apparaître dans une position excentrée.

### 4.5.3 Tableau récapitulatif

**Table 8:** Tableau récapitulatif des différents types d'échantillon utilisées dans ce travail. Le numéro donné dans la section "Utilisé dans l'expérience" donne le numéro de section de l'expérience.

| Échantillon | Matériau           | Norme        | Adhésif | Utilisé dans l'expérience |
|-------------|--------------------|--------------|---------|---------------------------|
| A           | Bois + Adh.        | DIN EN 302-1 | 1-4     | 5.1, 5.2 et 5.7           |
| B           | Adh.               | DIN EN 527   | 1-4     | 5.1, 5.2 et 5.8           |
| A-P         | Bois + PMMA + Adh. | -            | 2       | 5.8                       |
| VH          | Bois               | DIN EN 302-1 | -       | 5.2 et 5.1                |
| AWS-A       | Bois + Adh.        | DIN EN 302-1 | 5       | 4.3                       |
| AWS-B       | Bois + Adh.        | DIN EN 302-1 | 2       | 4.4                       |

## 5 Méthode

### 5.1 Influence de l'humidité

Une baisse de la résistance en traction des films PUR avec une augmentation de l'humidité ambiante de l'air a été constatée par Kläusler et al. [29]. L'effet de l'humidité n'est toutefois que temporaire, car après séchage, les valeurs de la résistance en traction obtenues sont égales ou même meilleures que les originales (voir figure 12). L'effet de l'humidité sur les propriétés adhésives des PUR est plus difficile à mesurer à cause du phénomène de gonflement et de retrait du bois. Ce phénomène entraîne un stress mécanique sur le joint de collage. Il paraît d'ailleurs difficile de mesurer l'effet de l'humidité sur le joint de collage sans entraîner un gonflement du bois et induire un stress mécanique. Afin de mettre en évidence un effet cyclique de l'humidité sur la résistance en traction des échantillons, le traitement A5 défini dans DIN EN 302-1 [7] a été utilisé. Ce traitement implique les étapes suivantes:

- Plonger les échantillons durant 6 heures dans de l'eau en ébullition
- Plonger les échantillons durant 2 heures dans de l'eau à  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$
- Climatisation au climat standard (20/65) jusqu'à stabilisation de la masse

Ce traitement a été répété jusqu'à 3 fois pour les échantillons A et jusqu'à 5 fois pour les échantillons B. Deppe [14] a testé l'influence de ce traitement sur la résistance au cisaillement en fonction de différents adhésifs et observa une baisse d'environ 40 % de la résistance au cisaillement après traitement. L'analyse effectuée par nano-indentation par Ammann et al. [1] du joint de collage vieilli naturellement et traité avec le traitement A5 permet de mettre en évidence que le traitement A5 était comparable à un vieillissement naturel de 3 ans.

Cette méthode ne permet toutefois pas de simuler l'action unique de l'humidité sur le joint de collage. En effet, le processus de gonflement et de retrait du bois dû au changement d'humidité induit un stress mécanique sur le joint adhésif. De plus, les températures élevées atteintes durant la cuisson peuvent entraîner des réactions qui ne se produisent pas à température ambiante. Malgré ces défauts, cette méthode a été choisie car elle permet de simuler rapidement le processus de vieillissement du joint de collage et pour sa facilité de mise en œuvre.

#### 5.1.1 Méthode pour échantillons A

La norme DIN EN 302-1 [7] donne peu d'indications quant à la cuisson des échantillons. Ils doivent reposer verticalement, pouvoir se mouvoir librement dans le liquide et ne pas subir de contraintes lors de la cuisson. Afin de faciliter le processus de cuisson, les échantillons ont été cuits dans des petits paniers de dimension 200\*100\*150 mm (Long.\*Larg.\*Haut.). 20 échantillons ont été placés dans ces paniers alors que leur capacité maximale est de 40, laissant ainsi assez de place pour éviter les contraintes mécaniques lors de la cuisson. L'eau de cuisson doit être chauffée à  $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$  avant d'y plonger les échantillons. La température de  $100^\circ\text{C}$  doit être atteinte après 15 minutes. Le point d'ébullition définit le début du décompte des 6 heures de cuisson. Après la cuisson, les échantillons ont été placés dans un récipient rempli d'eau à température ambiante  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  durant 2 heures. Ils sont ensuite placés en climat standard (20/65) jusqu'à masse constante. La résistance longitudinale au cisaillement a été testée après 1, 2 et 3 traitements A5.

### 5.1.2 Méthode pour échantillons B

Afin de pouvoir comparer directement les effets du traitement A5 sur l'adhésion et la cohésion des PUR, le même traitement a été appliqué pour les échantillons B quand bien même la norme DIN EN 302-1 [7] ne donne pas d'indication à ce sujet. Les échantillons B ont été cuits selon les mêmes directives que décrit dans la norme DIN EN 302-1 [7]. Les échantillons ont été cuits dans des petits bocaux en plastique troués. Ces bocaux étaient lestés afin d'assurer que les échantillons soient bien immergés dans l'eau de cuisson. La résistance en traction a été testée après 1, 3 et 5 traitements A5.

## 5.2 Influence de la température

L'influence de la température sur le joint de collage a été testé par Clauss et al. [13], [12], [11], [10]. Ces travaux ont montré que la résistance au cisaillement de certains PUR commençait à baisser à partir de 70°C. Les effets à long terme d'une exposition à une température moyennement élevée demeurent inconnus. Le but de cette expérience est de déterminer l'évolution des propriétés adhésives et cohésives des PUR lors d'une exposition à 70°C.

Les échantillons ont été placés dans un four réglé à une température de 70°C jusqu'à 5 mois.

### 5.2.1 Méthode pour échantillons A

La résistance longitudinale au cisaillement a été testée après 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois d'exposition d'après DIN EN 302-1 [7]. La masse des échantillons a été mesurée après chaque test en traction.

### 5.2.2 Méthode pour échantillons B

La résistance à la traction a été testée après 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois d'exposition d'après DIN EN ISO 527 [5]. La masse des adhésifs n'a pas été mesurée car l'influence des variations d'humidité à l'intérieur de la salle climatique au climat standard représentait des variations de masse trop importantes pour pouvoir espérer comparer les différentes séries.

## 5.3 Détermination de la résistance longitudinale au cisaillement (RLC)

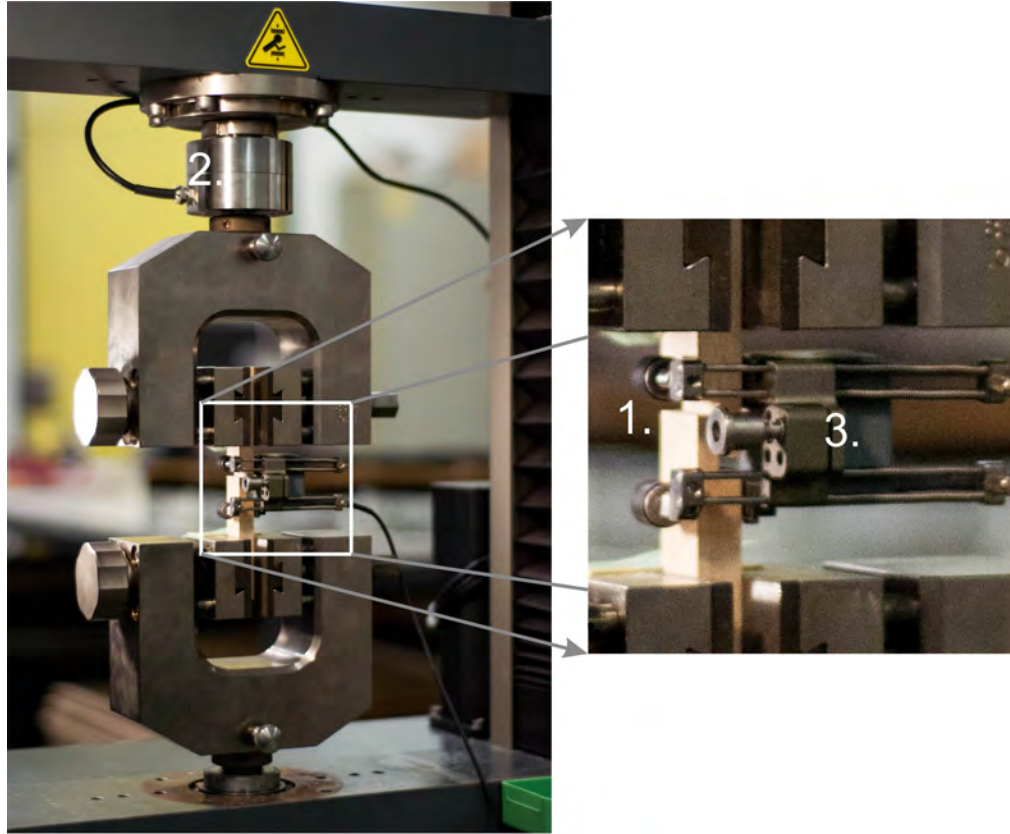
La détermination de la résistance longitudinale au cisaillement est décrite dans DIN EN 302-1 [7]. Cette valeur est utilisée pour comparer l'influence des différents traitements sur le joint de collage des échantillons A, AWS-A, AWS-B et VH.

La géométrie des échantillons est décrite dans la figure 20.

La détermination de la résistance longitudinale au cisaillement a été effectuée sur une machine de test Zwick/roell Z010 avec un senseur force de 10 kN. La mesure de l'élongation a été réalisée avec un "clip-on contact extensometer" de la firme Zwick/Roell, visible au point 3 de la figure 27.

Lors de chaque test, la masse, la largeur, la longueur et l'épaisseur des échantillons ont été mesurés. Ensuite, l'échantillon est placé entre les pinces de l'appareil de test. Il est important de s'assurer que l'échantillon soit placé au centre afin de limiter l'apparition d'efforts en flexion. Il est aussi important que le joint de collage soit situé dans l'axe de traction. Un ajustement a dû être réalisé pour les échantillons asymétriques (AWS-A).

Lors de la fixation de l'échantillon dans la machine de test, un effort est créé. Le logiciel utilisé permet de réduire cette force par un ajustement de la distance entre les pinces. Cette procédure a été réalisée lors de chaque test.



**Figure 27:** Installation pour la détermination de la résistance longitudinale au cisaillement; 1. Dynamomètre de 10 kN, 2. Position de l'échantillon, 3. Emplacement de l'extensomètre.

L'extensomètre est ensuite placé sur l'échantillon comme visible dans la figure 27.

Le déroulement du test s'effectue à une vitesse de 2 kN/min selon la réf. [7] jusqu'à la cassure de l'échantillon. La résistance longitudinale au cisaillement a été calculée d'après la formule 10.

$$f_v = \frac{F_{max}}{A} = \frac{F_{max}}{l_a \cdot b_a} \quad (10)$$

où  $f_v$  est la résistance au cisaillement en  $MPa$ ,  $F_{max}$  la force maximale atteinte durant le test en  $N$  et  $A$  l'air du joint de collage en  $mm^2$ .  $A$  est égal au produit de la largeur et de la longueur du joint de collage. La longueur du joint de collage,  $l_a$  est égale à 10 mm et n'a pas pu être mesurée avec précision lors des tests. La largeur de l'échantillon,  $b_a$  a été mesurée avec un pied à coulisse Mituyoto (précision de  $\pm 0.02$  mm) et utilisée dans l'équation 10.

Le calcul du module d'élasticité n'a pas été réalisé car le résultat obtenu n'est pas représentatif d'un seul matériau mais représente plutôt un mélange entre le module d'élasticité du bois et de l'adhésif.

### 5.4 Détermination de l'humidité du bois

L'humidité du bois a été calculée à partir de l'équation 1. La masse des échantillons en bois est considérée comme constante lorsque la différence est inférieure à 0.1 % entre deux mesures espacées de 24 heures d'après ISO 3130 [40]. La masse anhydre du bois a été déterminée après séchage des échantillons à une température de  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 5.5 Détermination de pourcentage de fracture du bois (PFB)

Afin de déterminer si la rupture de l'échantillon se situe dans le bois ou dans le joint de collage, une appréciation visuelle de la zone de rupture a été conduite après chaque essai. Les éventuels restes de bois dans la surface médiane de l'échantillon où s'est produite la rupture sont observés (voir figure 28). Comme visible dans la figure 28, les zones de fracture du bois et de l'adhésif sont définies visuellement (la zone en traitillé rouge représente la zone de fracture de l'adhésif). Une estimation de la zone de fracture du bois par rapport à la zone totale de fracture est effectué. Le PFB est donné par le pourcentage de la zone de rupture recouvert de bois par rapport à la zone totale de fracture. Cette valeur est estimée par l'expérimentateur après chaque essai.

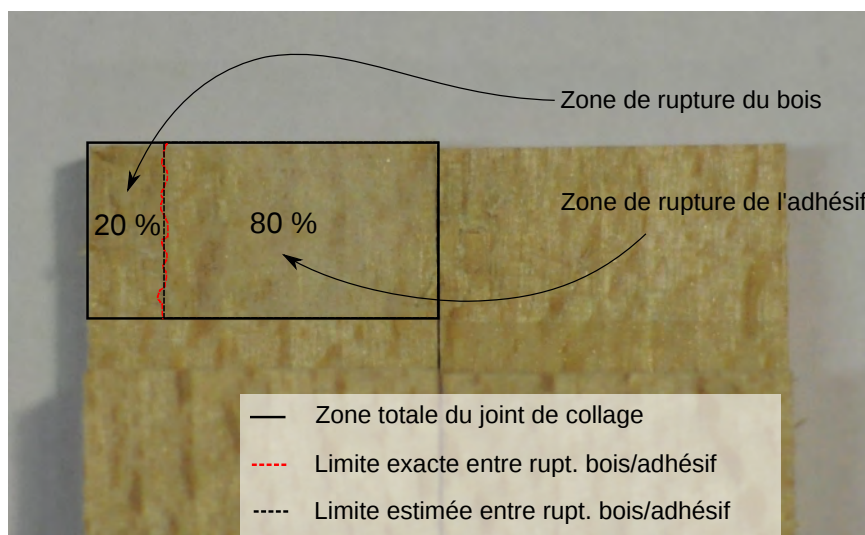


Figure 28: Exemple de détermination du pourcentage de fracture du bois (PFB), ici le PFB vaut 20 %

Le PFB souffre des imprécisions suivantes :

- Appréciation visuelle des zones de fractures difficile à réaliser pour des adhésifs transparents comme les 1C-PUR rendant l'appréciation des surfaces très dépendante de l'observateur.
- Frazier [20] affirme que le PFB dépend fortement des différences de densité lors de la croissance du bois et des déviations mineurs de la fibre du bois. De ce fait, cette valeur dépend plus du bois que de l'adhésif. Ceci signifie qu'un adhésif peut donner un pourcentage de 100 % de fracture du bois avec un arrivage de bois, puis une valeur de 50-70 % lors de l'arrivage suivant.

Afin de limiter l'influence de ces imprécisions, seules les tendances générales seront reportées.

## 5.6 Détermination de la résistance à la traction (RT)

La détermination de la résistance à la traction a été effectuée d'après DIN EN 527-1 pour les échantillons B. La valeur obtenue est utilisée pour comparer l'effet des divers traitements sur les propriétés cohésives des adhésives.

La géométrie des échantillons testés est décrite dans la figure 21. Lors du test, la largeur de l'échantillon est mesurée avec un pied à coulisse Mituyoto 500-161-30 (précision de  $\pm 0.02$  mm). L'épaisseur est mesurée avec un micromètre IP 65 (précision de  $\pm 0.001$  mm). La machine de test utilisée est une Zwick/Roell Z010 avec un capteur de force de 500 N. L'élongation a été mesurée avec une caméra extensomètre MINTRON MTV-1362CA. Une pré-charge de 0.1 MPa a été appliquée avec une vitesse de 5 mm/min.

La vitesse de chargement de l'échantillon est de 5 mm/min d'après DIN EN ISO 527-3 [5]. L'échantillon est soumis à une force en traction croissante jusqu'à la rupture de l'échantillon ou jusqu'à atteindre une élongation de 30 %. Cette limite a été définie afin de garantir la précision des valeurs obtenues. L'imprécision de la technique utilisée aux fortes élongations est notamment due à l'objectif de la caméra non adapté et à la rotation des marqueurs lors de la déformation des échantillons.

Le module d'élasticité a été calculé entre 0.5 % et 1 % d'élongation par une méthode de régression. La marge d'élongation pour calculer le module d'élasticité a été choisie car lors du début de certains tests, les films ne suivaient pas un comportement linéaire (certains films n'étaient pas complètement tendus lors de la fixation entre les pinces) voir figure 29.

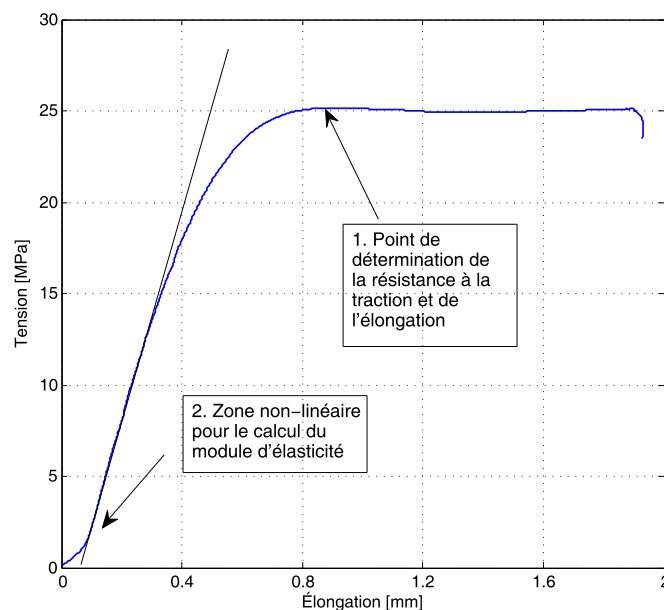
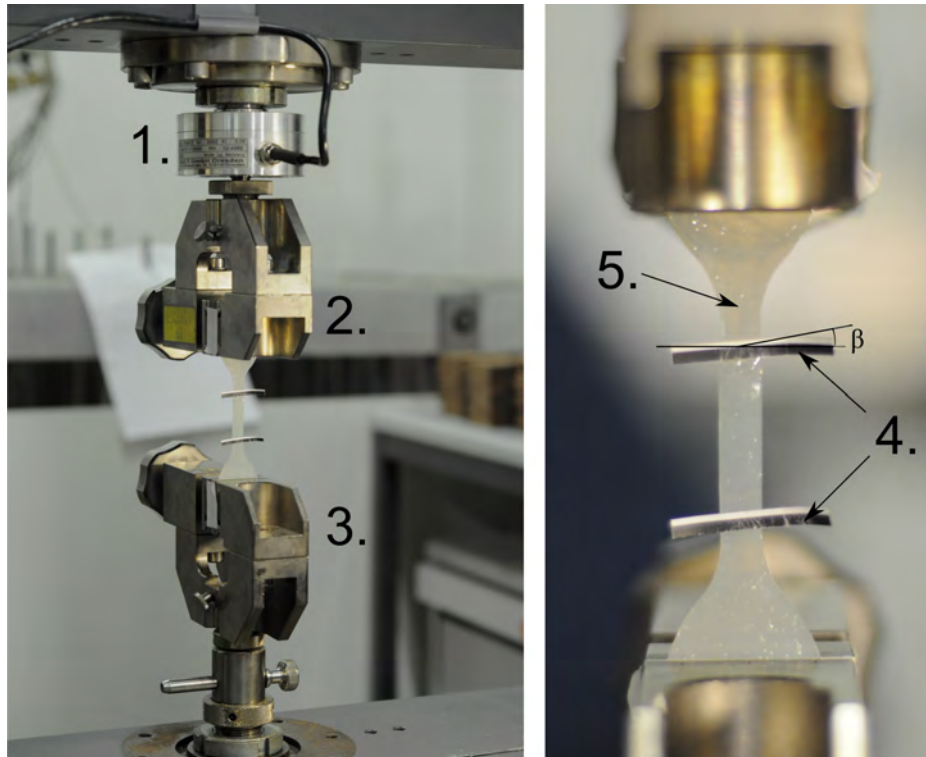


Figure 29: Exemple du calcul de la résistance à la traction pour échantillons B.

La mesure de l'élongation se fait par vidéo extensomètre. Lors de chaque test, deux bandes adhésives, comme visible à la figure 30 ont été fixées avec un angle  $\beta$  d'environ  $10^\circ$ . Le contraste entre la partie noire et blanche des bandes permet au logiciel de les identifier et de calculer la distance les séparant lors du test en traction. Il est important que la caméra soit dans l'axe et à la même hauteur que le film d'adhésif. La distance entre la caméra et le film est d'environ 40 cm.



**Figure 30:** Installation pour la détermination de la résistance à la traction; 1. Senseur de force; 2 & 3 Pinces pour la fixation du film; 4. Bandes adhésives pour la corrélation vidéo; 5. Film d'adhésif à tester;  $\beta$  inclinaison des bandes par rapport à l'horizontal.

### 5.7 Détermination de la résistance à la fatigue

Cette expérience vise à déterminer si les joints de collage sont sensibles au processus de fatigue. Ce processus implique que sous l'action de contraintes ou de déformations répétées de manière cyclique, une baisse locale des propriétés mécaniques du matériau apparaît. Ce phénomène peut entraîner des fissures dans le matériau et provoquer la rupture à des valeurs inférieures à la limite mécanique du matériau sous charge statique.

20 échantillons ont été testés à trois amplitudes différentes. Cette expérience vise à déterminer si les méthodes présentées ici sont applicables et si les résultats sont intéressants pour quantifier le vieillissement des PUR. Le protocole expérimental a été inspiré de la norme DIN EN 50100 [2]. Les échantillons utilisés sont fabriqués d'après DIN EN 302-1 [7]. Il est à noter que les échantillons ont été climatisés au climat de 20°C et 50% H.R.

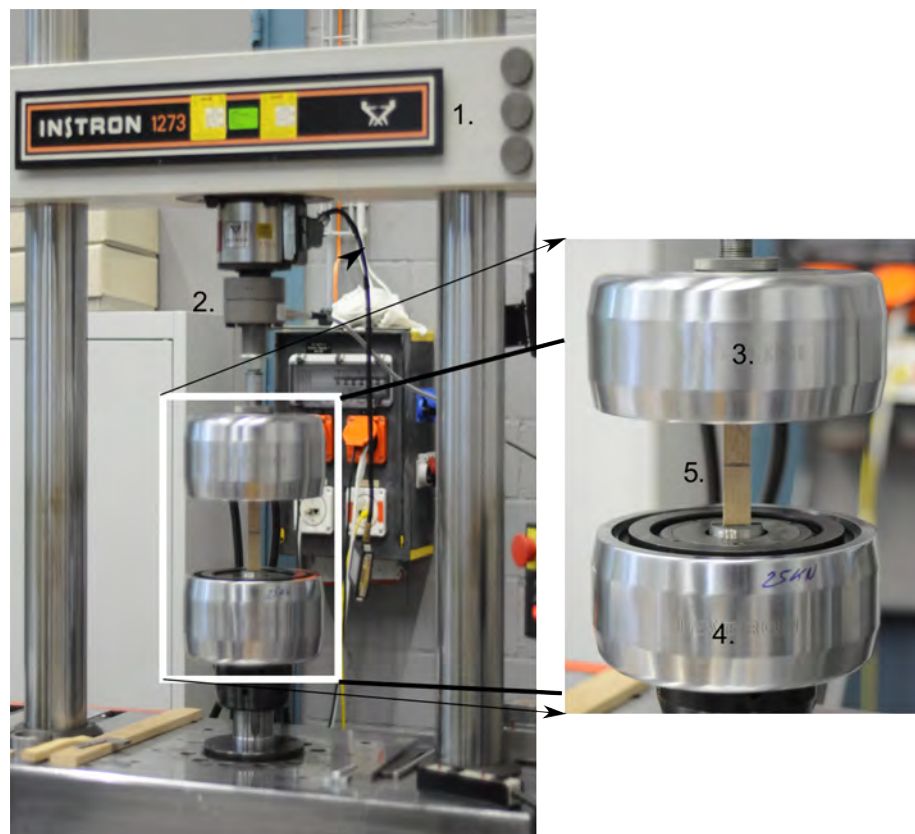
Des essais préliminaires ont été réalisés sur une machine mécanique de test universel Zwick. Ce type de machine n'est toutefois pas adapté à la réalisation de test en fatigue. Le grand nombre de cycles peut engendrer une détérioration de la machine, un équipement à fonctionnement hydraulique a été préféré. Cette expérience a été réalisée à l'EMPA en collaboration avec Dr. Andreas Brunner. La machine de test est une INSTRON 1273 avec un senseur de force GTM Typ K de 10kN. L'échantillon est fixé avec une pression de 1 bar entre deux presses hydrauliques, comme visible à la figure 31.

Après fixation, l'échantillon est soumis à une force en traction entre deux valeurs limites inférieure et supérieure. La force est appliquée selon une sinusoïde avec une fréquence de 1 Hz, c'est-à-dire qu'un cycle est effectué chaque seconde. La valeur limite inférieure est fixé à 20 N. Il en effet préférable de

maintenir une charge constante sur l'échantillon afin d'éviter des mouvements dans les pinces de fixation. L'expérience est conduite jusqu'à la rupture de l'échantillon. Le nombre de cycles nécessaires avant d'atteindre la rupture est notifié. Trois paliers différents ont été définis comme valeur limite supérieure de la force; 2000 N, 1600 N et 1200 N. Pour chaque palier, 5 échantillons ont été testés. L'élongation a été enregistrée pour chaque 50 cycles pour les paliers 2000 N et 1600 N et chaque 500 cycles pour le palier 1200 N.

Les résultats sont ensuite combinés dans une courbe S-N (ou Wöhler). Ce graphique présente l'évolution de la résistance au cisaillement en fonction du nombre de cycles.

Cette expérience a d'abord été conduite avec l'adhésif 2 afin de tester la méthode utilisée. La méthode de test se révélant adaptée, une deuxième série de tests a été réalisée afin de mettre en évidence l'influence de la ductilité de l'adhésif sur la résistance à la fatigue du joint de collage. Une résine Mélanine Urée Formaldéhyde (MUF) a été testée en comparaison. En effet, les résines MUF ont un module d'élasticité plus élevé que les adhésifs 1C-PUR, ce qui implique que la ductilité du joint de collage sera moindre. Kläusler et al. [29] constate un module d'élasticité deux fois plus élevé lors de tests sur des films adhésifs d'après EN ISO 527-1 [5].



**Figure 31:** Installation du matériel pour détermination de la résistance à la fatigue. 1. Cadre de test; 2. Senseur de force de 10 kN; 3. & 4. Pince de fixation hydraulique; 5. Échantillon A

## 5.8 Détermination de la résistance aux UV

L'influence des rayons UV sur les propriétés mécaniques des adhésifs utilisés dans l'industrie du bois est relativement mal connue. Comme ces adhésifs ne sont pas spécialement développés pour résister à ces

sollicitations, il est probable que leur résistance soit basse. Le but de cette expérience est de mettre en évidence l'effet de l'exposition aux UV sur les propriétés adhésives et cohésives des adhésifs. L'influence des propriétés cohésives a été testée sur les échantillons B, celle sur les propriétés adhésives sur les échantillons A-P.

L'exposition aux UV a été réalisée avec un Suntest CPS (ATLAS), les caractéristiques des lampes au xénon utilisées sont les suivantes :

- Puissance : maximum  $765 \text{ W/m}^2$  pour un rayonnement entre 300-800 nm
- Spécification : une exposition de 400 heures est l'équivalent d'une exposition naturelle de 2 ans à Bâle ou d'une année en Arizona.

La résistance à la tension des échantillons B et A-P a été testée après une exposition de 100, 200 et de 400 heures.

### 5.9 Détermination des changements de couleur des films d'adhésif

Afin de rendre compte du processus d'oxydation et de sa possible influence sur la couleur des films d'adhésif, une mesure de la couleur des films d'adhésif de chaque série a été effectuée. L'appareil utilisé est un Minolta Chroma Meter CR-200. Les mesures ont été réalisées dans l'espace colorimétrique CIE lab. Chaque mesure donne 3 composants  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  avec la signification suivante :

- La composante  $L^*$  représente la clarté. Sa gamme s'étend de 0 (noir) à 100 (blanc).
- La composante  $a^*$  représente une gamme de 600 niveaux sur l'axe rouge. Allant du rouge (+299) au vert (-300) en passant par le gris (0).
- La composante  $b^*$  représente une gamme de 600 niveaux sur l'axe jaune. Allant du jaune (+299) au bleu (-300) en passant par le gris (0).

Comme les films sont transparents, les mesures ont été réalisées sur un support blanc. Pour chaque série de mesure, 10 échantillons ont été testés. La valeur moyenne a ensuite été calculée. Les trois composants des valeurs de référence ont été définis comme origine d'un espace vectoriel à trois dimensions. Les modifications de la couleur après traitements par rapport à la valeur de référence ont été calculées en tant que norme du vecteur d'après l'équation 11.

$$\|n\| = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (11)$$

où  $n$  est la norme du vecteur et  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$  la différence des composants  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  par rapport à la valeur de référence.

### 5.10 Détermination de la résistance aux extractifs

Les éléments abordés ici sont obtenues à partir de Brülisauer [8]. Une description plus détaillée de la méthode peut y être trouvée. La résistance des adhésifs PUR à une longue exposition à des extractifs n'a été que peu étudiée. L'influence des extractibles peut être testée soit en réalisant une extraction des composants principaux du bois et en les concentrant avant une application sur les films, soit en

réalisant un mélange représentatif à partir des substances chimiques présentes dans les extractibles. Premièrement, une extraction à l'eau et à différentes températures de copeaux de hêtre a été réalisée. Les substances chimiques ont ensuite été analysées par FTIR. La concentration de ce mélange ne présentait pas une solution satisfaisante car une fois l'eau évaporée, la poudre restante ne permettait pas une application sur les adhésifs. La réalisation d'un mélange représentatif des différents extractifs est une tâche difficile à réaliser à cause de la grande variabilité d'extractibles présents dans le bois. Toutefois, afin de simplifier le nombre de variables, seul le bois de hêtre (*Fagus Sylvatica* L.) a été analysé. Les principaux groupes chimiques présents dans les extractibles ont été définis à partir des extractions réalisées et des publications suivantes : McDaniel et al.[37] ont réalisés une extraction de fluide super critique de 8 différents feuillus avant d'analyser la composition de ce mélange par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS). La composition des extractibles à l'éthanol de *Acer saccharum* et *Betula alleghaniensis* a été analysée par GC-MS par St-Pierre et al. [52]. L'analyse de la composition d'extractibles à l'éthanol et au benzène de *Fagus sylvatica* L. a été réalisé par GC-MS par Qi-mei et al.[35]. À partir de ces informations, les trois substances chimiques suivantes ont été choisies :

- Methyle Laurate
  - Représentant des esters d'acide gras et des extractibles aliphatiques
  - Peu polaire
  - Point de fusion 4-5°C
- Phénol
  - Molécule souvent citée dans les articles
  - Représentant de différentes liaisons aromatiques
  - relativement polaire
  - Liquide à 50°C
- Acide acétique à 10 %
  - Représentant pour divers acides carboxyliques
  - liquide
  - polaire

La modification de la résistance en traction des films d'adhésifs (échantillons B, voir section 4.2) après une exposition de 200 - 400 heures a été déterminée d'après la méthode décrite dans la section 5.6. Le traitement et l'analyse chimique des échantillons ont été réalisés à la NTB, la RT a été déterminée à l'ETHZ.

## 5.11 Observation de construction

Les résultats obtenus en laboratoires ont été confrontés à des objets construits avec une structure en BLC assemblée avec des adhésifs 1C-PUR. L'âge des objets considérés est d'environ 20 ans. Une partie des objets considérés est exposée au climat extérieur, l'autre est protégée des intempéries. Fischer et al. [19]

ont réalisé une étude approfondie de ponts exposés en Suisse et à l'étranger. La même méthodologie a été reprise. L'observation de la structure a été effectuée à partir des critères présentés dans la norme SIA 269/5.

Les critères retenus se focalisent sur la détermination de défauts dans le joint de collage suite au vieillissement ou suite à une mauvaise application. L'état du joint de collage a été déterminé par observation, aucun échantillon n'a été prélevé sur les structures. Les éléments observés ont été définis d'après la norme SIA 269/5 et Fischer et al. [19] :

- Humidité et température moyenne
- Essence ligneuse utilisée
- Délamination du joint de collage
- Déformation importante de la structure
- Signe d'une attaque de champignons ou d'insectes
- Épaisseur du joint de collage
- Fentes à proximité du joint de collage.

Les objets suivants présentés dans le tableau 9 ont été analysés. Certaines constructions citées, ont été analysées par Fischer et al. [19]<sup>1</sup>. Les conclusions présentées dans Fischer et al. [19] ont été reprises ici.

**Table 9:** Liste des constructions analysés et les caractéristiques principaux - Les quatre dernières

| Réf. | Objets | Lieu       | Année de constr.  | Essence ligneuse | Adhésif        | Climat                             |
|------|--------|------------|-------------------|------------------|----------------|------------------------------------|
| M-1  | Maison | AG (CH)    | 1991              | Épicéa           | 1C-PUR         | Exp. partielle aux int.- en façade |
| H-2  | Halle  | SZ (CH)    | 1994              | Épicéa           | 1C-PUR         | Exp. partielle aux int.- sous toit |
| P-3  | Pont   | BE (CH)    | 1998              | Épicéa           | 1C-PUR         | Exp. part. aux int.                |
| P-4  | Pont   | AG (CH)    | 1993 <sup>1</sup> | Sapin            | Rés. phénol.   | Exp. direct aux int.               |
| P-5  | Pont   | BE (CH)    | 1998 <sup>1</sup> | Mélèze           | Rés. phénol.   | Exp. direct aux int.               |
| P-6  | Pont   | Hessen (D) | 1998 <sup>1</sup> | Mélèze           | Résine phénol. | Exp. direct aux int.               |
| P-7  | Pont   | Hessen (D) | 1997 <sup>1</sup> | Mélèze           | 1C-PUR         | Exp. direct aux int.               |

<sup>1</sup> Les recherches de Fischer et al. ont été réalisées en 2004, l'âge de ces constructions doit donc être relativisé par rapport aux constructions qui ont été examinées en 2014

## 6 Résultats

### 6.1 Analyse statistique des résultats

Pour chaque série de mesures, les analyses suivantes ont été effectuées :

- Test d'Anderson-Darling pour déterminer si les mesures suivent une loi normale
- Test de Q (ou de Dixon) pour déterminer la présence de valeurs aberrantes
- Test de Student pour déterminer si les différences de mesures entre deux séries sont significatives

Si le test d'Anderson-Darling ne suit pas une loi normale, le test d'hypothèse de Wilcoxon est utilisé. Le test de Dixon a été effectué d'après la norme DIN 53804-1 [3].

Tous les tests ont été réalisés avec un seuil de signification, noté  $\alpha$  de 0.05. Si le nombre d'échantillons est inférieur à 8, aucun test de Q n'a été réalisé. Les tests statistiques ont été réalisés avec le logiciel MATLAB®, version R2013b (8.2.0.701).

Certains résultats sont présentés sous la forme de graphiques nommés "Boxplot" ou "Boîtes à pattes". Dans chaque rectangle, la ligne centrale représente la médiane, les bords supérieurs du rectangle ( $q_3$ ) et inférieurs ( $q_1$ ) sont les 25e et 75e centiles. Les "pattes" inférieures couvrent les valeurs supérieures à  $q_1 - 1.5 \cdot (q_3 - q_1)$  et respectivement supérieures à  $q_3 + 1.5 \cdot (q_3 - q_1)$  pour les "pattes" supérieures. Toutes valeurs excédant ces limites sont considérées comme aberrantes et marquées en rouge. Dans le cas où les valeurs suivent une loi normale, les "pattes" couvrent  $\pm 2.7\sigma$  soit 99.3 % des données. La moyenne de la série de mesures est marquée par un 'X' dans chaque "Boxplot".

## 6.2 Valeur de référence - échantillon A

La résistance au cisaillement (RLC) des échantillons A est présentée dans la figure 32. Ces valeurs correspondent à l'état de référence des échantillons, référencé en tant que traitement A1 dans [7].

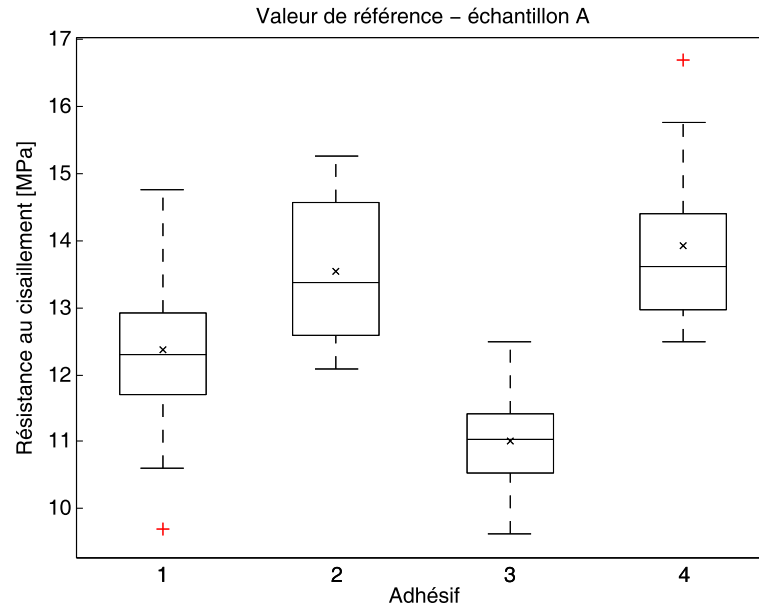


Figure 32: Résistance longitudinale au cisaillement des échantillons A - Valeur de référence

Toutes les séries de valeurs suivent une loi normale. Les valeurs obtenues se situent entre 9 et 16 MPa ce qui correspond aux valeurs obtenues dans les références [10] et [23].

Les échantillons de l'adhésif 2 ont une humidité moyenne de 13.8 %. Alors que les échantillons collés avec les autres adhésifs ont une humidité moyenne de 12.03 % (adhésif 1 : 11.87 %; adhésif 3 : 12.59; adhésif 4 : 11.63 %). Cette différence d'humidité ne permet pas d'expliquer la différence de densité observée dans la figure 33. En effet, la densité des échantillons collés avec l'adhésif 2 rapportés à 12 % de PHB est d'environ  $721 \text{ kg/m}^3$  soit une différence négligeable par rapport à la densité mesurée à 13.79 % de PHB.

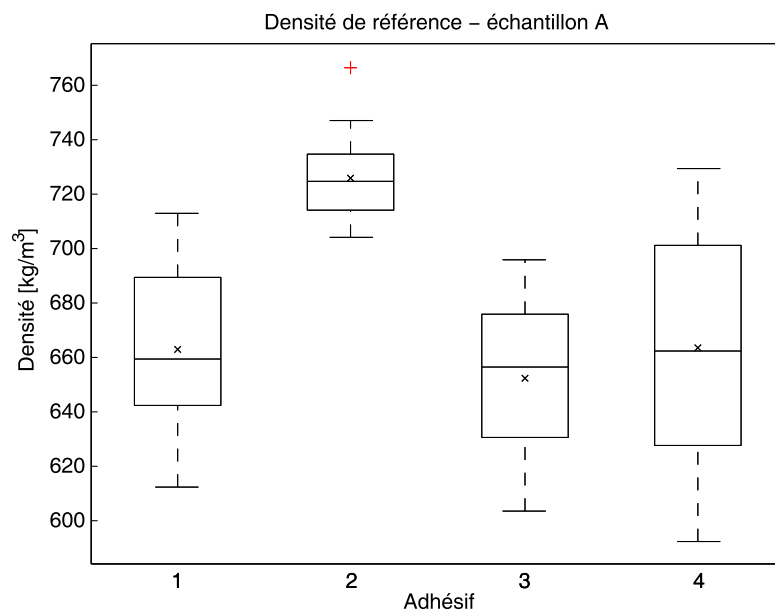


Figure 33: Densité des échantillons A - Valeur de référence

L'adhésif 2 a une densité moyenne plus élevée de 9 % par rapport aux autres adhésifs. Afin de déterminer l'influence de cette différence de densité sur les résultats obtenus, une corrélation entre les valeurs de RLC et la densité a été réalisée. À partir de la courbe de tendance obtenue, un ajustement des valeurs en fonction des différences de densité a été réalisé. Les valeurs corrigées par rapport aux valeurs de référence sont présentées dans le tableau 10.

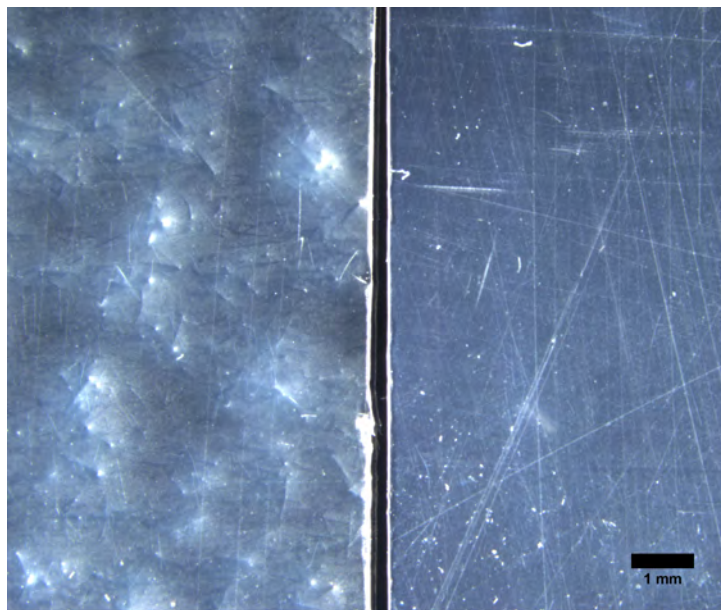
Table 10: Différence entre les valeurs de référence et les valeurs corrigées de la RLC en fonction des différence de densité

| Adhésif | Valeur de référence |        |         | Adhésif | Valeur de réf. corrigée |        |         |
|---------|---------------------|--------|---------|---------|-------------------------|--------|---------|
|         | Moyenne [%]         | SD [%] | COV [-] |         | Moyenne [%]             | SD [%] | COV [-] |
| 1       | 12.36               | 1.30   | 10.52   | 1nD     | 12.51                   | 1.15   | 9.16    |
| 2       | 13.55               | 1.13   | 8.31    | 2nD     | 13.08                   | 1.17   | 8.95    |
| 3       | 11.01               | 0.83   | 7.55    | 3nD     | 11.26                   | 0.86   | 7.64    |
| 4       | 13.92               | 1.22   | 8.74    | 4nD     | 14.06                   | 1.41   | 10.04   |

La différence entre les séries de valeurs de référence et corrigées de la RLC est faible. Le classement des adhésifs en fonction de leur RLC est le même. La différence de densité n'explique pas les différences de RLC observées entre les adhésifs. Les valeurs de RLC sans correction ont été utilisées dans le reste du travail.

### 6.3 Valeur de référence - échantillon B

La résistance à la traction (RT) des échantillons B est présentée dans la figure 35. Le classement décroissant des adhésifs en fonction de la résistance à la traction donne le même ordre que pour les valeurs de référence de la RLC des échantillons A, à savoir  $4 > 2 > 3 > 1$ . Les séries de valeurs suivent une loi normale, toutefois on remarque des différences importantes dans la répartition des données. En effet, l'adhésif 4 présente une dispersion des valeurs plus importante que les autres adhésifs. La présence de fibres dans l'adhésif 4 explique cette dispersion. En effet, les fibres rendent la mesure de l'épaisseur des films imprécise. De plus, la répartition inhomogène des fibres dans les films génère des différences d'épaisseur. Le film gauche dans la figure 34 contient une part importante de fibres, alors que le film à la droite de la figure 34 ne contient pas de fibre.



**Figure 34:** Film de l'adhésif 4 contenant une part importante de fibre (à gauche), absence de fibres dans le film à droite

L'adhésif 3 se distingue par une résistance à la traction inférieure à celles des autres adhésifs. La ductilité de cet adhésif étant très importante, la valeur maximale de l'élongation (30%) était atteinte avant la rupture du film. De ce fait, les valeurs présentées ici sont inférieures aux valeurs réelles. La même remarque s'applique aux valeurs de l'élongation présentées dans la figure 36. Les valeurs du module d'élasticité présentées dans la figure 36 ne sont pas concernées.

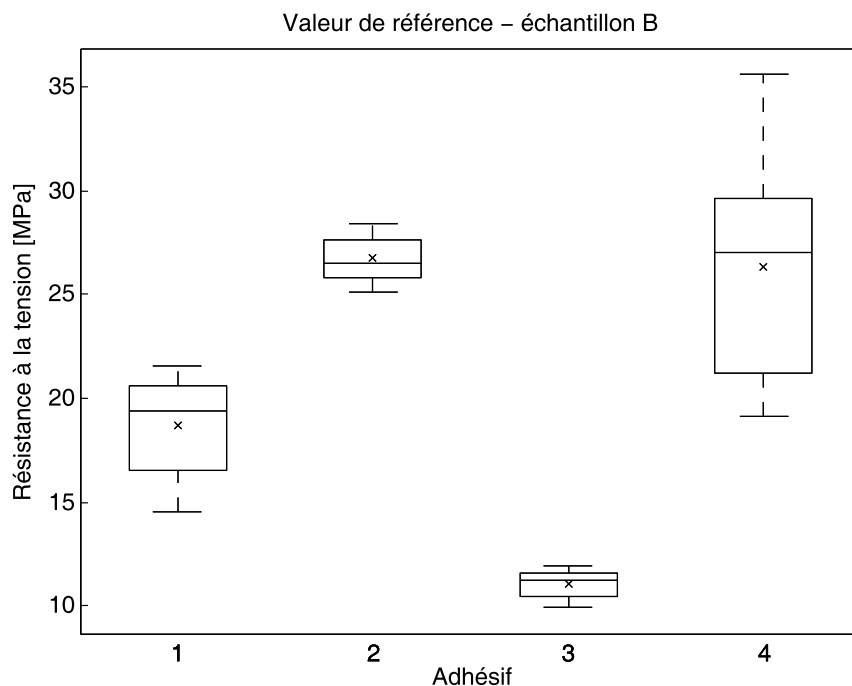


Figure 35: Résistance à la traction des échantillons B - Valeur de référence

Les graphiques à gauche et à droite de la figure 36 présentent respectivement le module d'élasticité et l'élongation des différents adhésifs. L'importante dispersion des valeurs de l'adhésif 4 en comparaison avec les autres adhésifs est clairement observable. Une différence importante entre les valeurs d'élongation des différents adhésifs est visible. L'adhésif 3 obtient une valeur d'au moins 30 % d'élongation alors que les autres adhésifs ont des valeurs proches des 5 %.

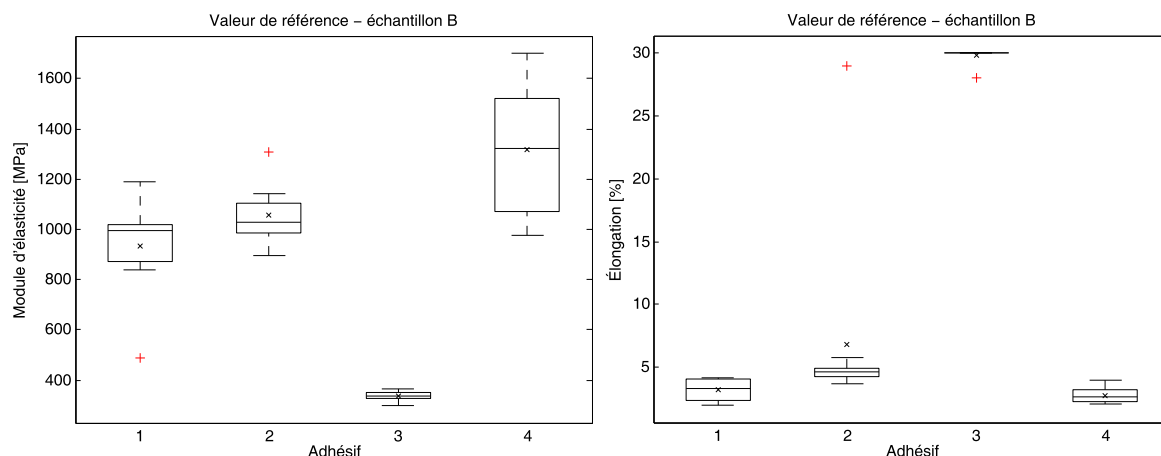
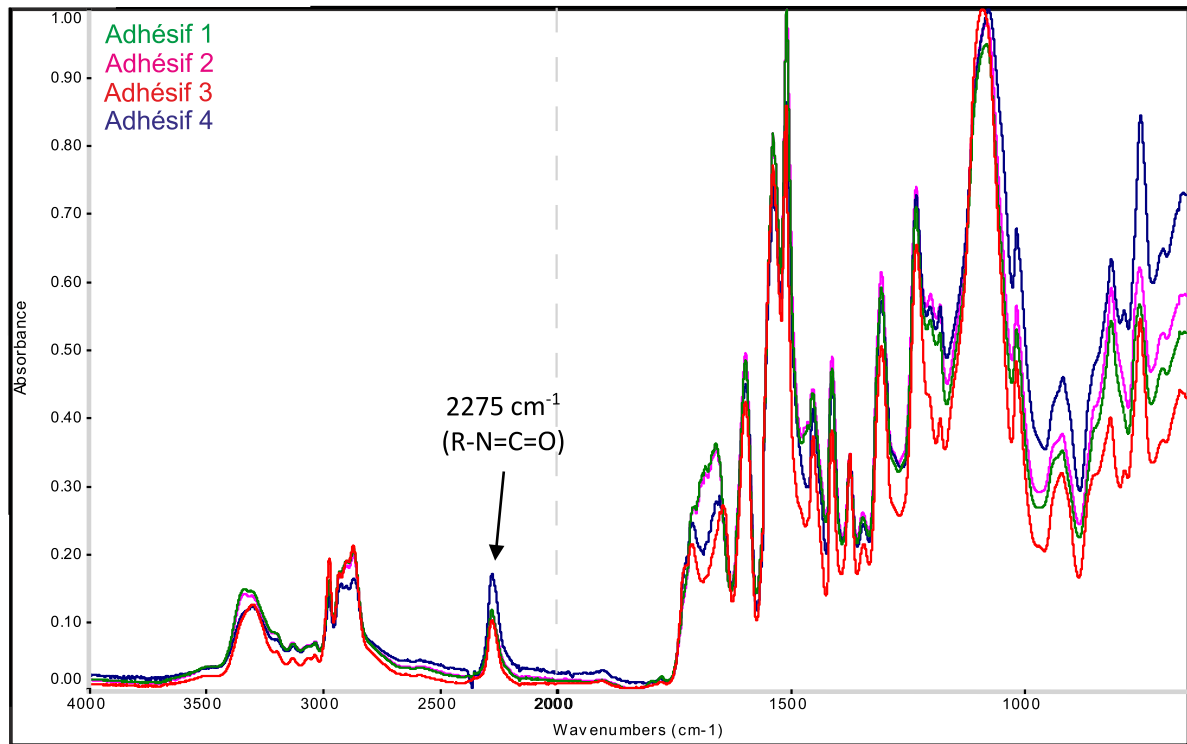


Figure 36: Module d'élasticité et élongation des échantillons B - Valeur de référence

### 6.3.1 Analyse chimique

La figure 37 présente les spectres FTIR des quatre adhésifs testés. La composition chimique des quatre adhésifs testés est très semblable. L'analyse par FTIR révèle un pic à  $2275\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupe  $\text{R-N=C=O}$  des isocyanates. Il est étonnant de noter la présence d'isocyanate après la réticulation de

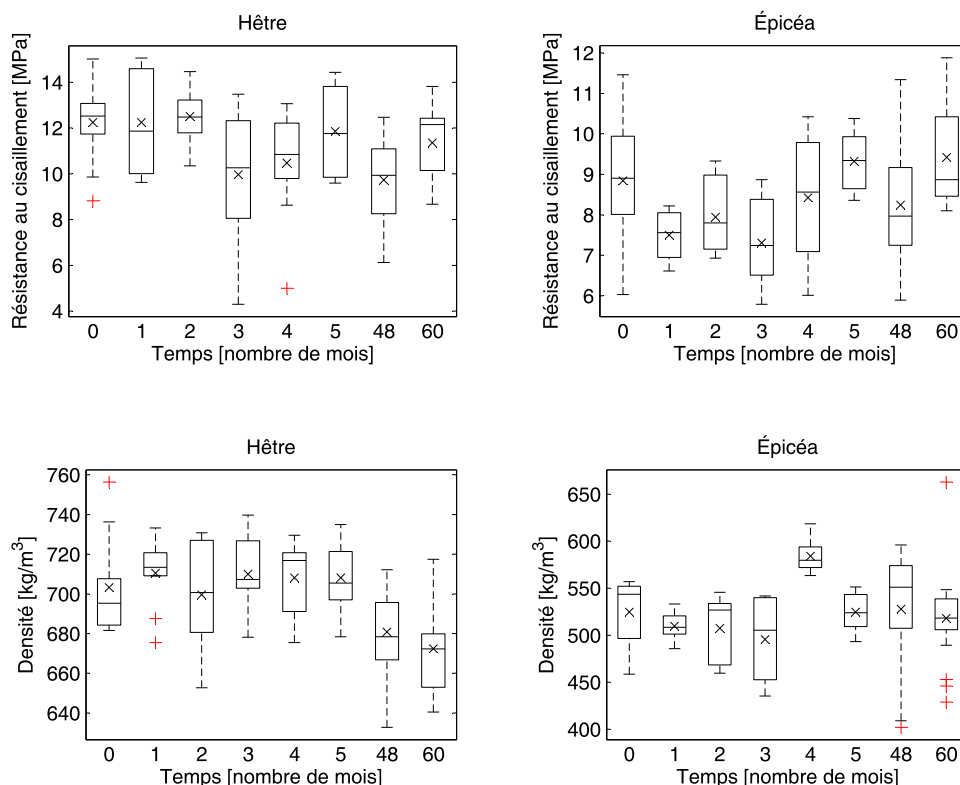
l'adhésif. En effet, la réaction des isocyanates avec l'humidité ou avec les polyols de l'adhésif est très rapide et devrait être complète à la fin de la réticulation des adhésifs. Ce pic d'isocyanate est visible pour les quatre adhésifs.



**Figure 37:** Spectre FTIR des échantillons de référence des quatre adhésifs testés. Mesure effectuée par Brülisauer [8]

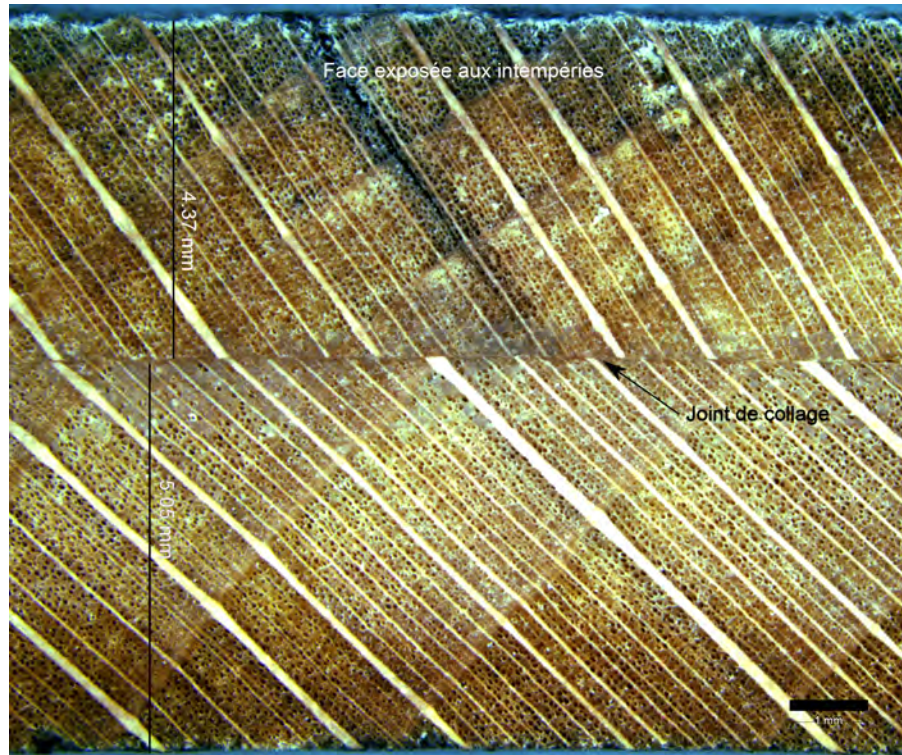
## 6.4 AWS-A

La résistance au cisaillement et la densité des échantillons AWS-A en épicéa et hêtre en fonction de la durée de l'exposition aux intempéries est présentée dans la figure 38.



**Figure 38:** Résistance longitudinale au cisaillement et densité des échantillons AWS-A. La durée de l'exposition aux intempéries est donnée en mois.

La résistance au cisaillement des échantillons en hêtre reste relativement constante, seules les séries mesurées à 48 et 60 mois sont significativement différentes des précédentes. La résistance au cisaillement après 48 mois est significativement plus basse qu'après 5 mois d'exposition. Par contre après 60 mois, la résistance au cisaillement est quasiment au niveau de la valeur de référence et significativement plus haute que celle mesurée à 48 mois. La densité du bois de hêtre subit après 48 et 60 mois une baisse importante due à une dégradation par des champignons. De plus la surface exposée aux intempéries est en moyenne plus fine d'environ 0.7 mm. Il s'ensuit que le joint de collage des échantillons testés n'était plus centré, ce qui implique l'apparition d'un effort en flexion lors du test en traction comme montré dans la figure 25. La répartition des données après 48 mois et 60 mois d'exposition ne suit plus une loi normale, ce qui tend à indiquer que ces défauts ont faussé les résultats. Ces détériorations sont visibles dans la figure 39. Une observation plus précise des deux faces de l'échantillon révèle que la face exposée aux intempéries présente une concentration du mycélium plus élevée que la face non-exposée. De plus, les attaques de champignons, visibles en noir, semblent se limiter à la face exposée. Il apparaît que le joint de collage agit comme une barrière et freine la propagation de microorganismes à travers le bois

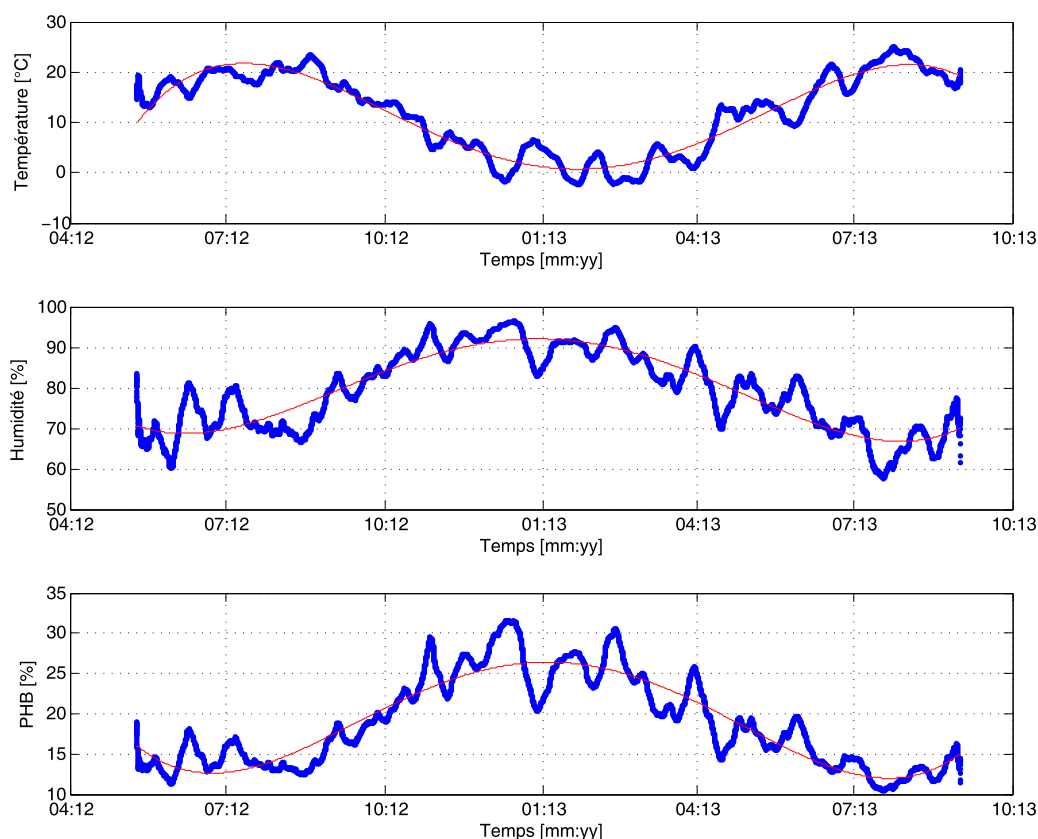


**Figure 39:** Section transversale d'échantillons AWS-A après 60 mois d'exposition aux intempéries

La résistance au cisaillement des échantillons en épicéa présente un comportement similaire aux échantillons en hêtre. En effet jusqu'à 5 mois, aucune différence significative n'est visible, alors qu'entre 48 et 60 mois une augmentation de la résistance est visible. La densité du bois entre 48 et 60 mois reste par contre relativement constante. Après 60 mois, la résistance au cisaillement est même supérieure à la valeur de référence. Ces résultats tendent à indiquer qu'après 5 ans d'exposition, la résistance au cisaillement ne diffère que peu des valeurs de référence et tend même à augmenter.

## 6.5 AWS-B

La figure 40 présente l'évolution de l'humidité, de la température et de l'humidité du bois (PHB) du climat E durant l'expérience. L'humidité du bois représentée dans la figure 40 est une valeur théorique calculée à partir de l'équation 2.

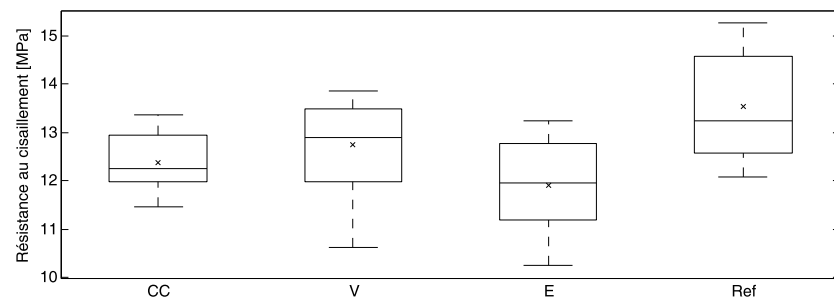


**Figure 40:** Évolution du climat 1 pour les échantillons AWS-B. Les valeurs de température et d'humidité ont été collectées à partir de capteur, l'humidité du bois a été calculée à partir de ces valeurs.

L'humidité théorique moyenne du bois varie de 27% durant les mois d'hiver et descend jusqu'à environ 13% durant les mois d'été. Ces valeurs correspondent approximativement aux valeurs données par la norme SIA 265. Les fluctuations indiquées ici représentent seulement une moyenne. Les variations quotidiennes ou même hebdomadaires peuvent être importantes comme visible dans la figure 40. Le bois agit comme un filtre passe-bas, c'est-à-dire que les fluctuations à hautes fréquences (quotidienne) n'influent que l'extérieure des éléments BLC alors que le centre des éléments suit des fluctuations saisonnières.

L'humidité théorique du bois stockée dans le climat variable varie de 10 % pour le climat 20/50 à 24 % pour le climat 20/95, ce qui correspond approximativement aux fluctuations de l'humidité du bois stocké à l'extérieur.

La figure 41 présente la résistance au cisaillement des échantillons prélevés dans les BLC en fonction des différents climats.



**Figure 41:** Résistance longitudinal au cisaillement en fonction des différents climats CC, V, E et Ref. Les valeurs références ont été obtenues à partir des échantillons collés avec l'adhésif 2 décrit en 5.3

Les séries de valeurs suivent une loi normale, il n'y a pas de différence entre les trois climats. Seules les valeurs de référence sont significativement supérieures aux trois climats. L'influence des trois climats ne modifie pas de manière significative la résistance au cisaillement des échantillons après 21 mois d'exposition.

### 6.6 Résistance à la fatigue

La méthode choisie permet une quantification du phénomène de fatigue sur le joint de collage. La figure 42 présente la courbe S-N de l'adhésif 2 et de l'adhésif MUF.

Les données obtenues sont bien décrites par une courbe de tendance de fonction puissance. L'extrapolation de la courbe de tendance montre un comportement asymptotique à env. 40% de la charge maximale en essai statique. Toutefois, l'existence d'une fatigue limite ne peut pas être conclue à partir des données obtenues.

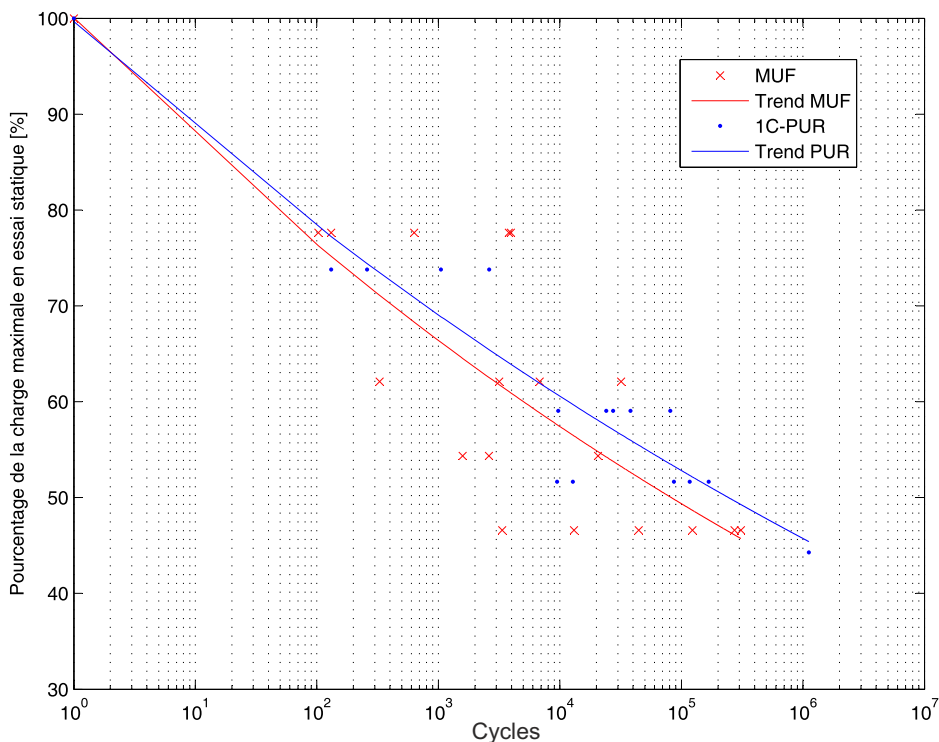


Figure 42: Résistance à la fatigue d'un joint de collage de l'adhésif 2 et de l'adhésif MUF - Courbe S-N

Le tableau 11 présente les différents coefficients des courbes de tendance. Les valeurs moyennes des deux courbes de tendance sont incluses dans les variances, statistiquement les sets de données ne peuvent pas être départagés.

Table 11: Coefficient des courbes de tendance des adhésives 2 et MUF de la figure 42. D'après le modèle  $F(x) = a * x^b + c$ . Les limites des coefficients avec un intervalle de confiance de 95% sont données en parenthèse

|       | Adhésif 2                 | Adhésif MUF                |
|-------|---------------------------|----------------------------|
| $R^2$ | 0.89                      | 0.684                      |
| a     | 128.7 (-99.1, 356.5)      | 120.3 (-164, 404.6)        |
| b     | -0.0393 (-0.1318, 0.0532) | -0.04754 (-0.2054, 0.1103) |
| c     | -29.05 (-262.1, 204)      | -20.24 (-314.8, 274.4)     |

L'importante variance des valeurs est en partie due à la méthode de test limitant les charges par palier,

généralisant de ce fait des écarts importants entre les séries de valeurs. Une analyse différente permet de mettre en évidence les relations entre les deux adhésifs. La somme des charges pour chaque échantillon est très proche pour les deux adhésifs : 26'910 N pour les PUR et 30'376 N pour l'adhésif MUF. Par contre, la somme du nombre de cycles varie considérablement, à savoir : 1'695'830 cycles pour l'adhésif 2 et 841'966 cycles pour l'adhésif MUF. L'utilisation d'un indice  $R_\gamma$  d'après l'équation 12 permet une comparaison plus appropriée :

$$R_\gamma = \frac{\sum F}{\sum N} \quad (12)$$

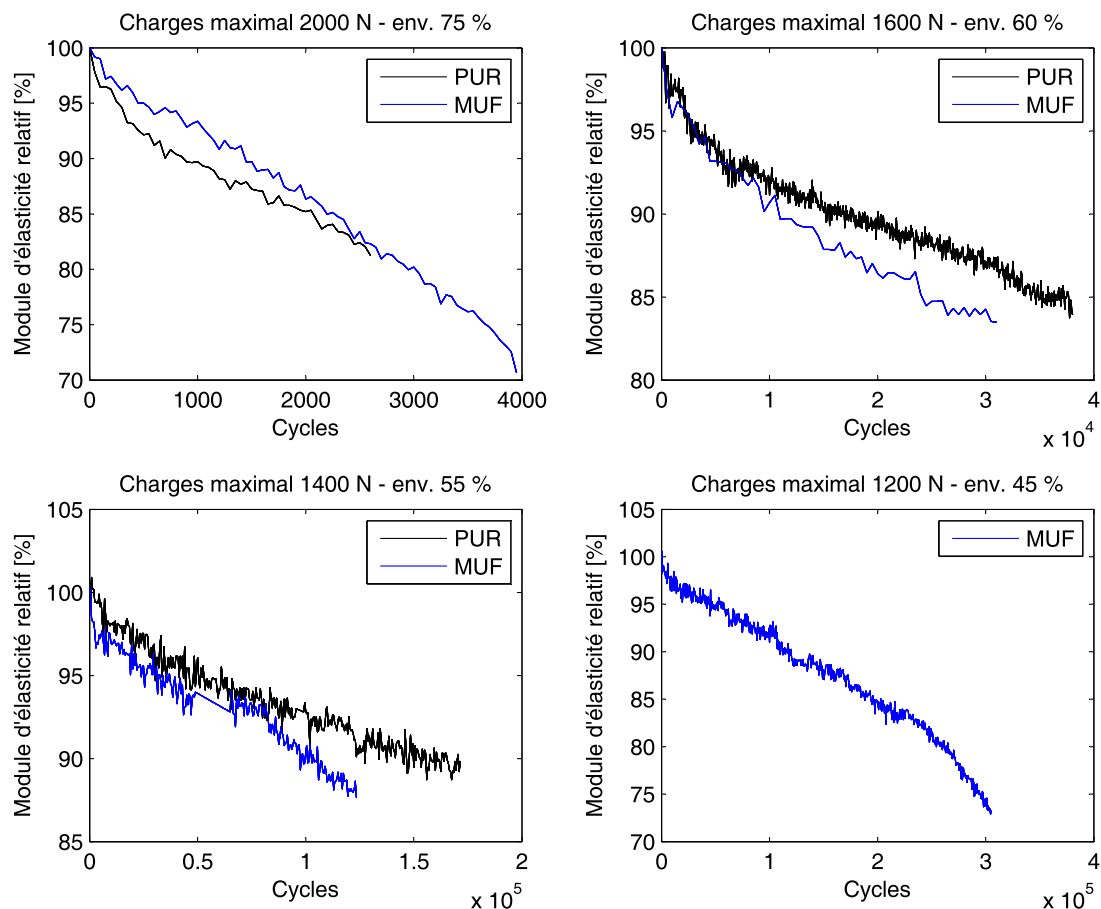
où  $N$  est le nombre de cycles atteint avant la rupture et  $F$  la force de rupture en [N]. Les valeurs suivantes sont obtenues à partir de l'équation 12 :

- Adhésif 2 :  $R_\gamma = 0.016$
- Adhésif MUF :  $R_\gamma = 0.036$

La valeur  $R_\gamma$  pour l'adhésif MUF est 2 fois plus grande que pour l'adhésif 2. Cette différence importante signifie que pour une charge équivalente un adhésif PUR peut subir deux fois plus de cycles que l'adhésif MUF.

La figure 43 présente l'évolution du module d'élasticité des échantillons collés avec l'adhésif 2 et MUF en fonction du niveau de charge. Une baisse du module d'élasticité est constatée pour tous les adhésifs. La baisse en pourcentage du module d'élasticité par cycle diminue avec la baisse de la charge maximale appliquée. C'est-à-dire qu'à un niveau de charge de 45%, 100 fois plus de cycles sont nécessaires pour atteindre la même diminution du module d'élasticité qu'à 75 % de la charge.

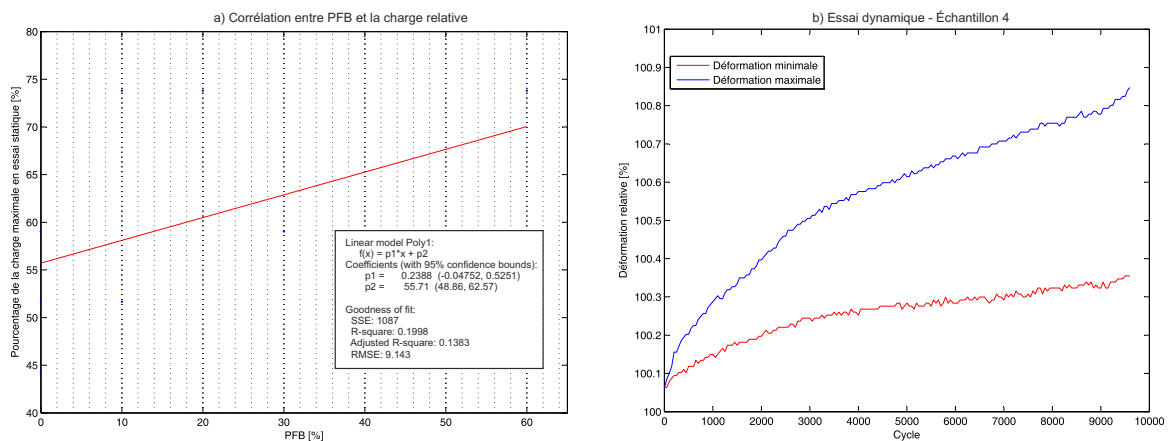
La comparaison de la baisse du module d'élasticité entre l'adhésif 2 et MUF ne révèle pas de tendance claire. Il semble qu'à 75 % de la charge maximale, la baisse est semblable chez les deux adhésifs. À 1600 N et 1400 N, la baisse du module d'élasticité de l'adhésif 2 semble être inférieure à celle de l'adhésif MUF. Aucune comparaison entre les adhésifs n'est possible à 1200 N à cause des données incomplètes pour l'adhésif 2.



**Figure 43:** Modification de module d'élasticité des adhésifs PUR & MUF en fonction du nombre de cycles et de la charge maximale. Le titre de chaque graphique indique le pourcentage de la charge maximale en essai statique.

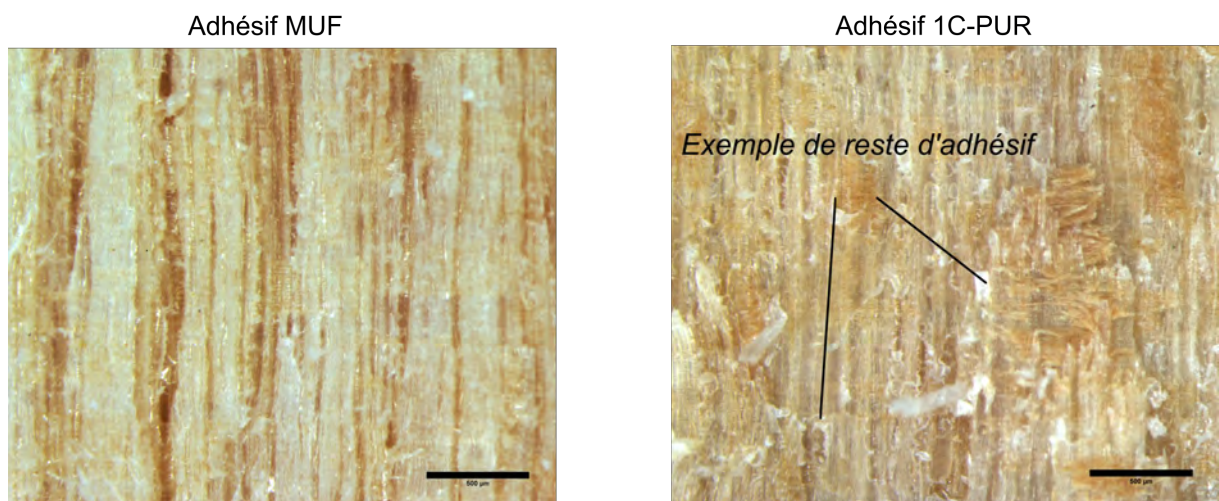
La figure 44 présente la relation entre le pourcentage de fracture du bois et le pourcentage de la charge maximale en essai statique de l'adhésif 2. Une faible corrélation entre le pourcentage de la charge maximale et le HB est visible. Toutefois, un plus grand nombre d'échantillons serait nécessaire afin de confirmer cette corrélation. Le PFB moyen de l'adhésif MUF étant proche de 100 % aucune tendance n'a pu être établie.

## 6.6 Résistance à la fatigue



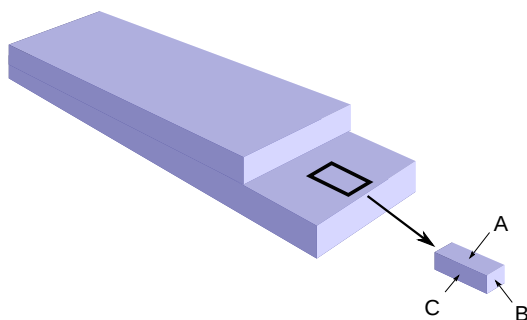
**Figure 44:** a) Corrélation entre le PFB et le pourcentage de la charge; b) Exemple de déformation plastique - Palier de charge à 60% de la charge maximale en essai statique.

La figure 45 présente deux images de la surface de rupture des échantillons collés avec l'adhésif MUF et 2. Les échantillons choisis ont été sollicités au même niveau de charge (1600 N) et ont subi environ le même nombre de cycle (30'000 cycles).



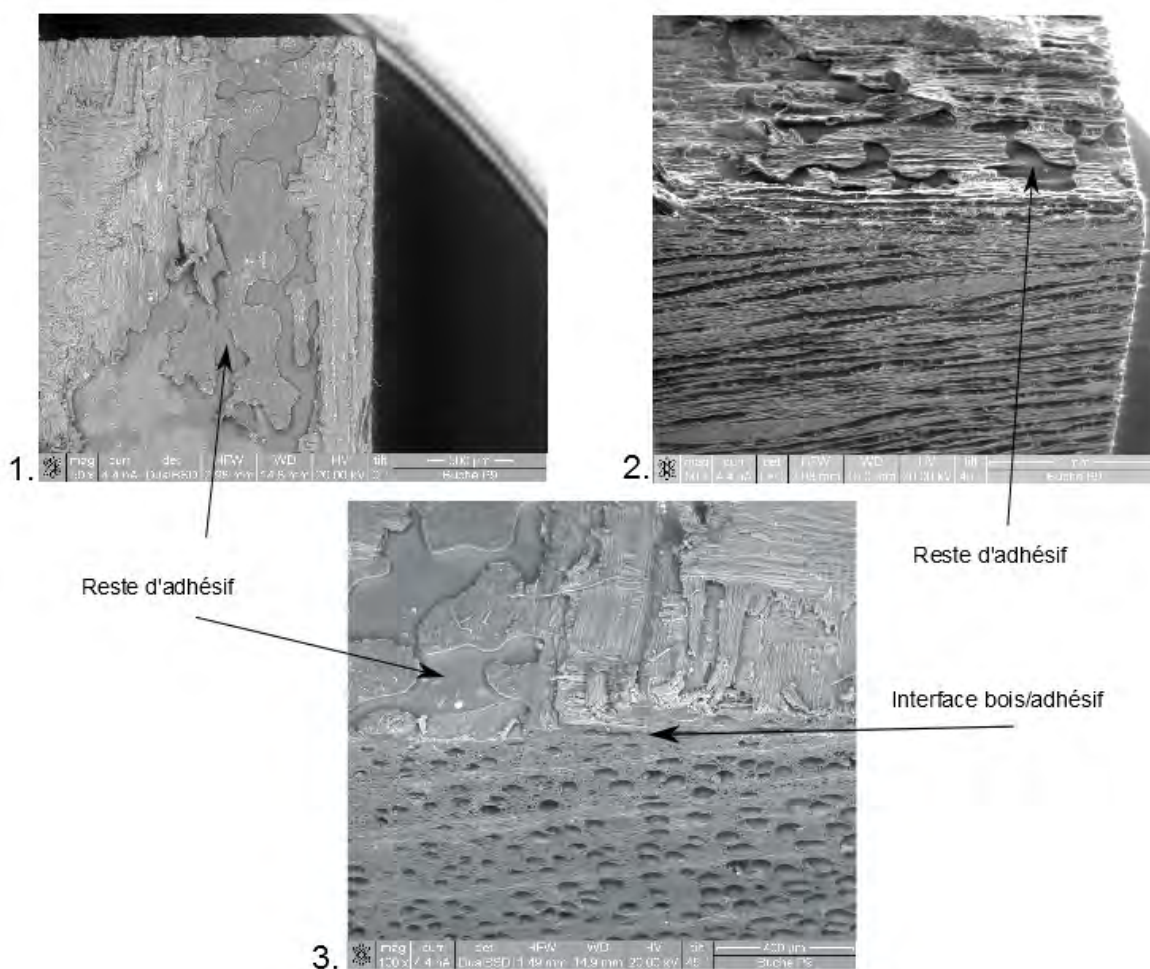
**Figure 45:** Différence entre la surface de rupture des adhésifs MUF & 2.

Dans les deux images, le joint a rompu sous l'effet du cisaillement. D'après le tableau 6, la résistance du bois au cisaillement est environ 10 fois plus faible que la résistance à la traction et 5 fois plus faible que la résistance à la compression. Toutefois, la localisation de la rupture varie d'un adhésif à l'autre. Le PFB de l'adhésif 2 est plus bas que celui de l'adhésif MUF, la comparaison entre les deux images révèle aussi une quantité plus importante de colle présente dans la zone de rupture de l'adhésif 2. Ces faits semblent indiquer que pour l'adhésif MUF, la rupture se produit dans les couches 4 et 5, c'est-à-dire dans le substrat, alors que pour l'adhésif 2, la rupture se produit dans les zones 1, 2 et 3.



**Figure 46:** Emplacement de l'échantillon pour ESEM à partir d'un échantillon A; A : Surface de cassure, non traitée ; B coupe longitudinale tangentielle (T); C : coupe transversale (Q)

Une analyse plus précise des surfaces de cassure a été réalisée par microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM). Les surfaces observées sont décrites dans la figure 46. La surface A n'a pas été préparée au microtome comme les surfaces B et C. Les échantillons M2 et P9 ont subi environ le même nombre de cycles (30'000) au même niveau de charge (1600 N), l'échantillon P6 a subi environ 1'000'000 de cycles à 1200 N. Deux types de signaux ont été utilisés pour la prise d'image, le signal par "Secondary Electrons" (SE) et le signal par "Backscattered Electrons" (BSE).

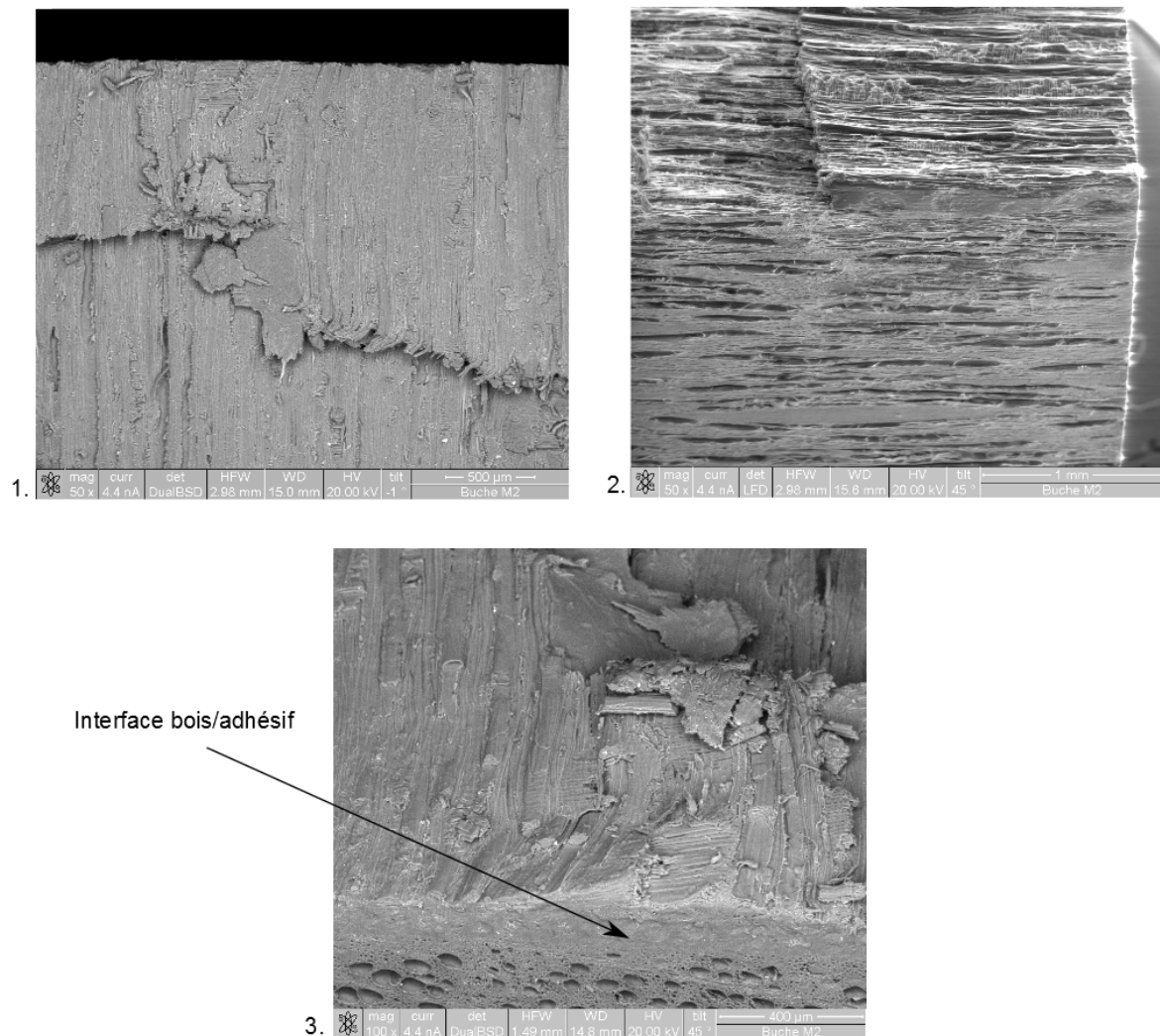


**Figure 47:** Image par ESEM de l'échantillon P9 - 1. Surface A (BSE) - 2. Surface AC (SE) - 3. Surface AB (BSE)

L'analyse des images obtenues par ESEM révèle qu'il n'existe pas d'effet de compression ou de densification sur les échantillons P6, M2 et P9 sur le plan Q et T.

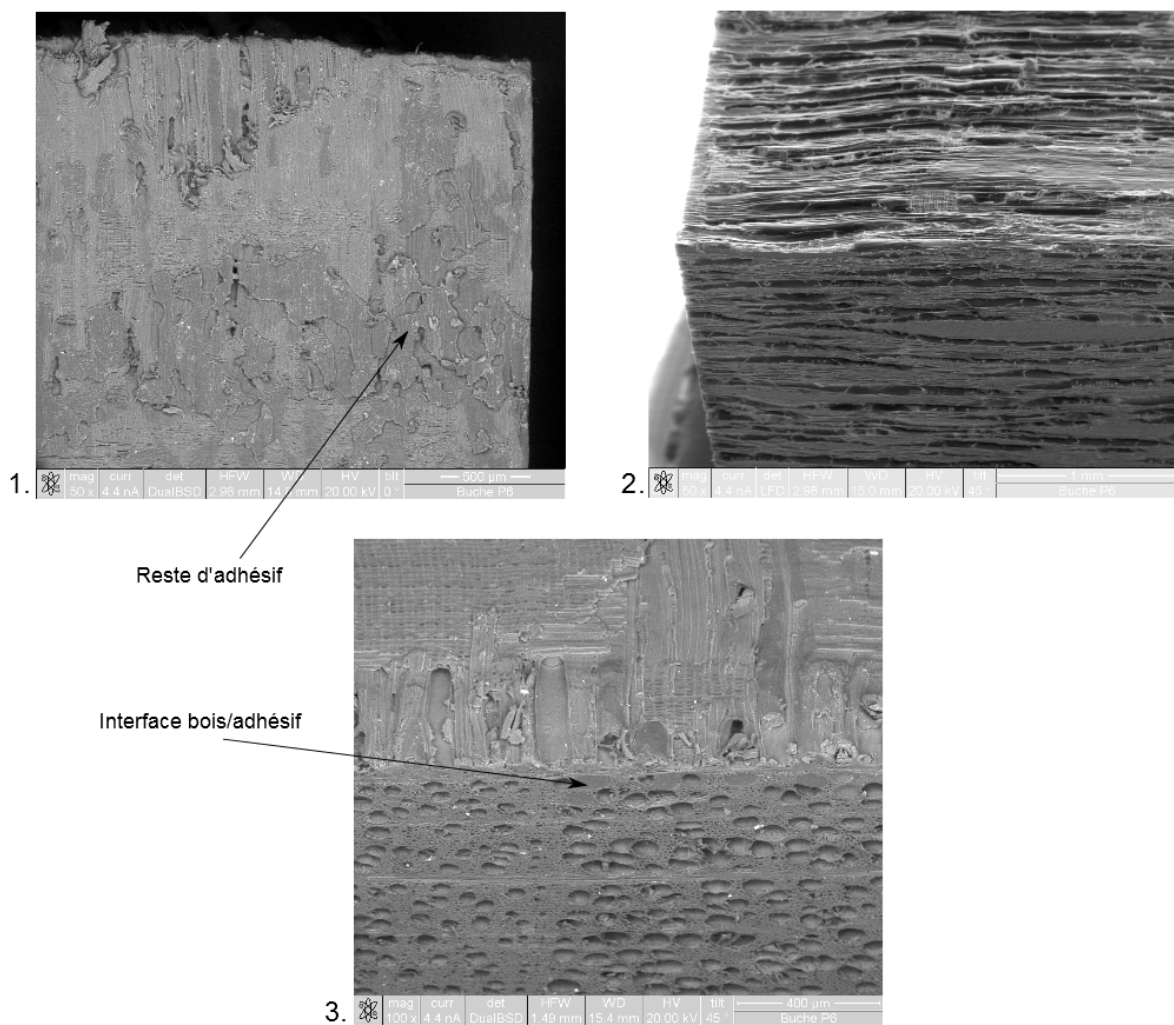
L'analyse des surface de cassure des échantillons P6 et P9 révèlent de nombreuses zones de rupture de l'adhésif qui pourraient être confondues avec des zones de rupture du bois à l'œil nu. L'échantillon

P6 présente une zone importante de rupture de l'adhésif alors que son PFB avait été estimé à 100 % à l'œil nu. Les nuances de gris des images BSE de l'échantillon M2 ne montrent pas de différence entre l'adhésif et le bois ce qui rend la distinction entre l'adhésif et l'adhérent difficile. La zone de rupture pour l'adhésif M2 est plus nette et ne semble pas contenir de traces d'adhésif résiduel comme c'est le cas pour les échantillons P6 et P9.



**Figure 48:** Image par ESEM de l'échantillon M2 - 1. Surface A (BSE) - 2. Surface AC (SE) - 3. Surface AB (BSE)

Aucune différence significative entre les images de l'échantillon P6 et P9 n'a pu être identifiée. Il semble donc que le nombre de cycles ne modifie pas la structure du bois.



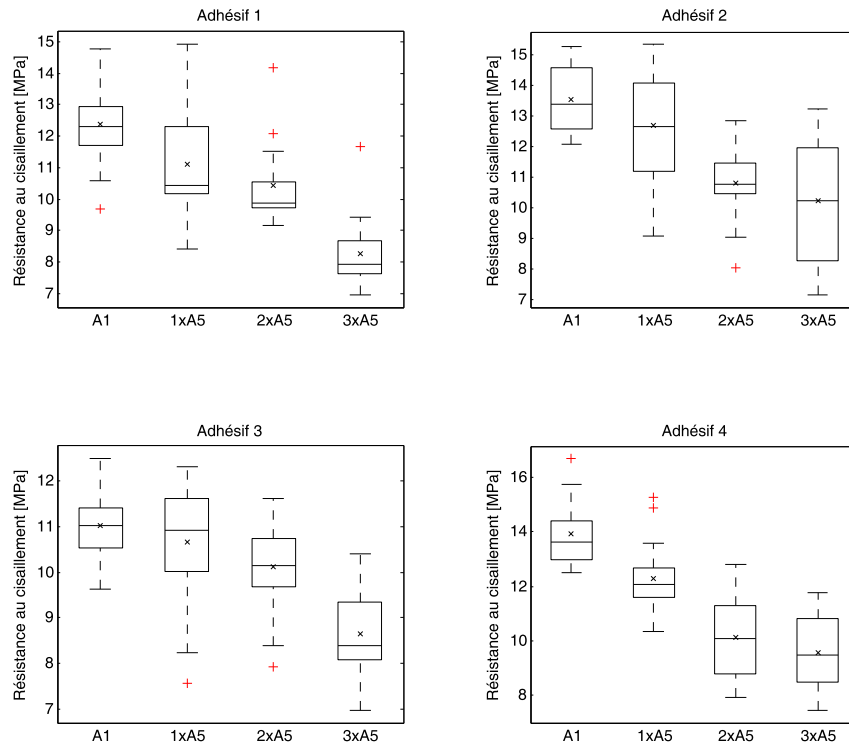
**Figure 49:** Image par ESEM de l'échantillon P6 - 1. Surface A (BSE) - 2. Surface AC (SE- 3. Surface AB (BSE)

Les résultats des essais dynamiques ont révélés les point suivants :

- La ductilité de l'adhésif semble influencer positivement la résistance à la fatigue des échantillons.
- La baisse du module d'élasticité est proportionnelle au niveau de la charge et au nombre de cycles appliqués.
- Il existe une faible corrélation entre le PFB de l'adhésif 2 et le niveau de la charge appliquée.
- La densité ne semble pas influencer la résistance à la fatigue des échantillons.
- L'estimation du PFB à l'œil nu est très imprécise pour les adhésifs transparents comme les 1C-PUR. Des zones de rupture de l'adhésif invisibles à l'œil nu ont été révélées par analyse des images ESEM.

## 6.7 Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques des échantillons A

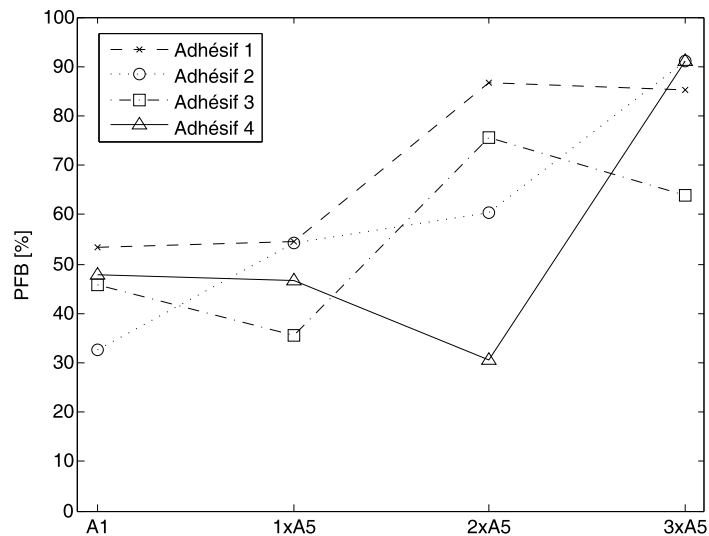
La figure 50 présente la résistance au cisaillement des échantillons S-A testée après 1, 2 et 3 traitements A5.



**Figure 50:** Résistance au cisaillement des échantillons S-A testée après 1, 2 et 3 traitement A5 - A1 représente les valeurs de référence d'après DIN EN 302-1 [7]

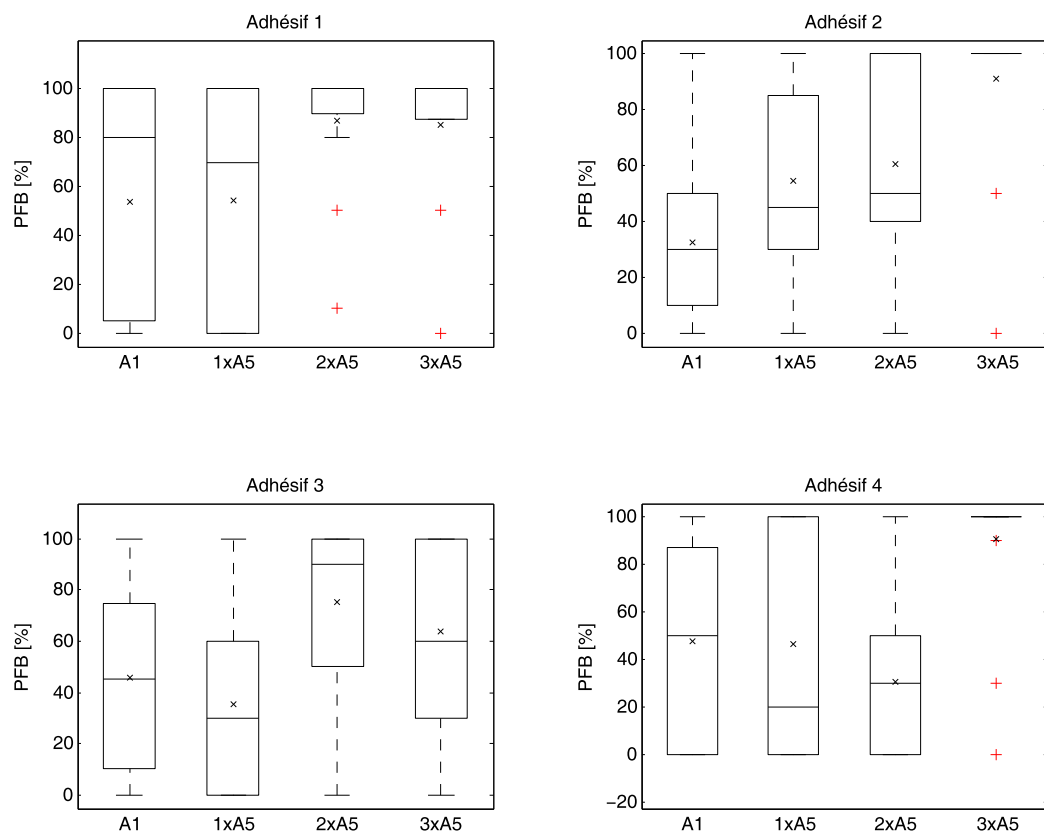
Une baisse de la résistance au cisaillement d'environ 30 % est visible après 3 traitements A5. La plupart des séries de valeurs suivent une loi normale, les séries de l'adhésif 1 s'en écartent toutefois après deux et trois traitements. Ces séries de valeurs présentaient en plus des valeurs aberrantes qui ont été révélées par le test de Dixon. Une analyse de la signification statistique des différences entre les séries de mesures révèle que les différents adhésifs ne réagissent pas de manière homogène au traitement. En effet, l'adhésif 4 montre une baisse significative de la résistance au cisaillement après un traitement alors qu'aucune différence importante n'est visible avec les adhésifs 1, 2 et 3. Tous les adhésifs présentent des écarts significatifs entre les mesures A1-2xA5 et A1-3xA5, par contre l'écart entre la série 2xA5-3xA5 varie fortement en fonction de l'adhésif. En effet, pour les adhésifs 2 et 4, aucune différence de mesure n'est visible entre ces deux séries, alors que pour l'adhésif 1 et 3 un écart important est notable.

Ces résultats tendent à démontrer que les réactions de détérioration ne se produisent pas de manière linéaire. Il existe une phase d'initiation et une phase de stabilisation. Ces phases varient en fonction de l'adhésif.



**Figure 51:** Influence du nombre de traitements A5 sur le PFB des échantillons A. Seules les valeurs moyennes des différentes séries sont représentées.

L'influence du nombre de traitements A5 sur le PFB est présentée dans les figures 52 et 51. Le PFB tend à augmenter avec le nombre de traitement A5. La grande variation des données rend l'analyse des petites différences difficiles.



**Figure 52:** PFB en fonction du nombre de traitement A5.

La densité présente des variations significatives entre les séries de valeurs. Afin de déterminer si les écarts entre les séries de mesures sont dus aux différences de densité, un ajustement des valeurs en fonction des différences de densité a été réalisé. Une corrélation entre la RLC des séries 1xA5, 2xA5 et 3xA5 et la densité a été calculée. La courbe de tendance, présentée dans la figure 53, ainsi obtenue a été utilisée pour corriger les valeurs.

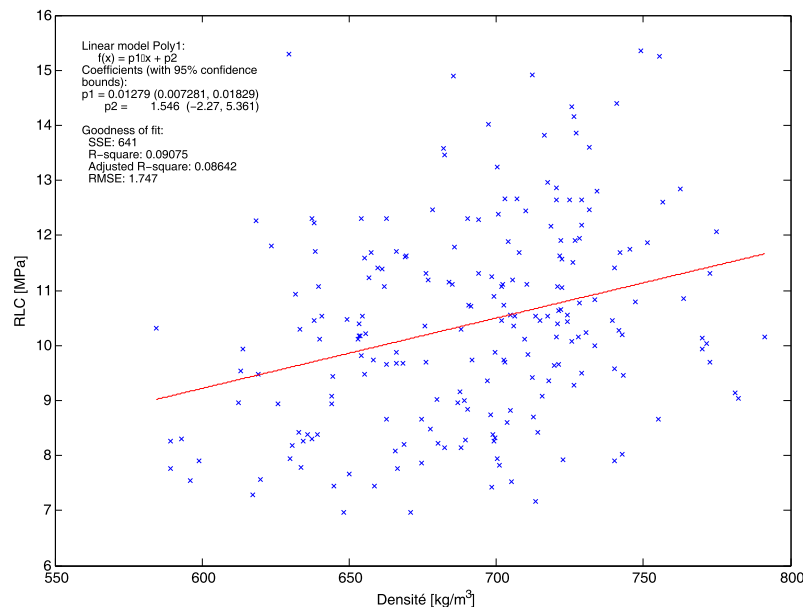


Figure 53: Corrélation entre la RLC et la densité des échantillons A lors du traitement A5

La différence entre les valeurs de référence et les valeurs corrigées est présentée dans la figure 54.

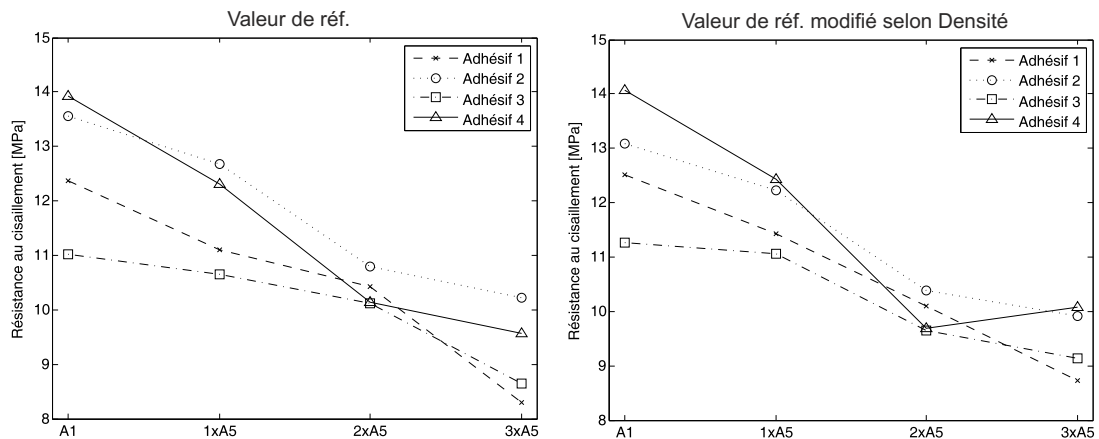


Figure 54: Différence de la RLC entre les valeurs d'origine et les valeurs corrigées selon les différences de densité.

Les valeurs corrigées selon les différences de densité restent semblables aux valeurs non corrigées. La même baisse de RLC est visible en fonction du nombre de traitement A5. Seul l'ordre des adhésifs varie légèrement. Toutefois, certains écarts (adhésif 4 entre deux et trois traitements A5) paraissent suspects et indiquent que la densité n'est pas le seul paramètre influençant la RLC.

## 6.8 Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques des échantillons B

Le traitement A5 génère une baisse de la résistance à la tension variable en fonction de l'adhésif et du nombre de traitements. L'adhésif 2 subit une détérioration d'environ 10%, les adhésifs 2 et 3 d'environ 30 % alors que l'adhésif 4 se distingue par une baisse importante de 80% après 5 traitements. Ces différences sont présentées dans la figure 55 (à droite).

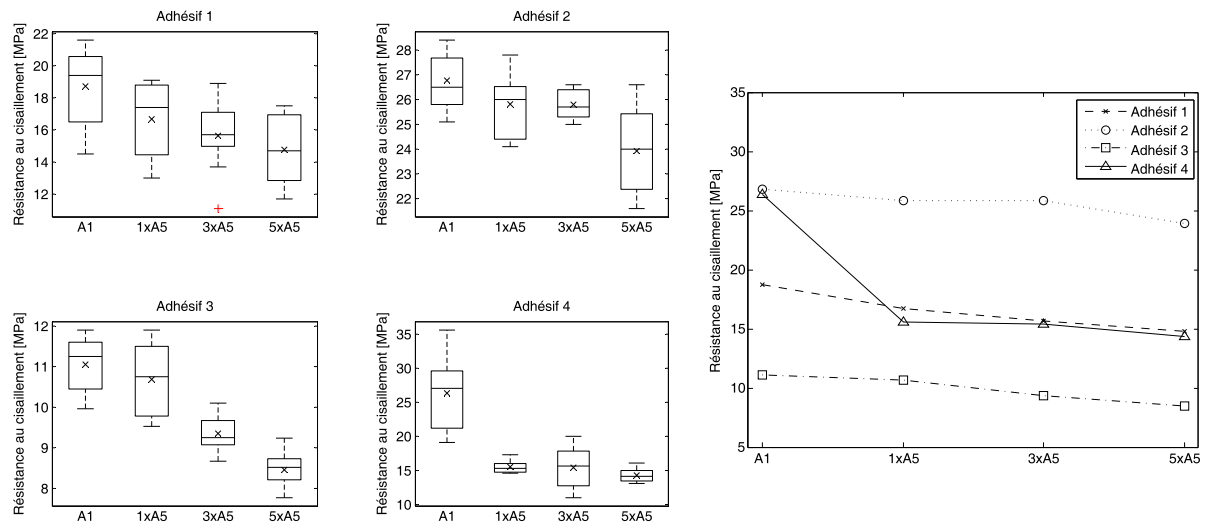
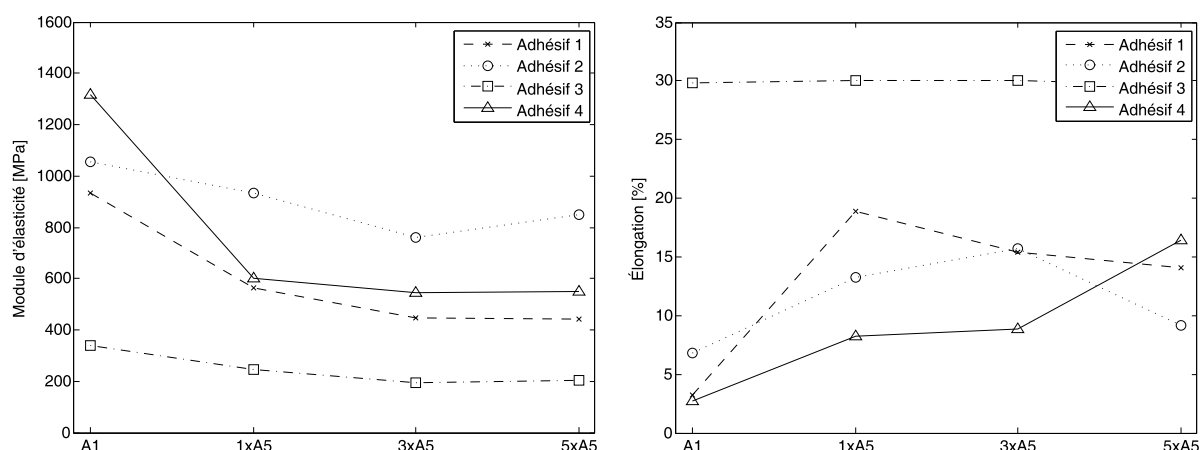


Figure 55: Influence du traitement A5 répété 1, 3 et 5 fois sur la résistance à la tension des films d'adhésifs.

La baisse de la résistance à la tension après un traitement n'est significative que pour l'adhésif 4. La détérioration est significative pour les adhésifs 1, 2 et 3 après 3 traitements. Toutefois, la baisse est plus importante dans le cas de l'adhésif 3 et dans une moindre mesure pour l'adhésif 1. La résistance à la tension de l'adhésif 4 demeure relativement constante entre 1 et 5 traitements. L'adhésif 2 subit une baisse significative de la résistance entre 3 et 5 traitements. Deux groupes se distinguent, les adhésifs 1 et 2 résistent relativement bien jusqu'à 3 traitements alors que les adhésifs 3 et 4 subissent plus rapidement une détérioration (ce phénomène est toutefois largement plus marqué dans le cas de l'adhésif 4). L'influence des traitements A5 sur le module d'élasticité et sur l'élongation est présentée dans la figure 56.



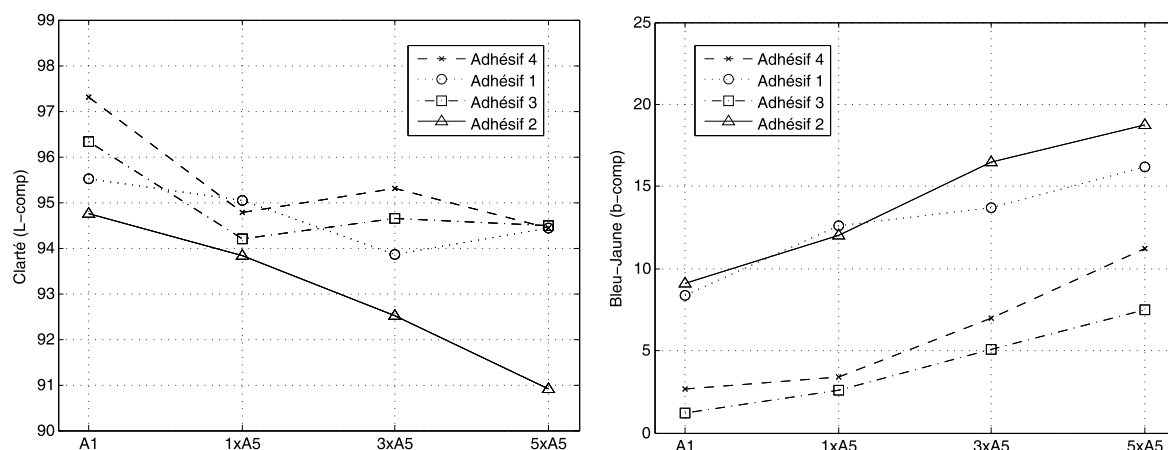
**Figure 56:** Influence du traitement A5 répété 1, 3 et 5 fois sur le module d'élasticité (à gauche) et sur l'élongation (à droite) des films d'adhésifs.

Une baisse du module d'élasticité avec l'augmentation du nombre de traitements est visible pour les quatre adhésifs. Cette baisse est plus importante pour les premiers traitements qu'après 3 et 5 traitements. L'élongation des films d'adhésif tend à augmenter avec le nombre de traitement effectués.

L'influence du traitement A5 entraîne donc une baisse de la résistance à la tension, une baisse du module d'élasticité et une augmentation de l'élongation. Des différences marquées sont constatées entre les différents adhésifs. Après 5 expositions, les valeurs des adhésifs se situent toujours entre 10 et 30 MPa. L'étude des modifications de la couleur des adhésifs montrent que les adhésifs subissent une modification de la couleur relativement semblable. La variation des composantes  $L^*$  et  $b^*$  est présentée dans la figure 57. L'évolution de la composante  $a^*$  n'est pas présentée ici car elle ne montre pas de tendance définie. La norme des vecteurs de modification est présentée dans le tableau 12. Une baisse de la composante  $L^*$  est constatée pour tous les adhésifs, l'adhésif 4 présente la baisse la plus importante. Une augmentation de la composante  $b^*$  est constatée chez tous les adhésifs, cette augmentation est très semblable chez les quatre adhésifs. Les normes des vecteurs sont relativement semblables, les adhésifs peuvent être classés dans l'ordre suivant en fonction du degré de modification de la norme : Ad. 2 > Ad. 4 > Ad. 1 > Ad. 3.

**Table 12:** Norme des vecteurs des composantes  $L^*a^*b^*$  entre les valeurs de référence et les différents traitements. Norme calculée à partir de l'équation 11

|      | Adhésif 1 | Adhésif 2 | Adhésif 3 | Adhésif 4 |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1xA5 | 4.29      | 3.01      | 2.59      | 2.77      |
| 3xA5 | 5.82      | 7.71      | 4.31      | 4.79      |
| 5xA5 | 7.91      | 10.34     | 6.53      | 9.07      |



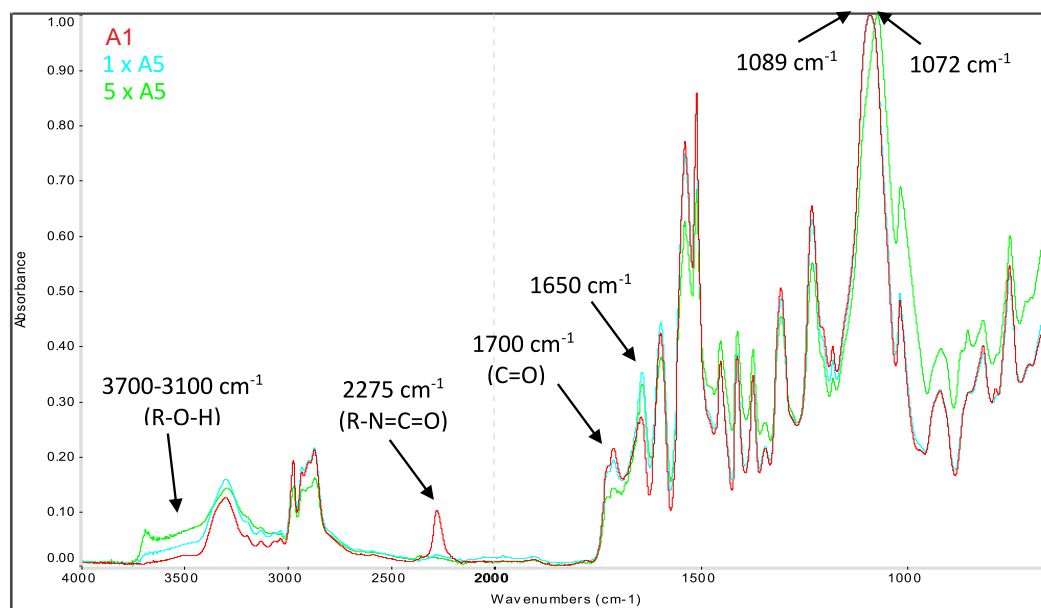
**Figure 57:** Modification de la couleur des films en fonction du nombre de traitement A5. Représentation des composants L\* (à gauche) et de b\* (à droite)

Il ne semble pas possible d'établir une corrélation entre la modification de la couleur et la baisse des propriétés mécaniques.

### 6.8.1 Modification chimique

L'analyse des films exposés aux traitements A5 par FTIR révèle les points suivants d'après Brülisauer [8]:

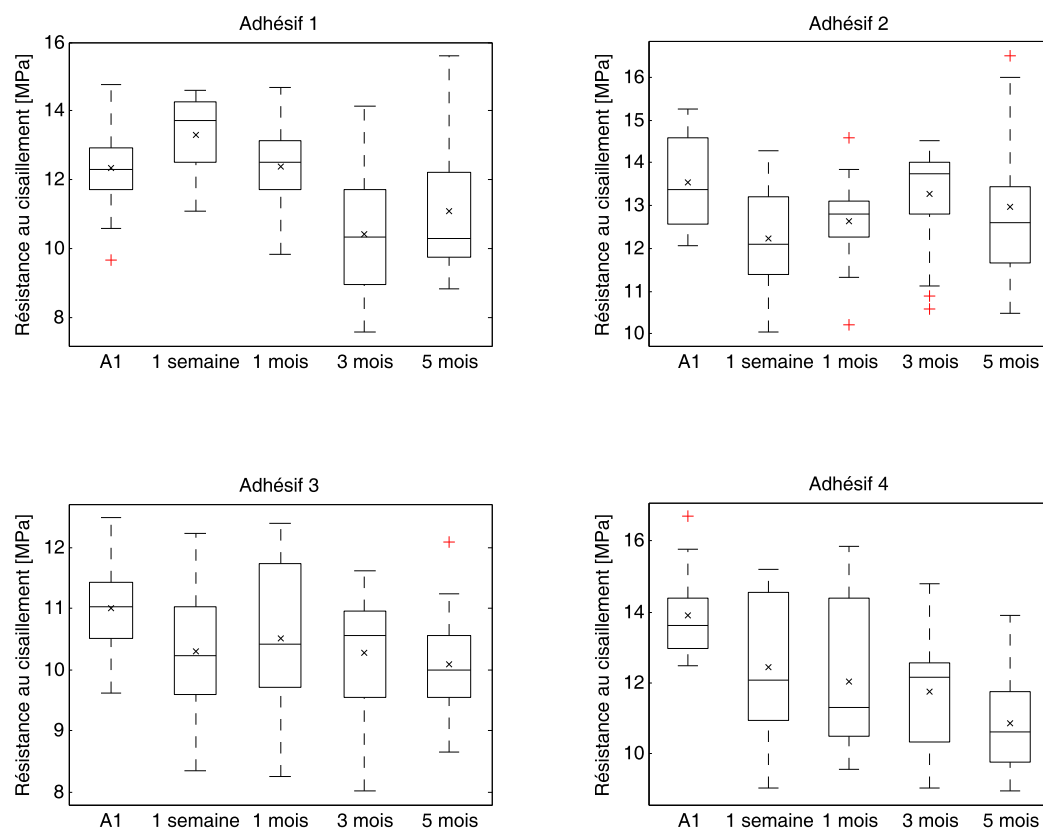
- Les groupes isocyanates disparaissent déjà après le premier traitement. Il est probable que lors de la cuisson à ébullition, ces groupes réagissent avec l'eau plutôt qu'avec les polyols disponibles. Une augmentation des groupes urée a été constatée.
- Une nette augmentation des groupes hydroxyles en surface de l'adhésif a été constatée. Ce phénomène indique clairement une dégradation par hydrolyse des adhésifs. Les mesures effectuées au centre des films de l'adhésif révèlent des réactions moindres.
- Les réactions visibles en surface de l'adhésif 2 sont présentées dans la figure 58. Les réactions suivantes peuvent être distinguées:
  - Large bande d'absorption à  $3700-3100\text{ cm}^{-1}$  : création de groupe hydroxyle R-O-H par hydrolyse
  - Baisse de l'intensité d'absorption à  $2275\text{ cm}^{-1}$  : réaction des groupes isocyanates R-N=C=O
  - Baisse de l'intensité d'absorption à  $1710\text{ cm}^{-1}$  : hydrolyse des groupes Uréthane
  - Augmentation de l'intensité d'absorption à  $1650\text{ cm}^{-1}$  : augmentation des groupes urée par la réaction complète des isocyanates avec l'eau
  - Déplacement et élargissement de la ligne d'absorption à  $1080\text{ cm}^{-1}$



**Figure 58:** Spectre FTIR de l'adhésif 3 après 2 traitements A5 en comparaison avec l'échantillon de référence. Mesure effectuée par Brülisauer [8]

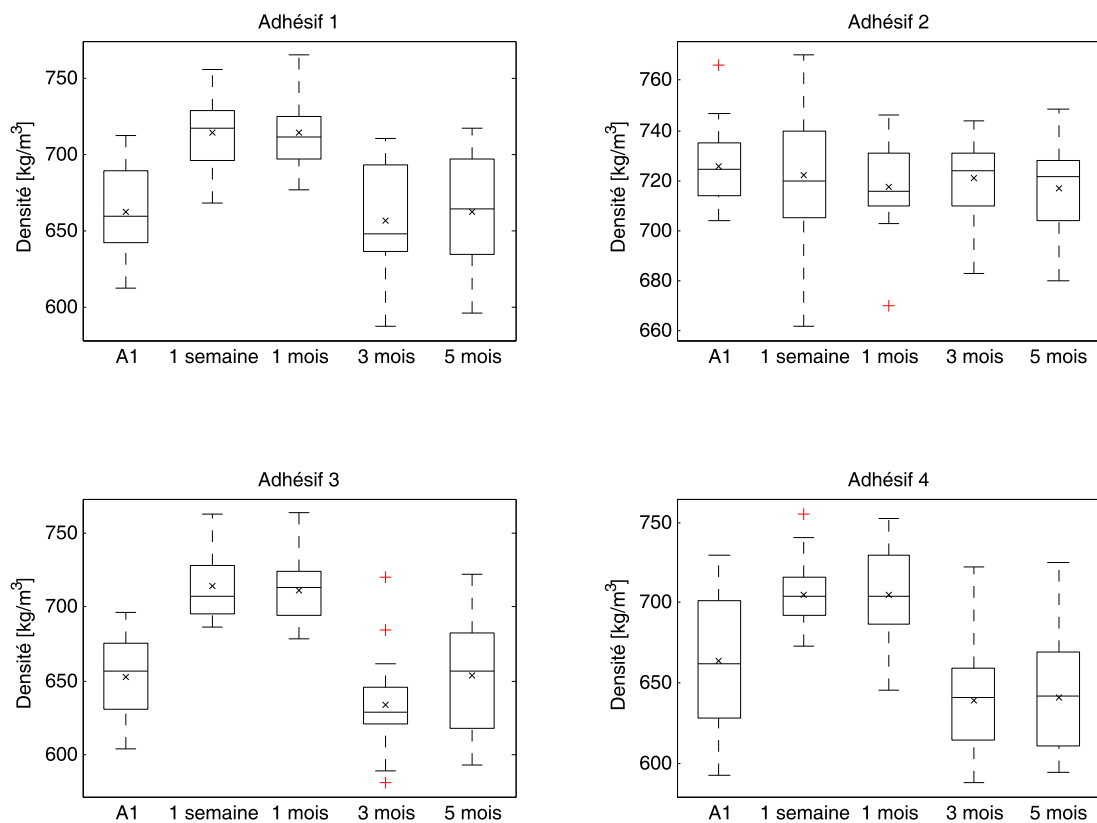
## 6.9 Influence de la température sur les propriétés mécaniques des échantillons A

L'effet de la température sur la résistance au cisaillement est présenté dans la figure 59. Les quatre adhésifs testés présentent une baisse de la résistance au cisaillement avec l'augmentation de la durée de l'exposition à 70°C. La plupart des séries suivent une loi normale. Toutefois, certaines séries s'écartent parfois de manière importante d'une distribution normale. Les séries qui ne suivent pas une répartition normale varient en fonction de l'adhésif et de la durée du traitement. Il est probable que ces différences soient dues au fait que les réactions de dégradation du bois et de l'adhésif ne se produisant pas de manière simultanée dans l'ensemble des échantillons de la série, générant de ce fait des différences importantes de RLC.



**Figure 59:** Résistance au cisaillement des échantillons A pour les adhésifs 1, 2, 3 et 4 après une exposition à une température de 70°C durant A1, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois.

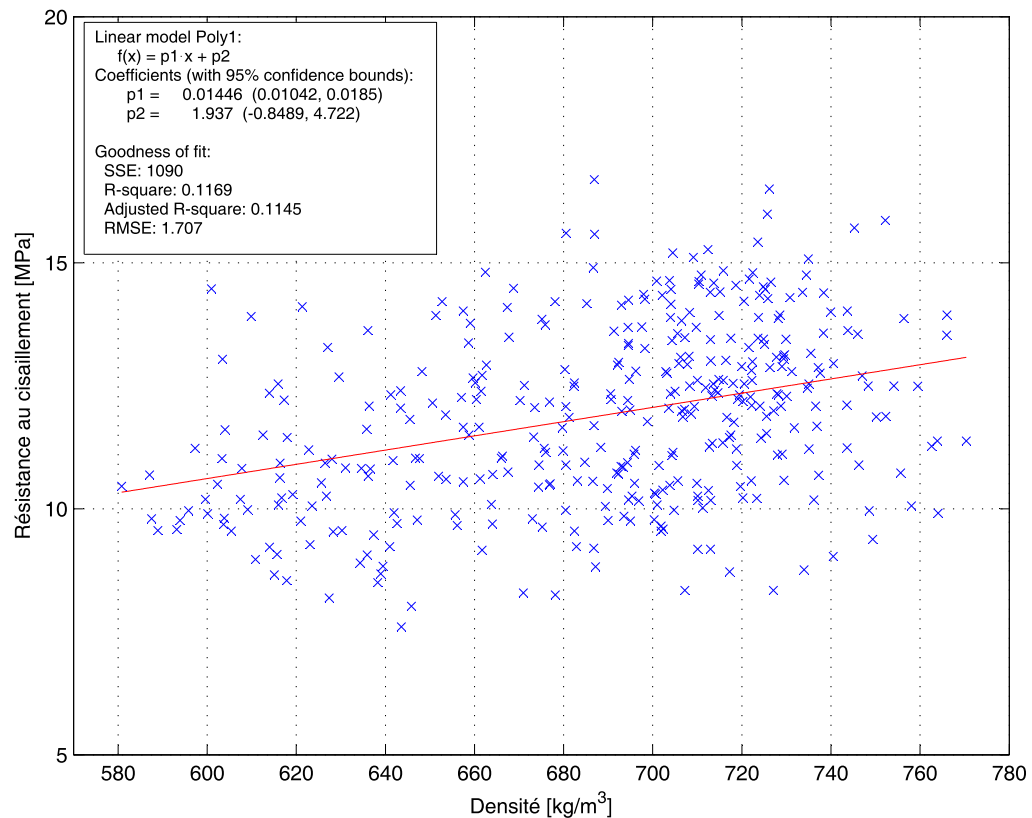
Des écarts de densité entre les séries de mesure sont constatés dans la figure 60. La densité du bois choisie varie chez les adhésifs 1, 3 et 4 de manière importante pour les expositions après 1 semaine et 1 mois. Ceci n'est pas dû au traitement, mais au fait que le bois choisi pour les durées d'exposition de 1 semaine et 1 mois ne provient pas de la même souche que pour les durées d'exposition de A1, 3 mois et 5 mois. La quantité de bois à disposition provenant d'une même souche n'était pas suffisante pour effectuer toutes les expériences.



**Figure 60:** Variation de la densité des échantillons lors d'une exposition à une température de 70°C durant A1, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois.

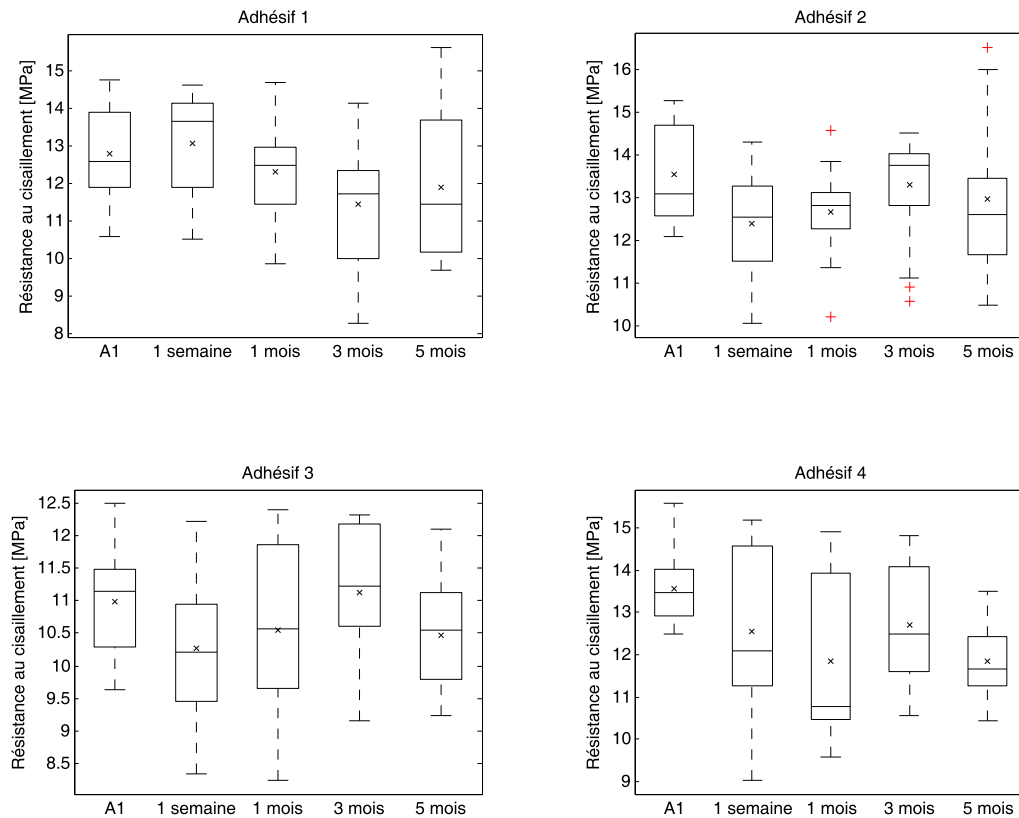
Afin de mettre en évidence quelles variations de la résistance au cisaillement sont dues aux variations de la densité, l'influence de densité a été réduite de deux manières différentes. Premièrement, la figure 62 présente les valeurs de résistance au cisaillement après avoir exclu tous les échantillons dont la densité n'était pas comprise entre  $700 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ .

La seconde approche consiste à compenser les différences de densité par une correction des valeurs de la résistance au cisaillement. La figure 61 met en évidence la relation entre la densité et la résistance au cisaillement. Il est à noter que ce graphique compile les données des adhésifs 1, 2, 3 et 4 et des expositions suivantes : A1, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois. L'équation de la courbe de tendance obtenue a été utilisée pour corriger les valeurs.



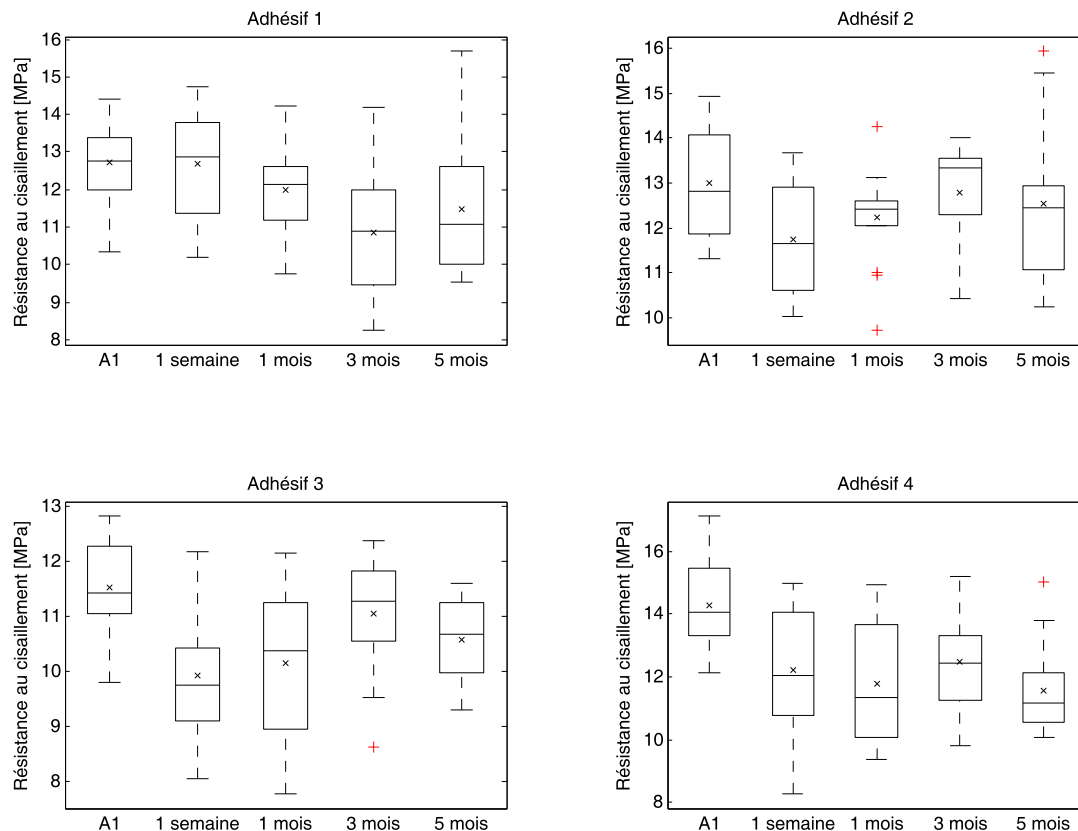
**Figure 61:** Corrélation entre la densité et la résistance au cisaillement des échantillons A après les expositions : A1, 1 semaine, 3 mois et 5 mois.

Le filtrage des valeurs implique une augmentation moyenne de la résistance au cisaillement. Toutefois, la baisse de la résistance au cisaillement avec une augmentation de l'exposition à 70 °C est toujours visible. De plus, le filtrage des données implique une baisse importante du nombre d'échantillons, augmentant de ce fait l'incertitude des données.



**Figure 62:** Valeurs filtrées - Résistance au cisaillement des échantillons A pour les adhésifs 1, 2, 3 et 4 après une exposition à une température de 70°C durant A1, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois.

Les différences entre les valeurs filtrées 62 et corrigées 63 ne sont pas très importantes. En effet, les importantes variations dans la résistance au cisaillement sont toujours visibles.



**Figure 63:** Valeurs corrigées - Résistance au cisaillement des échantillons A pour les adhésifs 1, 2, 3 et 4 après une exposition à une température de 70°C durant 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois.

Les changements apportés aux données à travers les corrections de la densité ne changent pas fondamentalement les données observées. La baisse de la résistance au cisaillement est toujours visible, mais les écarts importants visibles dans la figure 63 entre les séries de données indiquent que la densité n'est pas le seul paramètre qui influence la RLC. L'influence d'autres paramètres propres au bois, tel que l'angle de la fibre dans l'axe longitudinal, l'axe des cernes, etc. jouent ici aussi un rôle significatif. Les données non modifiées seront donc utilisées pour l'analyse ultérieure des résultats.

L'influence du chauffage à 70°C sur la PFB est présentée dans la figure 64. Le PFB tend à augmenter avec la durée de l'exposition à 70°C. Une nette augmentation du PFB est visible après 3 mois de chauffage.

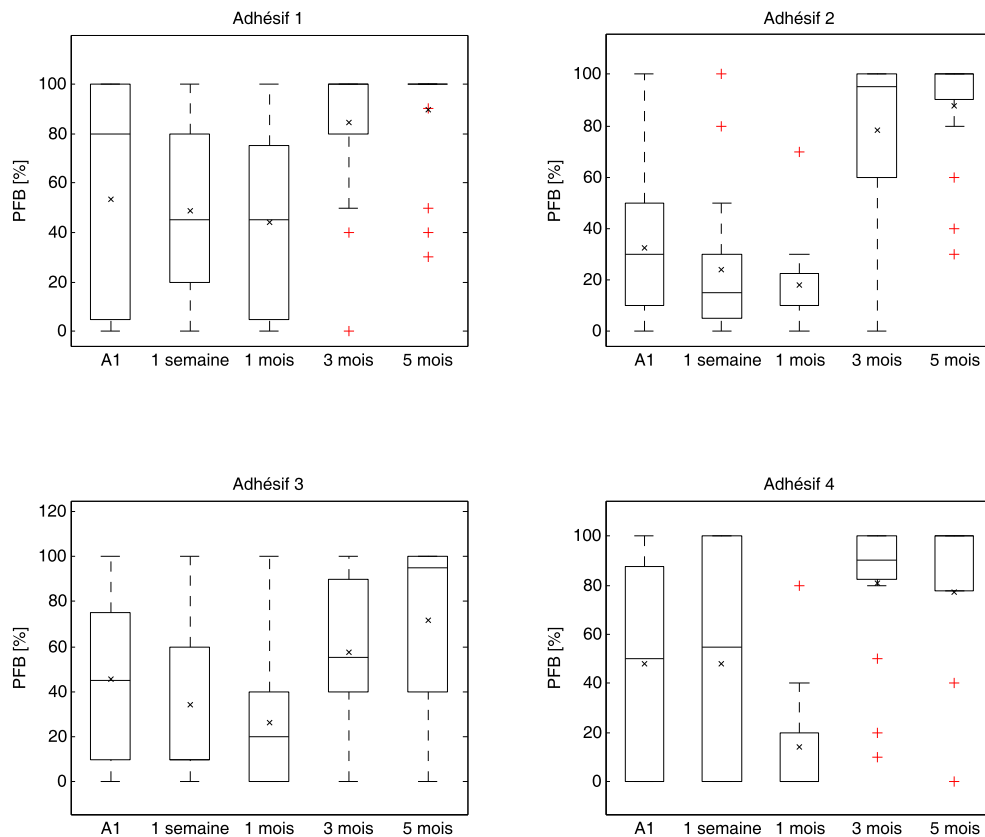


Figure 64: PFB en fonction de la durée de l'exposition à 70°C.

À partir des résultats, les constations suivantes peuvent être faites :

- L'exposition à des températures moyennement élevées durant 5 mois n'a qu'une influence faible sur la résistance au cisaillement des échantillons A.
- Une baisse de la résistance au cisaillement entre les valeurs de référence et après 5 mois d'exposition est constatée pour tous les adhésifs. Toutefois, des différences importantes entre les séries sont constatées.
- Entre les valeurs de référence et une exposition de 5 mois, les baisses de résistance au cisaillement suivantes sont constatées :
  - Adhésif 1 : 11 %
  - Adhésif 2 : 5 %
  - Adhésif 3 : 9 %
  - Adhésif 4 : 27 %
- Seul l'adhésif 1 présente une augmentation de la résistance au cisaillement après 1 semaine d'exposition. L'adhésif 2 présente une augmentation de la résistance entre 1 et 3 mois d'exposition. Les adhésifs 3 et 4 présentent une baisse relativement linéaire de la résistance au cisaillement (Ces observations ont été réalisées par rapport aux données de la résistance au cisaillement non modifiées).

## 6.10 Influence de la température sur les propriétés mécaniques des échantillons B

Une exposition à des températures moyennement élevées durant une longue durée a des effets différents sur les quatre adhésifs testés ici. Deux groupes peuvent être distingués, les adhésifs 1 et 2 présentent une augmentation de la résistance à la tension (35% et respectivement 20%) après 5 mois d'exposition alors que les adhésifs 3 et 4 présentent une baisse de respectivement 16% et 70%. Ces différences sont visibles dans la figure 65

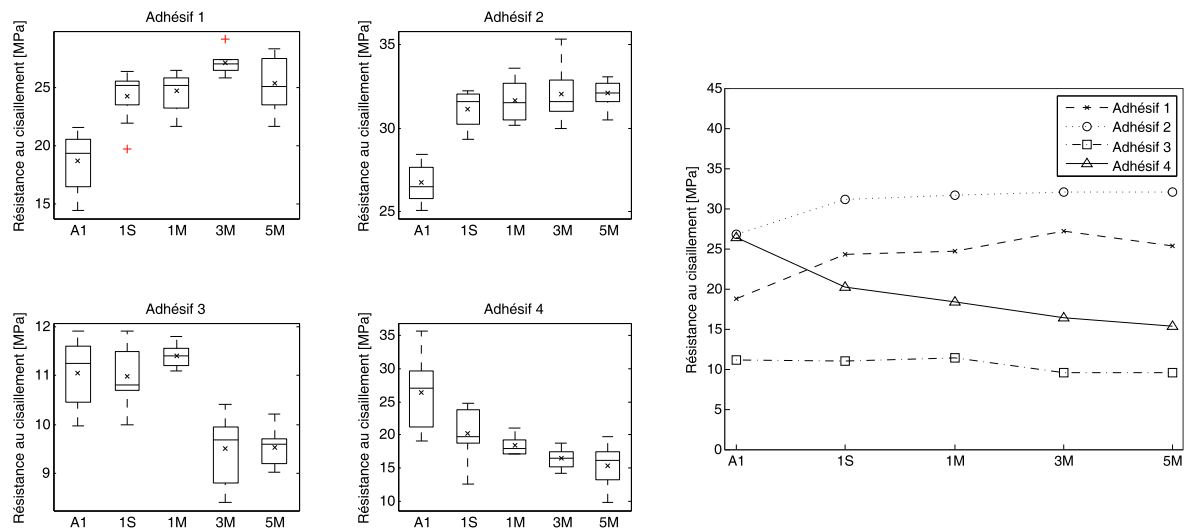
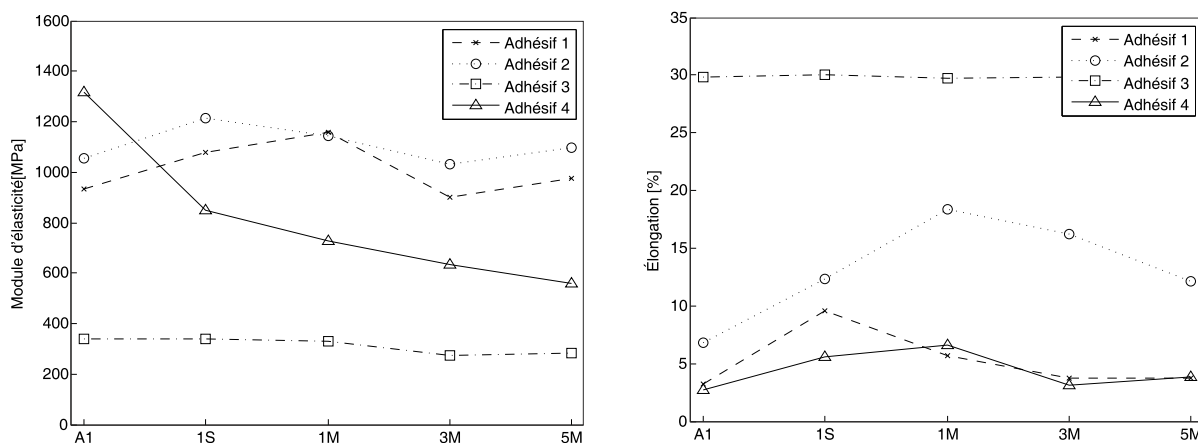


Figure 65: Influence d'une exposition de 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois sur la résistance à la tension des adhésifs.

L'augmentation de la résistance à la tension des adhésifs 1 et 2 se produit rapidement déjà après 1 semaine. Ensuite la résistance à la tension augmente faiblement ou reste stable. Après 1 mois d'exposition, la résistance de l'adhésif 3 demeure au même niveau que la valeur de référence. Ce n'est qu'après 3 mois qu'une chute importante est constatée. L'adhésif 4 présente une baisse régulière de la résistance à la tension. Les différences sont toutefois plus marquées entre les valeurs de référence et après 1 semaine d'exposition qu'entre 3 et 5 mois d'exposition.



**Figure 66:** Influence d'une exposition de 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois sur le module d'élasticité (à gauche) et sur l'élongation (à droite) des adhésifs.

L'évolution du module d'élasticité varie en fonction de l'adhésif. En effet, pour les adhésifs 1 et 2 les valeurs ont tendance à augmenter après 1 et 3 mois d'exposition puis à baisser jusqu'à 5 mois. Les valeurs après 5 mois d'exposition ne sont pas significativement différentes des valeurs de référence dans le cas des adhésifs 1 et 2. L'adhésif 3 présente des valeurs stables jusqu'à 1 mois. Ensuite, une baisse du module d'élasticité d'environ 16% est visible. Cette baisse est toutefois faible comparée à l'adhésif 4 qui subit une baisse linéaire d'environ 100%.

L'analyse de l'évolution des valeurs de l'élongation ne présente pas de tendance clairement établie. Une légère augmentation des valeurs après 5 mois de traitement est constatée.

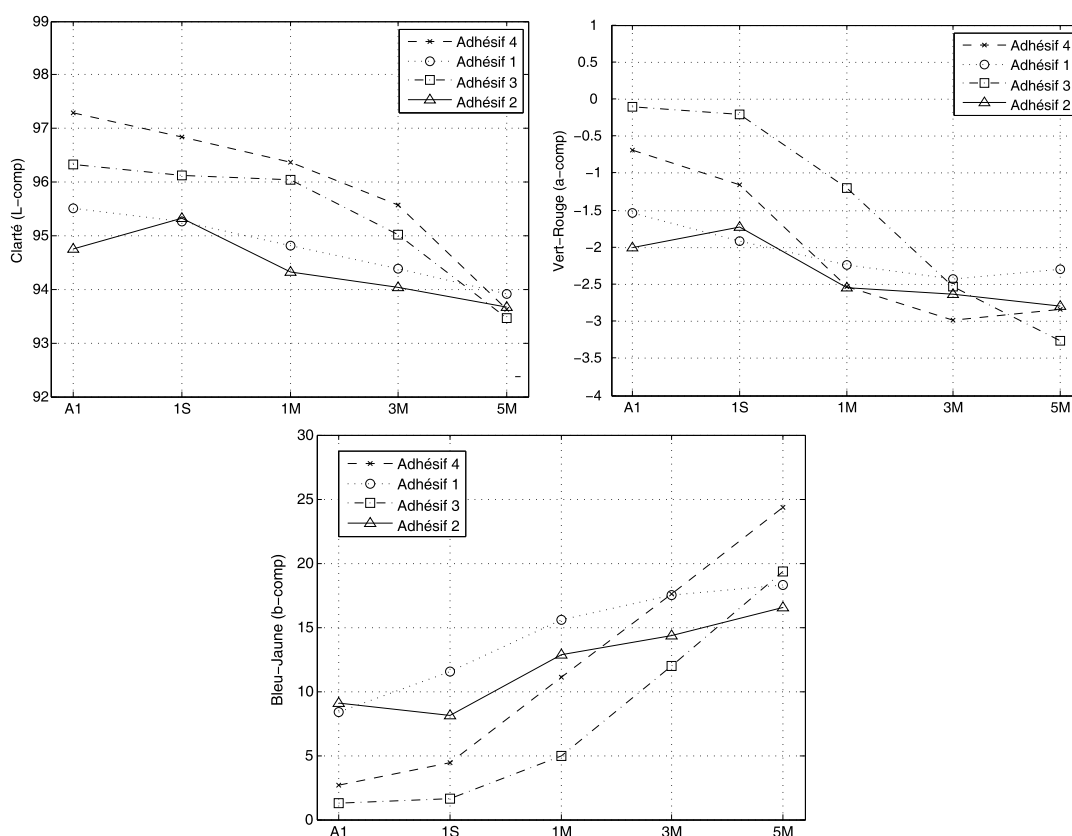
Une exposition à 70°C durant 5 mois influe de manière importante sur les propriétés mécaniques des films d'adhésifs. Toutefois, les différences de composition des adhésifs influent de manière importante sur la réaction à cette sollicitation. Malgré ces différences, la résistance à la tension se situe toujours entre 10 et 35 MPa.

La mesure de la modification de la coloration des échantillons en fonction de la durée de l'exposition est présentée dans la figure 67 et dans le tableau 13. Une légère baisse de la clarté et de la composante  $a^*$  est constatée. La composante  $b^*$  augmente de manière considérable pour tous les adhésifs. De manière simplifiée, la baisse de la clarté et de la composante  $a^*$  et l'augmentation de la composante  $b^*$  indiquent un jaunissement du film. Le troisième graphique de la figure 67 présente l'évolution de la composante  $b^*$  pour les différents adhésifs. La modification de la composante  $b^*$  en fonction de l'exposition diffère en fonction des adhésifs. En effet, les adhésifs 1 et 2 présentent une modification moindre que les adhésifs 3 et 4. De plus, les adhésifs 1 et 2 semblent atteindre un plateau après 5 mois, le changement de coloration se fait moins marqué. Ce phénomène n'est pas constaté pour les adhésifs 3 et 4.

**Table 13:** Norme des vecteurs des composants  $L^*a^*b^*$  entre les valeurs de référence et les différents traitements. Norme calculée à partir de l'équation 11

|    | Adhésif 1 | Adhésif 2 | Adhésif 3 | Adhésif 4 |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1S | 3.17      | 1.23      | 0.43      | 1.89      |
| 1M | 7.25      | 3.82      | 3.86      | 8.65      |
| 3M | 9.20      | 5.31      | 11.12     | 15.15     |
| 5M | 10.02     | 7.57      | 18.59     | 22.11     |

Une corrélation entre la modification de la couleur et la dégradation des propriétés mécaniques des adhésifs est probable. La norme des adhésifs 3 et 4 est environ deux fois plus importante que pour les adhésifs 1 et 2. La dégradation de la résistance au cisaillement est aussi plus importante pour les adhésifs 3 et 4 que pour les adhésifs 1 et 2.

**Figure 67:** Modification de la couleur des films d'adhésif en fonction de la durée de l'exposition. Le premier graphique présente l'évolution de la composante  $L^*$ , le deuxième celui de la composante  $a^*$  et le troisième la composante  $b^*$ .

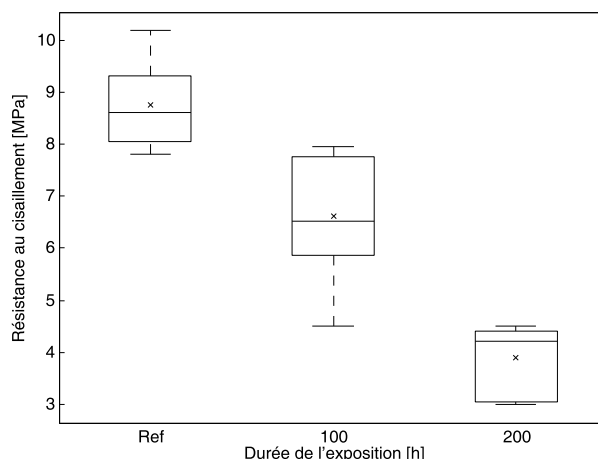
### 6.10.1 Modification chimique

L'analyse par FTIR des modifications chimiques des films exposés à la température indique les modifications suivantes :

- Les groupes isocyanates réagissent avec les polyols restants, une polymérisation complète de l'adhésif est atteinte. Une augmentation des groupes carbonyles est visible pour certains adhésifs (adhésif 3).
- Un phénomène oxydatif ne peut pas être confirmé.

### 6.11 Effet des UV sur la résistance au cisaillement des échantillons A-P

La résistance au cisaillement des échantillons bois-Plexiglas est présentée dans la figure 68.



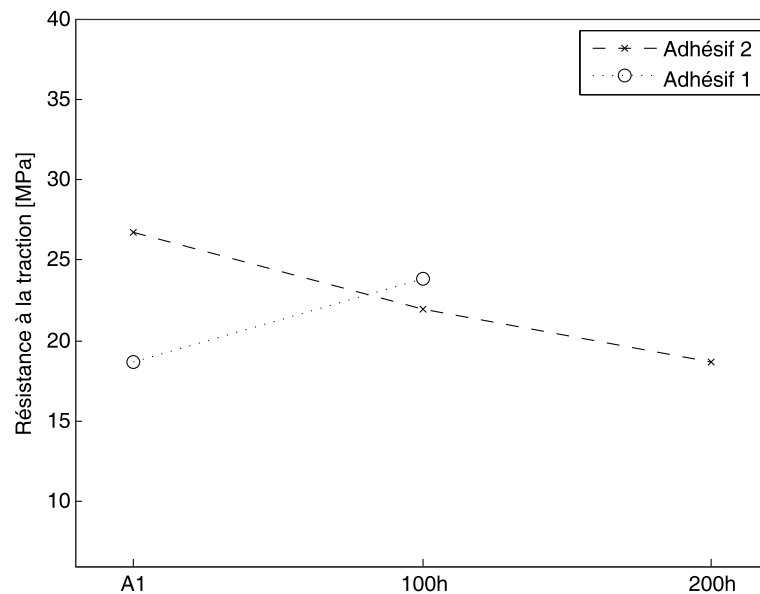
**Figure 68:** Modification de la résistance au cisaillement des échantillons A-P après une exposition de 100-200 heures à un rayonnement UV

Une baisse importante de la RLC d'environ 100% est visible. Cette baisse semble linéaire entre les valeurs de référence, après 100 heures et 200 heures d'exposition. La méthode choisie semble donc adaptée pour étudier la dégradation d'un joint de collage suite à une exposition aux UV. Toutefois, la valeur de référence présentée ici est probablement sous-estimée par rapport à la valeur réelle. En effet, le type de rupture des échantillons de référence était majoritairement une rupture de la section centrale en plexiglas. Seul 1 échantillon sur 5 a subi une rupture du joint de collage (échantillon 2). Ce fait est étonnant car la charge appliquée ne représentait qu'environ 50 % de la résistance maximale en traction de Plexiglas. Il est probable que la différence importante entre la ductilité du PMMA et du joint de collage soit la cause de la rupture de la section de PMMA. En effet, la déformation importante du joint de collage entraîne un stress important sur les faces du Plexiglas. Cet effort en flexion combiné à l'effort en traction a probablement entraîné la rupture précoce de l'échantillon. Une nouvelle série d'échantillons avec une section centrale plus importante devrait être envisagée pour obtenir des valeurs plus précises. Tous les échantillons exposés aux UV ont présenté une rupture au niveau joint de collage.

### 6.12 Résistance à l'exposition aux UV des échantillons B

Les films d'adhésifs ont été exposés aux UV durant 100 h, 200 h et 400 h. Le rayonnement UV a rendu les films très cassants ne permettant pas de réaliser toutes les mesures prévues. Pour les adhésifs 3 & 4, aucune valeur RT n'a pu être déterminée après 100 heures d'exposition. La RT de l'adhésif 1 a pu être testée après 100 heures (5 échantillons) et l'adhésif 2 après 200 heures d'exposition. La résistance à la

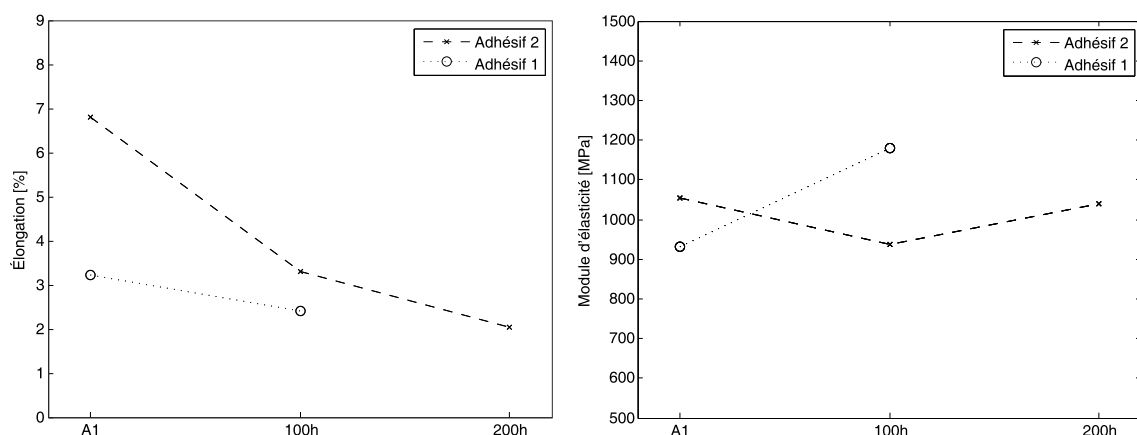
traction des échantillons B pour les adhésifs 1 & 2 après une exposition de 100 h et 200 h est présentée dans la figure 69.



**Figure 69:** Résistance à la traction des échantillons B après 100 heures et 200 heures d'exposition aux UV.

Une baisse importante de la résistance à la traction pour l'adhésif 2 est visible. À l'inverse, l'adhésif 1 présente une augmentation de la RT. Cette hausse de la résistance à la traction s'accompagne d'une augmentation du module d'élasticité et d'une baisse importante de l'élongation. Une augmentation du module d'élasticité est aussi visible chez l'adhésif 2 après 200 heures d'exposition. Il semble que tous les adhésifs subissent une perte importante de la ductilité lors d'une exposition aux UV. Toutefois, la durée nécessaire de l'exposition varie fortement en fonction de l'adhésif. En effet, après 100 heures d'exposition, 10 % des films de l'adhésif 3 & 4 étaient encore intacts, alors que 50 % des films de l'adhésif 1 et 100% de l'adhésif 2 étaient en assez bon état pour être testé.

La figure 70 présente l'évolution du module d'élasticité et de l'élongation après 100 heures et 200 heures d'exposition.



**Figure 70:** Module d'élasticité et élongation des échantillons B après 100 heures et 200 heures d'exposition aux UV.

Il semble que les réactions initiées par une exposition aux UV se poursuivent après l'arrêt de l'exposition. En effet, le nombre d'échantillons intacts après une même exposition baisse avec le temps. Malheureusement, ce phénomène n'a pas pu être quantifié de manière plus précise à cause du petit nombre d'échantillon utilisable.

La figure 71 présente l'évolution de la couleur des échantillons lors de l'exposition au rayonnement UV. Seule la modification des composantes  $b^*$  et  $L^*$  est présentée. En effet, la modification de la composante  $a^*$  ne présente pas de tendance établie. Le vecteur de la modification des composants  $L^*a^*b^*$  est présenté dans le tableau 14

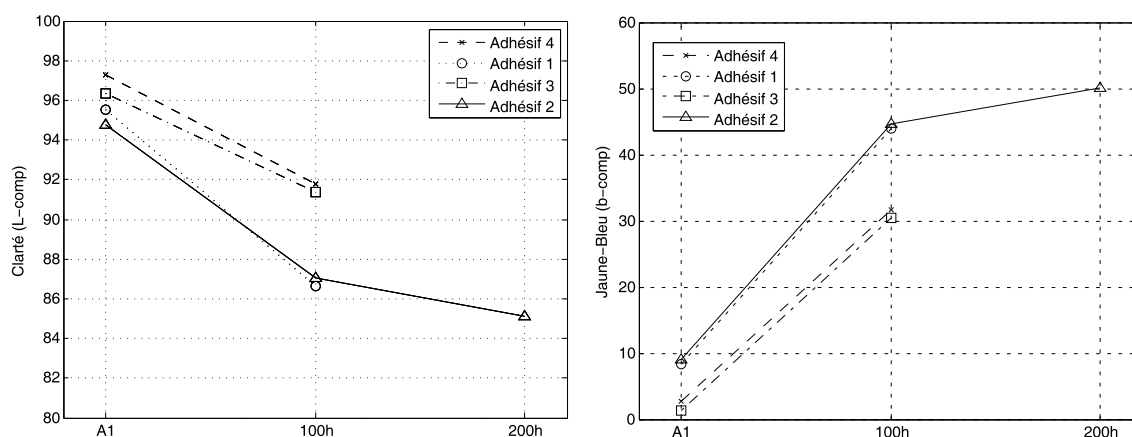


Figure 71: Modification de la couleur des échantillons B lors d'une exposition au rayonnement UV.

Les quatre adhésifs réagissent de manière semblable à l'exposition aux UV. La composante  $b^*$  augmente et la composante  $L^*$  baisse, ce qui signifie de manière simplifiée un décalage vers le brun/jaune de la couleur des films. La norme des adhésifs 1 & 2 est plus grande que celles des adhésifs 3 & 4, ce qui semble indiquer que les dégradations sont plus prononcées pour les adhésifs 1 & 2 que pour les adhésifs 3 & 4. Or, les propriétés mécaniques des adhésifs 1 & 2 présentent une meilleure résistance après le traitement.

Table 14: Norme des vecteurs des composants  $L^*a^*b^*$  entre les valeurs de référence et les différents traitements. Norme calculée à partir de l'équation 11

|        | Adhésif 1 | Adhésif 2 | Adhésif 3 | Adhésif 4 |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| UV-100 | 36.65     | 36.30     | 29.82     | 29.55     |
| UV-200 | -         | 46.26     | -         | -         |

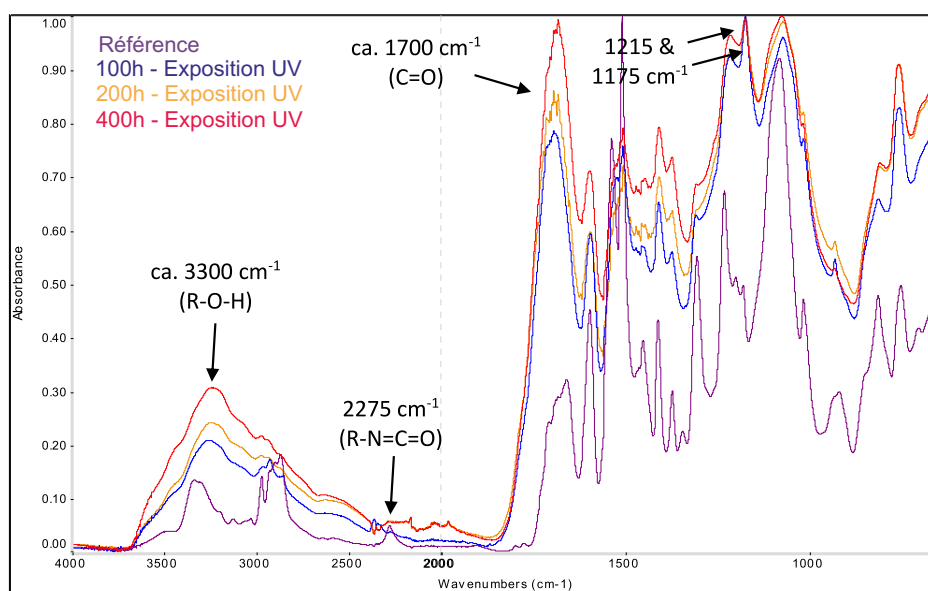
La modification de la couleur est similaire à celle observée en 13 lors de l'exposition des films à une température de 70 °C. La réaction aux UV est plus rapide, la même modification de la couleur après 5 mois d'exposition à une température de 70°C est atteinte après environ 50 heures d'exposition aux UV.

### 6.12.1 Modification chimique

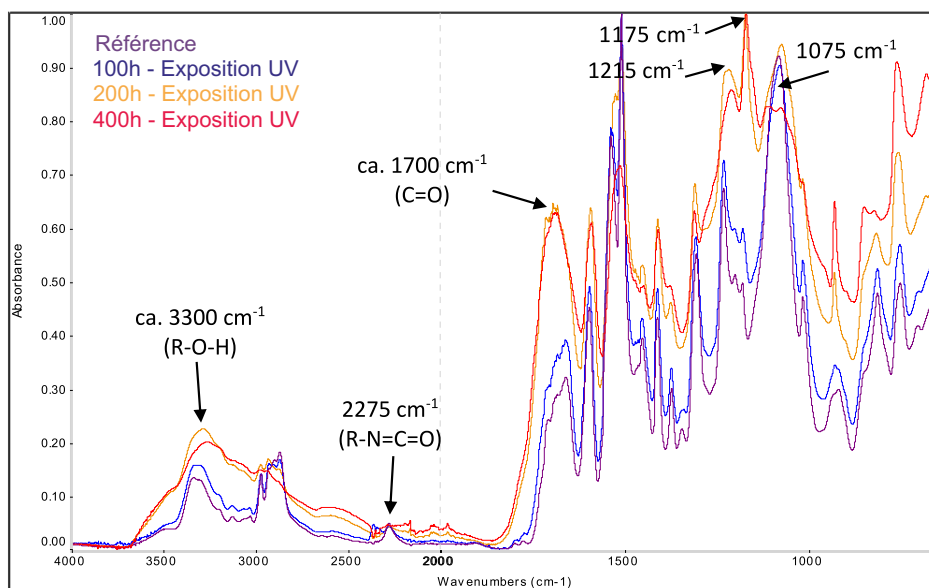
L'analyse par FTIR des modifications chimiques des films de l'adhésif 2 exposés aux UV durant 100h à 400 heures révèle les points suivants d'après Brülisauer [8]:

- Dégradation par photo-oxydation des films clairement visible:
  - Augmentation des groupes carbonyles ( $\text{C=O}$ , env.  $1700\text{ cm}^{-1}$ )
  - Augmentation des groupes hydroxyles ( $\text{O-H}$  des acides carboniques et des alcools)
  - Augmentation des groupes amines ( $\text{N-H}$  à env.  $3300\text{ cm}^{-1}$ )
- Ces réactions témoignent de la réaction par photo-oxydation des polyuréthanes.
- L'analyse de la face opposée à l'exposition par UV indique aussi une dégradation photo-oxydative. Cette dégradation est à peine visible après 100 heures d'exposition mais devient évidente après 200 heures.

Les dégradations décrites sont présentées dans les figures 72 et 73.



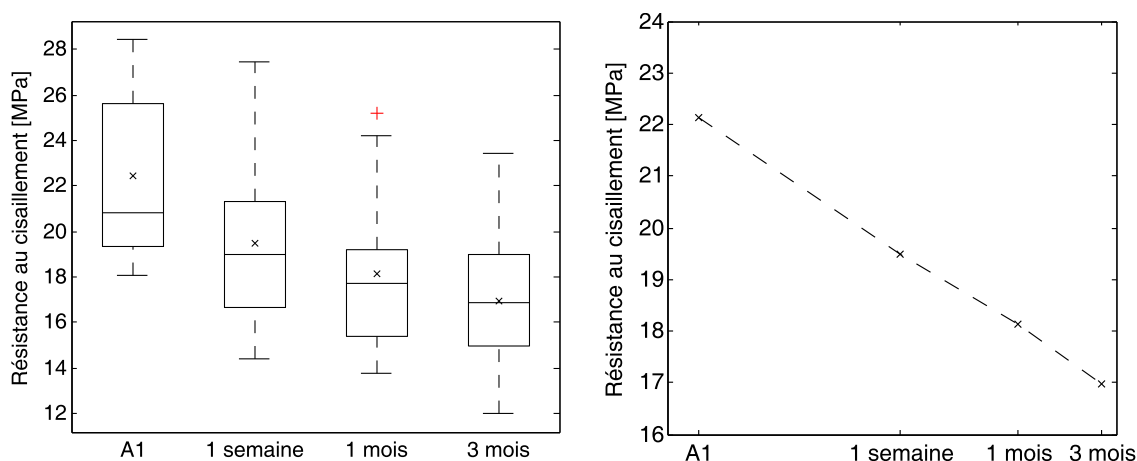
**Figure 72:** Spectre FTIR des échantillons B de l'adhésif 2 après 100h, 200h, 400h d'exposition aux UV. Face supérieure directement exposée aux UV. Mesure effectuée par Brülisauer [8]



**Figure 73:** Spectre FTIR des échantillons B de l'adhésif 2 après 100h, 200h, 400h d'exposition aux UV. Face inférieure, non exposée directement aux UV. Mesure effectuée par Brülisauer [8]

### 6.13 Influence de la température sur la RLC des échantillons VH

La figure 74 présente la modification de la résistance au cisaillement des échantillons VH après 1 exposition de 1 semaine, 1 mois et 3 mois à 70°C. Une baisse régulière de la résistance au cisaillement est visible. La dégradation semble être linéaire si l'échelle du temps est présentée sous échelle logarithmique.



**Figure 74:** Modification de la résistance au cisaillement après une exposition à 70°C jusqu'à 3 mois. Baisse de la résistance au cisaillement avec échelle temporelle en échelle logarithmique.

Une exposition de 3 mois entraîne une baisse de la résistance au cisaillement d'environ 30 %. Aucune baisse sensible de la densité n'a été constatée.

Le tableau 15 présente le PHB des séries de référence après 1 semaine, 1 mois et 3 mois d'exposition. Le PHB est relativement proche pour les quatre séries mesurées, seule la série après 1 mois d'exposition présente une valeur de PHB significativement plus basse. Toutefois, l'influence de cette différence sur la

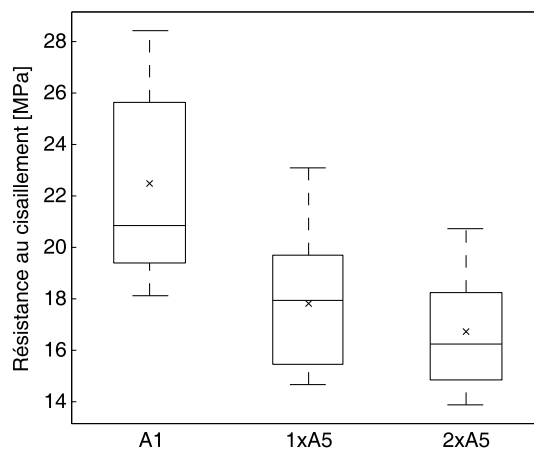
RLC mesurée est minimale.

**Table 15:** PHB mesuré lors de la détermination de la RLC des séries de référence, après 1 semaine, 1 mois et 3 mois de traitement thermique à 70°C

| Traitement | Moyenne [%] | SD [%] | COV [-] |
|------------|-------------|--------|---------|
| A1         | 13.38       | 0.80   | 6.      |
| 1S         | 13.23       | 0.47   | 3.53    |
| 1M         | 11.64       | 0.75   | 6.43    |
| 3M         | 13.         | 0.7    | 5.31    |

## 6.14 Influence du traitement A5 sur la RLC des échantillons VH

La modification de la résistance au cisaillement après un et deux traitements A5 est présentée dans la figure 75. Toutes les séries de données suivent une loi normale. Aucune baisse sensible de la densité n'a été observée.



**Figure 75:** Modification de la résistance au cisaillement après un et deux traitements A5

Après deux traitements, une baisse de la RLC d'environ 30 % est constatée. Le premier traitement a une plus grande influence sur la résistance au cisaillement que le second traitement. L'effet d'un troisième traitement A5 sur les propriétés mécaniques des échantillons VH n'a pas pu être testé à cause des déformations importantes subies par les échantillons.

Le tableau 16 présente l'humidité mesurée lors de la détermination de la RLC après les traitements A1, 1xA5 et 2xA5.

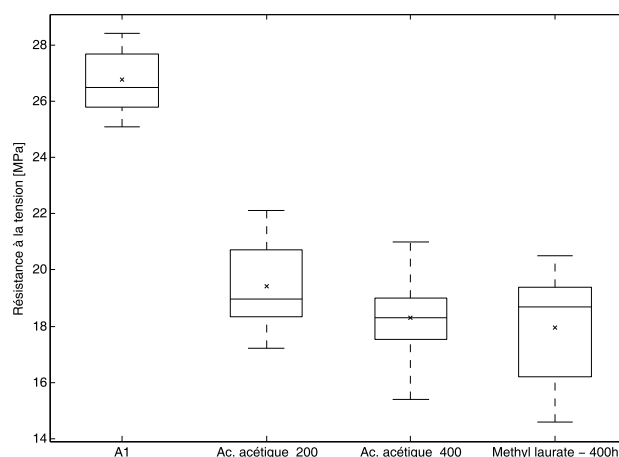
**Table 16:** PHB mesuré lors de la détermination de la RLC des séries de référence, après 1 et 2 traitements A5

| Traitement | Moyenne [%] | SD [%] | COV [-] |
|------------|-------------|--------|---------|
| A1         | 13.38       | 0.80   | 6.      |
| 1xA5       | 15.04       | 0.47   | 3.13    |
| 2xA5       | 14.07       | 0.64   | 4.52    |

La série 1xA5 se distingue par une valeur de PHB plus élevée d'environ 1% par rapport aux séries A1 et 2xA5. Ces différences de PHB sont en partie dues au traitement et aux variations de la salle de conditionnement, voir section 7.1 pour plus de détails.

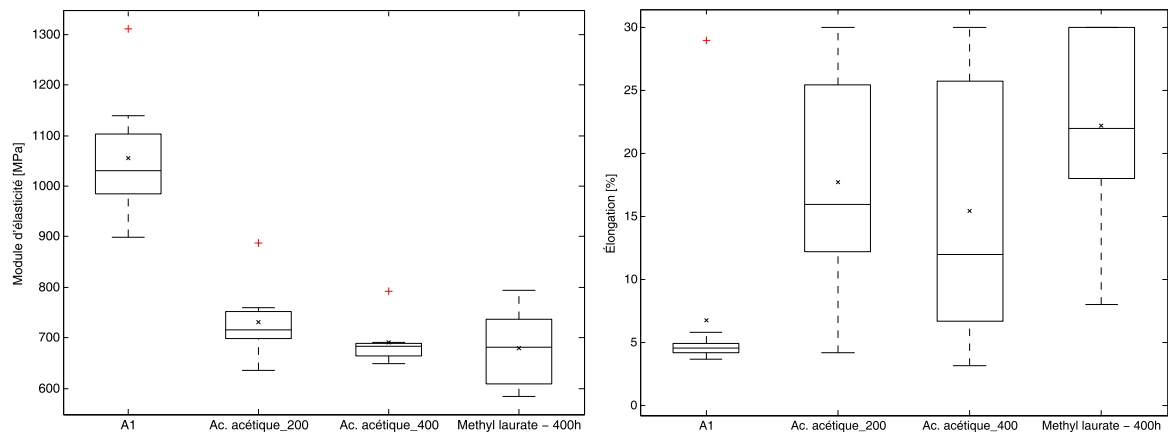
## 6.15 Influence des extractibles

Les extractibles testés ont une influence significative sur la RT des échantillons B. L'effet de l'acide acétique sur la résistance est présenté dans la figure 76. Une baisse d'environ 30% de la RT est visible après un traitement dans l'acide acétique de 100 heures. Aucune différence significative n'existe entre une exposition de 200 heures et de 400 heures dans l'acide acétique. Un traitement de 400 heures dans le méthyle laurate provoque une baisse de 30% de la RT. Il n'existe pas de différence significative entre une exposition de 400 h dans l'acide acétique ou dans le méthyle laurate.

**Figure 76:** Modification de la RT des échantillons B après traitement à l'acide acétique et au méthyle laurate

Le module d'élasticité des échantillons B subit une baisse d'environ 40% après un traitement de 200 heures dans l'acide acétique. Aucune différence significative du module d'élasticité n'est observable entre un traitement de 200 heures et de 400 heures dans l'acide acétique. Un traitement de 400 heures dans le méthyle laurate provoque aussi une baisse d'environ 40 % du module d'élasticité.

L'élongation des échantillons B présentée dans la figure 77 augmente lors d'un traitement de 200 h - 400 h dans l'acide acétique et de 400 h dans le méthyle laurate. Aucune différence significative d'élongation n'est observable entre un traitement de 400 heures dans l'acide acétique et de 400 h dans le méthyle laurate.



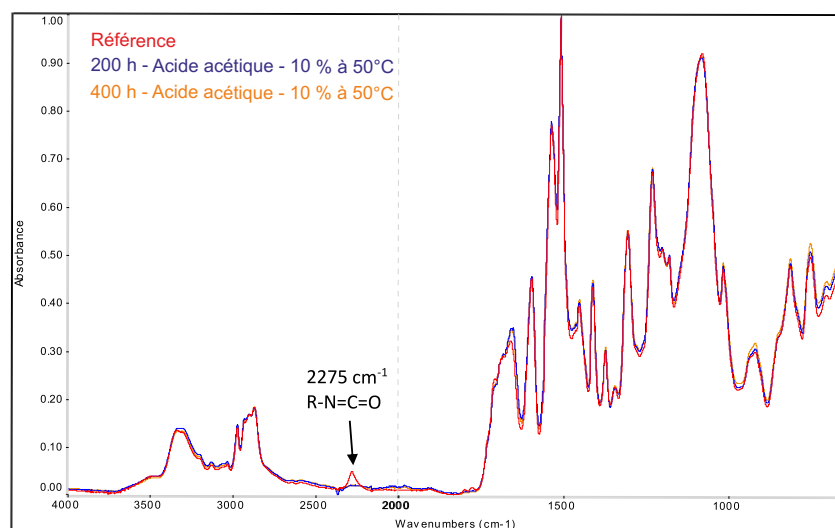
**Figure 77:** Modification du module d'élasticité et de l'élongation des échantillons B après traitement à l'acide acétique et au méthyle laurate

Le traitement au phénol dissout complètement les films d'adhésif après 400 heures de traitement. De ce fait aucune mesure précise n'a pu être réalisée.

### 6.15.1 Modifications chimiques

L'analyse par FTIR des modifications chimiques des films d'adhésif révèlent les points suivants d'après Brülisauer [8] :

- Influence de l'acide acétique concentré à 10% à 50°C
  - Disparition du groupe isocyanates à  $2275\text{ cm}^{-1}$
  - Aucune modification visible entre les échantillons de référence et les échantillons traités
  - Les différents spectres sont visibles dans la figure 78
- Influence du méthyllaurat à 50°C
  - Disparition du groupe isocyanates à  $2275\text{ cm}^{-1}$
  - Aucune modification visible entre les échantillons de référence et les échantillons traités
- Les films traités avec le phénol ont été complètement dissous, aucune analyse n'a donc été effectuée.



**Figure 78:** Modification par rapport aux échantillons de référence des spectres FTIR des films de l'adhésif 2 traités avec une concentration à 10% d'acide acétique durant 200h et 400h. Mesure effectuée par Brülisauer [8]

## 6.16 Observation de construction

Les conclusions rapportées par Fischer et al. [19] sont données ici :

- Après 5 à 10 ans d'exposition, les ponts observés sont en bon état général
- Le respect d'une humidité du bois basse est essentiel afin de limiter le développement de micro-organismes.
- Aucune délamination du joint de collage n'est visible, quelques fentes en superficie du bois sont visibles pour les éléments exposés aux intempéries
- La résistance résiduelle au cisaillement des échantillons 1C-PUR prélevés est inférieure à celle des échantillons PF (Résine phénolique). Le PFB des 1C-PUR est plus élevé que pour les PF. Toutefois, étant donné que l'essence utilisée pour l'un des deux ponts collés avec de l'1C-PUR était du mélèze, ces résultats sont relativement bons en connaissance des problèmes de collage des 1C-PUR avec cette essence.

Les objets observés dans le cadre de ce travail présentent un bon état général après une exposition d'environ 20 ans aux intempéries. Aucune délamination n'a été observée, seules des fentes dans le bois, à proximité du joint de collage sont visibles sur les éléments exposés aux intempéries. Les retours des clients de l'entreprise Schilliger indiquent qu'à l'échelle actuelle, aucun problème de délamination n'est apparu. Les cas connus de délamination sont généralement dus au collage d'essence problématique comme le frêne et le mélèze (d'après Künniger et al. [30]).

Il apparaît qu'ici aussi l'humidité du bois est le facteur déterminant pour la longévité de la construction.

## 7 Discussion

L'influence de chaque traitement sur les propriétés mécaniques des échantillons A, B et VH a été comparée. Un graphique présentant le pourcentage de baisse en fonction des échantillons considérés est présenté pour chaque paramètre d'influence. Les propriétés mécaniques considérées sont la baisse de la RLC pour les échantillons A et VH, et la baisse de la RT pour les échantillons B.

### 7.1 Influence de la température

L'évolution des propriétés mécaniques des échantillons A dépendent des propriétés mécaniques de l'adhésif et du bois. En fonction du type de 1C-PUR, l'effet de la température peut agir de manière semblable (pour les adhésifs 3 & 4 baisse des propriétés mécaniques) ou de manière opposée (pour les adhésifs 1 & 2, une augmentation de la RT et une baisse de la RLC). L'influence de ces différents processus est bien observable dans le cas de l'adhésif 2, où une baisse de la RLC après 1 semaine d'exposition est suivie par une augmentation jusqu'à 3 mois. Dans le cas de l'adhésif 1, une augmentation de la RLC est visible après une semaine, suivie d'une baisse régulière jusqu'à 5 mois. Il semble que les processus de dégradation du bois et des adhésifs suivent des cinétiques différentes. Il est toutefois difficile de quantifier le comportement de l'interface comme une superposition des réactions des couches 4 & 5 et 1. En effet, la simulation de la couche 1 créée à partir des échantillons B n'est pas exactement similaire à la couche 1 présente dans un joint de collage. La pression appliquée lors de la réticulation du film est par exemple importante lors du collage d'éléments en bois et complètement absente dans la production des échantillons B. La différence entre le modèle et la réalité ne peut pas pour l'instant être quantifiée de manière plus précise et devrait faire l'objet de recherches futures.

L'augmentation de la RT de films d'adhésif lors d'une exposition à des températures de 70°C a déjà été observé par Clauss [12] et Kläuser [28]. Kläuser et al. [28] ont testé l'influence de la composition des 1C-PUR sur la RLC d'échantillon de bois collé. L'analyse des résultats indique que les adhésifs contenant un -NCO élevé, un taux d'uréthane ou d'urée élevé présentaient une augmentation importante de la RLC jusqu'à env. 70°C après 2h et 4h d'exposition. Il est probable que tous les adhésifs testés ici subissent une post-polymérisation de l'excédent d'isocyanate. Toutefois, dans le cas des adhésifs 3 et 4, l'amélioration des propriétés mécaniques résultant de cette réaction serait annulée par la dégradation thermique de l'adhésif, générant à long terme une baisse des propriétés mécaniques. Les différences de résistance thermique entre les adhésifs peuvent être dues à l'utilisation d'additifs améliorant la résistance thermique tel que décrit par Clauss [12]. L'analyse des effets des composants des adhésifs lors d'une exposition de longue durée à des températures moyennes reste très hypothétique sans connaissance de la composition exacte des adhésifs 1C-PUR utilisés. L'utilisation de prépolymères pour la production d'échantillon B permettrait de vérifier si les conclusions avancées par Kläuser et al. [28] se vérifient lors d'une exposition de longue durée.

**Extrapolation** Le tableau 17 présente les différents coefficients des courbes de tendance calculés à partir des données des échantillons VH, A et B. Les données des échantillons VH et A peuvent être représentées de manière satisfaisante ( $R^2 \geq 0.95$ ) par une fonction puissance de la forme  $f(x) = a \cdot x^b$ , les données des échantillons B avec un  $R^2$  de seulement 0.073 ne sont pas décrites de manière satisfaisante par cette fonction.

## 7.1 Influence de la température

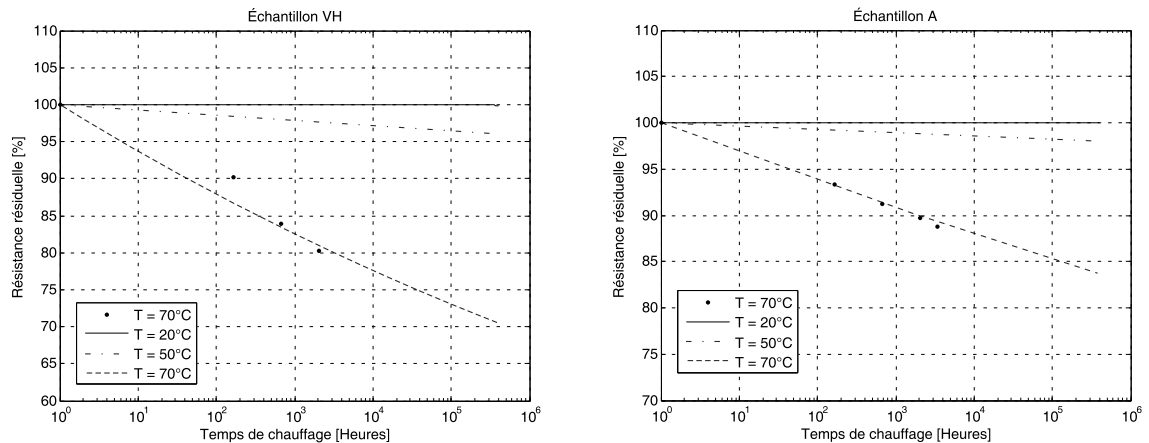
**Table 17:** Coefficients des courbes de tendance des échantillons A, B et VH. Modèle utilisé : fonction puissance de forme:  $f(x) = a \cdot x^b$

| Échantillon | a                    | b                           | $R^2$ |
|-------------|----------------------|-----------------------------|-------|
| VH          | 100.7 (91.47, 109.9) | -0.02722 (-0.045, -0.00997) | 0.95  |
| A           | 100.1 (99.26, 101)   | -0.0145 (-0.019, -0.013)    | 0.997 |
| B           | 101.9 (87.23, 116.6) | -0.00335 (-0.027, -0.02)    | 0.073 |

Les fonctions ainsi obtenues peuvent être représentées en tant que droite lorsque l'axe des abscisses représente le logarithme du nombre d'heures d'exposition et l'axe des ordonnées le pourcentage de résistance résiduelle. La réaction de dégradation est donc une réaction de premier ordre qui peut être relativement bien décrite par la loi d'Arrhénius comme cité par Stamm [53]. D'après Stamm [53], à 70°C durant 3 mois, une baisse des propriétés mécaniques du bois d'environ 0.1 % devrait être atteinte (voir figure 19). La baisse observée dans le cadre de cette expérience est d'environ 30%. Cette différence conséquente indique que la RLC est plus sensible à l'influence de la température que la résistance à la flexion mesurée par Stamm [53]. De plus la géométrie des échantillons utilisée par Stamm [53] n'est pas connue et est susceptible de jouer un rôle important. Les courbes de tendance des échantillons VH et A ont été extrapolées grâce à l'équation 13 jusqu'à une durée de 50 ans et pour les températures 20°C, 50°C et 70°C.

$$F(t) = R_{\sigma} * t^{(b \cdot k_{\delta T})} \quad (13)$$

où  $R_{\sigma}$  est la résistance maximale au climat standard (dans le cas où la résistance est présentée en pourcentage, cette valeur vaut 100),  $t$  est le nombre d'heure d'exposition,  $b$  est le coefficient de la courbe de tendance calculé à partir des données (voir tableau 17) et  $k_{\delta T}$  est calculé à partir de l'équation 9.



**Figure 79:** Extrapolation des données de la dégradation de la résistance au cisaillement des échantillons VH.

Les courbes présentées dans la figure 79 sont des extrapolations théoriques de la dégradation de la résistance au cisaillement du bois jusqu'à 50 ans.

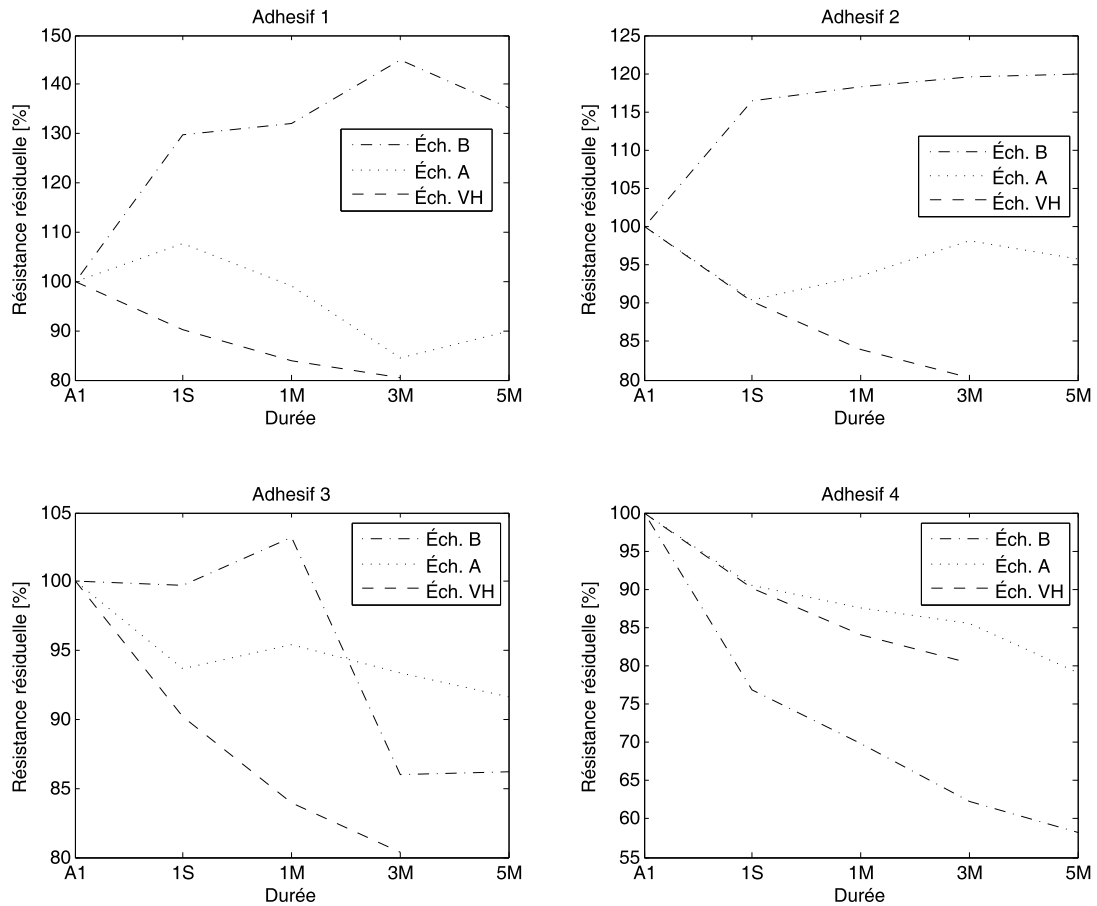
L'utilisation de la loi d'Arrhénius comme moyen de prédiction de la durée de vie est contestée dans la littérature par Porck [43] et Calvini et al. [9]. En effet, la loi d'Arrhénius suppose que les mêmes réactions se produisent à différentes températures et que seule la vitesse de la réaction est influencée. Or, ce

fait ne peut être considéré comme vrai que pour de petits écarts de température. La loi d'Arrhénius est très utilisée pour décrire des réactions chimiques simples, or Calvini et al. [9] doutent du réalisme des données obtenues par ce moyen pour décrire des systèmes complexes comme le papier ou le bois. Malgré ces critiques, l'équation d'Arrhénius a été utilisée ici comme moyen grossier d'estimation de la baisse des propriétés mécaniques du joint de collage à température ambiante durant une longue durée. Afin d'exclure l'effet des réactions de dégradation se produisant à des températures plus élevées, l'extrapolation des détériorations du système n'a été réalisée qu'à des températures inférieures à 70°C. L'estimation ainsi obtenue tend donc à définir une détérioration probablement supérieure à la réalité. Les extrapolations obtenues sont à considérer comme une comparaison entre l'influence des différents traitements à température ambiante et non comme un moyen exact de définir la durée de vie du joint de collage.

Le calcul de la variable  $k$  d'après l'équation 9 dépend de l'énergie d'activation  $E_a$  des réactions de dégradation. La méthodologie choisie ne permet pas d'obtenir les facteurs  $A$  et  $E_a$  de l'équation d'Arrhénius. En effet, d'autres plages de température auraient dû être testées afin de déterminer ces constantes. Une recherche dans la littérature a été effectuée afin d'obtenir  $E_a$ . L'influence du pré-facteur  $A$  a été ignorée dans ce travail. Pour l'énergie d'activation des réactions de détérioration du bois de hêtre, Košík et al. [34] indiquent une valeur de 46 kJ pour la  $E_a$  du bois de hêtre. Cette valeur paraît basse en comparaison avec le tableau 3 et son unité devrait être en [kJ/mole] et non seulement en [kJ] pour être utilisée dans l'équation 9. L'analyse des valeurs d' $E_a$  fourni par Stamm [53] présente une grande variation en fonction du composant considéré, du type de chauffage choisi, de la durée du chauffage, de la propriété observée et des températures. Comme première estimation, une valeur de 100 kJ/mole a été choisie comme compromis des différents paramètres rapportés à l'expérience décrite dans ce travail. Toutefois, des travaux supplémentaires seraient nécessaires pour calculer plus précisément l'énergie d'activation de la décomposition du bois de hêtre collé et non collé.

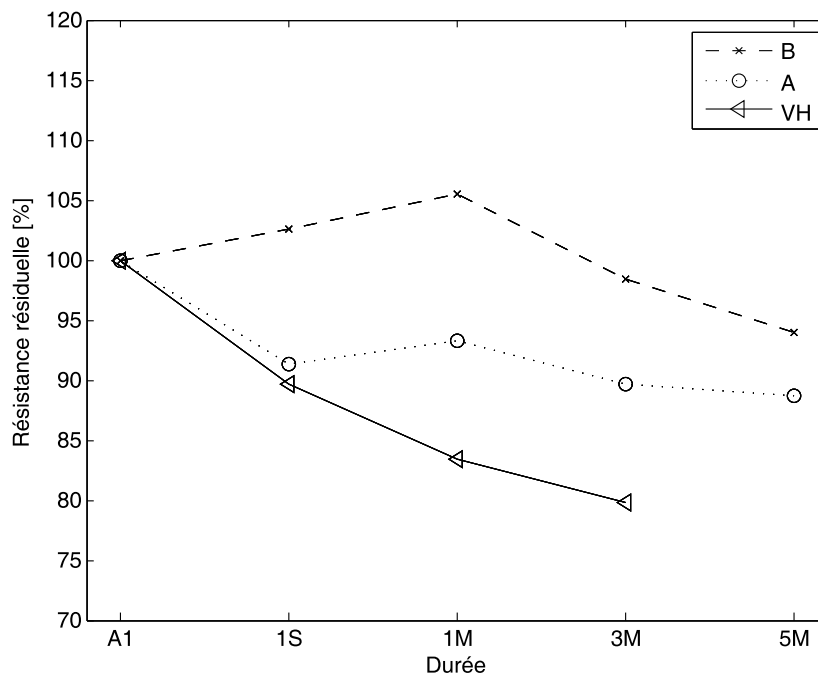
La figure 79 présente l'extrapolation de la résistance résiduelle au cisaillement des échantillons VH et A après 50 ans d'exposition à 20°C, 50°C et 70°C. La baisse théorique de la RLC après 50 ans d'exposition à 20°C n'est que de 0.1% pour les échantillons VH et encore inférieure pour les échantillons A. Il semble donc que la détérioration de bois collé et non collé sous l'effet de la température ne soit pas susceptible de provoquer une baisse importante des propriétés mécaniques du bois.

**Combinaison des résultats** La figure 80 présente la diminution de la résistance mécanique des échantillons A, B et VH en fonction de l'adhésif. Les échantillons VH sont les mêmes pour les quatre adhésifs. Pour les adhésifs 1, 2 et 3, la résistance des échantillons VH baisse le plus rapidement, signifiant que les propriétés du bois se dégradent plus rapidement que les propriétés de l'adhésif. Dans le cas de l'adhésif 1 et 2, la résistance résiduelle des échantillons B est toujours supérieure à celle des échantillons A qui est supérieure à celle des échantillons VH. Dans le cas de l'adhésif 3, la résistance résiduelle des échantillons B est inférieure à celle des échantillons A qui est toujours supérieure à celle des échantillons VH. Il est important de noter que la résistance résiduelle des échantillons B de l'adhésif 4 décroît plus rapidement que celle des échantillons VH et A. La résistance de l'échantillon A est toujours légèrement supérieure à celle des échantillons VH pour la durée mesurée.



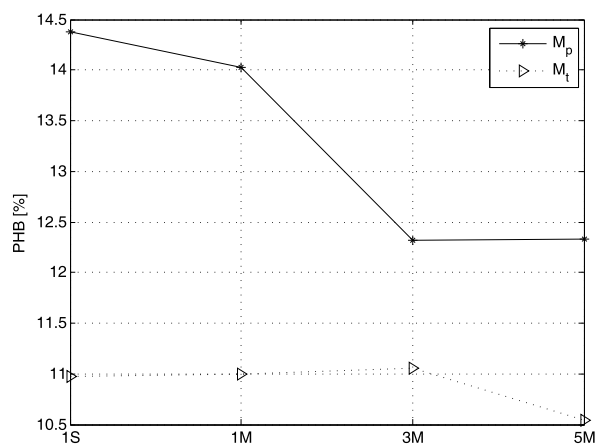
**Figure 80:** Représentation des tendances de détérioration des différentes couches du joint de collage lors d'une exposition à une température de 70°C en fonction de l'adhésif.

La figure 81 permet de relativiser l'influence de chaque adhésif en présentant la tendance générale incluant les données des 4 adhésifs dans un graphique. Les échantillons VH subissent la perte la plus importante suivi des échantillons A puis B. Rapporté au modèle d'Habenicht [22], ceci signifie que les couches 4 et 5 subissent la plus forte dégradation suivi des couches 2 et 3 puis 1. Seul l'adhésif 4 présente une baisse plus rapide de la couche 1. À part dans le cas de l'adhésif 4, l'ordre de la dégradation semble confirmer l'hypothèse selon laquelle le bois se dégrade de manière plus importante que l'adhésif.



**Figure 81:** Représentation des tendances de détérioration des différentes couches du joint de collage lors d'une exposition à une température de 70°C.

**Humidité** De manière générale, la détermination de l'humidité après traitement (température et humidité) est sujette à caution du fait qu'une certaine partie de la masse de l'échantillon est perdue lors du traitement, ceci influant la masse anhydre mesurée et donc l'humidité calculée. L'humidité moyenne des échantillons A est trop haute d'environ 1 % par rapport au climat 20°C/65% H.R.



**Figure 82:** Évolution de l'humidité en fonction de la durée du chauffage. La courbe  $M_p$  présente l'évolution de l'humidité dont la masse humide a été mesurée avant le chauffage et  $M_t$  l'humidité dont la masse a été mesurée après l'exposition à la température.

La différence d'humidité observée entre les séries est due aux variations de climat dans la salle de climatisation. Ces variations sont engendrées par le système de climatisation et ses variations propres ( $\pm 6\%$  d'humidité et  $\pm 1^\circ\text{C}$ ), par l'ouverture et la fermeture répétées de la salle climatique générant une surcompensation du système et par un climat non uniforme dans la salle climatique (circulation d'air insuffisante et création de microclimat). Le traitement thermique influence aussi la masse des échantillons et donc l'humidité mesurée. Les échantillons soumis au traitement thermique présentent une perte de masse moyenne de 0.455 g. Il est difficile d'établir s'il s'agit réellement d'une perte de matière égale à 0.455 g. Il est plus probable que le traitement thermique ait provoqué une dégradation des groupes -OH dans les

chaînes d'holocellulose, entraînant de ce fait une absorption d'humidité plus faible lors du condition-

nement à température ambiante. Ce phénomène d'hystérèse de l'absorption a déjà été décrit par Niemz [39]. L'influence du traitement thermique est confirmée par la figure 82, où la baisse de l'humidité est corrélée avec la durée de l'exposition. L'humidité lors du test en traction est présentée dans le tableau 18. Aucune différence significative du PHB entre 1S, 1M et 3M d'exposition n'est observable. Le PHB après 5 mois d'exposition est significativement plus bas que le PHB après 1S, 1M et 3M. Toutefois, la faible différence entre le PHB entre les séries 5M et 1S (env. 1%) n'a qu'une influence négligeable sur la RLC.

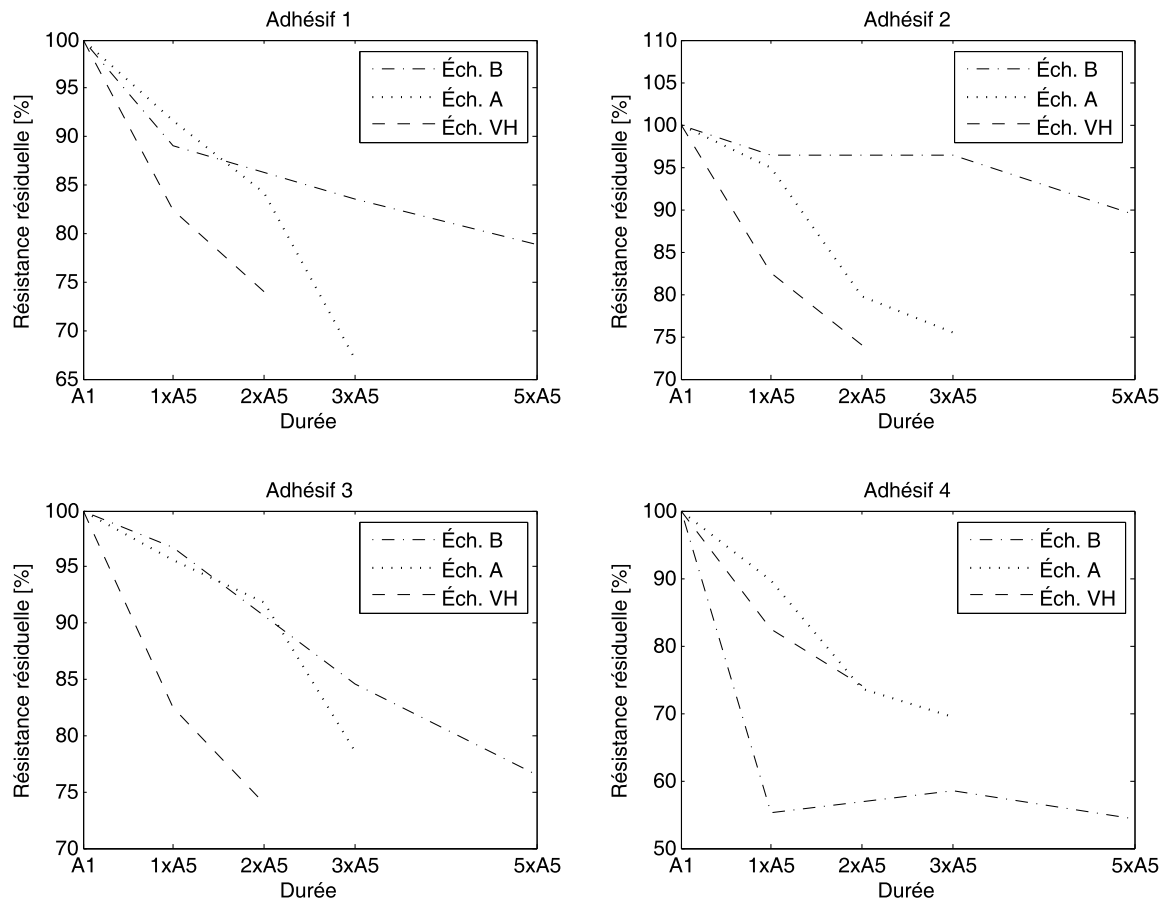
**Table 18:** PHB en fonction de la durée du chauffage, mesurée au moment de la détermination de la RLC

| Traitement | Moyenne [%] | SD [%] | COV [-] |
|------------|-------------|--------|---------|
| 1S         | 10.97       | 0.48   | 4.34    |
| 1M         | 10.99       | 0.23   | 2.10    |
| 3M         | 11.05       | 0.14   | 1.23    |
| 5M         | 10.55       | 0.13   | 1.19    |

**Modification chimique** La modification de la composition des adhésifs en fonction de la durée de l'exposition à une température de 70°C n'est pas visible pour tous les adhésifs. Il est difficile de corréler la baisse de la résistance mécanique pour les adhésifs 3 et 4 avec une réaction d'oxydation. En effet, les spectres FTIR n'indiquent pas de réaction d'oxydation après 5 mois. Toutefois, les mêmes modifications de couleur que celles observées lors de l'exposition aux UV semblent indiquer que les réactions de dégradation sont similaires. La coloration des plastiques se produit déjà pour des modifications chimiques très faibles non mesurables par FTIR. Il est donc probable, mais pas prouvé, qu'une réaction d'oxydation soit responsable de la dégradation des adhésifs sous l'effet de la température. Afin de déterminer les modifications de la composition chimique des adhésifs, une augmentation de la durée d'exposition serait nécessaire.

## 7.2 Influence de l'humidité

L'influence de l'humidité sans combinaison avec une augmentation de la température ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés mécaniques du joint de collage. L'expérience sur les échantillons AWS-B a montré qu'une sollicitation cyclique naturelle ou simulée ou constante n'induit pas de différence dans la résistance au cisaillement. L'expérience sur les échantillons AWS-A a montré qu'une exposition de 5 ans aux intempéries n'influence pas de manière significative la résistance au cisaillement. Toutefois, l'effet de l'humidité ne doit pas permettre le développement de microorganismes susceptibles de décomposer le bois. Une variation de l'humidité moyenne ne semble donc pas critique pour les adhésifs 1C-PUR.



**Figure 83:** Baisse des propriétés mécaniques des échantillons A, B et VH après traitement A5 en fonction de l'adhésif

L'action de l'humidité combinée à une augmentation de la température a une influence importante sur les propriétés mécaniques du bois et de l'adhésif. Le traitement A5 a une influence sur la RT des échantillons B et sur la RLC des échantillons A et VH.

La figure 83 présente la baisse des propriétés mécaniques des échantillons A, B et VH en fonction de l'adhésif et du nombre de traitements A5. Une baisse des propriétés mécaniques est constatée pour tous les adhésifs. Pour les adhésifs 1, 2 et 3, les échantillons VH présentent la baisse de la RLC la plus rapide, la dégradation des échantillons B est généralement inférieure à celle des échantillons A. La dégradation des échantillons B de l'adhésif 4 est plus rapide que la dégradation des échantillons A et VH.

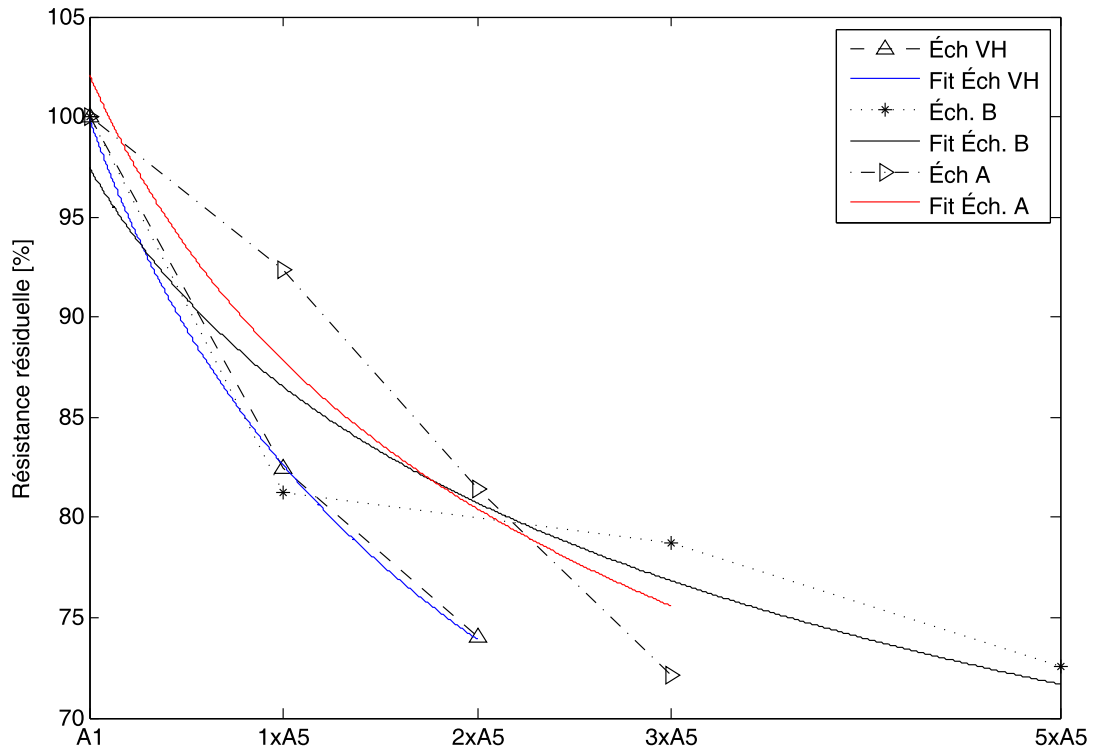


Figure 84: Baisse des propriétés mécaniques des échantillons A, B et VH après traitement A5

Le tableau 19 donne les coefficients des différentes courbes de tendance présentées dans la figure 84. L'analyse des courbes de tendance révèle que les échantillons VH subissent le plus rapidement une dégradation des propriétés mécaniques, les échantillons A subissent plus lentement une dégradation et les échantillons B après une rapide dégradation tendent à se stabiliser. De manière similaire à l'expérience sur la température, les échantillons VH subissent rapidement la dégradation la plus importante en comparaison aux échantillons A et B.

Table 19: Facteurs des courbes de tendance des échantillons A, B et VH. Modèle utilisé fonction puissance de forme :  $f(x) = a * x^b$

| Échantillon | a                    | b                            | $R^2$ |
|-------------|----------------------|------------------------------|-------|
| VH          | 99.5 (97.33, 102.6)  | -0.2745 (-0.3139, -0.2352)   | 0.999 |
| A           | 102.1 (84.58, 119.6) | -0.217 (-0.4164, -0.01766)   | 0.917 |
| B           | 97.47 (80.51, 114.4) | -0.1715 (-0.3358, -0.007268) | 0.906 |

Une extrapolation de la dégradation des échantillons A, B et VH à l'aide de la loi d'Arrhénius n'a pas été effectuée car un traitement A5 peut difficilement être considéré comme une unité temporelle. Il est cependant important de noter que, d'après Stamm [53], l'énergie d'activation  $E_a$  lors d'un chauffage avec vapeur est environ 60% plus basse que lors d'un chauffage à chaleur sèche.

Amman [1] indiquait qu'un traitement A5 correspondait à une exposition aux intempéries de 3 ans. Cette hypothèse ne peut pas être confirmée à partir des données obtenues. En effet, la résistance des échantillons AWS-A après 5 ans d'exposition n'est pas significativement plus faible que les échantillons de référence alors que la résistance des échantillons A après 1 traitement subit une baisse d'environ 6

% de la RLC. La corrélation entre le nombre d'années et le traitement A5 indiqué par Ammann [1] est probablement limitée à l'échelle microscopique sans conséquence significative à l'échelle macroscopique. L'analyse par FTIR des réactions de décomposition dans les échantillons A, B et AWS-B révèle une réaction d'hydrolyse sur les échantillons B après 5xA5. Aucune réaction d'hydrolyse n'est toutefois visible pour les échantillons A et AWS-B. Une analyse plus précise des échantillons B indique que la réaction d'hydrolyse n'est visible qu'en surface du film et non au centre. Il s'agit donc d'un effet localisé à la surface du film. Comme la couche adhésive des échantillons A et AWS-B est protégée par les couches de bois aucune réaction d'hydrolyse n'est visible lors de l'analyse par FTIR des échantillons A. Toutefois, ce fait indique que les adhésifs 1C-PUR sont sensibles à l'hydrolyse et qu'il est théoriquement possible que ce phénomène se produise à longue échelle temporelle.

**Humidité** Les conclusions concernant les variations climatiques et l'influence du traitement développées en 7.2 sont également valables ici. L'humidité moyenne des échantillons est plus élevée de 2 % que le PHB de 12 % au climat 20/65. Ici aussi, le traitement influence la masse anhydre des échantillons et rend l'humidité difficile à estimer. La série des échantillons 2xA5 présente une humidité plus élevée, cette différence est probablement due à une humidité plus élevée ou non uniforme dans la salle climatique. L'humidité moyenne des séries d'échantillons est décrite dans le tableau 20. Les faibles différences d'humidité entre les séries (< 1%) ne présentent pas d'influence significative sur la RLC.

Table 20: PHB en fonction du nombre de traitement A5 au moment de la détermination de la RLC

| Traitement | Moyenne [%] | SD [%] | COV [-] |
|------------|-------------|--------|---------|
| 1xA5       | 14.11       | 0.66   | 4.69    |
| 2xA5       | 14.62       | 0.13   | 0.92    |
| 3xA5       | 14.29       | 0.34   | 2.40    |

### 7.3 Influence de la fatigue

Les résultats indiquent que la ductilité du joint de collage améliore la résistance à la fatigue. L'effet de la ductilité semble être plus important pour les basses amplitudes de charge. Le joint de collage des adhésifs 1C-PUR est capable de se déformer sous la contrainte. Comme la ductilité de l'adhésif MUF n'est pas suffisante pour se déformer, la rupture se produit dans le bois. Le faible taux de PFB pour l'adhésif 1C-PUR indique que pour les basses sollicitations, la rupture se produit plus dans l'adhésif que dans le substrat.

L'analyse des images prises par ESEM montre que la répétition des charges cycliques ne modifie pas la structure du bois. Une modification de la structure du bois sous l'effet des charges cycliques a été constatée par Sasaki et al. [47]. Le type de sollicitation joue ici un rôle essentiel. En effet Sasaki et al. ont testé les échantillons en flexion. L'apparition d'une zone de compression toujours plus importante se forme avec l'augmentation de la durée de la sollicitation cyclique. La résistance à la fatigue du bois dépend donc fortement du type de contrainte considérée. L'absence de zone de compression lors d'une sollicitation en cisaillement s'explique par la valeur plus basse de la résistance au cisaillement du bois par rapport à la résistance à la compression ou à la tension (voir tableau 6).

### 7.4 Influence des UV

Les rayons UV ont un effet significatif sur la RLC des échantillons A-P et sur la RT des échantillons B. Il semble que les adhésifs ne soient pas stabilisés contre les UV comme mis en évidence par Brülisauer [8]. Les quatre adhésifs testés réagissent de manière différente. Il est intéressant de noter que l'adhésif 4 présente la réaction la plus marquée alors que l'adhésif 2 résiste relativement bien en comparaison. Les adhésifs ayant le mieux résisté au chauffage à 70°C résistent aussi mieux à une exposition aux UV. L'analyse des spectres FTIR révèle que l'exposition aux UV déclenche des réactions d'oxydation.

L'influence des UV sur une structure porteuse en bois doit toutefois être relativisée. En effet, le joint de collage n'est exposé que dans les zones externes de la structure aux rayons UV. Il est théoriquement possible que l'exposition aux UV en périphérie de la structure déclenche des réactions d'oxydation qui se propagent à l'intérieur du joint de collage. Toutefois, des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour déterminer si ce phénomène se produit dans une structure en bois et si son effet est significatif.

Une utilisation d'adhésif 1C-PUR sans stabilisateur pour le collage de matériaux transparents, fenêtre ou plexiglas, devrait toutefois être évitée.

### 7.5 Influence des extractibles

Les extractibles ont un effet observable sur les propriétés mécaniques des échantillons. En effet, l'acide acétique et le méthyle laurate provoquent une baisse conséquente de la RT et du module d'élasticité. Toutefois, la durée du traitement ne semble pas avoir d'influence sur la dégradation des propriétés mécaniques. Il est aussi possible que les extractibles n'aient pas provoqué de réaction chimique de dégradation et que la baisse des propriétés mécaniques soit due à la présence de reste non évaporé de ces extractibles dans les films d'adhésif. Cette possibilité est toutefois peu probable car l'augmentation de la masse après le traitement est minime comme mis en évidence par Brülisauer [8].

La perte des propriétés mécaniques observée ne peut pas, pour l'instant, être complètement expliquée. En effet, l'analyse des spectres FTIR ne révèle pas de modification significative de la composition des adhésifs et la masse des adhésifs ne se modifie pas suffisamment pour expliquer la chute importante de la RT. De plus, l'absence de corrélation entre la durée du traitement et la baisse de la RT ne peut pas être expliqué.

Les extractibles ont été représentés ici par les groupes chimiques caractéristiques. La méthode s'est révélée appropriée pour démontrer l'effet de ces substances sur les propriétés de films 1C-PUR, quand bien même un meilleur dosage des substances est nécessaire dans le cas du phénol. La méthodologie ne permet toutefois pas de représenter exactement le complexe mélange qui constitue les extractibles, mais de simuler leur influence sur différents adhésifs.

Des travaux supplémentaires sont nécessaires afin de corréler les résultats obtenus et l'effet réel des extractibles sur la couche adhésive. La détermination de l'influence des groupes chimiques caractéristiques des extractibles sur différents systèmes d'adhésifs permettrait de corréler les résultats avec des problèmes connus d'adhésion des 1C-PUR.

## 7.6 Observation de construction

Les constructions observées et l'analyse de la littérature indiquent un bon état des constructions après une exposition aux intempéries de 10 à 20 ans. L'humidité du bois est considérée dans les deux cas comme le facteur critique concernant la longévité de la structure. Dans ce travail, seulement une analyse visuelle des constructions a été effectuée. Des projets futurs devraient envisager, en complément, une analyse mécanique d'échantillons prélevés sur la structure.

## 7.7 Influence de l'essence ligneuse

La majorité des expériences conduites dans ce travail a été réalisée avec du bois de hêtre. Toutefois, l'essence la plus utilisée dans le domaine de la construction est l'épicéa. Les différences susceptibles d'influencer le processus de vieillissement entre ces deux essences sont:

- Meilleure résistance à l'action des microorganismes pour l'épicéa
- Pénétration de l'adhésif différente due à la structure différente entre les résineux et les feuillus
- Propriétés mécaniques moyennement plus élevées pour le bois de hêtre
- Coefficient de rétraction et de gonflement plus important pour le bois de hêtre
- Quantité d'extractible inférieure dans l'épicéa

À partir des différences citées, il semble possible de rapporter les résultats obtenus pour le bois de hêtre à l'épicéa. Il faut toutefois préciser que les valeurs absolues de résistance mécanique pour l'épicéa seront inférieures à celles obtenues avec le bois de hêtre, comme visible dans l'expérience AWS-A. L'influence des différences de pénétration de l'adhésif entre les deux essences est difficile à quantifier, mais comme cité en 3.1.6, l'interpénétration mécanique de l'adhésif n'est pas reconnue comme un facteur essentiel pour assurer la qualité de l'adhésion. Les effets des tensions internes et des déformations générées par le gonflement et le retrait du bois seront inférieures pour l'épicéa comme le montre les coefficients de gonflement et de retrait inférieur pour l'épicéa d'après la réf. [58]. L'influence des extractibles sur la qualité du joint de collage doit encore être étudiée comme cité en 7.5. Il semble toutefois que la quantité d'extractibles contenue dans le bois ne soit généralement pas favorable à un collage de qualité. Ainsi, la quantité d'extractibles inférieure, d'après la réf. [58] dans l'épicéa peut être considérée comme positive quant à la longévité du joint de collage.

## 8 Conclusion

L'analyse de la dégradation du joint de collage par rapport aux sollicitations révèle que lors d'une exposition thermique et hydro-thermique, dans la majorité des cas, les propriétés des échantillons VH se dégradent plus rapidement que celles des échantillons A et B et que la dégradation des échantillons B est plus lente que celles des échantillons A. Le même ordre de dégradation est observé pour les adhésifs 1, 2 et 3. Seul l'adhésif 4 présente un schéma différent. En effet, pour l'adhésif 4, la dégradation des échantillons B est plus rapide que celles des échantillons VH qui est plus rapide que celle des échantillons A. L'ordre de la dégradation des couches du joint de collage semble donc confirmer l'hypothèse selon laquelle les propriétés mécaniques du bois se dégradent plus rapidement que celles de l'adhésif.

À l'inverse, l'influence des UV et de certains extractibles se révèle être plus critique pour l'adhésif que pour le bois. L'extrapolation des traitements à condition ambiante sur une longue durée indique une dégradation minime des propriétés mécaniques de la couche adhésive. Ce fait est corroboré par les résultats obtenus sur les échantillons traités naturellement et les observations faites sur des structures collées avec des 1C-PUR.

La comparaison, lors d'un essai en fatigue, de deux adhésifs avec une ductilité différente a permis de montrer l'influence positive de la ductilité sur la résistance à la fatigue du joint de collage.

L'analyse chimique des adhésifs révèle que l'excès d'isocyanate présent dans les adhésifs lors de la production réagit avec les polyols a posteriori et permet une post-polymérisation de l'adhésif. Cette polymérisation permet, pour certains adhésifs, une amélioration des propriétés mécaniques. Il est important de noter que cette augmentation de la RT, n'induit pas une augmentation du module d'élasticité, c'est-à-dire que la ductilité de l'adhésif est maintenue.

Les films d'adhésifs sont sensibles au phénomène d'hydrolyse et à l'oxydation. Toutefois, le processus d'hydrolyse n'est visible qu'en surface des échantillons B et non sur les échantillons collés (A et AWS-A). Une oxydation des adhésifs n'a été observée que lors de l'exposition des films à un rayonnement UV, une oxydation est toutefois suspectée dans le cas d'une exposition de longue durée à une température de 70°C.

De manière générale, les estimations réalisées ne présentent aucun élément permettant de douter de la résistance des adhésifs 1C-PUR à une exposition d'une durée de 50 ans. La majorité des expériences a révélé que la dégradation des propriétés mécaniques du bois est plus rapide que celle de l'adhésif. L'élément critique déterminant la durée de vie d'une structure sera le dimensionnement adapté de l'essence ligneuse à l'adhésif et aux conditions climatiques ambiantes.

Les difficultés de collage des 1C-PUR avec certaines essences ligneuses présentent un point négatif important. Ce problème semble être lié aux extractibles présents dans le bois. La méthodologie choisie ici permet d'obtenir un mélange précis et défini des substances chimiques représentatives des extractibles et susceptibles de dégrader la couche adhésive et ainsi d'augmenter de manière importante la reproductibilité des résultats. La mise au point d'un tel mélange est toutefois un processus complexe nécessitant des recherches futures.

Les adhésifs 1C-PUR n'étant pas stabilisés contre le rayonnement UV, une dégradation importante des propriétés cohésives et adhésives de l'adhésif sous rayonnement UV a été observée. Toutefois, comme l'impact réel du rayonnement UV sur une structure en bois demeure inconnu, il est difficile d'estimer si cette dégradation se produit dans un joint de collage.

Des travaux supplémentaires devraient tester la propagation des effets du rayonnement UV à travers le

joint de collage et leur influence sur les propriétés mécaniques.

La ductilité semble influencer de manière positive le nombre de cycles du joint de collage, et spécialement à un niveau moyen/bas de charge. Des recherches supplémentaires permettraient de définir la réaction du joint de collage à d'autres R-ratio en fonction du pourcentage de la charge et de la ductilité de l'adhésif. Ce domaine, peu étudié, présente un intérêt pratique important pour toute structure soumise à des charges dynamiques répétées.

Le modèle d'extrapolation d'Arrhénius utilisé dans ce travail, souffre d'une imprécision due à la mesure de la dégradation de la résistance mécanique à une seule température. Afin d'améliorer la précision du modèle, une meilleure caractérisation du processus de dégradation des propriétés mécaniques devrait être effectuée à des températures inférieures à 70°C. Cette étude permettrait d'améliorer les estimations de durée de vie du joint de collage et de déterminer l'énergie d'activation des réactions de dégradation en fonction du type d'échantillon considéré.

## Table des figures

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1  | Adhésifs utilisés dans la construction en bois en Europe d'après Euwid 2005 . . . . .                                                                                                                                                                                         | 1  |
| 2  | Infographie des différents facteurs internes (Int.) et externes (Ext.) susceptibles d'influencer le vieillissement des adhésifs 1C-PUR. . . . .                                                                                                                               | 2  |
| 3  | Structure hiérarchique du bois (résineux). Version modifiée de l'image originale (Centre de recherche en technologie du bois de l'Université de Canterbury, Christchurch, Nouvelle Zélande) . . . . .                                                                         | 4  |
| 4  | Anatomie des feuillus ( <i>Fagus sylvatica</i> L.) à gauche et des résineux ( <i>Pinus sylvestris</i> L.) à droite. Image adaptée de réf. [49] . . . . .                                                                                                                      | 5  |
| 5  | Différents phénomènes d'interaction entre l'eau et le bois adapté de Niemz [39] . . . . .                                                                                                                                                                                     | 8  |
| 6  | Influence de la teneur en eau sur la densité du bois. D'après Kollmann [31] et Niemz [39]                                                                                                                                                                                     | 9  |
| 7  | a. Représentation photographique de la couche adhésive - b. modèle théorique de l'anatomie de la couche adhésive d'après Marra [36] - c. Anatomie de la couche adhésive et fonction d'après Habenicht [22], image adapté de Hass [23] . . . . .                               | 10 |
| 8  | Epoxides(oxyde d'éthylène(a), oxyde de propylène(b)) et exemple de réaction entre un alcool et un oxyde de propylène pour former un glycol polypropylène. Adapté de Clauss et al. [12] . . . . .                                                                              | 14 |
| 9  | Exemple de structure des MDI et TDI. Adapté de Pizzi et al. [42] . . . . .                                                                                                                                                                                                    | 14 |
| 10 | Réaction de polyaddition entre les isocyanates et les polyols pour former le prépolymère. Adapté de Clauss et al. [12] . . . . .                                                                                                                                              | 15 |
| 11 | Structure des chaînes de polyols des polyuréthanes. Adapté de Pizzi et al. [42] . . . . .                                                                                                                                                                                     | 16 |
| 12 | Boxplot de la tension de rupture de deux différents adhésifs 1C-PUR en fonction du climat ambiant. Résultats adaptés de Kläusler et al. [29] . . . . .                                                                                                                        | 17 |
| 13 | Déroulement de la réaction d'oxydation. Adapté de la réf. [15] . . . . .                                                                                                                                                                                                      | 21 |
| 14 | Exemple de diagramme S-N (à gauche); Différents comportements de matériau de construction commun face au phénomène de fatigue (modèle schématique). Modifié de la réf. [51]                                                                                                   | 23 |
| 15 | Influence du R-ratio sur le nombre de cycles avant rupture (à gauche); Influence de l'humidité du bois sur le nombre de cycle avant rupture. Adapté de la réf. [51] . . . . .                                                                                                 | 24 |
| 16 | Forme d'onde avec une fréquence de 0.5 Hz les plus fréquentes dans les essais de fatigue. Adapté de la réf. [51] . . . . .                                                                                                                                                    | 25 |
| 17 | Évolution des propriétés mécaniques de l'épinette de Sitka en fonction de la température. Adapté de Niemz [39] . . . . .                                                                                                                                                      | 26 |
| 18 | Évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température. Adapté de Niemz[39]                                                                                                                                                                                        | 26 |
| 19 | Logarithme du temps de chauffe vs. température pour atteindre certains degrés de dégradation du bois - Sans parenthèse : perte massique dans four - Parenthèse simple : Perte du module de rupture lors du chauffage au four. Adapté de Stamm [53] . . . . .                  | 27 |
| 20 | Géométrie des échantillons pour la détermination de la résistance du joint au cisaillement en traction longitudinale d'après la réf. [7] . . . . .                                                                                                                            | 30 |
| 21 | Géométrie des échantillons de film adhésif d'après la réf. [5] . . . . .                                                                                                                                                                                                      | 32 |
| 22 | Processus de fabrication des adhésifs; 1. Colle PUR, 2. "Spatule" utilisée pour étaler l'adhésif sur la feuille de plastique, 3. Chablon utilisé pour découper la forme des échantillons, 4. Exemple d'un échantillon terminé, 5. Film d'adhésif après réticulation . . . . . | 33 |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 23 | Fabrication des échantillons AWS-B; 1. Pièce de BLC, 2. Extraction d'une lamelle du joint de collage, 3. Fabrication des échantillons de test d'après DIN EN 302-1 . . . . .                                                                                                 | 34 |
| 24 | Transmissions des UV du verre, de PMMA et de PMMA transparent aux UV . . . . .                                                                                                                                                                                               | 35 |
| 25 | Différence des efforts internes entre un échantillon symétrique et asymétrique lors d'un test en traction. Illustration adapté de Habenicht [22] . . . . .                                                                                                                   | 36 |
| 26 | Représentation de la géométrie des échantillons en plexiglas et bois. . . . .                                                                                                                                                                                                | 37 |
| 27 | Installation pour la détermination de la résistance longitudinal au cisaillement; 1. Dynamomètre de 10 kN, 2. Position de l'échantillon, 3. Emplacement de l'extensomètre. . . . .                                                                                           | 41 |
| 28 | Exemple de détermination du pourcentage de fracture du bois (PFB), ici le PFB vaut 20 %                                                                                                                                                                                      | 42 |
| 29 | Exemple du calcul de la résistance à la traction pour échantillons B. . . . .                                                                                                                                                                                                | 43 |
| 30 | Installation pour la détermination de la résistance à la traction; 1. Senseur de force; 2 & 3 Pincés pour la fixation du film; 4. Bandes adhésives pour la corrélation vidéo; 5. Film d'adhésif à tester; $\beta$ inclinaison des bandes par rapport à l'horizontal. . . . . | 44 |
| 31 | Installation du matériel pour détermination de la résistance à la fatigue. 1. Cadre de test; 2. Senseur de force de 10 kN; 3. & 4. Pince de fixation hydraulique; 5. Échantillon A . . .                                                                                     | 45 |
| 32 | Résistance longitudinale au cisaillement des échantillons A - Valeur de référence . . . . .                                                                                                                                                                                  | 50 |
| 33 | Densité des échantillons A - Valeur de référence . . . . .                                                                                                                                                                                                                   | 51 |
| 34 | Film de l'adhésif 4 contenant une part importante de fibre (à gauche), absence de fibres dans le film à droite . . . . .                                                                                                                                                     | 52 |
| 35 | Résistance à la traction des échantillons B - Valeur de référence . . . . .                                                                                                                                                                                                  | 53 |
| 36 | Module d'élasticité et élongation des échantillons B - Valeur de référence . . . . .                                                                                                                                                                                         | 53 |
| 37 | Spectre FTIR des échantillons de référence des quatre adhésifs testés. Mesure effectuée par Brülisauer [8] . . . . .                                                                                                                                                         | 54 |
| 38 | Résistance longitudinal au cisaillement et densité des échantillons AWS-A. La durée de l'exposition aux intempéries est donnée en mois. . . . .                                                                                                                              | 55 |
| 39 | Section transversale d'échantillons AWS-A après 60 mois d'exposition aux intempéries .                                                                                                                                                                                       | 56 |
| 40 | Évolution du climat 1 pour les échantillons AWS-B. Les valeurs de température et d'humidité ont été collectées à partir de capteur, l'humidité du bois a été calculée à partir de ces valeurs. . . . .                                                                       | 57 |
| 41 | Résistance longitudinal au cisaillement en fonction des différents climats CC, V, E et Ref. Les valeurs références ont été obtenues à partir des échantillons collés avec l'adhésif 2 décrit en 5.3 . . . . .                                                                | 58 |
| 42 | Résistance à la fatigue d'un joint de collage de l'adhésif 2 et de l'adhésif MUF - Courbe S-N                                                                                                                                                                                | 59 |
| 43 | Modification de module d'élasticité des adhésifs PUR & MUF en fonction du nombre de cycles et de la charge maximale. Le titre de chaque graphique indique le pourcentage de la charge maximale en essai statique. . . . .                                                    | 61 |
| 44 | a) Corrélation entre le PFB et le pourcentage de la charge; b) Exemple de déformation plastique - Palier de charge à 60% de la charge maximale en essai statique. . . . .                                                                                                    | 62 |
| 45 | Différence entre la surface de rupture des adhésifs MUF & 2. . . . .                                                                                                                                                                                                         | 62 |
| 46 | Emplacement de l'échantillon pour ESEM à partir d'un échantillon A; A : Surface de cassure, non traitée ; B coupe longitudinal tangentielle (T); C : coupe transversale (Q) . .                                                                                              | 63 |

|    |                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 47 | Image par ESEM de l'échantillon P9 - 1. Surface A (BSE) - 2. Surface AC (SE- 3. Surface AB (BSE) . . . . .                                                                                                                             | 63 |
| 48 | Image par ESEM de l'échantillon M2 - 1. Surface A (BSE) - 2. Surface AC (SE- 3. Surface AB (BSE) . . . . .                                                                                                                             | 64 |
| 49 | Image par ESEM de l'échantillon P6 - 1. Surface A (BSE) - 2. Surface AC (SE- 3. Surface AB (BSE) . . . . .                                                                                                                             | 65 |
| 50 | Résistance au cisaillement des échantillons S-A testée après 1, 2 et 3 traitement A5 - A1 représente les valeurs de référence d'après DIN EN 302-1 [7] . . . . .                                                                       | 66 |
| 51 | Influence du nombre de traitements A5 sur le PFB des échantillons A. Seules les valeurs moyennes des différentes séries sont représentées. . . . .                                                                                     | 67 |
| 52 | PFB en fonction du nombre de traitement A5. . . . .                                                                                                                                                                                    | 67 |
| 53 | Corrélation entre la RLC et la densité des échantillons A lors du traitement A5 . . . . .                                                                                                                                              | 68 |
| 54 | Différence de la RLC entre les valeurs d'origine et les valeurs corrigées selon les différences de densité. . . . .                                                                                                                    | 68 |
| 55 | Influence du traitement A5 répété 1, 3 et 5 fois sur la résistance à la tension des films d'adhésifs. . . . .                                                                                                                          | 69 |
| 56 | Influence du traitement A5 répété 1, 3 et 5 fois sur le module d'élasticité (à gauche) et sur l'élongation (à droite) des films d'adhésifs. . . . .                                                                                    | 70 |
| 57 | Modification de la couleur des films en fonction du nombre de traitement A5. Représentation des composants L* (à gauche) et de b* (à droite) . . . . .                                                                                 | 71 |
| 58 | Spectre FTIR de l'adhésif 3 après 2 traitements A5 en comparaison avec l'échantillon de référence. Mesure effectuée par Brüel&Kjær [8] . . . . .                                                                                       | 72 |
| 59 | Résistance au cisaillement des échantillons A pour les adhésifs 1, 2, 3 et 4 après une exposition à une température de 70°C durant A1, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois. . . . .                                                    | 73 |
| 60 | Variation de la densité des échantillons lors d'une exposition à une température de 70°C durant A1, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois. . . . .                                                                                       | 74 |
| 61 | Corrélation entre la densité et la résistance au cisaillement des échantillons A après les expositions : A1, 1 semaine, 3 mois et 5 mois. . . . .                                                                                      | 75 |
| 62 | <i>Valeurs filtrées</i> - Résistance au cisaillement des échantillons A pour les adhésifs 1, 2, 3 et 4 après une exposition à une température de 70°C durant A1, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois. . . . .                          | 76 |
| 63 | <i>Valeurs corrigées</i> - Résistance au cisaillement des échantillons A pour les adhésifs 1, 2, 3 et 4 après une exposition à une température de 70°C durant 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois. . . . .                             | 77 |
| 64 | PFB en fonction de la durée de l'exposition à 70°C. . . . .                                                                                                                                                                            | 78 |
| 65 | Influence d'une exposition de 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois sur la résistance à la tension des adhésifs. . . . .                                                                                                                 | 79 |
| 66 | Influence d'une exposition de 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 5 mois sur le module d'élasticité (à gauche) et sur l'élongation (à droite) des adhésifs. . . . .                                                                           | 80 |
| 67 | Modification de la couleur des films d'adhésif en fonction de la durée de l'exposition. Le premier graphique présente l'évolution de la composante L*, le deuxième celui de la composante a* et le troisième la composante b*. . . . . | 81 |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 68 | Modification de la résistance au cisaillement des échantillons A-P après une exposition de 100-200 heures à un rayonnement UV . . . . .                                                                                                                             | 82 |
| 69 | Résistance à la traction des échantillons B après 100 heures et 200 heures d'exposition aux UV. . . . .                                                                                                                                                             | 83 |
| 70 | Module d'élasticité et élongation des échantillons B après 100 heures et 200 heures d'exposition aux UV. . . . .                                                                                                                                                    | 83 |
| 71 | Modification de la couleur des échantillons B lors d'une exposition au rayon UV. . . . .                                                                                                                                                                            | 84 |
| 72 | Spectre FTIR des échantillons B de l'adhésif 2 après 100h, 200h, 400h d'exposition aux UV. Face supérieure directement exposée aux UV. Mesure effectuée par Brülisauer [8] . . . . .                                                                                | 85 |
| 73 | Spectre FTIR des échantillons B de l'adhésif 2 après 100h, 200h, 400h d'exposition aux UV. Face inférieure, non exposée directement aux UV. Mesure effectuée par Brülisauer [8] . . . . .                                                                           | 86 |
| 74 | Modification de la résistance au cisaillement après une exposition à 70°C jusqu'à 3 mois. Baisse de la résistance au cisaillement avec échelle temporelle en échelle logarithmique. . . . .                                                                         | 86 |
| 75 | Modification de la résistance au cisaillement après un et deux traitements A5 . . . . .                                                                                                                                                                             | 87 |
| 76 | Modification de la RT des échantillons B après traitement à l'acide acétique et au méthyle laurate . . . . .                                                                                                                                                        | 88 |
| 77 | Modification du module d'élasticité et de l'élongation des échantillons B après traitement à l'acide acétique et au méthyle laurate . . . . .                                                                                                                       | 89 |
| 78 | Modification par rapport aux échantillons de référence des spectres FTIR des films de l'adhésif 2 traités avec une concentration à 10% d'acide acétique durant 200h et 400h. Mesure effectuée par Brülisauer [8] . . . . .                                          | 90 |
| 79 | Extrapolation des données de la dégradation de la résistance au cisaillement des échantillons VH. . . . .                                                                                                                                                           | 92 |
| 80 | Représentation des tendances de détérioration des différentes couches du joint de collage lors d'une exposition à une température de 70°C en fonction de l'adhésif. . . . .                                                                                         | 94 |
| 81 | Représentation des tendances de détérioration des différentes couches du joint de collage lors d'une exposition à une température de 70°C. . . . .                                                                                                                  | 95 |
| 82 | Évolution de l'humidité en fonction de la durée du chauffage. La courbe $M_p$ présente l'évolution de l'humidité dont la masse humide a été mesurée avant le chauffage et $M_t$ l'humidité dont la masse a été mesurée après l'exposition à la température. . . . . | 95 |
| 83 | Baisse des propriétés mécaniques des échantillons A, B et VH après traitement A5 en fonction de l'adhésif . . . . .                                                                                                                                                 | 97 |
| 84 | Baisse des propriétés mécaniques des échantillons A, B et VH après traitement A5 . . . . .                                                                                                                                                                          | 98 |

## Liste des tableaux

|   |                                                                                                                                       |    |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Classification des extractibles selon le type d'extraction d'après Navi [38] . . . . .                                                | 5  |
| 2 | Humidité moyenne du bois en fonction de l'exposition, d'après SIA 265 (2012) . . . . .                                                | 9  |
| 3 | Énergie d'activation et température correspondante nécessaire à la dégradation des composants du bois. Adapté de Stamm [53] . . . . . | 28 |
| 4 | Caractéristiques physiques principales (viscosité et densité) des adhésifs utilisés. . . . .                                          | 30 |

|    |                                                                                                                                                                                                                               |    |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5  | Recommandations pour le pressage, d'après les producteurs. Les valeurs choisies sont données entre parenthèses. . . . .                                                                                                       | 31 |
| 6  | Propriétés du bois d'après Wagenführ [58] . . . . .                                                                                                                                                                           | 31 |
| 7  | Valeurs mécaniques caractéristique de <i>Fagus sylvatica</i> L. et du PMMA. D'après respectivement Wagenführ [58] et la réf. [17] . . . . .                                                                                   | 36 |
| 8  | Tableau récapitulatif des différents types d'échantillon utilisées dans ce travail. Le numéro donné dans la section "Utilisé dans l'expérience" donne le numéro de section de l'expérience.                                   | 38 |
| 9  | Liste des constructions analysés et les caractéristiques principaux - Les quatre dernières                                                                                                                                    | 48 |
| 10 | Différence entre les valeurs de référence et les valeurs corrigées de la RLC en fonction des différence de densité . . . . .                                                                                                  | 51 |
| 11 | Coefficient des courbes de tendance des adhésives 2 et MUF de la figure 42. D'après le modèle $F(x) = a * x^b + c$ . Les limites des coefficients avec un intervalle de confiance de 95% sont données en parenthèse . . . . . | 59 |
| 12 | Norme des vecteurs des composants $L^*a^*b^*$ entre les valeurs de référence et les différents traitements. Norme calculée à partir de l'équation 11 . . . . .                                                                | 70 |
| 13 | Norme des vecteurs des composants $L^*a^*b^*$ entre les valeurs de référence et les différents traitements. Norme calculée à partir de l'équation 11 . . . . .                                                                | 81 |
| 14 | Norme des vecteurs des composants $L^*a^*b^*$ entre les valeurs de référence et les différents traitements. Norme calculée à partir de l'équation 11 . . . . .                                                                | 84 |
| 15 | PHB mesuré lors de la détermination de la RLC des séries de référence, après 1 semaine, 1 mois et 3 mois de traitement thermique à 70°C . . . . .                                                                             | 87 |
| 16 | PHB mesuré lors de la détermination de la RLC des séries de référence, après 1 et 2 traitements A5 . . . . .                                                                                                                  | 88 |
| 17 | Coefficients des courbes de tendance des échantillons A, B et VH. Modèle utilisé : fonction puissance de forme: $f(x) = a * x^b$ . . . . .                                                                                    | 92 |
| 18 | PHB en fonction de la durée du chauffage, mesurée au moment de la détermination de la RLC . . . . .                                                                                                                           | 96 |
| 19 | Facteurs des courbes de tendance des échantillons A, B et VH. Modèle utilisé fonction puissance de forme : $f(x) = a * x^b$ . . . . .                                                                                         | 98 |
| 20 | PHB en fonction du nombre de traitement A5 au moment de la détermination de la RLC                                                                                                                                            | 99 |

## Références

- [1] S. Ammann, M. Obersriebnig, J. Konnerth, W. Gindl-Altmutter, and P. Niemz. Comparative adhesion analysis at glue joints in european beech and norway spruce by means of nanoindentation. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 50 :45–49, 2014.
- [2] Berlin Beuth Verlag GmbH. *DIN 50 100 - Werkstoffprüfung - Dauerschwingungsversuch - Begriffe - Zeichen - Durchführung - Auswertung*, 1978.
- [3] Berlin Beuth Verlag GmbH. *DIN 53804-1 - Evaluation statistique - Partie 1 : Caractères continus*, 2002.

- [4] Berlin Beuth Verlag GmbH. *DIN 50035 - Notions relatives au vieillissement des matériaux - Polymères*, 2012.
- [5] Berlin Beuth Verlag GmbH. *DIN EN 527 - Plastics - Determination of tensile properties*, 2012.
- [6] Berlin Beuth Verlag GmbH. *DIN EN 14080 :2013 : Structure en bois - Bois lamellé collé et bois massif reconstitué - Exigences*, 2013.
- [7] Berlin Beuth Verlag GmbH. *DIN EN 302-1 :2012 : Adhesives for load-bearing timber structures - Test methods - Part 1 : Determination of longitudinal shear strength*, 2013.
- [8] M. Brülisauer and S. Affolter. Adhäsion und Alterung von Holzklebstoffen - Technischer Abschlussbericht der NTB Buchs.
- [9] P. Calvini and A. Gorassini. On the rate of paper degradation : Lessons from the past. *Restaurator*, 27 :275–290, 2006.
- [10] S. Clauss. *Structure-property relationships of one-component moisture-curing polyurethane adhesives under thermal load*. Dissertation(diss.eth no. 20060), ETH Zürich, Stefano-Francini-Platz 3, CH 8093 Zürich, 2011.
- [11] S. Clauss, D. J. Dijkstra, J. Gabriel, A. Karbach, M. Matner, W. Meckel, and P. Niemz. Influence of the filler material on the thermal stability of one-component moisture-curing polyurethane adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 124 :3641–3649, 2012.
- [12] S. Clauss, D. J. Dijkstra, J. Gabriel, O. Kläuser, M. Matner, W. Meckel, and P. Niemz. Influence of the chemical structure of PUR prepolymers on thermal stability. *International Journal of Adhesion*, 31 :513–523, 2011.
- [13] S. Clauss, J. Gabriel, A. Karbach, M. Matner, and P. Niemz. Influence of the adhesive formulation on the mechanical properties and bonding performance of polyurethane prepolymers. *Holzforschung*, 65 :835–844, 2011.
- [14] H.-J. Deppe. Vergleichende Untersuchungen an Brettschichtholz(BSH)-Verleimung mit Natur- und Kunstharzen im Kurzzeitversuch nach internationalen Standards. *Bauforschung*, T 2901 :119 S, 1999.
- [15] Ehrenstein, Gottfried Wilhelm, Pongratz, and Sonja. *Beständigkeit von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag GmbH, 2007.
- [16] E. L. Ellwood. Properties of american beech in tension and compression perpendicular to the grain and their relation to drying. *Yale University : School of Forestry*, Bulletin No. 61, 1954.
- [17] Evonik Industries AG. Technische information - PLEXIGLAS gs, uv-durchlässig. Technical Report 222-6.
- [18] D. Fengel and G. Wegener. *Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. de Gruyter, New York, 1983.
- [19] A. Finger and M. Meili. Durability of non covered timber bridges. *Forschungs- und Arbeitsbericht, EMPA Abteilung Holz*, 2002.

- [20] Charles E. Frazier. Wood adhesion : A model for cooperation and progress. *Forest Product Socitey*.
- [21] W. Gindl and U. Müller. Shear strain distribution in PRF and PUR bonded 3-ply wood sheets by means of electronic laser speckle interferometry. *Wood Science and Technology*, 40 :351–357, 2006.
- [22] G. Habenicht. *Kleben : Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Springer, 2009.
- [23] P. Hass. *Penetration behavior of adhesives into solid wood and micromechanics of the bondline*. Dissertation(diss.eth no. 20762), ETH Zürich, Stefano-Francini-Platz 3, CH 8093 Zürich, 2012.
- [24] P. Hass, F. K. Wittel, and P. Niemz. Generic failure mechanisms in adhesive bonds. *Holzforschung*, 67 :207–215, 2013.
- [25] I.P.Bond and M.P.Ansell. Fatigue properties of jointed wood composites. *Journal of Materials Science*, 33 :2751–2762, 1998.
- [26] J.Konnerth, A. Valla, W. Gindl, and W. Müller. Measurement of strain distribution in timber finger joints. *Wood Science and Technology*, 40, 2006.
- [27] A. Kaegi, P. Niemz, and C. Mandallaz. Einfluss der Holzfeuchte und ausgewählter technologischer Parameter auf die Verklebung mit 1K-PUR Klebstoffen unter extremen klimatischen Bedingungen. *Holz als Roh- und Wekstoff*, 64 :261–268, 2006.
- [28] O. Kläusler. *Untersuchung zu Auswirkung der Zusammensetzung von Polyurethan-Prepolymeren auf die Verklebungsgüte von Buchenholz*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2007.
- [29] O. Kläusler and S. Clauss. Influence of moisture on stress-strain behaviour of adhesives used for structural bonding of wood. *International journal of adhesion and adhesives*, 44 :57–65, 2013.
- [30] T. Künniger, A. Fischer, N.C. Bordeanu, and K. Richter. Water soluble larch extractive : Impact on 1P-PUR wood bonds. *Wood Structure and Properties*, pages 71–76, 2006.
- [31] F. Kollmann. *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*. Springer, Berlin, 1955.
- [32] J. Konnerth, W. Gindl, and U. Müller. Elastic properties of adhesive polymers. i. Polymer films by means of electronic speckle pattern interferometry. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2006.
- [33] J. Konnerth, A. Jäger, J. Eberhardsteiner, U. Müller, and W. Gindl. Elastic properties of adhesive polymers. ii. Polymer films and bond lines by means of nanoindentation. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2006.
- [34] M. Košík, F. Kozmál, V. Reiser, and R. Domanský. Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperatur 1. *Holzforschung und Holzverwertung*, 20, 1968.
- [35] Qi-Mei Liuand, Yin-She Luo, Hong Wang, Wan-Xi Peng, and Yi-Qiang WU. Determination of chemical components of benzene/ethanol extractive of beech wood by GC/MS. *Bioinformatics and Biomedical Engineering*, pages 2776–2779, 2008.
- [36] Alan A. Marra. *Technology of wood bonding - Principles in pratice*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.

- [37] Lori H. McDaniel, M. Ashraf-Khorassani, and Larry T. Taylor. Supercritical fluid extraction of wood pulp with analysis by capillary gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Supercritical Fluids*, 219, Issue 3 :275–286, 2000.
- [38] P. Navi and F. Heger. *Comportement thermo-hydropomécanique du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes, CH-1015 Lausanne, 2005.
- [39] P. Niemz. *Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe*. DRW Verlag, 1993.
- [40] Organisation internationale de normalisation. *ISO 31300 - Bois - Détermination de l'humidité en vue des essais physiques et mécaniques*, 1975.
- [41] World Health Organization. *Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tetrahydro-2H-pyran-2-ol*, volume Volume 88. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2006.
- [42] A. Pizzi and K. L. Mittal. *Handbook of Adhesive Technology*. CRC Press, 2003.
- [43] H. J. Porck. Rate of paper degradation : the predictive value of artificial aging tests. *European Commission on Preservation and Access*, 2000.
- [44] D. Ren and C. Frazier. Wood/adhesive interactions and the phase morphology of moisture-cure polyurethane wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 342 :55–612, 2012.
- [45] K. Richter, A. Pizzi, and A. Despres. Thermal stability of structural one-component polyurethane adhesives for wood - Structure-property relationship.
- [46] John W. Rowe. *Natural Products of Woody Plants 2*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.
- [47] Y. Sasaki, A. Oya, and M. Yamasaki. Energetic investigation of the fatigue of wood. *Holzforschung*, 68 :843–848, 2014.
- [48] T. Schnider, P. Niemz, B. Steiger, and U. von Arx. Untersuchung zum Versagen von Klebfugen unter klimatischer Langzeitbeanspruchung. *Bauphysik* 33, Heft 1 :27–32, 2011.
- [49] J. Schwab. *Das grosse Buch vom Holz*. Schuler, München, 1977.
- [50] Eero Sjöström. *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. Academic Press, Inc., Espoo, Finland, 1993.
- [51] Ian Smith, Eric Landis, and Meng Gong. *Fracture and Fatigue in Wood*. Wiley, 2009.
- [52] F. St-Pierre, A. Achim, and T. Stevanovic. Composition of ethanolic extracts of wood and bark from acer saccharum and betula alleghaniensis trees of different vigor classes. *Industrial Crops and Products*, 41 :179–187, 2013.
- [53] A. J. Stamm. Thermal degradation of wood and cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48.
- [54] T. Stevanovic and D. Perrin. *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [55] A. Teischinger. Der Einfluss des Trocknungsverfahrens auf ausgewählte Holzkennwerte. Teil 1 Litteraturübersicht. *Holzforschung und Holzverwertung*, 43, 1991.

- [56] A. Teischinger. Effect of different drying temperatures on selected physical wood properties. *3rd IURFO international wood drying conference*, 1992.
- [57] T. Jocić E. Govorčin V. Rek, M. Bravar. A contribution to the UV degradation of polyurethanes. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 158/159 :247–263, 1988.
- [58] R. Wagenführ. *Holzatlas, 4. Auflage*. Fachbuchverlag, Leipzig, 1996.
- [59] F.W Weaver and N.L Owen. Isocyanate-wood adhesive bond. *Applied Spectroscopy*, 49, 1995.