



**HAL**  
open science

# Vieillissement du bois par des méthodes accélérées : effets des évolutions chimiques et physiques sur les propriétés hygro-mécaniques lors de traitements modérés

Leila Rostom

► **To cite this version:**

Leila Rostom. Vieillissement du bois par des méthodes accélérées : effets des évolutions chimiques et physiques sur les propriétés hygro-mécaniques lors de traitements modérés. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Est, 2021. Français. NNT : 2021PESC2032 . tel-03545434

**HAL Id: tel-03545434**

**<https://theses.hal.science/tel-03545434v1>**

Submitted on 27 Jan 2022

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

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

Université Paris-Est  
Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est  
Spécialité « Sciences des matériaux »  
par

**Leila ROSTOM**

---

Vieillessement du bois par des méthodes accélérées : Effets  
des évolutions chimiques et physiques sur les propriétés  
hygro-mécaniques lors de traitements modérés

---

**Soutenu le 15 avril 2021**

**JURY**

Bertrand CHARRIER	Professeur, IPREM, Mont-de-Marsan	Rapporteur
Michel BARDET	Directeur de recherche, MEM, CEA Grenoble	Rapporteur
Sandrine BARDET	Maitre de conférences, HDR, LMGC, Montpellier	Examineur
Karim BENZARTI	DR UGE, Laboratoire Navier, Champs-sur-Marne	Président du Jury
Cédric LORTHIOIR	CR CNRS, HDR, LCMCP, Paris	Examineur
Denis COURTIER-MURIAS	CR UGE, LEE, Bouguenais	Co-encadrant
Sabine CARE	DR UGE, Laboratoire Navier, Champs-sur-Marne	Directrice de thèse



# Résumé

Le matériau bois, comme matériau d'enveloppe ou de structure, est un matériau d'intérêt dans le domaine de la construction et de l'habitation dans les villes, tant pour la construction neuve que pour la question de la surélévation d'immeubles anciens. Le patrimoine bâti montre que le bois permet de concevoir des bâtiments durables et sains sous condition d'un bon entretien. Ce matériau, de par sa nature biologique, est susceptible d'évoluer au cours du temps et ses propriétés peuvent alors changer à cause du vieillissement. Ces évolutions dépendent étroitement des conditions environnementales (T, HR, rayons UV...) et de ses conditions de stockage et d'usage. Ainsi, les propriétés de ce matériau peuvent être améliorées ou détériorées avec le passage du temps. Cependant, la complexité de la structure du bois et de ses propriétés, ainsi que l'absence de protocoles expérimentaux bien déterminés, sont un obstacle pour bien comprendre ses propriétés hygro-mécaniques et les modifications de ses propriétés induites par le vieillissement. Une meilleure compréhension des propriétés hygro-mécaniques et des mécanismes de vieillissement pourrait aider à estimer les durées de vie, proposer des méthodes de maintenance voire de restauration. Les techniques actuelles de vieillissement consistent par exemple en des traitements thermiques qui permettent de réduire l'hygroscopicité et améliorer la stabilité dimensionnelle. Ces techniques ne reproduisent pas le vieillissement naturel pour lequel il est nécessaire de poursuivre les efforts de recherche. Le projet de thèse propose de mieux identifier les effets de différentes techniques de vieillissement accéléré sur les propriétés du bois de chêne (moderne et historique) et de discuter de la notion de vieillissement accéléré par des moyens artificiels modérés (traitement thermique à 120°C et cycles hydriques répétés à 20°C et 50°C). C'est avec l'aide de techniques innovantes comme la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$ , mais aussi grâce à la colorimétrie, la spectrométrie Infrarouge et la RMN du  $^{13}\text{C}$ , que nous avons pu étudier leurs effets sur l'adsorption d'eau et observer des modifications au niveau de la paroi cellulaire du bois. L'étude des interactions eau-bois par le biais de la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  2D a permis de mettre en évidence (avec les ratios  $T_1/T_2$  des pics associés à l'eau liée) les effets de ces techniques de vieillissement sur les changements de la mobilité de l'eau, qui est mise en relation avec les changements dimensionnels observés. En complément des traitements thermiques à 120°C, des tests de réversibilité ont été réalisés. Par ailleurs, une méthode alternative plus précise et non-invasive pour le calcul de la masse sèche d'échantillons de bois dans le cadre de la recherche en laboratoire a été proposée. Pour cela, les méthodes de RMN 1D (mesure du  $T_2$ ) et 2D (mesure des corrélations entre  $T_1$  et  $T_2$ ) ont été utilisées pour calculer la masse sèche qui est comparée à trois méthodes classiques de séchage tels que l'étuvage et la dessiccation.

**Mots-clés :** Bois, Vieillissement physique et chimique, Traitement thermique, Cycles hydriques répétés, Propriétés hygro-mécaniques, RMN

# Abstract

Wood material, as an envelope or structural material, is a material of interest in the field of construction and housing in cities, both for new construction and for the question of the raising of old buildings. Built heritage shows that wood makes it possible to design sustainable and healthy buildings, provided they are properly maintained. This material, by its biological nature, is likely to evolve over time and its properties can then change due to aging. These changes closely depend on environmental conditions (T, RH, UV rays, etc.) and on its storage and use conditions. Thus, the properties of this material can be improved or deteriorated with the passage of time. However, the complexity of the structure of wood and its properties, as well as the absence of well-defined experimental protocols, are an obstacle to fully understanding its hygro-mechanical properties and the modifications of its properties induced by aging. A better understanding of hygro-mechanical properties and aging mechanisms could help to estimate lifetimes, propose methods of maintenance or even restoration. Current aging techniques consist, for example, of heat treatments, which reduce hygroscopicity and improve dimensional stability. These techniques do not reproduce the natural aging for which it is necessary to continue research efforts. The thesis project proposes to better identify the effects of different accelerated aging techniques on the properties of oak wood (modern and historical) and to discuss the notion of accelerated aging by moderate artificial means (heat treatment at 120°C and repeated water cycles at 20°C and 50°C). It is with the help of innovative techniques such as  $^1\text{H}$  NMR relaxometry, but also thanks to colorimetry, infrared spectrometry and  $^{13}\text{C}$  NMR, that we were able to study their effects on water adsorption and observe modifications at the level of the wood cell wall. The study of water-wood interactions by means of 2D  $^1\text{H}$  NMR relaxometry made it possible to demonstrate (with the  $T_1/T_2$  ratios of the peaks associated to bound water) the effects of these aging techniques on the changes in mobility of water, which is related to the dimensional changes observed. In addition to heat treatments at 120°C, reversibility tests were carried out. In addition, a more precise and non-invasive alternative method for calculating the dry mass of wood samples in laboratory research has been proposed. For this, the methods of 1D NMR (measurement of  $T_2$ ) and 2D (measurement of correlations between  $T_1$  and  $T_2$ ) were used to calculate the dry mass, which is compared to three conventional drying methods such as steaming and desiccation.

**Keywords:** Wood, Physical and chemical aging, Thermal treatment, Repeated hydric cycles, Hygro-mechanical properties, NMR



*A la science...*  
*...et à mes êtres chers*

# Remerciements

Ce long parcours de la thèse est arrivé à son terme ce 15 Avril après quatre années de recherches et d'investigations riches d'expériences scientifiques mais aussi humaines et professionnelles au sein du Laboratoire Navier. Un parcours au cours duquel j'ai beaucoup appris sur les différents champs d'exploitation qu'offre la recherche scientifique, mais aussi sur moi-même, sur mes capacités et mes limites à gérer mes relations avec l'autre dans le cadre de diverses collaborations, au sein du laboratoire comme à l'extérieur. Je voudrais exprimer ici toute ma reconnaissance et toute ma considération à toutes celles et ceux qui m'ont accordé leur confiance et leur soutien pour mener à bien ce projet.

Tous mes remerciements à Sabine Caré, mon encadrante de stage lors de mon arrivée et à Philippe Coussot ainsi qu'à Karam Sab, ancien directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein de cette belle structure. C'est suite à ce stage de fin d'études que Sabine Caré et Denis Courtier-Murias m'ont proposé de postuler à une bourse de thèse suite à un appel à projet de l'I-Site Future. L'acceptation de notre dossier nous a donc ouvert la possibilité de mettre en œuvre ce beau projet aussi ambitieux qu'exigeant de la recherche sur le vieillissement du bois. Merci de m'avoir permis d'évoluer dans une structure dynamique, réactive et innovante ; ce qui a considérablement facilité la mise en place de ce projet dont les résultats se sont avérés encourageants pour la suite de la recherche scientifique sur le bois.

Ces résultats sont également le fruit de multiples collaborations. Je veux pour cela remercier tout d'abord Sandrine Bardet, Cédric Lorthioir et Karim Benzarti qui ont été présents aux prémices de cette étude et qui m'ont donné leurs conseils et encouragements. Je remercie notamment Cédric pour l'ensemble des mesures RMN carbone qu'il a effectué pour moi malgré les disponibilités restreintes de l'appareil, ainsi que pour son intérêt et son implication dans ce travail. Je souhaite également remercier Karim pour sa disponibilité lors de nos échanges et pour la collaboration sur les mesures Infrarouge qui ont été effectuées. Je tiens également à remercier César Plaza, Marco Panettieri et Marco Antonio Jiménez de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire à Madrid et de m'avoir aidée, grâce à leur savoir-faire, sur l'interprétation de certains de mes résultats en Infrarouge. Gracias también a Marco por mostrarme Madrid ! Je remercie également Christophe Perrault et les Ateliers Perrault auprès desquels nous avons pu obtenir des matériaux de bois historique et grâce auxquels ce travail a pu être enrichi.

Je suis également très reconnaissante à Sabine Caré et Denis Courtier-Murias de m'avoir permis d'assister à de multiples conférences et échanger avec des scientifiques d'un peu partout dans le monde. Ces expériences ont été riches en rencontres et en apprentissage. Je retiens notamment mes échanges avec le Professeur Eiichi Obataya dont la curiosité et la passion pour le bois m'ont beaucoup inspirée et encouragée. Je remercie les collègues doctorants que j'ai pu rencontrer lors de ces conférences pour nos multiples échanges lors de ces événements.

Je ne peux finir ce manuscrit sans remercier aussi les collègues du laboratoire Navier qui m'ont si chaleureusement accueillie au sein de leur équipe. Merci à Laurent et David pour vos sourires, votre disponibilité et votre dynamisme j'espère ne pas vous avoir trop embêtée ! Merci à Julie et à Florence pour votre disponibilité et nos échanges lorsque j'en avais besoin. Merci à Abdoulaye, Cédric et Eric pour votre gentillesse, Christophe pour nos discussions philosophico-existentielles. Xavier, Philippe, Yassine et Jaime pour vos petites blagues par ci par là, vous m'avez fait tant rire. Merci à Hocine pour m'avoir aidée à la découpe de mes petits bouts de bois et pour tous les déplacements engendrés pour

transporter mes petits échantillons jusque dans Paris, en plein dans les embouteillages ! Merci Gilles pour ta bonne humeur et ton franc parlé. Merci à Marie-Françoise, la mama pétillante du labo.

Je remercie aussi et 'of course' les anciens doctorants pour tous les moments que nous avons passé ensemble. Philippe, Vianey, Marie, merci de m'avoir aussi bien intégré autant à l'intérieur qu'à l'extérieur du laboratoire... Durant la belle époque à Képler je retiens de bons souvenirs de Marie, Xiao, Blandine, Aymeric, Meng (merci pour ta gentillesse et tes encouragements), Thibault (merci pour ta bonne humeur, nos discussions...), Gaétan (mon mentor à mes débuts dans le monde de la RMN...), Nidal, Francesco, sans oublier Elie la fusée la plus attentionné (merci pour ta bonne humeur). Je retiens également d'excellents souvenirs de la nouvelle fine équipe des bientôt anciens à l'Ifsttar avec Florian (merci pour tes visites le matin, ta bonne humeur et tes magnifiques montages photo de pro !!!), Elisa (merci pour nos discussions, nos rires...), Anatole (quelle crème...), Viera (merci pour ta gentillesse, ta douceur et tes encouragements...), Nabil (le plus ancien des nouveaux à ce qu'il paraît) et les nouveaux doctorants à qui je souhaite beaucoup de courage, d'abnégation et de réussite.

Je tiens également à remercier mes amis de toujours William, Youngmai, Eric et Elise pour notre belle complicité, nos rires et nos délires. Merci de m'avoir encouragée et d'avoir été à mes côtés jusqu'à la fin de mon périple, je vous aime fort (tmtc). Merci à Valéry et Alexandre pour votre énorme soutien et vos discours motivants lorsque j'en avais le plus besoin. J'ai également une forte pensée à la bande de Bretagne (Khoi, Kiwee, Maximsme, Yasnis, les Robin, Mathieu, Nico, Débo et Guigui).

Enfin, je remercie mes chers parents, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Merci de vous être tant donnés pour mon éducation et celle de ma sœur. Merci d'être des personnes aussi humbles, sincères, passionnées, curieuses, intelligentes et j'en passe, vous nous avez donné la meilleure éducation qu'il soit et le meilleur de votre amour. Et merci pour vos encouragements inconditionnels en toute circonstance, je vous aime. Merci à ma sœur pour son soutien moral dans mes moments les plus incertains et pour nos rires durant nos moments les plus complices. Je remercie aussi ma deuxième mama, Khédija pour m'avoir prise sous son aile à mon arrivée en France et pour m'avoir tant appris. J'ai également une forte pensée pour mes cousines et cousins aux quatre coins du monde que j'encourage dans leurs parcours et remercie pour le soutien et les beaux moments que nous partageons (vivement nos retrouvailles).





# SOMMAIRE GENERAL

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art -Problématique</b> .....	7
1 Introduction.....	10
2 Le bois : formation, composition chimique et caractérisations structurales.....	10
2.1 Formation du bois .....	10
2.2 Structure microscopique du bois .....	13
2.3 Constituants du bois.....	18
2.4 Composés chimiques à l'échelle d'une cellule .....	26
3 Comportement hygroscopique du bois.....	29
3.1 Interactions bois - eau.....	29
3.2 Isotherme de sorption et de désorption .....	31
3.3 Propriétés mécaniques du bois – déformations hygromécaniques.....	33
4 Le vieillissement du bois.....	35
4.1 Généralités sur les vieillissements chimique et physique des polymères .....	35
4.2 Bois vieillis naturellement .....	40
4.3 Bois vieillis artificiellement.....	44
5 Enjeux – Questions de recherche.....	53
6 Références.....	55
<b>Chapitre 2 : Matériaux d'étude, Techniques et Stratégies d'analyse</b> .....	67
1 Introduction.....	71
2 Matériaux d'étude.....	71
2.1 Du bois historique au bois récent.....	71
2.2 Découpe des échantillons et échantillonnage .....	73
2.3 Conditionnement des échantillons prélevés.....	75
2.4 Caractérisation des matériaux d'étude .....	77
3 Protocoles de vieillissement.....	79
3.1 Cycles hydriques répétés à 20°C et 50°C.....	79

3.2	Traitement thermique à basse température (120°C).....	81
4	Caractérisations macroscopiques du vieillissement du bois.....	83
4.1	Teneur en eau.....	83
4.2	Déformations hydriques.....	84
4.3	Colorimétrie.....	85
4.4	Etat de référence « sec ».....	90
5	Caractérisation par relaxométrie RMN <sup>1</sup> H.....	92
5.1	Principe et théorie.....	92
5.2	Protocole expérimental et exploitations des mesures.....	98
5.3	Application aux sciences du bois.....	100
6	Mesure de la masse sèche par RMN <sup>1</sup> H.....	102
6.1	Résumé de l'article soumis et principaux résultats.....	102
6.2	Article paru dans 'Magnetic Resonance in Chemistry' .....	104
7	Conclusion.....	104
8	Références.....	106

**Chapitre 3 : Comparaison de méthodes accélérées de vieillissement : Cycles hydriques répétés et Traitements thermiques**..... 113

1	Introduction.....	119
1.1	Objectifs.....	119
1.2	Remarques préliminaires .....	120
2	Caractérisation hydrique de l'état initial des matériaux d'étude .....	120
2.1	Cartographies 2D T <sub>1</sub> -T <sub>2</sub> : Attribution des pics B et C .....	121
2.2	Teneur en eau et temps de relaxation .....	123
3	Vieillissement par des cycles hydriques répétés (20°C et 50°C) .....	125
3.1	Cycles hydriques répétés à 20°C .....	125
3.2	Cycles hydriques répétés à 50°C .....	132
3.3	Conclusion sur les cycles hydriques répétés .....	143
4	Vieillissement par des traitements thermiques à basse température (120°C).....	145
4.1	Traitements thermiques (TT) à 120°C par étuvage (HR~0%).....	145
4.2	Traitements hygrothermiques (THT) à 120°C dans un autoclave (HR~100%).....	155
4.3	Conclusion sur les traitements thermiques à 120°C .....	163
5	Discussion générale – lien avec les mesures de colorimétrie .....	164
5.1	Résultats des mesures de colorimétrie .....	164
5.2	Discussion .....	169

6	Conclusion .....	172
7	Références.....	173
	<b>Chapitre 4 : Etudes complémentaires sur le traitement à basse température (120°C) par étuvage.....</b>	<b>177</b>
1	Introduction.....	181
2	Analyses IRTF et RMN <sup>13</sup> C des bois traités thermiquement .....	181
2.1	Introduction.....	181
2.2	Principe des méthodes et applications au bois.....	181
2.3	Matériaux et Protocoles expérimentaux.....	189
2.4	Résultats IRTF-ATR.....	192
2.5	Résultats RMN <sup>13</sup> C .....	195
2.6	Conclusions.....	201
3	Etude de la réversibilité des TT 120°C.....	202
3.1	Introduction.....	202
3.2	Bois étudiés et Protocole expérimental .....	203
3.3	Résultats .....	204
3.4	Discussion .....	209
3.5	Conclusions.....	210
4	Etudes avec d'autres bois historiques.....	212
4.1	Objectifs.....	212
4.2	Matériaux et protocole expérimental .....	212
4.3	Résultats .....	215
4.4	Discussion et Conclusions.....	223
5	Conclusion générale .....	224
6	Références.....	226
	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>231</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>237</b>



# Introduction



# Introduction Générale

« *Symbole de la nature autant que de la force et de l'énergie, l'arbre illustre merveilleusement le cycle de la vie et l'idée même de pérennité.* » écrit Eryck de Rubercy dans *La matière des arbres* (Rubercy, 2018). Cet être vertical, si ressemblant à l'Homme, a su dompter la terre et le ciel en ce que ses racines se déploient vers les profondeurs de la Terre, tandis que son tronc et ses branches s'élèvent pour toucher le Soleil. L'arbre est le compagnon éternel de l'Homme, dont le bois a servi depuis la nuit des temps à s'abriter, se nourrir, se défendre.... En effet, le bois est un matériau connu pour ses qualités tant esthétiques que techniques. Dans un premier temps utilisé comme combustible pour se chauffer il fut très vite utilisé pour l'élaboration d'outils, d'habitations, de moyens de transport. Mais dans un monde en pleine croissance avec la révolution industrielle du 19<sup>ème</sup> siècle, puis le manque de matière première et aussi de main d'œuvre qualifiée suite aux guerres du 20<sup>ème</sup> siècle, le bois fut de plus en plus abandonné, notamment en France, au profit d'autres matériaux comme l'acier, le béton et les matières plastiques.

Un engouement nouveau pour ce matériau est apparu avec les enjeux environnementaux actuels (Guilyardi *et al.*, 2019) qui amène ainsi à une réflexion différente sur le développement des villes (ONF, 2019). En effet, l'utilisation de matières renouvelables, durables et peu polluantes représente l'un des axes privilégiés des nouvelles constructions. Le bois, en tant que matière biologique renouvelable, redevient donc une matière de choix. Par ailleurs, de par sa structure poreuse et ses propriétés hydrophiles, le bois est un très bon isolant phonique et thermique, ce qui permet de réduire la consommation énergétique d'un foyer, en termes de chauffage ou de climatisation par exemple. Ses propriétés mécaniques remarquables lui permettent aussi d'être au cœur de performances architecturales et du développement de structures innovantes comme celle du Centre Jean-Marie Tjibao, Nouvelle Calédonie, France (Centre culturel Tjibao à Nouméa, s. d.).

Le patrimoine bâti témoigne que les constructions en bois peuvent être pérennes. On retrouve en effet des bâtisses vieilles de plus de 600 ans qui sont encore en place et habitées ou visitées, comme la mairie de Saint-Sulpice de Grimbouville dans l'Eure en France (Eure tourisme, s. d.), qui est une maison médiévale bâtie en 1420 avec du bois de chêne par des charpentier anglais durant la guerre de 100 ans. Ainsi, le patrimoine bâti montre que le bois est incroyablement résistant au passage du temps lorsqu'on « s'en occupe convenablement » et qu'il est protégé des intempéries et des attaques biologiques. En effet, une bonne gestion et un bon entretien de ce matériau sont nécessaires à sa durabilité et à sa longévité puisqu'il s'agit avant tout d'un matériau biologique qui peut être amené à se dégrader au cours du temps par différents types d'agresseurs.

On identifie généralement les variations climatiques avec en particulier des ambiances très humides et les attaques fongiques ou d'insectes xylophages (« mangeurs de bois ») comme étant les principaux facteurs de dégradations du bois. De manière générale, le terme « vieillissement » est préféré car il peut très bien être synonyme d'une amélioration ou d'une dégradation des propriétés du bois. Ainsi, bien que les propriétés du bois évoluent au cours du temps, celles-ci peuvent lui permettre d'être encore utilisé. L'évolution des propriétés du bois est liée au vieillissement de ses composés, qui lui-même dépend des conditions d'usage du matériau. L'une des améliorations connues est sa stabilité hygroscopique et dimensionnelle vis-à-vis des variations d'humidité et de température en conditions de service.

Pour le bois de construction, le matériau est généralement séché avant son utilisation afin de favoriser sa stabilité hydrique. Ce séchage s'effectue de manière naturelle, mais depuis la deuxième moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, des procédés de séchage artificiel ont été développés dans des séchoirs artificiels. Pour améliorer davantage les propriétés et la durabilité du bois, des traitements chimiques et thermiques (> 180°C) ont aussi été développés depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle et apportent ainsi une meilleure résistance au bois vis-à-vis des variations climatiques et des attaques fongiques par exemple. Il existe de nombreux procédés chimiques qui ont été développés dans la littérature mais très peu ont conduit à un développement industriel puisqu'ils ont tendance à être polluants et que des substances chimiques nocives peuvent être relâchées dans l'air (Gérardin, 2014). L'utilisation des traitements thermiques apporte alors un aspect environnemental plus intéressant que les traitements chimiques, mais ceux-ci présentent un inconvénient lorsqu'ils sont effectués à de hautes températures puisqu'ils peuvent affaiblir les propriétés mécaniques du bois par une dégradation trop « sévère » des polymères constitutifs. Ils ne sont donc pas adaptés pour les constructions et ne présentent pas les mêmes caractéristiques que les bois vieillissant naturellement.

C'est pourquoi, quelques études ont essayé de proposer des méthodes de vieillissement accéléré pour essayer de mimer le vieillissement naturel et obtenir des propriétés similaires à celles des bois vieillissant naturellement (Obataya, 2007 ; Froidevaux, 2012 ; Altgen *et al.*, 2016). Elles permettent ainsi d'évaluer le comportement du bois à long terme et ont montré que des traitements thermiques modérés (T<160°C), en conditions hydriques intermédiaires (entre saturé et anhydre), permettent de retrouver des propriétés de bois anciens au travers d'une loi qui dépend de la température, de la teneur en eau et du temps. Les résultats obtenus demanderaient à être étayés par une connaissance plus fine, à l'échelle des constituants du bois, mais ils suggèrent que les traitements thermiques modérés peuvent permettre de stabiliser les propriétés du bois, voire améliorer les qualités du bois (contrairement aux traitements thermiques à haute température). Ainsi, de nombreuses méthodes de vieillissement accéléré ont vu le jour pour tenter d'avoir une meilleure compréhension de l'évolution des propriétés du bois en conditions variables de température et d'humidité. Aux techniques faisant appel à des traitements thermiques, quelques études proposent aussi de réaliser des cycles hydriques répétés ; l'objectif étant aussi d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu au cours du vieillissement naturel du bois.

C'est dans ce cadre que s'insère mon projet de thèse puisque l'objectif de ce travail est d'avoir une meilleure connaissance du comportement du matériau bois vis-à-vis du vieillissement naturel et artificiel. Il s'agit, plus précisément, de comprendre les mécanismes de vieillissement du bois sous sollicitations environnementales (humidité relative (HR) et Température) et de comprendre en quoi les traitements de vieillissement accélérés permettent d'obtenir une stabilisation dimensionnelle et hygroscopique. Il est proposé en particulier de préciser pour différents types de vieillissement le lien entre les évolutions d'hygroscopicité et les déformations hydriques induites. Pour cela, la méthode privilégiée de l'étude est la relaxométrie par résonance magnétique nucléaire du proton à deux dimensions (RMN <sup>1</sup>H 2D). Cette méthode devient de plus en plus utilisée dans le domaine des sciences du bois puisque c'est la seule méthode connue, à ce jour, qui permet de détecter et d'analyser deux types d'eau liée dans le bois et qui permet d'avoir des informations sur la mobilité de celles-ci qui peuvent être reliées aux différents composants du bois (Bonnet, 2017).

Cette thèse, s'insère également dans le défi 1 du projet I-Site Future qui a financé ce travail (<http://www.future-isite.fr/>) : Concevoir et développer des espaces et objets urbains sobres vis-à-vis des ressources naturelles et d'énergie.

Le travail de thèse comprend quatre chapitres :

Le Chapitre 1 consiste en une étude bibliographique qui se décompose en deux parties. La première présente le comportement global du matériau bois et font un état des lieux des connaissances actuelles en décrivant sa structure sur différentes échelles, ses propriétés et son comportement hygro-mécanique à l'échelle macroscopique. La deuxième partie permet de faire le point sur les connaissances en termes de vieillissement naturel et accéléré du bois et sur les techniques mises en place pour étudier son vieillissement. Cette partie permettra aussi de mettre en évidence les principaux débats et problématiques actuels concernant la compréhension du vieillissement naturel et artificiel du bois. Ce chapitre se termine par une présentation des enjeux et des objectifs de la thèse.

Le Chapitre 2 présente les matériaux utilisés ainsi que la stratégie et les techniques de vieillissement artificiel choisies pour répondre à la problématique. Une description du choix des matériaux d'étude, de l'échantillonnage et des caractéristiques physiques de ceux-ci est présentée dans un premier temps. Les études sont réalisées sur du bois de chêne : un bois moderne et un bois historique ce qui permettra notamment d'évaluer le comportement d'un bois déjà vieilli naturellement. Suite à cela, les protocoles de vieillissement accéléré (cycles hydriques répétés et traitements thermiques modérés) et les conditionnements des échantillons sont détaillés, ainsi que les outils de caractérisation « macroscopique » usuellement utilisés pour évaluer le vieillissement du bois (déformations, colorimétrie). Puis, nous présentons la méthode de relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  2D que nous avons choisie pour sonder à l'échelle des composants les évolutions induites par les méthodes de vieillissement étudiées. Enfin, un article publié présente les capacités de la RMN  $^1\text{H}$  appliquée au bois pour le calcul de sa masse sèche de manière non destructive et non invasive.

Le Chapitre 3 présente les résultats principaux des expériences réalisées au cours de cette thèse. Une caractérisation de l'état initial des matériaux étudiés est présentée à travers des mesures de relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  2D. On y trouve ensuite les résultats des expériences de vieillissement artificiel menées à savoir les cycles hydriques répétés réalisés à température ambiante (20°C) et dans un bain-marie (50°C) ainsi que des traitements thermiques modérés (120°C) en étuve à sec ou dans un autoclave à humidité saturante (100% HR). Les effets de ces traitements sont caractérisés principalement au travers de la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  et des mesures macroscopiques. Dans une dernière partie, l'effet des vieillissements appliqués est discuté au travers du changement de l'aspect visuel des matériaux, étudiés par la colorimétrie. L'ensemble des résultats obtenus nous permet finalement de discuter l'effet de ces vieillissements notamment lorsqu'ils sont appliqués sur un bois déjà vieilli naturellement et d'identifier plus spécifiquement les évolutions des matériaux.

Le Chapitre 4 vient, quant à lui, compléter l'étude avec une approche chimique, à l'aide de la RMN  $^{13}\text{C}$  et de l'IRTF, permettant de mettre en lien les observations macroscopiques et celles obtenues par RMN  $^1\text{H}$  à la nature chimique des matériaux ; et ceci en particulier pour le traitement thermique à sec en étuve. Ce chapitre est complété par des analyses de réversibilité pour vérifier a priori si cette méthode peut être réellement considérée comme une méthode de vieillissement artificiel. Enfin des analyses sur d'autres bois anciens sont aussi réalisées pour compléter l'étude.

Enfin, une synthèse des résultats obtenus et du travail effectué ainsi que les perspectives de cette étude sont présentées à la fin de ce manuscrit de thèse.

## RÉFÉRENCES

Altgen, M., Hofmann, T. et Militz, H. (2016). Wood moisture content during the thermal modification process affects the improvement in hygroscopicity of Scots pine sapwood. *Wood Science and Technology*, 50(6), 1181-1195. doi: 10.1007/s00226-016-0845-x

Bonnet, M. (2017). *Analyse multi-échelle du comportement hygromécanique du bois : Mise en évidence par relaxométrie du proton et mesures de champs volumiques de l'influence de l'hétérogénéité au sein du cerne*. Thèse de Doctorat, en Français. (Thèse de doctorat). Université Paris-Est.

Centre culturel Tjibaou à Nouméa. (s. d.). *Centre Culturel Tjibaou au coeur de la culture Kanak*.

Eure tourisme. (s. d.). *Maison médiévale de St-Sulpice-de-Grimbouville*.

Froidevaux, J. (2012). *Wood and paint layers aging and risk analysis of ancient panel painting* (These de doctorat). Montpellier 2.

Gérardin, P. (2014, 23 mai). *Nouveaux matériaux basés sur le traitement thermique ou chimique du bois*. [Sciences du bois]. Sciences du bois communication présentée au Utilisation des éco-matériaux dans la construction, avancées et perspectives en Grande Région Ulg, Campus d'Arlon.

Guilyardi, E., Lescarmontier, L., Matthews, R., Pen Point, S., Rumjaun, A. B., Schlüpmann, J., ... etc. (2019). *Rapport spécial du GIEC « Réchauffement climatique à 1,5°C » - Résumé à destination des enseignants.*, 24.

Obataya, E. (2007). Caractéristiques du bois ancien et technique traditionnelle japonaise de revêtement pour la protection du bois. Dans *L'Acte de la journée d'étude Conserver aujourd'hui : les « vieillissements » du bois - Cité de la Musique* (p. 22). France.

ONF. (2019, 19 juin). Construction : les immeubles en bois gagnent du terrain. Dans *Office national des forêts*.

Rubercy, E. de. (2018). *La Matière des arbres* (1er édition). Place of publication not identified : Klincksieck.

# Chapitre 1



# Chapitre 1 : Etat de l'art - Problématique

## TABLE DES MATIERES

### Chapitre 1 : Etat de l'art - Problématique

1	Introduction.....	10
2	Le bois : formation, composition chimique et caractérisations structurelles.....	10
2.1	Formation du bois .....	10
2.2	Structure microscopique du bois .....	13
2.3	Constituants du bois.....	18
2.4	Composés chimiques à l'échelle d'une cellule .....	26
3	Comportement hygroscopique du bois.....	29
3.1	Interactions bois - eau .....	29
3.2	Isotherme de sorption et de désorption .....	31
3.3	Propriétés mécaniques du bois – déformations hygromécaniques.....	33
4	Le vieillissement du bois.....	35
4.1	Généralités sur les vieillissements chimique et physique des polymères .....	35
4.2	Bois vieillis naturellement .....	40
4.3	Bois vieillis artificiellement.....	44
5	Enjeux – Questions de recherche.....	53
6	Références.....	55

## FIGURES

Figure I. 1. Illustration de la germination d'une graine issue d'un fruit représentant la toute première étape de la vie d'une plante, d'un arbre - cas du chêne (extrait de brochure informative par Eden62, s. d.).....	10
Figure I. 2. Schéma illustrant le processus de croissance d'un arbre (Bonnet, 2017). Chaque cône (ici 1 à 5) représente une année de croissance. ....	11
Figure I. 3. Structure d'un tronc d'arbre avec les différentes couches (duramen, aubier, cambium, phloème, écorce) - (extrait de « la Nature » cité par (Bary-Lenger et Nebout, 1993)).....	12
Figure I. 4. Schématisation des trois plans locaux RT (radial-tangentiel), LR (longitudinal-radial) et TL (tangentiel-longitudinal) d'un tronc d'arbre (Navi et Heger, 2005).....	13
Figure I. 5. Exemple d'organisation cellulaire d'un bois de résineux (Pierre, 2011). ....	14
Figure I. 6. Observation microscopique d'une coupe tangentielle d'un bois de résineux (Epicéa) - (source Lignum, 2010b).....	15
Figure I. 7. Exemple d'organisation cellulaire d'un bois de feuillu (Pierre, 2011).....	16
Figure I. 8. Structure cellulaire de deux espèces de bois de feuillus a) un chêne et b) un hêtre (images MEBE (Microscopie Electronique à Balayage Environnemental) extraites de (Kránitz, 2014)).....	17
Figure I. 9. Observation microscopique d'une coupe tangentielle d'un bois feuillu (Chêne pédonculé) - (source Lignum, 2010a).....	18
Figure I. 10. Le monomère de la cellulose : $\beta$ -glucopyranose (Trouy, 2015). ....	20
Figure I. 11. Formule chimique semi-développée de la cellulose issue d'une répétition de cellobiose (Navi et Heger, 2005). ....	20
Figure I. 12. Liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules de cellulose (Latrache, 2012). ....	20
Figure I. 13. Exemple de représentation schématique d'une section longitudinale d'une microfibrille de cellulose composant la paroi cellulaire du bois (Visakh et Thomas, 2010).....	21
Figure I. 14. Formule chimique semi-développée des principaux monosaccharides composants les hémicelluloses (Navi et Heger, 2005).....	22
Figure I. 15. Structure chimique partielle d'un glucuronoxylane chez les feuillus (Pierre, 2011).....	22
Figure I. 16. Structure chimique partielle d'un xylane chez les résineux (Pierre, 2011). ....	23
Figure I. 17. Structure chimique partielle du glucomannane chez les feuillus (Navi et Heger, 2005). .	23
Figure I. 18. Structure chimique partielle d'un galactoglucomannane chez les résineux (Navi et Heger, 2005).....	24
Figure I. 19. Formule topologique des principaux constituants de la lignine (Pierre, 2011). ....	25
Figure I. 20. Représentation partielle d'une structure possible de lignine (Glazer et Nikaido, 1995). .	25
Figure I. 21. Schéma représentant les couches constitutives de la paroi d'une cellule de bois (extrait de Pierre, 2011).....	26

Figure I. 22. Répartition en pourcentage de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine dans la paroi d'une cellule de bois (selon Panshin et De Zeeuw, 1970). M : lamelle moyenne ; P : paroi primaire et S1,2,3 : sous-couches de la paroi secondaire.....	28
Figure I. 23. Modèle schématique des microfibrilles : zones lamellaires en bleu, zones lenticulaires en jaune (selon Bonnet, 2017 ; inspiré de Salmén et Burgert, 2009). Schéma représentant les microfibrilles de celluloses incorporées dans une matrice d'hémicelluloses rassemblées en agrégats appelés microfibrilles et forment les zones lamellaires. Ces microfibrilles sont elles-mêmes enrobées d'une matrice hémicelluloses - lignine qui forment les zones lenticulaires.....	29
Figure I. 24. Schéma représentant les liaisons hydrogènes intra- et inter-moléculaires ainsi que celles des molécules d'eau adsorbées entre deux chaînes de polymères, extrait de (Viel, 2018). .....	30
Figure I. 25. Trois types d'isothermes de sorption (extrait de Skaar, 1988). .....	32
Figure I. 26. Isotherme de désorption d'un Epicéa de Sitka à plusieurs températures (Stamm, 1964). .....	33
Figure I. 27. Courbes de gonflement volumique et directionnel du hêtre. Légende : $\varepsilon_v$ , $\varepsilon_T$ , $\varepsilon_R$ et $\varepsilon_L$ correspondent respectivement au gonflement volumique, tangentiel, radial et longitudinal (par Mörath, 1932 ; extrait de Navi et Heger, 2005). .....	34
Figure I. 28. Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des composants principaux du bois en fonction de la teneur en eau EMC (d'après Salmén, 1982 ; extrait de Gauvin, 2015 ; Navi et Heger, 2005). .....	46
Figure I. 29. Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la matrice hémicelluloses-lignine native en fonction de l'humidité relative de l'ambiance (extrait de Gauvin, 2015 ; Navi et Heger, 2005). .....	47
Figure I. 30. Gonflement volumique (Volumetric Swelling) d'un échantillon de bois traité thermiquement sous humidité et à sec (température non indiquée) en fonction de la perte de masse (WL) (Obataya, 2007). .....	50

## **TABLEAUX**

Tableau I. 1. Pourcentages moyens des composants principaux du bois de feuillus. ....	19
Tableau I. 2. Composition chimique moyenne des bois de résineux et de feuillus en zone tempérée (Stevanovic et Perrin, 2009). .....	19

# 1 Introduction

Le bois est un matériau biologique complexe qui nécessite, pour une meilleure compréhension de celui-ci, de l'étudier sous les différents niveaux de formation et échelles de sa structure. Cette partie exposera dans un premier temps quelques généralités sur le bois, sa structure, sa composition chimique. Ses caractéristiques physiques (hygromécaniques) seront présentées dans une deuxième partie. Dans une troisième section, une étude bibliographique sur le vieillissement du bois et les caractéristiques des bois historiques seront présentées. Enfin, nous proposons un bilan des enjeux sur la problématique du vieillissement du bois et sur des questions de recherche à approfondir.

Nous faisons dans ce chapitre un état de l'art, de manière générale, sur les bois résineux et feuillus, mais en précisant, si possible, des aspects sur le chêne qui est notre matériau d'étude.

## 2 Le bois : formation, composition chimique et caractérisations structurelles

Ce paragraphe présente quelques généralités sur le bois. Nous présenterons donc comment le bois est formé, quelle est son organisation structurelle multi-échelle ainsi que sa composition chimique.

### 2.1 Formation du bois

#### 2.1.1 Croissance de l'arbre

Le bois est un tissu végétal présent dans le tronc des arbres, les branches et les racines des plantes ligneuses. Il est issu de la germination d'une graine tombée au sol (Figure I. 1). Celle-ci s'imbibe d'eau et lorsque les conditions climatiques sont favorables, un germe commence à faire surface en fissurant la graine et se développe ensuite en racine afin de pomper l'eau, les sels minéraux et les nutriments. Une petite tige va alors faire surface et commencer à se développer grâce au processus de photosynthèse.

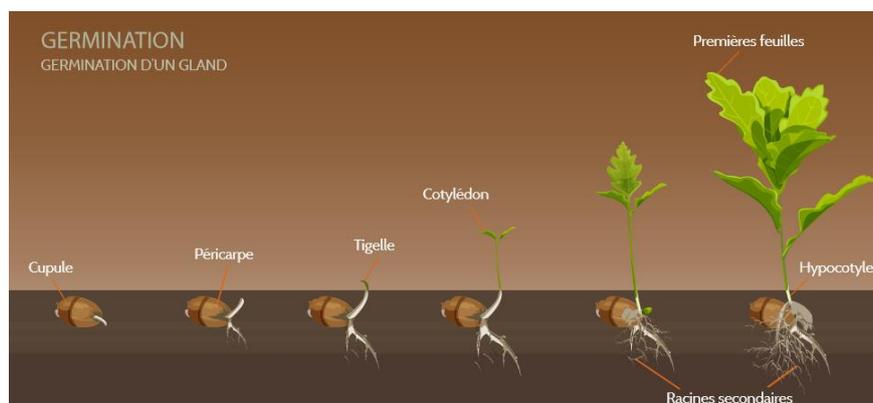


Figure I. 1. Illustration de la germination d'une graine issue d'un fruit représentant la toute première étape de la vie d'une plante, d'un arbre - cas du chêne (extrait de brochure informative par Eden62, s. d.).

Dans les régions tempérées, comme en France, la croissance des arbres se fait essentiellement au cours du printemps et de l'été mais s'arrête à partir de l'automne. Le processus de croissance est souvent représenté par un empilement de cônes qui symbolisent la croissance en longueur (croissance primaire) selon la direction longitudinale L de l'arbre et en largeur de l'arbre (croissance secondaire) dans le plan transverse ou radial-tangentiel RT du tronc (Figure I. 2).

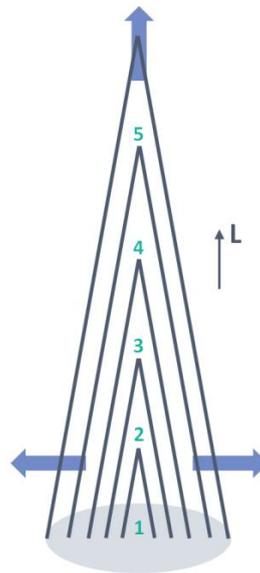


Figure I. 2. Schéma illustrant le processus de croissance d'un arbre (Bonnet, 2017). Chaque cône (ici 1 à 5) représente une année de croissance.

La croissance de l'arbre se fait en longueur et en largeur grâce à des cellules méristématiques qui se divisent pour former de nouvelles cellules. La croissance en hauteur est permise grâce à des méristèmes primaires situés au niveau des bourgeons, tandis que la croissance en largeur est permise grâce aux méristèmes secondaires. Ces derniers sont présents au niveau de l'assise génératrice libéro-ligneuse (ou cambium) qui est une couche proche de l'écorce de l'arbre (Figure I. 3). La division cellulaire des cellules méristématiques du cambium vont permettre de former le xylème secondaire (le bois) vers l'intérieur et le phloème secondaire (le liber) vers l'extérieur (MOOC-Anatomie du bois par Trouy, s. d.). Ce processus de croissance en largeur est visible sous forme d'anneaux concentriques qui sont appelés cernes annuels et qui témoignent de l'âge de l'arbre (au pied de l'arbre). On peut distinguer chez certaines espèces comme le chêne (feuillu), qui est notre matériau d'étude, la partie la plus jeune du bois (l'aubier) qui est de couleur plus claire que la partie centrale du bois, plus anciennement formée (le duramen). En effet, au bout d'un certain nombre d'années, le bois d'aubier le plus anciennement formé va commencer à mourir pour former le duramen qui est donc essentiellement constitué de cellules mortes. Ces dernières peuvent sécréter en mourant des phénols oxydés qui sont souvent à l'origine de la pigmentation du duramen (Navi et Heger, 2005).

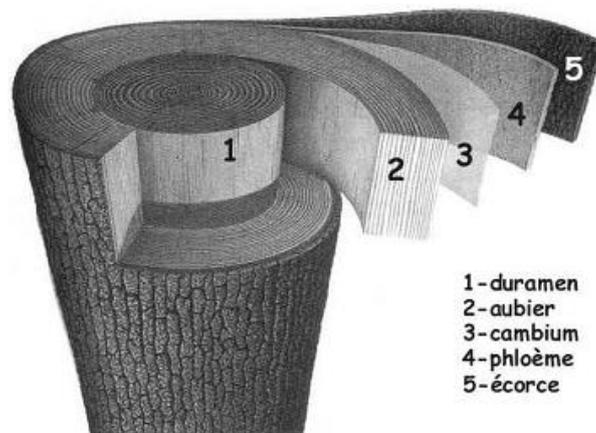


Figure 1. 3. Structure d'un tronc d'arbre avec les différentes couches (duramen, aubier, cambium, phloème, écorce) - (extrait de « la Nature » cité par (Bary-Lenger et Nebout, 1993)).

### 2.1.2 Éléments cellulaires et fonctions du bois dans l'arbre

Le développement du tronc, des racines et des branches repose dans la faculté des cellules initiales à former de nouvelles cellules spécialisées qui sont orientées soit longitudinalement soit verticalement par rapport à l'axe du tronc. La zone cambiale est par ailleurs constituée de deux types de cellules initiales : les cellules initiales allongées (fusiformes) et les cellules isodiamétriques cylindriques (Navi et Heger, 2005). Les premières donnent naissance aux cellules longitudinales du bois, tandis que les cellules cylindriques donnent naissance à des cellules radiales. Ces évolutions se déroulent lors de l'étape de différenciation cellulaire au cours de la croissance de l'arbre. Ainsi, les nouvelles cellules créées vont s'ajouter à l'aubier et progressivement se transformer pour former du bois parfait (duramen) qui est la résultante de la mort des cellules.

Ces cellules différenciées remplissent des rôles bien spécifiques dans l'arbre sur pied tel que : le soutien mécanique de l'arbre, la conduction des sèves brute et élaborée et le stockage de réserves nutritives sous forme d'amidon. Les cellules longitudinales peuvent remplir une double fonction de conduction et de soutien mécanique. En effet, chez certaines espèces (les résineux), certaines cellules (trachéides) peuvent remplir le rôle de conduction de la sève ainsi que de soutien mécanique de l'arbre tandis que d'autres (parenchymes) assurent le stockage des substances nutritives. Chez d'autres espèces (les feuillus), les cellules sont beaucoup plus spécialisées. Ainsi, la sève brute est transportée par des cellules spécialisées (vaisseaux) tandis que la réserve des substances nutritives est assurée par les cellules de parenchymes et le soutien mécanique est plutôt assuré par les fibres. Ces aspects seront plus développés dans le paragraphe 2.2.

La fonction de conduction de la sève brute est essentiellement menée par des cellules mortes qui se trouvent dans l'aubier. Les cellules vivantes de l'aubier (et le phloème) permettent quant à elles la circulation de la sève élaborée provenant des feuilles, mais également le stockage des réserves, la défense contre des agresseurs externes et le soutien mécanique. Les cellules mortes, qui se trouvent en plus grande majorité dans le duramen, sont également sollicitées pour le soutien mécanique et le contrôle de la posture du tronc. Certaines peuvent être remplies par des gommés et/ou des thylles qui bouchent les cavités cellulaires, rendant cette partie du bois moins perméable à l'eau.

### 2.1.3 Le plan ligneux

La façon dont les cellules constitutives du bois sont agencées les unes par rapport aux autres ainsi que leurs caractéristiques morphologiques définissent le plan ligneux d'une espèce. Le plan ligneux est étudié selon trois directions orthogonales (Figure I. 4) : la direction longitudinale (L) dans la longueur du tronc, la direction radiale (R) qui est perpendiculaire aux cernes de croissance de l'arbre et la direction tangentielle (T) qui est tangente aux cernes.

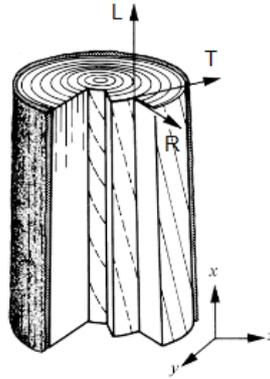


Figure I. 4. Schématisation des trois plans locaux RT (radial-tangentiel), LR (longitudinal-radial) et TL (tangentiel-longitudinal) d'un tronc d'arbre (Navi et Heger, 2005).

Ces directions d'anisotropie du bois permettent donc, lors d'un examen microscopique, d'identifier un bois en observant l'organisation des cellules caractéristiques en fonction de ces trois sections (RT, LR, TL).

## 2.2 Structure microscopique du bois

Les arbres sont divisés en deux grandes classes qui diffèrent de par leur plan ligneux. On distingue donc celui des résineux (gymnospermes) et celui des feuillus (angiospermes). L'anatomie des résineux est relativement simple comparée à celles des feuillus puisque ces derniers sont des espèces botaniques plus évoluées ayant des cellules plus spécialisées. Chez les résineux, les cellules principales (trachéides) remplissent la double fonction de conduction et de soutien tandis que chez les feuillus on retrouve deux types de cellules qui se partagent les fonctions : les éléments de vaisseaux pour la conduction de la sève brute et les fibres pour le soutien mécanique.

### 2.2.1 Les résineux

La structure cellulaire des résineux est relativement simple, uniforme et régulière (Figure I. 5). Le tissu est principalement composé de trachéides, de rayons ligneux et éventuellement de canaux résinifères (cellules sécrétrices).

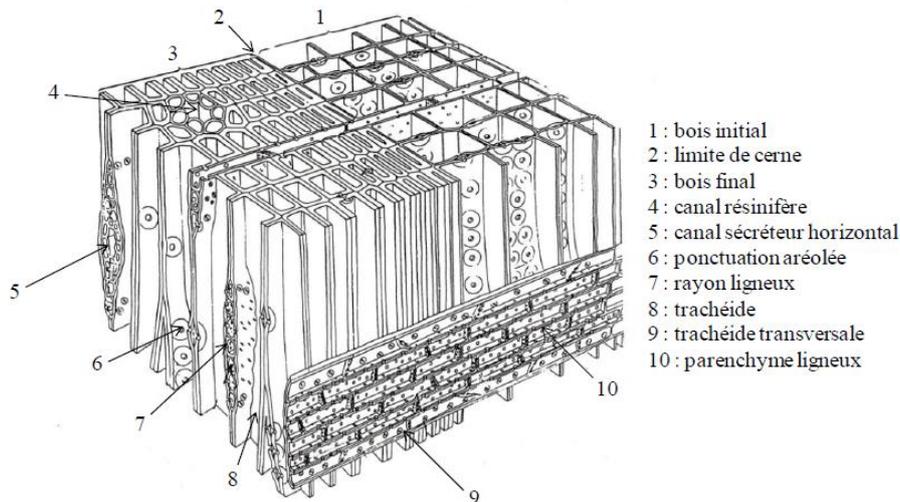


Figure I. 5. Exemple d'organisation cellulaire d'un bois de résineux (Pierre, 2011).

### 2.2.1.1 Les trachéides, élément de conduction et de soutien

Les trachéides longitudinales représentent une proportion de 90 à 95% de l'ensemble des cellules des bois résineux. Elles assurent à la fois la conduction de la sève brute et le soutien mécanique de l'arbre et remplissent généralement ces fonctions quand elles sont mortes, vides et de forme très effilée (peuvent mesurer de 2 à 9 mm de long pour une largeur environ 50 fois plus petite).

La largeur ainsi que l'épaisseur des trachéides varient en fonction de la saison de croissance de l'arbre. En effet, les trachéides du bois initial, c'est-à-dire celles qui sont formées au début de la saison de végétation au printemps, ont des parois minces et une cavité cellulaire (lumen) à large diamètre. Les trachéides du bois final qui sont formées en fin de saison de végétation, vers la fin de l'été, ont un diamètre deux à trois fois plus étroit mais présentent des parois deux à trois fois plus épaisses. Elles sont ainsi assez rigides pour assumer la fonction de soutien mécanique de l'arbre. Ces trachéides sont alignées parallèlement à l'axe longitudinal de l'arbre et se chevauchent afin de faire circuler la sève brute, dans la partie vivante de l'arbre, d'une trachéide à une autre au travers des ponctuations aréolées (ouvertures présentes sur la paroi de ces cellules).

On peut également retrouver des trachéides qui ont une orientation radiale (les trachéides transversales). Elles permettent d'assurer le transport des nutriments dans le sens radial des cerneaux annuels. Associées avec les cellules du parenchyme, ils forment ce qu'on appelle les rayons ligneux.

### 2.2.1.2 Les rayons ligneux

Les rayons ligneux sont constitués de cellules de parenchymes radiales qui sont disposées perpendiculairement à l'axe longitudinal de l'arbre. Ce sont des cellules vivantes qui possèdent un contenu cellulaire avec cytoplasme et un métabolisme actif et dont la paroi est assez fine mais couverte de ponctuations simples et qui sont généralement parallélipédiques et de plus petite taille que les trachéides longitudinales. Elles s'organisent donc en rayons ligneux (généralement une rangée de cellules, Figure I. 6) afin d'assurer le stockage des réserves et des déchets, et leur restitution, le transport radial des nutriments et la synthèse de substances.

La proportion de cellules de parenchyme alignées longitudinalement est plutôt faible (1 à 2%) et chez certaines espèces, elles sont même complètement absentes.

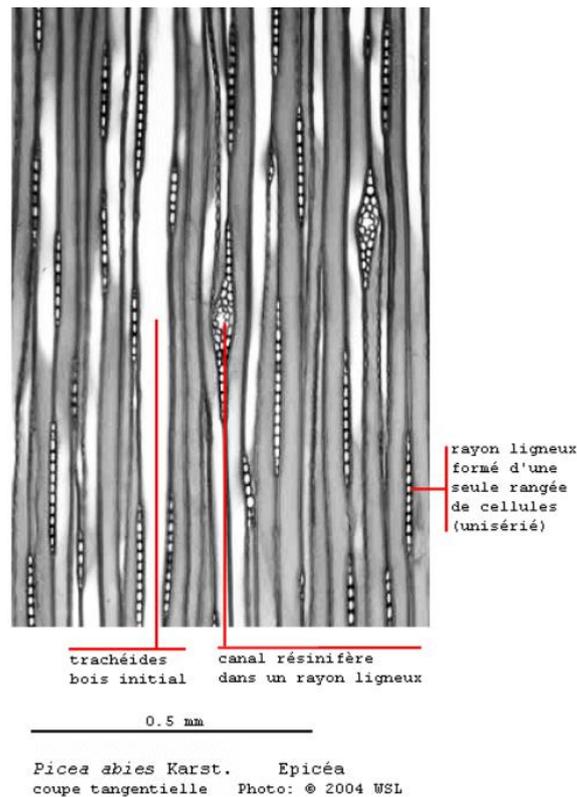


Figure I. 6. Observation microscopique d'une coupe tangentielle d'un bois de résineux (Epicéa) - (source Lignum, 2010b).

### 2.2.1.3 Les canaux résinifères

Les canaux résinifères sont des cavités formées par des cellules longitudinales capables de sécréter de la résine (mélange complexe de composés chimiques). Ceux-ci sont plus ou moins visibles en fonction de l'espèce, ils sont ainsi plus nombreux et gros chez les pins tandis qu'ils sont plus petits et rares chez les épicéas où ils sont donc plus difficiles à percevoir. Chez d'autres espèces ils peuvent même être quasi inexistantes et pourtant apparaître en réaction à une blessure ou à une attaque d'insectes. Ils sont distingués par l'appellation canaux résinifères traumatiques et sont vite reconnaissable car concentrés dans une zone bien localisée.

## 2.2.2 Les feuillus

La structure cellulaire des bois de feuillus est plus complexe que celle des résineux puisqu'on retrouve une plus grande variété de cellules spécialisées : les vaisseaux et les fibres (Figure I. 7). On retrouve également les parenchymes longitudinaux, les rayons ligneux et des trachéides longitudinales.

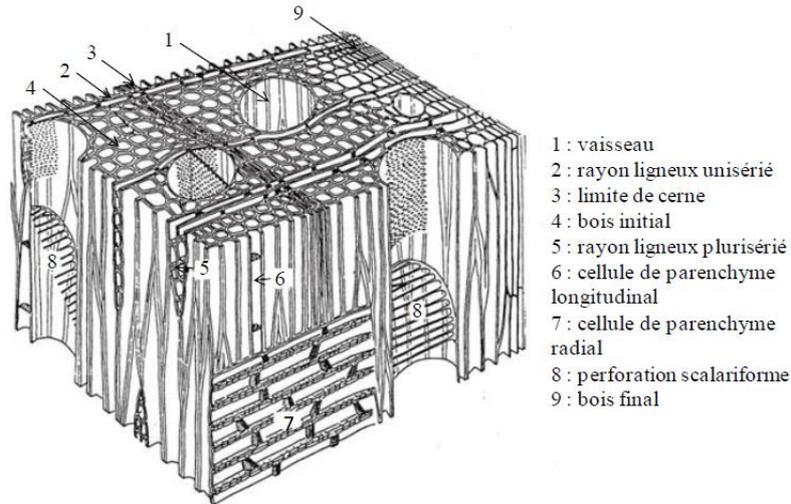


Figure I. 7. Exemple d'organisation cellulaire d'un bois de feuillu (Pierre, 2011).

### 2.2.2.1 Les vaisseaux, éléments de conduction

Un vaisseau est formé par un empilement de cellules individuelles qui sont reliées bout à bout pour former un long et gros « tube » longitudinal. Les vaisseaux varient en diamètre (entre 10 et 300  $\mu\text{m}$ ) et peuvent atteindre jusqu'à 10 m de long par superposition, formant ainsi de longs tuyaux continus dans le bois. Ils ont pour principale fonction la conduction de la sève brute depuis les racines jusqu'aux feuilles de l'arbre. Le passage de la sève entre deux vaisseaux voisins est assuré par des ponctuations latérales ainsi que par une ouverture à chaque extrémité appelée perforation (Navi et Heger, 2005).

Le diamètre des vaisseaux varie considérablement, selon les espèces et leur emplacement dans le cerne annuel. La proportion, la répartition et la taille des vaisseaux dans le bois peut donc être différente en fonction des espèces, et constituent des critères importants dans la reconnaissance des espèces. Ainsi, chez certaines espèces, les vaisseaux dans le bois initial sont plus regroupés et ont un diamètre plus important que les vaisseaux dans le bois final. On dit de ces bois qu'ils ont une structure cellulaire de type zone initiale poreuse (exemple Figure I. 8 (a)) comme est le cas du chêne, du châtaignier, du hêtre, de l'orme, du frêne...etc. On remarque également que les vaisseaux étroits du bois final ont une disposition particulière chez certaines espèces de feuillus, comme on peut le voir sur l'image prise par microscope électronique à balayage à la Figure I. 8 (a) où les vaisseaux semblent être disposés en flamme. Un autre type de structure cellulaire peut être distingué par la répartition des vaisseaux, ce sont les bois à pores diffus pour lesquels les vaisseaux ont à peu près le même diamètre et sont répartis assez uniformément sur le cerne (Figure I. 8 (b)). Il y a toutefois une petite diminution du diamètre des vaisseaux dans le bois final. Une forme structurale intermédiaire existe également, ce sont les bois à zone semi-poreuse pour lesquels la répartition des vaisseaux est intermédiaire aux deux précédentes. Ainsi, le diamètre des vaisseaux est à peu près le même mais avec une plus grande abondance dans le bois initial.

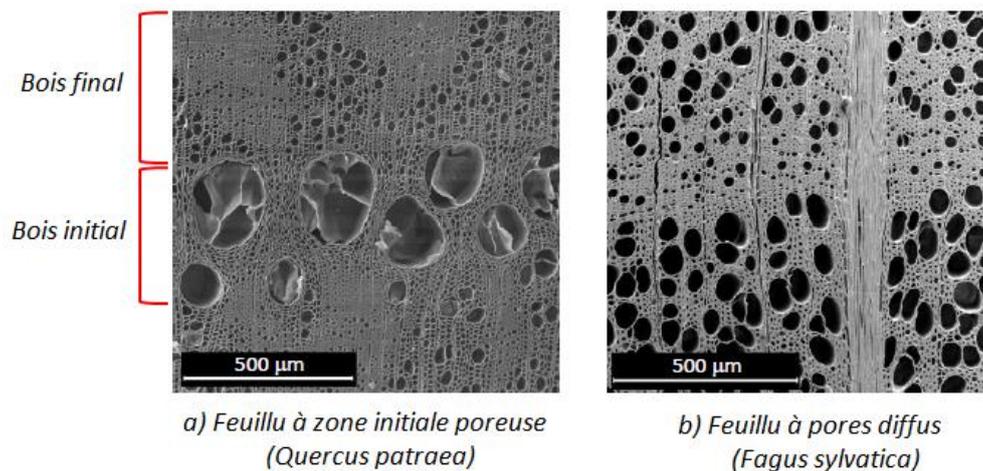


Figure 1. 8. Structure cellulaire de deux espèces de bois de feuillus a) un chêne et b) un hêtre (images MEBE (Microscopie Electronique à Balayage Environnemental) extraites de (Kránitz, 2014)).

### 2.2.2.2 Les fibres, éléments de soutien

Les fibres sont des cellules allongées mortes et vides mais possédant des parois épaisses et rigides. Elles peuvent constituer une très grande partie du bois jusqu'à plus de 60% en volume. La paroi cellulaire des éléments constituant les fibres étant très peu riche en ponctuations, ces éléments jouent principalement un rôle de soutien mécanique. Elles sont généralement visibles sous forme de zones très denses (Figure I. 8) et peuvent agir sur la densité du bois en fonction de leur proportion et donc sur la résistance mécanique du bois. C'est à cause de ces éléments que les bois de feuillus sont généralement qualifiés de « bois durs » car assez difficiles à couper en fonction de l'axe.

### 2.2.2.3 Les parenchymes et les rayons ligneux

Tout comme les résineux, les feuillus sont constitués de cellules de parenchyme vivantes ayant un rôle de stockage des réserves et de transport radial des nutriments. Les rayons ligneux peuvent avoir des dimensions plus variées que ceux des résineux. En effet, en fonction des espèces ils peuvent être unisériés (une cellule d'épaisseur) ou composés de plusieurs cellules d'épaisseur et peuvent donc être hauts de plusieurs centimètres et visibles à l'œil nu. C'est le cas du chêne pour lequel les rayons ligneux peuvent être larges de plus de 10 cellules et jusqu'à une cinquantaine pour une hauteur de plusieurs centimètres (Figure I. 9).

Les parenchymes longitudinaux, sont disposés verticalement de deux manières, soit indépendamment des vaisseaux (parenchyme apotrachéal) ou associés à ceux-ci (parenchyme paratrachéal). Ces cellules ont un rôle nutritif comme chez les résineux, elles peuvent emmagasiner des réserves, les restituer ou les transformer.

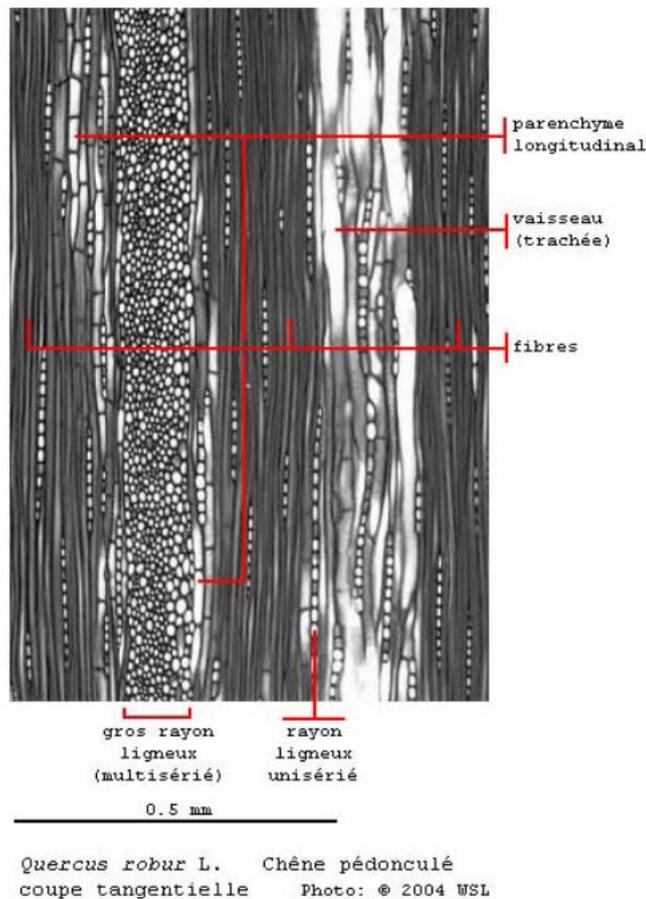


Figure I. 9. Observation microscopique d'une coupe tangentielle d'un bois feuillu (Chêne pédonculé) - (source *Lignum*, 2010a).

## 2.3 Constituants du bois

Les principaux constituants du bois sont des polymères : les hémicelluloses, la cellulose et la lignine. Ils sont générés au cours de la différenciation cellulaire par l'expression des gènes contenus dans l'ADN des cellules vivantes (Mellerowicz et Sundberg, 2008). Ces polymères forment les parois cellulaires du bois. Il existe dans le bois d'autres substances (cires, graisses, glucides, résines, tannins, alcaloïdes, colorants etc...) qui sont désignées comme « extractibles » car elles peuvent être extraites avec des solvants (Navi et Heger, 2005 ; présentation sur les extractibles par Gerardin, s. d. ; MOOC-Anatomie du bois par Trouy, s. d.).

Les constituants du bois sont distribués en différentes proportions dans les parois cellulaires et leur taux diffère fortement entre les espèces (Navi et Heger, 2005). Les substances macromoléculaires (cellulose, hémicellulose, lignine) sont majoritaires tandis que les autres substances représentent un plus faible pourcentage de la composition du bois. On peut retrouver de nombreuses estimations sur la proportion de ces constituants qui diffère essentiellement par l'espèce de bois concernée, les régions géographiques de croissance de ces espèces (compositions des sols, conditions de croissance) et les saisons de récolte.

Dans le cadre de cette thèse, il est exposé dans le Tableau I. 1, les estimations réalisées pour le bois des feuillus, puisque le matériau d'étude est du bois de chêne et dans le Tableau I. 2, une comparaison entre les bois de feuillus et les bois de résineux est précisée. La différence majeure se trouve au niveau

de la proportion de lignine qui est légèrement plus élevée chez les résineux tandis que la proportion d'extractibles est légèrement plus élevée pour les feuillus.

Tableau I. 1. Pourcentages moyens des composants principaux du bois de feuillus.

Source	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Extractibles
(ADEME. Hugues de Cherisey, 2015) : <i>pour des feuillus en zones tempérées</i>	≈ 50 %	≈ 30 %	≈ 20 %	≈ ≤ 7 %
(Thiebaud-Roux, 1995) : <i>pour le chêne</i>	44 %	19 %	20 %	14 %
(Bohnke, 1993)	40 %	40 %	20 %	-
(Sjöström, 1993)	45 ± 2 %	30 ± 5 %	20 ± 4 %	5 ± 3 %

Tableau I. 2. Composition chimique moyenne des bois de résineux et de feuillus en zone tempérée (Stevanovic et Perrin, 2009).

Constituants	Résineux	Feuillus
Cellulose	40 – 44 %	43 – 47 %
Hémicelluloses	25 – 29 %	25 – 35 %
Lignine	25 – 31 %	16 – 24 %
Extractibles	1 – 5 %	2 – 8 %

### 2.3.1 La cellulose

La cellulose est le principal composant des parois cellulaires du bois. On le retrouve à raison de 40% à 50% de la masse anhydre du bois. C'est un homopolymère linéaire constitué d'unités de glucopyranose (glucose cyclique) de configuration  $\beta$ . Cela signifie qu'il est construit par l'assemblage répétitif d'une molécule de base (monomère), qui est une molécule de glucose cyclique anhydre, dont la configuration  $\beta$  est liée à la position du groupement hydroxyle (-OH) du premier carbone (au-dessus du cycle) de la molécule (Figure I. 10). Ces molécules se lient entre elles par des réactions de polymérisation impliquant les groupements OH des carbones n°1 d'une molécule et n°4 d'une autre molécule de glucose cyclique. Ces groupements OH étant disposés de manière opposée (l'un en bas, l'autre en haut) dans le cycle, on retrouve qu'une molécule sur deux est retournée à 180° par rapport à l'autre. L'unification de deux molécules de  $\beta$ -glucopyranose créent le cellobiose (Figure I. 11) qui est le dimère de répétition de la cellulose. La liaison des unités de cellobiose entre elles – et donc la polymérisation – aboutie à un polymère de chaînes linéaires de cellulose (pas de ramifications).

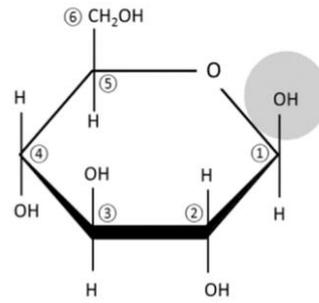


Figure I. 10. Le monomère de la cellulose :  $\beta$ -glucopyranose (Trouy, 2015).

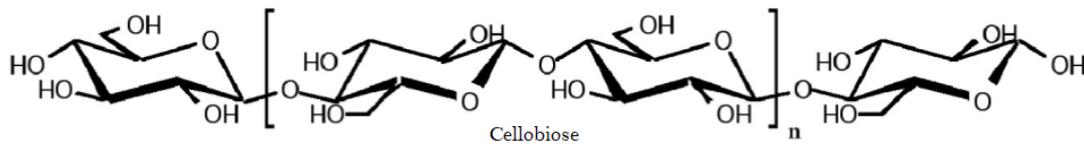


Figure I. 11. Formule chimique semi-développée de la cellulose issue d'une répétition de cellobiose (Navi et Heger, 2005).

La présence des sites OH permet l'association des chaînes macromoléculaires de cellulose entre elles par la création de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires (Figure I. 12). L'association des chaînes de cellulose forment des fibrilles élémentaires et l'association d'un certain nombre (varie en fonction des modèles) de ces dernières permet la formation de microfibrilles de cellulose dont l'association abouti à la formation des fibres de cellulose.

Le modèle de structure des microfibrilles et du nombre de fibrilles associées fait encore l'objet de recherches (Navi et Heger, 2005 ; Salmén, 2015 ; Hill *et al.*, 2021). Pour simplifier la compréhension, certains auteurs stipulent que les chaînes moléculaires de cellulose reliées entre elles par les ponts hydrogènes forment des faisceaux appelés microfibrilles (Trouy, 2015). Mais en réalité, la nanostructure des microfibrilles de cellulose est bien plus complexe puisqu'elle implique, dans le bois, l'association avec les autres polymères durant sa synthèse (Salmén et Burgert, 2009 ; Fernandes *et al.*, 2011 ; Salmén, 2015).

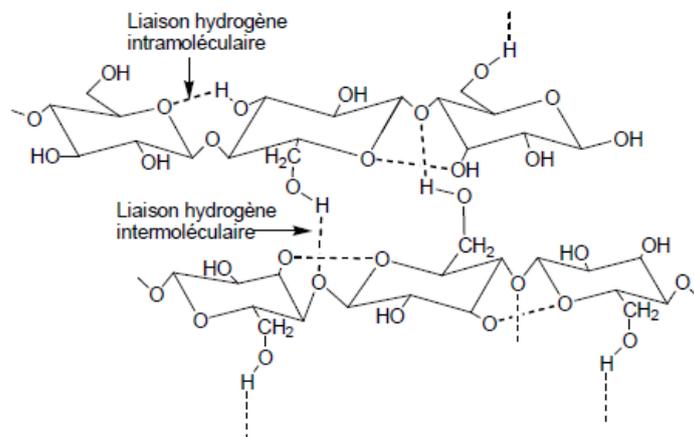


Figure I. 12. Liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules de cellulose (Latrache, 2012).

L'implication d'une quantité importante de liaisons hydrogènes induit la formation de zones très ordonnées appelées zones cristallines qui permettent de rigidifier la cellulose. Le reste des chaînes, moins ordonné, constitue les zones amorphes de la cellulose. Les zones cristallines monopolisent tous les sites -OH, elles sont alors moins accessibles aux molécules polaires telles que l'eau et sont qualifiées d'hydrophobes. Les parties amorphes, au contraire, les chaînes sont plus espacées et possèdent encore des sites -OH disponibles pour créer des liaisons hydrogène avec des molécules polaires telles que l'eau, et sont alors qualifiées de zones hydrophiles (Visakh et Thomas, 2010). Un exemple de modèle d'une section de microfibrille de cellulose avec les zones amorphes et cristallines est représentées dans la Figure I. 13.

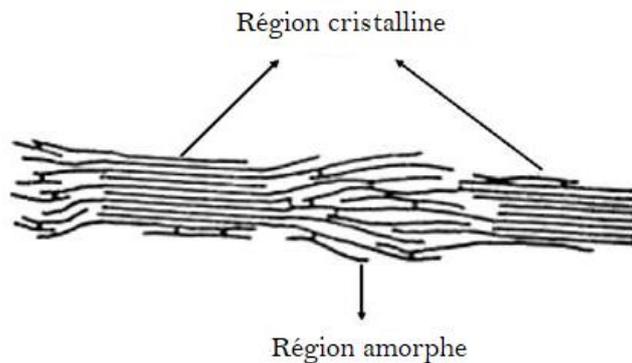


Figure I. 13. Exemple de représentation schématique d'une section longitudinale d'une microfibrille de cellulose composant la paroi cellulaire du bois (Visakh et Thomas, 2010).

D'après la littérature, la cellulose cristalline représenterait une partie majoritaire de la cellulose du bois, à hauteur de 60 à 97% (Fengel et Wegener, 1989 ; Stamm, 1964 ; Navi et Heger, 2005). Par ailleurs, la présence de cellulose cristalline est très avantageuse vis-à-vis des propriétés physiques, chimiques et mécaniques du bois. En effet, la cristallinité permet une réduction de la réactivité chimique de la cellulose et une augmentation de sa résistance mécanique (Navi et Heger, 2005 ; Visakh et Thomas, 2010 ; Kránitz, 2014). Par ailleurs, la connaissance du degré de cristallinité, c'est-à-dire le rapport entre la configuration de la cellulose ordonnée (cristalline) et désordonnée (amorphe), peut être très utile pour témoigner de l'amélioration ou de la dégradation des propriétés du bois.

### 2.3.2 Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont des polymères à faible poids moléculaire puisque le degré de polymérisation DP (nombre de répétition de la molécule de base), est d'environ 15000 pour la cellulose, alors qu'il est compris entre 50 et 300 environ pour les hémicelluloses (Navi et Heger, 2005 ; Pierre, 2011 ; Trouy, 2015). Les hémicelluloses sont donc des polysaccharides (glucides) à courtes chaînes ramifiées qui sont formés à partir d'une variété d'oses (des sucres) tels que le glucose, le mannose, l'arabinose, le xylose et le galactose. La formule topologique des principaux monosaccharides (un sucre) est présentée dans la Figure I. 14.

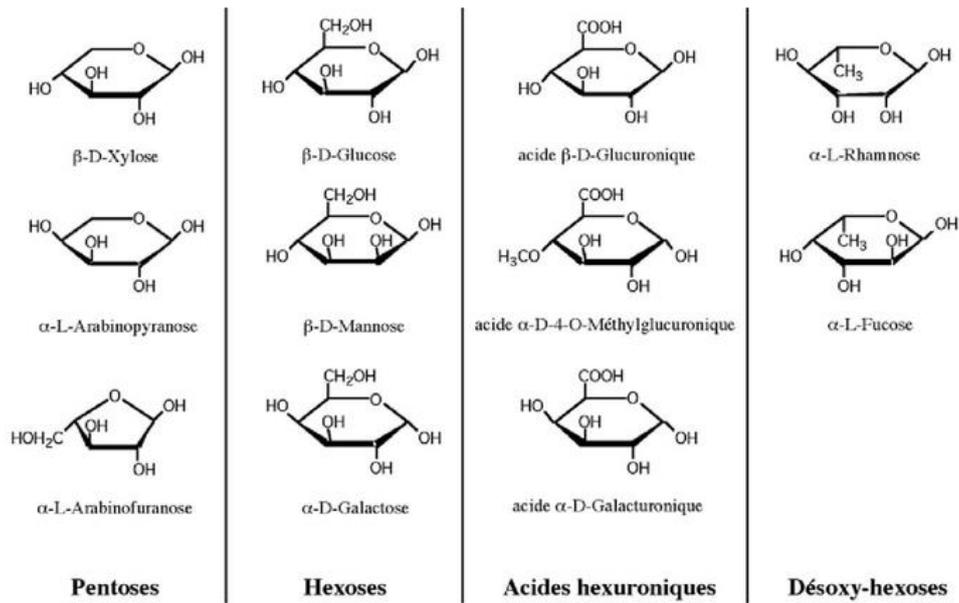


Figure I. 14. Formule chimique semi-développée des principaux monosaccharides composants les hémicelluloses (Navi et Heger, 2005).

On retrouve ainsi quatre grands groupes d'hémicelluloses : les xylanes, les mannanes, les glucanes et les galactanes. La nature des hémicelluloses varie sensiblement entre les espèces de bois et cela peut jouer un rôle déterminant dans le comportement du bois lors de traitements par la température par exemple (Chaouch *et al.*, 2010). Ainsi, on retrouve généralement des glucuronoxylanes et des glucomannanes chez les feuillus, tandis que chez les résineux on retrouve des arabinoglucuronoxylanes, des galactoglucomannanes et arabinogalactanes.

Les hémicelluloses présentes en majorité dans les bois sont les xylanes et les glucomannanes, nous nous intéresserons donc préférentiellement à celles-ci. D'après la littérature, il est dit que les feuillus contiendraient environ 25% de xylanes et 5% de glucomannanes tandis que les résineux contiennent environ 10% de xylanes et 15 à 20% de glucomannanes (Trouy-Triboulot et Triboulot, 2012).

- **Les xylanes**

Chez les feuillus, les glucuronoxylanes (Figure I. 15) sont constitués d'une chaîne principale formée de  $\beta$ -D-xyloses reliés par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Ces chaînes principales sont substituées au niveau du carbone 2 des xyloses par l'acide 4-O-méthylglucuronique, à raison de 1 unité pour 10 de xylose (Pierre, 2011). Des groupements O-acétyle ( $\text{COCH}_3$ ) se substituent également sur les carbones 2 et 3 des chaînes principales à raison de 7 unités pour 10 de xylose.

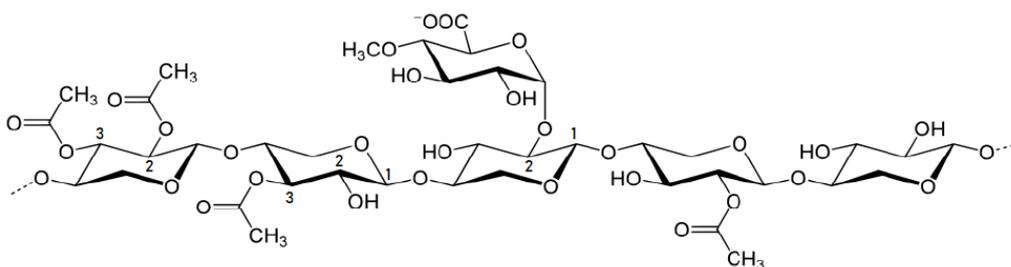


Figure I. 15. Structure chimique partielle d'un glucuronoxylane chez les feuillus (Pierre, 2011).

Chez les résineux, les xylanes (arabinoglucuronoxylanes) présentent également des groupements d'acide 4-O-methylglucuronique substitués latéralement sur les chaînes principales de xyloses, ainsi que des unités d'arabinofuranose liées par des liaisons glycosidiques  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3). Ces xylanes (Figure I. 16) diffèrent donc de ceux des feuillus par l'absence des groupements O-acétyle substitués sur les chaînes qui sont remplacés par les unités d'arabinofuranose.

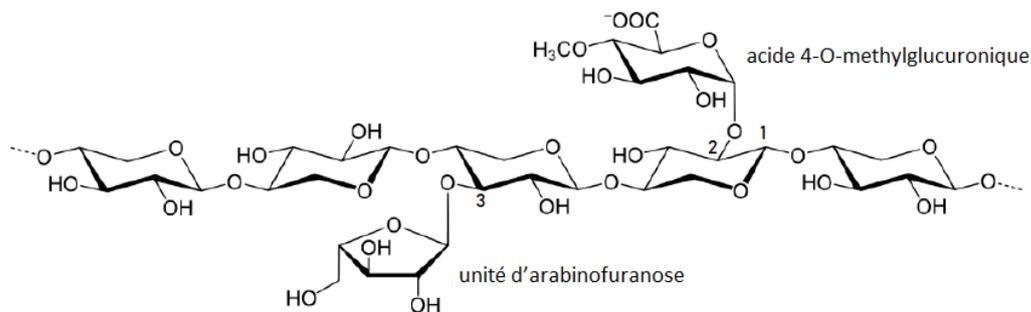


Figure I. 16. Structure chimique partielle d'un xylane chez les résineux (Pierre, 2011).

- **Les glucomannanes**

Les glucomannanes contrairement aux xylanes sont des hétéropolymères, c'est-à-dire que leur chaîne principale est formée par deux types de sucres, le glucose ( $\beta$ -D-Glucopyranose) et le mannose ( $\beta$ -D-Mannopyranose), liés par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Ces chaînes ne présentent pas de groupes latéraux chez les feuillus (Figure I. 17) et leur pourcentage est d'ailleurs relativement faible chez ces espèces, de l'ordre de 3 à 5% (Navi et Heger, 2005).

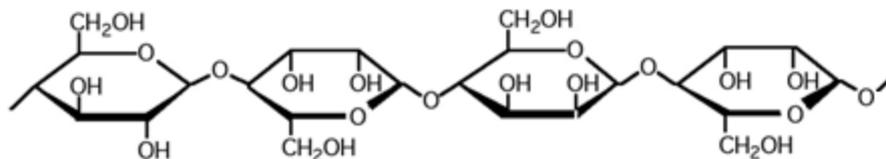


Figure I. 17. Structure chimique partielle du glucomannane chez les feuillus (Navi et Heger, 2005).

Au contraire, les résineux contiennent une plus grande quantité de glucomannanes (galactoglucomannanes) à hauteur de 20 à 25%. Ils sont également formés à partir d'unités de glucose et de mannose liés par des liaisons glycosidiques entre les carbones 1 et 4 et présentent des groupes latéraux de  $\alpha$ -D-Galactopyranose (galactose) greffés aux chaînes par des liaisons  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6), ainsi que des groupes latéraux O-acétyle liés par les carbones 2 et 3 du mannose et du glucose (Figure I. 18).

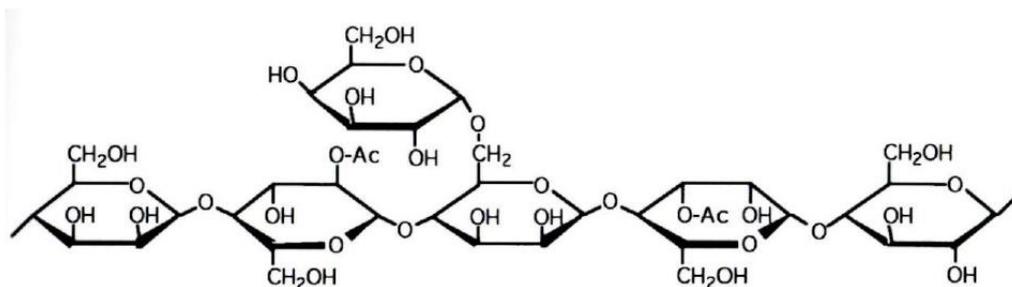


Figure I. 18. Structure chimique partielle d'un galactoglucomannane chez les résineux (Navi et Heger, 2005).

### 2.3.3 La lignine

La lignine est un composé amorphe tridimensionnel de type polyphénolique, il n'est donc pas composé de saccharides (sucres) comme la cellulose et les hémicelluloses. Ce polymère est étroitement lié aux hémicelluloses et celluloses dans la paroi cellulaire par le biais de nombreuses liaisons à faible énergie (liaisons hydrogène) ou par des liaisons covalentes (essentiellement avec les hémicelluloses). La lignine confère au bois une certaine résistance mécanique puisqu'elle est résistante à la compression. De plus, la lignine est un composé plutôt hydrophobe, ce qui permet d'imperméabiliser un peu les cellules.

La proportion de lignine diffère en fonction des espèces de bois. Les feuillus en contiennent entre 18 et 25% tandis que les résineux en contiennent entre 25 et 35% (Navi et Heger, 2005 ; Trouy-Triboulot et Triboulot, 2012). De par la complexité des processus chimiques nécessaires à son extraction, il est jusqu'à ce jour assez difficile de déterminer la structure moléculaire exacte de la lignine (Navi et Heger, 2005). Néanmoins les précurseurs principaux de la lignine sont très bien connus, on retrouve ainsi les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I. 19). La polymérisation de ces alcools forme les unités p-hydroxyphényles (H), guaïacyles (G) et syringyles (S) qui sont liées entre elles par : des liaisons  $\beta$ -O-4 impliquant essentiellement les unités S et des liaisons biphényles (liaison entre deux cycles aromatiques) entre les unités G et H pour former le réseau tridimensionnel de la lignine (Figure I. 20). On peut noter là encore une petite différence entre la lignine des bois résineux et feuillus puisque chez les résineux on retrouve essentiellement des unités guaïacyles, alors que chez les feuillus, les lignines sont essentiellement composées d'unités guaïacyles et syringyles. La structure de la lignine contient beaucoup moins de groupes polaires que les polysaccharides formant ainsi un réseau tridimensionnel assez hydrophobe et imperméabilisant.

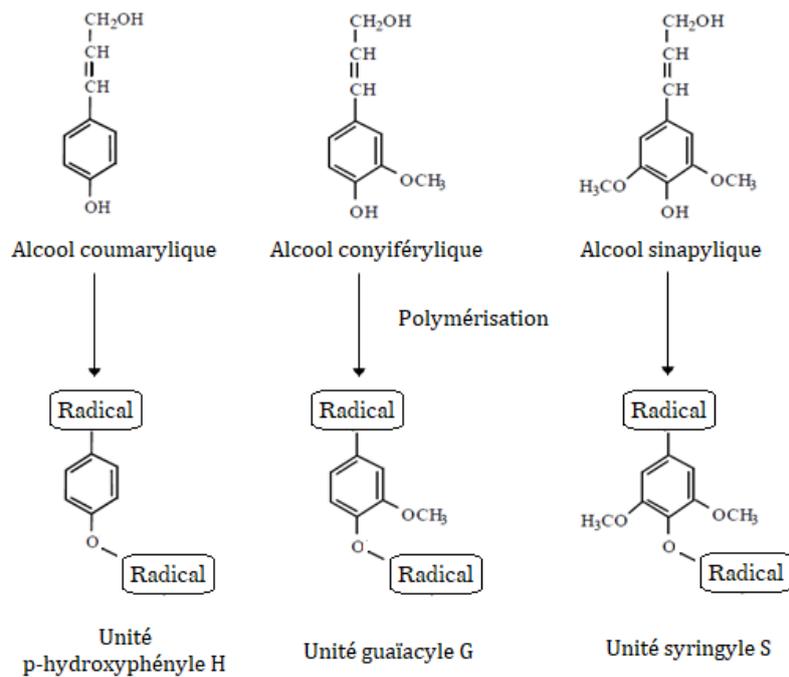


Figure I. 19. Formule topologique des principaux précurseurs de la lignine et des trois unités de base (Pierre, 2011). A noter qu'il y a formation d'un radical à partir du précurseur, et que ce radical possède plusieurs formes de résonance qui vont permettre de multiples couplages, ici un seul exemple est donné pour les trois unités de base.

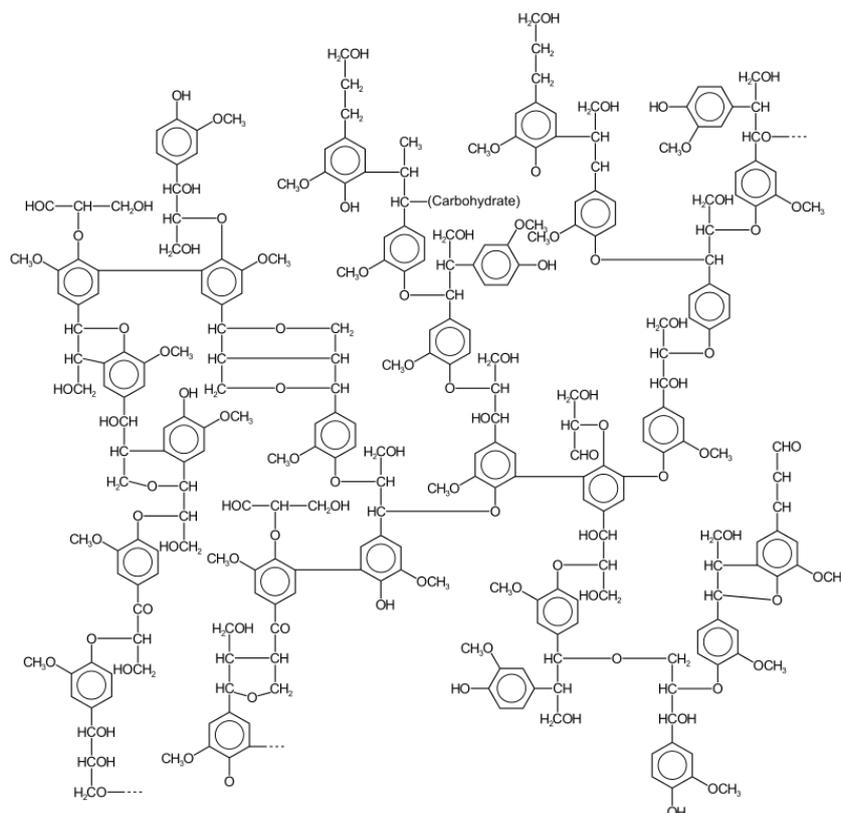


Figure I. 20. Représentation partielle d'une structure possible de lignine (Glazer et Nikaido, 1995).

### 2.3.4 Les extractibles

Les extractibles sont des substances à faible poids moléculaire qui peuvent être facilement extraites du bois par divers procédés utilisant des solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, hexane). Certains extractibles sont volatiles car ils peuvent facilement se retrouver sous forme gazeuse dans l'air (ou composés organiques volatiles). Ils comprennent plusieurs substances chimiques différentes comme certaines graisses, des composés aromatiques, des huiles volatiles, des alcools à haut poids moléculaire et des acides gras (Navi et Heger, 2005).

Les extractibles ne font pas partie intégrante de la paroi cellulaire du bois et ne contribuent pas à la résistance mécanique de celui-ci. Ils peuvent néanmoins apporter une pigmentation et une certaine odeur au duramen (bois parfait). D'autre part, ils peuvent également servir à la lutte contre les attaques de champignons et d'insectes et donc participer à la durabilité du bois puisque certaines de ces substances sont toxiques. Enfin, les études menées sur ces composés montrent qu'ils peuvent modifier l'hygroscopicité du bois en influent sur le caractère hydrophobe ou hydrophile de la paroi cellulaire du bois (Wangaard et Granados, 1967 ; Nzokou et Kamdem, 2004 ; Hernández, 2007 ; Jankowska *et al.*, 2016).

## 2.4 Composés chimiques à l'échelle d'une cellule

Les parois des cellules du bois sont composées de plusieurs couches, comme présenté sur la Figure I. 21. On retrouve, dans chaque couche de la paroi cellulaire, trois composants majeurs : les microfibrilles de cellulose (avec une distribution et une organisation spécifique), les hémicelluloses et la lignine (Rowell, 2012a). Les trois parties principales sont, de la partie externe vers la cavité cellulaire, la lamelle moyenne (LM), la paroi primaire (P) et la paroi secondaire (S). La paroi cellulaire est une zone déterminante car les changements l'affectant peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques et mécaniques du bois (Trouy, 2015).

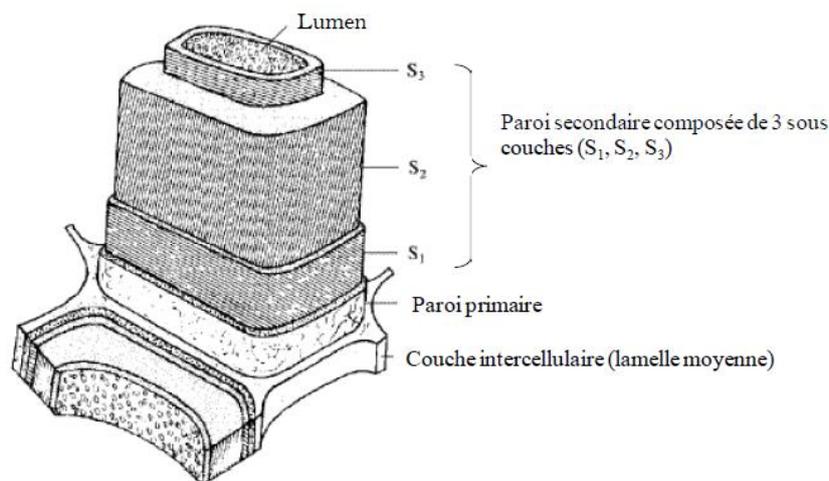


Figure I. 21. Schéma représentant les couches constitutives de la paroi d'une cellule de bois (extrait de Pierre, 2011).

### 2.4.1 La lamelle moyenne

La lamelle moyenne ou autrement appelée couche intercellulaire, est une couche qui relie les cellules les unes aux autres. Elle est donc située au niveau de la partie la plus extérieure de la cellule. Dans le cas de cellules végétales qui ne sont pas du bois, cette couche est plutôt riche en pectine (polymères de sucre à faible poids moléculaire), mais dans le cas du bois celle-ci est principalement constituée de lignine, qui assure la cohésion entre les cellules.

### 2.4.2 La paroi cellulaire primaire

Cette paroi de fine épaisseur (environ 0,1  $\mu\text{m}$ ) est la paroi avec laquelle naît la cellule, d'où le nom de paroi primaire. Ainsi, lors de la division cellulaire d'une cellule mère, les deux cellules filles vont hériter d'une partie de la paroi primaire maternelle qui est essentiellement constituée de microfibrilles de cellulose formant un réseau lâche et extensible, adéquat pour la croissance cellulaire (Trouy, 2015). Lorsque les cellules nouvellement formées sont différenciées, cette paroi primaire devient fortement lignifiée.

### 2.4.3 La paroi cellulaire secondaire

La paroi cellulaire secondaire est déposée lorsque la cellule atteint sa forme et ses dimensions terminales. Cette paroi est essentiellement composée de microfibrilles de cellulose dont l'orientation est variable sur l'épaisseur de la paroi et qui sont enroulées en hélices selon un angle avec l'axe des cellules qui est appelé angle des microfibrilles (AMF). Ce dernier influence les paramètres de résistance et d'élasticité du bois ainsi que le gonflement longitudinal, radial et tangentiel (Navi et Heger, 2005 ; Rowell, 2005). Cette paroi étant la plus dense et la plus rigide, c'est elle qui confère principalement à la cellule sa résistance mécanique. Elle est divisée en trois sous-couches (S1, S2, S3) qui se distinguent notamment par l'orientation des microfibrilles hélicoïdales par rapport à l'axe longitudinal de la cellule.

#### 2.4.3.1 La sous-couche S1

Cette couche, collée à la paroi primaire, a une épaisseur qui varie entre 0,1 et 0,35  $\mu\text{m}$ . Les microfibrilles de cellulose dans cette couche sont enroulées en hélice avec un angle (AMF) élevé, 50 à 70° (Rowell, 2012a), par rapport à l'axe de la cellule. Par ailleurs, les microfibrilles peuvent être enroulées dans deux sens opposés (enroulement en S ou en Z).

#### 2.4.3.2 La sous-couche S2

La couche S2 est la plus épaisse des couches formant la paroi cellulaire, de 5  $\mu\text{m}$  ou plus. Elle se caractérise par un plus faible pourcentage de lignine comparé à la paroi primaire et à la couche S1 Figure I. 22. Elle a une structure lamellaire où les microfibrilles de cellulose s'étendant parallèlement les unes aux autres (un seul sens d'enroulement) et en hélice, avec un angle de 10-30° autour de l'axe de la cellule (Bonnet, 2017). Etant la partie la plus importante de la paroi cellulaire, son influence sur les propriétés physiques et mécaniques du bois est assez importante.

#### 2.4.3.3 La sous-couche S3

La sous-couche S3 est assez similaire à la sous-couche S1 avec une épaisseur qui varie entre 0,5 et 1,1  $\mu\text{m}$  et un angle des microfibrilles assez élevé (>70°). C'est la dernière couche déposée de la paroi cellulaire et c'est celle qu'on voit lorsqu'on observe la cavité (lumen) d'une cellule. Cette couche est également peu riche lignine, ce qui est probablement en partie lié à la nécessité d'une paroi assez hydrophile pour la circulation de la sève dans l'arbre.

#### 2.4.4 Influence de la proportion et de la répartition des différents composés chimiques dans les parois cellulaires

La proportion des différents composants varie entre les différentes couches (Figure I. 22). En effet, la teneur en lignine la plus élevée se trouve dans la lamelle moyenne et la paroi primaire, où elle est le composant dominant, tandis que sa proportion diminue graduellement jusqu'à la sous-couche S3, qui n'en contient qu'une petite quantité. La sous-couche S2 a la plus forte proportion de cellulose, accompagnée d'une quantité importante d'hémicelluloses. Enfin, la teneur en hémicellulose est la plus élevée dans la sous-couche S3 (Rowell, 2012a). Ainsi, il est possible de voir que la paroi cellulaire secondaire contient une proportion de composés chimiques hydrophiles plus importante que la lamelle moyenne et la paroi primaire. On peut également classer les polymères en fonction de leur hydrophilie. Les hémicelluloses et la cellulose amorphe sont les polymères les plus hydrophiles de la paroi cellulaire (Rowell, 2012b). La lignine au contraire est beaucoup moins hydrophile puisqu'elle possède moins de sites polaires disponibles à l'adsorption du fait de sa structure et de sa composition, comme vu précédemment.

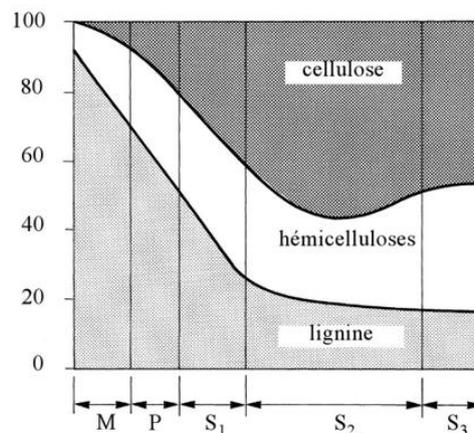


Figure I. 22. Répartition en pourcentage de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine dans la paroi d'une cellule de bois (selon Panshin et De Zeeuw, 1970). M : lamelle moyenne ; P : paroi primaire et S1,2,3 : sous-couches de la paroi secondaire.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature concernant l'agencement des polymères dans la paroi cellulaire du bois, afin de mieux comprendre et expliquer les propriétés de ce matériau. Ils sont plus spécifiquement abordés pour la couche S2 puisqu'étant la plus épaisse, elle influencerait majoritairement les comportements hygro-mécaniques du bois (Salmén, 2004 ; Salmén et Burgert, 2009 ; Bonnet, 2017). Ces modèles d'agencement sont néanmoins encore en questionnement. Les modèles les plus récents considèrent une structure en zones lamellaires et lenticulaires (Salmén, 2004 ; Salmén et Burgert, 2009 ; Bonnet, 2017), qui ont été proposés pour des bois résineux dont la structure est plus « simple » que celle des feuillus comme vu précédemment.

Ainsi, dans la paroi S2, les microfibrilles de cellulose formeraient des agrégats appelés macrofibrilles qui sont enrobés d'une matrice d'hémicelluloses-lignine. En effet, ces macrofibrilles sont enroulées de manière hélicoïdale autour de l'axe longitudinal des trachéides et sont légèrement ondulées. Elles formeraient donc structurellement des zones inter-macrofibrilles de forme lenticulaire (= zones lenticulaires) qui sont essentiellement constituées d'hémicelluloses (xylan) et de lignine (Salmén et Burgert, 2009 ; Bonnet, 2017). Les zones qualifiées de lamellaires sont ainsi constituées de microfibrilles de cellulose liées aux hémicelluloses (glucomannan) (Bonnet, 2017). Pour mieux visualiser la structure, (Bonnet, 2017) a proposé un schéma illustratif (Figure I. 23) de la structure et

de l'agencement de ces différents composés en s'inspirant des modèles proposés par (Boyd, 1982) et (Salmén et Burgert, 2009).

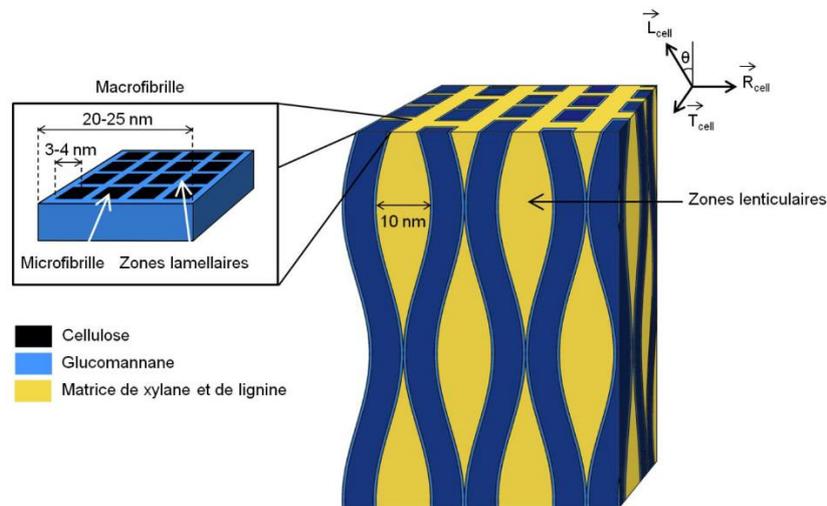


Figure I. 23. Modèle schématique des macrofibrilles : zones lamellaires en bleu, zones lenticulaires en jaune (selon Bonnet, 2017 ; inspiré de Salmén et Burgert, 2009). Schéma représentant les microfibrilles de celluloses incorporées dans une matrice d'hémicelluloses rassemblées en agrégats appelés macrofibrilles et forment les zones lamellaires. Ces macrofibrilles sont elles-mêmes enrobées d'une matrice hémicelluloses - lignine qui forment les zones lenticulaires.

### 3 Comportement hygroscopique du bois

La structure du bois, en lien avec ses constituants que nous venons de décrire, expliquent les propriétés de celui-ci à l'échelle macroscopique. La qualité du bois, en tant que matériau, réside dans ses propriétés d'usage (stabilité dimensionnelle, durabilité et résistance mécanique). Or, ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs extérieurs, comme l'humidité et les facteurs biotiques par exemple. Ainsi, le paragraphe suivant traitera principalement des effets de l'humidité sur la stabilité dimensionnelle du bois. Les interactions entre l'eau et le bois seront précisées à l'échelle moléculaire et macroscopique avec la détermination des propriétés hydriques et hygro-mécaniques du bois.

#### 3.1 Interactions bois - eau

##### 3.1.1 Les états de l'eau dans le bois

Le bois est un matériau hygroscopique. Cela signifie qu'il a la capacité à adsorber des molécules d'eau dans ses parois cellulaires, par le biais de liaisons d'énergie intermédiaire (entre les liaisons covalentes et les forces de van der Waals) que l'on nomme des liaisons hydrogènes. La liaison hydrogène, due à la polarité de certaines molécules, implique un atome d'hydrogène et un atome plus électronégatif comme l'oxygène ou l'azote. Dans le bois, les chaînes des polymères constitutifs possèdent des groupements fonctionnels tels que les groupements hydroxyles (-OH) qui donnent le caractère hydrophile aux polymères amorphes du bois. La sorption de l'eau par chacun des polymères du bois est donc variable non seulement à cause de leur nature hydrophile mais également suivant l'accessibilité de ces groupements à l'eau et leur capacité à former une liaison hydrogène (Rowell,

2012a). Une figure illustrative des différents types de liaisons hydrogène pouvant se trouver dans le bois est présentée dans la Figure I. 24. Les liaisons hydrogènes peuvent donc se retrouver entre les molécules d'une chaîne de polymères (liaison hydrogène intra-moléculaire) ou entre différentes chaînes de polymères entre elles (liaison hydrogène inter-moléculaire) qui permettent notamment l'association des chaînes moléculaires d'un polymère ou de différents polymères entre eux (Rowell, 2012a, 2012a). Quant aux molécules d'eau, elles sont adsorbées sur les sites préférentiels, généralement sur les sites -OH disponibles et accessibles des chaînes moléculaires des polymères hydrophiles.

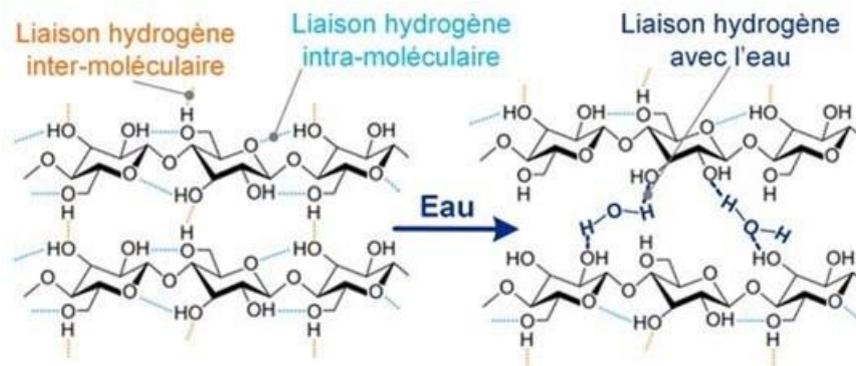


Figure I. 24. Schéma représentant les liaisons hydrogènes intra- et inter-moléculaires ainsi que celles des molécules d'eau adsorbées entre deux chaînes de polymères, extrait de (Viel, 2018).

Le bois qui est utilisé comme matière première pour de nombreuses applications industrielles, est en interaction constante avec son environnement dans lequel l'humidité relative (HR) et la température varient. Par ailleurs, le bois tend généralement à être en équilibre hydrique avec son environnement. Cela implique que des échanges fréquents se produisent entre la vapeur d'eau environnante et le bois. On peut distinguer trois états différents de l'eau dans le bois :

- **L'eau libre** : correspond à l'eau à l'état liquide dans le bois. Elle est présente en grande quantité dans l'arbre sur pied et peut se retrouver dans des bois immergés ou en contact avec de l'eau liquide. Elle se trouve dans les cavités cellulaires (lumens) du bois et circule librement pour apporter les nutriments nécessaires à la croissance du bois, comme nous l'avons vu précédemment ;
- **L'eau liée** : correspond à l'eau qui est absorbée dans les parois cellulaires du bois par effet des liaisons hydrogènes. Cette eau est responsable des déformations hygro-mécaniques du bois (gonflement et retrait). Les variations d'humidité environnante jouent donc un rôle important dans la stabilité hygro-mécanique d'une pièce de bois ;
- **La vapeur d'eau** : correspond à l'eau à l'état de vapeur qui se trouve dans les espaces « vides » des lumens.

### 3.1.2 La teneur en eau du bois

La teneur en eau, notée MC - comme pour la version anglaise *Moisture Content* (cette notation est utilisée pour une meilleure compréhension dans la suite de ces travaux) - est une grandeur représentant la quantité d'eau présente dans le matériau. Elle est définie comme étant le rapport entre la masse d'eau présente dans le bois  $m_{eau}$  divisée par la masse de bois anhydre (sèche)  $m_{sec}$  (NF EN

16682, 2017). La masse d'eau dans le bois peut elle-même être définie comme la différence entre la masse totale pesée de bois ( $m_{bois}$ ) et la masse sèche ( $m_{sec}$ ).

Ainsi,

$$MC [\%] = \frac{m_{eau}}{m_{sec}} \times 100 = \frac{m_{bois} - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100 \quad (I. 1)$$

La masse de bois sec peut être obtenue de différentes manières comme il sera vu dans le Chapitre 2, mais la méthode la plus répandue est le séchage dans une étuve à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  jusqu'à obtention d'une masse constante (Bonnet, 2017 ; NF EN 13183-1, 2002).

Lorsque l'arbre est sur pied, on estime sa teneur en eau pour les feuillus à environ 140-220% (Perré et Badel, 2006). Une fois coupé (bois dit « vert »), il va commencer à sécher et à atteindre des teneurs en eau beaucoup faibles. Lorsqu'il n'y a plus d'eau libre dans les lumens mais que les parois cellulaires sont saturées en eau liée, la teneur en eau à ce stade est désignée comme étant le Point de Saturation des Fibres (PSF). Il a été défini par (Tiemann, 1906) comme étant le point de transition à partir duquel les parois cellulaires du bois commencent à se dé-saturer en eau. Autrement dit, c'est la teneur en eau maximale d'eau liée qui peut être adsorbée par les polymères du bois (Simpson et Barton, 1991). En dessous du PSF, seules l'eau liée et l'eau sous forme de vapeur sont présentes dans le bois, on nomme ce domaine le domaine hygroscopique. Au-dessus du PSF, les trois états de l'eau coexistent. Pour les espèces d'arbre dans les régions tempérées, la valeur du PSF varie entre 25-30%.

La notion de PSF soulève jusqu'à maintenant beaucoup de questions dans le domaine des sciences du bois, puisque des études récentes menées par exemple avec la RMN  $^1\text{H}$ , ont montré que le bois peut encore contenir de l'eau libre même si les parois cellulaires ne sont pas saturées (Almeida *et al.*, 2007 ; Araujo *et al.*, 1992 ; Menon *et al.*, 1987 ; Telkki *et al.*, 2012). La saturation des parois par l'eau liée n'est donc pas forcément une condition *sine qua non*.

## 3.2 Isotherme de sorption et de désorption

### 3.2.1 Isotherme de sorption

La teneur en eau dans le bois dépend des conditions climatiques (humidité relative et température) car le bois tend vers un équilibre en absorbant l'humidité de l'air ou en la restituant en fonction des conditions externes et de son propre état (Navi et Heger, 2005).

Le comportement du bois vis-à-vis des conditions climatiques est représenté par une fonction qui s'appelle : isotherme de sorption. Elle permet de représenter la relation entre la teneur en eau contenue dans le bois (MC) et l'humidité relative environnante à une température donnée. Ainsi, lorsque l'humidité de l'air environnante augmente, la teneur en eau dans le bois va augmenter par l'adsorption de l'humidité dans les parois cellulaires du bois. Inversement, lorsque l'humidité de l'air diminue, la teneur en eau du bois va diminuer par désorption des molécules d'eau. Cette évolution s'appelle la désorption. Quand ces deux évolutions sont étudiées ensemble on l'appelle isotherme de sorption. Lorsque le bois est en équilibre avec les conditions extérieures, sa teneur en eau à l'équilibre est notée EMC (Equilibrium Moisture Content).

Selon (Skaar, 1988), il y a trois types d'isothermes de sorption qui peuvent être applicables pour l'étude des interactions bois-eau. Elles sont présentées à la Figure I. 25. L'isotherme de type I caractérise la sorption de la vapeur d'eau dans l'air sur un matériau solide en une seule couche. Cette épaisseur formée sur la surface absorbante serait celle d'une molécule d'eau dans le bois. L'isotherme de type

III est obtenu lorsque plusieurs couches d'eau se forment sur la surface absorbante. Néanmoins les forces d'attraction entre la vapeur et le solide sont considérées minimales en comparaison avec le type I. L'isotherme de type II est caractéristique d'une sorption où plusieurs couches de vapeur s'adsorbent sur le solide avec des forces d'attraction plus ou moins fortes. En effet, on observe qu'elle est à l'intermédiaire entre les types I et III, c'est en fait un composite entre ces deux isothermes. Elle présente une forme « sigmoïde » typique des matériaux hygroscopiques comme le bois, la laine, le coton, etc. Ces isothermes sont basés sur un modèle de sorption de surface (monocouche comme le type I ou multicouche comme le type III) tel que celui développé par Dent en se basant sur la théorie BET (Navi et Heger, 2005).

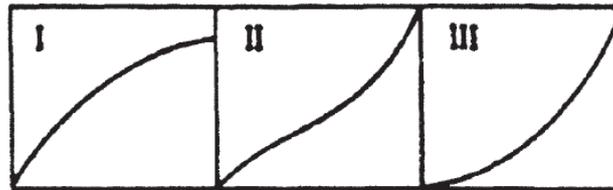


Figure 1. 25. Trois types d'isothermes de sorption (extrait de Skaar, 1988).

### 3.2.2 Théorie de la sorption d'eau dans le bois

Afin d'expliquer ces isothermes, plusieurs modèles et théories ont été développés sur la sorption d'eau dans le bois. Le modèle de (Dent, 1977) développé à partir du modèle de BET, Brunauer-Emmett-Teller, (Brunauer *et al.*, 1938) se base sur le concept d'adsorption surfacique des molécules d'eau sur un matériau solide.

La théorie BET représente le phénomène généralisé de sorption monocouche de Langmuir (Langmuir, 1918) pour lequel les molécules d'eau forment une première couche, par adsorption sur les sites -OH accessibles au sein du matériau, avec une forte énergie de liaison. Quant aux couches suivantes, les molécules d'eau adsorbées sont considérées sous forme liquide et donc ayant une propriété thermodynamique différente de la première couche. Cela signifie que l'énergie apportée ou libérée lors du phénomène de sorption est égale à l'énergie de vaporisation de l'eau.

La théorie de Dent (Dent, 1977) définit également deux types de molécules adsorbées : les molécules « primaires » qui sont situées directement en contact avec le substrat adsorbant (le matériau), elles constituent la première monocouche adsorbée avec une forte énergie de liaison, et les molécules « secondaires » qui sont situées au-dessus des molécules « primaires ». La force de liaison entre les molécules primaires et secondaires (ou secondaires et tertiaires et ainsi de suite) est supposée identique dans la théorie BET. En revanche, le modèle de Dent va donner aux molécules adsorbées des couches secondaires, des propriétés thermodynamiques différentes des molécules d'eau liquide. Il stipule donc que l'énergie de liaison des molécules secondaires est plus faible que celle des molécules primaires, mais plus élevée que celle de l'eau liquide. Cette approche a permis d'améliorer la modélisation des isothermes dans les hautes humidités relatives. Les modèles des isothermes de sorption font encore l'objet de débats dans la littérature (Willems, 2015).

Il a été observé par ailleurs un écart entre l'adsorption à partir de l'état anhydre et la désorption à partir de l'état de saturation des fibres (Djolani, 1972 ; Skaar, 1988 ; Urquhart et Williams, 1924). Ce phénomène est connu sous le nom d'hystérèse de sorption. Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène mais il reste tout de même mal connu jusqu'à ce jour et suscite donc encore des questions de recherche (Derome *et al.*, 2011 ; Engelund *et al.*, 2013). L'une des premières

théories simple et valable jusqu'aujourd'hui est celle de (Urquhart et Williams, 1924). Ils ont proposé que la structure ligno-cellulosique du bois aurait tendance à diminuer le nombre de radicaux -OH libres permettant l'adsorption d'eau, car les matières ligno-cellulosiques s'attirent les unes aux autres et saturent ainsi les radicaux -OH. Ces liaisons intramoléculaires seraient plus présentes à l'état anhydre qu'à l'état saturé du bois. D'autres expliquent que ce phénomène pourrait provenir de l'énergie de sorption qui est plus élevée pour l'adsorption que pour la désorption du fait du gonflement du bois (Navi et Heger, 2005).

### 3.2.3 Influence de la température sur l'isotherme de sorption du bois

L'humidité relative est le paramètre principal qui influe sur l'isotherme de sorption mais un changement de température peut également la faire évoluer. Selon la température appliquée, la teneur en eau d'équilibre dans le bois s'en retrouve diminuée ou augmentée (Figure I. 26). Lorsque la température augmente, la teneur en eau dans le bois diminue et inversement lorsque la température est plus basse.

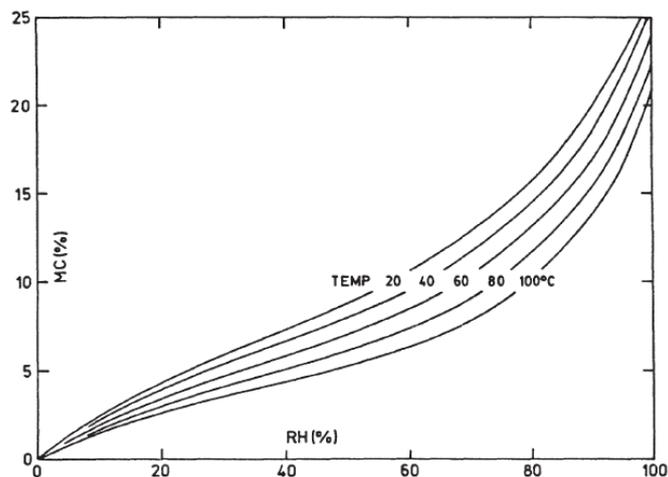


Figure I. 26. Isotherme de désorption d'un Epicéa de Sitka à plusieurs températures (Stamm, 1964).

### 3.3 Propriétés mécaniques du bois – déformations hygromécaniques

La variation de la teneur en eau dans le bois par des cycles d'humidification et de séchage entraîne une variation dimensionnelle du matériau, c'est-à-dire un gonflement ou un retrait. La relation entre le gonflement et la teneur en eau peut être représentée graphiquement (Figure I. 27) selon les principales directions d'anisotropie du bois (Longitudinal L, Radial R et Tangentiel T). On peut observer qu'au-dessus du point de saturation des fibres (25-30%) le bois ne subit pas de variations dimensionnelle ou volumique. Ceci indique que l'eau libre n'est pas responsable du gonflement ou du retrait du bois, mais que cela est dû à l'eau liée. Par ailleurs, en-dessous du PSF, on observe une relation linéaire entre la teneur en eau et la variation dimensionnelle ou volumique du bois. Les variations dimensionnelles dans les trois directions principales ne sont pas les mêmes au vu des données expérimentales. En effet, les déformations longitudinales sont petites par rapport aux déformations radiales et tangentielles tandis que les déformations tangentielles sont environ deux fois plus élevées

que les déformations radiales. On peut alors écrire la relation suivante marquant l'ordre de grandeur d'influence des différents plans de déformations :  $\varepsilon_v > \varepsilon_T > \varepsilon_R \gg \varepsilon_L$ .

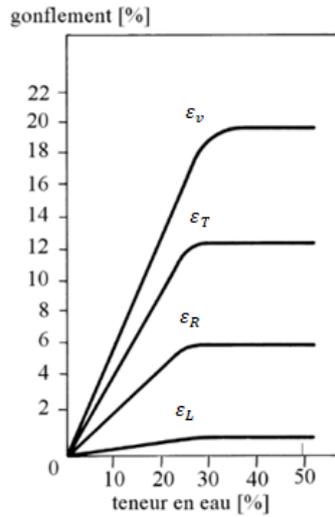


Figure I. 27. Courbes de gonflement volumique et directionnel du hêtre. Légende :  $\varepsilon_v$ ,  $\varepsilon_T$ ,  $\varepsilon_R$  et  $\varepsilon_L$  correspondent respectivement au gonflement volumique, tangentiel, radial et longitudinal (par Mörath, 1932 ; extrait de Navi et Heger, 2005).

Les déformations hygromécaniques sont définies entre deux états hydriques h (humide) et h<sub>0</sub> (anhydre). Elles s'expriment en pourcentage selon les relations suivantes :

$$\varepsilon_v = \frac{V_h - V_{h0}}{V_{h0}} \times 100 \quad (1.2)$$

$$\varepsilon_T = \frac{T_h - T_{h0}}{T_{h0}} \times 100 \quad (1.3)$$

$$\varepsilon_R = \frac{R_h - R_{h0}}{R_{h0}} \times 100 \quad (1.4)$$

$$\varepsilon_L = \frac{L_h - L_{h0}}{L_{h0}} \times 100 \quad (1.5)$$

Avec  $V_{h0}$ ,  $T_{h0}$ ,  $R_{h0}$  et  $L_{h0}$  qui correspondent respectivement au volume, aux dimensions tangentielle, radiale et longitudinale d'une éprouvette de bois à l'état hydrique h<sub>0</sub> et  $V_h$ ,  $T_h$ ,  $R_h$  et  $L_h$  qui correspondent au volume et aux dimensions à l'état hydrique h.

Selon la littérature les déformations dépendent linéairement de la teneur en eau (valable dans la zone de teneur en eau comprise entre 4 et 25% (Navi et Heger, 2005)). Ainsi il est possible de définir des coefficients de gonflement / retrait, selon chaque direction i = R, T ou L :

$$\chi_{i,h} [\%/ \%] = \frac{1}{d_{i,0}} \frac{d(d_i)}{dMC} \times 100 = \frac{1}{d_{i,0}} \frac{d_{i,h} - d_{i,0}}{MC_h - MC_0} \times 100 \quad (1.6)$$

Avec  $d_{i,h}$ ,  $MC_h$  respectivement dimension selon la direction i et teneur en eau à l'état humide h et  $d_{i,0}$ ,  $MC_0$  à l'état de référence.

De manière générale, les « non-linéarités » sont souvent négligées et les déformations sont définies entre un état humide h et un état dit « sec » obtenu à l'aide d'un dessicant (eg. gel de silice).

## 4 Le vieillissement du bois

Dans ce paragraphe, quelques généralités sur le vieillissement des polymères sont tout d'abord présentées afin de mieux définir les types de vieillissement chimique et physique que peuvent subir les polymères constitutifs du bois. Dans un second temps, certaines caractéristiques et propriétés des bois vieillis naturellement seront présentées en faisant état des observations apportées par la littérature. Enfin, les apports des vieillissements artificiels seront discutés dans une dernière partie afin de définir les effets des températures de traitement sur les propriétés du bois. D'autres types de vieillissement seront aussi discutés, à savoir les cycles hydriques répétés.

### 4.1 Généralités sur les vieillissements chimique et physique des polymères

#### 4.1.1 Définition

Selon (Fayolle et Verdu, 2005) et (Richaud et Verdu, 2011) le vieillissement des polymères est défini comme étant un phénomène complexe d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes. On appelle donc vieillissement un phénomène qui modifie les propriétés d'un matériau et conduit soit à une amélioration ou à une dégradation de celles-ci.

On peut identifier deux types principaux de vieillissement des matériaux polymères : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le vieillissement physique n'induit pas de modification des macromolécules tandis que le vieillissement chimique au contraire, se caractérise par la modification de la structure chimique des macromolécules via des coupures ou soudures de chaînes par exemple (Ehrenstein et Montagne, 2000 ; Fayolle et Verdu, 2005 ; Richaud et Verdu, 2011). On peut donc les distinguer à travers les types de processus et les mécanismes qui entrent en jeu au niveau de la modification des polymères.

Dans les conditions naturelles de vieillissement, les principaux facteurs pouvant induire des dégradations des polymères sont les rayonnements du soleil, l'oxygène, la chaleur et l'humidité. Les conditions de stockage du matériau vont donc influencer le type de processus de vieillissement pouvant avoir lieu durant la durée de vie du matériau.

Les effets des processus de vieillissement chimique et physique peuvent être difficiles à distinguer puisque la variation d'un même paramètre peut induire en même temps des effets physiques et chimiques sur les polymères. L'augmentation de la température, par exemple, peut engendrer en même temps des phénomènes de post-cristallisation (processus de type physique) et de scission de chaîne (processus de type chimique). Par ailleurs, dans les conditions naturelles d'utilisation d'un matériau, les conditions peuvent engendrer des phénomènes physique et chimique qui peuvent se coupler durant le vieillissement. Par exemple, l'élévation de température et l'humidité peuvent augmenter la plastification des polymères qui favorise les mouvements de chaînes et ainsi la dégradation des polymères. Lors du vieillissement naturel du bois, qui est un matériau composite, il peut donc y avoir une combinaison de ces deux types de vieillissement.

#### 4.1.2 Vieillissement physique

La structure chimique des macromolécules n'est pas impactée dans le cas d'un vieillissement physique mais il peut en revanche y avoir un impact sur la configuration spatiale ou la composition du matériau

(absorption, désorption, plastification...). On peut identifier deux types de processus lors d'un vieillissement physique, le premier est une relaxation structurale et le second correspond à un processus d'adsorption-désorption.

Afin de mieux comprendre les mécanismes nous faisons tout d'abord un petit rappel sur les polymères plastiques et la température de transition vitreuse qui leur est associée.

#### 4.1.2.1 Les polymères vitreux

Les polymères sont également nommés des matières plastiques puisque beaucoup de polymères présentent des propriétés plastiques. En effet, lors de leur formation par association des macromolécules, ils vont tendent vers un état d'équilibre thermodynamique, mais celui-ci peut être perturbé en fonction des paramètres extérieurs (température, pH, humidité essentiellement). Ainsi, la croissance des chaînes peut être interrompue et les polymères sont donc figés dans un certain état. Les polymères vitreux (ou amorphe) sont caractérisés par une structure désordonnée et hors état d'équilibre thermodynamique. Il existe donc des mouvements moléculaires qui se mettent progressivement en place pour atteindre un état d'équilibre et celui-ci se déroule sur des échelles de temps géologiques dans les conditions naturelles.

Cependant, ces mouvements peuvent être activés par l'élévation de la température et on définit alors une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui est caractéristique de chaque polymère. Elle est définie comme étant la température de changement de phase d'un polymère amorphe qui peut passer d'un état vitreux (solide) à un état caoutchouteux (mou et flexible), changeant ainsi les propriétés mécaniques de celui-ci. Pour les polymères semi-cristallin on définit une  $T_g$  et une température de fusion, mais ces aspects ne seront pas discutés ici puisque les températures concernées sont très élevées pour ce type de polymères, or nous n'utiliserons que des basses températures dans le cadre de cette thèse. Les  $T_g$  seront précisées plus tard pour les polymères constitutifs du bois. Ce changement d'état est lié à des mouvements de segments de chaînes des polymères qui peut les rendre plus sensibles à la dégradation (Chaouch, 2011 ; Repellin, 2006). On comprend donc que les propriétés mécaniques d'un matériau polymérique peuvent être différentes en fonction de l'état physique des polymères.

#### 4.1.2.2 Les mécanismes du vieillissement physique

##### **La relaxation structurale**

La cause des processus de vieillissement physique peut ne pas impliquer d'interactions avec l'environnement et donc être plutôt dû à l'instabilité thermodynamique propre du matériau polymère. Lorsqu'il n'y a pas d'interactions avec l'environnement, le vieillissement physique est seulement dû à l'instabilité de la configuration du réseau macromoléculaire qui tend à changer de conformation pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, il n'y a pas de transferts de masse et on peut identifier des processus tels que la relaxation structurale des polymères amorphes à l'état vitreux, la post-cristallisation ou encore la relaxation d'orientation. Ceux-ci sont donc en lien avec une relaxation des contraintes internes et leur cinétique ne dépend que de la température.

Le processus de relaxation structurale est dû à l'instabilité de l'état vitreux des polymères qui ne correspond pas à un état d'équilibre thermodynamique. Ainsi, les contraintes qui peuvent être liées à sa formation sont progressivement relâchées pour tendre vers l'équilibre thermodynamique. La post-cristallisation intervient lorsque les polymères semi-cristallins sont incomplètement cristallisés. Enfin, la relaxation d'orientation concerne les matériaux qui ont tendance à se désordonner.

## Les processus d'absorption-désorption

Il existe par ailleurs des processus de vieillissement physique qui impliquent un transfert de masse puisqu'ils mettent en jeu des mécanismes de transfert avec l'environnement pour atteindre l'équilibre des potentiels chimiques (Fayolle et Verdu, 2005). On peut retrouver dans cette catégorie, des processus d'absorption/désorption de molécules (humidité de l'air par exemple) qui vont s'opérer dans le matériau jusqu'à ce que l'équilibre soit établi, et qu'il n'y a plus d'échanges possibles. Ces mécanismes prennent place essentiellement dans les polymères hydrophiles qui possèdent des groupements fonctionnels polaires et qui sont donc solubles dans les solvants polaires comme l'eau. Ainsi, l'absorption et la désorption d'eau peuvent induire des phénomènes de gonflement et de retrait des matériaux polymères. On peut également identifier des mécanismes de plastification par le biais de l'absorption de molécules d'eau qui peuvent augmenter les mouvements de chaînes (d'autant plus avec une élévation de température) et favoriser des processus de vieillissement chimique. Par ailleurs, une charge répétée de cycles de sorption peut à long terme, induire des défaillances du matériau par fatigue.

On retrouve également des processus de migration d'adjuvants. Ainsi, la composition du matériau peut être modifiée mais la structure des macromolécules ne l'est pas et lorsque le taux/concentration des molécules dans le polymère atteint un certain seuil, ce type de vieillissement peut avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques du matériau (Fayolle et Verdu, 2005).

### 4.1.3 Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique se distingue du vieillissement physique par le fait que la structure chimique des polymères est modifiée sous l'influence de paramètres environnementaux. Les principaux processus de vieillissement chimique qui peuvent être identifiés et qui peuvent affecter la taille et l'architecture des macromolécules sont les dégradations et les réticulations. Les dégradations sont des processus de coupures de chaînes ou de groupements actifs. Ceux-ci regroupent par exemple les processus de dépolymérisation (favorisé à des températures élevées), les processus de réticulation intramoléculaire (favorisés dans les polymères insaturés) et les processus de coupures sélectives de liaisons intermoléculaires. La réticulation est une soudure entre polymères qui intervient pour des polymères, ramifiés ou issus d'une polymérisation partielle (cas des polymères thermoplastiques), sous l'effet de la température en créant des réseaux tridimensionnels. Les propriétés mécaniques (eg. fragilisation) et physiques (eg. diminution de l'hygroscopicité) du matériau peuvent s'en retrouver modifiées.

La structure chimique des polymères peut être modifiée à l'échelle moléculaire par le biais de réactions chimiques telles que l'hydrolyse (décomposition chimique d'un composé par fixation d'eau) et l'oxydation (réaction entre un composant chimique et des atomes d'oxygène) qui peuvent causer des modifications au niveau de groupements fonctionnels latéraux. Les réactions d'hydrolyse sont dues à l'action combinée de l'eau et de l'élévation de la température. L'hydrolyse d'un groupement ester (R-COO-R') peut par exemple entraîner la libération de groupements acide et alcool qui sont beaucoup plus hydrophiles que les groupements ester et donc beaucoup plus réactifs. Ils peuvent alors accélérer les réactions d'hydrolyse et induire des coupures de chaînes qui conduisent à la dégradation des macromolécules, et donc au vieillissement chimique du matériau. Ces processus peuvent typiquement induire des fragilisations mécaniques du matériau. L'effet de ces réactions est par ailleurs dépendant du type de polymère atteint, ainsi, il ne pourrait y avoir que de simples coupures de groupements latéraux, comme dans le cas de l'oxydation (photo-, thermo-oxydation). L'oxydation d'un polymère est favorisée par la concentration d'oxygène et le rayonnement UV traversant le matériau et la réaction crée des groupements polaires (cétones, alcools, acides...) qui augmentent l'hydrophilie. Le greffage

de ces groupements polaires sur une chaîne de polymère initialement peu polaire, peut ainsi augmenter sa mouillabilité (Richaud et Verdu, 2011). Par ailleurs, les réactions d'oxydation peuvent amener à la libération de groupes chromophores qui sont à l'origine des changements de couleur des matériaux polymères.

Le taux de dégradation d'un matériau polymérique dépend également de la composition du polymère et de l'interaction qu'il peut avoir avec le facteur dégradant. Les polymères thermoplastiques par exemple, qui sont constitués de macromolécules linéaires liées par réticulation physique (liaisons secondaires faibles) sont capables de ramollir de manière réversible avec l'élévation de la température et/ou de l'humidité. Ils peuvent alors adopter des conformations différentes et être dans un état vitreux, caoutchouteux ou visqueux. L'humidité peut également induire une augmentation de la mobilité des chaînes en abaissant la Tg. On comprend donc bien que ces changements d'état peuvent induire une modification des propriétés mécaniques du matériau mais également augmenter la réactivité des polymères puisque les groupements fonctionnels deviennent de plus en plus accessibles aux facteurs de dégradation.

En fonction des polymères (linéaires ou ramifiés solubles non solubles) et de l'intensité/taux de dégradation ou de soudure peut être relié à la taille et l'architecture des macromolécules qui sont ensuite reliées aux propriétés d'utilisation du matériau qu'elles constituent. Les modifications à l'échelle moléculaire peuvent donc avoir des répercussions à l'échelle macromoléculaire et les modifications à l'échelle macromoléculaire se répercutent ensuite en modifications des propriétés du matériau.

#### **4.1.4 Conditions du vieillissement du bois**

Dans le cas particulier du bois, le vieillissement naturel fait intervenir une combinaison complexe de plusieurs influences. En fonction de l'espèce de bois concernée, des conditions de stockage et de la durée de vieillissement, les propriétés physiques et mécaniques du bois changent et peuvent soit s'améliorer soit se détériorer. Ces évolutions peuvent être la conséquence de facteurs climatiques (intempéries, variations météorologiques), d'organismes destructeurs du bois/xylophages (insectes, champignons, bactéries...), ou de l'enfouissement dans un environnement terrestre ou marin (Unger *et al.*, 2001). Les sollicitations mécaniques peuvent également être source d'instabilité du matériau lorsqu'il est utilisé dans les structures de bâtiments par exemple, puisqu'ils sont contraints à des charges mécaniques pendant de longues périodes (fluage). Dans cette étude, les aspects de détérioration par l'action d'organismes biologiques ou de la charge mécanique ne sont pas pris en compte.

L'évolution des propriétés physiques et mécaniques du bois, due au vieillissement, proviennent de changements dans la microstructure du bois et par conséquent, de changements chimiques et physiques des polymères du bois. Les conditions de stockage jouent alors un rôle important dans les types de processus chimiques et physiques qui peuvent survenir durant le vieillissement du bois. On distingue deux types de conditions : aérobie et anaérobie.

En condition anaérobie, le bois est soit enterré dans le sol soit immergé dans l'eau. En condition aérobie, le bois est conditionné dans l'air atmosphérique. Etant donné que cette étude ne concerne que les matériaux qui sont exposés dans des conditions aérobies, nous aborderons uniquement les spécificités de ce type de conditionnement. Deux types de conditions aérobies peuvent être identifiés, à savoir l'utilisation du bois en intérieur ou en extérieur. Par ailleurs, la littérature mentionne que les conditions du séchage du bois vert pourraient aussi influencer leur vieillissement.

#### 4.1.4.1 Séchage du bois vert

Lorsque l'arbre est fraîchement abattu, on dit que le bois obtenu est du bois « vert » car il n'a pas encore séché et qu'il contient encore une teneur en eau très élevée, au-delà du PSF. Le séchage du bois commence alors immédiatement suite à la découpe de l'arbre et celui-ci est qualifié de « premier séchage ».

Avant le 20<sup>ème</sup> siècle, il était plutôt d'usage de faire sécher le bois naturellement à l'air libre, mais ce processus est très lent et peut durer plusieurs dizaines d'années en fonction de la teneur en humidité finale recherchée. Par ailleurs, le séchage à l'air libre est dépendant de nombreux paramètres tels que la température, l'état hygrométrique de l'air environnant, l'espèce de bois mais également de l'épaisseur des grumes à sécher, etc. Le séchage naturel, bien qu'économique, peut s'avérer peu avantageux dans un cadre industriel et reste majoritairement utilisé pour des utilisations très précises dans les pays où le séchage artificiel est couramment utilisé (instruments de musique, meubles, bois rares...). Actuellement, en France, la majorité du bois est séché à l'air libre et seul un faible pourcentage est séché artificiellement (Institut technologique FCBA, 2020).

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, dans un contexte de développement industriel, la reconnaissance de la valeur économique du bois amena au développement de procédés de séchage de plus en plus sophistiqués notamment en utilisant en premier temps la circulation d'air chaud, puis en utilisant des fours de séchage où la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air peuvent être précisément régulées et contrôlées durant le processus de séchage. Des séchages en plusieurs étapes existent également pour limiter au plus les défauts induits par un départ trop rapide de l'eau dans le bois. Cela est notamment le cas pour les feuillus qui requièrent, contrairement aux bois de résineux qui sont plus facilement séchés, un séchage préalable à des températures basses (27-40°C) avant d'augmenter la température de séchage dans les séchoirs artificiels (120°C voir plus en fonction de l'essence) (Simpson, 1983). De multiples procédés et méthodes ont donc été mis en place, mais les températures moyennes des séchages artificiels se situent aux alentours de 30-40°C et peuvent être augmentées aux alentours de 100 à 130°C pour certaines espèces de bois (Simpson, 1983).

#### 4.1.4.2 Utilisation du bois en extérieur

Lorsque le bois est entreposé à l'extérieur, il peut être directement exposé aux intempéries. L'exposition du bois aux variations continues d'humidité et de température peuvent alors causer des contraintes mécaniques au matériau, notamment à cause des fissurations micromorphologiques des tissus du bois (Borgin *et al.*, 1975). Ils peuvent également être exposés directement à la lumière du soleil dont les rayonnements UV sont bien connus pour causer des dégradations chimiques. En effet, il a été montré que la lignine est le composant le plus sensible au rayonnement UV (Kuo et Hu, 1991). Par ailleurs, une dégradation thermique peut survenir par les rayonnements du soleil puisqu'ils peuvent élever la température de la surface du matériau jusqu'à 60-90°C (Tolvaj et Molnar, 2010). La pluie et le vent peuvent également amener à une érosion à la surface du matériau et au lessivage des substances issues de la photodégradation (Kránitz, 2014 ; Note de cours Bois - Master MAPE, 2017). L'accumulation de tous ces effets peut amener à la décomposition des surfaces des matériaux dans le temps (Unger *et al.*, 2001). On observe ainsi souvent des surfaces grises, craquelées sous forme de damier.

#### 4.1.4.3 Utilisation du bois en intérieur

Lorsque le bois est entreposé dans un espace intérieur, il profite de conditions plus favorables par rapport au processus de vieillissement car à l'abri de la pluie, du vent et du soleil. Par ailleurs, les variations de température et d'humidité en intérieur sont moins importantes qu'en extérieur. Ainsi,

les effets du vieillissement sur les propriétés de ces matériaux semblent être plus minimes, si toutefois il n'y a pas d'attaques d'insectes ou de champignons (Obataya, 2007 ; Zoia *et al.*, 2015).

## 4.2 Bois vieillis naturellement

Pour mieux comprendre les propriétés des bois vieillis, il est nécessaire de mettre en évidence les changements physiques et chimiques qui peuvent survenir au cours du temps. Ces changements sont intimement liés aux changements de la microstructure du matériau, qui eux-mêmes influent sur les propriétés macroscopiques du bois. Les principales propriétés qui sont étudiées pour caractériser le vieillissement du bois sont les propriétés hygroscopiques, mécaniques et l'évolution de sa couleur.

La littérature fait état de certains rapports qui ont permis de mieux comprendre et décrire les propriétés du bois vieilli naturellement en les comparant à celles de bois récents qui ont subi ou non un vieillissement accéléré (voir section 4.3) (Budrugaec et Emandi, 2010 ; Fengel, 1991 ; García Esteban *et al.*, 2006 ; Giachi *et al.*, 2003 ; Kohara et Okamoto, 1955 ; Popescu *et al.*, 2007 ; Sandu *et al.*, 2003 ; Viel *et al.*, 2004 ; Yokoyama *et al.*, 2009). Ainsi, les paragraphes suivants présentent certaines des observations faites dans la littérature concernant l'évolution des propriétés du bois au cours du vieillissement naturel.

### 4.2.1 Evolution des constituants du bois

En fonction des conditions de stockage du bois, les changements chimiques et physiques vont être différents comme cela a été énoncé précédemment. Par ailleurs, les processus de dégradation des composants du bois diffèrent aussi largement, puisqu'ils ont des structures et une sensibilité différente à l'humidité ou à la température. Les hémicelluloses ont une structure plutôt désordonnée et amorphe et sont facilement hydratés ce qui les rend fortement solubles dans un solvant comme l'eau (Fengel, 1991 ; Hedges, 1989). La forte solubilité de ces polymères favorise alors les mouvements des chaînes macromoléculaires qui les constituent et les rend plus sensibles aux réactions d'hydrolyse pouvant les dégrader. La cellulose au contraire des hémicelluloses, a une faible solubilité dans l'eau à cause de sa structure mi-cristalline (Fengel, 1991 ; Hedges, 1989). La lignine quant à elle est peu soluble dans l'eau et est donc plus résistante à l'hydrolyse, mais elle est sensible aux agents oxydants (O<sub>2</sub>, ozone...) (Condassamy, 2015). Ces caractéristiques vont jouer un rôle important par rapport aux changements chimiques pouvant avoir lieu au cours du vieillissement du bois.

#### Observations dans la littérature

(Kohara et Okamoto, 1955) ont pu observer qu'un arrangement plus lâche des microfibrilles de cellulose se produit, alors que les constituants solubles augmentent, indiquant ainsi une dégradation des chaînes polymériques. Les études menées par (Erhardt *et al.*, 1996) ont permis d'observer une dégradation de l'hémicellulose (par hydrolyse des xylanes) tandis que la cellulose semblait essentiellement intacte. La dégradation des parties amorphes a été par ailleurs nettement observée par les mesures FTIR effectuées par (Tsuchikawa *et al.*, 2005), mettant en évidence la diminution des bandes assignées au furanose et au pyranose en fonction de l'âge des spécimens. Celles-ci sont caractéristiques de la dégradation des hémicelluloses. Ils ont également pu mettre en évidence une perte des régions amorphes de la cellulose pour le bois vieilli.

En effet, les expériences menées par Kohara et rapportées par Obataya (Obataya, 2007, 2007), ont pu également montrer une diminution de la « matière cellulosique » et une augmentation des composés solubles dans des spécimens de bois archéologique âgés entre 300-1300 et 240-650 ans. Cette diminution était par ailleurs plus marquée pour le feuillu (Keyaki) que pour le résineux (Hinoki). Pour

le résineux, la cristallinité de la cellulose semble augmenter tout d'abord durant les 100 premières années pour ensuite diminuer, tandis que pour le feuillu, une diminution continue de la cristallinité de la cellulose a été observée. D'après les études de (Erhardt *et al.*, 1996), il y aurait une diminution de la quantité de matière cristalline dans le pin sylvestre vieux de 300 à 400 ans. Les études menées sur des bois feuillus européens ont montré au contraire une augmentation de la partie la plus ordonnée de la cellulose (Popescu *et al.*, 2007). Pour le bois de chêne étudié par (Gawron *et al.*, 2012), une augmentation de l'index de cristallinité a été observé avec l'augmentation de l'âge des spécimens. Par ailleurs, les travaux de (Von Seifert, 1972) cités dans (Gawron *et al.*, 2012), font état d'une destruction des chaînes de polysaccharides ainsi que de la cellulose dans la partie ordonnée et non ordonnée.

(Van Zyl *et al.*, 1973) ont travaillé sur des spécimens de bois très âgés (4100 à 4400 ans) trouvés dans les pyramides en Egypte, et ont remarqué une diminution de la quantité de cellulose cristalline. Ils ont également observé une diminution de la quantité de lignine tandis qu'une augmentation de la quantité de cendres et une quantité plus élevée d'holocellulose ont été observés pour les échantillons âgés par rapport aux échantillons récents. Pour les résineux plus âgés (sapin, épicéa et mélèze vieux de 300 à 800 ans), (Tomassetti *et al.*, 1990) ont déterminé, au moyen d'une analyse thermogravimétrique (TG), une augmentation des portions de lignine et de cendres et une diminution de la quantité de cellulose avec l'augmentation de l'âge du bois. D'après les études de (Holz, 1981) rapportées dans (Kránitz, 2014), aucune différence significative de la teneur en lignine, cellulose, pentosane et cendre n'a été trouvée entre le bois d'épinette daté à 180 ans et les échantillons de référence récents. Les études menées par (García Esteban *et al.*, 2006) n'ont également noté aucune différence chimique significative dans la paroi cellulaire du pin sylvestre âgé de 205 ans (analysé par IRTF) par rapport au bois récent. Cependant, la cristallinité s'est avérée plus faible pour le bois ancien.

## Résumé

On peut remarquer que la littérature présente des résultats très variés sur le vieillissement du bois en fonction des conditions de vieillissement différentes et des espèces de bois considérées. Néanmoins, on peut relever une tendance commune puisque la plupart des études s'accordent à dire que la dégradation due au vieillissement affecte principalement les hémicelluloses. Des études comparatives font par ailleurs état d'une dégradation plus rapide pour les feuillus que pour les résineux (Chaouch, 2011). La cellulose s'avère être plus résistante et intacte dans la plupart des cas avec, en majorité, une dégradation dans la région amorphe. L'évolution de la cristallinité de la cellulose est en revanche plus ambiguë puisque les observations varient en fonction de l'âge et des conditions de vieillissement des spécimens. Ainsi, certaines études montrent que l'indice de cristallinité augmente avec l'âge du bois et que cela peut être dû à la dégradation des parties amorphes de la cellulose (Popescu *et al.*, 2007 ; Gawron *et al.*, 2012). D'autres montrent qu'elle diminuerait à long terme, bien qu'une augmentation peut être observée comme pour certains résineux durant les 300 premières années. La lignine subit des changements majoritairement à cause de l'oxydation, mais la quantité absolue reste à peu près la même. Certains résultats d'études montrent une augmentation de la proportion relative de lignine qui serait due en réalité à la diminution de la proportion relative en polysaccharides par rapport à la lignine.

### 4.2.2 Comportement hygroscopique

Il est souvent rapporté que les croyances répandues parmi les artisans et les fabricants d'instruments de musique, suggèrent que la stabilité dimensionnelle du bois augmente au cours du vieillissement (d'après (Holz, 1981) dans (Kránitz, 2014)). C'est pour cela que la valeur d'un bois, par exemple pour les instruments de musique, prend de l'importance lorsqu'ils sont laissés à sécher pendant plusieurs dizaines d'années (20-30 ans) à l'air libre. Les propriétés acoustiques du bois s'en retrouvent meilleures

que celles des bois séchés artificiellement. Que ce soit pour les instruments de musique ou à des fins de construction, les variations d'humidité peuvent induire des processus de gonflement et de retrait qui peuvent altérer les propriétés du bois. Il est donc important de bien comprendre le comportement hygroscopique du bois avant de l'utiliser comme matériau de construction. Peu de littérature concernant le gonflement du bois vieilli ont pu être trouvées et les quelques références sont partiellement incohérentes comme énoncé dans (Kránitz, 2014).

### Observations dans la littérature

Certaines études ont montré une diminution du gonflement pour des bois de résineux et feuillus japonais âgés (jusqu'à 1300 et 650 ans respectivement), qui était en adéquation avec une diminution de l'EMC en fonction de l'âge des spécimens (Kohara et Okamoto, 1955 ; Inagaki *et al.*, 2008). Des études sur des bois résineux ont montré également que les courbes de sorption étaient décalées vers des valeurs d'EMC inférieures avec l'âge du bois (Kurtoglu, 1983). Au contraire, (Schulz *et al.*, 1984), comme mentionné dans (Kránitz, 2014), ont observé une augmentation du gonflement pour un résineux (Epicéa) de 300 ans d'âge. Cette augmentation pourrait néanmoins être expliquée, par la densité élevée des bois âgés (Sonderegger *et al.*, 2015a). L'augmentation de la cristallinité de la cellulose peut entraîner une valeur inférieure de gonflement et de sorption d'eau, tandis qu'elle peut amener à des valeurs plus élevées de densité, de dureté et de résistance à la compression mécanique (Gawron *et al.*, 2012).

Néanmoins, les études menées par (García Esteban *et al.*, 2006) sur un pin sylvestre ont montré que l'isotherme de sorption du bois ancien était plus élevé que celui du bois récent, et que cela était accompagné par un degré de cristallinité plus bas pour le bois historique. Si le bois historique est plus stable hygroscopiquement que le bois récent, ceci peut impliquer la présence d'autres modifications au sein des composés amorphes. Les études menées par (Holz, 1981) et (Erhardt *et al.*, 1996) n'ont pas montré de différence significative, voire aucun changement n'a pu être observé pour un Epicéa (60 à 180 ans d'âge) et un pin Sylvestre (300 à 400 ans d'âge) respectivement.

Par ailleurs, comme énoncé par (Erhardt *et al.*, 1996), la réponse du « vieux » bois aux variations d'humidité quand il était encore « nouveau » pourrait bien être très similaire aux bois récents étudiés. Cela relève la difficulté d'étudier des bois anciens puisque leur comportement et propriétés ne sont, pour la plupart, pas exactement connues à l'époque de leur découpe et de leur mise en service.

Pour les études témoignant d'une diminution de l'hygroscopicité du bois, celle-ci est généralement attribuée à la décomposition et à la perte de parties hygroscopiques des hémicelluloses (dépolymérisations par hydrolyse). Ainsi, une diminution des sites d'adsorption dans les hémicelluloses ou la cellulose amorphe pourrait contribuer à des valeurs de EMC plus faibles (Inagaki *et al.*, 2008), tandis qu'une diminution de la cristallinité peut induire des effets contraires (García Esteban *et al.*, 2006). La diminution des sites d'adsorption a pu être confirmée par des tests d'adsorption de CO<sub>2</sub> menés par (Horváth et Kawazoe, 1983) sur du bois de hinoki vieux de 1300 ans. Le volume poreux du bois vieilli est en effet réduit en raison d'une diminution du nombre de micropores (< 0,6 nm), qui se traduit par une stabilisation de la microstructure (Kojiro *et al.*, 2008).

Des études récentes sur des bois de pin rouge âgés de 279 ans (Obataya, 2017) ont montré que la diminution de l'hygroscopicité des vieux bois serait en partie récupérable par un traitement de ré-humidification à 100% HR pendant plusieurs semaines. En effet, l'EMC s'est avérée être au moins partiellement récupérée, surtout aux faibles humidités relatives. Cela montre encore que d'autres phénomènes en plus de la dégradation irréversible des polymères peuvent entrer en jeu durant le vieillissement du bois.

## Résumé

La littérature montre donc que l'EMC des bois diminue au cours du vieillissement, mais la cause exacte de cette diminution reste inconnue dans la plupart des cas. Les hypothèses retenues impliquent la dégradation des hémicelluloses et l'augmentation de la cristallinité de la cellulose durant les 100 premières années du vieillissement. Néanmoins des phénomènes de relaxation structurale peuvent également avoir lieu et refléter la diversité des résultats obtenus.

### 4.2.3 Effets sur la couleur

L'étude de la couleur du bois peut être effectuée de plusieurs manières, notamment par photographie et traitement d'image, par la colorimétrie (voir Chapitre 2) qui permet d'avoir une mesure quantitative plus précise du ressenti de la couleur par l'œil humain et la spectroscopie IRTF (voir Chapitre 4) qui permet non seulement de déterminer la couleur d'un composé mais également de faire un suivi des cinétiques de vieillissement.

#### Observations dans la littérature

La couleur du bois est étroitement liée à la composition chimique de celui-ci (Hon *et al.*, 1985). En effet, les changements de couleur dus au vieillissement dépendent des altérations des composants chimiques du bois et plus spécifiquement des polymères aromatiques. Les oxydations ou la photo-dégradation des polymères produisent des composés chromophores (quinones, amines) dont les propriétés d'absorption dans le visible sont différentes de celles des polymères. La formation de ces substances (dont certains sont des extractibles) peut alors engendrer un changement de la couleur du bois. Lorsque le bois est exposé directement aux rayons du soleil, des dommages sont induits par les rayons Ultra-Violet, UV (Papp *et al.*, 2005).

Dans le cas des bois en intérieur, les rayons lumineux venant de l'extérieur sont en majorité filtrés par les vitres des fenêtres, ce qui diminue l'intensité des rayons UV entrant. Par contre, la lumière des ampoules, qui émet à des longueurs d'ondes différentes de celles du soleil, peut amener à des dégradations différentes et généralement moins sévères que celles des rayons du soleil (Kataoka *et al.*, 2007). (Kataoka *et al.*, 2007) ont montré que le niveau de pénétration du rayonnement et les dégradations chimiques qui sont initiées dépendent de la longueur d'onde du rayon irradiant le matériau. Une grande partie des études menées sur les changements de couleur du bois font appel à des vieillissements accélérés ou à l'utilisation de sources de lumière artificielle. Cela est dû au fait que les expériences en conditions naturelles d'exposition prennent beaucoup de temps et que les conditions sont difficiles à définir. Ainsi, les expériences menées ont recours à l'utilisation de lampes fluorescente ou bien à des vieillissements accélérés par des traitements thermiques (ceci est expliqué dans la section 4.3 suivante).

En général, les études s'accordent à dire que l'intensité du changement de couleur est élevée au début du vieillissement et ralenti au cours du temps. Par ailleurs, elles tendent à montrer que le changement de couleur du bois dépend fortement des conditions environnementales ainsi que de l'espèce de bois concernée. Ceci étant car les changements de couleur dépendent des constituants chimiques du bois. (Miklečić *et al.*, 2011) par exemple, ont mené des expériences par irradiation à lampe UVA 351 sur des échantillons de hêtre, de charme et sur des cendres. Le suivi du changement de couleur a été effectué par le système CIELab (cf. Chapitre 2) mais également à l'aide de la spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et les spectres IRTF ont permis de montrer que les changements de couleur étaient dus à une délignification causée par les radiations UV. Les extractibles générés par la dégradation de la lignine ou déjà présents dans le bois peuvent également amener à des différences de couleur en fonction des espèces (Sandoval Torres *et al.*, 2016 ; Zanuncio *et al.*, 2015).

(Miklečić *et al.*, 2012), (Cui *et al.*, 2004 ; Zahri *et al.*, 2007) trouvent que le bois de chêne (*Quercus robur L.*) devient foncé suite au vieillissement accéléré par traitement thermique, tandis que (Oltean *et al.*, 2008), en utilisant un vieillissement par lampe (lampe à arc Xenon (xenon-arc lamp en *Anglais*) équipée d'un filtre en verre afin de simuler la lumière du soleil passant à travers une fenêtre) montrent que le bois devient plus clair. Par ailleurs, (Miklečić *et al.*, 2012) et (Oltean *et al.*, 2008) notent que la cinétique du changement de couleur montre que la majorité du changement de couleur se produit durant les premières 24 à 120 heures respectivement, le processus ralenti ensuite petit à petit.

Une comparaison du changement de couleur d'un bois Hinoki exposé à un vieillissement naturel et artificiel, a permis à (Matsuo *et al.*, 2011) d'observer que les échantillons vieillis naturellement et artificiellement (à haute température) sont plus foncés que le bois récent. L'assombrissement du matériau est observé grâce au système de mesure de couleur CIELab, par la diminution des valeurs de luminance en fonction de l'âge (Kohara, 1955). Par ailleurs, la teneur des teintes en rouge et jaune augmente (Matsuo *et al.*, 2011). Il est dit également que les changements de couleur induits par vieillissement naturel ou par traitement thermique sont similaires car la température accélère la cinétique des réactions d'oxydation et de dégradation. Les résultats de ces analyses amènent les auteurs à penser que le changement de couleur des bois vieillis naturellement pourrait être expliqué par un processus d'oxydation doux et lent au cours du temps.

## Résumé

Ainsi, les changements de couleur au cours du temps dépendent de la composition du bois et donc de l'espèce concernée. Par ailleurs, la plupart des études montrent bien que le résultat et le degré de photo-dégradation dépendent bien de l'exposition du bois. Par ailleurs, les méthodes de vieillissement artificiel telles que les tests utilisant les lampes UVA 351 ou par le biais de traitements thermiques, sont considérées comme appropriées pour l'étude de l'évolution de couleur du bois et donc du vieillissement du bois (Chang et Chang, 2001 ; Matsuo *et al.*, 2011). Néanmoins, il faut noter que le processus de photo-dégradation est un processus de surface en raison de la pénétration limitée de la lumière dans le bois, tandis que les processus d'oxydation thermique peuvent affecter toute la section du bois. Ainsi, pour attester du vieillissement et donc de l'évolution des propriétés du matériau bois, il est nécessaire d'avoir recours à l'analyse de différents paramètres caractéristiques du vieillissement du bois (hygroscopicité, variations dimensionnelles...).

## 4.3 Bois vieillis artificiellement

Il existe une grande diversité de traitements thermiques TT qui se sont développés au cours des années. Deux types principaux peuvent être identifiés à savoir des TT à sec et des TT en présence d'humidité. L'idée ici est donc de définir les gammes de températures ainsi que les effets de ces traitements sur les polymères du bois et d'identifier les processus couramment utilisés dans le cadre de vieillissement accélérés pour l'étude du vieillissement du bois. Dans le cadre des méthodes de vieillissement accélérées, d'autres types sont proposés dans la littérature, à savoir les cycles hydriques répétés. Ils seront aussi présentés dans ce paragraphe.

### 4.3.1 Généralités sur les traitements thermiques

#### 4.3.1.1 Effet de l'intensité de la température

L'évolution des procédés de chauffage ont permis de développer des procédés de traitement thermique qui font appel à des températures de traitement élevées, généralement entre 150 et 260°C

(Sandberg *et al.*, 2013). Ceux-ci permettent d'améliorer non seulement la stabilité hygroscopique du bois mais également sa durabilité et sa résistance aux dégradations biologiques. Cela étant dû majoritairement à la dégradation des polymères des parois cellulaires du bois.

Il existe une large variété de procédés brevetés qui ont été développés à travers l'Europe. En France, (Bourgois et Guyonnet, 1988) ont mené de nombreuses études sur les traitements thermiques à hautes températures et ont pu mettre en évidence des propriétés intéressantes comme l'augmentation de la stabilité dimensionnelle et la résistance aux attaques fongiques. D'autres procédés ont donc été développés à partir des recherches menées également aux Pays Bas (Tjeerdsma *et al.*, 1998 ; Militz, 2002 ; Boonstra *et al.*, 2007), en Allemagne (Rapp, 2001) et en Finlande (Hietala *et al.*, 2002 ; Nuopponen *et al.*, 2005 ; Sivonen *et al.*, 2002). Les résultats de l'ensemble de ces recherches ont permis la mise en service de 4 procédés de traitements thermiques du bois qui se veulent être différents les uns des autres par la variabilité des facteurs suivants : la température maximale atteinte au cœur du bois, la vitesse de montée en température, la durée totale du traitement et l'atmosphère utilisée (N<sub>2</sub>, fumée, huile, vapeur d'eau...etc.). On note à titre d'exemple des noms de marques qui sont déposées sur le marché : Bois Rétifié®, Bois Perdure®, Bois Chauffé®, Thermowood® et Bois Plato®. On notera également que la plupart de ces procédés ont une température de traitement maximale entre 220 et 250°C et sont réalisés dans des fours, tandis que le procédé Plato® est effectué à une température maximale de 180°C dans un autoclave en présence de vapeur d'eau.

L'amélioration des propriétés citées pour les bois traités thermiquement, repose sur une thermo-dégradation contrôlée des polymères du bois par des processus en plusieurs étapes (ou paliers), qui consistent premièrement en un séchage à basse température (< 150°C) suivi d'un palier de traitement thermique à haute température (jusqu'à 250°C), puis d'une phase de refroidissement progressive. La vitesse de dégradation est différente pour chaque constituant du bois : elle est la plus élevée pour les hémicelluloses, plus faible pour la cellulose amorphe et encore plus petite pour la lignine. La cellulose cristalline nécessite à cause de sa stabilité énergétique (réseau cristallin) un apport d'énergie plus élevé et donc une température de traitement plus élevée que le reste des constituants du bois.

Par ailleurs, en fonction de l'atmosphère utilisée, la dégradation des polymères du bois peut être plus ou moins prononcée. Dans le cas d'un traitement sous vapeur d'eau notamment, l'eau va jouer le rôle de plastifiant en affaiblissant les liaisons intermoléculaires des polymères amorphes et en abaissant la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> de ceux-ci (Figure I. 28). Sous l'action combinée de l'eau et de la température, un changement d'état des polymères peut donc avoir lieu et engendrer une augmentation de la dégradation des polysaccharides par des réactions d'hydrolyse à des températures plus basses (Chaouch, 2011 ; Repellin, 2006). De ce fait, la dégradation du bois dépend fortement de la température, des conditions d'humidité et du temps de traitement (Stamm, 1956).

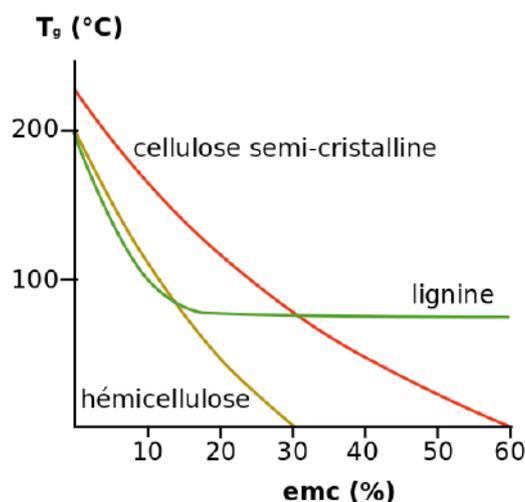


Figure 1. 28. Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des composants principaux du bois en fonction de la teneur en eau EMC (d'après Salmen, 1982 ; extrait de Gauvin, 2015 ; Navi et Heger, 2005).

Cependant des ambiguïtés persistent sur les températures de traitement thermique minimales pour induire une dégradation des polymères puisque certains auteurs considèrent que la température minimum nécessaire pour effectuer un traitement thermique est de 100°C. (Kollmann et Schneider, 1963) ont effectué des essais sur du bois de hêtre, de chêne et de pin à des températures allant de 70°C à 200°C et de 6 à 24 heures. Ils ont conclu que l'absorption d'eau diminuait à des températures supérieures à 100°C et diminue d'autant plus avec l'augmentation du temps de traitement (lu dans Esteves et Pereira, 2009). La même chose a été confirmée par d'autres auteurs, mais certains considèrent que la dégradation dépend de l'essence de bois. En effet, (Kollmann et Fengel, 1965) ont montré que les dégradations du bois apparaissent à 100°C pour le pin alors qu'elles n'apparaissent qu'à partir de 130-150°C pour le chêne. A noter que ces traitements thermiques ont été effectués à sec. Ainsi, il semblerait que de telles températures, peuvent être également considérées comme des températures de traitement thermique bien qu'elles induisent moins de dégradations chimiques que les traitements thermiques à haute température et ne permettent pas d'apporter les mêmes améliorations des propriétés du bois.

#### 4.3.1.2 Modification chimique des composés du bois

Les extractibles sont les premiers éléments à disparaître ou à se dégrader lors d'un traitement thermique et plus particulièrement les composés volatiles (Esteves et Pereira, 2009 ; Zaniccio *et al.*, 2015). Mais de nouveaux extractibles peuvent apparaître, résultants de la dégradation des composants majoritaires de la paroi cellulaire du bois (Esteves et Pereira, 2009 ; Wentzel *et al.*, 2018).

L'effet le plus important du traitement thermique sur le bois est la dégradation des hémicelluloses, qui a été rapportée par de nombreux auteurs (Niemz *et al.*, 2010 ; Tjeerdsma *et al.*, 1998 ; Yildiz *et al.*, 2006). En effet, les hémicelluloses, de par leur caractère amorphe, sont les plus facilement affectés par les TT puisque leur température de décomposition est de l'ordre de 120°C à 260°C, en fonction des espèces et du type d'hémicelluloses (Chaouch, 2011). Les xylanes seraient très réactives et sensibles aux réactions de dégradation et de déshydratation (Kotilainen *et al.*, 2000). Par ailleurs, les xylanes des feuillus sont plus substituées que celles des résineux, ce qui rend la décomposition de ces hémicelluloses plus facile sous l'action de la chaleur (Chaouch *et al.*, 2010 ; Pierre, 2011). Ainsi les

feuillus, qui sont composés d'une plus grande quantité de xylanes que les résineux, sont en général plus sensibles aux TT que les résineux (Hill, 2006).

La lignine peut également être dégradée, mais à des températures de l'ordre de 210°C pour les lignines natives (non extraites) puisqu'elles ont un poids moléculaire plus important que celles extraites. Les unités composant la lignine ont par ailleurs des comportements différents sous l'action de la chaleur (Salmen, 1982). Il est souvent rapporté que la teneur apparente en lignine augmente chez des bois traités thermiquement (Bourgois et Guyonnet, 1988 ; Tjeerdsma et Militz, 2005 ; Chaouch, 2011), ceci étant dû à la condensation des produits de dégradation de la lignine avec d'autres composants de la paroi cellulaire. Il a néanmoins été observé que, bien que la teneur apparente en lignine augmente, des changements structurels sont survenus, indiquant qu'une certaine détérioration s'est produite (Tjeerdsma et Militz, 2005 ; Niemz *et al.*, 2010).

La dégradation de la cellulose à l'état anhydre commencerait aux alentours de 280°C (Salmen, 1982 ; Chaouch, 2011), à cause de sa composition mi-cristalline qui nécessite un plus grand apport d'énergie pour sa décomposition et dont la structure cristalline peut rester intacte même à des températures élevées (Yildiz *et al.*, 2006). Cependant, une certaine dégradation se produit dans les régions amorphes, diminuant par conséquent l'accessibilité des groupes hydroxyles et entraînant une cristallinité plus élevée de la cellulose (Kránitz *et al.*, 2016).

Dans des conditions humides, la Tg de la cellulose amorphe et des hémicelluloses, qui sont très hydrophiles, est fortement affectée par la teneur en eau. Lorsqu'ils sont saturés, la Tg peut être inférieure à la température ambiante. La lignine étant bien moins hydrophile, une faible teneur en eau affecte considérablement la Tg de ce polymère (Salmen, 1982). Comme on peut le voir sur la Figure I. 28 par exemple, une variation de teneur en eau de 15% peut faire évoluer la Tg de la lignine qui passe d'environ 200°C à 90°C. Une addition supplémentaire d'eau n'aura par contre que peu d'effet, puisqu'en conditions saturantes, la Tg de la lignine se stabilise à 85°C (Salmen, 1982). La Tg de la cellulose cristalline n'est par contre pas affectée par l'humidité (Salmen, 1982). Il est cependant important de noter que la Tg des composants natifs ou isolés du bois diffère au sein du matériau. Afin d'être le plus précis possible Salmèn (1986) (cité par Navi et Heger, 2005) suggère de suivre l'évolution de la Tg de la matrice hémicellulose-lignine en fonction de la teneur en eau.

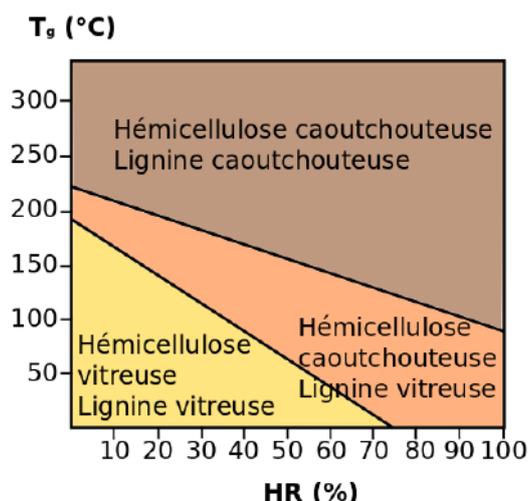


Figure I. 29. Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la matrice hémicelluloses-lignine native en fonction de l'humidité relative de l'ambiance (extrait de Gauvin, 2015 ; Navi et Heger, 2005).

En présence de vapeur d'eau les dégradations chimiques des polymères sont donc plus rapide qu'à sec à cause de l'hydrolyse accélérée de la cellulose amorphe et des hémicelluloses en présence d'humidité. En terme de perte de masse, plus la température et la durée de chauffe sont élevées, plus la perte de masse est élevée. En terme de taux d'extractibles solubles, il y en a d'autant plus lorsque le traitement est fait sous vapeur d'eau qu'à sec (Obataya, 2007 ; Esteves et Pereira, 2009). En terme de perte de masse, celle-ci peut être un bon indicateur de la sévérité du traitement thermique appliqué et donc être utilisée comme indicateur de la qualité du bois. En effet, il est préférable d'aboutir à une perte de masse la plus faible possible afin d'éviter de fragiliser le matériau et de maintenir ses propriétés physiques et mécaniques (Esteves *et al.*, 2007 ; Esteves et Pereira, 2009).

#### 4.3.1.3 Traitement thermique et vieillissement

À mesure que la quantité des groupements hydroxyles des polymères amorphes diminue, le bois devient moins hydrophile, ce qui se traduit par une teneur en humidité à l'équilibre diminuée et une meilleure stabilité dimensionnelle (Tjeerdsma *et al.*, 1998 ; Esteves et Pereira, 2009). On comprend ainsi qu'en augmentant la température de séchage du bois, il est possible d'accélérer le vieillissement du bois, puisque les réactions chimiques qui se déroulent lors d'un vieillissement (= décomposition et perte d'hygroscopicité des hémicelluloses ainsi qu'une augmentation de la cristallisation de la cellulose et parfois une diminution de la quantité de lignine (en fonction des essences de bois) sont accélérées sous l'effet de l'augmentation de la température (Obataya, 2007).

Outre les avantages, le TT à haute température peut également présenter des inconvénients. Bien qu'une diminution de la teneur en humidité entraîne une augmentation des propriétés mécaniques du bois (Kollmann et Cote, 1968), certains processus peuvent avoir un effet négatif sur eux. En effet, il a été montré que les propriétés de résistance mécanique diminuent à la suite du traitement thermique et que ces altérations sont le résultat des changements chimiques dus aux températures élevées des traitements (Kránitz *et al.*, 2016 ; Rowell *et al.*, 2009). Dans de nombreux cas, les changements des propriétés du bois dus aux traitements thermiques sont différents de ceux du vieillissement naturel (Sandberg *et al.*, 2013). Selon (Noguchi *et al.*, 2012), des échantillons âgés de pin rouge japonais ont montré un amortissement plus faible et une vitesse du son plus élevée que le bois récent, tandis que le traitement thermique a augmenté l'amortissement. Cette différence qualitative pourrait résulter de différences dans la teneur en humidité du bois lors du vieillissement naturel et du traitement thermique, puisque la teneur en eau est connue pour avoir un effet significatif sur le processus de vieillissement (Kránitz *et al.*, 2016 ; Sonderegger *et al.*, 2015b). Malgré ces différences, les connaissances sur les bois vieillis artificiellement peut contribuer à la caractérisation et à la compréhension du processus naturel de vieillissement, puisque le bois traité thermiquement est très semblable à un bois ancien en terme de couleur, de fragilité et de stabilité face aux variations d'humidité (Obataya, 2007).

#### 4.3.1.4 Lien avec les conditions naturelles

Par ailleurs, il ne faut pas oublier que le bois vieillit dans des conditions variables de température et d'humidité relative (qui dépendent aussi de la géolocalisation) et que les changements sont donc aléatoires et irréguliers. Ces conditions sont difficiles à reproduire en laboratoire et il n'est donc pas encore possible d'obtenir les mêmes changements qu'un bois vieilli naturellement (Obataya, 2007, 2007). Néanmoins certains protocoles ont été développés pour simuler au mieux les processus de vieillissement naturel. Différentes méthodes de vieillissement artificiel, principalement conçues pour simuler les conditions de vieillissement extérieur ou des processus de photodégradation à l'intérieur, ont été développées pour étudier les changements de propriété du bois vieilli naturellement. Une méthode appropriée pour l'étude de l'évolution des propriétés physiques et chimiques du bois le

vieillessement accéléré est donc le traitement thermique (Matsuo *et al.*, 2011 ; Ganne-Chédeville *et al.*, 2012 ; Froidevaux, 2012 ; Sandberg *et al.*, 2013). La plupart des procédés de traitement thermique industrialisés impliquent des températures comprises entre 150 et 260°C. On va alors préférer des températures de traitement plus douces, comprises entre environ 100 et 150°C pour ne pas aboutir à une trop grande dégradation des polymères et à la fragilisation des propriétés mécaniques du matériau. Par ailleurs, et dans la plupart des cas, ces traitements thermiques sont effectués sous une humidité relative et une pression contrôlée pour un vieillissement accéléré (Sandberg *et al.*, 2013).

#### **4.3.2 Vieillessements accélérés par traitement thermique à basse température**

##### **4.3.2.1 Objectifs**

L'effet du vieillissement naturel du bois n'est pas toujours facile à clarifier en raison de la difficulté à trouver des quantités suffisantes de bois sain à étudier, d'un manque d'information sur les propriétés originales et de l'histoire hydrique du matériau (conditions de croissance, conditions de stockage, exposition...etc). Enfin, une autre difficulté repose sur la difficulté de la comparaison des bois historiques avec des bois récents. On comprend donc que les changements chimiques et physiques dans le bois dus au vieillissement sont difficiles à caractériser et que ces limitations doivent être gardées en tête lors de l'étude des bois historiques.

Les vieillissements artificiels sont des méthodes qui ont été développées dans le but premier d'améliorer les propriétés et les performances des bois modernes. Ils ont ensuite été adaptés et développés plus précisément pour des applications un peu plus théoriques, dans le but de mieux comprendre l'évolution des propriétés des bois historiques. En effet, étant donné qu'il est assez difficile d'effectuer des tests sur des bois historiques à cause du manque de disponibilité et du manque d'informations sur l'histoire de ces matériaux, les vieillissements accélérés sur des bois modernes représentent une bonne alternative.

##### **4.3.2.2 Vieillessement accéléré par traitement thermique à sec ou sous humidité**

Les vieillissements accélérés sont des traitements thermiques à basse température, entre 100 et 150°C, qui sont effectués dans la plupart des cas sous des conditions d'humidité et de pression contrôlées (Sandberg *et al.*, 2013). En effet, un traitement thermique peut être considéré comme un vieillissement accéléré car certaines propriétés obtenues sont semblables aux bois anciens (couleur, nature fragile, stabilité aux variations d'humidité) (Obataya, 2007). Il serait donc possible de reproduire certaines réactions chimiques (hydrolyse, oxydation) qui se déroulent durant le vieillissement naturel du bois puisque la cinétique et le taux des réactions est dépendant de la température de traitement (Froidevaux, 2012).

#### **Comparaison des TT à sec et en présence d'humidité**

La manière dont les modifications se déroulent durant un traitement thermique peuvent jouer un rôle sur les propriétés du bois. Il a été montré que, pendant un chauffage à sec, les principales réactions qui se produisent sont la dépolymérisation, la condensation et la cristallisation, tandis qu'en présence d'eau il peut y avoir en plus des réactions d'hydrolyse. Ainsi, les processus de modification du bois durant les traitements hygrothermiques (THT) ressembleraient plus à un vieillissement naturel que les traitements thermiques (TT) à sec. Cependant, la complexité de la structure du bois ainsi que celle des réactions se déroulant durant un vieillissement, nécessitent l'utilisation de ces deux techniques pour une meilleure identification et compréhension des phénomènes de vieillissement.

Lors d'un TT à sec, les modifications de la matrice polymérique produisent un état « rétréci » car l'espace intermoléculaire est minimisé suite au départ de l'eau (Obataya, 2007 ; Altgen *et al.*, 2016).

En revanche, lors d'un traitement sous vapeur d'eau, les changements chimiques se produisent dans un état « dilaté » du matériau puisque l'espace intermoléculaire est augmenté grâce à la vapeur d'eau (Obataya, 2007 ; Borrega et Kärenlampi, 2010). Par ailleurs, la dégradation du bois est plus sévère dans le cas des THT puisque la présence de vapeur d'eau durant le traitement participe à catalyser les réactions d'hydrolyse et ainsi les processus de dégradation. La dégradation des polymères conduit à la libération de produits de dégradation qui vont à leur tour catalyser les réactions de dégradation et de réticulation dans la matrice polymérique (Tjeerdsma *et al.*, 1998 ; Kotilainen *et al.*, 2000 ; Hill *et al.*, 2021). A de hautes températures de traitement à sec (à partir de 180°C) il a été montré qu'une condensation de la lignine et une formation de liaisons hydrogènes fortes (aussi appelées hornification) peuvent limiter la dilatation du bois pour ainsi réduire la quantité d'eau liée (Fernandes Diniz *et al.*, 2004 ; Obataya, 2007 ; Basso *et al.*, 2017 ; Özgenç *et al.*, 2017). Elles expliqueraient également la diminution de la teneur en eau du bois lors d'un THT (Borrega et Kärenlampi, 2010).

Il a pu être observé que le gonflement volumique d'un bois traité sous vapeur saturante reste nettement supérieur à celui d'un bois traité à sec et ce, avec un faible taux de dégradation thermique (faible perte de masse, WL). Il semblerait donc que le chauffage à sec serait une meilleure option pour diminuer la capacité hygroscopique du bois et améliorer sa stabilité dimensionnelle avec un minimum de dégradation thermique (Obataya et Tomita, 2002 ; Obataya, 2007 ; Altgen *et al.*, 2016). En effet, les dégradations chimiques qui se déroulent durant les TT entraînent une perte de masse du bois qui, en fonction de l'intensité du TT (température, temps, milieu) et de l'espèce de bois, engendre des évolutions des propriétés physiques et mécaniques du bois (Esteves *et al.*, 2007 ; Esteves et Pereira, 2009). L'hygroscopicité et les variations dimensionnelles du bois sont alors d'autant plus diminuées lorsque le bois est chauffé à sec, même à basse température. Une comparaison faite entre un bois traité à sec (à 180°C pendant 24h), un bois traité sous vapeur d'eau (à 180°C pendant 0,5h) et un bois ancien vieilli pendant 1300 ans, a permis d'observer de même, que les effets du vieillissement naturel sont qualitativement plus similaires à ceux du traitement à sec (Figure I. 30). Cela a été mis évidence en traçant le taux d'humidité relative ( $MC_{\text{traité}}/MC_{\text{non traité}}$ ) en fonction de l'humidité relative de conditionnement des spécimens (Obataya, 2007).

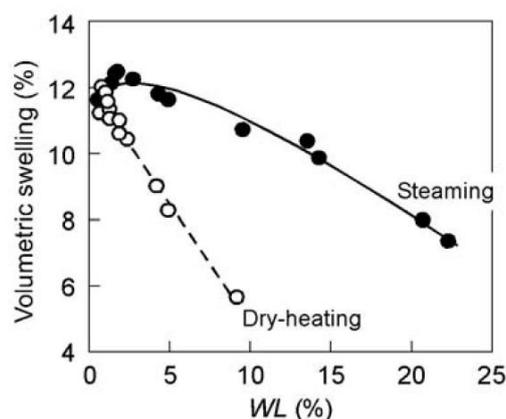


Figure I. 30. Gonflement volumique (Volumetric Swelling) d'un échantillon de bois traité thermiquement sous vapeur et à sec (température non indiquée) en fonction de la perte de masse (WL) (Obataya, 2007).

## **Vieillessement par THT en présence d'humidité**

Les THT font l'objet de plus en plus d'étude dans le but de mieux comprendre l'effet de ces vieillissements accélérés sur le comportement hygroscopique et les variations dimensionnelles du bois, mais également afin d'optimiser les procédés pour être comparés à des vieillissements naturels.

Ces traitements de vieillissement accélérés ont pu montrer une diminution significative de l'hygroscopicité du bois puisqu'ils engendrent des modifications chimiques irréversibles dans la matrice polymérique. On retrouve souvent deux explications principales concernant la perte d'hygroscopicité des bois traités en présence d'humidité. La première concerne la dégradation des polymères qui réduit la quantité de sites OH accessibles à l'adsorption d'eau et dans un deuxième temps, par le phénomène d'hornification. L'hornification est expliqué comme étant un processus complexe qui met en lien plusieurs mécanismes tels que : la fermeture irréversible des nanopores dans la paroi cellulaire, l'agrégation des microfibrilles adjacentes de cellulose, la création de liaisons hydrogène irréversibles.

Certaines études ont permis de mettre en évidence que certains THT étaient plus performants que d'autres pour réduire l'hygroscopicité du bois. Les THT les plus efficaces en terme de perte d'hygroscopicité et de réduction du taux de gonflement sont obtenus pour des températures de traitement basses (120°C) et des humidités relatives intermédiaires (60-75% HR) durant le THT (Borrega et Kärenlampi, 2010 ; Endo *et al.*, 2016 ; Gauvin, 2015). En effet, les échantillons ayant subi un traitement hygrothermique à une HR moyenne semblent avoir une perte d'hygroscopicité plus importante que ceux traités à HR supérieures à 60%, alors que la perte de masse est moins importante dans de telles conditions par rapport à des HR de 0% ou 100%. Certains parlent ainsi d'un optimum de traitement qui permettrait de stabiliser l'hygroscopicité du bois (Gauvin, 2015). Par ailleurs, il semblerait que l'humidité initiale du bois (à sec ou à une certaine teneur en eau) peut jouer un rôle dans le déroulement du traitement et ses conséquences sur l'évolution des propriétés du bois. En effet, plus l'humidité relative d'équilibre de conditionnement avant traitement est élevée, plus l'effet du THT est manifeste (Gauvin, 2015).

## **Réversibilité du traitement**

Il a été observé que la perte d'hygroscopicité obtenue à la suite d'un traitement thermique à sec pouvait être en partie ou totalement réversible en fonction de l'intensité du traitement (Obataya, 2007). Ainsi, il semblerait qu'un traitement à sec, bien que proche en terme de couleur et de réduction de l'hygroscopicité à des bois anciens, ne permet pas totalement de « mimer » les effets d'un vieillissement naturel, mais peuvent aider à mieux comprendre certains mécanismes de vieillissement. De même, des études ont permis de mettre en évidence que les THT à HR intermédiaire amènent à un effet réversible et irréversible contrairement à des THT effectués à forte HR (100% HR), pour lesquels le phénomène de recouvrance hydrique n'est pas très visible en raison d'une perte de masse conséquente (Endo *et al.*, 2016 ; Gauvin, 2015).

Ainsi, bien que le vieillissement chimique du bois par la dégradation des sites d'adsorption des polymères soit l'hypothèse la plus probable de la baisse de l'hygroscopicité, il semblerait que d'autres mécanismes entre en jeu.

### 4.3.3 Fatigue hygroscopique, cycles hydriques répétés

Outre les vieillissements par la température, des méthodes de fatigue hygroscopique des polymères peuvent aussi être utilisées pour simuler la réduction de l'hygroscopicité du bois et des variations dimensionnelles associées.

En effet, la réduction de la réponse du bois aux variations d'humidité est décrite comme une forme de vieillissement physique. Ainsi, pour étudier cette dernière, des protocoles de cycles hydriques répétés ont été développés. La méthode consiste à conditionner des échantillons alternativement à une certaine humidité (haute HR généralement) et à sec, et de répéter ces conditionnements alternés un certain nombre de fois jusqu'à observation d'une stabilisation hygroscopique du matériau. Ces tests de vieillissement accéléré peuvent être qualifiés de traitements « doux » ou semblables à un vieillissement « naturel » dans le cas où seule les variations d'humidité relative sont considérées.

(García Esteban *et al.*, 2005) ont effectué ces tests sur trois espèces de résineux et quatre espèces de feuillus. Les cycles hydriques répétés ont été effectués dans un bain-marie à 50°C, afin d'accélérer le phénomène, et ont soumis les échantillons à 5 cycles d'humidification-séchage. Suite à cela des isothermes de sorption des spécimens avant et après le traitement ont été comparées. Pour un accroissement donné d'humidité relative, un coefficient de vieillissement hygroscopique et un coefficient de vieillissement dimensionnel ont été définis pour estimer le vieillissement des échantillons. Ils ont observé un vieillissement qui était plus marqué dans la plage des hautes humidités relatives. Par ailleurs, les calculs des coefficients de gonflement ont suggéré que dans certains cas la relation entre déformation de gonflement et taux d'humidité n'est plus linéaire dans le bois ayant subi un vieillissement en sorption.

Des études similaires ont été menées pour étudier la réversibilité du traitement thermique. Ainsi, (Wentzel *et al.*, 2018) ont effectué des cycles de trempage dans l'eau qui peuvent, au contraire des cycles effectués dans le domaine hygroscopique, amené à un lessivage des produits de dégradation du bois et ainsi amené à une réduction du volume sec du bois. (Endo *et al.*, 2016), ont également étudié la réversibilité du vieillissement accéléré du bois par des THT, en effectuant une ré-humidification des spécimens à 100% HR avant de les sécher complètement à l'air libre, puis sous vide dans une enceinte conditionnée avec du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les spécimens sont ensuite conditionnés à 65% HR afin de faire les comparaisons. (Majka *et al.*, 2016) ont également eu recours à des cycles de sorption-désorption afin d'étudier les effets des variations de l'HR sur l'hystérèse de sorption du bois traité thermiquement. Afin d'être au plus proche des conditions typiques d'utilisation en extérieur, 90 cycles de sorption-désorption ont été menés pour des humidités relatives entre 30% et 85% HR (à 20°C).

Les études menées sur les cycles hydriques répétés sont peu nombreuses. En effet, ceux-ci ont été plus largement utilisés dans le cadre d'études sur la réversibilité des traitements thermiques, mais un approfondissement de ces types de vieillissement et l'utilisation combinée de nouvelles techniques d'analyse, pourrait aider à la compréhension des mécanismes de vieillissement physique du bois.

## 5 Enjeux – Questions de recherche

L'étude bibliographique effectuée ici a permis de faire un rappel sur les caractéristiques structurelles du bois et ses propriétés physiques et hygro-mécaniques. On a pu également comprendre que la nature biologique du bois pouvait le rendre sensible aux variations des conditions climatiques.

Le vieillissement du bois est décrit comme une évolution lente et irréversible de sa composition et de sa structure qui est due aux vieillissements physique et chimique de ses constituants. Ce vieillissement est très dépendant des conditions de stockage et d'utilisation du matériau. On a aussi pu voir que le vieillissement à long terme réduit l'hygroscopicité du bois et que cette réduction améliore la stabilité dimensionnelle du bois et donc ses propriétés d'usage. Pour mieux comprendre la stabilité des bois âgés, des études ont été menées sur le vieillissement du bois et suggèrent que l'évolution de la cristallinité de la cellulose pourrait être un des mécanismes qui améliore les propriétés mécaniques du bois. La dégradation des hémicelluloses, qui est le changement chimique le plus nettement observé chez les bois anciens, entraîne une perte de sites d'adsorption d'eau qui engendre une perte d'hygroscopicité et explique ainsi, en partie, l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois. D'autres phénomènes tels que l'hornification et la fatigue hygroscopique due aux variations de l'HR pourraient également jouer un rôle dans l'évolution des propriétés hygroscopiques du matériau. Ainsi, les mécanismes du vieillissement ne sont pas encore complètement compris.

Afin de mieux comprendre les mécanismes du vieillissement du bois et de son comportement à long terme, de nombreuses techniques de vieillissement artificiel et accélérées ont été développées pour essayer de « mimer » le vieillissement naturel du bois. Cependant, ces traitements présentent des limites. Pour les traitements thermiques à haute température par exemple, nous avons vu qu'ils permettent d'obtenir des bois moins hygroscopiques et plus « stables » dimensionnellement mais en contrepartie ils peuvent affaiblir certaines propriétés mécaniques du bois. D'autres traitements, comme les cycles hydriques répétés n'ont pas été beaucoup étudiés et pourraient constituer une piste plus intéressante à explorer pour mieux comprendre le vieillissement naturel du bois puisque ceux-ci sont moins « sévères » que certains traitements thermiques. Par ailleurs, il a été remarqué que le vieillissement (naturel et artificiel) du bois est en partie réversible ce qui conduit à de nouveaux questionnements concernant ce que veut vraiment dire un « vieillissement » qui est par définition irréversible. Par ailleurs, il existe certaines ambiguïtés sur les méthodes de calcul des propriétés étudiées qui nécessitent un approfondissement de recherche. En effet, certains auteurs ont noté le manque de tests standardisés pour évaluer la stabilité du bois modifié (Hill, 2006).

Ainsi, on peut remarquer qu'il reste encore de nombreux questionnements quant à la compréhension du vieillissement naturel du bois et aux mécanismes qui entrent en jeu au cours du temps. La variabilité des environnements géographiques et du bois en lui-même sont des paramètres qui influent lors du vieillissement dont il est très difficile de déterminer les mécanismes avec précision. La complexité de la structure du bois et de ses propriétés, ainsi que l'absence de techniques expérimentales 'usuelles' permettant d'investiguer et de comprendre la structure du bois en interaction avec l'environnement de manière fine et à l'échelle des constituants du bois, sont un frein pour comprendre de manière approfondie le comportement hydrique du bois et les modifications de ses propriétés induites par le vieillissement (naturel ou artificiel). Les efforts communs de recherche sur ce domaine peuvent aider à mieux définir les mécanismes qui entrent en jeu lors des vieillissements physique et chimique des constituants du bois et donc aider à une meilleure compréhension du vieillissement du bois. Cela peut notamment être réalisé grâce à l'utilisation de nouvelles technologies. Des études récentes ont montré que les techniques de RMN ainsi que l'IRM permettent par exemple de caractériser des modifications à l'échelle moléculaire de manière non destructive et non-invasive.

Le projet de thèse vise donc à exploiter les capacités de plusieurs méthodes d'analyse (relaxométrie RMN du  $^1\text{H}$ , colorimétrie, spectrométrie IRTF et RMN  $^{13}\text{C}$ ) afin de mieux comprendre les phénomènes physiques et chimiques qui entrent en jeu lors du vieillissement du bois. Pour cela nous étudierons les effets de différentes techniques de vieillissement, par des traitements thermiques et par des cycles hydriques répétés, sur le comportement de la matrice de la paroi cellulaire du bois, qui est en lien avec les propriétés hygro-mécaniques du bois. Il s'agira également de discuter de leur performance respective.

## 6 Références

- ADEME. Hugues de Cherisey. (2015). *Etat de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France. Rapport*, 147.
- Almeida, G., Gagné, S. et Hernández, R. (2007). A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents. *Wood Science and Technology*, 41, 293-307. doi: 10.1007/s00226-006-0116-3
- Altgen, M., Hofmann, T. et Militz, H. (2016). Wood moisture content during the thermal modification process affects the improvement in hygroscopicity of Scots pine sapwood. *Wood Science and Technology*, 50(6), 1181-1195. doi: 10.1007/s00226-016-0845-x
- Araujo, C. D., MacKay, A. L., Hailey, J. R. T., Whittall, K. P. et Le, H. (1992). Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood: application to white spruce. *Wood Science and Technology*, 26(2), 101-113. doi: 10.1007/BF00194466
- Bary-Lenger, A. et Nebout, J.-P. (1993). *Le chêne* (Du Perron).
- Basso, M., Pizzi, A., Delmotte, L. et Abdalla, S. (2017). Analysis of the Cross-Linking Reaction of Lignin with Triethyl Phosphate by MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR. *Polymers*, 9(12), 206. doi: 10.3390/polym9060206
- Bohnke, I. (1993). *Étude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caractérisation physico-mécanique des bois traités*. (Thèse de doctorat). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Bonnet, M. (2017). *Analyse multi-échelle du comportement hygromécanique du bois : Mise en évidence par relaxométrie du proton et mesures de champs volumiques de l'influence de l'hétérogénéité au sein du cerne*. (Thèse de doctorat). Université Paris-Est.
- Boonstra, M. J., Acker, J., Tjeerdsma, B. F. et Kegel, E. V. (2007). Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Annals of Forest Science*, 64(7), 679-690. doi: 10.1051/forest:2007048
- Borgin, K., Parameswaran, N. et Liese, W. (1975). The effect of aging on the ultrastructure of wood. *Wood Science and Technology*, 9(2), 87-98. doi: 10.1007/BF00353388
- Borrega, M. et Kärenlampi, P. P. (2010). Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68(2), 233-235. doi: 10.1007/s00107-009-0371-8
- Bourgeois, J. et Guyonnet, R. (1988). Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Science and Technology*, 22, 143-155. doi: 10.1007/bf00355850
- Boyd, J. D. (1982). An anatomical explanation for visco-elastic and mechano-sorptive creep in wood, and effects of loading rate on strength. Dans P. Baas (dir.), *New Perspectives in Wood Anatomy: Published on the 50th Anniversary of the International Association of Wood Anatomists* (p. 171-222). Dordrecht : Springer Netherlands. doi: 10.1007/978-94-017-2418-0\_8
- Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. doi: 10.1021/ja01269a023
- Budrugaec, P. et Emandi, A. (2010). The use of thermal analysis methods for conservation state determination of historical and/or cultural objects manufactured from lime tree wood. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101, 881-886. doi: 10.1007/s10973-009-0671-6
- Chang, H.-T. et Chang, S.-T. (2001). Correlation between softwood discoloration induced by accelerated lightfastness testing and by indoor exposure. *Polymer Degradation and Stability*, 72(2), 361-365. doi: 10.1016/S0141-3910(01)00039-8

- Chaouch, M. (2011). *Effet de l'intensité du traitement sur la composition élémentaire et la durabilité du bois traité thermiquement : développement d'un marqueur de prédiction de la résistance aux champignons basidiomycètes* (These de doctorat). Nancy 1.
- Chaouch, M., Pétrissans, M., Pétrissans, A. et Gérardin, P. (2010). Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2255-2259. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.09.010
- Condassamy, O. (2015). *Valorisation d'une lignine alcaline industrielle : vers le développement de nouveaux synthons et oligomères bio-sourcés issus de la lignine* (These de doctorat). Université de Bordeaux.
- Cui, W., Kamdem, D. P. et Rypstra, T. (2004). Diffuse reflectance Infrared Fourier Transform spectroscopy (DRIFT) and color changes of artificial weathered wood. *Wood and Fiber Science*, 36, 11.
- Dent, R. W. (1977). A Multilayer Theory for Gas Sorption: Part I: Sorption of a Single Gas. *Textile Research Journal*, 47(2), 145-152. doi: 10.1177/004051757704700213
- Derome, D., Griffa, M., Koebel, M. et Carmeliet, J. (2011). Hysteretic swelling of wood at cellular scale probed by phase-contrast X-ray tomography. *Journal of Structural Biology*, 173(1), 180-190. doi: 10.1016/j.jsb.2010.08.011
- Djolani, B. (1972). Hystérèse et effets de second ordre de la sorption d'humidité dans le bois aux températures de 5°, 21°, 35°, 50° C. *Annales des Sciences Forestières*, 29(4), 465-474. doi: 10.1051/forest/19720404
- Eden62. (s. d.). *La flore, la croissance d'un arbre - La germination. Le département du Pas-de-Calais*.
- Ehrenstein, G. W. et Montagne, F. (2000). *Matériaux polymères : structure, propriétés et applications*. Paris : Hermès science publications.
- Endo, K., Obataya, E., Zeniya, N. et Matsuo, M. (2016). Effects of heating humidity on the physical properties of hydrothermally treated spruce wood. *Wood Science and Technology*, 50(6), 1161-1179. doi: 10.1007/s00226-016-0822-4
- Engelund, E. T., Thygesen, L. G., Svensson, S. et Hill, C. A. S. (2013). A critical discussion of the physics of wood–water interactions. *Wood Science and Technology*, 47(1), 141-161. doi: 10.1007/s00226-012-0514-7
- Erhardt, D., Mecklenburg, M. F. et Tumosa, C. S. (1996). New versus old wood: Differences and similarities in physical, mechanical, and chemical properties. International Council Of Museums-Committee for Conservation 11th Triennial Meeting. Preprints 1996, Volume II. (p. 903-910). London : James&James.
- Esteves, B., Domingos, I. et Pereira, H. (2007). *Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C*, 57, 8.
- Esteves, B. M. et Pereira, H. M. (2009). Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources*, 4(1), 370-404. doi: 10.15376/biores.4.1.370-404
- Fayolle, B. et Verdu, J. (2005). *Vieillesse physique des matériaux polymères*. Ed. Techniques de l'Ingénieur.
- Fengel, D. (1991). Aging and fossilization of wood and its components. *Wood Science and Technology*, 25(3). doi: 10.1007/BF00223468
- Fengel, D. et Wegener, G. (1989). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions* (2nd Edition, vol. 23). Berlin : Walter de Gruyter.

- Fernandes, A. N., Thomas, L. H., Altaner, C. M., Callow, P., Forsyth, V. T., Apperley, D. C., ... Jarvis, M. C. (2011). Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(47), E1195-E1203. doi: 10.1073/pnas.1108942108
- Fernandes Diniz, J. M. B., Gil, M. H. et Castro, J. A. A. M. (2004). Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Science and Technology*, 37(6), 489-494. doi: 10.1007/s00226-003-0216-2
- Froidevaux, J. (2012). *Wood and paint layers aging and risk analysis of ancient panel painting* (These de doctorat). Montpellier 2.
- Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A.-S., Froidevaux, J., Hughes, M. et Navi, P. (2012). Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy. *Holzforschung*, 66(2), 163-170. doi: 10.1515/HF.2011.148
- García Esteban, L., García Fernández, F., Guindeo Casasús, A., De palacios De Palacios, P. et Gril, J. (2006). Comparison of the hygroscopic behaviour of 205-year-old and recently cut juvenile wood from *Pinus sylvestris* L. *Annals of Forest Science*, 63(3), 309-317. doi: 10.1051/forest:2006010
- García Esteban, L., Gril, J., de Palacios de Palacios, P. et Guindeo Casasús, A. (2005). Reduction of wood hygroscopicity and associated dimensional response by repeated humidity cycles. *Annals of Forest Science*, 62(3), 275-284. doi: 10.1051/forest:2005020
- Gauvin, C. (2015). *Etude expérimentale et numérique du comportement hygromécanique d'un panneau de bois : application à la conservation des tableaux peints sur bois du patrimoine* (Thèse de doctorat). Montpellier.
- Gawron, J., Szczesna, M., Zielenkiewicz, T. et Gołofit, T. (2012). Cellulose crystallinity index examination in oak wood originated from antique woodwork. *Drewno*, 55(188), 109-114.
- Gerardin, P. (s. d.). *Les composés chimiques extractibles du bois* [Présentation powerpoint].
- Giachi, G., Bettazzi, F., Chimichi, S. et Staccioli, G. (2003). Chemical characterisation of degraded wood in ships discovered in a recent excavation of the Etruscan and Roman harbour of Pisa. *Journal of Cultural Heritage*, 4(2), 75-83. doi: 10.1016/S1296-2074(03)00018-9
- Glazer, A. N. et Nikaido, H. (1995). *Microbial biotechnology : fundamentals of applied microbiology* (vol. XVIII). New York : Freeman.
- Hedges, J. I. (1989). The Chemistry of Archaeological Wood. Dans *Archaeological Wood* (vol. 225, p. 111-140). American Chemical Society. doi: 10.1021/ba-1990-0225.ch005
- Hernández, R. E. (2007). Moisture sorption properties of hardwoods as affected by their extraneous substances, wood density and interlocked grain. *Wood and Fiber Science*, 39(1), 132-145.
- Hietala, S., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S. et Viitaniemi, P. (2002). Structure of Thermally Modified Wood Studied by Liquid State NMR Measurements. *Holzforschung*, 56(5), 522-528. doi: 10.1515/HF.2002.080
- Hill, C. A. S. (2006). *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd. doi: 10.1002/0470021748
- Hill, C., Altgen, M. et Rautkari, L. (2021). Thermal modification of wood—a review: chemical changes and hygroscopicity. *Journal of Materials Science*, 56(11), 6581-6614. doi: 10.1007/s10853-020-05722-z
- Holz, D. (1981). Zum Alterungsverhalten des Werkstoffes Holz – einige Ansichten, Untersuchungen, Ergebnisse. *Holztechnologie*, 22(2), 80-85.

- Hon, D. N.-S., Chang, S.-T. et Feist, W. C. (1985). Protection of wood surfaces against photooxidation. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(4), 1429-1448. doi: 10.1002/app.1985.070300410
- Horváth, G. et Kawazoe, K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6), 470-475. doi: 10.1252/jcej.16.470
- Inagaki, T., Yonenobu, H. et Tsuchikawa, S. (2008). Near-Infrared Spectroscopic Monitoring of the Water Adsorption/Desorption Process in Modern and Archaeological Wood. *Applied Spectroscopy*, 62(8), 860-865. doi: 10.1366/000370208785284312
- Institut technologique FCBA. (2020, 21 octobre). *Webinaire FCBA Séchage « Maîtriser le séchage du bois pour être performant et économe » - Replay.*
- Jankowska, A., Drożdżek, M., Sarnowski, P. et Horodeński, J. (2016). Effect of Extractives on the Equilibrium Moisture Content and Shrinkage of Selected Tropical Wood Species. *BioResources*, 12(1), 597-607. doi: 10.15376/biores.12.1.597-607
- Kataoka, Y., Kiguchi, M., Williams, R. S. et Evans, P. D. (2007). Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation. *Holzforschung*, 61(1), 23-27. doi: 10.1515/HF.2007.005
- Kohara, J. (1955). Studies on the permanence of wood (X) - Colorimetry on the old timbers by the trichromatic colorimeter. *Journal of the Japanese Forestry Society*, 37(2), 63-66. doi: [https://doi.org/10.11519/jjfs1953.37.2\\_63](https://doi.org/10.11519/jjfs1953.37.2_63)
- Kohara, J. et Okamoto, H. (1955). *Kohara, J., Okamoto, H. (1955) Studies of Japanese old timbers. Scientific Reports. of the Saikyo University (Agriculture). Kyoto 7, 9-20.*
- Kojiro, K., Furuta, Y., Ohkoshi, M., Ishimaru, Y., Yokoyama, M., Sugiyama, J., ... Imamura, M. (2008). Changes in micropores in dry wood with elapsed time in the environment. *Journal of Wood Science*, 54(6), 515-519. doi: 10.1007/s10086-008-0973-5
- Kollmann, F. F. P. et Cote, W. A. J. (1968). *Principles of Wood Science and Technology: I Solid Wood* (Springer-Verlag). New York. doi: 10.1007/978-3-642-87928-9
- Kollmann, F. et Fengel, D. (1965). Changes in the chemical composition of wood by heat treatment. *Holz Roh-Werkst*, 12, 461-468.
- Kollmann, F. et Schneider, A. (1963). On the sorption behaviour of heat stabilized wood. *Holz Roh-Werkst.*, 21(3), 77-85.
- Kotilainen, R. A., Toivanen, T.-J. et Alén, R. J. (2000). FTIR Monitoring of Chemical Changes in Softwood During Heating. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 20(3), 307-320. doi: 10.1080/02773810009349638
- Kránitz, K. (2014). *Effect of natural aging on wood* (Thèse de doctorat). ETH Zurich. doi: 10.3929/ETHZ-A-010388674
- Kránitz, K., Sonderegger, W., Bues, C.-T. et Niemz, P. (2016). Effects of aging on wood: a literature review. *Wood Science and Technology*, 50(1), 7-22. doi: 10.1007/s00226-015-0766-0
- Kuo, M. et Hu, N. (1991). Ultrastructural Changes of Photodegradation of Wood Surfaces Exposed to UV. *Holzforschung*, 45(5), 347-353. doi: 10.1515/hfsg.1991.45.5.347
- Kurtoglu, A. (1983). The properties of sorption of old spruce timber. *Holzforsch Holzverw* 35(6):125–12.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. doi: 10.1021/ja02242a004

- Latrache, I. (2012). *Développement des procédés de greffage des fonctions amines à la surface de cellulose : Comparaison des approches par plasma radiofréquence et par voie chimique* [Mémoire de fin d'études]. Lille 1 : Faculté des Sciences et Techniques.
- Lignum. (2010a, 21 janvier). *Anatomie des feuillus*. Lignum (Economie Suisse du bois).
- Lignum. (2010b, 21 janvier). *Anatomie des résineux*. Lignum (Economie Suisse du bois).
- Majka, J., Czajkowski, Ł. et Olek, W. (2016). Effects of Cyclic Changes in Relative Humidity on the Sorption Hysteresis of Thermally Modified Spruce Wood. *BioResources*, 11(2), 5265-5275. doi: 10.15376/biores.11.2.5265-5275
- Matsuo, M., Yokoyama, M., Umemura, K., Sugiyama, J., Kawai, S., Gril, J., ... Imamura, M. (2011). Aging of wood: Analysis of color changes during natural aging and heat treatment. *Holzforschung*, 65(3), 361-368. doi: 10.1515/hf.2011.040
- Mellerowicz, E. et Sundberg, B. (2008). Wood cell walls: biosynthesis, developmental dynamics and their implications for wood properties. *Current Opinion in Plant Biology*, 11(3), 293-300. doi: 10.1016/j.pbi.2008.03.003
- Menon, R. S., MaCkay, A. L., Hailey, J. R. T., Bloom, M., Burgess, A. E. et Swanson, J. S. (1987). An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(4), 1141-1155. doi: 10.1002/app.1987.070330408
- Miklečić, J., Jirouš-Rajković, V., Antonović, A. et Španić, N. (2011). Discolouration of thermally modified wood during simulated indoor sunlight exposure. *BioResources*, 6(1), 434-446.
- Miklečić, J., Kasa, A. et Jirouš-Rajković, V. (2012). Colour changes of modified oak wood in indoor environment. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(1/3), 385-387.
- Militz, H. (2002). Heat Treatment Technologies in Europe : Scientific Background and Technological State-of-Art. Communication présentée au Enhancing the durability of lumber and engineered wood products (Kissimmee, Orlando), Madison, US : Forest Products Society.
- Mörath, E. (1932). *Studien über die hygroskopischen Eigenschaften und die Härte der Hölzer*. Hannover : M. & H. Schaper.
- Navi, P. et Heger, F. (2005). *Comportement thermo-hydromécanique du bois: applications technologiques et dans les structures*. (s. l.) : Presses polytechniques et universitaires romandes.
- NF EN 13183-1. (2002). Teneur en humidité d'une pièce de bois scié - Partie 1 : détermination par la méthode par dessiccation [Normes]. Dans *Saga Web*.
- NF EN 16682. (2017). Conservation of Cultural Heritage – Methods of Measurement of Moisture Content, or Water Content, in Materials Constituting Immovable Cultural Heritage, European Committee for Standardization (CEN), Brussels [Normes]. Dans *Saga web*.
- Niemz, P., Hofmann, T. et Rétfalvi, T. (2010). Investigation of chemical changes in the structure of thermally modified wood. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 12(2), 69-78. doi: 10.4067/S0718-221X2010000200002
- Noguchi, T., Obataya, E. et Ando, K. (2012). Effects of aging on the vibrational properties of wood. *Journal of Cultural Heritage*, 13(3, Supplement), S21-S25. doi: 10.1016/j.culher.2012.02.008
- Note de cours Bois - Master MAPE. (2017). *Cours Bois, Master SGE-MAPE (Sciences et Génie de l'Environnement - Matériaux du Patrimoine dans l'Environnement)*.
- Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S. et Viitaniemi, P. (2005). Thermal Modifications in Softwood Studied by FT-IR and UV Resonance Raman Spectroscopies. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24(1), 13-26. doi: 10.1081/WCT-120035941

- Nzokou, P. et Kamdem, D. P. (2004). Influence of wood extractives on moisture sorption and wettability of red oak (*Quercus rubra*), black cherry (*Prunus serotina*) and red pine (*Pinus resinosa*). *Wood and Fiber Science*, 36, 10.
- Obataya, E. (2007). Caractéristiques du bois ancien et technique traditionnelle japonaise de revêtement pour la protection du bois. Dans *L'Acte de la journée d'étude Conserver aujourd'hui : les « vieillissements » du bois - Cité de la Musique* (p. 22). France.
- Obataya, E. (2007). Effects of ageing and heating on the mechanical properties of wood. Communication présentée au International Conference held by COST Action IE0601, Florence, Italy : Wood Science for Conservation of Cultural Heritage.
- Obataya, E. (2017). Effects of natural and artificial ageing on the physical and acoustic properties of wood in musical instruments. *Journal of Cultural Heritage*, 27, S63-S69. doi: 10.1016/j.culher.2016.02.011
- Obataya, E. et Tomita, B. (2002). Hygroscopicity of heat-treated wood. II. Reversible and irreversible reductions in the hygroscopicity of wood due to heating. *Mokuzai Gakkaishi*, 48, 288-295.
- Oltean, L., Teischinger, A. et Hansmann, C. (2008). Wood surface discolouration due to simulated indoor sunlight exposure. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 66(1), 51-56. doi: 10.1007/s00107-007-0201-9
- Özgenç, Ö., Durmaz, S., Boyaci, I. H. et Eksi-Kocak, H. (2017). Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171, 395-400. doi: 10.1016/j.saa.2016.08.026
- Panshin, A. J. et De Zeeuw, C. (1970). *Textbook of Wood Technology* (3rd éd., vol. 1). New York : McGraw-Hill Book Co.
- Papp, G., Barta, E., Preklet, E., Tolvaj, L., Berkesi, O., Nagy, T. et Szatmári, S. (2005). Changes in DRIFT spectra of wood irradiated by UV laser as a function of energy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173(2), 137-142. doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.01.012
- Perré, P. et Badel, É. (2006). *De l'eau dans l'arbre à l'eau dans le matériau bois : une introduction*. Nancy, France : AgroParisTech.
- Pierre, F. (2011). *Traitement thermique du bois en vue de sa valorisation énergétique : effet de l'intensité de traitement sur la composition chimique, les propriétés énergétiques et la résilience mécanique* (These de doctorat). Paris, AgroParisTech.
- Popescu, C.-M., Dobeles, G., Rossinskaja, G., Dizhbite, T. et Vasile, C. (2007). Degradation of lime wood painting supports: Evaluation of changes in the structure of aged lime wood by different physico-chemical methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1), 71-77. doi: 10.1016/j.jaap.2006.12.014
- Rapp, A. O. (2001). Review on heat treatments of wood, Cost Action E22 - Environmental optimisation of wood protection. Proceedings of special seminar in Antibes.
- Repellin, V. (2006). *Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modifications des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique* (These de doctorat). Saint-Etienne, EMSE.
- Richaud, E. et Verdu, J. (2011). *Vieillesse chimique des polymères - Mécanismes de dégradation*. Ed. Techniques de l'Ingénieur.
- Rowell, R. M. (2012b). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites - Moisture Properties (Chapter 4)* (CRC Press LLC). Routledge Handbooks Online. doi: 10.1201/b12487-7

- Rowell, R. M. (2012a). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition* (Forest Service, Forest Products Laboratory, and Biological Systems Engineering Department). University of Wisconsin, Madison : CRC Press.
- Rowell, R. M., Ibach, R. E., McSweeney, J. et Nilsson, T. (2009). Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood. *Wood Material Science and Engineering*, 4(1-2), 14-22. doi: 10.1080/17480270903261339
- Salmén, L. (1982). *Temperature and water induced softening behaviour of wood fiber based materials* Salmén, L. (1982). *Temperature and water induced softening behaviour of wood fiber based materials (Doctoral dissertation,)*. (Thèse de doctorat). Department of Paper Technology, Royal Institute of Technology.
- Salmén, L. (2015). Wood morphology and properties from molecular perspectives. *Annals of Forest Science*, 72(6), 679-684. doi: 10.1007/s13595-014-0403-3
- Salmén, L. et Burgert, I. (2009). Cell wall features with regard to mechanical performance - A review. COST Action E35 2004–2008: Wood machining – micromechanics and fracture. *Holzforschung*, 63(2). doi: 10.1515/HF.2009.011
- Sandberg, D., Haller, P. et Navi, P. (2013). Thermo-hydro and thermo-hydro-mechanical wood processing: An opportunity for future environmentally friendly wood products. *Wood Material Science and Engineering*, 8, 64-88. doi: 10.1080/17480272.2012.751935
- Sandoval Torres, S., Jomaa, W., Marc, F. et Puiggali, J.-R. (2016). Étude des altérations de la couleur du bois de Chêne lors du séchage sous vide discontinu. *Madera y Bosques*, 22(2), 119. doi: 10.21829/myb.2016.2221329
- Sandu, I. C. A., Brebu, M., Luca, C., Sandu, I. et Vasile, C. (2003). Thermogravimetric study on the ageing of lime wood supports of old paintings. *Polymer Degradation and Stability*, 80(1), 83-91. doi: 10.1016/S0141-3910(02)00386-5
- Schulz, H., von Aufsess, H. et Verron, T. (1984). Eigenschaften eines Fichtenbalkens aus altem Dachstuhl (Properties of a spruce beam after 300 years in roof construction). *Holz Roh Werkst* 42:109.
- Simpson, L. A. et Barton, A. F. M. (1991). Determination of the fibre saturation point in whole wood using differential scanning calorimetry. *Wood Science and Technology*, 25(4). doi: 10.1007/BF00225469
- Simpson, W. T. (1983). *Drying Wood: A Review*, 33.
- Sivonen, H., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S. et Viitaniemi, P. (2002). Magnetic Resonance Studies of Thermally Modified Wood. *Holzforschung*, 56(6), 648-654. doi: 10.1515/HF.2002.098
- Sjöström, E. (1993). *Wood chemistry : fundamentals and applications, Second Edition*. (s. l.) : San Diego, California ; London, England : Academic Press, Inc.
- Skaar, C. (1988). *Wood-Water Relations*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-73683-4
- Sonderegger, W., Kránitz, K., Bues, C.-T. et Niemz, P. (2015a). Aging effects on physical and mechanical properties of spruce, fir and oak wood. *Journal of Cultural Heritage*, 16(6), 883-889. doi: 10.1016/j.culher.2015.02.002
- Sonderegger, W., Mannes, D., Kaestner, A., Hovind, J. et Lehmann, E. (2015b). On-line monitoring of hygroscopicity and dimensional changes of wood during thermal modification by means of neutron imaging methods. *Holzforschung*, 69(1), 87-95. doi: 10.1515/hf-2014-0008

- Stamm, A. J. (1956). *Thermal modification of wood and cellulose*. Forest Product Laboratory, Forest Services, U.S. Department of Agriculture, Madison, Wis. Industrial and Engineering Chemistry.
- Stamm, A. J. (1964). *Wood and cellulose science*. New York : Ronald Press Co.
- Stevanovic, T. et Perrin, D. (2009). *Chimie du bois*. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Telkki, V.-V., Yliniemi, M. et Jokisaari, J. (2012). Moisture in softwoods: Fiber saturation point, hydroxyl site content, and the amount of micropores as determined from NMR relaxation time distributions. *Holzforschung*, 67, 291. doi: 10.1515/hf-2012-0057
- Thiebaud-Roux, S. (1995). *Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux* (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Tiemann, H. D. (1906). *Effect of moisture upon the strength and stiffness of wood*. Harvard University : Washington, Gov't print. off.
- Tjeerdsma, B. F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P. et Militz, H. (1998). Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56(3), 149-153. doi: 10.1007/s001070050287
- Tjeerdsma, B. F. et Militz, H. (2005). Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63(2), 102-111. doi: 10.1007/s00107-004-0532-8
- Tolvaj, L. et Molnar, S. (2010). *Photodegradation and thermal degradation of outdoor wood*, 6.
- Tomassetti, M., Campanella, L. et Tomellini, R. (1990). Thermogravimetric analysis of ancient and fresh woods. *Thermochimica Acta*, 170, 51-65. doi: 10.1016/0040-6031(90)80524-3
- Trouy, M.-C. (2015). *Anatomie du bois: Formation, fonctions et identification*. (s. l.) : Editions Quae.
- Trouy, M.-C. (s. d.). *MOOC Anatomie du bois (cours en ligne)*.
- Trouy-Triboulot, M.-C. et Triboulot, P. (2012). *Matériau bois - Structure et caractéristiques*. Ed. Techniques de l'Ingénieur.
- Tsuchikawa, S., Yonenobu, H. et Siesler, H. W. (2005). Near-infrared spectroscopic observation of the ageing process in archaeological wood using a deuterium exchange method. *The Analyst*, 130(3), 379-384. doi: 10.1039/b412759e
- Unger, A., Schniewind, A. et Unger, W. (2001). *Conservation of Wood Artifacts* (vol. XVII). Berlin, Heidelberg : Springer Science and Business media.
- Urquhart, A. R. et Williams, A. M. (1924). A review of work on the absorption and desorption of moisture by textile materials. *Transactions of the Faraday Society*, 20(December), 309-313. doi: 10.1039/TF9242000309
- Van Zyl, J., Van Wyk, W. et Heunis, C. (1973). The effect of aging on the mechanical and chemical properties of wood (vol. 2, p. 1069-1080). Communication présentée au IUFRO-5 meeting: wood in the service of man.
- Viel, M. (2018). *Développement de composites bio-sourcés destinés à l'isolation des bâtiments* (Thèse de doctorat). Université Rennes 1.
- Viel, S., Capitani, D., Proietti, N., Ziarelli, F. et Segre, A. L. (2004). NMR spectroscopy applied to the Cultural Heritage: a preliminary study on ancient wood characterisation. *Applied Physics A*, 79(2), 357-361. doi: 10.1007/s00339-004-2535-z

- Visakh, P. M. et Thomas, S. (2010). Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. *Waste and Biomass Valorization*, 1(1), 121-134. doi: 10.1007/s12649-010-9009-7
- Von Seifert, J. (1972). Zur Sorption und Quellung von Holz und Holzwerkstoffen—Zweite Mitteilung: Das Quellungsverhalten von Holz und Holzwerkstoffen. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 30(8), 294-303. doi: 10.1007/BF02615203
- Wangaard, F. F. et Granados, L. A. (1967). The effect of extractives on water-vapor sorption by wood. *Wood Science and Technology*, 1(4), 253-277. doi: 10.1007/BF00349758
- Wentzel, M., Altgen, M. et Militz, H. (2018). Analyzing reversible changes in hygroscopicity of thermally modified eucalypt wood from open and closed reactor systems. *Wood Science and Technology*, 52, 889-907. doi: 10.1007/s00226-018-1012-3
- Willems, W. (2015). A critical review of the multilayer sorption models and comparison with the sorption site occupancy (SSO) model for wood moisture sorption isotherm analysis. *Holzforschung*, 69, 67-75. doi: 10.1515/hf-2014-0069
- Yildiz, S., Gezer, E. D. et Yildiz, U. C. (2006). Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. *Building and Environment*, 41(12), 1762-1766. doi: 10.1016/j.buildenv.2005.07.017
- Yokoyama, M., Gril, J., Matsuo, M., Yano, H., Sugiyama, J., Clair, B., ... Kawai, S. (2009). Mechanical characteristics of aged Hinoki wood from Japanese historical buildings. *Comptes Rendus Physique*, 10(7), 601-611. doi: 10.1016/j.crhy.2009.08.009
- Zahri, S., Belloncle, C., Charrier, F., Pardon, P., Quideau, S. et Charrier, B. (2007). UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*). *Applied Surface Science*, 253(11), 4985-4989. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.11.005
- Zanuncio, A., Carvalho, A., Souza, M., Jardim, C., Carneiro, A. et Colodette, J. (2015). Effect of extractives on wood color of heat treated *Pinus radiata* and *Eucaliptus pellita*. *Maderas : Ciencia y Tecnologia*, 17. doi: 10.4067/S0718-221X2015005000074
- Zoia, L., Salanti, A. et Orlandi, M. (2015). Chemical characterization of archaeological wood: Softwood Vasa and hardwood Riksapplet case studies. *Journal of Cultural Heritage*, 16(4), 428-437. doi: 10.1016/j.culher.2014.09.015



# Chapitre 2



# Chapitre 2 : Matériaux d'étude, Techniques et Stratégies d'analyse

## TABLE DES MATIERES

### Chapitre 2 : Matériaux d'étude, Techniques et Stratégies d'analyse

1	Introduction.....	71
2	Matériaux d'étude.....	71
2.1	Du bois historique au bois récent.....	71
2.2	Découpe des échantillons et échantillonnage .....	73
2.3	Conditionnement des échantillons prélevés.....	75
2.4	Caractérisation des matériaux d'étude .....	77
3	Protocoles de vieillissement.....	79
3.1	Cycles hydriques répétés à 20°C et 50°C.....	79
3.2	Traitement thermique à basse température (120°C).....	81
4	Caractérisations macroscopiques du vieillissement du bois.....	83
4.1	Teneur en eau.....	83
4.2	Déformations hydriques.....	84
4.3	Colorimétrie.....	85
4.4	Etat de référence « sec ».....	90
5	Caractérisation par relaxométrie RMN <sup>1</sup> H.....	92
5.1	Principe et théorie.....	92
5.2	Protocole expérimental et exploitations des mesures.....	98
5.3	Application aux sciences du bois.....	100
6	Mesure de la masse sèche par RMN <sup>1</sup> H .....	102
6.1	Résumé de l'article soumis et principaux résultats.....	102
6.2	Article paru dans 'Magnetic Resonance in Chemistry' .....	104
7	Conclusion .....	104
8	Références.....	106

## FIGURES

Figure II. 1. Matériaux d'étude. (a) Bois moderne, (b) Bois historique 'Saint Georges' (entouré dans du papier cellophane car émiettement). .....	72
Figure II. 2. (a) Découpe du chêne à la scie (le losange rouge représente la section découpée) et (b) découpe de petits échantillons de 1 cm <sup>3</sup> à la scie à ruban pour maquettes. ....	74
Figure II. 3. (a) Coupe transversale du bois de chêne 'St Georges' observée suite à une première découpe près de l'extrémité de la poutre. (b) Coupe transversale du bois de chêne St Georges suite à une deuxième découpe de la poutre à partir de la nouvelle extrémité obtenue en (a), partie un peu plus interne dans la poutre. ....	75
Figure II. 4. (a) échantillons de 1 cm <sup>3</sup> de chêne moderne découpé à la scie à ruban dont certains présentent des traces noires de brûlure (voir cercle rouge), (b) polissage des échantillons à la polisseuse pour supprimer les tâches noires et ajuster les dimensions. ....	75
Figure II. 5. Schéma explicatif du pré-conditionnement des échantillons. ....	76
Figure II. 6. Conditionnement des échantillons de bois dans un dessiccateur avec du gel de silice (environ 2% HR).....	76
Figure II. 7. Suivi de masse d'un échantillon de bois moderne et d'un échantillon de bois historique 'Saint Georges' au cours d'un cycle de conditionnement complet entre 2% HR et 97% pour une égalisation de l'histoire hydrique des échantillons avant les essais, puis mise en conditionnement à 65% HR. Les chiffres 1 à 4 représentent les étapes de conditionnement présentées dans la Figure II. 5. ....	77
Figure II. 8. Observation du plan transversal RT des chênes moderne et historique (chêne St Georges) à la loupe binoculaire. La direction R correspond à la direction horizontale et la direction T à la direction verticale. ....	78
Figure II. 9. Photos des dessiccateurs utilisés pour les expérimentations des cycles hydriques répétés. (a) photo d'un dessiccateur avec des échantillons à 20°C et (b) photo de la cuve contenant les dessiccateurs dans lesquels les échantillons sont conditionnés à 50°C.....	80
Figure II. 10. Schéma illustrant les conditionnements appliqués lors des cycles hydriques répétés....	81
Figure II. 11. (a) Photo du modèle d'autoclave utilisé pour le THT. (b) Photo des échantillons emballés dans des feuilles d'aluminium avant le THT.....	82
Figure II. 12. Mesure des dimensions des échantillons avec un pied à coulisse Mitutoyo.....	84
Figure II. 13. Schéma présentant le principe de la perception visuelle humain (extrait du cours de Gabriel, 2018).....	86
Figure II. 14. Gamme spectrale de longueurs d'onde du visible (extrait du cours en ligne Lumière et couleurs – L'essentiel de Bellessort Christophe, s. d.) .....	86
Figure II. 15. Perception de la couleur d'une tomate sous trois éclairages différents. A gauche sous une lumière blanche polychromatique, au milieu sous une lumière verte monochromatique et à droite sous une lumière magenta monochromatique (extrait du cours de Gabriel, 2018).....	87
Figure II. 16. Schéma représentant les spectres d'émission de trois surface de différente couleur (extrait du cours de Gabriel, 2018). ....	88
Figure II. 17. Espace colorimétrique CIELab 1976 (extrait de cours en ligne NormaPrint, 2012). ....	89

Figure II. 18. Schéma représentant les différents instants de mesure des états secs et humides en fonction de la chronologie des expérimentations. ....	91
Figure II. 19. (a) Représentation schématisée du spin et du moment magnétique de l'isotope $^1\text{H}$ en absence et en présence d'un champ magnétique $B_0$ . (b) Polarisation avec orientation parallèle et antiparallèle des spins créant deux niveaux d'énergies séparés de $\Delta E$ (avec un excédent de spin sur le niveau le plus stable) (schémas inspirés de Cuadros, 2009 ; et Dupuis, 2012).....	93
Figure II. 20. Création d'un mouvement de précession du moment magnétique avec une vitesse angulaire $\omega_0$ .....	93
Figure II. 21. Schématisation du cycle complet d'interaction entre l'onde RF et les isotopes placés dans le champ constant $B_0$ (Cuadros, 2009).....	94
Figure II. 22. Evolution des amplitudes des composantes $M_z$ et $M_{xy}$ de l'aimantation (Zhou, 2018).95	
Figure II. 23. Comportement des temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ en fonction du temps de corrélation (extrait des ressources du Professeur Reich, 2020). ....	96
Figure II. 24. Schémas explicatifs des impulsions de RF $90^\circ$ (a) et $180^\circ$ (b) pour l'acquisition du signal RMN (inspiré de Bonnet, 2017).....	96
Figure II. 25. Séquence d'acquisition FID. TR : temps de récupération, TM : temps mort (Bonnet, 2017). ....	97
Figure II. 26. Séquence d'inversion-récupération pour la mesure du temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) (Bonnet, 2017). ....	97
Figure II. 27. Séquence CPMG (Bonnet, 2017). ....	98
Figure II. 28. Schématisation du couplage des séquences IR et CPMG pour l'acquisition de spectres RMN de corrélation entre $T_1$ et $T_2$ (Bonnet, 2017).....	98
Figure II. 29. Dispositif expérimental pour la mesure des échantillons par RMN $^1\text{H}$ . (a) Minispec Bruker MQ20., (b) Montage du conditionnement des échantillons dans le tube RMN (inspiré de Bonnet, 2017). ....	99
Figure II. 30. Spectre de corrélation $T_1$ - $T_2$ d'un échantillon de bois final d'un pin Douglas équilibré à une HR = 65%. Les lignes en diagonale correspondent aux valeurs des ratios $T_1/T_2$ (Bonnet et al., 2017). ....	101

## TABLEAUX

Tableau II. 1. Sels ou composants chimiques utilisés et les humidités relatives théoriques associées pour les deux températures d'utilisation à $20^\circ\text{C}$ et $50^\circ\text{C}$ . ....	80
Tableau II. 2. Incertitude sur les pesées en fonction de HR pour les bois moderne et historique de la rue Saint Georges à Rennes, France.....	84
Tableau II. 3. Incertitudes sur la teneur en eau à 65% HR pour le bois moderne et le bois historique de la rue Saint Georges à Rennes, France. ....	84
Tableau II. 4. Incertitudes sur la mesure des volumes $\Delta V$ calculés à 65% HR et les déformations volumiques $\Delta \varepsilon$ calculées entre 2% HR et 65% HR. ....	85

Tableau II. 5. Ecart des paramètres colorimétriques du domaine CIELab (extrait de formation Konica Minolta, 2003)..... 89

# 1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux d'étude, les principales techniques expérimentales utilisées pour investiguer le vieillissement du bois et en particulier la RMN  $^1\text{H}$ , qui nous a permis aussi de proposer une nouvelle méthode de détermination de la masse sèche du bois et donc de la mesure de l'humidité du bois.

Ainsi, ce chapitre décrit le choix des matériaux, leur provenance, l'échantillonnage ainsi que les caractéristiques physiques de ceux-ci (§2). Cette caractérisation préliminaire permet de mettre en évidence les différences entre les bois d'étude (chêne moderne et chêne historique de la rue Saint Georges, Rennes). Ces différences reposent principalement sur leur environnement, leur histoire hydrique, leur composition chimique et leur aspect visuel (couleur), différences qui seront approfondies dans les Chapitres 3 et 4. Ensuite, nous présentons les méthodes de vieillissement mises en œuvre dans notre étude (cycles hydriques répétés et traitements thermiques modérés) ainsi que les outils de caractérisation « macroscopique » usuellement utilisés pour évaluer le vieillissement du bois (§3 et 4). Puis, nous présentons la méthode RMN  $^1\text{H}$  que nous avons choisie pour sonder à l'échelle des composants les évolutions induites par les méthodes de vieillissement étudiées (§5). Enfin, une procédure de détermination de la masse sèche du bois est détaillée (§6) pour la détermination de l'humidité du bois (article accepté pour publication le 21/12/2020 dans le journal *Magnetic Resonance in Chemistry*). Dans le cadre de ce travail, la méthode RMN  $^1\text{H}$  est la méthode privilégiée pour l'analyse du vieillissement du bois.

Les résultats obtenus pour les traitements de vieillissement mis en place sont présentés au Chapitre 3 pour les deux matériaux d'étude. D'autres méthodes de caractérisation, à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la RMN  $^{13}\text{C}$ , sont également employées pour l'analyse des phénomènes de vieillissement sur les polymères du bois (par traitement thermique par étuvage). D'autres bois historiques sont aussi étudiés dans ce travail. Les résultats ainsi que la description de ces méthodes et des bois utilisés seront présentés dans le Chapitre 4.

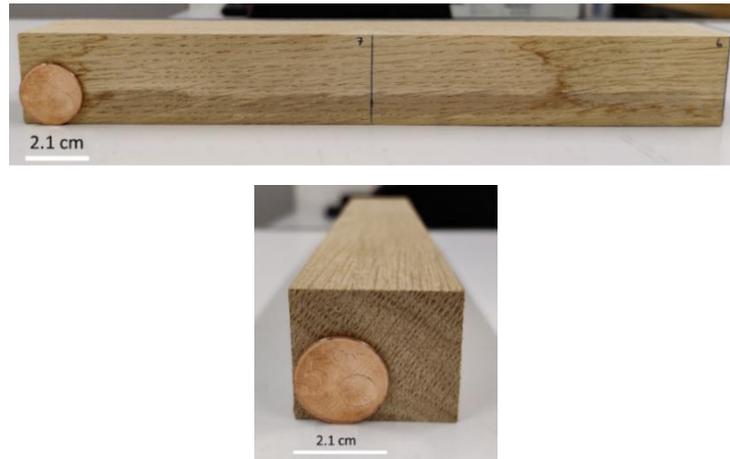
## 2 Matériaux d'étude

### 2.1 Du bois historique au bois récent

L'idée initiale de ce travail de thèse était d'effectuer des mesures sur deux types de bois, un bois d'intérieur (le chêne) et un bois d'extérieur (le pin Douglas), sachant que cette distinction est toutefois arbitraire sachant que le bois de chêne peut être aussi un bois d'extérieur. Ce choix résidait aussi dans la compréhension des comportements de ces deux essences ayant une structure très différente (un feuillu et un résineux).

Cependant, il a été préférable de se focaliser sur une seule de ces essences afin de pouvoir bien explorer ce matériau, à savoir le chêne. Pour ce faire, nous avons eu à disposition un chêne moderne et plusieurs chênes historiques qui seront présentés et étudiés progressivement au cours de ce manuscrit (Chapitres 3 et 4). La majorité des expériences a été réalisée sur un chêne historique (bois de la rue Saint Georges à Rennes) et un chêne moderne (Figure II. 1). A des fins de simplifications et pour une meilleure identification des bois, le bois historique de la rue Saint Georges à Rennes sera désigné par : « bois Saint Georges ».

(a)



(b)



Figure II. 1. Matériaux d'étude. (a) Bois moderne, (b) Bois historique 'Saint Georges' (entouré dans du papier cellophane car émiettement).

Le chêne moderne provient d'une scierie du Nord de la France et se présentait sous la forme d'un barreau de 82,6 cm de longueur sur 3,2\*3,6 cm<sup>2</sup> de section qui a dû subir un séchage en scierie. Le chêne historique provient d'une bâtisse du 17<sup>ème</sup> siècle de la rue Saint Georges à Rennes, France. Ce bois historique a été fourni par l'entreprise *Ateliers Perrault* (<http://ateliersperrault.com/>) qui est un atelier de menuiserie et de restauration de structures en bois se situant à Nantes. Cette entreprise était en charge de la restauration d'une maison à pan de bois située au 28-30 rue Saint Georges à Rennes, France. La poutre obtenue provient d'un encadrement de porte extérieur en chêne massif de 100 cm de longueur et de section approximative de 7,4\*7,8 cm<sup>2</sup>. Le bois historique a été analysé par Catherine Lavier (Ingénieure de Recherche CNRS, au C2RMF Laboratoire du Louvres et référente nationale en archéodendrométrie) par la méthode de dendrochronologie qui permet la datation du bois grâce à l'étude des cernes. La datation réalisée a permis de mettre en évidence que le premier cerne conservé de la poutre se situe en 1663, indiquant ainsi que l'arbre est né au cours du XVIII<sup>ème</sup> siècle. Le dernier cerne conservé se place en 1722 sans aubier, sur duramen, signifiant que l'intervalle

de coupe de l'arbre ne peut être indiqué précisément, seulement qu'il a été coupé à partir du milieu du XVIII<sup>ème</sup> siècle. A noter que la plupart des ouvrages de charpente ancienne par exemple, montrent des traces d'équarrissage, c'est-à-dire que l'écorce est enlevée et qu'une partie plus ou moins grande de l'aubier peut être également enlevée. Il en résulte que le dernier cerne daté par la dendrochronologie correspond rarement à l'année de la coupe des arbres (Hunot, 2004). Ainsi, l'année précise de sa découpe ne peut être déterminée avec précision.

Nous avons choisi de travailler sur un matériau historique, car on pourrait s'attendre à ce que le chêne historique, qui a subi un grand nombre de cycles d'humidité au cours du temps, soit moins sensible aux variations d'humidité qu'un bois moderne et donc qu'il pourrait être plus stable dimensionnellement qu'un bois moderne sous l'effet de méthodes de vieillissement accélérées. Par ailleurs, peu d'études ont été menées sur des bois de chêne historique vieillis naturellement (Donata *et al.*, 2010 ; Gawron *et al.*, 2012 ; Sandak *et al.*, 2014 ; Sonderegger *et al.*, 2015). Ainsi, le comportement de ce matériau face à des sollicitations hydriques ou thermiques peut être intéressant à approfondir, non seulement dans le cadre de la préservation et la restauration des bâtiments historiques en bois, mais aussi pour les besoins de la recherche fondamentale sur le vieillissement du bois.

Une étude sur un bois historique peut ainsi nous permettre de discuter de la « stabilité » qui lui est a priori supposée selon les études bibliographiques, vis-à-vis des variations d'humidité et de température. Par ailleurs, il sera intéressant de discuter de l'effet de méthodes de vieillissement accélérées sur ce type de matériau en termes d'hygroscopicité et de variations dimensionnelles par rapport à un matériau moderne afin d'évaluer si les effets sont différents. Ainsi, il sera possible de discuter de la notion de vieillissement du bois en fonction des paramètres étudiés (hygroscopicité, dimensions et couleur principalement). A noter que l'histoire hydrique et les conditions de croissance de ces deux types de bois de chêne (moderne et historique) est différente. Ceci étant une problématique commune lorsque des bois historiques sont étudiés et comparés à des bois récents, il est nécessaire de prendre en compte le fait que l'environnement et l'époque de croissance de l'arbre peut être déterminante lorsqu'il s'agit de comparer leurs compositions chimiques ou leurs propriétés physiques et mécaniques (Kránitz, 2014). Cet aspect devra donc être pris en compte dans les interprétations.

## 2.2 Découpe des échantillons et échantillonnage

### 2.2.1 Chêne moderne

Après abattage de l'arbre, le bois a été probablement séché de manière naturelle en scierie, mais a pu aussi subir un séchage artificiel. Ainsi, son histoire hydrique n'est pas précisément connue. Il est proposé de faire un échantillonnage localisé sur le barreau puis de faire un tri des échantillons en fonction de leur densité. La densité est choisie ici comme un critère permettant de limiter les incertitudes quant à la variabilité du bois. En effet, cette dernière peut être un frein lorsqu'il s'agit de comparer les propriétés et structures de plusieurs échantillons ou d'interpréter leur évolution avec différentes méthodes expérimentales.

Le barreau à disposition est découpé d'une manière qui ne permet pas une mesure adéquate des dimensions suivant les directions d'anisotropie L, R et T des échantillons. Une découpe préalable du barreau est donc nécessaire. La Figure II. 2 (a) présente le plan orthogonal du barreau de chêne (plan transversal) et la section découpée à la scie (losange rouge) afin d'obtenir un barreau central dont les cernes sont parallèles aux bords de découpe. De petits échantillons d'environ un centimètre cube ont

ensuite été découpés à l'aide d'une scie à ruban pour maquettes (Figure II. 2 (b)). La taille des échantillons a été choisie par rapport à la technique d'analyse en relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  puisque la sensibilité optimale de la machine est sur 1cm de hauteur, au-delà, il peut y avoir des pertes de signal.

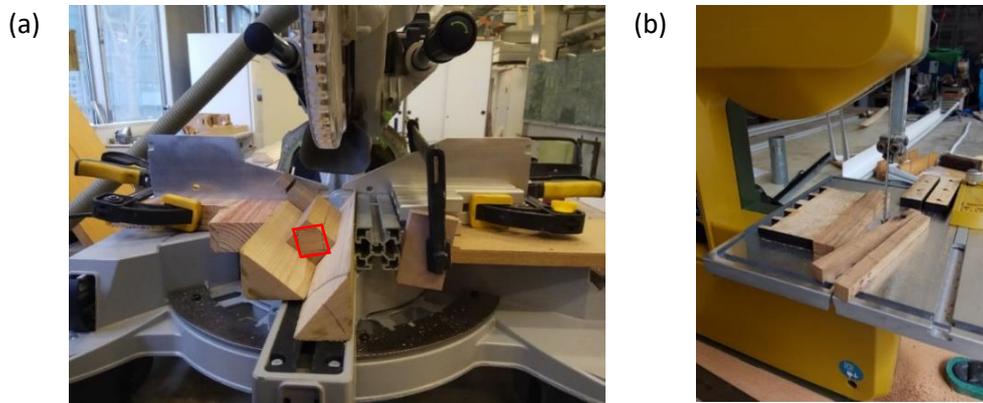


Figure II. 2. (a) Découpe du chêne à la scie (le losange rouge représente la section découpée) et (b) découpe de petits échantillons de  $1\text{ cm}^3$  à la scie à ruban pour maquettes.

### 2.2.2 Chêne historique de la rue Saint Georges

Le chêne historique de la rue Saint Georges aurait été coupé à partir du milieu du XVIII<sup>ème</sup> siècle comme mentionné précédemment par l'analyse dendrochronologique réalisée. Au vu des méthodes employées à cette époque (Hunot, 2004 ; Epaud, 2019), il se pourrait que le bois ait été équarri manuellement et on pourrait donc supposer que cette poutre soit dépourvue majoritairement d'aubier. Par ailleurs, étant utilisée en extérieur pour un encadrement de porte, cette poutre doit être composée essentiellement de duramen dont la durabilité naturelle est meilleure que l'aubier, qui est par définition non durable (NF EN 300-2). Cela permet de conforter l'idée que la poutre de bois historique à disposition soit composée principalement de duramen. Par ailleurs, une « sorte » de peinture rouge est observable et pourrait correspondre à un revêtement de protection qui aurait pu être utilisé pour protéger le bois des intempéries.

Une première découpe transversale de la poutre est effectuée à l'aide d'une scie à onglet afin d'éliminer le plus possible les zones sombres qui correspondent aux parties les plus touchées par les dégradations d'insectes xylophages, la lumière du soleil et les variations climatiques (Figure II. 3). Des échantillons d'un centimètre cube environ sont prélevés dans la zone la plus claire de la poutre, encadrée en rouge sur la Figure II. 3(b), et sont sélectionnés de sorte à éviter tout défaut visible (coloration trop sombre, tâches, cavités creusées par les insectes xylophages...). La Figure II. 3(a) montre la coupe transversale de la poutre obtenue suite à une première découpe près de son extrémité, révélant ainsi une surface très sombre. Dans la Figure II. 3(b), on observe une autre coupe plus éloignée des extrémités et qui est plus claire (probablement moins affectée par les rayons UV et les variations climatiques). Comme pour le bois moderne, il a été proposé de faire un échantillonnage localisé sur la poutre puis de faire un tri des échantillons en fonction de leur densité.

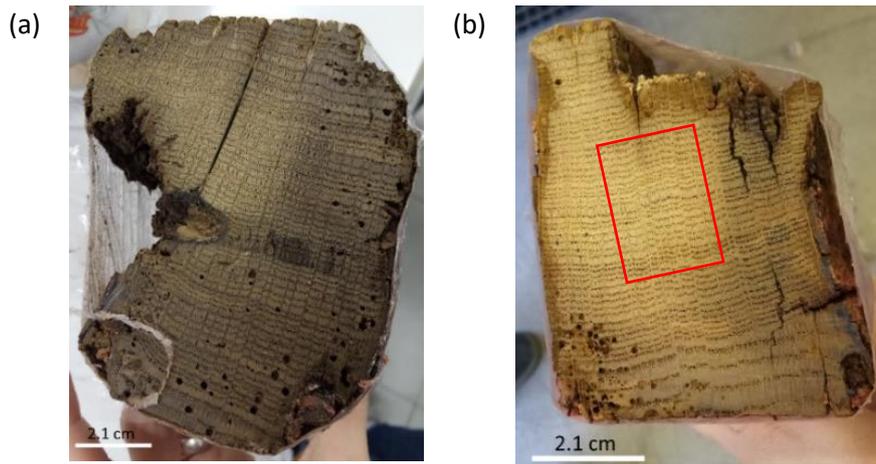


Figure II. 3. (a) Coupe transversale du bois de chêne 'St Georges' observée suite à une première découpe près de l'extrémité de la poutre. (b) Coupe transversale du bois de chêne St Georges suite à une deuxième découpe de la poutre à partir de la nouvelle extrémité obtenue en (a), partie un peu plus interne dans la poutre.

### 2.2.3 Préparation finale des échantillons

La découpe des échantillons des bois moderne et historique avec les scies entrainait parfois l'apparition de traces noires dues à un échauffement par les frottements de la scie sur le bois, comme il est possible de l'observer sur la Figure II. 4 (a). Ces traces de brûlure sont éliminées en effectuant un polissage à sec des échantillons (Figure II. 4 (b)), permettant également d'ajuster les dimensions des spécimens.

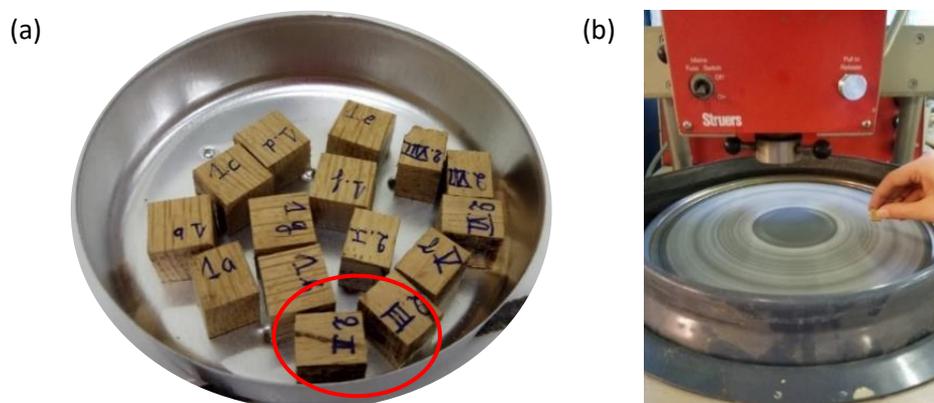


Figure II. 4. (a) échantillons de 1 cm<sup>3</sup> de chêne moderne découpé à la scie à ruban dont certains présentent des traces noires de brûlure (voir cercle rouge), (b) polissage des échantillons à la polisseuse pour supprimer les tâches noires et ajuster les dimensions.

## 2.3 Conditionnement des échantillons prélevés

Les spécimens découpés ont tout d'abord été stockés dans le laboratoire à une température de 20 (±1)°C et une humidité relative (HR) de 50 (±5)%. Les échantillons ont ensuite été soumis à un cycle d'adsorption-désorption afin d'égaliser leur histoire hydrique ou plus précisément pour qu'ils soient

remis sur un cycle d'adsorption (Figure II. 5) pour les analyses à réaliser. Cela permet ainsi d'éviter l'influence de l'hystérésis sur les phénomènes observés.

Les échantillons subissent donc un cycle alterné d'une semaine à 2% HR (gel de silice) et une semaine à 97% HR (sulfate de potassium,  $K_2SO_4$ ). Pour cela, ils sont conditionnés alternativement dans des dessiccateurs dont l'humidité ambiante est contrôlée à l'aide de solutions salines saturées ou de gel de silice (Figure II. 6). Les échantillons ont ensuite été répartis dans plusieurs groupes en fonction des expériences à réaliser (voir §3). Les analyses sont ainsi menées suivant une adsorption (à partir de 2% HR) et sur des échantillons dont la teneur en eau est à l'équilibre à 65% HR (nitrate d'ammonium,  $NH_4NO_3$ ).

A noter que l'humidité relative et la température sont mesurées à l'aide de thermo-hygromètres (Testo de type 174H) dont la précision est de HR  $\pm 3$  % et T  $\pm 0,5^\circ C$ . Les humidités relatives citées au cours de ce manuscrit sont des HR théoriques (pour plus de clarté) et une marge d'environ  $\pm 5\%$  doit être systématiquement considérée en tenant compte aussi des variations de température dans la salle d'essais. Lorsque nécessaire, les valeurs réelles de HR seront données afin de mieux caractériser les évolutions des propriétés des matériaux et seront donc prises en compte dans les discussions.

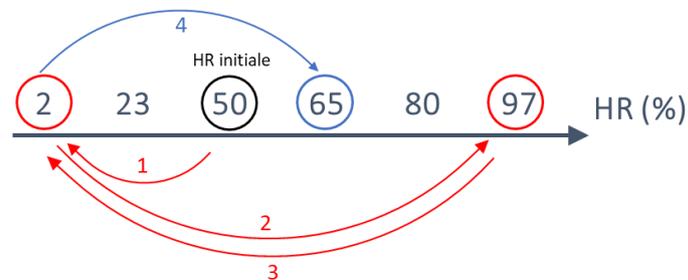


Figure II. 5. Schéma explicatif du pré-conditionnement des échantillons.



Figure II. 6. Conditionnement des échantillons de bois dans un dessiccateur avec du gel de silice (environ 2% HR).

Les études réalisées à 65% HR tendent à être proches des conditions réalistes d'occurrence des phénomènes (i.e. proche de la valeur moyenne de la teneur en eau lors des cycles annuels de température et d'humidité relative). C'est pour cela que les échantillons ne sont pas équilibrés à des humidités trop élevées. Les normes (NF EN 16682, 2017), (NF EN 408+A1, 2012) ou encore celles répertoriées dans (Camuffo, 2018) précisent les conditions à utiliser pour la détermination des dimensions, de la teneur en eau, de la masse volumique des éprouvettes afin d'étudier les propriétés

du bois. Il est souvent mentionné que l'humidité à considérer est de 65 ( $\pm 5$ )% HR, pour une température environnante de 20 ( $\pm 2$ )°C.

Pour contrôler la mise en équilibre, un suivi de masse a été effectué afin d'estimer le temps nécessaire pour aboutir à l'équilibre hydrique. La Figure II. 7 présente ainsi la prise de masse d'échantillons de bois moderne et historique ayant subi un premier cycle hydrique entre 2% et 97% HR puis conditionnés à 65% HR. On peut voir que lors du conditionnement des échantillons à 65% HR la masse des échantillons tend à se stabiliser après une semaine de conditionnement. La variation de masse entre deux pesées consécutives prises à 24 heures d'intervalle a montré une différence relative de 0,015% inférieure à 0,1% ; ce qui permet de considérer que la stabilisation des échantillons est atteinte (García Esteban *et al.*, 2006).

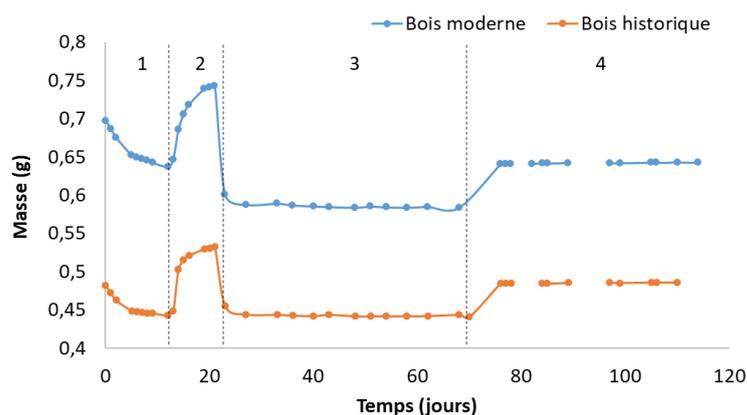


Figure II. 7. Suivi de masse d'un échantillon de bois moderne et d'un échantillon de bois historique 'Saint Georges' au cours d'un cycle de conditionnement complet entre 2% HR et 97% pour une égalisation de l'histoire hydrique des échantillons avant les essais, puis mise en conditionnement à 65% HR. Les chiffres 1 à 4 représentent les étapes de conditionnement présentées dans la Figure II. 5.

## 2.4 Caractérisation des matériaux d'étude

### 2.4.1 Densité

La densité des spécimens déterminée à 65% HR est comprise entre 0,55 et 0,63 ( $\pm 0,02$ ) g.cm<sup>-3</sup> pour le chêne moderne et 0,43 et 0,48 ( $\pm 0,05$ ) g.cm<sup>-3</sup> pour le chêne historique. En fonction de l'environnement de croissance et du type de sylviculture opérée, la densité des chênes peut varier entre 0,43 et 0,96 g.cm<sup>-3</sup> d'après les études menées par (Wagenführ, 1996) mentionnés dans (Kránitz, 2014), pour des bois anciens et récents. Pour le chêne blanc plus spécifiquement (voir ci-dessous), les densités moyennes mentionnées pour des bois récents varient entre 0,55 et 0,85 g.cm<sup>-3</sup> (Trouy, s. d.).

### 2.4.2 Caractérisation microstructurale

Des observations microscopiques à la loupe binoculaire ont été réalisées sur des échantillons de 1x2x4 cm (LxRxT) pour le bois moderne et le bois historique afin d'évaluer les différences morphologiques de ces deux types de chêne et pour les identifier (Figure II. 8). On peut remarquer au premier abord que ces deux chênes présentent des vaisseaux du bois final solitaires mais disposés en plages radiales qui s'élargissent vers la fin du cerne (MOOC - Anatomie du Bois par Trouy, s. d.). Par ailleurs, on observe la présence de thylles dans les vaisseaux chez les deux types de chêne. L'ensemble de ces caractéristiques nous permettent de mettre en évidence qu'il s'agit de chênes sessiles ou pédonculés, donc de type *Quercus petraea* ou *Quercus robur*, ou plus couramment appelés chênes blancs. Par ailleurs, il semble qu'il y ait une proportion plus importante de fibres (plages foncées) dans le bois final

du bois moderne par rapport au bois historique, ce qui pourrait laisser supposer à une densité plus forte du bois moderne. Ceci est cohérent avec les mesures de densités présentées précédemment.

Il est aussi possible de constater que les rayons ligneux sont plus éloignés chez le bois moderne que chez le bois historique, ceci pouvant témoigner d'un diamètre plus important du tronc du bois moderne par rapport au bois historique. On voit également que les cernes sont plus rapprochés les uns des autres pour le bois historique ce qui pourrait indiquer que cet arbre provient de plantations denses amenant à des troncs de faible diamètre. La pratique sylvicole de taillis était pratiquée dans la plupart des massifs forestiers du XII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècle permettant ainsi d'obtenir des bois de brin longs et fins utilisés dans les charpentes de l'époque. Mais l'utilisation de ces bois tend à disparaître du paysage architectural au profit de bois de plus fort diamètre à partir du XV<sup>ème</sup> siècle (Epaud, 2019). Néanmoins, il faut prendre en considération qu'aucune conclusion ne peut être donnée puisque la section du tronc de ces arbres n'est pas connue, d'autant plus que le réemploi de vieux bois au XVII<sup>ème</sup> siècle était systématique pour répondre à la demande croissante, ce qui rend encore plus difficile la détermination exacte du type de plantation de laquelle aurait pu provenir la pièce de bois historique.

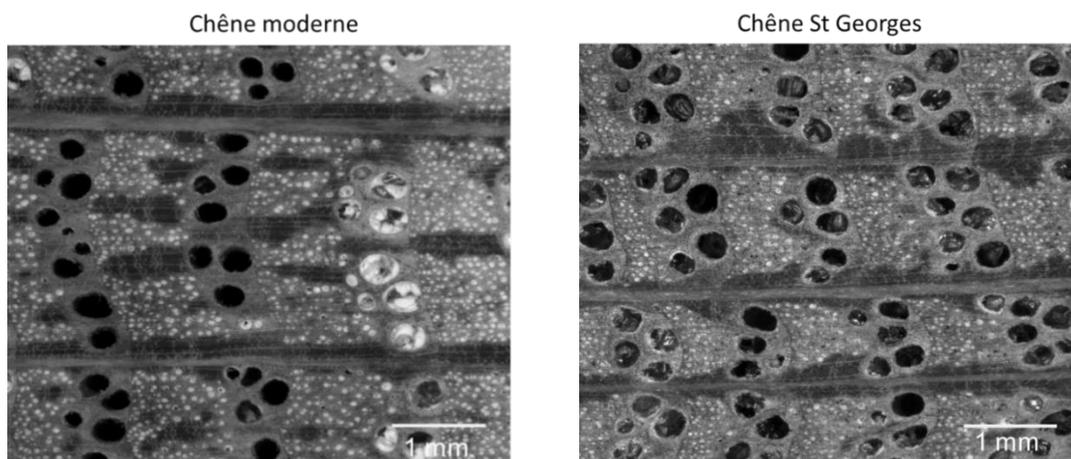


Figure II. 8. Observation du plan transversal RT des chênes moderne et historique (chêne St Georges) à la loupe binoculaire. La direction R correspond à la direction horizontale et la direction T à la direction verticale.

### 3 Protocoles de vieillissement

Cette section décrit les protocoles de vieillissement mis en place dans le cadre de ce travail. Ces méthodes sont définies par rapport à des méthodes proposées dans la littérature et proposées pour discuter de leurs effets sur les propriétés du bois par rapport au vieillissement « naturel ». Deux « types » de traitement sont donc réalisés :

- Le premier protocole de vieillissement du bois est réalisé via des cycles hydriques répétés entre deux HR (« basse » et « haute ») et s'inscrit dans une optique de compréhension du vieillissement du bois par des méthodes dites « douces » en lien avec les variations cycliques du climat que peuvent subir les échantillons en condition de service. Ces essais ont été réalisés à deux températures, le premier à 20°C et le deuxième à 50°C afin d'accélérer le processus a priori (Chapitre 3) ;
- Le deuxième protocole de vieillissement accéléré consiste à appliquer des traitements thermiques « doux » à basse température (120°C) dans 2 cas extrêmes d'HR ( $\approx 0\%$  et  $\approx 100\%$  HR).
  - Un premier traitement thermique à basse température dans une étuve (120°C, HR  $\approx 0\%$ ) est mis en œuvre pour comprendre l'effet de ces basses températures de traitement sur le bois en conditions sèches. L'effet du TT sur le bois sera caractérisé d'une part en terme d'hygroscopicité et de stabilisation hydrique à travers des mesures de déformation et de RMN  $^1\text{H}$  (Chapitre 3) et d'autre part, sur ses constituants (polymères : cellulose, hémicellulose et lignine principalement) en utilisant l'IRTF et la RMN du  $^{13}\text{C}$  (Chapitre 4) ;
  - Un deuxième traitement thermique est mis en œuvre. Il s'agit d'un traitement hygrothermique, c'est-à-dire un traitement thermique à 120°C dans un autoclave en présence d'humidité (HR  $\approx 100\%$ ). Ce type de traitement a pour caractéristique d'abaisser la température de transition vitreuse des polymères et ainsi de permettre leur dégradation de manière plus sévère et rapide (Chapitre 3).

Pour ce qui concerne les mesures de RMN  $^1\text{H}$ , elles sont effectuées à l'état initial des échantillons (avant essais) et après les essais, ce qui permet de comparer l'état des échantillons avec la même méthode avant et après les essais de vieillissement. Les effets des vieillissements seront aussi analysés via des mesures des déformations hydriques ou des mesures de colorimétrie. De manière générale, l'ensemble des résultats seront comparés à un état de référence correspondant soit à l'état initial des échantillons avant vieillissement soit à des échantillons témoins. Les détails et spécificités de chaque expérience seront rappelés au cours du manuscrit.

#### 3.1 Cycles hydriques répétés à 20°C et 50°C

La technique des cycles hydriques répétés permet d'aboutir à un vieillissement hygroscopique et dimensionnel du bois. Il est assimilée à une fatigue hygroscopique des sites d'adsorption hydroxyles des parois cellulaires du bois et pourrait être dû, selon (García Esteban *et al.*, 2005), à une diminution progressive de la concentration en groupes OH polaires.

Les changements d'humidité environnante peuvent être en partie responsables de la perte d'hygroscopicité du bois et pourraient donc expliquer la stabilité des bois historiques. Les expériences menées ici ont ainsi pour but de mieux comprendre les mécanismes et les changements qui interviennent dans le vieillissement hygroscopique durant une variation de l'HR environnante, et ce au niveau moléculaire par le biais de la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$ . Cette expérience est réalisée d'une part à la température ambiante contrôlée du laboratoire (20°C) et d'autre part dans un bain-marie à 50°C

pour accélérer le processus (Figure II. 9).

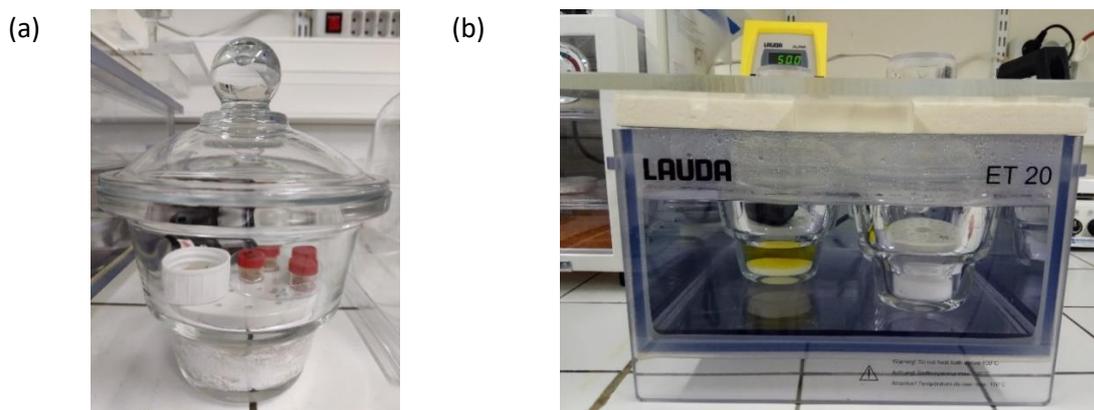


Figure II. 9. Photos des dessiccateurs utilisés pour les expérimentations des cycles hydriques répétés. (a) photo d'un dessiccateur avec des échantillons à 20°C et (b) photo de la cuve contenant les dessiccateurs dans lesquels les échantillons sont conditionnés à 50°C.

Le Tableau II. 1 présente l'ensemble des sels ou composants chimiques utilisés en fonction des températures de conditionnement (20°C et 50°C).

Tableau II. 1. Sels ou composants chimiques utilisés et les humidités relatives théoriques associées pour les deux températures d'utilisation à 20°C et 50°C.

Composants chimiques	HR (P <sub>atm</sub> ) [%]	
	20°C	50°C
Gel de silice	2	-
Pentoxyde de Phosphore (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0	0
Nitrate d'ammonium (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	65	-
Iodure de Potassium (KI)	-	65
Sulfate de Potassium (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	97	96

### 3.1.1 Cycles hydriques à 20°C

La technique consiste à appliquer des cycles répétés d'adsorption et de désorption sur des éprouvettes de bois pendant une certaine durée. Dans la première étude effectuée à température ambiante contrôlée à 20 (±1)°C, les échantillons sont soumis alternativement à une humidité relative de 2% (gel de silice) et 97% (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) HR pendant environ 1 semaine dans chaque HR afin d'atteindre la teneur en eau d'équilibre (EMC). L'EMC est atteint en environ 7 à 8 jours selon les critères de variations de masses considérées (cf. § 2.3), il est donc possible de procéder à 2 cycles complets d'adsorption-désorption pendant un mois. Un ensemble de six échantillons de bois moderne et six échantillons de bois historique sont utilisés. Trois des six échantillons de chaque type de bois seront utilisés comme échantillons témoins et ne subiront pas de cycles tandis que l'autre moitié sera soumise au vieillissement.

Ces cycles sont répétés pendant 1, 3, 6 et 9 mois et à la fin de chaque période, les échantillons sont conditionnés à 65% HR, 20 °C pour être ensuite analysés par la RMN <sup>1</sup>H (Figure II. 10). Des mesures de déformations hydriques et des mesures de masse sont effectuées régulièrement, ces données seront

prises en corrélation avec les mesures RMN  $^1\text{H}$ . Par ailleurs, une mesure de colorimétrie (cf. § 4.3) est effectuée sur l'ensemble de ces échantillons au bout de 6 et 9 mois de cycles répétés et seront comparés à un échantillon de référence.

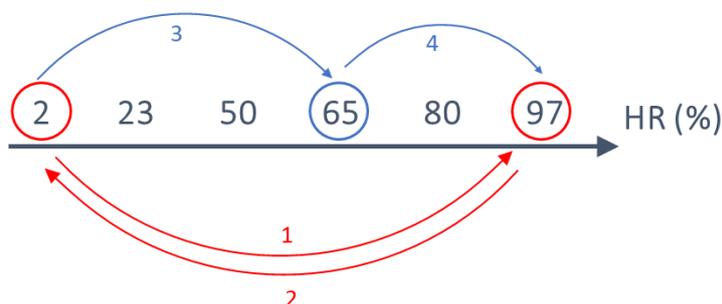


Figure II. 10. Schéma illustrant les conditionnements appliqués lors des cycles hydriques répétés.

### 3.1.2 Cycles hydriques à 50°C

Concernant les cycles hydriques répétés à 50°C, ils sont opérés dans un bain-marie mis en place avec une cuve en polycarbonate transparente de 20L et un thermoplongeur Lauda Alpha paramétré à une température de 50°C. Les échantillons sont conditionnés dans des dessiccateurs disposés à l'intérieur du bain-marie (Figure II. 9 (b)) alternativement pendant 1 semaine à environ 0% HR ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et à 97% HR ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

Trois échantillons de bois moderne et trois échantillons de bois historique sont soumis à 4 cycles de sorption (ce qui correspond à trois mois d'essais dans le bain-marie). Un autre lot d'échantillons (3 modernes et 3 historiques) sont utilisés comme témoins et sont conditionnés à 65 ( $\pm 5$ )% HR (KI), à 50°C tout au long de l'expérience. Les masses et les dimensions sont relevées au tout début de l'expérience à 2% et à 65% HR, 20°C puis à chaque changement de conditionnement dans le bain-marie. Une mesure de colorimétrie est effectuée sur l'ensemble de ces échantillons à la fin des cycles et est comparée à celle réalisée sur un échantillon de référence.

## 3.2 Traitement thermique à basse température (120°C)

Les deux protocoles pour les traitements thermiques « doux » à basse température (120°C) dans deux cas extrêmes d'HR ( $\approx 0\%$  et  $\approx 100\%$  HR) sont décrits ci-dessous.

### 3.2.1 Traitement thermique par étuvage (HR $\approx 0\%$ )

La mise en place d'un protocole de vieillissement accéléré par traitement thermique à basse température a pour objectif de mieux comprendre les changements encourus après un tel traitement au niveau des constituants du bois (polymères : cellulose, hémicellulose et lignine principalement) et en terme de stabilisation hygro-mécanique dans le cas d'un traitement où HR est proche de 0%. Les essais de vieillissement par traitements thermiques à basse température ont été effectués dans une étuve standard Memmert avec ventilation à 120 ( $\pm 0,5$ )°C pour des durées de 24h, 3 jours et 7 jours (HR proche de 0% dans l'étuve, mais dépendant des conditions d'HR et de température de la salle).

Avant le traitement thermique, les spécimens ont été conditionnés jusqu'à l'équilibre à 65 ( $\pm 5$ )% HR,

20°C avec une solution saline saturée de nitrate d'ammonium et analysés par RMN  $^1\text{H}$ . Après le traitement thermique, les échantillons ont été à nouveau conditionnés à 65% HR, 20°C pendant une semaine jusqu'à l'équilibre avant la seconde analyse par RMN  $^1\text{H}$ . La masse et les dimensions ont été mesurées avant et après traitement thermique afin d'évaluer la perte de masse et le changement de dimensions puisque cela fournit des informations sur la stabilité du bois traité thermiquement. Par ailleurs, des mesures de l'évolution de la couleur du bois sont menées sur les échantillons traités et sur un échantillon témoin pour la référence.

### 3.2.2 Traitement thermique dans un autoclave (HR $\approx$ 100%)

Les protocoles de traitement hygrothermique (THT) proposés dans la littérature sont très variés mais la plupart sont menés sur quelques heures (entre 2 à 24 heures) avec une humidité relative comprise entre 0% et 100% HR pour des températures allant de 120 à 150°C, en ce qui concerne les traitements utilisés pour simuler un vieillissement accéléré (Borrega et Kärenlampi, 2009 ; Kránitz, 2014 ; Endo *et al.*, 2016 ; Gauvin, 2015 ; Sahin et Guler, 2018).

Une pré-étude est présentée ici afin d'investiguer les changements induits par un THT grâce à la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$ . Cette pré-étude a été réalisée seulement sur le bois moderne (3 échantillons). Le THT est effectué dans un autoclave CertoClave Connect (Figure II. 11) à une température de 120°C pour une humidité saturante de 100% HR pendant 24 heures. Pour cela, une quantité d'eau est introduite dans l'autoclave et les échantillons sont disposés sur la grille que l'on peut voir sur la Figure II. 11 (a). Par ailleurs, les échantillons sont enroulés dans du papier aluminium afin d'éviter au maximum le contact de ceux-ci avec l'eau liquide de condensation durant le traitement THT. Suite à cela, les échantillons ont été conditionnés à 65% HR, puis séchés dans un dessiccateur à 2% HR et reconditionnés à 65% HR sur un cycle d'adsorption pour effectuer une mesure RMN  $^1\text{H}$ . Des mesures de colorimétrie ont été également effectuées sur ces échantillons.



Figure II. 11. (a) Photo du modèle d'autoclave utilisé pour le THT. (b) Photo des échantillons emballés dans des feuilles d'aluminium avant le THT.

## 4 Caractérisations macroscopiques du vieillissement du bois

Pour caractériser le vieillissement du bois, les méthodes les plus usuelles dans la littérature sont la détermination de la teneur en eau (MC) obtenue par pesée, les déformations hydriques pour évaluer la stabilisation volumique et la colorimétrie. Ces méthodes sont considérées comme des indicateurs du vieillissement et elles sont donc utilisées dans le cadre de ce travail. Nous présentons ici les protocoles de mesures pour ces trois indicateurs.

### 4.1 Teneur en eau

La teneur en eau, définie dans le Chapitre 1 (Equation I. 1), est donc le pourcentage de la masse d'eau contenue dans le bois par rapport à sa masse anhydre notée  $m_{sec}$  (NF EN 844, 2019). La masse anhydre peut être calculée de plusieurs manières suivant le protocole expérimental choisi. La méthode la plus classique est la méthode gravimétrique qui est aussi utilisée dans le cadre de ce travail. La masse sèche peut être déterminée comme étant l'état d'équilibre hydrique de l'échantillon à une humidité d'équilibre proche de 0% HR, conditionné dans un dessiccateur hermétique pendant une semaine avec des dessiccants (par exemple gel de silice). Par ailleurs, il est aussi possible de définir l'état anhydre comme étant la masse de l'échantillon obtenue suite à un étuvage à 103 ( $\pm 2$ )°C pendant 24h. Dans la littérature, d'autres méthodes sont aussi proposées pour déterminer la masse sèche de manière indirecte; par exemple la méthode de la titration Karl Fischer qui permet de déterminer la masse d'eau (Camuffo, 2018). Dans le cadre de ce travail, nous proposons une nouvelle méthode pour mesurer la masse sèche et ainsi calculer la teneur en eau du bois par la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$ . La méthode sera détaillée dans le paragraphe 6 de ce chapitre.

Pour la teneur en eau obtenue par gravimétrie dans le cadre de ce travail, la masse du bois ( $m_{bois,x\%}$ ) à une HR x% et la masse sèche ( $m_{sec}$ ) sont obtenues à l'aide d'une balance Sartorius de précision  $\pm 0,0001$  g. La pesée est effectuée selon le même protocole en minimisant le temps d'exposition des échantillons à l'ambiance du laboratoire pour ne pas perturber l'équilibre obtenu dans le dessiccateur. La température de la salle est contrôlée à 20 ( $\pm 1$ )°C et l'humidité ambiante également avec une moyenne de 50 ( $\pm 5$ )% HR.

Ces pesées peuvent néanmoins présenter des incertitudes de mesure à cause de :

- La précision de la balance qui est de  $\pm 0,0001$  g et qui nécessite une tare préalable à la pesée. Ceci amène à une incertitude liée à la balance :  $\Delta m_{balance} = 2 \times 0,0001 \text{ g} = 0,0002 \text{ g}$ .
- L'évolution de la masse des échantillons qui pourrait être due à des fluctuations de l'HR dans le dessiccateur et de la température ambiante. La détermination de ces incertitudes est estimée par plusieurs pesées qui sont effectuées selon le même protocole sur trois échantillons de bois moderne et de bois historique conditionnés à une même humidité relative x (avec x = 65% HR ou 2% HR). L'incertitude qui correspond donc à la dispersion des valeurs, est ainsi définie comme étant l'écart-type de ces mesures :  $\Delta m_{fluctuations} = \sigma_{m_{x\% HR}}$ .

L'incertitude totale sur la mesure de la masse des échantillons est donc la somme des incertitudes sur la balance et les fluctuations, à savoir :

$$\Delta m = \Delta m_{balance} + \Delta m_{fluctuations} \quad \text{II. 1}$$

Les incertitudes sur les pesées calculées à 2% HR (gel de silice) et à 65% HR ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) sont présentées dans le Tableau II. 2 en moyenne sur trois échantillons de bois moderne et trois échantillons de bois historique.

Tableau II. 2. Incertitude sur les pesées en fonction de HR pour les bois moderne et historique de la rue Saint Georges à Rennes, France.

	Bois moderne	Bois historique
2% HR	0,002	0,001
65% HR	0,001	0,001

Par ailleurs, une incertitude sur la mesure de la teneur en eau peut être calculée comme suit :

$$dMC_{x\%} [\%] = \frac{\delta MC_{x\%}}{\delta m_{\text{bois},x\%}} \times dMC_{x\%} + \frac{\delta MC_{x\%}}{\delta m_{\text{sec}}} \times dm_{\text{sec}} \quad \text{II. 2}$$

Soit :

$$\Delta MC_{x\%} [\%] = \left( \frac{1}{m_{\text{sec}}} \times \Delta m_{\text{bois},x\%} + \frac{m_{\text{bois},x\%}}{m_{\text{sec}}^2} \times \Delta m_{\text{sec}} \right) \times 100 \quad \text{II. 3}$$

Les incertitudes sur MC sont déterminées pour le bois historique et le bois moderne sur la moyenne de trois échantillons entre un état sec à 2% HR (gel de silice) et un état humide  $x = 65\%$  HR. Ainsi les incertitudes  $\Delta MC_{65\%}$  sont données dans le Tableau II. 3.

Tableau II. 3. Incertitudes sur la teneur en eau à 65% HR pour le bois moderne et le bois historique de la rue Saint Georges à Rennes, France.

	Bois moderne	Bois historique
$\Delta MC_{65\%} [\%]$	0,5	0,5

## 4.2 Déformations hydriques

Les mesures de déformation sont toujours effectuées de la même manière sur les échantillons à l'aide d'un pied à coulisse numérique Mitutoyo de précision  $\pm 0,01$  mm (Figure II. 12). Une seule mesure a été réalisée selon chaque direction L, R et T. Ainsi, la mesure du volume  $V_{x\%}$  des échantillons peut être déterminée par définition selon l'Equation II. 4 pour un état précis d'équilibre de l'échantillon, noté  $x\%$  c'est-à-dire selon l'HR de conditionnement des échantillons :

$$V_{x\%} [\text{mm}^3] = d_L \times d_R \times d_T \quad \text{II. 4}$$

Avec  $d_L$ ,  $d_R$  et  $d_T$  les dimensions de l'échantillon suivant les directions d'anisotropie L, R et T à une HR de  $x\%$ .



Figure II. 12. Mesure des dimensions des échantillons avec un pied à coulisse Mitutoyo.

Il est supposé que les faces des échantillons sont suffisamment parallèles pour pouvoir obtenir une mesure correcte des déformations. Néanmoins, il n'est pas exclu que la présence d'éventuelles courbures des échantillons puisse apporter une incertitude sur la mesure des dimensions. Les incertitudes sur la mesure du volume peuvent provenir de deux sources majeures : (i) l'appareil de mesure en lui-même dont la résolution est de  $\pm 0,01$  mm ( $\Delta d_{\text{appareil}}$ ), (ii) de l'erreur de positionnement de l'appareil et de la stabilité de la teneur en eau pendant la durée de la mesure ( $\Delta d_{\text{fluctuations}}$ ). Elles peuvent donc être exprimées comme suit :

$$\Delta V [mm^3] = d_T \cdot d_L \cdot \Delta d_R + d_R \cdot d_L \cdot \Delta d_T + d_R \cdot d_T \cdot \Delta d_L \quad \text{II. 5}$$

Le Tableau II. 4 suivant présente les incertitudes sur les mesures de volumes calculées à 65% HR en moyenne sur trois échantillons de bois moderne et de bois historique.

A partir du volume à l'état humide comparé au volume à l'état sec d'un échantillon, il est possible d'obtenir les déformations volumiques de celui-ci et ainsi de caractériser sa stabilité hygroscopique. L'état sec de l'échantillon est ici défini comme étant l'état d'équilibre de l'échantillon conditionné dans un dessiccateur à 2% HR. Les déformations volumiques sont définies à partir des volumes des échantillons à l'état humide ( $V_{x\%}$ ) et à l'état sec de référence ( $V_{2\%}$ ) par :

$$\epsilon_{V,x\%} [\%] = \left( \frac{V_{x\%} - V_{2\%}}{V_{2\%}} \right) \times 100 \quad \text{II. 6}$$

Les incertitudes sur les déformations volumiques s'expriment par :

$$\Delta \epsilon_{V,x\%} [\%] = \left( \frac{1}{V_{2\%}} \Delta V_{x\%} + \frac{V_{x\%}}{V_{2\%}^2} \Delta V_{2\%} \right) \times 100 \quad \text{II. 7}$$

Le Tableau II. 4 suivant présente les incertitudes sur les déformations volumiques calculées entre 2% HR et 65% HR.

Tableau II. 4. Incertitudes sur la mesure des volumes  $\Delta V$  calculés à 65% HR et les déformations volumiques  $\Delta \epsilon$  calculées entre 2% HR et 65% HR.

	Bois moderne		Bois historique	
	à « sec »	à 65% HR	à « sec »	à 65% HR
$\Delta V [mm^3]$	3,65	3,57	3,64	3,96
$\Delta \epsilon [\%]$	0,71		0,85	

## 4.3 Colorimétrie

La colorimétrie est une discipline dont l'objectif est la mesure de la « couleur » d'un objet. Cette partie présente dans un premier temps quelques concepts généraux sur la perception de la couleur et les bases théoriques de la colorimétrie. Puis, le protocole de mesure de la couleur des échantillons de bois est présenté.

### 4.3.1 Généralités

La couleur est par définition, la perception visuelle humaine de la répartition spectrale de la lumière c'est-à-dire des différentes longueurs d'onde qui constituent la lumière visible. La perception de la lumière dépend fortement de l'âge, du sexe, de l'environnement et de la culture personnelle. Ainsi, un observateur d'âge mûr ne percevra pas les couleurs de la même manière qu'une personne de jeune

âge du fait du vieillissement de la cornée. De même, la perception de la couleur peut être différente entre un homme et un animal. La couleur est donc un attribut perceptif qui nous semble être une caractéristique de l'objet observé, mais qui ne l'est pas en réalité (Dupont et Steen, 2004 ; Gabriel, 2018). La couleur n'a pas de réalité physique, c'est une sensation physiologique du cerveau, conçue dans le système visuel (œil, nerfs, cerveau) et qui est le résultat d'une excitation lumineuse (onde de lumière visible). Ceci est illustré dans la Figure II. 13 présentant :

- Le rayonnement incident qui éclaire l'objet,
- Le rayonnement transmis qui est la part de rayonnement passant à travers l'objet (à noter que pour les objets totalement opaques il n'y a pas de transmission),
- Le rayonnement absorbé qui est la part d'énergie lumineuse absorbée par l'objet,
- Le rayonnement réémis qui correspond à la part de rayonnement réfléchi par l'objet. Celui-ci est décomposé en une composante diffuse (cette réflexion contient l'information sur la couleur de l'objet) et la composante spéculaire (cette réflexion contient l'information sur la brillance de l'objet).

La notion de couleur est donc sous-jacente d'un phénomène physique qui est celui de l'interaction lumière-matière. L'apparence colorée d'une surface est due à la réflexion du flux lumineux de la source de lumière par l'objet observé (Figure II. 13). Ainsi, la couleur dépend sensiblement de la nature de la source lumineuse qui l'éclaire, de la nature même de l'objet observé, des caractéristiques de l'œil et du cerveau, mais aussi du fond d'observation qui peut modifier l'aspect coloré de la source ou de l'objet (Dupont et Steen, 2004 ; Gabriel, 2018).

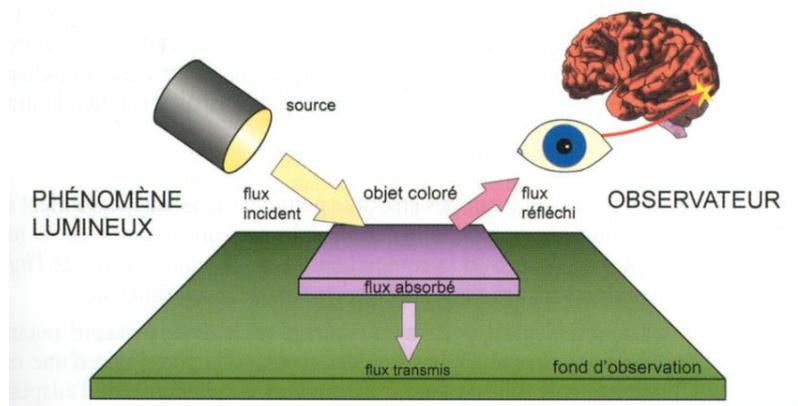


Figure II. 13. Schéma présentant le principe de la perception visuelle humaine (extrait du cours de Gabriel, 2018)

En effet, une source lumineuse est composée de rayonnements électromagnétiques dont la grandeur physique se mesure en longueur d'onde ( $\lambda$ ) et dont l'unité de mesure est le nanomètre (nm). La lumière blanche, celle qui est susceptible de stimuler l'œil humain dans le domaine du visible, s'étend sur une gamme de longueur d'onde comprise entre environ 380 et 780 nm (Figure II. 14).

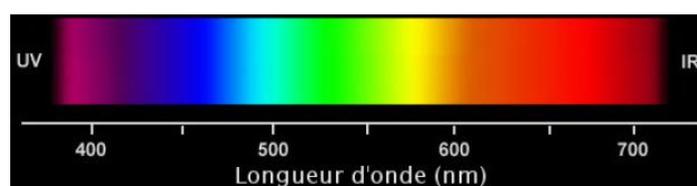


Figure II. 14. Gamme spectrale de longueurs d'onde du visible (extrait du cours en ligne Lumière et couleurs – L'essentiel de Bellessort Christophe, s. d.)

Pour illustrer l'importance de la source lumineuse dans la perception de la couleur, prenons l'exemple d'une tomate éclairée par trois sources lumineuses différentes (Figure II. 15) : une lumière blanche (éclairage naturel) polychromatique qui émet des rayons lumineux couvrant plusieurs longueurs d'onde et deux sources monochromatiques, telles que le magenta et le vert, qui émettent un rayonnement lumineux à des longueurs d'onde bien précises. On observe que sous un éclairage naturel (lumière blanche), la tomate apparaît rouge. Par contre, lorsqu'elle est éclairée par une source verte, la tomate apparaît noire bien que la queue verte reste visible. Dans le cas d'une source magenta au contraire, on observe que la tomate apparaît rouge mais que la queue verte ne l'est plus, elle apparaît noire. En se positionnant dans le cas de la lumière blanche, l'objet ici présent paraît rouge car il absorbe une partie du rayonnement incident, comme expliqué précédemment. Plus spécifiquement, il absorbe toutes les longueurs d'onde de la source lumineuse sauf dans les longueurs d'onde du jaune-orange-rouge. Ainsi, le rayonnement réémis par la tomate a une forte dominance dans le rouge.



*Figure II. 15. Perception de la couleur d'une tomate sous trois éclairages différents. A gauche sous une lumière blanche polychromatique, au milieu sous une lumière verte monochromatique et à droite sous une lumière magenta monochromatique (extrait du cours de Gabriel, 2018).*

Ceci est observable grâce à un spectromètre qui est un appareil permettant la mesure de l'intensité de la lumière en fonction de sa longueur d'onde. La Figure II. 16 montre le type de spectre qui peut être obtenu pour trois types de surface, et on observe donc bien que pour une surface qui nous paraît rouge, comme celle de la tomate, on obtient un spectre d'émission dont le pic d'intensité se trouve dans les longueurs d'onde du rouge. Un objet blanc lui, va émettre, suite à l'excitation d'une source lumineuse, dans toutes les longueurs d'onde du spectre visible. A l'inverse on peut également mesurer le spectre d'absorbance d'un objet qui va donner toutes les longueurs d'onde qui sont absorbées par l'objet observé, donc un spectre inverse au spectre d'émission de l'objet.

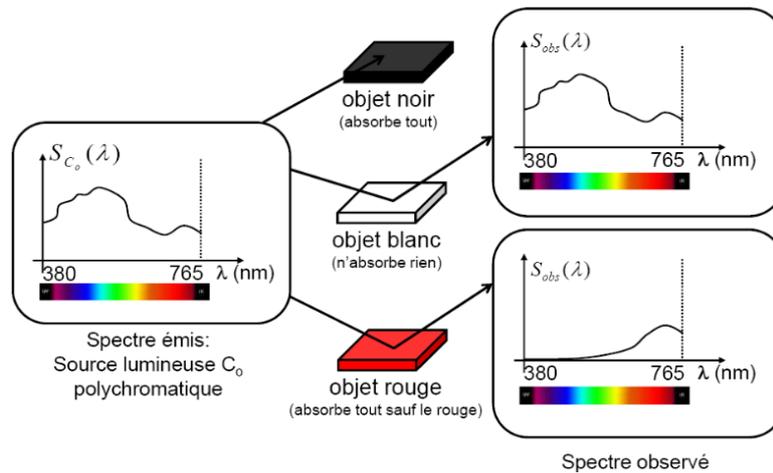


Figure II. 16. Schéma représentant les spectres d'émission de trois surface de différente couleur (extrait du cours de Gabriel, 2018).

### 4.3.2 Technique de mesure de la couleur

La colorimétrie relie des mesures physiques effectuées sur la lumière aux perceptions colorées pour mesurer la couleur et peut se faire à l'aide d'un appareillage communément appelé « colorimètre ». Les couleurs pouvant être perçues différemment selon les individus et selon les périphériques d'affichage, la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) a défini des standards permettant de déterminer une couleur indépendamment des périphériques utilisés. Le système repose sur le fait qu'une couleur est définie selon trois facteurs : la source, l'objet et l'observateur. La mesure s'inspire donc de la manière dont l'œil humaine perçoit les couleurs et utilise des conditions standardisées d'observation pour l'illuminant (la source) et l'observateur. Il existe deux principaux illuminants : « A » qui est la lumière artificielle et « D65 » qui est la lumière moyenne du jour. Pour l'observateur, la CIE a également défini deux types d'observateurs standards basés sur un champ de vision de 2° ou 10° puisque la sensibilité de l'œil pour la couleur change en fonction de l'angle solide d'observation (Dupont et Steen, 2004).

Pour la caractérisation des couleurs de surface, un espace colorimétrique (ou chromatique)  $L^*a^*b^*$  est défini par la CIE en 1976, aussi noté CIELab (Figure II. 17). Ces trois coordonnées ( $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ ) sont des grandeurs qui définissent la couleur par :

- Leur clarté ( $L^*$ ) qui dérive de la sensation visuelle de luminosité d'une surface, ou en d'autres termes la luminance d'une surface. Elle prend des valeurs entre 0 (noir) et 100 (blanc de référence),
- Les paramètres  $a^*$  et  $b^*$  qui expriment l'écart de couleur par rapport à une surface grise de même clarté. Le paramètre  $a^*$  représente la gamme de couleur allant du vert au rouge tandis que le paramètre  $b^*$  représente la gamme allant du bleu au jaune.

L'espace CIELab sépare donc les informations de luminosité sur l'axe  $L$  et les informations de couleur sur un plan défini par les deux axes  $a^*$  et  $b^*$ .

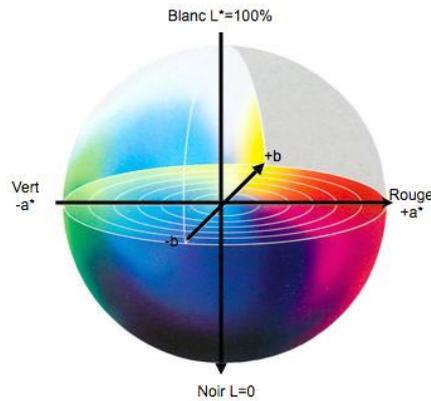


Figure II. 17. Espace colorimétrique CIE Lab 1976 (extrait de cours en ligne NormaPrint, 2012).

Il est aussi possible de comparer la couleur entre deux matériaux ou de déterminer le changement de couleur d'un même matériau en calculant l'écart entre deux points représentant les deux couleurs mesurées par le colorimètre. On note ainsi :

$$\Delta L^* = L_0^* - L_1^* \quad \text{L'écart de clarté} \quad \text{II. 8}$$

$$\Delta a^* = a_0^* - a_1^* \quad \text{L'écart dans le sens vert-rouge} \quad \text{II. 9}$$

$$\Delta b^* = b_0^* - b_1^* \quad \text{L'écart dans le sens bleu-jaune} \quad \text{II. 10}$$

Ces écarts peuvent être positifs ou négatifs et selon leur signe on déterminera les caractéristiques suivantes, Tableau II. 5.

Tableau II. 5. Ecart des paramètres colorimétriques du domaine CIE Lab (extrait de formation Konica Minolta, 2003)

Ecart	Positif	Négatif
$\Delta L^*$	L'échantillon est plus clair	L'échantillon est plus foncé
$\Delta a^*$	L'échantillon est plus rouge ou moins vert	L'échantillon est plus vert ou moins rouge
$\Delta b^*$	L'échantillon est plus jaune ou moins bleu	L'échantillon est plus bleu ou moins jaune

L'écart total entre deux couleurs peut alors être défini par la formule II. 11 :

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_0^* - L_1^*)^2 + (a_0^* - a_1^*)^2 + (b_0^* - b_1^*)^2} \quad \text{II. 11}$$

Cet écart total permet d'évaluer l'écart de couleur entre un échantillon témoin et un échantillon ayant subi une modification par exemple. Le  $\Delta E^*$  représente donc l'écart de couleur entre la mesure de la couleur de l'échantillon témoin et la mesure de l'échantillon modifié.

### 4.3.3 Application au bois et protocole de mesure

La mesure de la couleur du bois permet d'apporter plusieurs informations qui participent tout aussi bien aux industriels qu'à la gestion forestière et aux chercheurs en sciences du bois. En effet, elle permet d'évaluer la qualité du bois et orienter ainsi sa valorisation, mais également d'évaluer le changement de couleur du bois dans le temps (Janin, 1987) et semble donc être un indicateur du vieillissement du bois (Matsuo *et al.*, 2010, 2011).

De nombreux chercheurs utilisent en effet la couleur du bois comme indicateur de son vieillissement

dans le temps. Afin de déterminer l'évolution de la couleur du bois, certains ont recours à une analyse visuelle (Matsuo *et al.*, 2010) par comparaison des images prises en photo de la surface du bois. D'autres, ont recours à des méthodes spectrales en réduisant le matériau en poudre (Hon *et al.*, 1985 ; Mikleicic *et al.*, 2012). Mais pour la plupart des recherches concernant le patrimoine culturel, des méthodes moins invasives sont utilisées pour la mesure de la couleur et celle-ci est donc menée à l'aide de colorimètres.

Les changements de couleur des surfaces des échantillons de bois suite aux traitements de vieillissement accéléré sont ici mesurés à l'aide d'un spectromètre Konica Minolta CM-2300d avec un diamètre de mesure de 8 mm, un observateur standard de 10° et un illuminant standard D65. Cet appareil de mesure permet de mesurer la réflectance avec ou sans la composante spéculaire (brillance), soit SCI (*Specular Component Included*, composante spéculaire incluse) la mesure avec brillance et SCE (*Specular Component Excluded*, composante spéculaire exclue) la mesure sans brillance. Dans le cadre de cette étude, nous préférons utiliser les mesures en mode SCI puisqu'elle récupère la totalité de la lumière réfléchiée et ne prend pas en compte l'état de surface de l'échantillon, tandis le mode SCE rend le résultat plus sensible à la lumière diffusée causée par les conditions de la surface de l'objet (brillance et texture).

Les paramètres  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  sont donc mesurés et le changement de couleur global  $\Delta E_{ab}^*$  est quantifié en utilisant l'équation II. 11). La couleur d'un échantillon témoin de 1,5x6x4 cm<sup>3</sup> a été mesurée par le spectromètre sur toute la surface de l'échantillon. Une moyenne sur l'ensemble des mesures effectuées est donc utilisée comme la référence pour chaque paramètre mesuré dans le référentiel CIE Lab et ces valeurs de référence permettront d'évaluer par différentiel l'évolution de couleur des échantillons ayant subi des vieillissements accélérés.

#### 4.4 Etat de référence « sec »

Les mesures de masse, de dimensions et de couleur sont effectuées à plusieurs échéances tout au long des expériences menées. Celles-ci permettent de faire un suivi de l'évolution des échantillons et d'évaluer ainsi leur vieillissement.

De manière générale, pour évaluer les évolutions dues à un essai de vieillissement accéléré, les propriétés sont comparées avant et après l'essai de vieillissement. Ceci est en particulier valable pour les mesures de colorimétrie et pour les teneurs en eau obtenues par RMN <sup>1</sup>H (cf. § 6 de ce chapitre). Pour pouvoir comparer les évolutions en termes de teneur en eau (pour les méthodes gravimétriques) et de variations volumiques, la référence de l'état « sec » utilisée est très importante puisqu'elle peut être définie avant les essais et/ou à la fin des essais. La Figure II. 18 illustre les possibilités de mesures pour les deux états hydriques que nous considérons dans ce travail.

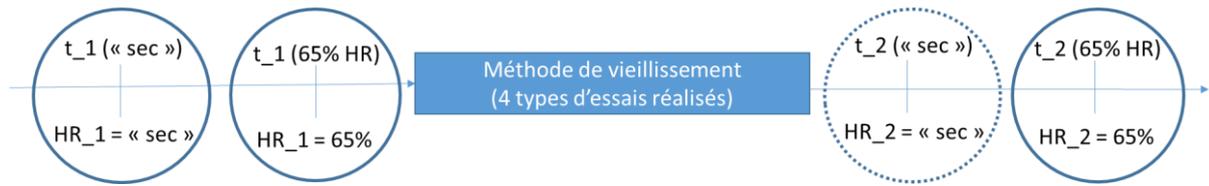


Figure II. 18. Schéma représentant les différents instants de mesure des états secs et humides en fonction de la chronologie des expérimentations.

Avec :

- $t_1$  (x% HR) représente un état à un instant  $t$  initial avant toute expérience de vieillissement des échantillons à x% HR, où x représente dans cet exemple un état « sec » ou un état conditionné à 65% HR ;

- $t_2$  (x% HR) représente un état des échantillons à un instant  $t$  après les essais, à x% HR (x = « sec » ou 65%).

HR = « sec » représente un état sec du matériau qui a été obtenu soit avec la mesure de masse sèche par RMN  $^1\text{H}$  soit avec les méthodes de dessiccation (gel de silice,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ou d'étuvage à  $103^\circ\text{C}$  par exemple. HR = 65% représente un état humide du matériau conditionné à une humidité relative de 65%.

Dans la littérature, les teneurs en eau obtenues par les méthodes gravimétriques sont comparées avant et après les essais de vieillissement donc en prenant pour la masse sèche respectivement celle mesurée aux instant  $t_1$ (« sec ») et  $t_2$ (« sec »). Pour les déformations hydriques, le même principe est appliqué (éventuellement avec un état de référence différent de celui de l'état sec, donc entre deux états hydriques). Cependant, l'évolution du matériau entre le début des essais et la fin des essais n'est pas prise en compte. Il semble, dans ce cas, qu'il n'y a pas un réel suivi de l'évolution du matériau au cours de l'expérimentation.

Dans ce travail, l'évolution des matériaux sera donc évaluée en prenant en compte les deux méthodes de comparaison citées ici, c'est-à-dire en calculant les variations volumiques et la teneur en eau (pesée) en fonction des deux états de référence à « sec » du matériau (ie. avant ou après le vieillissement). A noter que dans certaines expérimentations, l'état « sec » après les essais de vieillissement, et juste avant la mesure par RMN  $^1\text{H}$  à 65% HR, n'a pas été déterminé à  $20^\circ\text{C}$ . Ceci sera explicité dans le Chapitre 3 (pour les cycles répétés à  $50^\circ\text{C}$  et le traitement thermique par étuvage).

## 5 Caractérisation par relaxométrie RMN $^1\text{H}$

Pour analyser les matériaux d'étude, la technique de relaxométrie par RMN  $^1\text{H}$  est utilisée. Cette section expose les principes de la méthode, le protocole d'analyse et l'apport des spectres de corrélation  $T_1$ - $T_2$  bidimensionnels (2D). Les principales observations utiles qui ont été obtenues dans la littérature grâce à cette technique sont également mentionnées pour une meilleure clarification des éléments étudiés. Cette technique permet en particulier de mettre en avant deux compartiments d'eau liée (Bonnet *et al.*, 2017) en lien avec la chimie du matériau et ainsi de mieux préciser les effets des méthodes de vieillissement sur le comportement du bois.

### 5.1 Principe et théorie

La technique RMN est une méthode expérimentale non destructive et non invasive qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques qui possèdent un spin nucléaire. Ceci est le cas des isotopes (noyaux atomiques) dont le nombre de protons et/ou de neutrons est impair (Magat, 2008). L'excitation d'un noyau atomique par le biais d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine des fréquences radio (radiofréquences : RF) sous forme d'impulsions, entraîne une absorption et une émission d'énergie. C'est le phénomène de résonance magnétique nucléaire. La relaxométrie RMN se base plus précisément sur la mesure des temps de retour à l'équilibre (relaxation RMN) des noyaux atomiques dont l'interprétation peut conduire à des informations structurales et mener à la compréhension des phénomènes dynamiques des molécules. Dans le cadre de cette étude, l'intérêt sera porté sur l'atome d'hydrogène – plus précisément de l'isotope  $^1\text{H}$  – afin de détecter les molécules d'eau dans le bois.

#### 5.1.1 Le magnétisme nucléaire

Le noyau atomique est considéré comme une sphère tournant autour d'un axe qui induit un moment magnétique  $\mu$ . En absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques nucléaires sont orientés aléatoirement dans l'espace. Lorsqu'un champ magnétique constant, noté  $\vec{B}_0$ , est appliqué, les moments magnétiques de spin des noyaux vont s'aligner selon la direction du champ imposé et se distribuer en deux populations de différente énergie. L'une d'elles a une basse énergie et est orientée dans le même sens que  $\vec{B}_0$  (parallèle), l'autre à haute énergie est orientée dans le sens contraire du champ (antiparallèle). La Figure II. 19 illustre ces propos selon un modèle de vecteurs.

Par ailleurs, selon la loi de distribution de Boltzmann, il y a un léger excès de spins nucléaires dans le niveau de basse énergie (plus stable). Ce sont ces spins nucléaires en excès qui génèrent une aimantation  $\vec{M}$ . Elle correspond donc à la somme des spins nucléaires dont les moments magnétiques de spins orientés dans le sens parallèle au champ  $\vec{B}_0$  sont en excès. Cette aimantation est souvent représentée comme un vecteur d'aimantation longitudinale ( $\vec{M}_z$ ) lorsqu'on se place dans un repère dans l'espace XYZ (Figure II. 20). Les composantes d'aimantation dans le plan xOy sont donc nulles en présence du champs  $\vec{B}_0$ .

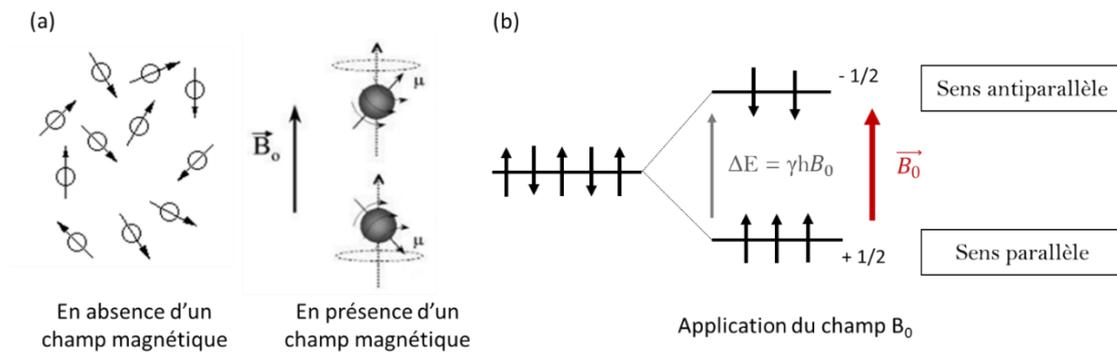


Figure II. 19. (a) Représentation schématique du spin et du moment magnétique de l'isotope  $^1\text{H}$  en absence et en présence d'un champ magnétique  $B_0$ . (b) Polarisation avec orientation parallèle et antiparallèle des spins créant deux niveaux d'énergies séparés de  $\Delta E$  (avec un excédent de spin sur le niveau le plus stable) (schémas inspirés de Cuadros, 2009 ; et Dupuis, 2012).

Les spins ont par ailleurs un mouvement de rotation autour de l'axe du champ qui est proportionnel à l'intensité du champ magnétique (Figure II. 20). Celui-ci est représenté comme un mouvement de toupie autour de la direction du champ magnétique. Ce mouvement de précession présente une vitesse angulaire (nombre de rotations par seconde) qui est caractérisée par une fréquence de précession exprimée comme suit (Equation II. 12):

$$\omega_0 = \gamma B_0 = 2\pi\nu_0 \quad \text{II. 12}$$

avec  $B_0$  le champ magnétique,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique (spécifique à chaque isotope) et  $\nu_0$  la fréquence de résonance magnétique. Cette dernière est également appelée fréquence de Larmor et est spécifique à chaque isotope.

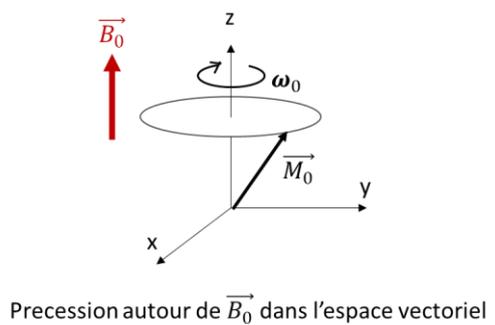


Figure II. 20. Création d'un mouvement de précession du moment magnétique avec une vitesse angulaire  $\omega_0$ .

### 5.1.2 Le phénomène de résonance magnétique et de relaxation

L'interaction entre un champ électromagnétique  $\vec{B}_1$  (impulsion de RF) et les spins en précession crée un phénomène de résonance qui correspond à un transfert d'énergie entre deux systèmes ayant la même fréquence. Ainsi, une transition entre deux niveaux d'énergie peut être induite en excitant un noyau avec une radiation électromagnétique correspondant à la fréquence de Larmor. Pour l'atome d'hydrogène, cette fréquence est de 20MHz (pour un champ  $\vec{B}_0$  de  $\approx 0,5$  Tesla).

Lorsque  $\vec{B}_1$  est appliqué à un échantillon, l'aimantation va basculer dans le plan XY ou l'axe -Z. Pour une impulsion de RF de  $90^\circ$  par exemple, l'aimantation  $\vec{M}_{z0}$  bascule ainsi dans le plan transverse ( $\vec{M}_{xy}$ ) (la population de spins est hors état d'équilibre). La Figure II. 21 montre le cycle complet d'interaction

entre l'impulsion RF et l'aimantation créée dans le champ  $\vec{B}_0$ .

Une fois l'impulsion finie, les moments magnétiques de spins vont revenir progressivement à leur état d'équilibre initial sous le champ magnétique  $\vec{B}_0$  et c'est ce qui est appelé la relaxation RMN. Cette évolution des spins vers un état d'équilibre se décrit par deux processus distincts :

- La relaxation longitudinale (spin-réseau) : elle correspond à la récupération de l'aimantation longitudinale  $M_z$  qui est caractérisée par un temps de relaxation noté  $T_1$  ;
- La relaxation transversale (spin-spin) : elle correspond à la décroissance de l'aimantation transversale  $M_{xy}$  qui est caractérisée par un temps de relaxation noté  $T_2$ .

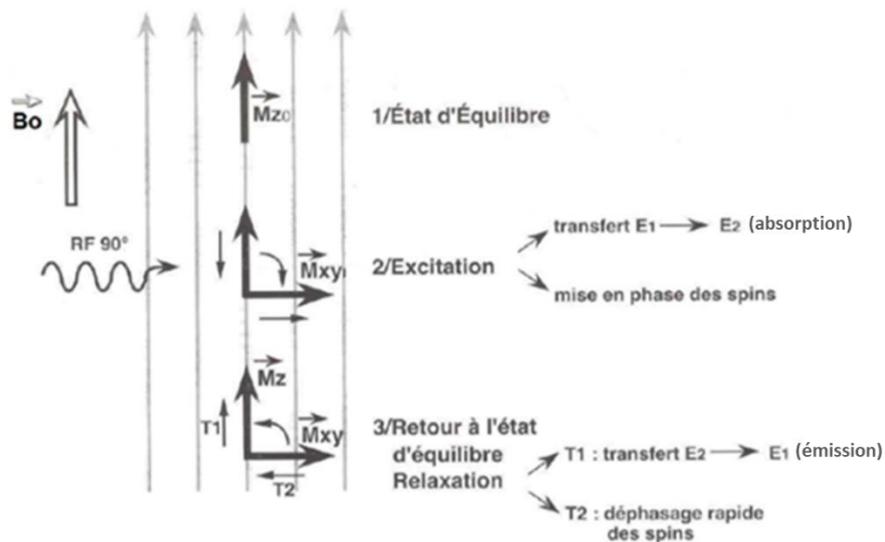


Figure II. 21. Schématisation du cycle complet d'interaction entre l'onde RF et les isotopes placés dans le champ constant  $\vec{B}_0$  (Cuadros, 2009).

Les amplitudes des composantes de l'aimantation  $\vec{M}$  évoluent donc au cours de la relaxation et suivent une loi exponentielle de récupération vers sa valeur d'équilibre. Dans le cadre des expériences et des séquences décrites dans ce manuscrit (voir §5.1.4 : Inversion Récupération et CMPG), l'expression de leur cinétique de relaxation en fonction du temps peut s'exprimer comme suit :

$$M_z(t) = M_0 - 2M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} \quad \text{II. 13}$$

$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad \text{II. 14}$$

Avec  $M_0$  l'aimantation initiale à l'équilibre,  $T_1$  et  $T_2$  les temps de relaxation.

L'évolution des amplitudes des composantes  $M_z$  et  $M_{xy}$  sont représentés dans la Figure II. 22.

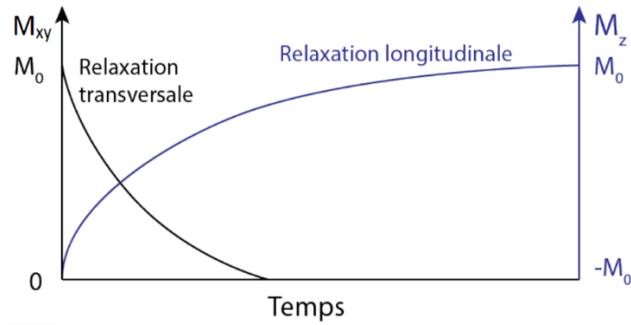


Figure II. 22. Evolution des amplitudes des composantes  $M_z$  et  $M_{xy}$  de l'aimantation (Zhou, 2018).

### 5.1.3 Temps de relaxation $T_1$ et $T_2$

Une fois qu'on a perturbé la population d'équilibre des spins nucléaires sous le champ  $\vec{B}_0$ , il leur faut un certain temps (généralement plusieurs secondes, mais cela peut être aussi de l'ordre de la  $\mu$ s ou ms en fonction des interactions avec leur environnement) pour revenir à leur état initial dans la direction du champ  $\vec{B}_0$ . En effet, les temps de relaxation dépendent de la mobilité des molécules, dans le cas présent des polymères constitutifs du bois ou des molécules d'eau. Les mouvements moléculaires ayant une incidence sur la relaxation de spin, cela permettrait de mettre en évidence des changements de propriétés structurales et dynamiques des molécules par le biais de l'étude des temps de relaxation (Steiner, 2011). Ces derniers sont aussi reliés aux forces des interactions entre les atomes H et les espèces chimiques environnantes. Par exemple, plus les interactions sont fortes, plus le temps de relaxation  $T_2$  est court.

#### Lien entre temps de relaxation et dynamique moléculaire

Dans les fluides, les molécules sont animées par un mouvement Brownien qui est caractérisé par un temps de corrélation ( $\tau_c$ ) qui est défini comme étant le temps nécessaire à une molécule (ou une particule) pour tourner d'un radian. Ce temps de corrélation est proportionnel à la taille des molécules et à la viscosité du fluide. La perturbation de l'état de spin des noyaux d'atomes constituant l'échantillon et leur relaxation dépendra donc de la viscosité des échantillons. De plus, la valeur des temps de relaxation RMN dépend du  $\tau_c$  et permet d'avoir des informations sur la mobilité des molécules de l'échantillon. Pour illustrer cet aspect, la Figure II. 23 représente le comportement des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  en fonction du  $\tau_c$ . On peut donc voir que le temps de relaxation  $T_1$  diminue avec la diminution de la mobilité, puis augmente pour des molécules dont le mouvement est restreint (molécules solides ou grosses molécules). Tandis que le temps de relaxation  $T_2$  diminue graduellement avec la diminution de la mobilité des molécules.

Par ailleurs, dans les milieux complexes tels que les pâtes de ciment ou le bois, les molécules d'eau incorporées dans l'échantillon peuvent connaître différents environnements locaux. Les molécules peuvent alors être confinées dans des pores de tailles différentes, ou bien l'eau peut être piégée physiquement ou chimiquement dans des microstructures spécifiques (Faure et Rodts, 2008). Dans notre cas particulier, le bois en-dessous du PSF où l'eau est adsorbée dans les polymères du bois, nous allons donc nous focaliser sur la relation entre les temps de relaxation et la mobilité moléculaire.

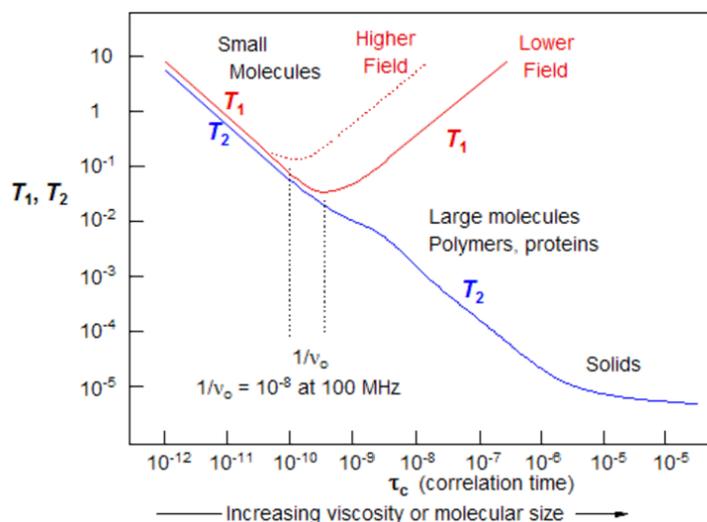


Figure II. 23. Comportement des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  en fonction du temps de corrélation (extrait des ressources du Professeur Reich, 2020).

### 5.1.4 Acquisition du signal RMN

L'étude de la relaxation de l'aimantation  $\vec{M}$  s'effectue par le biais de séquences RMN. Les séquences les plus communes sont tout d'abord présentées, suivies de la séquence permettant l'obtention de spectres de corrélation 2D  $T_1$ - $T_2$  qui est utilisée plus spécifiquement dans le cadre de ce travail.

De manière générale, ces séquences sont composées de trois étapes : (i) temps de retour à l'équilibre (temps de récupération, TR), (ii) perturbation de l'aimantation et (iii) l'acquisition du signal RMN. L'application d'impulsions RF permet de manipuler l'aimantation. Elle peut être inversée (impulsion à  $180^\circ$  ou  $\pi$ ), ne donnant lieu à aucun signal ou être amenée dans le plan de mesure perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  (impulsion de  $90^\circ$  ou  $\pi/2$ ) où l'amplitude du signal RMN enregistré aux bornes de la bobine de détection sera maximale. L'excitation des spins nucléaires est donc créée en appliquant des impulsions de RF de  $90^\circ$  ou de  $180^\circ$  (Figure II. 24).

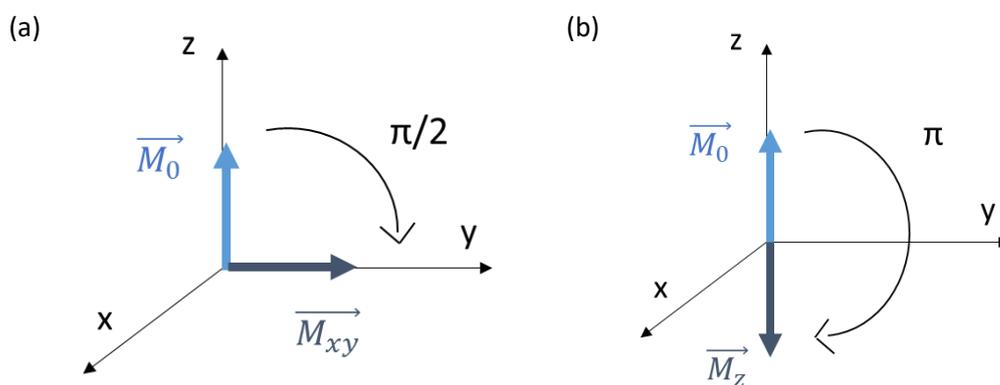


Figure II. 24. Schémas explicatif des impulsions de RF  $90^\circ$  (a) et  $180^\circ$  (b) pour l'acquisition du signal RMN (inspiré de Bonnet, 2017).

- FID

Une séquence  $90^\circ$  permet de mesurer le FID (*Free Induction Decay*) et qui consiste en une simple impulsion-acquisition qui donne rapidement le signal RMN total des atomes H d'un échantillon (Figure

II. 25). La séquence contient donc une première phase d'attente (TR) pour que tous les moments magnétiques soient de retour à l'équilibre. Ensuite une phase d'excitation par une impulsion  $90^\circ$  et une phase d'acquisition du signal sont effectuées après un *temps mort* (TM) de quelques  $\mu\text{s}$ . Ce temps mort est nécessaire pour que le voltage émis par la bobine se dissipe étant donné que la bobine joue le rôle à la fois d'émetteur et de récepteur pour détecter le signal. Par ailleurs, pour augmenter le rapport signal-sur-bruit, les séquences sont généralement répétées plusieurs fois. Comme pour les séquences suivantes, un temps minimum entre chaque répétition (minimum de  $5 \times T_1$ ), appelé *temps de répétition* (TR), est nécessaire pour permettre à l'aimantation d'atteindre son état d'équilibre et pouvoir faire une mesure quantitative.

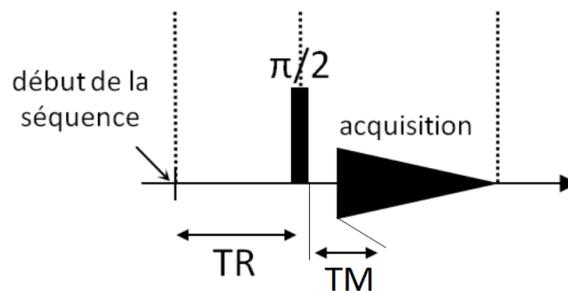


Figure II. 25. Séquence d'acquisition FID. TR : temps de récupération, TM : temps mort (Bonnet, 2017).

- Inversion-Récupération (IR)

La séquence IR (de l'anglais *Inversion Recovery*) est utilisée pour mesurer la relaxation de la composante longitudinale  $M_z$  de l'aimantation (Hahn, 1949) et donc la mesure du temps de relaxation  $T_1$ . Pour cela, une impulsion  $180^\circ$  est tout d'abord appliquée pour basculer l'aimantation  $\vec{M}$  qui devient  $-\vec{M}$ . Après un délai  $\tau$  pendant lequel a lieu une partie de la relaxation, une impulsion  $90^\circ$  est appliquée pour basculer l'aimantation dans le plan transverse et pouvoir mesurer l'intensité du signal de relaxation (Figure II. 26). L'évolution de la récupération de l'aimantation longitudinale tout au long de la relaxation est obtenue en répétant cette séquence pour plusieurs valeurs de  $\tau$ .

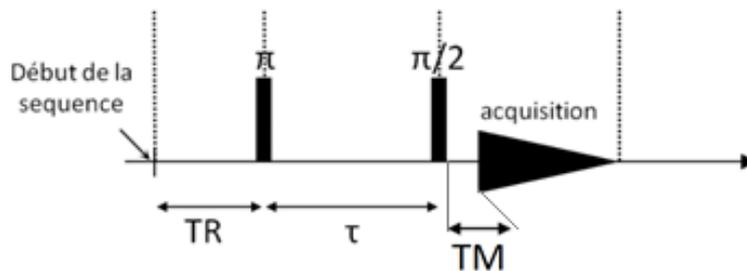


Figure II. 26. Séquence d'inversion-récupération pour la mesure du temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) (Bonnet, 2017).

- CPMG

Les temps de relaxation  $T_2$  sont souvent mesurées avec la séquence CPMG (*Carr-Purcell-Meiboom-Gill*) (Carr et Purcell, 1954 ; Meiboom et Gill, 1958). Cette séquence consiste tout d'abord à appliquer une impulsion  $90^\circ$  pour basculer l'aimantation dans le plan transverse, puis à appliquer une série de  $n$  impulsions  $180^\circ$  espacées d'un *temps d'écho* (TE). L'impulsion  $180^\circ$  permet de s'affranchir du

déphasage des spins causé par les inhomogénéités du champ magnétique  $B_0$  et d'accéder ainsi à la relaxation transversale  $T_2$ . Ce type d'impulsion permet de rephaser le signal et le train d'impulsions permet de le faire pendant toute la durée de relaxation de l'aimantation transversale, en observant ainsi une succession d'échos permettant de suivre la décroissance du signal transversal. Cette séquence est représentée dans la Figure II. 27.

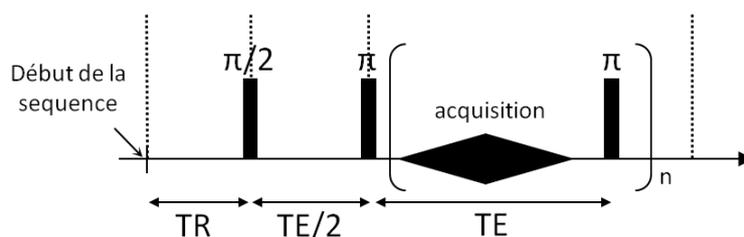


Figure II. 27. Séquence CPMG (Bonnet, 2017).

Les deux dernières séquences qui viennent d'être expliquées permettent donc d'obtenir des spectres RMN en 1D représentant une distribution du signal en fonction du temps de relaxation. Nous allons voir maintenant comment acquérir des spectres de corrélation 2D qui sont majoritairement utilisés dans la présente étude.

- Séquence RMN 2D

Afin de mieux séparer les pics et augmenter le type d'information que l'on peut obtenir avec la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$ , des spectres de distribution des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  en 2D ont été développés. Ceux-ci permettent d'obtenir une corrélation entre ces deux temps de relaxation et de combiner ainsi les informations par les coordonnées fournies simultanément par  $T_1$  et  $T_2$ . Il est possible d'effectuer cela par un couplage entre une séquence IR et une séquence CPMG (Figure II. 28).

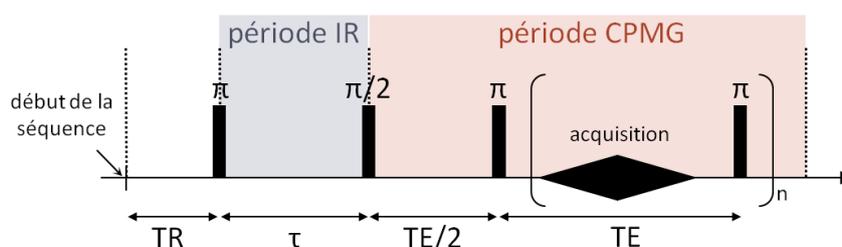


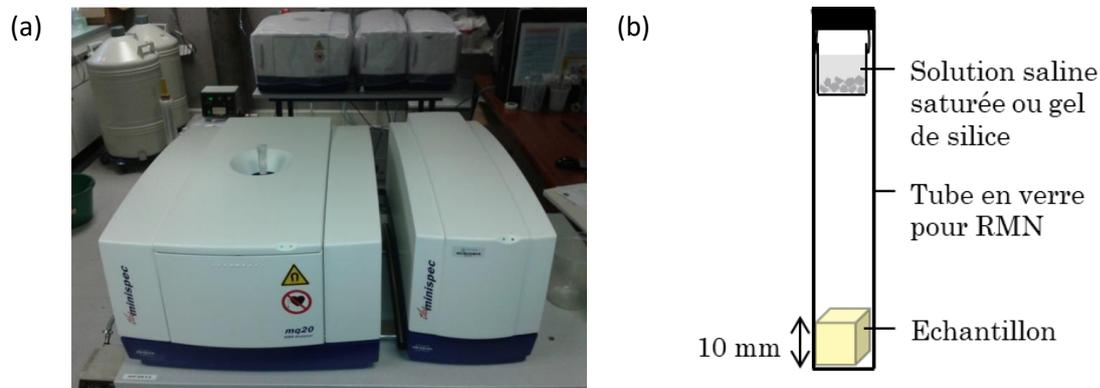
Figure II. 28. Schématisation du couplage des séquences IR et CPMG pour l'acquisition de spectres RMN de corrélation entre  $T_1$  et  $T_2$  (Bonnet, 2017).

## 5.2 Protocole expérimental et exploitations des mesures

### 5.2.1 Dispositif

Le dispositif utilisé est un spectromètre bas champ BRUKER MINISPEC MQ20 fonctionnant à 0.5 T qui correspond à une fréquence de résonance de 20 MHz pour le  $^1\text{H}$ . Les échantillons d'un centimètre cube sont insérés dans un tube RMN de 18 mm de diamètre, avec une hauteur maximale de 10 mm imposée aux échantillons pour un fonctionnement optimal. En effet, la sensibilité de la machine est définie sur

1cm du tube par rapport au placement de la bobine car il n'est pas assuré que la linéarité sera toujours bonne entre la quantité d'eau et de signal au-dessus de cette limite. L'HR est contrôlée lors de la mesure RMN avec une solution saline saturée ou du gel de silice placé dans un petit réservoir accroché au bouchon du tube RMN (Figure II. 29). La température de l'échantillon est quant à elle contrôlée à 20°C. Trois échantillons sont analysés en moyenne pour chaque cas d'étude afin de prendre en compte la variabilité du bois et de s'assurer de la répétabilité de la méthode de mesure.



### 5.2.2 Paramètres d'acquisition du signal

Une séquence  $90^\circ$  est tout d'abord appliquée pour la mesure du signal FID. Il s'en suit l'acquisition des spectres bidimensionnels grâce à la séquence de récupération d'inversion (IR) couplée à la séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (Hahn, 1949 ; Carr et Purcell, 1954). Dans ce travail, 60 séquences 'RMN 2D' (Figure II. 28) sont lancées successivement en incrémentant les valeurs du délai  $\tau$  de la séquence IR, c'est-à-dire suivant un échantillonnage de signal régulier sur une échelle logarithmique, de 0,01 à 1000 ms. Le train d'échos CPMG comprend 200 échos successifs avec un temps d'écho  $TE = 60 \mu\text{s}$ , parmi lesquels 50 échos ont été enregistrés, suivant approximativement une série géométrique de  $60 \mu\text{s}$  à 12 ms.

Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, la séquence  $T_1$ - $T_2$  a été répétée 288 fois. Le délai de répétition (TR) a été choisi cinq fois plus élevé que la valeur  $T_1$  la plus élevée de l'eau détectée pour assurer un rétablissement complet de l'équilibre entre les séquences successives. Il est réglé à 1 s pour éviter également un dépôt excessif de radiofréquence de la partie CPMG de la séquence sur l'échantillon et maintenir la température de l'échantillon constante.

Pour obtenir les spectres de corrélation  $T_1$ - $T_2$ , ces données ont été analysées au moyen d'un algorithme de transformation de Laplace inverse 2D (connu sous l'abréviation ILT en anglais), qui convertit le signal de relaxation en une distribution continue de signal de relaxations. Cela a été fait en utilisant un programme informatique maison basé sur les travaux de (Song *et al.*, 2002) et développé par Stéphane Rodts.

### 5.2.3 Exploitation des mesures

La quantité d'eau dans le bois peut donc être déterminée en calculant l'aire sous les pics puisque ce volume est proportionnel à la quantité d'atomes H détectés. Pour cela, il faut convertir le signal RMN en quantité d'eau, ce qui peut se faire au travers d'une courbe standard de conversion. En effet, la quantité d'atomes H dans le bois évolue linéairement avec la masse d'eau dans les échantillons.

L'intensité du signal FID étant proportionnelle au nombre d'atomes H dans le matériau étudié (Bonnet, 2017), la courbe étalon peut être obtenue par la mesure du FID de quantités croissantes d'eau qui vont donner une quantité de signal. Un coefficient de proportionnalité est alors déduit et utilisé pour la conversion du signal RMN en masse d'eau. Il est alors possible de déterminer la teneur en eau du bois comme étant le rapport de la masse d'eau sur la masse de bois sec.

## 5.3 Application aux sciences du bois

### 5.3.1 Intérêt des mesures par RMN $^1\text{H}$

La relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  a montré à plusieurs reprises que la technique est bien adaptée à l'identification et à la caractérisation de l'eau libre et liée dans le bois (Hall et Rajanayagam, 1986 ; Menon *et al.*, 1987 ; Labbé *et al.*, 2002 ; Maunu, 2002 ; Cox *et al.*, 2010 ; Telkki *et al.*, 2012 ; Kekkonen *et al.*, 2014 ; Bonnet, 2017). En effet, elle permet de discriminer et de quantifier les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et des molécules organiques selon leur environnement local.

L'étude de l'eau dans le bois par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  a été initiée par (Sharp *et al.*, 1978) en effectuant des mesures en 1D pour déterminer la teneur en eau du bois. Cela a pu être fait à travers des mesures de temps de relaxation  $T_2$  qui ont ensuite amené à la séparation des signaux de l'eau liée et de l'eau libre permettant la quantification des teneurs en eau respectives de ces composantes (Menon *et al.*, 1987 ; Araujo *et al.*, 1992 ; Labbé *et al.*, 2002). La méthode gagne en popularité dans le domaine de la recherche sur le bois et plus spécifiquement sur l'eau liée qui est responsable des déformations hydriques du bois. Certains travaux, comme ceux de (Araujo *et al.*, 1994) se sont intéressés au domaine hygroscopique en tentant de séparer les deux formes d'eau liée définies par la théorie de (Hailwood et Horrobin, 1946), à savoir l'eau adsorbée qui forme un hydrate et l'eau qui forme une solution solide (bulk). Cependant, leur distinction n'a pas pu être faite à cause des temps d'échange trop courts entre ces deux composantes par rapport aux capacités de détection des acquisitions par les temps de relaxation  $T_2$ .

### 5.3.2 Spectres de corrélation $T_1$ - $T_2$ 2D

Plus récemment, (Cox *et al.*, 2010) ont mené des études sur le bois en utilisant des spectres de corrélation  $T_1$ - $T_2$  2D qui ont permis de montrer la présence de deux composantes ou types d'eau dans le domaine hygroscopique. L'une est plutôt mobile et correspondrait à de l'eau dans de petits pores, l'autre étant moins mobile et correspondrait à de l'eau liée dans les parois cellulaires (et participerait donc au gonflement du bois). Les distributions de temps de relaxation obtenues par RMN  $^1\text{H}$  2D corrélient les informations sur le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  et le temps de relaxation transversale  $T_2$  et permettent une meilleure dissociation des composants de l'eau que les distributions en RMN 1D.

Les cartographies 2D révèlent ainsi la présence de plusieurs pics correspondants aux atomes d'hydrogène appartenant soit aux molécules d'eau libre dans les lumens, soit à de l'eau adsorbée dans les polymères du bois, soit aux polymères du bois eux-mêmes. Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  dépendent de l'affinité des atomes H avec leur environnement local, c'est-à-dire la taille des molécules auxquelles ils sont liés, l'affinité avec ces molécules (forces des interactions) et l'espace accessible. En général, les atomes H ayant des temps de relaxation  $T_2$  courts ont une interaction élevée avec la composition chimique locale et seront donc dans des espaces (ou pores) relativement petits. Alors que les atomes H qui ont des temps de relaxation  $T_2$  plus élevés, sont moins confinés et plus susceptibles de correspondre à l'eau libre dans les lumens.

De plus, les rapports  $T_1/T_2$  sont caractéristiques de la mobilité et donc du confinement (l'un étant dépendant de l'autre) des atomes H et contribuent grandement à l'interprétation du spectre. Selon la valeur de ce ratio, l'eau peut être affectée à : des molécules d'eau libre ou liée et aux polymères du bois. Les ratios inférieurs à 1 sont physiquement interdits (Bonnet *et al.*, 2017).

La Figure II. 30 présente un spectre de corrélation  $T_1$ - $T_2$  qui a été obtenu sur un bois de pin Douglas analysé par (Bonnet *et al.*, 2017). Il met en évidence plusieurs pics dont les attributions considérées sont les suivantes :

- Le pic D correspond aux atomes d'hydrogène des polymères du bois. En effet, le temps de relaxation  $T_2$  court et le  $T_1$  long donnent un ratio  $T_1/T_2$  élevé, qui révèle une faible mobilité des atomes et est la signature de molécules rigides (Bonnet et al., 2017) ;
- Pour les pics B et C, un temps de relaxation  $T_2$  plus long et un rapport  $T_1/T_2$  inférieur à celui du pic D sont observés, révélant une plus grande mobilité de ces atomes d'hydrogène. Ainsi, ils sont attribués à l'eau liée dans les polymères de la paroi cellulaire. De plus, le temps de relaxation  $T_1$  pour le pic B est différent de celui du pic C suggérant que l'eau liée est située dans deux régions spécifiques des parois cellulaires. Le pic B a un rapport  $T_1/T_2$  plus élevé que le pic C indiquant une mobilité plus restreinte et suggérant des interactions plus fortes avec les molécules du bois ;
- Le pic A est associé à de l'eau libre dans les lumens ou à des artefacts de mesure.

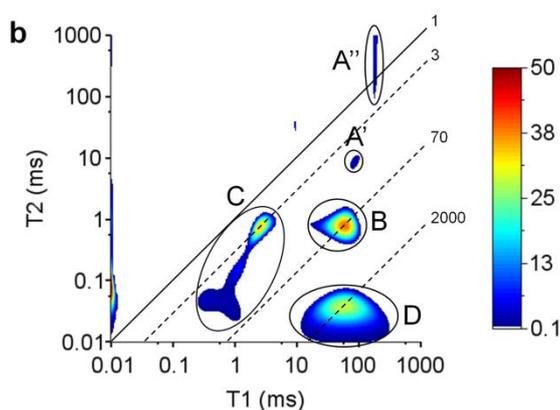


Figure II. 30. Spectre de corrélation  $T_1$ - $T_2$  d'un échantillon de bois final d'un pin Douglas équilibré à une HR = 65%. Les lignes en diagonale correspondent aux valeurs des ratios  $T_1/T_2$  (Bonnet *et al.*, 2017).

### 5.3.3 Affectation des pics

Ainsi, grâce à l'analyse des temps de relaxation (valeurs de  $T_1$  et  $T_2$ , et rapport  $T_1/T_2$ ) des hypothèses ont pu être proposées pour la localisation des composantes de l'eau liée B et C dans les parois cellulaires du bois. Dans (Bonnet *et al.*, 2017) cette méthode a été mise en œuvre sur du bois initial et du bois final de Douglas, en adsorption dans le domaine hygroscopique. Les résultats ont permis d'associer à chaque type d'eau liée, deux environnements distincts. Cette association repose sur un modèle de la paroi cellulaire S2 (vu dans le Chapitre 1, Figure I. 23) dans laquelle les microfibrilles sont enroulées de manière hélicoïdale autour de l'axe longitudinal des trachéides. Mais comme elles ne sont pas tout à fait parallèles entre-elles (légèrement ondulées), on retrouve des régions inter-microfibrilles de forme lenticulaire (Salmén, 2015 ; Bonnet, 2017). Ces zones lenticulaires sont remplies d'une matrice de lignine et de xylan tandis que les zones lamellaires sont constituées des microfibrilles de cellulose entourées d'hémicellulose. Dans le cadre des hypothèses de (Bonnet, 2017), les molécules d'eau B sont situées dans les zones lamellaires et seraient alors adsorbées sur des molécules de glucomannan, sur la surface externe des molécules des microfibrilles de cellulose et dans

les zones amorphes des microfibrilles. Les molécules d'eau C seraient quant à elles adsorbées sur des sites de sorption du xylan, de la lignine et du glucomannane situé au niveau de l'interface avec les microfibrilles.

Cette hypothèse diffère de celle proposée par (Cox *et al.*, 2010) qui ont considéré l'eau B comme l'eau adsorbée, et l'eau C comme l'eau située dans des petits réservoirs d'eau (pores). Il semblerait alors que l'eau C ne contribuerait pas aux déformations hygromécaniques. Mais au vu des résultats présentés dans (Bonnet, 2017) et au vu de la structure de la paroi cellulaire, les deux types d'eau devraient interagir avec les molécules de la paroi cellulaire du bois et ainsi induire des déformations hygromécaniques.

Les études citées ici montrent bien l'ampleur de ce qu'il serait possible de faire avec la technique de relaxométrie par RMN  $^1\text{H}$ . En effet, les spectres de corrélation RMN  $^1\text{H}$  2D sont une excellente méthode qui peut fournir un aperçu de l'environnement et des interactions des molécules d'eau avec les composants du bois. L'évolution de la mobilité, au travers du ratio des temps de relaxation, permettrait d'apporter des informations indirectes sur l'évolution de la matière composant la paroi cellulaire. Elle représente ainsi une méthode non-invasive et non destructive intéressante pour aider à la compréhension de l'influence de l'eau liée sur les évolutions des propriétés hydriques du bois.

## 6 Mesure de la masse sèche par RMN $^1\text{H}$

L'objectif de cette étude est de proposer une méthode alternative plus précise et non-invasive pour le calcul de la masse sèche d'échantillons de bois dans le cadre de la recherche en laboratoire. Pour cela, les méthodes de RMN 1D (mesure du  $T_2$ ) et 2D (mesure des corrélations entre  $T_1$  et  $T_2$ ) sont utilisées pour calculer la masse sèche qui est comparée à trois méthodes classiques de séchage tels que l'étuvage et la dessiccation. Cette étude est réalisée sur un bois de chêne moderne.

Les parties suivantes présentent dans un premier temps, un court résumé de l'étude et des principaux résultats obtenus et dans un deuxième temps, le « post-print » de l'article soumis qui décrit l'ensemble de l'étude.

### 6.1 Résumé de l'article soumis et principaux résultats

#### 6.1.1 Résumé

La caractérisation précise des propriétés du bois est d'une extrême importance car elles définissent le type d'application pour lequel chaque type de bois peut être utilisé. Par exemple, la masse sèche de bois est un paramètre clé en lui-même puisqu'il est nécessaire au calcul de la teneur en humidité (MC) du bois, qui est corrélée à ses propriétés mécaniques. En raison des limites de certaines méthodes courantes de séchage, des travaux préliminaires exploitant la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  ont montré le potentiel de celle-ci pour mesurer la masse sèche du bois, mais cela n'a jamais été validé. Ici, une analyse critique des méthodes de RMN  $^1\text{H}$  en 1D et 2D a été effectuée pour obtenir la masse sèche du bois et leurs performances ont été comparées à trois méthodes de séchage « courantes ». Cette étude montre que les méthodes courantes de séchage ne permettent pas d'éliminer complètement l'eau du bois. Par ailleurs, nous sommes en mesure de les classer en fonction de leurs performances. De plus, nous avons montré que les valeurs de MC obtenues par les méthodes de RMN  $^1\text{H}$  sont plus élevées (jusqu'à 20%) que les valeurs des méthodes courantes de séchage. Cela souligne l'importance de valeurs exactes de la masse sèche de bois et que la RMN  $^1\text{H}$  pourrait être utilisée en routine dans les

études en sciences du bois. Lorsque l'on compare les deux méthodes RMN  $^1\text{H}$ , la 2D devrait fournir les résultats les plus précis, mais les mesures 1D seraient également un bon choix puisqu'elles sont plus rapides que la 2D. De plus, les résultats obtenus pour la détermination de la masse sèche semblent de toute manière plus performants que ceux obtenus par les méthodes classiques de séchage et ont également l'avantage d'être non invasive et non destructive.

### 6.1.2 Matériaux et protocoles

Cette étude est menée sur des échantillons de bois de chêne moderne découpés en cubes d'un centimètre cube pour les besoins de la méthode d'analyse. Ainsi, neuf échantillons sont préparés en leur appliquant un cycle complet d'adsorption et de désorption pour les conditionner sur un cycle commun d'adsorption à 65% HR dans un dessiccateur. Lorsque les échantillons ont atteint une teneur en eau d'équilibre, ils sont analysés par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  et leur masse et dimensions sont également relevées. La masse sèche des échantillons peut être calculée comme étant la différence entre la masse totale du bois obtenue par pesée et la masse d'eau détectée par RMN :

$$M_{dry} = M_{w,x\%RH} - M_{NMR,x\%RH} \quad (\text{II. 15})$$

Avec  $M_{w,x\%RH}$  [g] la masse totale de l'échantillon (bois sec + eau liée) déterminée par pesée à x% d'humidité relative (moyenne de la masse avant et après mesure RMN) et  $M_{NMR,x\%RH}$  [g] est la masse d'eau liée déterminée par RMN à x% HR.

Suite à cela les échantillons sont séparés en trois groupes de trois échantillons et sont soumis à trois méthodes « usuelles » de séchage pour obtenir leur masse sèche, à savoir :

- La méthode par étuvage à 103°C pendant 24 heures,
- La méthode par dessiccation dans du gel de silice à une HR  $\approx$  2% pendant une semaine,
- La méthode par dessiccation dans du pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) pendant une semaine.

A chaque échéance, les échantillons sont pesés pour avoir leur masse sèche qui sera comparée à celle obtenue par RMN.

### 6.1.3 Résultats

L'étude a permis de montrer que la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  peut être utilisée pour déterminer la "masse sèche réelle" du bois. En effet, même si la méthode de séchage à l'étuve à 103°C montre de grandes performances elle pourrait cependant altérer l'échantillon (polymères du bois et extraits) (Winandy, 1996 ; Blanchet *et al.*, 2016). Les deux autres méthodes utilisant du gel de silice ou du pentoxyde de phosphore montrent qu'elles ne sont pas en mesure d'éliminer toute l'eau du bois.

La performance de ces techniques a donc pu être évaluée et montre que le séchage à l'étuve permet de mieux éliminer l'eau du bois, le  $\text{P}_2\text{O}_5$  a montré une performance intermédiaire et le  $\text{SiO}_2$  a fourni la moins bonne performance parmi les trois méthodes de séchage des échantillons de bois. La comparaison des résultats après une semaine de séchage (méthode de 24h pour l'étuve) à l'analyse RMN a permis d'obtenir une différence relative pour les calculs de masse sèche qui variait de 1,0 à 1,8%. Si ces masses sont utilisées pour calculer la teneur en eau du bois, les erreurs relatives se situent entre 11,7 et 19,5%, ce qui souligne l'importance de mesurer des valeurs précises de masse sèche du bois. La technique de mesure de la masse sèche par RMN semble donc être plus précise que les autres méthodes pour déterminer la masse sèche du bois.

Par ailleurs, une analyse critique de la RMN  $^1\text{H}$  1D  $T_2$  et 2D  $T_1T_2$  a également été réalisée. La principale différence entre les deux techniques est la durée nécessaire pour réaliser les mesures, durée qui est beaucoup plus élevée pour les expériences  $T_1T_2$  par rapport aux mesures  $T_2$  (6 heures vs 5min). Dans les applications pratiques d'obtention de la masse sèche et de la teneur en eau du bois, les expériences

$T_1T_2$  fournissent aussi des résultats plus précis. Cependant, s'il n'y a aucun intérêt à étudier les différents types d'eau liée, les mesures RMN  $T_2$  sont préférables, car les résultats restent plus précis que les méthodes classiques de séchage. Les inconvénients et les avantages de toutes les techniques sont davantage discutés dans l'article.

Les méthodes RMN  $^1H$  ne sont pas encore considérées comme normalisables pour une utilisation en routine, mais l'analyse critique des spectres RMN  $^1H$  et la comparaison avec d'autres techniques effectuées ici devraient aider à l'application de cette technique à la recherche scientifique sur le bois. De plus, ce protocole n'est pas limité qu'aux échantillons de bois mais il pourrait être appliqué à d'autres supports poreux tels que le ciment ou les sols.

## 6.2 Article paru dans 'Magnetic Resonance in Chemistry'

6.2.1 Article soumis à RMC (Magnetic Resonance in Chemistry) le 05 Novembre 2020, référence de l'article : MRC-20-0125. Accepté le 21/12/2020.

L'article est composé d'un texte principal, ainsi que d'une annexe (« Supplementary Material ») qui résume tous les résultats de tests T-Student pour discuter les résultats.

Référence de l'article publié : DOI: 10.1002/mrc.5125

6.2.2 Article accepté (post-print)

Confidentiel.

## 7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux principaux de l'étude, les protocoles utilisés pour effectuer les vieillissements artificiels ainsi que des techniques de caractérisation communément utilisées dans la littérature pour quantifier le vieillissement du bois (à savoir la teneur en eau par la méthode gravimétrique, les déformations hydriques et la technique de colorimétrie).

Les bases de la méthode de relaxométrie RMN  $^1H$  ont été également exposées afin d'avoir une meilleure connaissance de la méthode d'analyse et les paramètres utilisés pour l'analyse des échantillons de bois de chêne étudiés. Nous avons vu que cette méthode permet d'apporter de nombreuses informations sur l'eau liée présente dans les échantillons, en mettant notamment en évidence deux types d'eau liée : B et C. L'étude des temps de relaxation et plus spécifiquement du ratio  $T_1/T_2$  permet d'apporter des informations supplémentaires sur la mobilité des molécules d'eau et ont permis notamment d'associer ces deux types d'eau liée à des compartiments spécifiques de la paroi cellulaire du bois. Nous avons donc vu que ces informations permettent d'un côté, d'obtenir des mesures quantitatives en terme de teneur en eau et que les temps de relaxation, d'un autre côté, peuvent aider à la compréhension de l'évolution des propriétés du bois.

Par ailleurs, nous avons pu voir que la relaxométrie RMN  $^1H$  permet également la détermination de la masse sèche du bois. Ainsi, il est possible de calculer l'humidité réelle dans le bois sans avoir besoin de le sécher par des méthodes avec des dessiccants qui prennent du temps ou des séchages en étuve qui peuvent altérer le matériau. Cette méthode permet donc d'éliminer les incertitudes concernant les méthodes de séchage classiques et aide à obtenir une meilleure interprétation des phénomènes observés. En effet, en raison de la courte durée d'expérimentation et de la nature non invasive et non

destructive de cette technique, la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  représente une bonne alternative aux méthodes courantes de séchage.

L'objectif du chapitre suivant est de fournir plus d'informations sur les mécanismes de sorption de l'eau liée dans le bois suite à des vieillissements accélérés et de mieux définir les changements des propriétés hygromécaniques en lien avec les compartiments B et C. Par ailleurs, une comparaison entre le bois moderne et historique représente une piste supplémentaire à la compréhension des changements des propriétés de ces types de matériaux et à la compréhension des différences de comportement hygromécanique entre un bois moderne et un bois historique.

## 8 Références

- Araujo, C. D., Avramidis, S. et MacKay, A. L. (1994). Behaviour of Solid Wood and Bound Water as a Function of Moisture Content. A Proton Magnetic Resonance Study. *Holzforschung*, 48(1), 69-74. doi: 10.1515/hfsg.1994.48.1.69
- Araujo, C. D., MacKay, A. L., Hailey, J. R. T., Whittall, K. P. et Le, H. (1992). Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood: application to white spruce. *Wood Science and Technology*, 26(2), 101-113. doi: 10.1007/BF00194466
- Bellessort Christophe, C. (s. d.). *Spectres d'absorption [Lumière et couleurs - L'essentiel]*.
- Blanchet, P., Kaboorani, A. et Bustos, C. (2016). Understanding effects of drying methods on wood mechanical properties at ultra and cellular levels. *Wood and Fiber Science*, 48, 13.
- Bonnet, M. (2017). *Analyse multi-échelle du comportement hygromécanique du bois : Mise en évidence par relaxométrie du proton et mesures de champs volumiques de l'influence de l'hétérogénéité au sein du cerne*. (Thèse de doctorat). Université Paris-Est.
- Bonnet, M., Courtier-Murias, D., Faure, P., Rodts, S. et Care, S. (2017). NMR determination of sorption isotherms in earlywood and latewood of Douglas fir. Identification of bound water components related to their local environment. *Holzforschung*, 71(6), 481-490. doi: 10.1515/hf-2016-0152
- Borrega, M. et Kärenlampi, P. P. (2009). Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68, 233-235. doi: 10.1007/s00107-009-0371-8
- Camuffo, D. (2018). Standardization activity in the evaluation of moisture content. *Journal of Cultural Heritage*, 31, S10-S14. doi: 10.1016/j.culher.2018.03.021
- Carr, H. Y. et Purcell, E. M. (1954). Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Physical Review*, 94(3), 630-638. doi: 10.1103/PhysRev.94.630
- Cox, J., McDonald, P. J. et Gardiner, B. A. (2010). A study of water exchange in wood by means of 2D NMR relaxation correlation and exchange. *Holzforschung*, 64(2). doi: 10.1515/hf.2010.036
- Cuadros, C. C. (2009). *Micro-imagerie par résonance magnétique nucléaire de la distribution de l'eau liquide dans le bois d'érable à sucre au-dessous du point de saturation des fibres* (Thèse de doctorat). Université Laval.
- Donata, K., Radomski, A., Zawadzki, J., Zielenkiewicz, T. et Antczak, A. (2010). Comparison of the chemical composition of the fossil and recent oak wood. *Wood research*, 55, 113-120.
- Dupont, D. et Steen, D. (2004). *Colorimétrie - Mesure des couleurs de surface*. Ed. Techniques de l'Ingénieur.
- Dupuis, G. (2012). *Cours de chimie organique. Eléments de spectroscopie de RMN*. Lycée Faidherbe de Lille.
- Endo, K., Obataya, E., Zeniya, N. et Matsuo, M. (2016). Effects of heating humidity on the physical properties of hydrothermally treated spruce wood. *Wood Science and Technology*, 50(6), 1161-1179. doi: 10.1007/s00226-016-0822-4
- Epaud, F. (2019). Les forêts et le bois d'oeuvre au Moyen Âge dans le Bassin parisien. Dans *La forêt au Moyen Âge* (Bépoix S. et Richard H. (dir.). L, p. 142-153). Récupéré de <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02401264>
- Faure, P. F. et Rodts, S. (2008). Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magnetic Resonance Imaging*, 26(8), 1183-1196. doi: 10.1016/j.mri.2008.01.026

- Gabriel, C. (2018). *Supports pédagogiques de cours. Chapitre 6 - La couleur, généralités*. Récupéré de <http://www.claudegabriel.be/>
- García Esteban, L., García Fernández, F., Guindeo Casasús, A., De palacios De Palacios, P. et Gril, J. (2006). Comparison of the hygroscopic behaviour of 205-year-old and recently cut juvenile wood from *Pinus sylvestris* L. *Annals of Forest Science*, 63(3), 309-317. doi: 10.1051/forest:2006010
- García Esteban, L., Gril, J., de Palacios de Palacios, P. et Guindeo Casasús, A. (2005). Reduction of wood hygroscopicity and associated dimensional response by repeated humidity cycles. *Annals of Forest Science*, 62(3), 275-284. doi: 10.1051/forest:2005020
- Gauvin, C. (2015). *Etude expérimentale et numérique du comportement hygromécanique d'un panneau de bois : application à la conservation des tableaux peints sur bois du patrimoine* (Thèse de doctorat). Montpellier.
- Gawron, J., Szczęsna, M., Zielenkiewicz, T. et Gołofit, T. (2012). Cellulose crystallinity index examination in oak wood originated from antique woodwork. *Drewno*, 55(188), 109-114.
- Hahn, E. L. (1949). An Accurate Nuclear Magnetic Resonance Method for Measuring Spin-Lattice Relaxation Times. *Physical Review*, 76(1), 145-146. doi: 10.1103/PhysRev.76.145
- Hailwood, A. J. et Horrobin, S. (1946). Absorption of water by polymers: analysis in terms of a simple model. *Transactions of the Faraday Society*, 42, B084. doi: 10.1039/tf946420b084
- Hall, L. D. et Rajanayagam, V. (1986). Evaluation of the distribution of water in wood by use of three dimensional proton NMR volume imaging. *Wood Science and Technology*, 20(4), 329-333. doi: 10.1007/BF00351585
- Hon, D. N.-S., Chang, S.-T. et Feist, W. C. (1985). Protection of wood surfaces against photooxidation. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(4), 1429-1448. doi: 10.1002/app.1985.070300410
- Hunot, J.-Y. (2004). L'évolution de la charpente de comble en Anjou : XIIIe - XVIIIe siècles. *Revue Archéologique de l'Ouest*, 21(1), 225-245. doi: 10.3406/rao.2004.1180
- Janin, G. (1987). Mesure de la couleur du bois. Intérêt forestier et industriel. *Annales des Sciences Forestières*, 44(4), 455-472. doi: 10.1051/forest:19870405
- Kekkonen, P. M., Ylisassi, A. et Telkki, V.-V. (2014). Absorption of Water in Thermally Modified Pine Wood As Studied by Nuclear Magnetic Resonance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(4), 2146-2153. doi: 10.1021/jp411199r
- Konica Minolta. (2003). *Analyse des couleurs, parlons clair*.
- Kránitz, K. (2014). *Effect of natural aging on wood* (Thèse de doctorat). ETH Zurich. doi: 10.3929/ETHZ-A-010388674
- Labbé, N., Jéso, B., Lartigue, J.-C., Daudé, G., Pétraud, M. et Ratier, M. (2002). Moisture Content and Extractive Materials in Maritime Pine Wood by Low Field 1H NMR. *Holzforschung*, 56, 25-31. doi: 10.1515/HF.2002.005
- Magat, J. (2008). *Apport de l'Imagerie par Résonance Magnétique dans l'étude des mécanismes de structuration des matériaux cimentaires : application au suivi des modifications engendrées par le séchage* (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.
- Matsuo, M., Yokoyama, M., Umemura, K., Gril, J., Yano, K. et Kawai, S. (2010). Color changes in wood during heating: kinetic analysis by applying a time-temperature superposition method. *Applied Physics A*, 99, 47-52. doi: 10.1007/s00339-010-5542-2

- Matsuo, M., Yokoyama, M., Umemura, K., Sugiyama, J., Kawai, S., Gril, J., ... Imamura, M. (2011). Aging of wood: Analysis of color changes during natural aging and heat treatment. *Holzforschung*, 65(3), 361-368. doi: 10.1515/hf.2011.040
- Maunu, S. L. (2002). NMR studies of wood and wood products. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 40(2), 151-174. doi: 10.1016/S0079-6565(01)00041-3
- Meiboom, S. et Gill, D. (1958). Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8), 688-691. doi: 10.1063/1.1716296
- Menon, R. S., MaCkay, A. L., Hailey, J. R. T., Bloom, M., Burgess, A. E. et Swanson, J. S. (1987). An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(4), 1141-1155. doi: 10.1002/app.1987.070330408
- Miklečić, J., Kasa, A. et Jirous-Rajković, V. (2012). Colour changes of modified oak wood in indoor environment. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(1/3), 385-387.
- NF EN 408+A1. (2012). Structures en bois - Bois de structure et bois lamellé-collé - Détermination de certaines propriétés physiques et mécaniques [Normes]. Dans *Saga Web*.
- NF EN 844. (2019, août). Bois rond et bois scié - Terminologie [Normes]. Dans *Saga Web*.
- NF EN 16682. (2017). Conservation of Cultural Heritage – Methods of Measurement of Moisture Content, or Water Content, in Materials Constituting Immovable Cultural Heritage, European Committee for Standardization (CEN), Brussels [Normes]. Dans *Saga web*.
- NormaPrint. (2012). *Modéliser la couleur*.
- Reich, H. J. (2020). Relaxation in NMR Spectroscopy. Collection du Professeur Hans J. Reich. NMR Spectroscopy. University of Wisconsin-Madison, Chemistry Department. Dans *ACS Division of Organic Chemistry*.
- Sahin, H. I. et Guler, C. (2018). Effect of heat treatment on the dimensional stability of ash (*Fraxinus angustifolia* Vahl.) wood. *Forestist*, 68, 42-52. doi: 10.5152/forestist.2018.005
- Salmén, L. (2015). Wood morphology and properties from molecular perspectives. *Annals of Forest Science*, 72(6), 679-684. doi: 10.1007/s13595-014-0403-3
- Sandak, A., Sandak, J., Babiński, L., Pauliny, D. et Riggio, M. (2014). Spectral analysis of changes to pine and oak wood natural polymers after short-term waterlogging. *Polymer Degradation and Stability*, 99, 68-79. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.018
- Sharp, A. R., Riggins, M. T., Kaiser, R. et Schneider, M. H. (1978). Determination of Moisture Content of Wood by Pulsed Nuclear Magnetic Resonance. *Wood and Fiber Science*, 10(2), 74-81.
- Sonderegger, W., Kránitz, K., Bues, C.-T. et Niemz, P. (2015). Aging effects on physical and mechanical properties of spruce, fir and oak wood. *Journal of Cultural Heritage*, 16(6), 883-889. doi: 10.1016/j.culher.2015.02.002
- Song, Y.-Q., Venkataramanan, L., Hürlimann, M. D., Flaum, M., Frulla, P. et Straley, C. (2002). T1–T2 Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion. *Journal of Magnetic Resonance*, 154(2), 261-268. doi: 10.1006/jmre.2001.2474
- Steiner, E. (2011). *Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux* (These de doctorat). Nancy 1.
- Telkki, V.-V., Yliniemi, M. et Jokisaari, J. (2012). Moisture in softwoods: Fiber saturation point, hydroxyl site content, and the amount of micropores as determined from NMR relaxation time distributions. *Holzforschung*, 67, 291. doi: 10.1515/hf-2012-0057
- Trouy, M.-C. (s. d.). *MOOC Anatomie du bois (cours en ligne)*.

Wagenführ, R. (1996). *Holzatlas*. Germany, Fachbuchverlag Leipzig, 816 p.

Winandy, J. E. (1996). Effects of treatment, incising, and drying on mechanical properties of timber. Communication présentée au National conference on wood transportation structures US Forest Service, Forest Products Laboratory; Federal Highway Administration.

Zhou, M. (2018). *Compréhension des mécanismes de transferts d'eau dans le bois* (Thèse de doctorat). Université Paris-Est.



# Chapitre 3



# Chapitre 3 : Comparaison de méthodes accélérées de vieillissement : Cycles hydriques répétés et Traitements thermiques

## TABLE DES MATIERES

### Chapitre 3 : Comparaison de méthodes accélérées de vieillissement : Cycles hydriques répétés et Traitements thermiques

1	Introduction.....	119
1.1	Objectifs.....	119
1.2	Remarques préliminaires .....	120
2	Caractérisation hydrique de l'état initial des matériaux d'étude .....	120
2.1	Cartographies 2D T <sub>1</sub> -T <sub>2</sub> : Attribution des pics B et C .....	121
2.2	Teneur en eau et temps de relaxation .....	123
3	Vieillissement par des cycles hydriques répétés (20°C et 50°C) .....	125
3.1	Cycles hydriques répétés à 20°C .....	125
3.2	Cycles hydriques répétés à 50°C .....	132
3.3	Conclusion sur les cycles hydriques répétés .....	143
4	Vieillissement par des traitements thermiques à basse température (120°C).....	145
4.1	Traitements thermiques (TT) à 120°C par étuvage (HR~0%).....	145
4.2	Traitements hygrothermiques (THT) à 120°C dans un autoclave (HR~100%).....	155
4.3	Conclusion sur les traitements thermiques à 120°C .....	163
5	Discussion générale – lien avec les mesures de colorimétrie .....	164
5.1	Résultats des mesures de colorimétrie .....	164
5.2	Discussion .....	169
6	Conclusion .....	172
7	Références.....	173

## FIGURES

Figure III. 1. Spectres de corrélation 2D $T_1$ - $T_2$ du bois moderne (a) et du bois historique (b) conditionnés à 65% HR et à 20°C. ....	121
Figure III. 2. Cartographie $T_1$ - $T_2$ d'un échantillon de pin Douglas conditionné à une HR de 65% et à 20°C. ....	121
Figure III. 3. Cartographies de distribution des temps de relaxation $T_1$ - $T_2$ d'un échantillon de bois moderne ayant subi des cycles hydriques répétés d'humidification-séchage à 20°C pendant 9 mois. Encerclé en rouge : pic B qui se dissocie entre 1 et 9 mois de cycles hydriques. ....	126
Figure III. 4. Cartographies de distribution des temps de relaxation $T_1$ - $T_2$ d'un échantillon de bois Historique ayant subi des cycles hydriques répétés d'humidification-séchage à 20°C pendant 9 mois. Encerclé en rouge : évolution du pic B entre 1 et 9 mois de cycles hydriques. ....	126
Figure III. 5. Evolution des déformations volumiques des échantillons de bois moderne et historique ayant subi des cycles hydriques répétés entre 2 et 97% HR pendant 9 mois (soit 18 cycles complets de sorption). Les déformations volumiques sont ici calculées en fonction des dimensions des échantillons à l'état sec à 2% HR juste avant conditionnement à 65% HR (état de référence noté $t_2$ (2% HR) dans le Chapitre 2) et représentées en fonction de la teneur en eau calculée par pesée (dm/m2%). ....	128
Figure III. 6. Evolution des déformations volumiques des échantillons de bois moderne et historique ayant subi des cycles hydriques répétés entre 2 et 97% HR pendant 9 mois. Les déformations volumiques sont ici calculées en fonction des dimensions des échantillons obtenus à 2% HR au tout début de l'expérience (état de référence noté $t_1$ (2% HR) dans le Chapitre 2) et représentées en fonction de la teneur en eau calculée par pesée (dm/m2%). ....	129
Figure III. 7. Evolution des volumes à 2%, 65% et 97% HR (de bas en haut) pour un échantillon de bois moderne (bleu) et de bois historique (orange). La tendance des évolutions en fonction du temps pour les HR 2% et 97% est indiquée par des lignes continues. ....	129
Figure III. 8. Evolution de la masse (g) à 2%, 65% et 97% HR (de bas en haut) pour un échantillon de bois moderne (bleu) et de bois historique (orange). La tendance des évolutions en fonction du temps pour les HR 2% et 97% est indiquée par des lignes continues. ....	130
Figure III. 9. Cartographies de distribution des temps de relaxation $T_1$ - $T_2$ d'un échantillon de bois moderne soumis à des cycles hydriques répétés à 50°C. Les cartographies sont obtenues pour des échantillons à l'équilibre 65% HR à l'extérieur du bain-marie. Encerclé en rouge : distribution du pic B qui évolue. ....	134
Figure III. 10. Cartographies de distribution des temps de relaxation $T_1$ - $T_2$ d'un échantillon de bois historique soumis à des cycles hydriques répétés à 50°C. Les cartographies sont obtenues pour des échantillons à l'équilibre 65% HR à l'extérieur du bain-marie. Encerclé en rouge : distribution du pic B qui évolue. ....	134
Figure III. 11. Représentation des évolutions de la teneur en eau totale (MC(B+C)) et celle des pics B (en jaune) et C (en vert) mesurés par la RMN $^1H$ pour les échantillons témoins (a) et les échantillons ayant subis les cycles hydriques répétés (b). ....	137
Figure III. 12. Evolution du volume à HR basse (0% HR avec $P_2O_5$ ) et haute (90% HR) des échantillons pendant les cycles hydriques répétés dans le bain-marie à 50°C. (a) bois moderne et (b) bois historique. ....	140

Figure III. 13. Schéma illustratif des hypothèses sur l'ouverture des chaînes macromoléculaires suite à l'action de cycles hydriques répétés (à 50°C).....	142
Figure III. 14. Cartographies de distribution des temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ d'un échantillon de bois de chêne moderne Avant TT et Après TT à 120°C, 24h.....	146
Figure III. 15. Cartographies de distribution des temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ d'un échantillon de bois de chêne historique Avant TT et Après TT à 120°C, 24h. ....	146
Figure III. 16. Déformations volumiques des échantillons de bois moderne et historique avant et après TT. Elles sont calculées pour un état hydrique à 65% HR et par rapport à la référence de l'état « sec » à 2% HR avant les TT.....	149
Figure III. 17. Evolution du ASE65 radial et tangentiel pour les bois de chêne moderne et historique traités à 120°C en étuve pendant 24h, 72h et 168h. ....	150
Figure III. 18. Superposition de deux spectres de corrélation $T_1$ - $T_2$ d'un même échantillon avant (en transparence) et après (en couleur vive) traitement thermique de 24h à 120°C en étuve (Rostom et al., 2020).....	152
Figure III. 19. (a) Représentation schématique du phénomène de "rétrécissement" de l'espace intermoléculaire suite au séchage à sec en étuve à 120°C. (b) Représentation schématisée de l'évolution du pic C suite au traitement thermique à 120°C pendant 24 heures (Rostom et al., 2020). ....	153
Figure III. 20. Cartographies de distribution des temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ d'un échantillon de bois de chêne moderne Avant et Après THT (3 échéances) à 120°C, 100% HR dans un autoclave pendant 24h. ....	157
Figure III. 21. Photographie des échantillons de chêne moderne traités thermiquement dans un autoclave à 120°C, 100% HR pendant 24h. ....	160
Figure III. 22. Schéma illustratif des hypothèses sur la fermeture des chaînes macromoléculaires suite au séchage des échantillons de bois moderne traités thermiquement en autoclave à 100% HR, 120°C pendant 24h. ....	162
Figure III. 23. Evolution de la luminance $L^*$ pour les bois de chêne moderne (a) et historique (b) en fonction du type de traitement de vieillissement accéléré. ....	170

## TABLEAUX

Tableau III. 1. Densité et teneurs en eau B+C, B et C et ratios $T_1/T_2$ obtenus par RMN $^1H$ et calculés pour une moyenne de 11 échantillons conditionnés à 65% HR, 20°C à l'état initial.....	123
Tableau III. 2. Evolution des échantillons des bois modernes soumis à des cycles hydriques répétés pendant 9 mois à 20°C. Comparaison avec les échantillons témoins (sans cycles hydriques). Moyenne (SD). .....	127
Tableau III. 3. Evolution des échantillons des bois historiques soumis à des cycles hydriques répétés pendant 9 mois à 20°C. Comparaison avec les échantillons témoins (sans cycles hydriques). Moyenne (SD). .....	127
Tableau III. 4. Evolution de la masse sèche (g) des 3 échantillons de bois moderne et historique soumis à des cycles hydriques répétés pendant 9 mois en laboratoire à 20°C. ....	131
Tableau III. 5. Moyenne et écart-types des volumes et masses normalisées (par rapport au volume initial à 65% HR et 20°C) pour les bois moderne et historique. Cas des échantillons témoins. ....	133
Tableau III. 6. Moyenne des densités, des teneurs en eau B+C, B, C et des ratios $T_1/T_2$ obtenus par RMN $^1H$ pour les échantillons témoins des cycles hydriques. Ces mesures ont été faites à l'état initial (avant mise en bain-marie) à 65% HR, 20°C et à la fin de l'expérience à 65% HR, 20°C. ....	135
Tableau III. 7. Moyenne des densités, des teneurs en eau B+C, B, C et des ratios $T_1/T_2$ obtenus par RMN $^1H$ pour les échantillons soumis aux cycles hydriques répétés. Ces mesures ont été faites à l'état initial (avant mise en bain-marie) à 65% HR, 20°C et à la fin des cycles à 65% HR, 20°C. ....	136
Tableau III. 8. Déformations volumiques $\Delta V/V_2\%$ des échantillons témoins sur toute la durée des expérimentations à HR = 65% HR. La référence à 2% HR utilisée ici pour le calcul des déformations est celle issue de la mesure à 2% HR, 20°C avant le début de l'ensemble des mesures. ....	138
Tableau III. 9. Déformations volumiques $\Delta V/V_2\%$ des échantillons de bois moderne et historique à 65% HR avant et après les cycles, calculées en fonction d'une référence de volume à sec. Les valeurs sont données en moyenne sur les trois échantillons de bois moderne et historique. Selon les hypothèses proposées, l'état de référence après les cycles ( $t_2$ ) ne dépend pas significativement de la température 20°C ou 50°C.....	139
Tableau III. 10. Evolution de la masse à 65% HR pesée et de la masse sèche calculée par RMN des échantillons témoins des cycles hydriques en bain-marie.....	140
Tableau III. 11. Evolution de la masse à 65% HR et de la masse sèche calculée par RMN $^1H$ avant et après les cycles hydriques répétés en bain-marie. ....	141
Tableau III. 12. Densité et résultats des mesures RMN $^1H$ 2D pour les échantillons de bois moderne ayant subi un traitement thermique modéré à 120°C par étuvage. Mesures à 65% HR, 20°C. ....	147
Tableau III. 13. Densité et résultats des mesures RMN $^1H$ 2D pour les échantillons de bois historique ayant subi un traitement thermique modéré à 120°C en étuve à sec. Mesures à 65% HR, 20°C.....	147
Tableau III. 14. Pourcentages relatifs de perte de teneur en eau B+C, B et C des bois moderne et historique soumis à des traitements thermiques à 120°C en étuve à sec. ....	148
Tableau III. 15. Masse sèche des spécimens avant et après les traitements thermiques modérés en étuve à 120°C et perte de masse. Les écarts types sont donnés entre parenthèses pour les essais 24h. ....	151

Tableau III. 16. Teneurs en eau B+C, B, C et les ratios $T_1/T_2$ calculés à partir des mesures RMN $^1H$ 2D. Les HR mesurées dans les dessiccateurs sont indiqués pour discussion. ....	158
Tableau III. 17. Variations volumiques $\Delta V/V2\%$ des échantillons de bois de chêne moderne traités en autoclave à 120°C, 100% HR pendant 24 heures. Les valeurs sont calculées en fonction de la référence de masse sèche à 2% HR mesurée avant le THT ou après le THT_3 et pour un conditionnement à 65% HR. ....	159
Tableau III. 18. Evolution de la masse sèche calculée par relaxométrie RMN $^1H$ 2D des échantillons de bois moderne traités thermiquement dans un autoclave à 120°C, 100% HR pendant 24h. ....	159
Tableau III. 19. Masse, volume et densité moyennes des échantillons à 2% HR et à 65% HR avant et après le THT. ....	161
Tableau III. 20. Contribution des pic B et C sur l'évolution de la teneur en eau totale (B+C) pour chaque échéance de mesure RMN $^1H$ des essais de THT, 100% HR à 120°C. ....	161
Tableau III. 21. Valeurs moyennes des écarts types de « répétabilité » pour les mesures $L^*$ , $a^*$ et $b^*$ pour les bois moderne et historique (calculés avec les mesures de répétabilité sur l'ensemble des mesures réalisées sur tous les échantillons), ....	165
Tableau III. 22. Données des mesures de colorimétrie par le système CIELab. Echantillons « Témoins », 20°C, HR = 65%. ....	165
Tableau III. 23. Données des mesures de colorimétrie. Echantillons de bois moderne après 6 et 9 mois de cycles hydriques à 20°C., Le témoin est une valeur moyenne obtenue sur des matériaux n'ayant pas subi de cycles hydriques à 20°C. ....	166
Tableau III. 24. Données des mesures de colorimétrie. Echantillons de bois historique (Saint Georges) après 6 et 9 mois de cycles hydriques à 20°C. Le témoin est une valeur moyenne obtenue sur des matériaux n'ayant pas subi de cycles hydriques à 20°C. ....	166
Tableau III. 25. Mesures de densité avant et après cycles ainsi que les valeurs $L^*$ , $a^*$ et $b^*$ obtenues par la mesure de la couleur d'échantillons de bois moderne témoins 50°C et de bois soumis à des cycles hydriques à 50°C. Le témoin est une valeur moyenne obtenue sur les matériaux n'ayant pas subi de cycles hydriques à 50°C. ....	167
Tableau III. 26. Mesures de densité avant et après cycles ainsi que les valeurs $L^*$ , $a^*$ et $b^*$ obtenues par la mesure de la couleur d'échantillons de bois historique témoins 50°C et de bois soumis à des cycles hydriques à 50°C. Le témoin est une valeur moyenne obtenue sur les matériaux n'ayant pas subi de cycles hydriques à 50°C. ....	167
Tableau III. 27. Densités et paramètres $L^*$ , $a^*$ et $b^*$ avant et après 1, 3 et 7 jours de TT 120°C en étuve des échantillons de bois de chêne moderne. Les données du témoin sont des valeurs moyennes obtenues sur d'autres matériaux n'ayant pas subi de traitement TT à 120°C. ....	168
Tableau III. 28. Densités et paramètres $L^*$ , $a^*$ et $b^*$ avant et après 1, 3 et 7 jours de TT 120°C en étuve des échantillons de bois de chêne historique (Bois Saint Georges). Les données du témoin sont des valeurs moyennes obtenues sur d'autres matériaux n'ayant pas subi de traitement TT 120°C. ....	168
Tableau III. 29. Densités et paramètres $L^*$ , $a^*$ et $b^*$ avant et après THT 120°C en étuve des échantillons de bois de chêne moderne. Les données du témoin sont des valeurs moyennes obtenues sur d'autres matériaux n'ayant pas subi de traitement TT à 120°C. ....	169



# 1 Introduction

## 1.1 Objectifs

Ce chapitre présente les résultats de plusieurs méthodes de vieillissement accélérées qui sont comparées entre elles. L'outil privilégié dans ce travail pour évaluer les effets de ces méthodes sur l'eau liée et ses interactions avec les polymères du bois est la méthode de relaxométrie RMN  $^1\text{H}$ . L'avantage de cette technique est qu'elle permet de quantifier deux types d'eau liée dans le bois en lien avec les composés chimiques des parois cellulaires (jusqu'à maintenant c'est la seule technique capable de donner ce type d'information). Les teneurs en eau pour les deux eaux liées identifiées ainsi que les temps de relaxation qui leur sont associées sont analysés avant et après vieillissement accéléré. Les évolutions de ces données pourront être discutées par rapport au vieillissement chimique ou physique des composants des parois cellulaires du bois. Les résultats obtenus seront aussi étudiés avec les mesures des déformations hydriques et de colorimétrie.

L'étude présentée dans ce chapitre est menée sur un bois moderne et un bois historique ; le but étant de définir l'effet de chacune des méthodes investiguées sur ces deux types de bois. Ainsi, il s'agit de discuter de la notion d'accélération du vieillissement par des moyens artificiels, lorsque ceux-ci sont aussi opérés sur des échantillons de bois historique ayant déjà subi un vieillissement naturel. Comme discuté dans le Chapitre 2 (§2), il y a des difficultés qui peuvent apparaître dans le cas d'une comparaison entre un bois moderne et un bois historique car pour ce dernier son histoire hydrique n'est pas connue (Kránitz, 2014). Un état de référence est donc à définir pour chaque type de bois. Celui-ci correspond à l'état initial des échantillons, après les avoir tous mis dans un cycle d'adsorption et à 65% HR, 20 ( $\pm 2$ ) °C comme explicité dans le Chapitre 2. Ainsi, pour les analyses RMN  $^1\text{H}$ , ce sont les mêmes échantillons qui sont analysés avant et après les traitements thermiques. Pour les cycles hydriques en revanche, des échantillons différents de ceux soumis aux cycles sont utilisés comme témoins (à 65 RH % et à la température d'étude) afin d'attester et de témoigner de l'effet de ceux-ci.

Une première partie (§2) porte sur l'étude du vieillissement artificiel du bois par des cycles hydriques répétés à une température ambiante (20°C) et en bain marie (50°C). Une seconde partie (§3) porte sur l'étude du vieillissement par des traitements thermiques à basse température (120°C) en étuve à sec mais aussi par un traitement hygrothermique en autoclave à 120°C et à 100% HR. Pour l'ensemble de ces traitements, les analyses réalisées avec la RMN  $^1\text{H}$  seront discutées avec les mesures de déformations dans la mesure où ces données sont corrélées aux teneurs en eau. Enfin, dans une dernière partie (§4), l'effet des traitements de vieillissement effectués est discuté par rapport aux mesures de la couleur des matériaux d'étude qui est considérée comme un indicateur de vieillissement du bois.

De manière générale, l'objectif de ce chapitre est d'identifier les phénomènes physique ou chimique susceptibles de se produire pendant les différents types de traitements, afin de mieux comprendre le vieillissement accéléré du bois mais aussi d'évaluer leur performance par rapport à un vieillissement « naturel ».

## 1.2 Remarques préliminaires

### 1.2.1 Cartographies de distribution des temps de relaxation $T_1$ - $T_2$

Quelques cartographies 2D  $T_1$ - $T_2$  obtenues par les mesures en relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  sont données dans ce chapitre pour illustrations et discussions. La plupart des cartes obtenues sont données en Annexe. Ces cartes présentées pour les différents échantillons ayant été soumis aux traitements, permettent de vérifier la répétabilité des phénomènes observés, indépendamment de la variabilité du bois.

### 1.2.2 Article paru

Une partie des résultats des travaux présentés dans ce chapitre concerne une publication dans un journal international (Holzforschung). Cet article a été rédigé suite à la sélection d'une communication (poster) associée à un article de 6 pages publié durant la conférence ECWM9 (The 9th European Conference of Wood Modification), en Septembre 2018 à Arnhem, Pays-Bas.

L'article a été publié en 2020 dans l'édition spéciale « *Wood Modification* » de la revue *Holzforschung* (<https://www.degruyter.com/view/journals/hfsg/74/4/hfsg.74.issue-4.xml>). Référence de l'article publié : DOI: 10.1515/hf-2019-0052. Le « post-print » est donné en Annexe (confidentiel). Les travaux présentés dans cet article concernent les résultats des traitements thermiques (TT) à 120°C en étuve et des cycles hydriques répétés à 20°C (résultats partiels).

### 1.2.3 Courbe étalon

Pour rappel, la courbe étalon permet de corréler le signal RMN  $^1\text{H}$  et la masse d'eau pour la détermination de la quantité d'eau par RMN  $^1\text{H}$ . La pente de la courbe étalon qui est utilisée dans cet article est un peu différente de celle qui a été présentée précédemment dans le Chapitre 2 (§6). Ainsi, dans ce présent article, la pente est égale à 164,77 tandis que la nouvelle valeur à considérer est  $\alpha = 161,42$ . Cette nouvelle valeur de pente a été obtenue en prenant le 5<sup>ème</sup> point du signal FID pour s'affranchir de l'effet d'un temps mort trop court. Néanmoins les différences entre les valeurs données par la pente 164,77 et celles obtenues avec la pente 161,42 sont assez faibles et ne changent pas les conclusions de l'article puisqu'il ne s'agit que d'un ajustement de l'intensité du signal. Nous préférons tout de même, pour des soucis de comparaison, utiliser la même pente pour l'ensemble des résultats présentés dans ce travail de thèse (à savoir  $\alpha = 161,42$ ). Les données modifiées de l'article sont aussi présentées en Annexe.

## 2 Caractérisation hydrique de l'état initial des matériaux d'étude

Une caractérisation de l'eau liée dans les matériaux d'étude est présentée dans la section suivante afin d'introduire de manière détaillée les caractéristiques hydriques à l'état initial de nos matériaux. Nous avons utilisé la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  2D pour effectuer cette caractérisation.

Dans un premier temps, une analyse qualitative à partir des spectres bidimensionnels (cartographies) est réalisée et une attribution des pics pour l'eau adsorbée dans une matrice spécifique des parois cellulaires est proposée pour les bois de chêne moderne et historique étudiés. Dans un second temps, une analyse quantitative de la teneur en eau et des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  est menée pour caractériser d'avantage l'état initial de ces matériaux.

## 2.1 Cartographies 2D $T_1$ - $T_2$ : Attribution des pics B et C

Les spectres de corrélation  $T_1$ - $T_2$  2D obtenus par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  (Figure III. 1) montrent le signal des atomes d'hydrogène détectés pour les bois de chêne moderne et historique conditionnés à une humidité relative d'équilibre de 65% et à 20°C. Il est possible de noter que l'aspect général des cartographies pour ces deux types de bois est assez similaire puisqu'on retrouve les mêmes distributions de pics. Par ailleurs, une cartographie obtenue par l'analyse RMN  $^1\text{H}$  2D d'un pin douglas, conditionné aussi à une humidité relative d'équilibre de 65% et à 20°C, est présentée dans la Figure III. 2 et permet d'observer également une distribution similaire des pics.

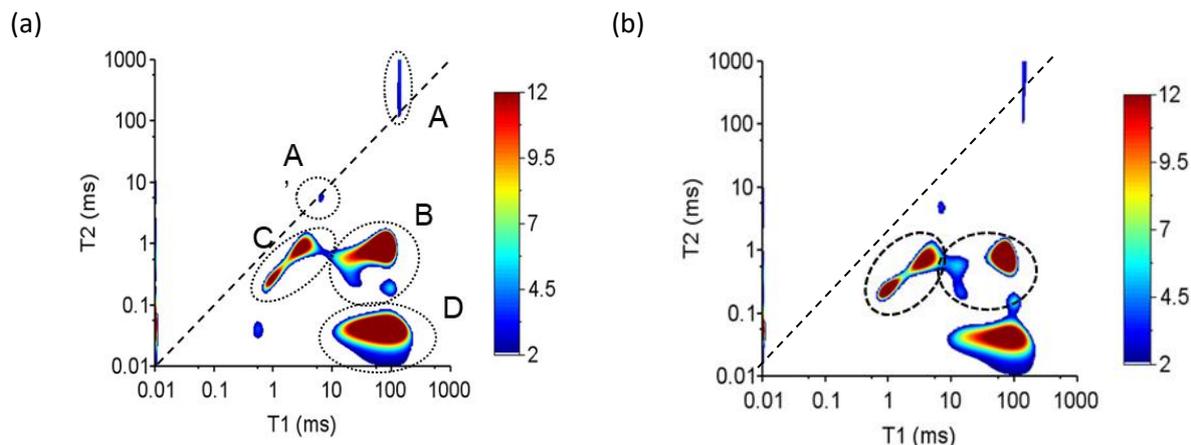


Figure III. 1. Spectres de corrélation 2D  $T_1$ - $T_2$  du bois moderne (a) et du bois historique (b) conditionnés à 65% HR et à 20°C.

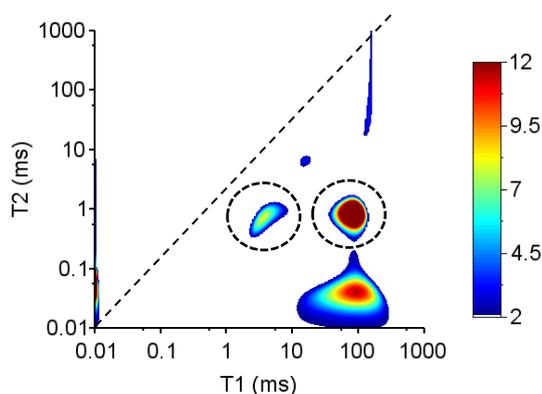


Figure III. 2. Cartographie  $T_1$ - $T_2$  d'un échantillon de pin Douglas conditionné à une HR de 65% et à 20°C.

Comme expliqué dans le Chapitre 2, dans (Bonnet, 2017) les deux composantes de l'eau liée (B et C) ont été principalement assignées dans la paroi S2, pour le pin Douglas, car c'est la couche la plus épaisse de la paroi cellulaire et celle qui permet d'expliquer les propriétés mécaniques :

- L'eau fortement liée (eau B) peut être située dans les microfibrilles (matrice cellulose-glucomannane) ;
- L'eau faiblement liée (eau C) dans la matrice lignine-xylane.

Nous proposons d'utiliser cette hypothèse pour assigner un environnement local des populations d'eau B et C dans le cas de nos matériaux d'étude. Néanmoins, les feuillus et les résineux n'ont pas

exactement la même composition. Le pourcentage et la composition des hémicelluloses diffère entre ces deux espèces. Les bois feuillus contiennent principalement du glucuronoxylane et une faible quantité de glucomannane (Chaouch *et al.*, 2010). Ainsi, dans le cas du chêne, les pics B et C pourraient être associés à un compartiment dont la matrice serait composée de xylane de type glucuronoxylane associée à la cellulose et des xylanes associées à la lignine respectivement pour B et C. Par ailleurs, (Salmén et Burgert, 2009) suggèrent à travers une théorie sur la structure des parois cellulaires du bois, qu'il pourrait y avoir un type de xylane hautement substituée étroitement associé à un type de lignine peu condensé, alors que les xylanes faiblement substituées sont associées à la cellulose et à un type condensé de lignine. La proportion de lignine dans la sous-couche S2 de la paroi cellulaire étant faible, nous supposons que la lignine se trouve essentiellement dans le compartiment C.

Par conséquent, on peut supposer les attributions suivantes pour les pics B et C dans la paroi S2 :

- le pic B correspond à de l'eau fortement liée dans un compartiment constitué d'une matrice cellulose-glucuronoxylane (xylanes faiblement substituées) ;
- le pic C correspondrait alors à de l'eau faiblement liée dans une matrice lignine-xylanes (fortement substituées).

Ces associations pourraient être d'une importance majeure en ce qui concerne l'évolution sélective de l'adsorption du bois et en fonction des traitements auxquels les matériaux sont soumis.

La comparaison qualitative des cartographies des bois de chêne et du douglas permet de remarquer néanmoins une différence. Pour des échelles d'intensité équivalentes concernant les valeurs des temps de relaxation, les pics B et C sont moins bien définis pour le bois de chêne par rapport au bois de douglas et ils semblent être constitués de « plusieurs pics ». Par ailleurs, on peut observer pour le bois de chêne que les pics B et C sont un peu moins bien dissociés (pas complètement distincts), ce qui peut rendre quelques fois la distinction des deux pics délicate lors de leur quantification. Ces observations nous permettent toutefois de proposer qu'il est possible de ne considérer que deux compartiments et donc deux localisations de l'eau liée (se référer à l'Annexe pour plus de cartographies pour voir la répétabilité des observations sur l'ensemble des analyses réalisées). Ces différences pourraient être expliquées, par rapport au bois douglas, par le fait que la structure et la composition chimique du chêne sont plus complexes (cf. Chapitre 1).

En ce qui concerne les bois moderne et historique, l'analyse qualitative des cartes montre que le problème de dissociation de pic semble plus concerner le pic B. On observe en effet qu'une partie du pic B, pour le bois historique, présente un ratio  $T_1/T_2$  légèrement moins élevé et plus rapproché du pic C, tandis que pour le bois moderne, le ratio  $T_1/T_2$  du pic B est du même ordre de grandeur.

Pour l'ensemble des analyses réalisées dans ce travail, seuls deux pics « globaux » de l'eau liée seront donc considérés, B et C tels qu'ils sont entourés dans les figures et sans prendre en compte la complexité des formes des pics (et leurs dissociations). En pratique, la teneur en eau totale sera calculée soit en prenant l'intensité totale du signal RMN des H de l'eau, soit en prenant l'intensité de B et C tel que présenté dans les figures. En ce qui concerne les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ , ils seront déterminés en prenant la position maximale d'intensité des pics. Afin d'étudier les dynamiques des molécules d'eau adsorbées et d'interpréter les résultats dans la suite de ce manuscrit, on exploitera plus spécifiquement l'évolution des ratios  $T_1/T_2$ . Pour rappel, lorsque la valeur du ratio augmente, la mobilité des atomes diminue et au contraire, lorsque la valeur du ratio diminue, la mobilité des atomes H augmente. Ces considérations seront importantes pour l'interprétation des évolutions des matériaux.

## 2.2 Teneur en eau et temps de relaxation

L'analyse quantitative des spectres bidimensionnels permet d'obtenir la teneur en eau à l'équilibre (EMC) des matériaux étudiés. Elle est déduite de la somme des pics B et C et pour une humidité relative de 65% et à 20°C. Les valeurs sont représentées dans le Tableau III. 1 en termes de teneur en eau totale (B+C) et de teneur en eau B et C séparément. Les ratios  $T_1/T_2$  sont également indiqués ainsi que la densité des matériaux.

On peut observer que les teneurs en eau totale sont très proches pour les deux bois, mais l'EMC est légèrement plus élevée pour le bois moderne en cohérence avec sa densité plus élevée. On peut également remarquer que le pic B révèle une teneur en humidité plus élevée que le pic C pour les deux bois, cela signifie que le compartiment B contient plus d'eau liée que le compartiment C. Cette observation est cohérente avec les hypothèses sur l'attribution des compartiments B et C à une composition chimique spécifique en lien avec les théories sur les parois cellulaires du bois. En effet, la teneur en eau plus élevée dans le compartiment B est en adéquation avec une zone plus hydrophile qui serait riche en sites d'adsorption accessibles et disponibles et dont le ratio  $T_1/T_2$  élevé indique une plus faible mobilité des atomes H ou une plus forte énergie d'adsorption. Celle-ci correspondrait donc bien à une matrice riche en hémicellulose et cellulose (amorphe). Le compartiment C au contraire, contient moins d'eau liée, ce qui correspond plutôt à une zone moins hydrophile et donc à une matrice composée de lignine et d'hémicelluloses.

Tableau III. 1. Densité et teneurs en eau B+C, B et C et ratios  $T_1/T_2$  obtenus par RMN  $^1H$  et calculés pour une moyenne de 11 échantillons conditionnés à 65% HR, 20°C à l'état initial.

	Bois moderne	Bois historique
Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	0,67 (0,02)	0,50 (0,02)
B+C [%]	12,24 (0,36)	11,65 (0,31)
B [%]	9,34 (0,34)	7,44 (0,39)
$T_1/T_2$ [-]	88,39 (3,46)	76,06 (7,39)
C [%]	2,90 (0,20)	4,21 (0,59)
$T_1/T_2$ [-]	3,34 (0,12)	3,83 (0,67)

A l'état initial, les mesures RMN  $^1H$  sur les échantillons montrent que la quantité d'eau dans le compartiment B est plus élevée pour le bois moderne que pour le bois historique, tandis que la teneur en eau dans le compartiment C est plus élevée chez le bois historique. L'origine de ces différences entre le bois moderne et le bois historique peut venir soit des processus de vieillissement naturel des polymères du bois au cours du temps, soit de la composition initiale des bois qui peut être différente.

Ainsi, la plus faible teneur en eau du compartiment B du bois historique pourrait être expliquée par les dégradations chimiques des hémicelluloses qui ont pu se produire au cours de son vieillissement naturel. En effet, comme mentionné dans le Chapitre 1, les hémicelluloses sont les premiers polymères à se dégrader au cours du vieillissement naturel du bois et une diminution de la cellulose amorphe est également observée dans les bois vieillis naturellement (Kránítz, 2014), conduisant ainsi à une diminution du nombre de sites d'adsorption et donc à une baisse de la teneur en humidité dans cette région (pic B) par rapport au bois moderne. Cette hypothèse pourrait donc être en faveur de l'hypothèse d'attribution de ce compartiment et en adéquation avec la dégradation des hémicelluloses

observée pour le bois historique (voir Chapitre 4). La teneur en humidité plus élevée dans le compartiment C du bois historique pourrait quant à elle indiquer une plus grande quantité de sites d'adsorption disponibles et accessibles dans cette région par rapport au bois moderne. Elle peut également indiquer une différence de composition chimique ou d'arrangement des polymères dans cette matrice.

Par ailleurs, le ratio  $T_1/T_2$  du pic C des bois moderne et historique sont proches pour les bois moderne et historique ce qui indiquerait que la mobilité des atomes H dans ce compartiment est la même pour ces deux types de bois. En revanche, le ratio  $T_1/T_2$  pour le pic B est différent entre les deux types de bois puisqu'il est plus élevé pour le bois moderne. Cela indiquerait une mobilité plus restreinte pour les atomes H du compartiment B du bois moderne par rapport au bois historique. Cependant nous ne pouvons pas tirer de conclusion claire par rapport à ces différences de mobilité car l'étude d'autres bois historiques (Chapitre 4) montre que le ratio  $T_1/T_2$  du pic B de ces bois est plus élevé que celui du bois moderne étudié.

En conclusion, cette analyse semble montrer que la majorité des différences entre le bois moderne et le bois historique se trouve au niveau de la teneur en eau dans les compartiments B et C. Cependant, il faut être prudent avec ces interprétations car il est difficile de comparer quantitativement ces deux types de bois de chêne sans connaissance de leur histoire hydrique et sans caractérisation chimique (de leur état initial notamment). Pour améliorer notre compréhension des différences relatives sur les quantités d'eau B et C entre le bois de chêne historique et moderne, une analyse chimique détaillée pourrait être utile (par exemple, la caractérisation et la quantification des polymères du bois). Cet aspect sera plus spécifiquement traité et discuté dans le Chapitre 4.

### 3 Vieillessement par des cycles hydriques répétés (20°C et 50°C)

Les traitements de vieillissement étudiés ici consistent à appliquer des cycles hydriques répétés entre des HR « basses » et des HR « hautes ». Ils sont désignés comme étant des vieillissements accélérés « naturels » car, en condition de service, le bois est soumis à des variations d'HR cycliques. Ce type de traitement est également qualifié de vieillissement « doux » (García Esteban *et al.*, 2005). Une première partie concerne des cycles répétés effectués à température (T°C) ambiante de laboratoire à 20°C et la deuxième partie concerne les cycles hydriques répétés effectués dans un bain-marie à 50°C.

Pour l'ensemble de ces analyses, les résultats RMN <sup>1</sup>H sont présentés (cartographies et MC(B+C), MC(B), MC(C) ainsi que les ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> associés aux deux eaux liées B et C). Les déformations entre un état « sec » et à 65% HR sont ensuite analysées et discutées.

#### 3.1 Cycles hydriques répétés à 20°C

Dans un premier temps, les tests de vieillissement avec des cycles hydriques entre deux HR extrêmes (2% et 97% HR) sont menés à température ambiante de laboratoire à 20°C (cf. Chapitre 2). La caractérisation de l'évolution de nos matériaux est réalisée à l'aide de la RMN <sup>1</sup>H 2D pour quatre échéances de mesure, à savoir au bout de 1, 3, 6 et 9 mois de cycles. A noter que les résultats obtenus jusqu'à 6 mois de cycles sont présentés dans (Rostom *et al.*, 2020). Les essais ayant été prolongés jusqu'à 9 mois (18 cycles de sorption) ultérieurement à cette publication, l'ensemble des résultats sur l'entièreté de la durée de l'expérience sont discutés dans les paragraphes suivants.

Afin d'étudier l'évolution des échantillons à chaque échéance, ils ont été conditionnés à 65% HR, 20°C puis analysés par RMN <sup>1</sup>H. Les dimensions ainsi que les masses des échantillons ont été également relevées pour discuter de la stabilisation hygroscopique des matériaux. En parallèle, des échantillons témoins de bois moderne et historique (trois de chaque) ont été conditionnés à 65% HR, 20°C pendant toute la période de l'expérience. L'état initial des échantillons soumis aux cycles n'ayant pas été déterminé par RMN <sup>1</sup>H, nous proposons de comparer l'état des échantillons par rapport à l'état à 1 mois. Nous pouvons également proposer une comparaison avec les échantillons témoins mais celle-ci sera essentiellement qualitative et concernera plus spécifiquement l'évolution des déformations volumiques des échantillons.

Nous présentons ici dans un premier temps les données par relaxométrie RMN <sup>1</sup>H, et dans un deuxième temps les déformations hydriques induites. Ces résultats sont ensuite discutés dans une troisième partie.

##### 3.1.1 Analyse des mesures RMN <sup>1</sup>H

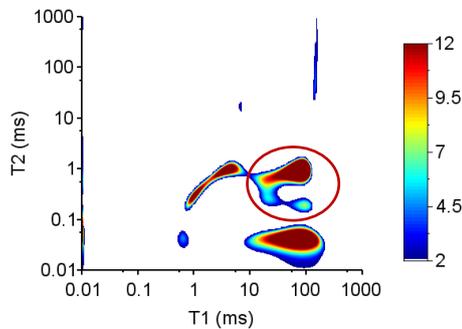
Les résultats des mesures par RMN <sup>1</sup>H sont présentés ici pour les échantillons ayant subi des cycles hydriques répétés à 20°C (cartographies, teneurs en eau et temps de relaxation).

###### 3.1.1.1 Cartographies 2D T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>

Une première observation qualitative des cartes entre 1 et 9 mois de cycles tend à montrer qu'il y a une évolution des pics B et C des bois moderne et historique (Figure III. 3 et Figure III. 4). En effet, on remarque qu'à la fin des 9 mois de cycles, les pics B et C semblent être moins intenses. Cette évolution est d'autant plus marquée pour le pic B et ceci pour les deux types de bois. On peut également comparer ces cartes avec celles des échantillons témoins (donnés en Annexe) ou avec celles de l'état initial des échantillons du paragraphe 2, qui confirme l'évolution observée. Par ailleurs, la dissociation

du pic B semble être de plus en plus prononcée au fur et à mesure des cycles pour les deux types de bois.

Après 1 mois de cycles répétés à 20°C



Après 9 mois de cycles répétés à 20°C

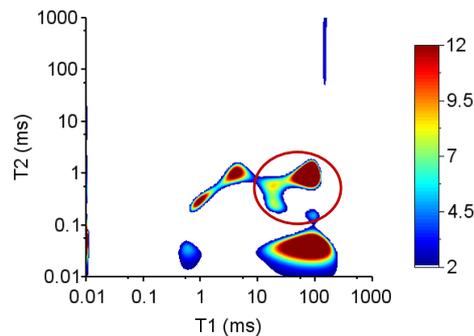
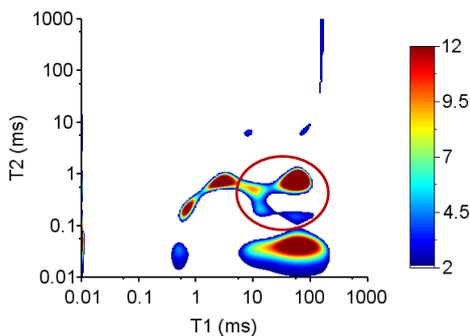


Figure III. 3. Cartographies de distribution des temps de relaxation  $T_1$ - $T_2$  d'un échantillon de bois moderne ayant subi des cycles hydriques répétés d'humidification-séchage à 20°C pendant 9 mois. Encerclé en rouge : pic B qui se dissocie entre 1 et 9 mois de cycles hydriques.

Après 1 mois de cycles répétés à 20°C



Après 9 mois de cycles répétés à 20°C

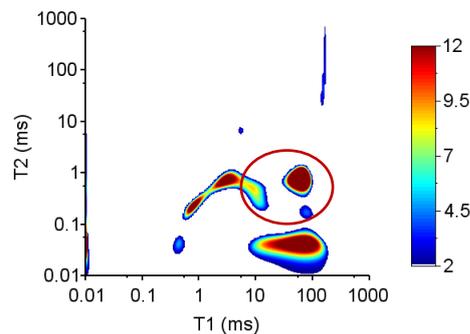


Figure III. 4. Cartographies de distribution des temps de relaxation  $T_1$ - $T_2$  d'un échantillon de bois Historique ayant subi des cycles hydriques répétés d'humidification-séchage à 20°C pendant 9 mois. Encerclé en rouge : évolution du pic B entre 1 et 9 mois de cycles hydriques.

### 3.1.1.2 Teneurs en eau et temps de relaxation

Les résultats des teneurs en eau (B+C, B et C) et des ratios  $T_1/T_2$  obtenus au cours de l'expérience sont présentés dans les Tableau III. 2 et Tableau III. 3 pour les bois moderne et historique respectivement. Les données pour les échantillons témoins sont aussi mentionnées à titre indicatif ainsi que les densités respectives.

Aucune augmentation ou diminution significative de la MC déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et par les mesures gravimétriques (résultats non présentés ici) n'est observée par rapport aux incertitudes de mesure pour les différents échantillons entre 1 et 9 mois de cycles. Ceci signifie que les cycles hydriques n'ont pas affecté, a priori de manière significative, la capacité d'adsorption des échantillons entre 1 mois et 9 mois de cycles hydriques répétés. Par ailleurs, cette évolution a été évaluée par un test de Student

apparié, dont la p-value supérieure à 0,05 (0,09 pour le bois moderne et 0,64 pour le bois historique) montre qu'il n'y a pas de différence significative entre 1 et 9 mois de cycles hydriques.

En ce qui concerne les ratios  $T_1/T_2$ , au regard des valeurs et des écarts-types (SD), la tendance n'est pas très claire entre 1 mois et 9 mois de cycles pour le bois moderne puisque le ratio augmente puis diminue en fonction des différentes échéances de mesure. On peut relever la possibilité qu'il pourrait y avoir eu une évolution au niveau des compartiments de l'eau liée et donc dans la matrice polymérique des parois cellulaires du bois au cours des cycles hydriques répétés. Néanmoins, nous supposons qu'il n'y a globalement pas d'évolution du ratio  $T_1/T_2$  des pics B et C pour les bois moderne et historique entre 1 mois et 9 mois de cycles hydriques répétés, au vu des écarts-types. Ceci signifie que la mobilité des molécules d'eau dans la paroi cellulaire n'a pas évolué à la fin de l'expérience.

Tableau III. 2. Evolution des échantillons des bois modernes soumis à des cycles hydriques répétés pendant 9 mois à 20°C. Comparaison avec les échantillons témoins (sans cycles hydriques). Moyenne (SD).

	Bois moderne				
	Témoins	1 mois	3 mois	6 mois	9 mois
Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	0,65 (0,04)	0,66 (0,02)	0,65 (0,02)	0,64 (0,02)	0,64 (0,02)
B+C [%]	12,24 (0,12)	12,60 (0,04)	12,58 (0,07)	12,60 (0,02)	12,47 (0,55)
B [%]	9,26 (0,13)	9,29 (0,19)	9,38 (0,09)	9,46 (0,12)	9,25 (0,48)
$T_1/T_2$ [-]	91,16 (0,00)	82,90 (5,43)	87,84 (5,75)	84,52 (5,75)	87,74 (3,0)
C [%]	2,98 (0,24)	3,30 (0,15)	3,21 (0,08)	3,15 (0,10)	3,21 (0,09)
$T_1/T_2$ [-]	3,37 (0,20)	3,80 (0,39)	4,17 (0,28)	3,94 (0,27)	4,17 (0,14)

Tableau III. 3. Evolution des échantillons des bois historiques soumis à des cycles hydriques répétés pendant 9 mois à 20°C. Comparaison avec les échantillons témoins (sans cycles hydriques). Moyenne (SD).

	Bois historique				
	Témoin	1 mois	3 mois	6 mois	9 mois
Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	0,49 (0,02)	0,48 (0,01)	0,47 (0,01)	0,47 (0,01)	0,47 (0,01)
B+C [%]	11,77 (0,37)	11,97 (0,24)	12,03 (0,35)	12,36 (0,36)	12,16 (0,47)
B [%]	7,54 (0,43)	7,91 (0,50)	7,97 (0,80)	8,02 (0,63)	7,85 (0,61)
$T_1/T_2$ [-]	84,61 (7,37)*	81,20 (0,00)	81,29 (4,70)	75,20 (2,49)	81,20 (0,00)
C [%]	4,23 (0,79)	4,06 (0,35)	4,06 (0,65)	4,34 (0,31)	4,28 (0,16)
$T_1/T_2$ [-]	4,24 (0,97)	4,10 (0,37)	4,19 (0,52)	4,03 (0,47)	4,09 (0,27)

### 3.1.2 Déformations hydriques

Nous présentons ici les résultats des déformations hydriques déterminées par rapport à deux états de référence à l'état « sec » (avant et après les cycles hydriques répétés à 20°C). Ces résultats sont discutés avec les évolutions des dimensions durant toute la durée des expérimentations.

#### 3.1.2.1 Effet de l'état de référence « sec » (avant ou après les cycles)

Les déformations volumiques entre l'état à 65% HR et l'état « sec » à 2% HR sont déterminées dans un premier temps en considérant l'état « sec » juste avant le conditionnement à 65% HR pour chaque échéance de cycles hydriques répétés (noté  $t_{-2}$  (2% HR) dans le Chapitre 2). Elles sont représentées dans la Figure III. 5 en fonction de la teneur en eau calculée par pesée ( $dm/m_{2\%}$ ) selon les mêmes états de référence à « sec ». Ces mesures semblent indiquer qu'il n'y a globalement pas d'évolution des déformations volumiques entre 1 mois et 9 mois de cycles et également par rapport aux échantillons témoins. Ceci est cohérent avec le fait qu'il n'y a globalement pas d'évolution des teneurs en eau des spécimens au bout de 9 mois de cycles.

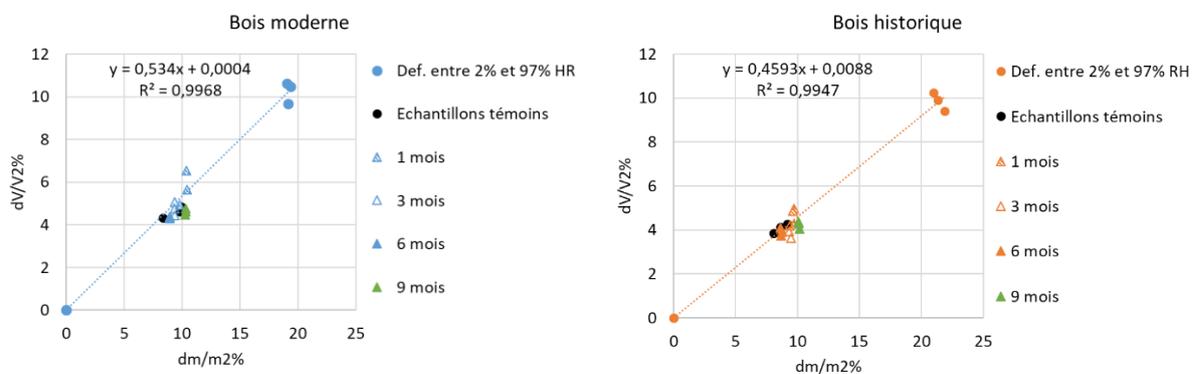


Figure III. 5. Evolution des déformations volumiques des échantillons de bois moderne et historique ayant subi des cycles hydriques répétés entre 2 et 97% HR pendant 9 mois (soit 18 cycles complets de sorption). Les déformations volumiques sont ici calculées en fonction des dimensions des échantillons à l'état sec à 2% HR juste avant conditionnement à 65% HR (état de référence noté  $t_{-2}$ (2% HR) dans le Chapitre 2) et représentées en fonction de la teneur en eau calculée par pesée ( $dm/m_{2\%}$ ).

Cependant, comme mentionné dans le Chapitre 2, pour évaluer une évolution du matériau, il est aussi intéressant de déterminer les déformations volumiques en considérant un état « sec » fixe avant les cycles hydriques répétés (noté  $t_{-1}$  (2% HR)). Ces déformations volumiques sont représentées dans la Figure III. 6 en fonction de la teneur en eau calculée par pesée ( $dm/m_{2\%}$ ) selon le même état « sec ». On observe dans ce cas une augmentation des déformations volumiques du bois moderne, de l'ordre d'un peu plus de 2% environ entre 1 mois et 9 mois de cycles et de 3 à 4% par rapport aux échantillons témoins. En revanche, les déformations volumiques du bois historique évoluent moins, de l'ordre de 1% d'augmentation entre 1 mois et 9 mois de cycles et de 2% environ par rapport aux échantillons témoins. Ce résultat montre que le bois historique serait donc moins sensible aux cycles hydriques répétés à 20°C par rapport au bois moderne.

Au regard des incertitudes sur les déformations qui ont été calculées (cf. Chapitre 2), ces augmentations sont significatives alors qu'elles ne s'accompagnent pas d'une augmentation de la teneur en eau. On peut tout de même noter une petite augmentation de la teneur en eau par rapport

aux échantillons témoins. Pour analyser ces résultats, nous proposons d'étudier les évolutions du volume de ces échantillons au cours de la durée des expérimentations.

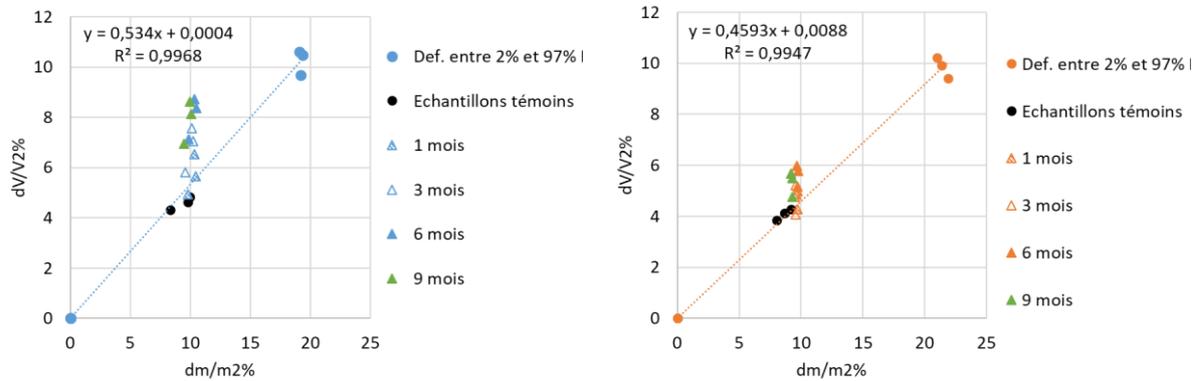


Figure III. 6. Evolution des déformations volumiques des échantillons de bois moderne et historique ayant subi des cycles hydriques répétés entre 2 et 97% HR pendant 9 mois. Les déformations volumiques sont ici calculées en fonction des dimensions des échantillons obtenus à 2% HR au tout début de l'expérience (état de référence noté  $t_{-1}(2\% \text{ HR})$  dans le Chapitre 2) et représentées en fonction de la teneur en eau calculée par pesée ( $dm/m2\%$ ).

### 3.1.2.2 Evolution du volume des matériaux au cours du temps

Les évolutions du volume des échantillons des bois moderne et historique au cours des cycles sont données dans la Figure III. 7.

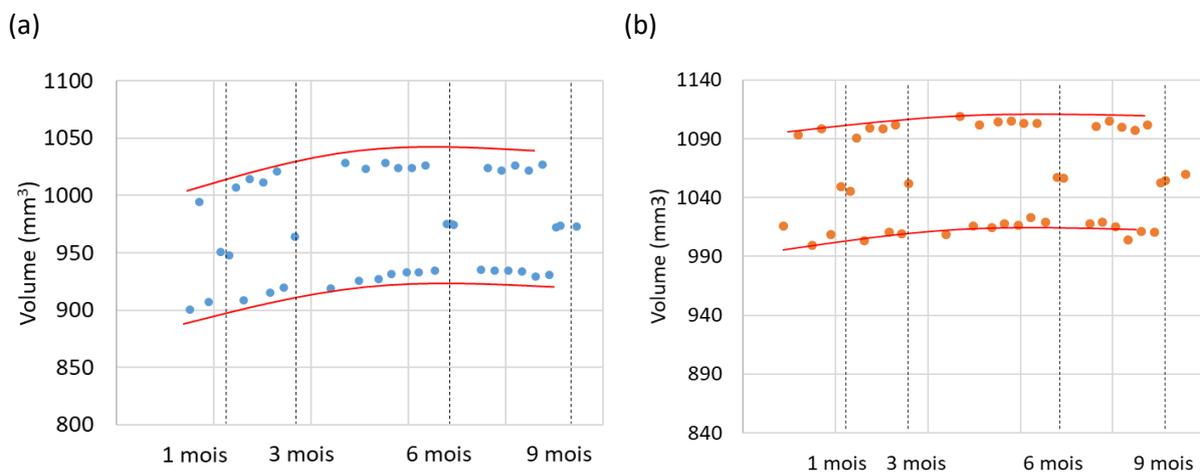


Figure III. 7. Evolution des volumes à 2%, 65% et 97% HR (de bas en haut) pour un échantillon de bois moderne (bleu) et de bois historique (orange). La tendance des évolutions en fonction du temps pour les HR 2% et 97% est indiquée par des lignes continues.

Ces résultats montrent que les volumes des échantillons depuis leur état initial (avant les cycles hydriques répétés) augmentent pour les trois HR (état « basse HR », HR=65% et état « haute HR ») de manière significative par rapport aux incertitudes de mesure qui sont de l'ordre de  $4 \text{ mm}^3$  pour les

deux types de bois (cf. Chapitre 2). Cet effet est plus important pour le bois moderne (28 mm<sup>3</sup> environ pour les volumes mesurés à l'état sec) que pour le bois historique (10 mm<sup>3</sup> environ pour les volumes mesurés à l'état sec). Concernant le volume à 65% HR, il y a une augmentation de 21 mm<sup>3</sup> pour le bois moderne et 10 mm<sup>3</sup> pour le bois historique. Ces résultats permettent ainsi d'expliquer les évolutions des déformations volumiques calculées précédemment :

-Pour des déformations volumiques calculées avec une seule référence d'état « sec » à 2% HR : le volume à 2% HR est fixé mais le volume à 65% HR augmente, donc l'écart entre l'état humide et l'état sec augmente ;

-Pour des déformations volumiques calculées avec deux états de référence à « sec » à 2% HR : l'écart entre l'état humide et l'état sec reste constant puisque les volumes à 2% HR et à 65% HR évoluent.

Par ailleurs, on peut observer, de manière plus prononcée pour le bois moderne, que les volumes des échantillons tendent à se stabiliser à partir de 6 mois de cycles.

### 3.1.3 Discussion pour les cycles hydriques répétés à 20°C

Nous discutons ici les résultats présentés ci-dessus avec les suivis de masses par pesées et avec les mesures RMN <sup>1</sup>H.

#### 3.1.3.1 Evolutions des masses

Nous présentons ici d'une part les évolutions des masses à 2%, 65% et 97% HR au cours des cycles hydriques répétés (Figure III. 8) et d'autre part les valeurs de la masse sèche des échantillons obtenue avec la RMN <sup>1</sup>H à 65% HR et ceci pour chaque échéance de mesure (Tableau III. 4).

Ces résultats montrent que la masse des échantillons à 65% HR est stable au cours des expérimentations, ce qui est en accord avec une teneur en eau à 65% HR qui n'évolue pas. Par ailleurs, la masse sèche déterminée par RMN <sup>1</sup>H n'évolue pas au cours de la durée des expérimentations et permet d'en déduire qu'il n'y a pas eu de dégradation chimique des polymères ou de départ de matière tel que des extractibles volatiles. Il n'y a donc pas de perte d'hygroscopicité qui pourrait être expliquée par une évolution de la masse sèche et qui serait corrélée avec des composés moins hydrophiles.

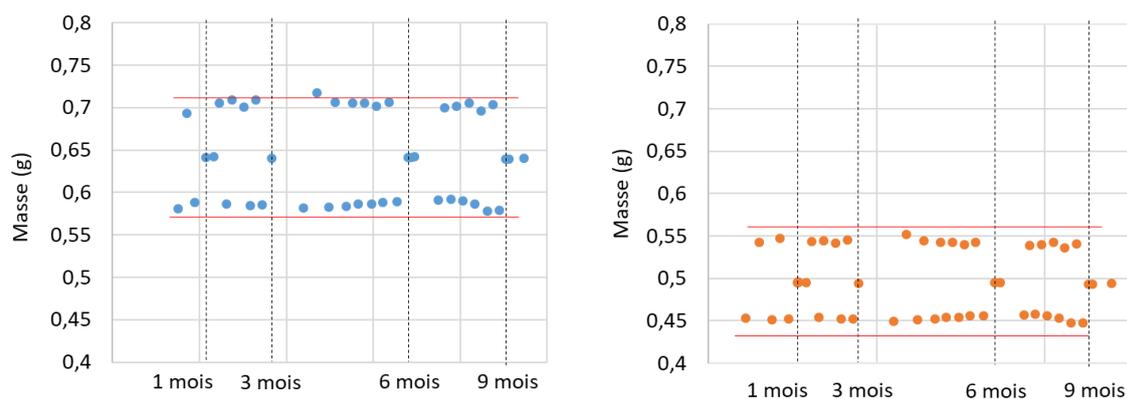


Figure III. 8. Evolution de la masse (g) à 2%, 65% et 97% HR (de bas en haut) pour un échantillon de bois moderne (bleu) et de bois historique (orange). La tendance des évolutions en fonction du temps pour les HR 2% et 97% est indiquée par des lignes continues.

Tableau III. 4. Evolution de la masse sèche (g) des 3 échantillons de bois moderne et historique soumis à des cycles hydriques répétés pendant 9 mois en laboratoire à 20°C.

	Bois moderne	Bois historique
1 mois	0,571 (0,07)	0,423 (0,02)
3 mois	0,571 (0,07)	0,423 (0,02)
6 mois	0,571 (0,07)	0,423 (0,02)
9 mois	0,571 (0,07)	0,422 (0,02)

### 3.1.3.2 Evolution des distributions $T_1$ et $T_2$

Les résultats précédents ont montré que les dimensions des échantillons soumis aux cycles évoluent au cours des cycles alors qu'aucune modification très nette de l'état de l'eau (quantité et mobilité) n'est observée au regard de la précision des mesures et de la variabilité du bois. Cependant les mesures des dimensions semblent confirmer que les bois évoluent au cours du temps.

Nous avons noté dans l'analyse qualitative des cartographies, que les pics B et C évoluaient (dissociation de pics) au cours des cycles. Celle-ci pourrait traduire une évolution du réseau polymérique par relaxation structurale qui n'entraîne pas de variation de masse (Fayolle et Verdu, 2005). En effet, le conditionnement des échantillons à une HR haute pourrait entraîner un abaissement de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères qui favorise ainsi les mouvements des chaînes macromoléculaires des polymères. Cela peut alors engendrer des changements de conformation des molécules et des réarrangements au niveau de la paroi cellulaire qui feraient augmenter le volume des échantillons sans pour autant entraîner de « perte » ou « d'obstruction » de sites d'adsorption qui pourraient induire un vieillissement hygroscopique des matériaux, et donc une diminution d'hygroscopicité. Nous avons noté précédemment que les ratios  $T_1/T_2$  pour le bois moderne présentent une évolution qui n'est pas très claire puisqu'il semble y avoir une augmentation de celui-ci lors d'une certaine échéance puis une diminution de celui-ci à une autre échéance de cycles. Ces variations de mobilité des atomes H pourraient, dans ce cas, retranscrire les évolutions de modifications physiques dans la matrice polymérique au cours des cycles hydriques répétés.

Par ailleurs, nous avons observé une légère baisse de la densité des matériaux bien que la MC ne diminue pas. Cette baisse de densité pourrait donc être expliquée par l'augmentation du volume du matériau et cette dernière pouvant être due à un réarrangement des polymères durant les cycles. Le réarrangement des polymères pourrait en effet compenser la baisse de densité observée en « régulant » l'accessibilité des sites d'adsorption, ce qui explique l'absence de diminution de la teneur en eau, et en augmentant le volume (dilatation) des échantillons. Ainsi, il se pourrait que ces réarrangements progressifs des polymères du bois au cours d'un vieillissement naturel puissent expliquer sa stabilisation hydrique dans le temps.

### 3.1.4 Conclusion

Cette étude a permis de montrer que les cycles hydriques répétés à 20°C n'ont pas eu d'effet sur la réduction de l'hygroscopicité des échantillons de bois moderne et historique étudiés puisque la teneur en eau ainsi que la masse des échantillons ne diminuent pas au cours des cycles. Ceci pourrait être expliqué par le nombre de cycles insuffisant et par une température ambiante de 20°C trop faible pour pouvoir accélérer le processus et créer un vieillissement hygroscopique ; qui aboutirait à une

diminution de l'hygroscopicité du bois. Néanmoins, ces essais permettent d'attester de la stabilité hydrique du bois historique vis-à-vis des variations d'humidité (« extrêmes »).

Par ailleurs, l'absence de perte de masse montre qu'il n'y a pas eu de dégradation des constituants du bois suite aux cycles hydriques. En revanche, il est observé que le volume des échantillons augmente au fur et à mesure des cycles et qu'il pourrait possiblement être expliqué par un vieillissement physique des polymères qui n'entraîne pas de perte de masse mais une petite baisse de densité et sans induire de vieillissement hygroscopique du matériau.

## 3.2 Cycles hydriques répétés à 50°C

En parallèle des précédents essais à 20°C, une autre expérience de cycles hydriques répétés a été menée dans un bain-marie à 50°C. Pour ce faire, trois échantillons de bois moderne et trois échantillons de bois historique ont été conditionnés alternativement, suivant le même principe des cycles hydriques répétés, entre une HR « basse » et une HR « haute » avec une durée de conditionnement d'une semaine (4 cycles). Des échantillons témoins (trois échantillons de bois moderne et de bois historique) ont également été mis dans le bain à une HR de 65% (KI), 50°C afin d'évaluer l'effet des cycles hydriques.

Nous présentons les résultats des mesures par RMN <sup>1</sup>H pour les échantillons témoins et ceux ayant subi des cycles hydriques répétés à 50°C. Les mesures des déformations hydriques sont ensuite données puis discutées avec les analyses par RMN <sup>1</sup>H. Des remarques préliminaires sur le protocole sont tout d'abord présentées pour discuter des hypothèses faites par rapport au programme expérimental.

### 3.2.1 Remarques sur le protocole expérimental

#### 3.2.1.1 Programme des essais

Le protocole de mesure est rappelé ci-dessous pour les échantillons témoins et ceux soumis aux cycles hydriques répétés.

##### Pour les échantillons témoins :

- Avant conditionnement dans le bain-marie à 50°C : Mesure des masses et dimensions pour un conditionnement à sec (~2% HR) et à 65% HR, 20°C et mesure par RMN <sup>1</sup>H à 65% HR, 20°C ;
- A la fin du conditionnement dans le bain-marie à 50°C : Echantillons reconditionnés à 65% HR, 20°C puis mesure des masses, dimensions et analyse par RMN <sup>1</sup>H.

##### Pour les échantillons soumis au cycles :

- Avant les cycles : Mesure de la masse et des dimensions à sec (~2% HR) et à 65% HR à 20°C et analyse à 65% HR, 20°C par RMN <sup>1</sup>H ;
- Pendant les cycles hydriques à 50°C : Mesures des masses et dimensions aux HR « basses » et HR « hautes » à chaque changement d'HR ;
- A la fin des cycles : Mesures des masses et des dimensions des échantillons conditionnés à 65% HR à 50°C, puis à 65% HR, 20°C en dehors du bain-marie et analyse par RMN <sup>1</sup>H.

#### 3.2.1.2 Valeurs HR réelles

Il est aussi important de préciser que les HR réellement obtenues dans les dessiccateurs placés dans le bain-marie (50°C) diffèrent de celles obtenues à l'extérieur du bain-marie (20°C). Ceci vaut essentiellement pour les HR élevées mais ce n'est pas le cas pour le dessiccateur avec du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (proche

de « 0% » HR). En revanche, l'humidité relative relevée par les thermo-hygromètres pour les HR théoriques à 65% et 96% était plutôt aux alentours de 73 ( $\pm 4$ ) et 87 ( $\pm 5$ ) % HR respectivement. Ces humidités relatives réelles pourraient apporter un certain biais sur la mesure de l'EMC, mais ils ne changent pas les conclusions sur les tendances et les évolutions observées. Par ailleurs, en ce qui concerne le conditionnement à « 65% » HR dans le bain-marie avant le conditionnement à 65% HR à l'extérieur du bain-marie, un biais peut apparaître en lien avec l'isotherme de sorption (mesure en désorption au lieu d'adsorption). Par ailleurs les ouvertures des dessiccateurs à 50°C ou 20°C peuvent perturber les HR et les retours à l'équilibre.

### 3.2.1.3 Hypothèses pour ce programme expérimental

Les remarques faites ci-dessus montrent d'une part qu'aucune mesure à l'état « sec » après la mise en conditionnement à 50°C n'a été réalisée à 20°C et d'autre part que les HR dans le bain-marie et à l'extérieur sont différentes.

Dans le Tableau III. 5, il est proposé pour les échantillons témoins d'évaluer les effets de la T°C et de l'HR sur les volumes et masses des échantillons et de les discuter. Les résultats obtenus montrent que les volumes et masses des échantillons à 50°C et à 20°C, pour l'HR théorique de 65%, sont très proches (aux erreurs de mesures près : 4 mm<sup>3</sup> pour les volumes et 0,001-0,002 g pour les masses (cf. Chapitre 2) ainsi que par rapport aux écarts-types).

Etant donné que l'effet de l'augmentation de la T°C n'est pas très important pour un conditionnement à 65% HR, on considère que l'effet devrait être encore moins important pour une HR basse. Dans ce sens, pour la suite des interprétations, on considèrera que les volumes et masses pour l'état « sec » sont les mêmes à 20°C et à 50°C. La même hypothèse sera faite pour les échantillons soumis aux cycles hydriques répétés.

Cette hypothèse a été vérifiée et validée sur un autre groupe d'échantillons de bois moderne et de bois historique. Ainsi, on peut considérer que les volumes et les masses pour l'état « sec » sont les mêmes à 20°C et à 50°C.

Tableau III. 5. Moyenne et écart-types des volumes et masses normalisées (par rapport au volume initial à 65% HR et 20°C) pour les bois moderne et historique. Cas des échantillons témoins.

	HR	Bois moderne		Bois historique	
		Volume (mm <sup>3</sup> )	Masse (g)	Volume (mm <sup>3</sup> )	Masse (g)
Avant, 20°C	3%	953 (-)	0,596 (-)	961(-)	0,453 (-)
Avant, 20°C	67%	1002 (1)	0,657 (0,038)	1000 (4)	0,495 (0,014)
50°C	73%	999 (2)	0,650 (0,037)	995 (3)	0,490 (0,015)
Après, 20°C	66%	1002 (2)	0,654 (0,040)	997 (2)	0,489 (0,015)

## 3.2.2 Résultats - Mesures avec RMN <sup>1</sup>H

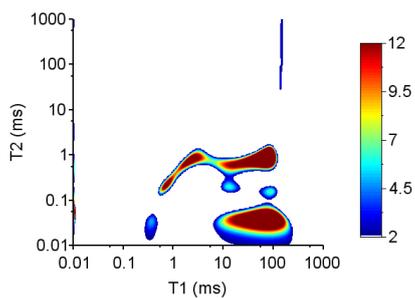
Nous présentons ici les résultats des mesures par RMN <sup>1</sup>H pour les échantillons témoins et ceux ayant subi des cycles hydriques répétés à 50°C (cartographies, teneurs en eau et temps de relaxation).

### 3.2.2.1 Cartographies avant et après les cycles

Les mesures réalisées par RMN <sup>1</sup>H ont permis de définir l'état de tous les échantillons au début et à la fin des cycles hydriques. Les Figure III. 9 et Figure III. 10 présentent les cartographies des échantillons soumis aux cycles hydriques à l'état initial (avant les cycles) et à la fin des cycles répétés. Un

phénomène intéressant peut être relevé en observant qualitativement ces cartographies puisqu'on remarque qu'à la fin de l'expérience il y a une évolution des pics B et C ; celle-ci étant plus marquée pour le pic B. Cet effet avait déjà été observé pour les cycles répétés à 20°C et semble plus important pour le bois moderne. On retrouvera dans l'Annexe l'ensemble des cartographies de distribution  $T_1$ - $T_2$  illustrant ce phénomène. En revanche, pour les échantillons témoins qui restent à 65% HR pendant la même durée que les échantillons soumis aux cycles hydriques, les cartes ne semblent pas évoluer (voir Annexe). Ces observations montrent donc, de manière qualitative, que l'application de cycles hydriques répétés à 50°C a un effet sur l'état hydrique du matériau.

Etat initial avant les cycles répétés à 50°C



A la fin des cycles répétés à 50°C

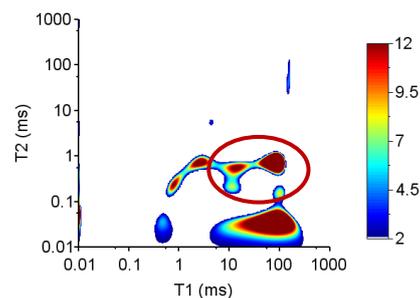
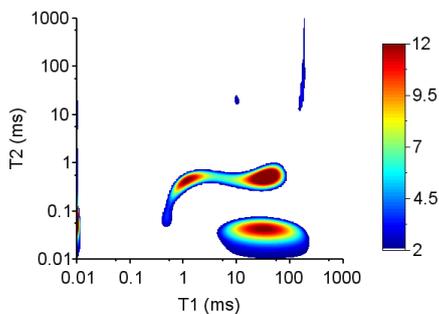


Figure III. 9. Cartographies de distribution des temps de relaxation  $T_1$ - $T_2$  d'un échantillon de bois moderne soumis à des cycles hydriques répétés à 50°C. Les cartographies sont obtenues pour des échantillons à l'équilibre 65% HR à l'extérieur du bain-marie. Encerclé en rouge : distribution du pic B qui évolue.

Etat initial avant les cycles répétés à 50°C



A la fin des cycles répétés à 50°C

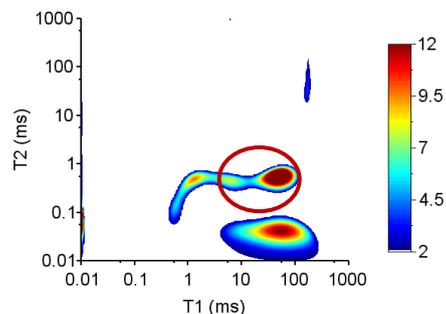


Figure III. 10. Cartographies de distribution des temps de relaxation  $T_1$ - $T_2$  d'un échantillon de bois historique soumis à des cycles hydriques répétés à 50°C. Les cartographies sont obtenues pour des échantillons à l'équilibre 65% HR à l'extérieur du bain-marie. Encerclé en rouge : distribution du pic B qui évolue.

### 3.2.2.2 Teneurs en eau et temps de relaxation

Afin de mieux caractériser les effets de cet essai sur les distributions des pics et l'évolution des matériaux, les teneurs en eau déterminées à 65% HR, 20°C ainsi que les ratios  $T_1/T_2$  sont plus précisément quantifiés ici pour les échantillons témoins et ceux soumis aux cycles hydriques répétés.

## Echantillons témoins

Les teneurs en eau B+C, B et C ainsi que les ratios  $T_1/T_2$  sont présentés dans le Tableau III. 6 pour les échantillons témoins. Les densités sont aussi mentionnées pour compléter les résultats.

Tableau III. 6. Moyenne des densités, des teneurs en eau B+C, B, C et des ratios  $T_1/T_2$  obtenus par RMN  $^1H$  pour les échantillons témoins des cycles hydriques. Ces mesures ont été faites à l'état initial (avant mise en bain-marie) à 65% HR, 20°C et à la fin de l'expérience à 65% HR, 20°C.

	Bois moderne		Bois historique	
	Avant	Après	Avant	Après
Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	0,656 (0,001)	0,653 (0,001)	0,495 (0,001)	0,491 (0,006)
B+C [%]	12,15 (0,11)	12,17 (0,19)	11,53 (0,22)	11,26 (0,53)
B [%]	9,37 (0,23)	9,63 (0,23)	7,27 (0,58)	7,68 (0,71)
$T_1/T_2$ [-]	89,55 (6,09)	94,78 (3,13)	78,24 (5,12)	93,18 (8,33)
C [%]	2,78 (0,30)	2,54 (0,10)	4,26 (0,73)	3,57 (1,20)
$T_1/T_2$ [-]	3,31 (0,29)	3,18 (0,18)	3,72 (0,98)	3,41 (0,64)

La teneur en eau totale MC(B+C) des échantillons témoins n'évolue pas (même si une très légère baisse de la teneur en eau totale est à mentionner pour le bois historique). Il semble donc que les échantillons n'ont pas subi d'évolution en terme d'hygroscopicité suite au conditionnement de 2 mois à une même humidité relative dans un bain-marie à 50°C. En revanche, il semble que la teneur en eau dans les compartiments B et C change légèrement puisque MC(B) augmente et MC(C) diminue. Cet effet est un peu plus visible pour le bois historique que pour le bois moderne.

Le ratio  $T_1/T_2$  du pic B semble augmenter légèrement, tandis que le ratio du pic C semble diminuer légèrement pour les deux types de bois. Nous considérerons que les ratios des pics B et C évoluent très peu pour le bois moderne au regard des écarts types. En revanche, pour le bois historique, l'augmentation du ratio  $T_1/T_2$  du pic B est plus importante et significative, ce qui suggère qu'il y a eu une diminution de la mobilité des atomes H et donc des molécules d'eau adsorbées. La mise en bain-marie semble ainsi avoir eu un effet plus important sur le bois historique que sur le bois moderne.

Les évolutions des échantillons témoins ne seront pas étudiées de manière approfondie dans ce manuscrit puisqu'ils sont principalement utilisés pour témoigner des évolutions des échantillons soumis aux cycles hydriques. Il est néanmoins supposé qu'ils évoluent dans le temps (principalement le bois historique) et que leur évolution est lente.

## Echantillons soumis aux cycles de vieillissement

Les teneurs en eau B+C, B et C ainsi que les ratios  $T_1/T_2$  sont présentés dans le Tableau III. 7 pour les échantillons soumis à des cycles hydriques répétés à 50°C. Les densités sont aussi mentionnées pour compléter les résultats.

Tableau III. 7. Moyenne des densités, des teneurs en eau B+C, B, C et des ratios  $T_1/T_2$  obtenus par RMN  $^1H$  pour les échantillons soumis aux cycles hydriques répétés. Ces mesures ont été faites à l'état initial (avant mise en bain-marie) à 65% HR, 20°C et à la fin des cycles à 65% HR, 20°C.

	Bois moderne		Bois historique	
	Avant	Après	Avant	Après
Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	0,670 (0,011)	0,655 (0,012)	0,502 (0,013)	0,495 (0,014)
B+C [%]	12,24 (0,26)	10,92 (0,18)	11,53 (0,09)	10,13 (0,21)
B [%]	9,41 (0,16)	8,61 (0,11)	6,47 (0,33)	5,93 (0,07)
$T_1/T_2$ [-]	91,16 (0,00)	117,18 (3,95)	76,63 (0,00)	110,59 (3,72)
C [%]	2,83 (0,30)	2,31 (0,09)	5,06 (0,42)	4,20 (0,14)
$T_1/T_2$ [-]	3,12 (0,10)	3,64 (0,12)	3,87 (0,35)	4,16 (0,14)

La teneur en eau des compartiments B et C diminue suite aux cycles hydriques répétés à 50°C pour les deux types de bois, ce qui est cohérent avec la diminution de la MC(B+C) des spécimens. Par ailleurs, on peut observer une augmentation significative des ratios  $T_1/T_2$  des pics B et C pour les bois moderne et historique. Cela implique donc qu'il y a une diminution de la mobilité des molécules d'eau adsorbées aux polymères de la paroi cellulaire pour ces deux types de bois. Afin de mieux comprendre ces comportements, nous analyserons les mesures des déformations hydriques induites effectuées sur ces échantillons.

### Comparaison entre échantillons témoins et échantillons soumis aux cycles

On peut voir sur la Figure III. 11 une représentation sous forme d'histogramme des évolutions des teneurs en eau B+C, B et C des différents échantillons de ces essais. En comparant les échantillons témoins et les échantillons soumis aux cycles de vieillissement on peut voir que la teneur en eau totale MC(B+C) des échantillons témoins n'évolue que très peu par rapport à celle des échantillons ayant subi les cycles. Ainsi, une diminution significative de la teneur en eau du bois est observée à la fin des cycles par rapport aux échantillons témoins. Ceci montre bien que les matériaux soumis aux cycles deviennent moins hygroscopiques à cause de l'application des cycles, et non pas seulement à cause de l'augmentation de la température.

Contrairement aux cycles hydriques à 20°C, les cycles effectués à 50°C semblent donc accélérer le phénomène de vieillissement hygroscopique puisqu'il y a un effet significatif sur la diminution de la réponse hygroscopique du bois. Ceci est valable tant pour le bois moderne que pour le bois historique, ce qui amène à supposer que le bois historique continue donc de vieillir. Nous verrons plus en détail dans la partie suivante les comportements du bois en terme d'évolution des déformations volumiques.

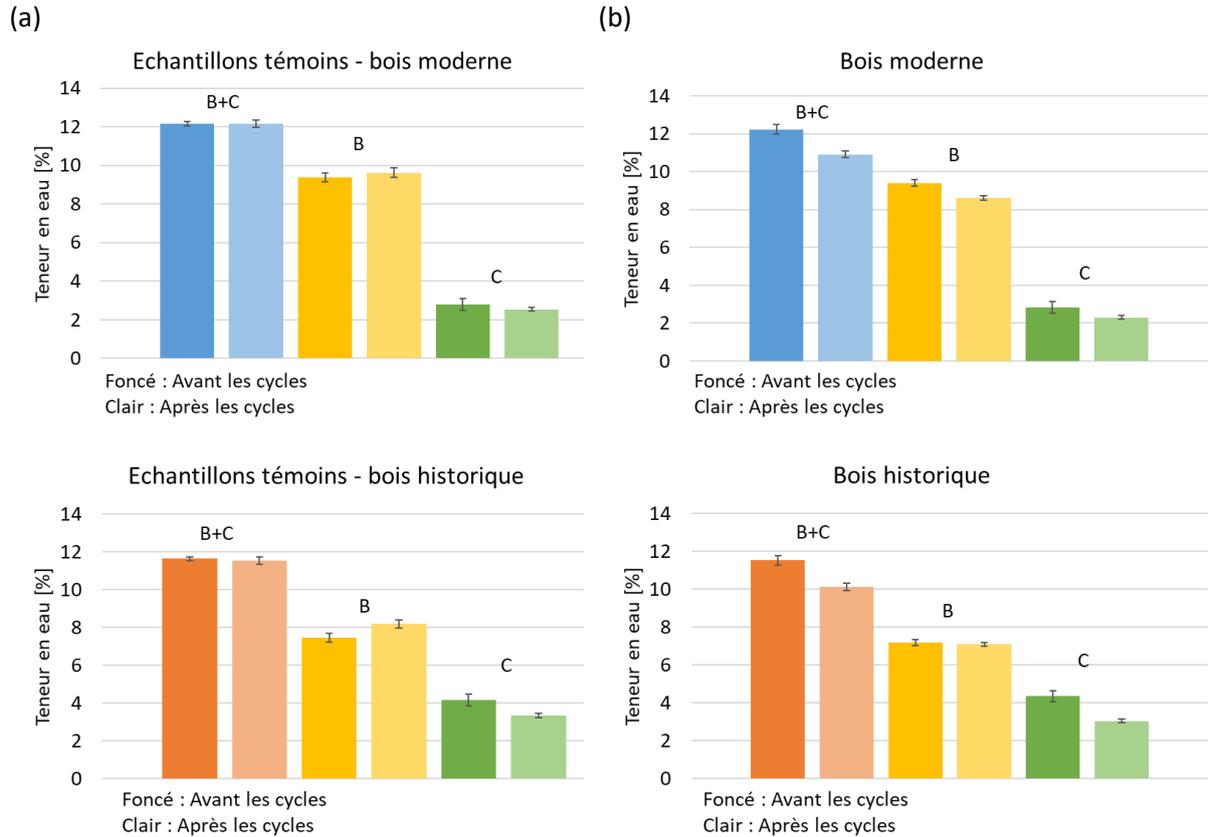


Figure III. 11. Représentation des évolutions de la teneur en eau totale (MC(B+C)) et celle des pics B (en jaune) et C (en vert) mesurés par la RMN  $^1\text{H}$  pour les échantillons témoins (a) et les échantillons ayant subi les cycles hydriques répétés (b).

### Evolution de la densité

La densité des bois moderne et historique reste sensiblement constante à la fin de l'expérience pour les échantillons témoins, tandis qu'elle diminue pour les échantillons soumis aux cycles hydriques répétés. En effet, on observe une diminution de 2,2% pour le bois moderne et une diminution de 1,9% pour le bois historique.

#### 3.2.3 Déformations hydriques

Nous présentons ici les résultats des déformations hydriques entre l'état « sec » à 2% HR et l'état humide à 65% HR. L'état « sec » est précisé (avant ou après le placement des échantillons dans le bain-marie). Ces résultats sont ensuite discutés avec les évolutions des dimensions durant toute la durée des expérimentations.

##### 3.2.3.1 Echantillons témoins

Le Tableau III. 8 présente les déformations volumiques qui sont calculées à partir des dimensions à l'état « sec » à 2% HR au tout début des expériences ( $t_{-1}$  (2% HR, 20°C)) ; en lien avec l'hypothèse formulée précédemment puisqu'on considère que le volume des échantillons à 20°C et à 50°C est équivalent et qu'il n'y a donc pas d'évolution de l'état de référence « sec » au cours de la durée des expérimentations. Ainsi, pour les échantillons témoins, les déformations volumiques calculées sont indépendantes du choix de la référence (avant ou après le placement dans le bain-marie à 50°C).

Les déformations volumiques sont donc présentées pour trois étapes : avant la mise en bain-marie (à 20°C), pendant l'expérience en bain-marie (à 50°C) et à la fin de l'expérience hors du bain-marie (à 20°C). Les valeurs présentées sont une moyenne de plusieurs mesures de déformations volumiques réalisées durant toute la période de conditionnement, à chaque température, et en moyenne sur les trois échantillons de bois moderne et de bois historique respectivement.

Tableau III. 8. Déformations volumiques  $\Delta V/V_2\%$  des échantillons témoins sur toute la durée des expérimentations à HR = 65% HR. La référence à 2% HR utilisée ici pour le calcul des déformations est celle issue de la mesure à 2% HR, 20°C avant le début de l'ensemble des mesures.

	Bois moderne			Bois historique		
	Avant	Pendant	Après	Avant	Pendant	Après
	20°C	50°C	20°C	20°C	50°C	20°C
$\Delta V/V_2\%$ [%], référence t_1 (2% HR, 20°C)	5,11 (0,14)	4,85 (0,51)	5,19 (0,09)	4,11 (0,21)	3,55 (0,15)	3,67 (0,07)

On peut observer que les déformations volumiques des échantillons témoins de bois moderne n'évoluent pas de manière significative. En revanche, pour les échantillons témoins de bois historique, on observe une diminution des déformations volumiques à la fin de l'expérience ; ce qui est cohérent avec la très légère baisse de la teneur en eau qui a été notée précédemment.

A noter aussi que les déformations déterminées à 50°C sont plus faibles que celles obtenues à 20°C. Ceci est en accord avec les effets de la température sur les teneurs en haut et a été confirmé par les MC calculées par pesées à ces deux températures (données non présentés ici).

### 3.2.3.2 Echantillons soumis aux cycles de vieillissement

#### Effet sur les déformations

Le Tableau III. 9 présente les déformations volumiques à 65% HR, 20°C des échantillons de bois moderne et historique soumis aux cycles hydriques répétés. Elles sont calculées en fonction de deux références des dimensions à l'état « sec », à savoir celle à 20°C avant les cycles (t\_1 (2% HR, 20°C)) et celle à la fin des cycles dans le bain-marie à 50°C (t\_2 (« P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », 50°C)).

Tableau III. 9. Déformations volumiques  $\Delta V/V2\%$  des échantillons de bois moderne et historique à 65% HR avant et après les cycles, calculées en fonction d'une référence de volume à sec. Les valeurs sont données en moyenne sur les trois échantillons de bois moderne et historique. Selon les hypothèses proposées, l'état de référence après les cycles ( $t_2$ ) ne dépend pas significativement de la température 20°C ou 50°C.

	Bois moderne		Bois historique	
	Avant	Après	Avant	Après
$\Delta V/V2\%$ (65% HR, 20°C), référence à l'état sec avant les cycles $t_1$ (2% HR, 20°C)	5,22 (0,17)	6,44 (0,45)	4,52 (0,19)	4,41 (0,17)
$\Delta V/V2\%$ (65% HR, 20°C), référence à l'état sec après les cycles $t_2$ (« P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> », 50°C)	/	4,28 (0,09)	/	3,90 (0,15)

On peut observer que lorsque la référence de volume à sec est  $t_2$  (« P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », 50°C), il y a une diminution des déformations volumiques. Il semblerait ainsi que les bois moderne et historique se déforment moins ; ce qui est cohérent avec la baisse de la teneur en eau B+C. En revanche, lorsque la référence de volume à sec est  $t_1$  (2% HR, 20°C), les déformations volumiques tendent à augmenter pour le bois moderne, tandis qu'elles sont stables pour le bois historique au regard des écarts types. Pour rappel et en fonction des hypothèses faites dans ce travail (cf. § 3.2.1.3), le volume des échantillons après les cycles dans l'état « sec » à 20°C est supposé être le même que celui qui a été mesuré à 50°C après les cycles. Ainsi, nous nous intéresserons essentiellement à la première ligne de ce tableau.

Ces tendances sont similaires à celles observées pour les échantillons soumis aux cycles hydriques répétés à 20°C pendant 9 mois. On se propose donc de voir comment évolue le volume des échantillons des bois moderne et historique au cours des cycles hydriques répétés dans le bain-marie.

### Evolution du volume des matériaux au cours du temps

L'évolution du volume des échantillons de bois moderne et historique au cours des cycles hydriques répétés dans le bain-marie (à 50°C) est représentée dans la Figure III. 12 pour l'HR basse (0% HR avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et l'HR haute (90% HR) de conditionnement.

On peut observer, de manière analogue aux cycles effectués à 20°C, que le volume des échantillons augmente au cours des cycles à 50°C et que cette augmentation est plus prononcée pour le bois moderne que pour le bois historique. Le volume à « sec » de l'échantillon de bois moderne passe de 941 à 951 mm<sup>3</sup>, ce qui fait une augmentation de 10 mm<sup>3</sup> qui est significative par rapport aux incertitudes de mesures sur les volumes (4 mm<sup>3</sup>). Pour le bois historique le volume à « sec » passe de 788 à 792 mm<sup>3</sup>, ce qui fait une augmentation de 4 mm<sup>3</sup> qui est de l'ordre de l'erreur de mesure ; on peut donc considérer que l'effet sur le bois historique est moins important que sur le bois moderne.

De plus, le volume des échantillons de bois moderne à 65% HR, 20°C (résultats non présentés ici) augmente également à la fin des cycles hydriques de 10 mm<sup>3</sup> contrairement au bois historique pour lequel l'évolution est de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure. Ces tendances sont similaires à celles des cycles hydriques à 20°C. Concernant le volume à haute HR, l'évolution n'est pas significative ni pour le bois moderne, ni pour le bois historique, ce qui signifie que c'est l'état du matériau à faible humidité qui est le plus affecté.

L'augmentation du volume au cours des cycles hydriques explique donc les résultats des déformations en fonction de la référence de l'état « sec » qui est prise (avant ou après les cycles).

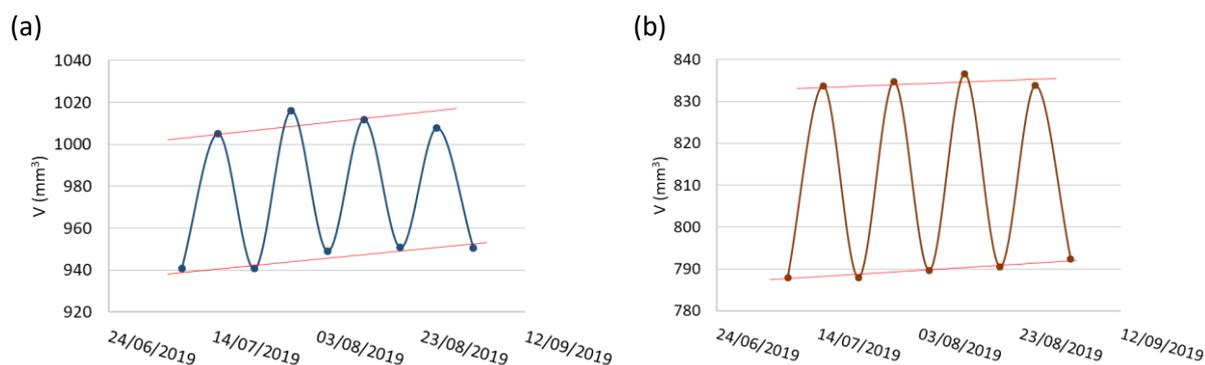


Figure III. 12. Evolution du volume à HR basse (0% HR avec  $P_2O_5$ ) et haute (90% HR) des échantillons pendant les cycles hydriques répétés dans le bain-marie à 50°C. (a) bois moderne et (b) bois historique.

### 3.2.4 Discussion pour les cycles hydriques répétés à 50°C

Nous discutons ici les résultats présentés ci-dessus d'une part avec les suivis de masses et l'évolution de la densité et d'autre part avec les évolutions des ratios  $T_1/T_2$ .

#### 3.2.4.1 Evolutions des masses et de la densité

Nous présentons ici d'une part les évolutions de la masse à 65% HR et d'autre part l'évolution de la masse sèche des échantillons obtenue avec la mesure RMN  $^1H$  à 65% HR. Ceci est présenté pour chaque échéance de mesure.

#### Echantillons témoins

Le Tableau III. 10 présente l'évolution des masses pour les échantillons témoins de bois moderne et historique. Ces résultats montrent que la masse des échantillons témoins à 65% HR évolue de manière négligeable pour le bois moderne et de manière un peu plus significative pour le bois historique ; ce qui serait cohérent avec la petite perte de MC qui a été observée. Concernant la masse sèche calculée par RMN  $^1H$ , la perte de masse observée est de l'ordre de grandeur des incertitudes de mesure ; ce qui ne permet pas de dire qu'il y a une réelle perte de masse des échantillons témoins.

Tableau III. 10. Evolution de la masse à 65% HR pesée et de la masse sèche calculée par RMN des échantillons témoins des cycles hydriques en bain-marie.

		Avant à 20°C	Pendant à 50°C	Après à 20°C	Perte de masse (%)
Bois moderne	Masse pesée 65% HR [g]	0,687 (0,000)	0,679 (0,001)	0,684 (0,000)	0,4
	Masse sèche RMN [g]	0,612 (0,057)	/	0,610 (0,056)	0,3
Bois historique	Masse pesée 65% HR [g]	0,426 (0,001)	0,421 (0,001)	0,416 (0,010)	2,4
	Masse sèche RMN [g]	0,386 (0,053)	/	0,384 (0,052)	0,3

### Echantillons soumis aux cycles hydriques répétés

La masse des échantillons soumis aux cycles est présentée dans le Tableau III. 11 et permet de constater que la masse à 65% HR diminue avec les cycles hydriques, ce qui traduit une perte d'hygroscopicité des matériaux. La perte de masse sèche n'est quant à elle pas assez significative au regard des incertitudes de mesure, ce qui ne permet pas de dire qu'il y a eu une dégradation des polymères du bois suite aux cycles hydriques répétés. On pourrait néanmoins penser à une légère perte d'extractibles volatiles.

Nous avons observé précédemment une diminution de la densité des échantillons soumis aux cycles hydriques répétés à 50°C. Celle-ci pourrait traduire un phénomène de vieillissement puisqu'il est connu que la densité du bois diminue avec le vieillissement naturel (Kránitz, 2014). Ainsi, la perte d'hygroscopicité peut-être également reliée à une diminution de la densité des spécimens à la suite de ce vieillissement accéléré par cycles hydriques répétés en bain-marie.

Tableau III. 11. Evolution de la masse à 65% HR et de la masse sèche calculée par RMN <sup>1</sup>H avant et après les cycles hydriques répétés en bain-marie.

		Avant à 20°C	Après à 20°C	Perte de masse (%)
Bois moderne	Masse pesée 65% HR [g]	0,664 (0,011)	0,653 (0,011)	1,7
	Masse sèche RMN [g]	0,591 (0,011)	0,589 (0,011)	0,4
Bois historique	Masse pesée 65% HR [g]	0,468 (0,042)	0,460 (0,048)	1,7
	Masse sèche RMN [g]	0,420 (0,044)	0,419 (0,043)	0,4

#### 3.2.4.2 Evolution des temps de relaxation

##### Echantillons témoins

Les ratios  $T_1/T_2$  des pics B et C des échantillons témoins de bois moderne ne montrent pas d'évolution claire et marquée. Pour le bois historique, en revanche, il semblerait qu'il y ait une évolution plus marquée pour le ratio du pic B qui augmente à la fin de l'expérience ; indiquant ainsi une diminution de la mobilité des molécules d'eau. Pour le bois historique, cette diminution de la mobilité des molécules d'eau pourrait être due à un changement physique au niveau des polymères.

### Echantillons soumis aux cycles hydriques répétés

Nous avons vu que les ratios  $T_1/T_2$  des pics B et C augmentent considérablement à la fin de l'expérience pour les bois moderne et historique soumis aux cycles. Cela indique une diminution de la mobilité des molécules d'eau dans les deux compartiments de l'eau liée. La diminution de la mobilité des molécules d'eau suggère qu'il y a des interactions plus fortes entre l'eau adsorbée et le bois, et/ou qu'il y a un espace plus restreint entre les polymères qui confine les molécules d'eau (Rostom *et al.*, 2020). Afin de comprendre ces évolutions, un schéma est proposé pour illustrer les hypothèses qui vont être formulées (Figure III. 13).

Le conditionnement des échantillons à une haute HR (à 50°C) favorise les réarrangements des chaînes macromoléculaires suite à l'abaissement de la  $T_g$  des polymères, puisqu'il y a une augmentation des dynamiques de mouvement des molécules. Ces mouvements de chaînes pourraient favoriser des

réarrangements et notamment une ouverture de certains bouts de chaînes qui étaient liés entre eux et qui révèlent ainsi de nouveaux sites d'adsorption accessibles et disponibles. Cette ouverture des chaînes macromoléculaire va permettre l'adsorption des molécules d'eau avec une distribution différente, et nous supposons qu'elle est distribuée plutôt en « monocouche » ou plus précisément, qu'il y a une plus grande proportion de molécules d'eau adsorbées directement sur les sites d'adsorption. Cela est d'ailleurs montré par la RMN  $^1\text{H}$  puisque le ratio  $T_1/T_2$  augmente et indique une augmentation des forces d'interaction entre l'eau liée et la matrice polymérique. De plus, nous observons une augmentation du volume des échantillons (dilatation). Il est donc supposé que l'adsorption de l'eau en monocouches influe de manière plus importante sur les variations de volume des échantillons ; ce qui est par ailleurs cohérent avec l'augmentation des déformations volumiques observées (avec référence t\_1 (2% HR)).

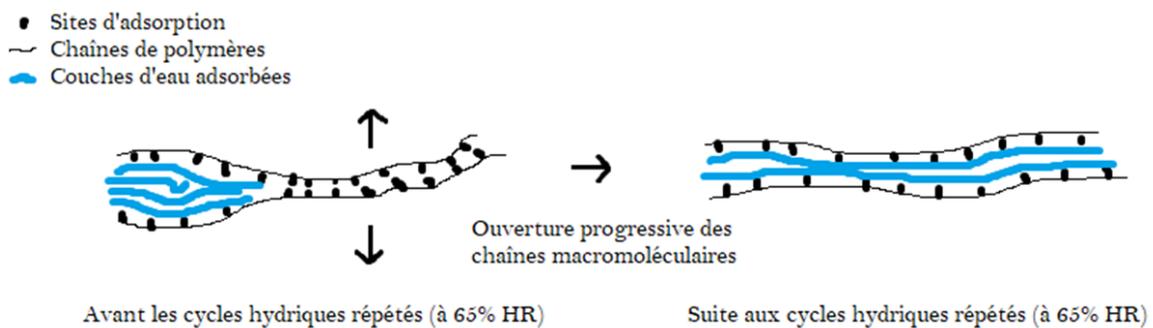


Figure III. 13. Schéma illustratif des hypothèses sur l'ouverture des chaînes macromoléculaires suite à l'action de cycles hydriques répétés (à 50°C).

De plus, nous observons une diminution de la teneur en eau des spécimens soumis aux cycles. Celle-ci pourrait s'expliquer par la saturation des sites d'adsorption accessibles qui ne permet plus l'adsorption de nouvelles couches d'eau. On pourrait penser que cela est dû aux fortes énergies de liaison qui sont engagées entre l'eau liée et les polymères et qui pourraient « figer » la structure ou rendre l'adsorption de nouvelles molécules d'eau impossible lorsque les échantillons sont conditionnés à 65% HR. Il pourrait être intéressant d'étayer ces hypothèses en étudiant de manière plus approfondie les interactions entre l'eau liée et la matrice (énergies de liaison) et de s'appuyer par exemple sur les théories de sorption d'eau (DENT, cf. Chapitre 1).

Pour résumé, comme expliqué pour les cycles hydriques à 20°C, il pourrait y avoir des réarrangements de chaînes polymériques à cause de l'action de l'HR haute et on pourrait penser que l'action couplée de la température du bain-marie intensifie ces mouvements de chaîne macromoléculaire en accélérant le phénomène par rapport aux cycles à 20°C. Dans le cas des essais à 50°C ces mouvements de chaînes macromoléculaires favoriseraient la saturation des sites d'adsorption qui sont rendus disponibles par ouverture des chaînes, ce qui expliquerait l'augmentation du volume des échantillons et la baisse de densité. La perte d'hygroscopicité observée est cohérente avec les hypothèses formulées dans la littérature (Fayolle et Verdu, 2005 ; García Esteban *et al.*, 2005). Certaines références (García Esteban *et al.*, 2005) ont tenté d'expliquer cette baisse d'hygroscopicité par une diminution de la polarité des sites d'adsorption dû à un rapprochement avec d'autres groupements des molécules constitutives des polymères. Dans notre cas, on observe une dilatation du matériau qui ne permet pas de supposer un rapprochement très élevé entre les polymères, mais nous pouvons expliquer ce vieillissement hygroscopique par une saturation des sites d'adsorption rendus disponibles sur certaines portions des chaînes polymériques.

### 3.2.5 Conclusions

Lors des cycles de vieillissement en bain-marie à 50°C, on observe une diminution de la teneur en eau des bois de chêne moderne et historique. Cette diminution de l'hygroscopicité n'étant pas observée pour les échantillons témoins, c'est donc bien l'action des cycles hydriques répétés qui engendre de tels changements.

Les ratios  $T_1/T_2$  calculés pour les échantillons soumis aux cycles augmentent pour les bois moderne et historique. Cela témoigne d'une diminution de la mobilité des molécules d'eau adsorbées et peut être reliée à des réarrangements entre les chaînes macromoléculaires des polymères suite aux multiples conditionnements à haute et basse HR en présence d'une température modérée. Ainsi, il semble qu'un vieillissement physique des polymères s'est produit à la suite de ce vieillissement accéléré et que celui-ci pourrait être l'un des mécanismes à l'origine de la perte d'hygroscopicité à long terme.

L'évolution des déformations volumiques diffère en fonction de la référence de l'état sec utilisée. Lorsque la référence est celle avant la mise en bain-marie, on observe une augmentation des déformations volumiques pour le bois moderne, tandis qu'elles restent sensiblement les mêmes pour le bois historique (légère diminution). En revanche, en utilisant deux références de l'état « sec » à deux échéances différentes (avant et après les cycles) on observe une diminution des déformations volumiques pour les deux types de bois qui est cohérente avec la diminution de la teneur en eau mesurée. Une amélioration de ce protocole peut être proposée en reconditionnant les échantillons dans une HR sèche en dehors du bain-marie avant de les reconditionner à 65% HR, 20°C. Cela permettra d'enlever le doute sur l'état sec des échantillons et de pouvoir effectuer des comparaisons avec les autres études sur les cycles hydriques à 20°C.

Enfin, l'effet des cycles hydriques répétés à 50°C est plus important pour le bois historique que pour le bois moderne.

## 3.3 Conclusion sur les cycles hydriques répétés

Les expériences menées ont permis d'observer que ces deux méthodes de cycles hydriques répétés ont des performances différentes puisque les cycles effectués à 20°C ne semblent pas avoir induit de vieillissement hygroscopique au bout de 9 mois de cycles. Ainsi, nous supposons que la durée des cycles est insuffisante pour pouvoir observer un effet. Les cycles effectués en bain-marie à 50°C en revanche, accélèrent le phénomène de vieillissement en diminuant de manière significative l'hygroscopicité du bois grâce à l'action combinée de la température et des cycles entre des HR « extrêmes ».

La détermination de l'évolution des déformations volumiques est très dépendante de la référence de l'état « sec » qui est utilisée. On a pu voir qu'en utilisant deux états de référence à « sec » à deux échéances différentes, les déformations volumiques semblent être stables pour les cycles hydriques à 20°C et diminuent pour les cycles à 50°C. Cependant, lorsque la référence de l'état « sec » utilisée est celle de l'état initial des échantillons (avant les essais de vieillissement), les déformations augmentent pour le bois moderne, tandis qu'elles semblent moins varier pour le bois historique. Cela témoigne d'une meilleure stabilité dimensionnelle pour le bois historique.

Les augmentations de volume entre l'état initial et l'état final (après la fin des cycles hydriques) ne sont pas mentionnées dans la littérature pour ce type d'essais. Ce résultat permet de se poser la question de l'état de référence à considérer pour la détermination des déformations, mais aussi pour statuer sur les effets de ces traitements par rapport au vieillissement ou aux évolutions des matériaux. Ainsi

pour les cycles hydriques à 20°C et en prenant les références à « sec » juste après les cycles, on aurait pu conclure que les cycles n'ont pas eu d'effet sur le matériau, ce qui n'est pas le cas. Par ailleurs, l'augmentation du volume des échantillons semble être plus prononcée pour les cycles à 20°C que les cycles à 50°C ; ce qui pourrait témoigner d'un effet de dilatation plus important à basse température. Cela pourrait peut-être être dû à une HR haute qui est plus élevée à 20°C qu'à 50°C.

Les mesures par RMN  $^1\text{H}$  nous permettent d'avoir des mesures de teneur en eau plus précises que par les pesées, comme cela été expliqué dans le Chapitre 2. Par ailleurs cette technique a permis, au travers de la détermination de la masse sèche de montrer que les cycles hydriques n'affectaient pas la composition chimique du bois (perte de masse : dégradation ou départ d'extractibles). Enfin, les effets des cycles hydriques sur la perte d'hygroscopicité peuvent aussi être évalués grâce aux ratios  $T_1/T_2$ . Ceux-ci ont permis de mettre en évidence des variations de la mobilité des molécules d'eau au cours des différentes échéances de mesure pour les échantillons soumis aux cycles à 20°C. Pour les échantillons soumis aux cycles à 50°C, les ratios  $T_1/T_2$  indiquent une diminution de la mobilité de ceux-ci. Ces évolutions témoignent d'un vieillissement physique des polymères qui est différent suivant la température utilisée pour mener ces essais.

## 4 Vieillessement par des traitements thermiques à basse température (120°C)

Les traitements thermiques à haute température entraînent des instabilités au niveau des propriétés mécaniques du bois traité (fragilisation) comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1. Il est donc préférable de pratiquer des traitements à basse température. Les vieillissements appliqués sur les bois de chêne moderne et historique sont désignés ici comme étant des vieillissements accélérés artificiels, dans le sens où nous avons recours à des méthodes de traitement thermique (TT).

Une première partie concerne des TT effectués à basse température, à 120°C dans une étuve et la deuxième partie présente une étude préliminaire de traitements hygrothermiques (THT) effectués à basse température (120°C) dans un autoclave avec une HR saturante (100% HR). Les échantillons sont caractérisés à travers la technique de relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  2D et à l'aide des mesures de masse et des dimensions des échantillons.

### 4.1 Traitements thermiques (TT) à 120°C par étuvage (HR~0%)

Les résultats des mesures par RMN  $^1\text{H}$  pour les échantillons traités thermiquement en étuve à 120°C sont présentés dans un premier temps, puis les résultats des mesures des déformations hydriques sont donnés. L'effet des traitements thermiques sera ensuite discuté par rapport à l'évolution de la masse et des ratios  $T_1/T_2$ .

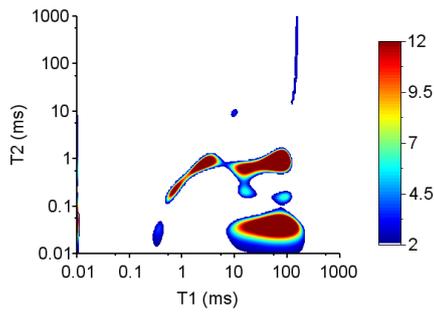
#### 4.1.1 Résultats des mesures RMN $^1\text{H}$

Nous présentons ici les résultats des mesures par RMN  $^1\text{H}$  pour les bois moderne et historique qui ont été traités thermiquement en étuve (cartographies, teneurs en eau et temps de relaxation).

##### 4.1.1.1 Cartographies avant et après TT 120°C

Les cartes présentées dans les Figure III. 14 et Figure III. 15 représentent l'état des échantillons de bois moderne et historique à 65% HR avant et après le TT de 24h. L'ensemble des cartographies pour tous les échantillons sont présentées dans l'Annexe. En observant qualitativement les cartes, on peut voir une légère dissociation du pic B à la suite du TT qui est beaucoup plus marquée pour le bois historique que pour le bois moderne. Cet effet avait déjà été observé pour les cycles hydriques répétés à 20°C et à 50°C.

Avant TT, HR = 65%, bois moderne



Après TT, HR= 65%, bois moderne

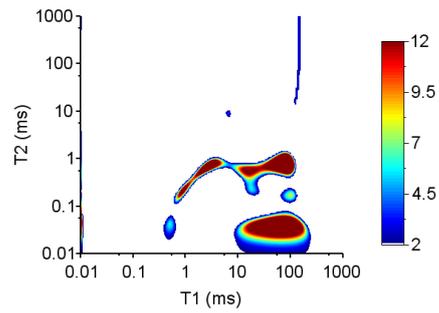
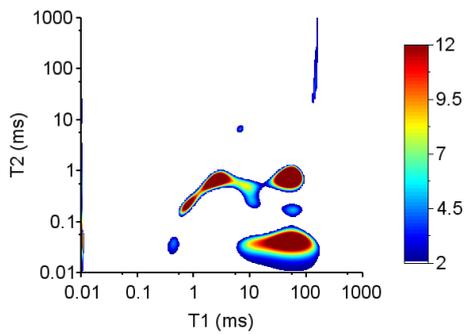


Figure III. 14. Cartographies de distribution des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  d'un échantillon de bois de chêne moderne Avant TT et Après TT à 120°C, 24h.

Avant TT, HR = 65%, bois historique



Après TT, HR= 65%, bois historique

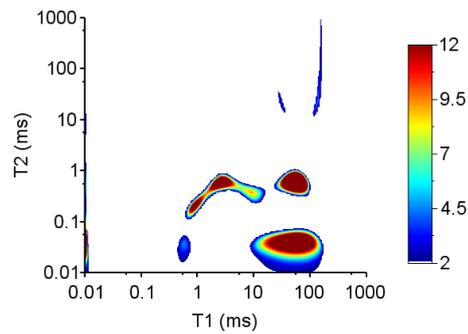


Figure III. 15. Cartographies de distribution des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  d'un échantillon de bois de chêne historique Avant TT et Après TT à 120°C, 24h.

#### 4.1.1.2 Teneurs en eau et temps de relaxation

Les teneurs en eau B+C, B et C, ainsi que les ratios  $T_1/T_2$  obtenus par RMN  $^1\text{H}$  sont présentés dans les Tableau III. 12 et Tableau III. 13.

Tableau III. 12. Densité et résultats des mesures RMN <sup>1</sup>H 2D pour les échantillons de bois moderne ayant subi un traitement thermique modéré à 120°C par étuvage. Mesures à 65% HR, 20°C.

Bois moderne	Avant TT Moyenne (SD)			Après TT Moyenne (SD)		
	24h	72h	168h	24h	72h	168h
Durée						
Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	0,68 (0,01)	0,66	0,66	0,68 (0,01)	0,65	0,65
B+C [%]	12,42 (0,43)	11,71	11,67	11,02 (0,21)	10,14	10,31
B [%]	9,53 (0,40)	8,88	8,89	8,42 (0,19)	7,77	8,14
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> [-]	86,08 (3,55)	91,16	91,16	111,73 (5,27)	128,99	128,99
C [%]	2,89 (0,19)	2,83	2,78	2,60 (0,17)	2,37	2,17
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> [-]	3,31 (0,09)	3,37	3,37	4,05 (0,18)	4,25	3,78

Tableau III. 13. Densité et résultats des mesures RMN <sup>1</sup>H 2D pour les échantillons de bois historique ayant subi un traitement thermique modéré à 120°C en étuve à sec. Mesures à 65% HR, 20°C.

Bois historique	Avant TT Moyenne (SD)			Après TT Moyenne (SD)		
	24h	72h	168h	24h	72h	168h
Durée						
Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	0,50 (0,02)	0,49	0,47	0,50 (0,02)	0,48	0,46
B+C [%]	11,73 (0,23)	11,35	11,21	10,45 (0,33)	9,11	9,07
B [%]	7,40 (0,5)	7,33	7,47	6,89 (0,46)	6,41	6,36
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> [-]	73,24 (3,52)	68,26	72,33	100,38 (9,85)	114,90	128,99
C [%]	4,33 (0,62)	4,02	3,74	3,56 (0,62)	2,71	2,70
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> [-]	3,88 (0,36)	3,18	3,00	4,41 (0,29)	3,57	4,01

### Teneurs en eau B+C, B et C

On peut observer une diminution de la teneur en eau calculée par RMN <sup>1</sup>H pour les échantillons de bois moderne et historique. Plus le traitement est long, plus la perte d'hygroscopicité devrait être élevée mais il se pourrait qu'un plateau a été atteint. En effet, la teneur en eau semble se stabiliser pour les deux dernières durées de TT (72h et 168h) mais ceci pourrait être dû au fait qu'il n'y a qu'un seul échantillon de chaque type de bois utilisés pour ces durées.

Les pourcentages relatifs de perte de MC ont été calculés (Tableau III. 14). Ces TT montrent un effet plus élevé sur le bois historique que sur le bois moderne puisque la diminution de la teneur en eau pour le bois historique est plus élevée (13% pour le bois moderne contre 19% pour le bois historique, en moyenne sur 72 h et 168 h de TT).

Tableau III. 14. Pourcentages relatifs de perte de teneur en eau B+C, B et C des bois moderne et historique soumis à des traitements thermiques à 120°C en étuve à sec.

Perte relative [%]	Bois moderne			Bois historique		
	TT 24h	TT 72h	TT 168h	TT 24h	TT 72h	TT 168h
MC(B+C)	12 %	13 %	12 %	11 %	20 %	19 %
MC(B)	12 %	13 %	8 %	7 %	13 %	15 %
MC(C)	10 %	16 %	22 %	18 %	33 %	30 %

Pour les compartiments B et C, les résultats montrent, pour un TT de 24 h, un pourcentage plus élevé de perte d'eau pour le pic C (18%) par rapport au pic B (7%) pour le bois historique. En revanche, il semble que l'effet soit contraire pour le bois moderne puisqu'on observe une perte plus élevée dans le compartiment B (12%) que dans C (10%). Les mêmes conclusions ont été obtenues pour les TT de 72 h et 168 h pour le bois historique, mais pour le bois moderne le phénomène est inversé pour ces durées de TT. On trouve ainsi 13% de perte de MC(B) et 16% de perte de MC(C) pour 72 h de TT et 8% (B) et 22% (C) pour 168 h de TT.

Un Test-T de Student a été réalisé sur ces pourcentages de perte de MC pour le TT de 24 h afin de déterminer quel compartiment a été le plus affecté par le TT. Il ne montre aucune différence significative entre la perte de MC(B) et de MC(C) pour le bois moderne. Pour le bois historique au contraire, le test statistique a confirmé une différence significative de perte de MC entre les pics B et C, avec une perte plus élevée pour MC(C). Il n'est cependant pas possible d'effectuer ces tests pour les TT de 72 et 168 h. Néanmoins, au regard des pourcentages relatifs de perte de MC, il se pourrait que globalement, il y ait une perte plus importante de teneur en eau dans le compartiment C pour les deux types de bois.

On peut aussi noter que la densité des spécimens évolue peu à la suite du TT (environ 0,01 g.cm<sup>3</sup>) et cela est valable pour les deux types de bois, même si la masse d'eau baisse de manière significative.

## Temps de relaxation

Les ratios des temps de relaxation  $T_1/T_2$  des pics B et C augmentent suite au TT pour les trois durées de traitement, et ce pour les deux types de bois. L'augmentation des ratios indique que la mobilité des atomes H détectés diminue suite au TT. L'évolution des ratios semble être par ailleurs plus marquée pour le bois historique avec des écarts plus importants entre les valeurs à l'état initial (avant TT) et après le TT.

### 4.1.2 Déformations

Nous présentons ici l'évolution des déformations volumiques suite aux traitements thermiques. Les résultats sont discutés en fonction des durées de traitement.

#### Déformations volumiques

Les déformations volumiques sont ici déterminées pour un état d'équilibre à 65% HR à partir de l'état sec à 2% HR obtenu avant le traitement thermique (Figure III. 16). Pour rappel, les échantillons n'ont pas été conditionnés à 2% HR après les traitements thermiques. Ainsi, il n'est pas possible de calculer

les déformations en considérant deux références d'états hydriques à « sec » comme cela a été évalué pour les vieillissements par des cycles hydriques répétés. Les déformations présentées ici sont donc calculées en fonction des dimensions mesurées avant les TT, soit  $t_1$  (2% HR, 20°C).

On peut observer une diminution des déformations volumiques du bois suite aux TT et ce pour les deux types de bois. Ceci est en accord avec la diminution de la teneur en eau qui suppose une diminution de l'hygroscopicité des bois étudiés. Ce traitement a donc un effet sur la diminution des variations dimensionnelles du bois et celle-ci est d'autant plus marquée lorsque le temps de traitement est long. De plus, la diminution des déformations volumiques pour le bois historique est plus importante que celle du bois moderne. Ainsi, les propriétés du bois historique semblent pouvoir être davantage modifiées et impactées par l'action d'un traitement thermique que le bois moderne. A noter que ceci pourrait être dû à une structure plus fragile de la paroi cellulaire du bois historique.

A noter que contrairement aux essais de cycles hydriques répétés où on avait une augmentation des déformations en considérant la référence de l'état sec avant les cycles, ici nous avons une diminution des déformations volumiques. Ceci se traduit par une diminution de volume de l'échantillon qui est d'autant plus marquée que la durée du TT est longue. Il y aurait donc une contraction du volume des échantillons suite au TT en étuve contrairement aux cycles hydriques répétés pour lesquels il y aurait plutôt une dilatation qui est d'autant plus marquée que la température est basse.

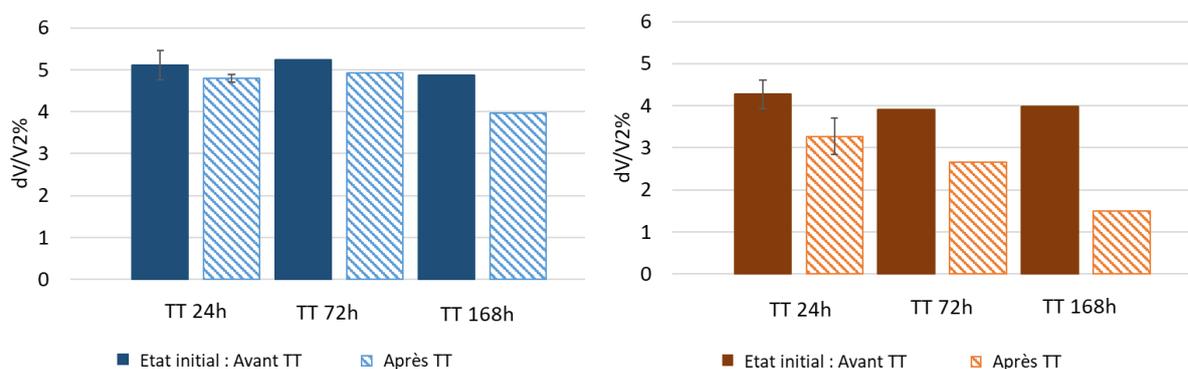


Figure III. 16. Déformations volumiques des échantillons de bois moderne et historique avant et après TT. Elles sont calculées pour un état hydrique à 65% HR et par rapport à la référence de l'état « sec » à 2% HR avant les TT.

### Effet de la durée du traitement sur la stabilisation dimensionnelle

La quantification de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois est souvent évaluée grâce à un indice d'efficacité désigné ASE (*Anti-Shrinking Efficiency*, en anglais). Celui-ci représente la différence entre le gonflement du bois traité et non traité. Ce gonflement est calculé entre l'état sec et l'état humide choisi pour l'étude (Esteves et Pereira, 2009). Dans notre cas, nous définissons un ASE65% qui représente la différence de gonflement entre le bois traité et non traité avec un état sec à 2% HR avant TT et un état humide à 65% HR. Les résultats sont présentés pour les déformations volumiques dans la Figure III. 17.

On peut tout d'abord observer une augmentation de l'ASE65 volumique avec l'augmentation de la durée du traitement, qui témoigne d'une amélioration de la stabilité dimensionnelle de ces deux bois d'étude. Ceci est cohérent avec d'autres études menées sur des TT à sec (Esteves et Pereira, 2009). Par ailleurs, on peut voir qu'il n'y a pas de « stabilisation » à proprement parlé puisque la tendance est croissante avec la durée du traitement, ainsi on préférera plutôt le terme d'**évolution** du gonflement.

On remarque que l'ASE65 est plus grande pour le bois historique avec un pourcentage d'amélioration de 62% au bout de 168 h de TT contre 18% pour le bois moderne. Cependant on remarque qu'il y a une valeur plus basse de l'ASE65 pour le TT de 72h pour le bois historique. Cela pourrait être dû à la variabilité du bois puisque ce ne sont pas les mêmes échantillons étudiés pour les différentes durées de TT. Il se peut également que cela soit dû au fait que les cernes ne soient pas exactement parallèles aux bords de l'échantillon, ce qui peut induire une variation importante de l'ASE en fonction de la direction des cernes (Van Acker, 2003 ; Hill, 2006 ; lu dans Sargent, 2019). Néanmoins, l'amélioration de la stabilité dimensionnelle mesurée par l'ASE est meilleure pour le bois historique que pour le bois moderne. Cette observation amène à penser que les propriétés hygroscopiques du bois historique évoluent davantage grâce au TT et en fonction du temps de TT. Ceci est donc cohérent avec la diminution des déformations volumiques observées.

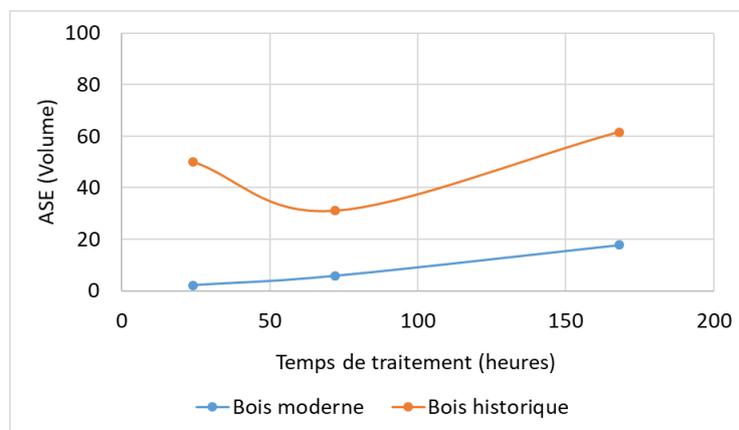


Figure III. 17. Evolution du ASE65 volumique pour les bois de chêne moderne et historique traités à 120°C en étuve pendant 24h, 72h et 168h.

#### 4.1.3 Discussion pour les TT 120°C

Nous discutons ici les résultats présentés ci-dessus d'une part avec les suivis de masses et d'autre part avec les évolutions des ratios  $T_1/T_2$ .

##### 4.1.3.1 Evolution de la masse sèche

La perte de masse a été déterminée à partir de la masse sèche calculée par RMN  $^1\text{H}$  comme cela a été vu dans le Chapitre 2 (§6). Pour le bois historique, il semble que la perte de masse sèche (Tableau III. 15) augmente avec le temps de traitement. En effet, la perte de masse sèche pour les TT de 72h et 168h est plus élevée que pour le traitement de 24 h. Cependant, pour ces deux durées de TT, seul un échantillon a été analysé, ces observations sont donc pour la plupart qualitatives. Pour le bois moderne, le même constat peut être fait, sauf pour le TT de 168 h, car la perte de masse est très faible et semble être une valeur aberrante. Cela pourrait être dû au fait qu'il s'agit de la perte de masse sèche d'un seul échantillon. Des tests sur trois autres échantillons de bois moderne ont pu confirmer que la perte de masse est de l'ordre de 2% pour un traitement thermique dans les mêmes conditions (120°C, 168 h).

Tableau III. 15. Masse sèche des spécimens avant et après les traitements thermiques modérés en étuve à 120°C et perte de masse. Les écarts types sont donnés entre parenthèses pour les essais 24h.

Durée	Bois moderne			Bois historique		
	Avant TT [g]	Après TT [g]	Perte de masse [%]	Avant TT [g]	Après TT [g]	Perte de masse [%]
24h	0,573 (0,06)	0,571 (0,05)	0,27 (0,19)	0,427 (0,05)	0,425 (0,05)	0,47 (0,48)
72h	0,578	0,574	0,61	0,430	0,426	0,85
168h	0,463	0,462	0,22	0,387	0,378	2,33

Une nette réduction de la teneur en humidité totale a été observée après TT et reconditionnement à 65% HR pour le chêne moderne et le chêne historique. Cette perte d'hygroscopicité est souvent expliquée dans la littérature comme étant due à une perte de sites d'adsorption hydroxyle à cause de la dégradation chimique des hémicelluloses, qui sont plus sensibles au chauffage que la cellulose et la lignine. Cependant, la température de chauffage utilisée (120°C) pourrait ne pas être suffisante pour conduire à une dégradation chimique des hémicelluloses. De plus, selon (Kollmann et Fengel, 1965) dans (Esteves et Pereira, 2009), la dégradation du bois ne commence qu'à 130-150°C pour le bois de chêne. Ainsi, en chauffant à 120°C, il ne devrait pas y avoir de dégradation des polymères et la perte de masse sèche observée peut être due à une perte d'extractibles pendant le traitement thermique comme discuté dans (Esteves et Pereira, 2009).

Des mesures en IRTF et en RMN <sup>13</sup>C ont été réalisées sur des échantillons de bois de chêne moderne et historique traités thermiquement à 120°C pendant 7 jours et ne montrent pas de dégradation des polymères. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Chapitre 4. Ainsi, compte tenu des faibles pourcentages de perte de masse sèche, il se pourrait qu'il y ait eu une perte d'extractibles volatiles hydrophiles. Mais cela ne permet pas d'expliquer entièrement la perte de MC observée après TT, sachant que tous les extractibles ne sont pas volatiles (Hillis, 1971 ; Esteves et Pereira, 2009 ; Jankowska *et al.*, 2016). D'autres phénomènes pourraient néanmoins entrer en jeu.

#### 4.1.3.2 Evolution des temps de relaxation T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>

Nous tentons ici d'expliquer les évolutions observées précédemment par rapport à l'évolution des ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> mesurés par RMN <sup>1</sup>H.

#### Evolutions des ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> des pics B et C

Une superposition de deux cartographies d'un même échantillon de bois conditionné à 65% HR avant et après TT est présentée dans la Figure III. 18.

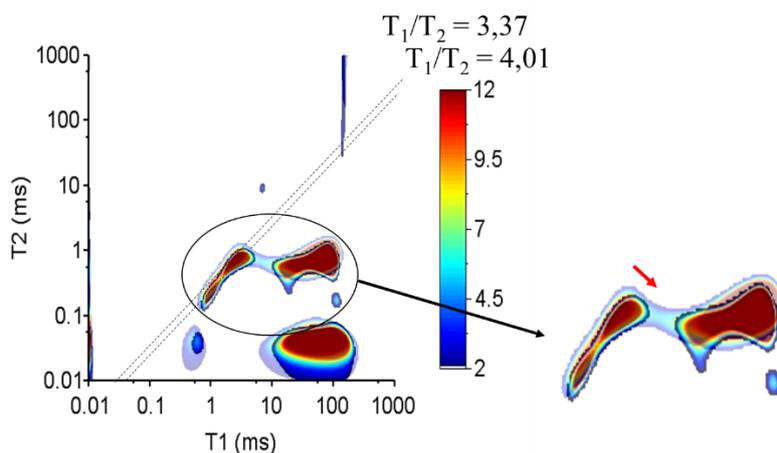


Figure III. 18. Superposition de deux spectres de corrélation  $T_1$ - $T_2$  d'un même échantillon avant (en transparence) et après (en couleur vive) traitement thermique de 24h à 120°C en étuve (Rostom et al., 2020).

Cette cartographie permet d'observer un déplacement des pics B et C suite au TT. Le déplacement des pics illustre l'évolution du rapport  $T_1/T_2$  des pics B et C qui augmente suite au traitement. Cette augmentation indique que les atomes H sont moins mobiles. Ainsi, les molécules d'eau sont probablement plus confinées ou plus fortement liées à la matrice polymérique de la paroi cellulaire du bois. L'évolution de la mobilité de ceux-ci pourrait être en lien avec un changement dans la matrice des compartiments B et C où s'adsorbe l'eau. Pour expliquer l'augmentation du ratio  $T_1/T_2$ , les hypothèses suivantes peuvent être proposées :

- (1) Le changement de mobilité des atomes d'hydrogène pourrait être dû à un espace plus restreint entre les chaînes macromoléculaires des polymères, changeant ainsi l'environnement local des atomes H détectés. Lorsque le bois est chauffé dans une atmosphère sèche, il y a une perte progressive d'humidité du bois et des changements chimiques qui engendrent une diminution de l'espace intermoléculaire et produisent un état « rétréci » du matériau (Obataya, 2007). Ainsi, lorsque le bois est reconditionné à 65% HR, l'espace intermoléculaire restreint risque de limiter et diminuer l'adsorption des molécules d'eau.

Supposons qu'à l'état initial des échantillons (avant TT), l'eau s'adsorbe en plusieurs couches dans le matériau (schématisé dans la Figure III. 19). Ainsi, lorsque le bois est traité thermiquement, l'espace intermoléculaire va être rétréci et figé au refroidissement, ce qui va empêcher l'adsorption d'une grande quantité de molécules d'eau dans ce « réservoir » et ainsi diminuer le nombre de couches de molécules d'eau. Cette hypothèse peut être également visualisée en regardant de plus près l'évolution du pic C par exemple (Figure III. 19 (b)).

Le pic C peut être séparé en deux parties pour mettre en évidence deux populations d'eau : la partie inférieure (avec un ratio  $T_1/T_2$  plus élevé) correspond à de l'eau fortement adsorbée (ou directement adsorbée sur les sites hydroxyles des polymères = première(s) couche(s) adsorbée(s)) tandis que la partie supérieure correspond à de l'eau moins fortement liée, représentant des couches supérieures d'eau adsorbée. Suite au TT, le pic C est décalé vers le bas ( $T_2$  diminue et  $T_1$  augmente) et montre donc une plus grande population d'atomes H plus fortement liés à la matrice polymérique. Ainsi, il y a eu une perte de population d'atomes H moins fortement liés et par conséquent, une perte de couches supérieures de molécules d'eau adsorbées à cause de l'espace intermoléculaire plus restreint suite au TT. Le confinement des atomes H pourrait donc être expliqué par ce changement dans la structure de la matrice polymérique.

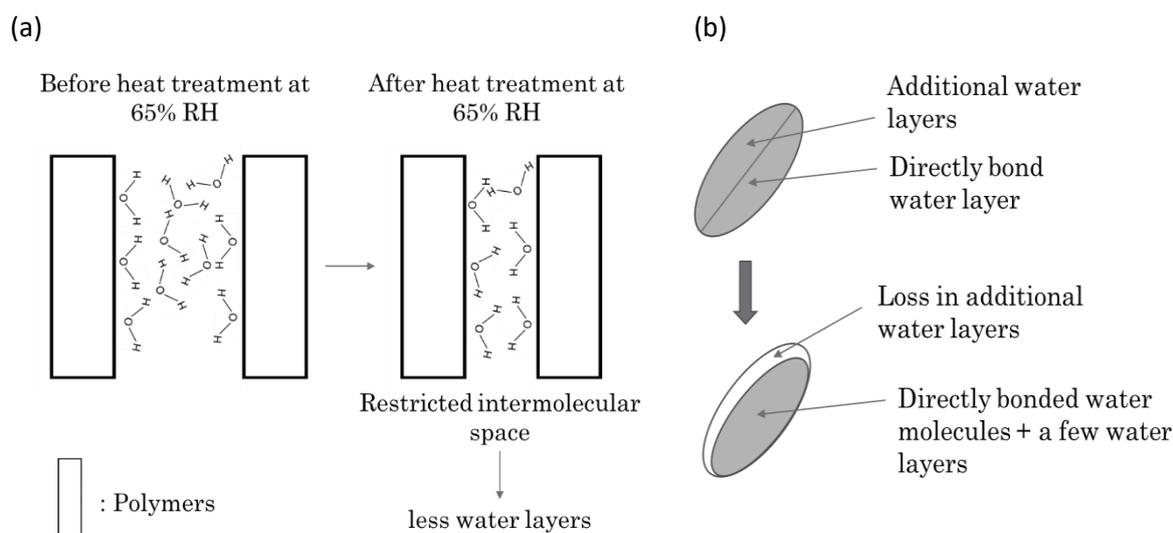


Figure III. 19. (a) Représentation schématique du phénomène de "rétrécissement" de l'espace intermoléculaire suite au séchage à sec en étuve à 120°C. (b) Représentation schématisée de l'évolution du pic C suite au traitement thermique à 120°C pendant 24 heures (Rostom et al., 2020).

- (2) Une autre hypothèse peut être émise en lien avec la précédente. Elle fait référence à la formation de liaisons hydrogène moyennement fortes qui ne peuvent être rompues qu'à des humidités relatives hautes. En effet, suite au TT les échantillons ont été conditionnés à une HR de 65% pendant une semaine avant la mesure RMN. Or, suite à ce conditionnement, on observe une perte de l'hygroscopicité des matériaux. Cela signifie que l'HR de conditionnement n'est pas assez élevée pour pouvoir créer des mouvements de chaînes macromoléculaires ou bien rompre des liaisons hydrogènes, car si tel était le cas nous n'aurions pas observé de perte d'hygroscopicité. Par ailleurs, un test de réversibilité a été mené sur ces mêmes échantillons et a permis de montrer une récupération de l'hygroscopicité des matériaux suite à une exposition à haute HR (voir Chapitre 4). Ainsi, la matrice resserrée et figée par des liaisons hydrogène pourrait être la cause de la perte d'hygroscopicité observée suite aux TT.

- (3) La migration d'extractibles ou le départ d'extractibles volatiles de la paroi cellulaire du bois pourrait par ailleurs laisser des espaces vides entre les polymères, qui sont alors comblés par des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces dernières vont alors resserrer les polymères entre eux et donc réduire l'espace intermoléculaire. Lors du reconditionnement des échantillons à 65% HR, les liaisons entre polymères limitent l'adsorption de molécules d'eau suite à la diminution de sites hydroxyles accessibles et disponibles; et l'espace restreint entre les polymères engendre un confinement des molécules adsorbées et limite également l'adsorption de molécules d'eau. Ceci conduit à une diminution de la teneur en eau totale dans le bois et permettrait d'expliquer la diminution de la mobilité des atomes H détectés par RMN <sup>1</sup>H 2D et caractérisée par le ratio T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>.

### Comparaison bois moderne – bois historique

Les analyses RMN <sup>1</sup>H ont également permis d'évaluer l'effet du traitement thermique pour les deux compartiments d'eau adsorbée séparément et nous avons pu voir qu'une perte d'hygroscopicité plus importante dans le compartiment C est observée pour le bois historique. Pour comprendre ce

phénomène il est important de noter que le bois historique étudié provient d'un encadrement de porte d'une vieille bâtisse et qu'il a été soumis aux variations des conditions climatiques extérieures. Ce matériau pourrait donc avoir une structure fragilisée puisqu'il n'a pas profité de conditions optimales pour sa stabilisation, à l'abri des intempéries. Pour le bois moderne, les tests statistiques n'ont pas montré de différences significatives pour les deux compartiments et les pourcentages relatifs de perte de MC montrent la même tendance.

Par ailleurs, nous pouvons rappeler que le compartiment C a été attribué à de l'eau faiblement liée dans une matrice lignine-xylanes (fortement substituées), tandis que l'eau fortement liée (B) peut être localisée dans les microfibrilles (matrice cellulose-glucuronoxylane-glucomannane). La présence de xylanes fortement substituées dans le compartiment C pourrait avoir un lien avec la forte diminution de la teneur en eau dans ce compartiment suite aux TT (longues durées) pour les deux types de bois. En effet, les unités de xylanes des hémicelluloses chez les feuillus sont généralement fortement acétylées, générant une plus grande sensibilité de ces matériaux aux TT, puisque les unités de xylanes peuvent conduire à une cinétique plus élevée de thermo-dégradation (Chaouch *et al.*, 2010). Ceci pourrait donc expliquer la baisse plus importante de la teneur en eau dans le compartiment C des bois étudiés.

Ces aspects seront discutés avec des techniques d'analyse chimique des composés du bois telles que l'IRTF ou la RMN  $^{13}\text{C}$  qui sont mises en œuvre dans le Chapitre 4 pour discuter de ces hypothèses.

#### 4.1.4 Conclusion

Les traitements thermiques à basse température effectués dans cette étude ont permis d'induire une diminution de l'hygroscopicité des bois de chêne moderne et historique. Cette perte d'hygroscopicité a été mise en évidence par la RMN  $^1\text{H}$  2D et s'accompagne d'une diminution des déformations volumiques des échantillons. L'effet du TT semble être par ailleurs plus prononcé pour le bois historique que pour le bois moderne puisque la diminution des déformations volumiques ainsi que la perte de masse sont plus importantes pour le bois historique. Cela peut être dû à la structure plus « fragile » de celui-ci étant donné qu'il était utilisé en extérieur et qu'il n'a donc pas profité des conditions optimales de vieillissement en intérieur.

L'étude de l'évolution des ratios  $T_1/T_2$ , mesurés au travers de la RMN  $^1\text{H}$  2D, a permis de mettre en évidence des changements au niveaux de la matrice des compartiments B et C de l'eau liée suite aux TT. En effet, la mobilité des molécules d'eau est restreinte suite aux TT et elle est supposée être liée à une évolution physique du matériau. En effet, la perte d'hygroscopicité suite à ce type de TT à sec pourrait être due à un espace restreint (ou rétréci) entre les polymères. La chaleur provoque une baisse de la température de transition vitreuse des polymères qui active le mouvement et le réarrangement des chaînes macromoléculaires. Le maintien de cette structure resserrée pourrait par ailleurs être dû à la formation de liaisons hydrogène dont l'énergie de liaison est assez forte pour ne pas être rompue lorsque les échantillons sont reconditionnés à une HR intermédiaire (65% HR).

## 4.2 Traitements hygrothermiques (THT) à 120°C dans un autoclave (HR~100%)

En utilisant la vapeur d'eau comme vecteur de traitement il est possible d'abaisser la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des composés du bois et ainsi d'optimiser la dégradation de ceux-ci. Des études sur les traitements hygrothermiques mettent en évidence des optimums de traitement (effectués sous pression de vapeur d'eau dans un autoclave) qui aboutissent, pour des conditions bien définies, à un optimum de dégradation des polymères et à la formation de liaisons hydrogènes irréversibles permettant une diminution de l'hygroscopicité du bois (Gauvin, 2015 ; Endo *et al.*, 2016). Par ailleurs, plus le traitement est sévère (perte de masse importante) plus la réduction du gonflement est importante. Les études sur les THT menées pour des températures basses (120-150°C) et des humidités relatives allant de 0% à 100%, montrent que les échantillons ayant subi des traitements à une HR moyenne (intermédiaire) ont une perte d'hygroscopicité plus importante que ceux qui sont traités à des HR extrêmes (0% et 100%), bien que la perte de masse observée soit moins importante. Ceci est expliqué par le fait qu'il n'y a pas de désorption d'eau lorsque les conditions de traitement sont très humides, ce qui ne permet pas l'adhésion des microfibrilles adjacentes ou encore la formation de liaisons hydrogènes irréversibles pouvant être responsables de la diminution de l'hygroscopicité du bois suite à ces THT (Borrega et Kärenlampi, 2010).

Ici une étude préliminaire d'un bois moderne vieilli artificiellement par un THT à 120°C en humidité saturante (100% HR) est proposée avec un autoclave de commerce. La caractérisation de l'évolution des matériaux est réalisée au travers de la mesure des masses et des dimensions des échantillons mais essentiellement à l'aide de la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  2D.

### 4.2.1 Remarque sur le protocole expérimental

Ici seul le bois moderne a été analysé (3 échantillons) et un seul traitement THT à 120°C en autoclave pendant 24h00 a été réalisé. Par ailleurs le protocole expérimental initialement envisagé a été perturbé car le papier aluminium mis autour des échantillons n'a pas empêché la condensation de la vapeur d'eau à leur contact, mais aussi à cause des périodes d'arrêt des essais dues au confinement de la Covid19 en 2020. Ce travail est donc plutôt une pré-étude sur ces types de traitements thermiques car le matériau historique n'a pas été analysé et les autres durées de traitement comme pour les essais en étuve n'ont pas pu être réalisées. En revanche, il permet de montrer la démarche du travail proposé pour ce type de vieillissement, de discuter des difficultés expérimentales sur ce type de mesure mais aussi de comparer ce type de traitement avec les TT 120°C (pendant 24h) précédemment présentées sur le bois moderne.

Les différentes échéances des mesures réalisées à 65% HR comprennent l'état initial avant THT (noté « Avant THT ») et l'état après THT (noté « Après THT ») pour lequel trois mesures RMN  $^1\text{H}$  ont été réalisées selon les échéances suivantes :

- Une semaine après le THT (ie. les échantillons ont été conditionnés à 65% HR pendant une semaine après le THT pour une analyse RMN  $^1\text{H}$ ). L'échéance de mesure RMN  $^1\text{H}$  est notée « Après THT\_1 » ;
- Environ 6 semaines après cette première mesure, une seconde mesure par RMN  $^1\text{H}$  a été réalisée car l'analyse précédente a montré qu'il y avait encore de l'eau libre dans le matériau. Pendant ces 6 semaines, les échantillons sont donc restés dans le dessiccateur à 65% HR. L'échéance de mesure RMN  $^1\text{H}$  est notée « Après THT\_2 » ;
- Après un séchage à 2% HR (1 mois avec du gel de silice) et reconditionnement pendant une semaine à 65% HR avec analyse RMN  $^1\text{H}$ . L'échéance de mesure RMN  $^1\text{H}$  est notée « Après THT\_3 ».

Ainsi, en résumé, les masses sèches obtenues par conditionnement avec du gel de silice, ont été obtenues aux échéances « Avant THT » et « Après THT\_3 » et celles obtenues avec la RMN  $^1\text{H}$  aux échéances « Avant THT » et « Après THT\_1 », « Après THT\_2 » et « Après THT\_3 ». En parallèle des mesures RMN  $^1\text{H}$  et des pesées, les dimensions des échantillons sont mesurées afin d'évaluer les effets du THT sur les déformations volumiques.

#### 4.2.2 Résultats

Nous présentons ici les résultats des mesures par RMN  $^1\text{H}$  pour les échantillons de bois moderne qui ont été traités thermiquement en autoclave à  $120^\circ\text{C}$ , 100% HR pendant 24 heures (cartographies, teneurs en eau et temps de relaxation).

##### 4.2.2.1 Cartographies $T_1$ - $T_2$

La mesure des échantillons par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  permet d'observer tout d'abord de manière qualitative l'évolution des matériaux grâce aux cartographies de distribution des temps  $T_1$  et  $T_2$ . En effet, la Figure III. 20 présente les cartographies de l'un des échantillons de bois moderne au cours des différentes échéances de mesure et on peut voir que l'aspect général de la cartographie « Après THT\_1 » est totalement différent des trois autres. Cela montre qu'il doit y avoir une plus grande quantité d'eau dans l'échantillon et notamment la présence d'eau libre qui est représentée par des coordonnées de temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sur la diagonale  $T_1=T_2$ . Par ailleurs, il est possible d'observer des évolutions sur la distribution des pics B et C puisque la forme des pics a changé suite au THT et qu'il semble y avoir une diminution du temps de relaxation  $T_2$ . Ces observations seront plus spécifiquement quantifiées dans la suite.

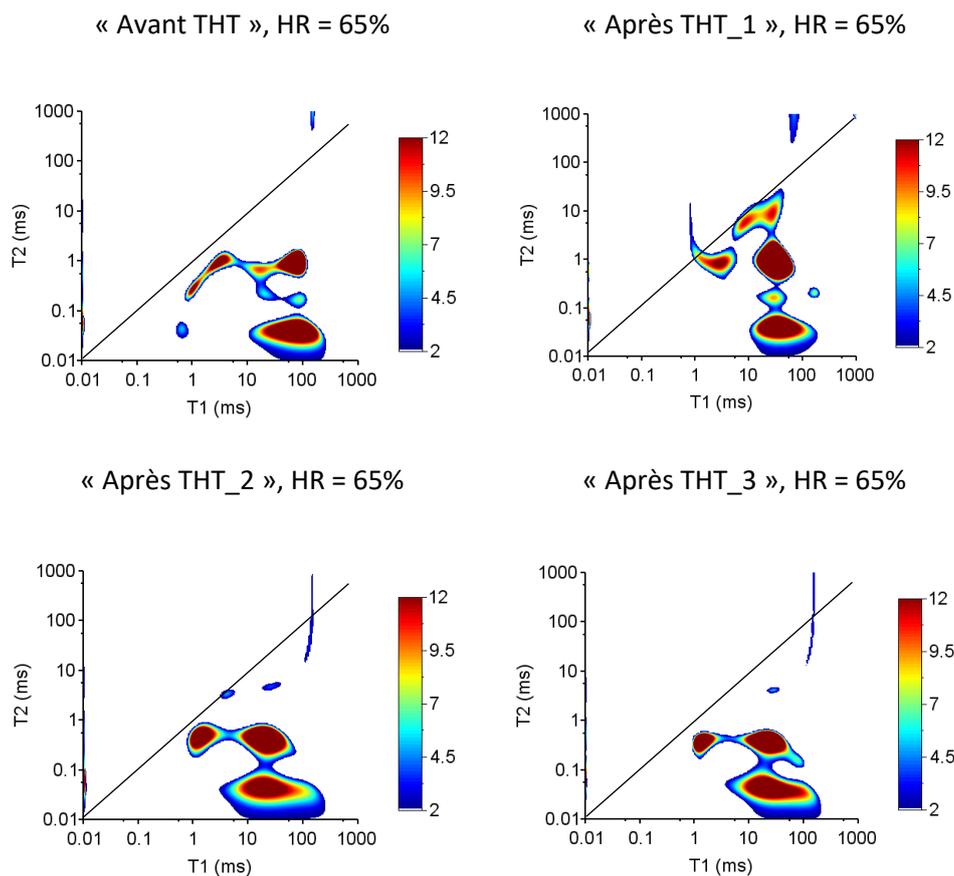


Figure III. 20. Cartographies de distribution des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  d'un échantillon de bois de chêne moderne Avant et Après THT (3 échéances) à 120°C, 100% HR dans un autoclave pendant 24h.

#### 4.2.2.2 Teneur en eau et temps de relaxation

Les teneurs en eau B+C, B et C, ainsi que les ratios des temps de relaxation obtenus par RMN  $^1\text{H}$  sont présentés dans le Tableau III. 16.

##### Teneurs en eau B+C, B et C

On peut observer que la teneur en eau MC(B+C) des échantillons augmente suite à la première échéance de mesure « Après THT\_1 », puis diminue graduellement jusqu'à la dernière échéance « Après THT\_3 ». L'augmentation de la teneur en eau suite au THT (« Après THT\_1 ») peut être expliquée par la présence d'eau libre dans les échantillons ; ce qui est également visible sur les cartes présentées ci-dessus. En effet, la valeur de teneur en eau calculée par RMN est de 29,7% ce qui est quasiment la teneur en eau d'un bois au PSF (voire plus). Suite à cette étape, les échantillons sont restés 6 semaines dans le dessiccateur à 65% HR et on peut voir que la teneur en eau commence à diminuer. A la fin de l'expérience, suite au séchage à 2% HR et reconditionnement à 65% HR, la teneur en eau des échantillons diminue davantage. Néanmoins, on remarque que la teneur en eau à la fin du THT (« Après THT\_3 ») reste supérieure à la teneur en eau des échantillons « Avant THT ». Cette teneur en eau plus élevée peut être expliquée par la différence d'HR dans les dessiccateurs puisqu'elle est de 68% à l'étape « Après THT\_3 » (Tableau III. 13). Il n'est donc pas possible de conclure sur une diminution de la MC t nous supposons donc qu'elle n'a pas évolué à la suite du THT.

Concernant la teneur en eau des pics B et C, on peut remarquer une augmentation plus importante de la MC dans le compartiment B lors de l'étape « Après THT\_1 ». Cependant, la tendance est inversée à partir de l'étape « Après THT\_2 » puisqu'il y a une augmentation plus importante de la MC dans le compartiment C. La tendance observée « Après THT\_1 » pourrait donc être due à la présence d'eau libre dans le matériau.

Tableau III. 16. Teneurs en eau B+C, B, C et les ratios  $T_1/T_2$  calculés à partir des mesures RMN  $^1H$  2D. Les HR mesurées dans les dessiccateurs sont indiqués pour discussion.

	20/01/2020	30/01/2020	10/03/2020	23/06/2020
	61,7% HR	71,20 %HR	73% HR	68% HR
	Avant THT	Après THT_1	Après THT_2	Après THT_3
B+C [%]	12,23 (0,15)	29,71 (6,6)	16,14 (1,7)	13,99 (0,71)
B [%]	9,34 (0,10)	25,23 (7,43)	11,38 (1,41)	10,31 (0,49)
$T_1/T_2$ [-]	82,81 (2,79)	37,56 (1,24)	45,99 (7,95)	62,28 (7,29)
C [%]	2,89 (0,05)	4,48 (0,83)	4,76 (0,29)	3,68 (0,26)
$T_1/T_2$ [-]	3,24 (0,11)	2,60 (0,84)	2,95 (0,20)	3,57 (0,21)

### Ratios $T_1/T_2$

Comme évoqué précédemment par rapport aux cartographies, la distribution des compartiments B et C semble qualitativement évoluer suite au THT avec notamment une diminution des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . Cela est corroboré par les valeurs du Tableau III. 16 puisqu'il y a une diminution du ratio  $T_1/T_2$  suite au THT pour le pic B, tandis qu'on observe une légère augmentation pour le pic C.

La diminution du ratio  $T_1/T_2$  pour le pic B suggère qu'il y a une augmentation de la mobilité des atomes H dans ce compartiment tandis qu'il y aurait une diminution de la mobilité des molécules d'eau dans le compartiment C. Il y a donc eu un changement dans la matrice polymérique de ces compartiments. Ceci est particulièrement marqué pour l'étape « Après THT\_1 » où la diminution du ratio  $T_1/T_2$  pour le pic B est très importante et peut être expliqué par la présence de l'eau libre dans le bois. A partir de « Après THT\_2 », MC(B+C) est très inférieur au PSF mais supérieur au MC initial ; on peut donc supposer qu'il ne reste plus d'eau libre. En revanche, le ratio  $T_1/T_2$  pour le pic B reste très inférieur à celui dans l'état initial. Pour discuter de ces données, nous proposons de nous intéresser aux déformations volumiques.

#### 4.2.2.3 Déformations volumiques

Les données des déformations volumiques des échantillons sont présentées dans le Tableau III. 17 et sont calculées en fonction des dimensions à « sec » des échantillons avant THT à 20°C et après THT à 20°C. Elles ne sont présentées que pour l'état « Avant THT » et « Après THT\_3 » car la présence d'eau libre à l'échéance « Après THT\_1 » peut biaiser les résultats.

On peut tout d'abord observer que les valeurs dépendent de la référence à l'état « sec » qui est utilisée. En effet, les déformations volumiques diminuent après THT lorsqu'elles sont calculées en fonction des dimensions à « sec » avant THT. Ainsi, le matériau semble se contracter suite au THT. Si on analyse l'évolution des déformations volumiques calculées en fonction de la référence à « sec »

après THT, les déformations volumiques semblent augmenter à la suite du THT. Cependant, cette valeur présente un grand écart-type qui est dû à une valeur qui semble aberrante. En enlevant cette valeur, les déformations volumiques « Après THT\_3 » sont de 4,9 ce qui indiquerait qu'il n'y a pas eu d'évolution des déformations suite au THT avec cette méthode de calcul. Néanmoins, si on suppose une augmentation des déformations, celle-ci pourrait en réalité provenir de l'HR de conditionnement qui est plus élevée lors de cette mesure qu'à l'état initial (avant THT).

Tableau III. 17. Variations volumiques  $\Delta V/V2\%$  des échantillons de bois de chêne moderne traités en autoclave à 120°C, 100% HR pendant 24 heures. Les valeurs sont calculées en fonction de la référence de masse sèche à 2% HR mesurée avant le THT ou après le THT\_3 et pour un conditionnement à 65% HR.

	20/01/2020	23/06/2020
	Avant THT	Après THT_3
$\Delta V/V2\%$ (65% HR, 20°C) [%], référence volume à « sec » avant THT	4,9 (0,9)	-8,2 (0,9)
$\Delta V/V2\%$ (65% HR, 20°C) [%], référence volume à « sec » après THT_3	/	7,4 (4,4)*

\*une valeur semble aberrante, en la supprimant la valeur moyenne sur 2 échantillons est 4,9 (0,4).

#### 4.2.3 Discussions pour les THT 120°C

L'ensemble des données présentées sur les teneurs en eau et les déformations montrent des résultats qui semblent contradictoires par rapport à la littérature pour ce type de traitement thermique (i.e. pas de diminution de l'hygroscopicité et des déformations) (Borrega et Kärenlampi, 2010 ; Gauvin, 2015). En effet, selon la littérature les THT à 100% HR sont censés faire diminuer la teneur en eau des spécimens, bien que ce type de traitement est moins efficace que des THT à humidité intermédiaire. Néanmoins, la littérature fait état d'une diminution de l'EMC et du gonflement du bois suite à ce type de traitement (Gauvin, 2015). Nous proposons donc ici de mieux comprendre ces évolutions en analysant les données relevées en terme de masse, de densité, de volume ainsi que les données obtenues par RMN  $^1\text{H}$  en terme de ratio  $T_1/T_2$ .

##### 4.2.3.1 Evolution de la masse, du volume et de la densité

###### Masse sèche

Le Tableau III. 18 présente l'évolution de la masse sèche calculée par RMN  $^1\text{H}$  suivant les différentes échéances de mesures qui ont été précisées précédemment.

Tableau III. 18. Evolution de la masse sèche calculée par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  2D des échantillons de bois moderne traités thermiquement dans un autoclave à 120°C, 100% HR pendant 24h.

	Avant THT	Après THT_1	Après THT_2	Après THT_3
Masse sèche RMN $^1\text{H}$ [g]	0,546 (0,00)	0,478 (0,01)	0,493 (0,01)	0,504 (0,00)

On peut voir que la masse sèche « Après THT\_1 » est très faible par rapport à la masse sèche « Après THT\_3 », ce qui amène à supposer que la valeur n'est peut-être pas correcte. En effet, il semble que la

masse sèche est sous-estimée en raison d'une surestimation de la quantité d'eau, qui serait due à la présence d'eau libre dans les échantillons. Celle-ci pourrait amener à une perte de signal des polymères dont la mobilité pourrait être différente à cause de la présence d'eau. On pourrait également supposer que les paramètres utilisés pour la mesure RMN n'étaient pas adaptés à cet échantillon à cause de la présence de l'eau libre.

On observe une perte de masse de 7,7% (0,042 g) à la fin de l'expérience (« Après THT\_3 ») qui est très certainement due à la lixiviation des extractibles et à la perte de produits de dégradation des polymères du bois. Dans les conditions de traitement choisies, il est bien connu que la température de transition vitreuse des polymères est abaissée et qu'un changement d'état (vitreux à caoutchouteux) peut se produire et favoriser la mobilité des chaînes macromoléculaires. La présence de quantités excessives d'eau facilite l'hydrolyse des polymères et donc leur dégradation. Les produits de dégradation peuvent alors être éliminés par lessivage à l'eau. Ceci a d'ailleurs été remarqué en sortant les échantillons du papier aluminium (Figure III. 21) dans lequel ils étaient enveloppés, puisqu'on peut voir la présence d'une eau trouble qui contient très certainement les produits de la dégradation des composants du bois. Ces observations sont cohérentes avec les données de la littérature sur ce type de traitements (Borrega et Kärenlampi, 2010 ; Gauvin, 2015). De plus, ces conditions de traitement peuvent mener à une dégradation de la lignine qui peut induire la libération de composés chromophores (radical non saturé responsable de la coloration dans une molécule organique), responsables du changement de couleur observé (Figure III. 21).

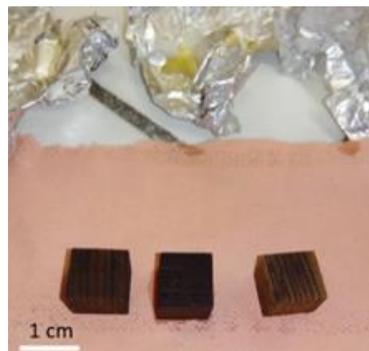


Figure III. 21. Photographie des échantillons de chêne moderne traités thermiquement dans un autoclave à 120°C, 100% HR pendant 24h.

### Volume et densité

Selon le Tableau III. 19, avec des mesures classiques (masse, volume et densité), on peut observer que la densité des échantillons augmente après le THT ce qui est cohérent avec la diminution du volume des échantillons à sec et à 65% HR et la diminution des déformations volumiques observées précédemment avec la référence de l'état « sec » avant THT. Cela signifie qu'il y a une contraction du matériau suite au THT. Ceci est en accord avec d'autres études (Gauvin, 2015). Par ailleurs, l'augmentation de la densité de ces échantillons est également cohérente avec le fait que leur teneur en eau soit plus élevée à la fin de l'expérience puisqu'un matériau plus dense absorbe plus d'eau et est cohérent avec l'augmentation des déformations volumiques calculées avec la référence après THT.

Tableau III. 19. Masse, volume et densité moyennes des échantillons à 2% HR et à 65% HR avant et après le THT.

	« Avant THT »	« Après THT_3 »
Masse « 2% HR » [g]	0,557	0,532
Volume « 2% HR » [mm <sup>3</sup> ]	931,8	797,1
Densité « 2% HR » [g/cm <sup>3</sup> ]	0,60	0,67
Masse « 65% HR » [g]	0,612	0,573
Volume « 65% HR » [mm <sup>3</sup> ]	977,1	838,5
Densité « 65% HR » [g/cm <sup>3</sup> ]	0,63	0,68

#### 4.2.3.2 Evolution des ratios $T_1/T_2$

Nous tentons ici de mieux comprendre les résultats obtenus précédemment et d'expliquer les différences entre l'état des échantillons avant et après le THT en étudiant l'évolution des ratios  $T_1/T_2$  des pics B et C. Seuls les états « Avant THT » et « Après THT\_3 » seront considérés ici.

Nous avons pu voir que le ratio  $T_1/T_2$  du pic B diminue tandis que celui du pic C augmente à la fin de l'expérience, ce qui amène à penser que les deux pics se rapprochent l'un de l'autre. La contribution du pic B sur la teneur en eau est supérieure à celle du pic C pour toutes les échéances de mesure (Tableau III. 20). En ce sens, l'évolution du pic B étant également plus importante, nous nous concentrerons essentiellement sur le ratio  $T_1/T_2$  de ce pic pour les interprétations.

Tableau III. 20. Contribution des pic B et C sur l'évolution de la teneur en eau totale (B+C) pour chaque échéance de mesure RMN <sup>1</sup>H des essais de THT, 100% HR à 120°C.

	20/01/2020	30/01/2020	10/03/2020	23/06/2020
	Avant THT	Après THT_1	Après THT_2	Après THT_3
B/(B+C)	76,37	84,87	70,50	73,72
C/(B+C)	23,63	15,13	29,50	26,28

La diminution du ratio  $T_1/T_2$  du pic B, suite au THT, traduit l'augmentation de la mobilité des molécules d'eau dans ce compartiment. Afin de bien visualiser les interprétations, un schéma illustratif des hypothèses formulées est proposé dans la Figure III. 22.

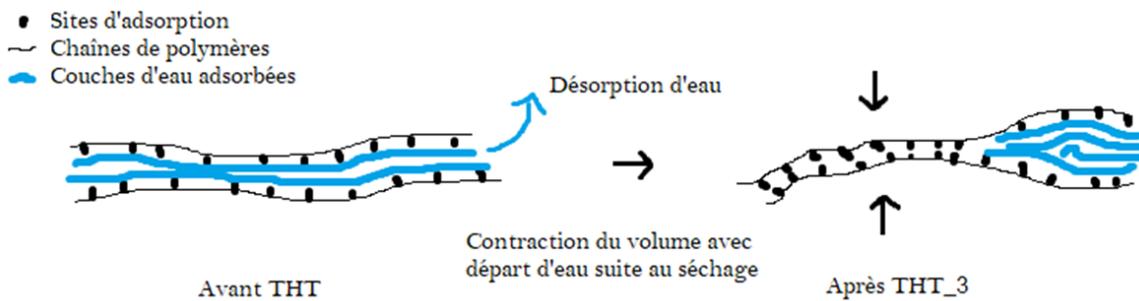


Figure III. 22. Schéma illustratif des hypothèses sur la fermeture des chaînes macromoléculaires suite au séchage des échantillons de bois moderne traités thermiquement en autoclave à 100% HR, 120°C pendant 24h.

En plus de l'augmentation de la mobilité des molécules d'eau dans la matrice on a pu observer une contraction du volume des échantillons et une perte de masse sèche. Ainsi, nous supposons que des réarrangements des polymères ont eu lieu en refermant certaines portions des chaînes polymériques par des liaisons covalentes et/ou hydrogènes qui diminuent (avec la perte de masse) le volume des échantillons et augmente ainsi leur densité. Par ailleurs, il est supposé que ces « fermetures » de chaînes macromoléculaires sont susceptibles d'enfermer, dans d'autres portions de chaînes, de l'eau liée qui est adsorbée sur plusieurs couches et dont la mobilité moyenne est augmentée. Cette hypothèse pourrait être une piste pour expliquer la diminution du ratio  $T_1/T_2$  qui est observé, ainsi que les évolutions de volume, de densité et de masse d'eau (masse à 65% HR). De plus, cette hypothèse peut être corrélée avec la perte de masse des échantillons qui induit une perte de matière hydrophile dans la paroi cellulaire engendrant une diminution de la masse d'eau et favorisant les rapprochements des chaînes macromoléculaires entre elles par les espaces vides créés.

#### 4.2.4 Conclusions

Les traitements thermiques en autoclave à 120°C et à 100% HR ont permis d'induire un vieillissement chimique des échantillons de bois moderne étudiés puisqu'une dégradation des composants du bois a été mise en évidence par la perte de masse. De plus, un vieillissement physique des polymères s'est produit puisqu'une augmentation de la mobilité des molécules d'eau dans la matrice polymérique a été mise en évidence par la diminution des ratios  $T_1/T_2$ . Il est supposé que cette évolution est due à des réarrangements des chaînes polymériques qui élargissent des espaces dans certaines portions des chaînes macromoléculaires et diminuent les espaces dans d'autres portions, impliquant ainsi une contraction du matériau (augmentation densité et diminution du volume). De plus, cette hypothèse peut être corrélée avec la perte de masse des échantillons qui laissent ainsi des espaces vides qui sont « comblés » par un resserrement des polymères entre eux et avec une diminution de la masse d'eau dans les échantillons.

Nous avons également observé que suite au THT, les déformations volumiques des échantillons augmentent si on considère la référence à « sec » après THT tandis qu'elles diminuent si on considère la référence à « sec » avant THT. Dans le premier cas, cela peut s'expliquer par l'augmentation de la densité et la quantité d'eau plus importante qu'à l'état initial (avant THT). Dans le deuxième cas, cela traduit la contraction du matériau.

### 4.3 Conclusion sur les traitements thermiques à 120°C

Les traitements thermiques effectués en étuve à 120°C ont permis de diminuer la teneur en eau du bois ainsi que les déformations volumiques. D'après les résultats de la littérature, de tels traitements permettraient de réduire la capacité hygroscopique du bois et d'améliorer sa stabilité dimensionnelle avec un minimum de dégradation thermique. Ces observations seraient dues à des évolutions de l'organisation des chaînes macromoléculaires des polymères du bois qui induisent un état « rétréci » du matériau avec un espace intermoléculaire réduit (Obataya, 2007, 2017). Les hypothèses émises dans ce mémoire par rapport à l'évolution des propriétés des bois traités en étuve corroborent ces idées puisque la RMN  $^1\text{H}$  a permis d'observer des évolutions de la mobilité des atomes H qui pourraient se traduire par un espace restreint entre les polymères suite à un TT à sec. Ces évolutions dans la matrice polymérique du bois pourraient être analogues aux phénomènes se produisant durant le vieillissement naturel du bois (Obataya, 2017). En ce qui concerne l'étude menée à 120°C en autoclave, il n'y a pas a priori de diminution de l'hygroscopicité des échantillons de bois moderne traités ce qui semble montrer que ce type de traitement n'est pas efficace pour diminuer l'hygroscopicité du bois. Néanmoins nous avons pu voir que les échantillons se contractent suite au THT.

Ainsi, il y a un point commun entre les deux techniques de traitement thermique étudiées puisqu'elles mettent en évidence une contraction du volume des échantillons. Cette contraction est par ailleurs d'autant plus importante pour les THT. La RMN  $^1\text{H}$  a également permis de mettre en évidence une perte de masse beaucoup plus importante pour ce type de traitement par rapport au TT à sec. L'étude des ratios  $T_1/T_2$  quant à elle a permis d'observer une augmentation de la mobilité des molécules d'eau contrairement aux échantillons traités à sec en étuve et qui suppose soit une augmentation de la quantité de couches d'eau adsorbées soit des interactions différentes avec de nouveaux sites d'adsorption, ce qui est corrélé avec l'augmentation de la teneur en eau observée dans les compartiments de l'eau liée.

## 5 Discussion générale – lien avec les mesures de colorimétrie

Dans cette partie, des mesures de la couleur des échantillons ont été effectuées afin de discuter de l'effet des différents traitements de vieillissement accélérés sur nos échantillons. Les effets de ces vieillissements accélérés sont donc évalués pour le bois moderne et comparés au bois historique (Bois Saint Georges).

### 5.1 Résultats des mesures de colorimétrie

Dans ce paragraphe, les mesures de colorimétrie sont présentées pour les bois moderne et historique, pour les échantillons témoins conditionnés à 65% HR, 20°C, pour les cycles hydriques répétés à 20°C et 50°C et pour les traitements thermiques à 120°C (TT et THT).

#### 5.1.1 Remarques préliminaires

##### Protocole expérimental

L'acquisition de l'appareil pour effectuer les mesures de colorimétrie a eu lieu après le début de certaines expériences. Ainsi, certaines mesures de colorimétrie n'ont pas pu être réalisées sur les échantillons avant les expériences de vieillissement accéléré.

L'échantillon « témoin » dont nous feront référence dans la suite, correspond à un échantillon qui n'a pas subi de vieillissement accéléré. Il s'agit donc soit de l'état initial avant traitement (lorsque la couleur de l'état initial a été mesurée), soit de données moyennées d'un échantillon de référence (lorsque la couleur de l'état initial n'a pas été mesurée). Dans ce dernier cas, la valeur  $\Delta E^*$  est donc plus indicative au regard de la variabilité du bois (tendance). A noter que les variations de couleur peuvent être aussi discutées avec la luminance  $L^*$ , dans la mesure où  $\Delta E^*$  dépend à priori essentiellement des variations de  $L^*$  (peu de variations de  $a^*$  et  $b^*$  avec les traitements réalisés et entre les deux bois étudiés, donc peu d'effet sur  $\Delta E^*$ ), comme cela sera aussi montré dans le Chapitre 4 (cf. §4). Les résultats présentés sont ceux des données SCI car elles ne dépendent pas de l'état de surface du matériau (cf. Chapitre 2). Par ailleurs, les données moyennes sur plusieurs échantillons sont précisées ainsi que leurs écarts types (SD).

##### Mesures de répétabilité

Comme discuté dans le Chapitre 2, des mesures de répétabilité<sup>1</sup> ont aussi été réalisées et permettent de déterminer des écarts types sur un même échantillon. Celles-ci sont données dans le Tableau III. 21 pour l'ensemble des mesures réalisées (échantillons témoins et ceux soumis à des vieillissements artificiels) et peuvent ainsi être comparées à celles sur plusieurs échantillons.

---

<sup>1</sup> Au sens strict du terme « répétabilité » (i.e. « La répétabilité est la variation due à l'instrument de mesure. Il s'agit de la variation observée lorsque le *même opérateur* mesure la même pièce de nombreuses fois, à l'aide de la même instrumentation, dans les mêmes conditions »), il peut y avoir un abus de langage car la mesure n'est pas réalisée strictement au même endroit de l'échantillon et donc une part de l'écart type calculé prend en compte une variabilité locale de l'échantillon mais qui reste cependant très faible au regard de la taille des échantillons (environ 1x1x1 cm<sup>3</sup>) et du diamètre d'ouverture du spectromètre (8 mm). Par soucis de simplicité, ce terme « répétabilité » sera conservé pour distinguer les écarts types calculés sur un même échantillon par rapport à ceux calculés entre plusieurs échantillons.

Tableau III. 21. Valeurs moyennes des écarts types de « répétabilité » pour les mesures L\*, a\* et b\* pour les bois moderne et historique (calculés avec les mesures de répétabilité sur l'ensemble des mesures réalisées sur tous les échantillons),

	Bois moderne	Bois historique Saint Georges
L*	2,4	2,3
a*	0,3	0,6
b*	0,3	0,7

### 5.1.2 Echantillons témoins à 20°C (échantillons n'ayant pas subi de traitement de vieillissement accéléré)

Dans le Tableau III. 22, l'ensemble des mesures présentées correspondent à la densité et aux valeurs L\*, a\* et b\* mesurées par colorimétrie à 20°C. On peut tout d'abord remarquer que les valeurs de a\* et b\* sont du même ordre de grandeur au vu des écarts-types entre les échantillons (et des écarts types de « répétabilité ») et que la différence majeure entre ces deux matériaux se trouve au niveau de L\*. Le bois historique a un aspect visuel plus sombre que le bois moderne ce qui explique la faible valeur de luminance L\* de ce dernier par rapport au bois moderne.

Tableau III. 22. Données des mesures de colorimétrie par le système CIELab. Echantillons « Témoins », 20°C, HR = 65%.

	Bois moderne (5 échantillons)		Bois 'Saint Georges' (8 échantillons)	
	moyenne	SD	moyenne	SD
Densité à 65% HR	0,615	0,01	0,508	0,02
L*	65,95	3,47	54,36	4,48
a*	7,70	0,72	7,31	0,44
b*	20,81	1,60	19,38	1,31

### 5.1.3 Echantillons après 6 et 9 mois de cycles hydriques à 20°C

Dans les Tableau III. 23 et Tableau III. 24, les mesures de colorimétrie après 6 mois et 9 mois de cycles hydriques répétés à 20°C sont présentées pour les bois moderne et historique et comparées à des mesures sur les échantillons témoins. En comparant les valeurs L\*, a\* et b\* des échantillons de bois moderne et historique entre 6 mois et 9 mois de cycles on ne constate pas d'écart pouvant indiquer une évolution significative de la couleur des échantillons au regard des écarts types calculés (entre échantillons et de répétabilité). En revanche entre les échantillons témoins et ceux qui ont subi des cycles hydriques répétés, une légère baisse de la luminance L\* est observée, ce qui se traduit par une variation de  $\Delta E^*$  qui indique un écart total de couleur plus important au bout de 9 mois de cycles. Il semble donc que les échantillons soumis aux cycles hydriques répétés à 20°C subissent un vieillissement chimique qui est supposé être induit par la migration de composés chromophores oxydés vers la surface des échantillons. Ainsi, il semble que ce changement de couleur mesuré à la surface des échantillons devient de plus en plus prononcé avec l'augmentation des cycles hydriques répétés, à température ambiante.

Tableau III. 23. Données des mesures de colorimétrie. Echantillons de bois moderne après 6 et 9 mois de cycles hydriques à 20°C., Le témoin est une valeur moyenne obtenue sur des matériaux n'ayant pas subi de cycles hydriques à 20°C.

	Témoin	6 mois		9 mois	
		Moyenne	SD	Moyenne	SD
Densité à 2% avant cycles	/	0,629	0,03	0,629	0,03
Densité à 2% après cycles	/	0,616	0,02	0,607	0,02
L*	65,95	62,25	2,42	60,33	1,25
a*	7,70	7,15	0,23	7,70	0,27
b*	20,81	20,44	0,03	20,91	0,84
$\Delta E^*$	/	3,75		5,62	

Tableau III. 24. Données des mesures de colorimétrie. Echantillons de bois historique (Saint Georges) après 6 et 9 mois de cycles hydriques à 20°C. Le témoin est une valeur moyenne obtenue sur des matériaux n'ayant pas subi de cycles hydriques à 20°C.

	Témoin	6 mois		9 mois	
		Moyenne	SD	Moyenne	SD
Densité à 2% avant cycles	/	0,464	0,01	0,464	0,01
Densité à 2% après cycles	/	0,462	0,01	0,462	0,01
L*	54,36	49,79	2,32	49,34	2,36
a*	7,31	6,78	0,12	7,37	0,16
b*	19,38	18,94	0,96	19,49	0,95
$\Delta E^*$	/	4,61	/	5,02	/

#### 5.1.4 Cycles hydriques 50°C : Echantillons témoins (après 2 mois à 50°C) et échantillons soumis à des cycles hydriques à 50°C

Dans les Tableau III. 25 et Tableau III. 26, les mesures de colorimétrie pour les échantillons témoins et ceux soumis aux cycles après presque 3 mois dans un bain-marie à 50°C sont présentées pour les bois moderne et historique respectivement. Ici, les valeurs seront discutées par rapport aux échantillons témoins de l'étude qui sont restés à 50°C pendant la durée des cycles, bien que les valeurs témoins sont très semblables.

En comparant les valeurs des paramètres de couleur des échantillons témoins (50°C) et celle des échantillons après les cycles, on peut observer dans un premier temps que la valeur de L\* diminue légèrement pour le bois moderne avec un écart de 2,19 qui n'est pas significatif du point de vue des incertitudes de mesure (Tableau III. 21). En revanche, pour le bois historique la valeur de L\* diminue de manière significative à la suite des cycles hydriques répétés avec un écart de 4,87, il devient donc un peu plus sombre. Par ailleurs, les valeurs de a\* et b\* n'évoluent pas au vu des écarts types et des

incertitudes de mesure suite aux cycles hydriques et ce, pour les bois moderne et historique. Ainsi, il semble que seul le bois historique soumis aux cycles présente une évolution de sa couleur.

Tableau III. 25. Mesures de densité avant et après cycles ainsi que les valeurs  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  obtenues par la mesure de la couleur d'échantillons de bois moderne témoins 50°C et de bois soumis à des cycles hydriques à 50°C. Le témoin est une valeur moyenne obtenue sur les matériaux n'ayant pas subi de cycles hydriques à 50°C.

	Bois moderne - Témoins 50°C (3 échantillons)		Bois moderne - Après 4 cycles 50°C (3 échantillons)	
	Moyenne	SD	Moyenne	SD
Densité 65% HR avant 50°C	0,655	0,05	0,671	0,01
Densité 65% HR après 50°C	0,653	0,04	0,654	0,01
$L^*$	61,87	2,25	59,68	0,71
$a^*$	7,89	0,14	8,16	0,26
$b^*$	20,72	0,79	20,37	0,74
$\Delta E^*$	/	/	2,24	/

Tableau III. 26. Mesures de densité avant et après cycles ainsi que les valeurs  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  obtenues par la mesure de la couleur d'échantillons de bois historique témoins 50°C et de bois soumis à des cycles hydriques à 50°C. Le témoin est une valeur moyenne obtenue sur les matériaux n'ayant pas subi de cycles hydriques à 50°C.

	Bois historique - Témoins 50°C (3 échantillons)		Bois historique - Après 4 cycles 50°C (3 échantillons)	
	Moyenne	SD	Moyenne	SD
Densité 65% HR avant 50°C	0,496	0,02	0,502	0,01
Densité 65% HR après 50°C	0,495	0,02	0,495	0,01
$L^*$	52,27	0,68	47,40	2,32
$a^*$	8,13	0,63	7,82	0,46
$b^*$	20,60	0,26	19,78	2,50
$\Delta E^*$	/	/	4,94	/

### 5.1.5 Echantillons soumis à des traitements thermiques TT 120°C (étuve)

Dans les Tableau III. 27 et Tableau III. 28, les mesures de colorimétrie après TT 120°C sont présentées pour les bois moderne et historique ainsi que leur densité respective avant et après le traitement thermique. On peut observer la diminution de la luminance avec l'augmentation de la durée du traitement thermique, tandis que les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  sont plutôt constantes vis-à-vis des écarts types. Ces observations sont valables pour les deux types de bois, néanmoins l'effet semble moins

intense pour le bois historique. En effet, l'écart des couleurs  $\Delta E^*$  entre le bois moderne traité thermiquement et le bois moderne témoin augmente plus fortement avec la durée du traitement, au contraire du bois historique pour lequel  $\Delta E^*$  est constant (aux incertitudes près). Cette observation nous donne donc une indication sur le degré de changement de couleur entre le bois moderne et le bois historique, à savoir que la couleur du bois moderne n'est pas encore stabilisée et que le matériau tend donc encore à évoluer davantage que le bois historique dont la couleur tend à se stabiliser.

Par ailleurs, les écarts des paramètres  $a^*$  et  $b^*$  montrent que la couleur des bois moderne et historique tend plus vers le jaune et moins vers le rouge suite aux TT.

Tableau III. 27. Densités et paramètres  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  avant et après 1, 3 et 7 jours de TT 120°C en étuve des échantillons de bois de chêne moderne. Les données du témoin sont des valeurs moyennes obtenues sur d'autres matériaux n'ayant pas subi de traitement TT à 120°C.

	Témoin	TT 1 jour (3 échantillons)		TT 3 jours (1 échantillon)	TT 7 jours (1 échantillon)
		Moyenne	SD	-	-
Densité 65% avant TT	/	0,678	0,01	0,660	0,661
Densité 65% après TT	/	0,670	0,01	0,649	0,652
$L^*$	65,95	57,58	2,78	55,59	51,78
$a^*$	7,70	7,89	0,15	8,30	7,51
$b^*$	20,81	19,24	0,81	19,49	18,16
$\Delta E^*$	/	8,52	/	10,45	14,42

Tableau III. 28. Densités et paramètres  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  avant et après 1, 3 et 7 jours de TT 120°C en étuve des échantillons de bois de chêne historique (Bois Saint Georges). Les données du témoin sont des valeurs moyennes obtenues sur d'autres matériaux n'ayant pas subi de traitement TT 120°C.

	Témoin	TT 1 jour (3 échantillons)		TT 3 jours (1 échantillon)	TT 7 jours (1 échantillon)
		Moyenne	SD	-	-
Densité 65% avant TT	/	0,496	0,02	0,493	0,465
Densité 65% après TT	/	0,492	0,02	0,484	0,456
$L^*$	54,36	48,54	2,34	46,43	45,38
$a^*$	7,31	8,38	0,68	8,82	9,12
$b^*$	19,38	19,50	1,24	19,27	19,01
$\Delta E^*$	/	5,91	/	8,07	9,16

### 5.1.6 Echantillons soumis à des traitements thermiques THT 120°C (autoclave)

Dans le Tableau III. 29, les mesures de colorimétrie des échantillons de bois moderne traités par THT sont données. On peut voir que le matériau devient beaucoup plus sombre suite au THT avec une diminution de la valeur de L\*. Par ailleurs, on note que a\* augmente tandis que b\* diminue également fortement au regard des écarts types et des incertitudes de mesure. L'écart des paramètres colorimétriques ( $\Delta a^* = -0,68$  et  $\Delta b^* = 4,75$ ) par rapport aux valeurs du témoin nous indique que la couleur du bois tend vers le jaune et perd du rouge suite au THT.

Tableau III. 29. Densités et paramètres L\*, a\* et b\* avant et après THT 120°C en étuve des échantillons de bois de chêne moderne. Les données du témoin sont des valeurs moyennes obtenues sur d'autres matériaux n'ayant pas subi de traitement TT à 120°C.

	Témoin	THT 1 jour (3 échantillons)	
		Moyenne	SD
Densité 65% avant THT	/	0,627	0,00
Densité 65% après THT	/	0,648	0,04
L*	65,95	38,51	1,08
a*	7,70	8,38	0,14
b*	20,81	16,06	0,38
$\Delta E^*$	/	27,86	

## 5.2 Discussion

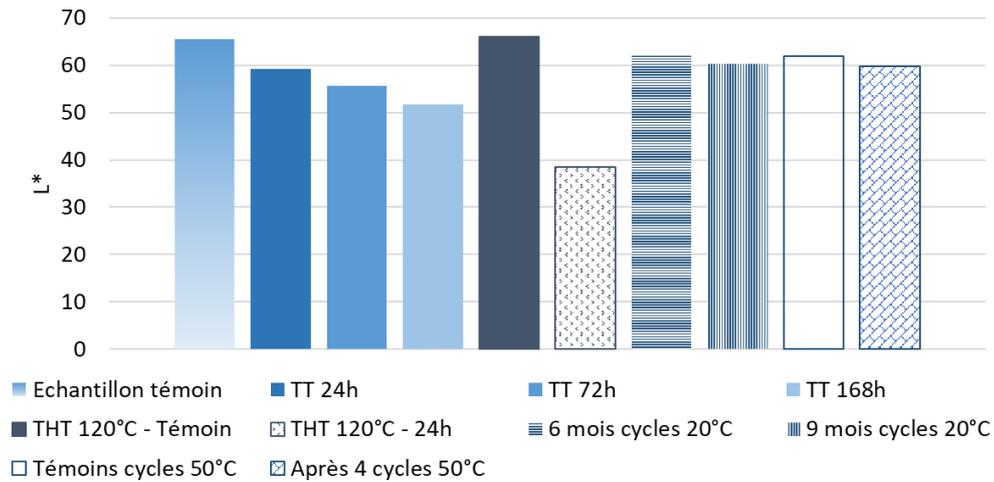
### 5.2.1 Comparaison des différentes méthodes de vieillissement sur la couleur

La Figure III. 23 représente l'évolution de la luminance L\* en fonction du types de vieillissement appliqués sur les échantillons de bois moderne et historique ainsi que les valeurs des témoins.

Les mesures de colorimétrie ont permis de mettre en évidence que les échantillons soumis à des cycles hydriques ne présentent pas une forte évolution de leur couleur contrairement aux bois soumis à des traitements thermiques. Le THT induit un assombrissement beaucoup plus important du bois moderne par rapport au TT en étuve avec une baisse de l'ordre de 15,85 pour le THT et 5,81 pour le TT en étuve.

L'assombrissement affecte davantage le bois moderne que le bois historique suite aux vieillissements par traitement thermique. On peut également noter que la luminance du bois historique n'évolue pas beaucoup en fonction du temps de traitement thermique en étuve par rapport au bois moderne. Pour les cycles hydriques il n'y a pas de distinction significative au regard des incertitudes de mesure et des écarts types entre le bois moderne et le bois historique. L'évolution de la luminance est en effet équivalente entre les deux types de cycles hydriques effectués et elle est également très faible par rapport aux traitements thermiques.

(a)



(b)

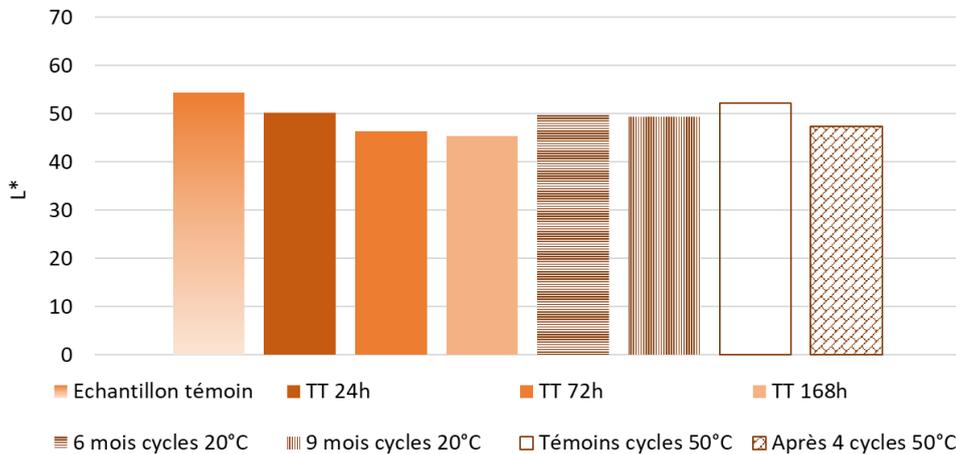


Figure III. 23. Evolution de la luminance  $L^*$  pour les bois de chêne moderne (a) et historique (b) en fonction du type de traitement de vieillissement accéléré.

### 5.2.2 Discussion

Il est connu que l'assombrissement du bois est un processus de vieillissement chimique qui résulte de réactions d'hydrolyse ou d'oxydation des composés phénoliques et plus particulièrement des tanins (extractibles) et que ce changement de couleur est dépendant des conditions de traitement (Sandoval-Torres *et al.*, 2010 ; Sandoval Torres *et al.*, 2016 ; Felhofer *et al.*, 2021). Ce changement de couleur est supposé être essentiellement dû à la formation de composés chromophores (C=O). Les substances colorées sont formées à partir de l'oxydation de composés phénoliques. Il peut s'agir d'extractibles tels que les quinones ou les ellagitannins qui sont connus pour donner la couleur du chêne.

L'ensemble des échantillons étudiés montrent une évolution plus ou moins significative de la luminance suite aux différents vieillissements effectués. Nous avons observé que l'évolution de l'aspect visuel de la couleur est beaucoup plus important pour les échantillons traités thermiquement que pour les échantillons soumis aux cycles hydriques répétés. Pour les cycles hydriques la valeur de

la luminance ( $L^*$ ) diminue très peu pour les échantillons soumis aux cycles à 50°C et d'autant moins pour les cycles hydriques à 20°C.

Pour les traitements thermiques en étuve, on a pu observer un assombrissement des matériaux d'autant plus important que la durée du traitement est longue ainsi qu'un jaunissement du bois. L'oxydation de composés aromatiques entraîne un jaunissement puisque leur produits d'oxydation absorbent la lumière à des longueurs d'onde dans le proche UV et le bleu dont la couleur complémentaire visible à l'œil est le jaune (Richaud et Verdu, 2011). Ainsi, le jaunissement des échantillons peut être expliqué par l'oxydation de composés phénoliques lors du TT. Concernant les THT, on a pu observer un assombrissement beaucoup plus important avec une diminution plus importante de la valeur de luminance. Nous avons vu que la perte de masse de ces échantillons traités est beaucoup plus importante par rapport aux TT à sec en étuve. Cela suppose une dégradation des polymères et des composés phénoliques du bois au cours du THT. Les produits de dégradation vont donc contribuer à l'assombrissement et au jaunissement du bois à la suite du THT.

Des travaux menés au Japon ont montré des similitudes dans les propriétés de couleur entre le bois vieilli naturellement et le bois thermiquement modifié (Matsuo *et al.*, 2011, 2016). D'autres études considèrent la modification thermique comme très proche du vieillissement naturel (Froidevaux *et al.*, 2012 ; Ganne-Chédeville *et al.*, 2012). Ainsi, la modification thermique dans un four conventionnel semble produire des résultats similaires à ceux du vieillissement naturel en terme de changement de couleur. Il faut néanmoins garder en tête que les propriétés physiques du bois vieilli dépendent également de son histoire hygroscopique (Endo *et al.*, 2016). À proprement parler, le bois chauffé au four est partiellement différent du bois vieilli naturellement car le vieillissement naturel se déroule à une humidité relative modérée et non à l'état sec. Ainsi, bien que les échantillons ayant été traités thermiquement en étuve deviennent plus sombres, il n'est pas possible de déterminer à ce stade que les changements observés sont analogues aux changements qui se produisent dans des conditions naturelles de vieillissement. En effet, les conditions utilisées dans cette étude sont considérées comme « extrêmes », car non représentatives des conditions réelles. Néanmoins, il est possible d'évaluer des tendances entre les différents types de vieillissement effectués et d'attester qu'il y a eu un vieillissement chimique plus ou moins prononcé en fonction de la méthode de vieillissement appliquée, et ce pour les bois moderne et historique.

## 6 Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier les effets de deux méthodes principales de vieillissement accéléré qui consistent en des cycles hydriques répétés à température ambiante (20°C) ou dans un bain-marie (50°C), et en des traitements thermiques à basse température (120°C) à sec dans une étuve ou à 100% HR dans un autoclave. Cela nous a permis d'identifier certaines ressemblances et certaines différences entre ces différentes techniques.

Dans un premier temps, nous avons pu observer que les cycles hydriques répétés sont plus efficaces en terme de réduction de teneur en eau lorsqu'ils sont combinés à la température car cela accélère le phénomène de vieillissement hygroscopique. Par ailleurs, on a pu observer une dilatation des matériaux soumis aux cycles répétés qui est révélée par l'augmentation du volume et des déformations volumiques des échantillons, calculées par rapport à état de référence à « sec » avant les cycles. Cependant, cet effet est plus important pour le bois moderne que pour le bois historique, ce qui témoigne de la stabilité dimensionnelle acquise par le bois historique au cours de son vieillissement naturel. Par ailleurs, la technique de relaxométrie RMN <sup>1</sup>H a permis, au travers de la détermination de la masse sèche, de montrer que les cycles hydriques n'affectaient pas la composition chimique du bois (perte de masse), tandis que l'étude des ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> a permis de mettre en évidence des changements de mobilité des molécules d'eau liée qui témoignent d'un vieillissement physique des polymères et qui est différent suivant la température des essais de cycles répétés.

Pour les traitements thermiques, nous avons pu voir que les TT à sec permettent de diminuer la teneur en eau des échantillons et que celle-ci est associée à une diminution des déformations volumiques et à une contraction du matériau. Ainsi, les propriétés des bois moderne et historique ont pu être modifiées et engendrer une diminution de l'hygroscopicité. Afin de déterminer si cette évolution peut être considérée comme une stabilisation des matériaux, il est nécessaire d'effectuer un test de réversibilité du traitement, ce qui sera abordé dans le Chapitre 4 suivant. Les THT effectués sur le bois moderne n'ont en revanche pas permis de réduire l'hygroscopicité des échantillons. Néanmoins, nous avons pu montrer que le volume des échantillons diminue et que le bois se contracte également. De plus, nous avons mis en évidence, au travers des ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>, une augmentation de la mobilité des molécules d'eau adsorbée dans le bois. Il est supposé que cette évolution est due à des réarrangements des chaînes polymériques qui créent des espaces (ou pores) plus grands à certains bouts de chaîne des polymères, faisant ainsi augmenter la mobilité moyenne de l'eau liée détectée par RMN <sup>1</sup>H. Ainsi, les interactions entre les sites d'adsorption et les molécules d'eau adsorbées sont différentes à la suite du THT. Elles sont également différentes de celles observées pour les TT à sec pour lesquels nous observons une restriction de la mobilité de l'eau liée (augmentation du ratio T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>) et qui a permis de supposer à un rétrécissement de l'espace intermoléculaire.

Ainsi, l'ensemble de ces traitements de vieillissement artificiel ont conduit à un vieillissement physique des polymères du bois qui se traduit par des mouvements et des réarrangements de chaînes macromoléculaires.

Par ailleurs, l'analyse de l'évolution de la couleur des échantillons a permis de mettre en évidence que plus la température et la durée du traitement de vieillissement est importante, plus le bois devient foncé. Il y a donc de plus en plus de processus chimiques qui se mettent en place, ce qui est corrélé avec une perte de masse de plus en plus importante des échantillons étudiés. Ainsi, l'ensemble des traitements de vieillissement réalisés dans ce chapitre ont permis d'engendrer un vieillissement chimique des bois moderne et historique puisqu'il y a eu des réactions chimiques amenant à un changement de la couleur du bois.

## 7 Références

- Bonnet, M. (2017). Analyse multi-échelle du comportement hygromécanique du bois : Mise en évidence par relaxométrie du proton et mesures de champs volumiques de l'influence de l'hétérogénéité au sein du cerne. (Thèse de doctorat). Université Paris-Est.
- Borrega, M. et Kärenlampi, P. P. (2010). Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68(2), 233-235. doi: 10.1007/s00107-009-0371-8
- Chaouch, M., Pétrissans, M., Pétrissans, A. et Gérardin, P. (2010). Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2255-2259. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.09.010
- Endo, K., Obataya, E., Zeniya, N. et Matsuo, M. (2016). Effects of heating humidity on the physical properties of hydrothermally treated spruce wood. *Wood Science and Technology*, 50(6), 1161-1179. doi: 10.1007/s00226-016-0822-4
- Esteves, B. M. et Pereira, H. M. (2009). Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources*, 4(1), 370-404. doi: 10.15376/biores.4.1.370-404
- Fayolle, B. et Verdu, J. (2005). Vieillissement physique des matériaux polymères. Ed. Techniques de l'Ingénieur.
- Felhofer, M., Bock, P., Xiao, N., Preimesberger, C., Lindemann, M., Hansmann, C. et Gierlinger, N. (2021). Oak wood drying: precipitation of crystalline ellagic acid leads to discoloration. *Holzforschung*. doi: 10.1515/hf-2020-0170
- Froidevaux, J., Volkmer, T., Ganne-Chédeville, C., Gril, J. et Navi, P. (2012). Viscoelastic behaviour of aged and non-aged spruce wood in the radial direction. *Wood Material Science and Engineering*, 7, 1-12. doi: 10.1080/17480272.2011.629735
- Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A.-S., Froidevaux, J., Hughes, M. et Navi, P. (2012). Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy. *Holzforschung*, 66(2), 163-170. doi: 10.1515/HF.2011.148
- García Esteban, L., Gril, J., de Palacios de Palacios, P. et Guindeo Casasús, A. (2005). Reduction of wood hygroscopicity and associated dimensional response by repeated humidity cycles. *Annals of Forest Science*, 62(3), 275-284. doi: 10.1051/forest:2005020
- Gauvin, C. (2015). Etude expérimentale et numérique du comportement hygromécanique d'un panneau de bois : application à la conservation des tableaux peints sur bois du patrimoine (Thèse de doctorat). Montpellier.
- Hill, C. A. S. (2006). *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd. doi: 10.1002/0470021748
- Hillis, W. E. (1971). Distribution, properties and formation of some wood extractives. *Wood Science and Technology*, 5(4), 272-289. doi: 10.1007/BF00365060
- Jankowska, A., Drożdżek, M., Sarnowski, P. et Horodeński, J. (2016). Effect of Extractives on the Equilibrium Moisture Content and Shrinkage of Selected Tropical Wood Species. *BioResources*, 12(1), 597-607. doi: 10.15376/biores.12.1.597-607
- Kollmann, F. et Fengel, D. (1965). Changes in the chemical composition of wood by heat treatment. *Holz Roh-Werkst*, 12, 461-468.
- Kránitz, K. (2014). Effect of natural aging on wood (Thèse de doctorat). ETH Zurich. doi: 10.3929/ETHZ-A-010388674

- Matsuo, M. U., Mitsui, K., Kobayashi, I., Kohara, M., Yoshida, M. et Yamamoto, H. (2016). Effect of hygrothermal treatment on wood properties: color changes and kinetic analysis using four softwood and seven hardwood species. *Wood Science and Technology*, 50(6), 1145-1160. doi: 10.1007/s00226-016-0833-1
- Matsuo, M., Yokoyama, M., Umemura, K., Sugiyama, J., Kawai, S., Gril, J., ... Imamura, M. (2011). Aging of wood: Analysis of color changes during natural aging and heat treatment. *Holzforschung*, 65(3), 361-368. doi: 10.1515/hf.2011.040
- Obataya, E. (2007). Caractéristiques du bois ancien et technique traditionnelle japonaise de revêtement pour la protection du bois. Dans *L'Acte de la journée d'étude Conserver aujourd'hui : les « vieillissements » du bois - Cité de la Musique* (p. 22). France.
- Obataya, E. (2017). Effects of natural and artificial ageing on the physical and acoustic properties of wood in musical instruments. *Journal of Cultural Heritage*, 27, S63-S69. doi: 10.1016/j.culher.2016.02.011
- Richaud, E. et Verdu, J. (2011). Vieillissement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation. Ed. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Rostom, L., Courtier-Murias, D., Rodts, S. et Care, S. (2020). Investigation of the effect of aging on wood hygroscopicity by 2D 1H NMR relaxometry. *Holzforschung*, 74(4), 400-411. doi: 10.1515/hf-2019-0052
- Salmén, L. et Burgert, I. (2009). Cell wall features with regard to mechanical performance - A review. COST Action E35 2004–2008: Wood machining – micromechanics and fracture. *Holzforschung*, 63(2). doi: 10.1515/HF.2009.011
- Sandoval Torres, S., Jomaa, W., Marc, F. et Puiggali, J.-R. (2016). Étude des altérations de la couleur du bois de Chêne lors du séchage sous vide discontinu. *Madera y Bosques*, 22(2), 119. doi: 10.21829/myb.2016.2221329
- Sandoval-Torres, S., Jomaa, W., Marc, F. et Puiggali, J.-R. (2010). Causes of color changes in wood during drying. *Forestry Studies in China*, 12(4), 167-175. doi: 10.1007/s11632-010-0404-8
- Sargent, R. (2019). Evaluating dimensional stability in solid wood: a review of current practice. *Journal of Wood Science*, 65(1), 36. doi: 10.1186/s10086-019-1817-1
- Van Acker, J. (2003). Assessing Performance Potential of Modified Wood focussing on Dimensional Stability and Biological Durability. Dans *First European Conference on wood Modification* (p. 153-168). Ghent, BELGIUM.

# Chapitre 4



# Chapitre 4 : Etudes complémentaires sur le traitement à basse température (120°C) par étuvage

## TABLE DES MATIERES

### Chapitre 4 : Etudes complémentaires sur le traitement à basse température (120°C) par étuvage

1	Introduction.....	181
2	Analyses IRTF et RMN <sup>13</sup> C des bois traités thermiquement .....	181
2.1	Introduction.....	181
2.2	Principe des méthodes et applications au bois.....	181
2.3	Matériaux et Protocoles expérimentaux.....	189
2.4	Résultats IRTF-ATR.....	192
2.5	Résultats RMN <sup>13</sup> C .....	195
2.6	Conclusions.....	201
3	Etude de la réversibilité des TT 120°C.....	202
3.1	Introduction.....	202
3.2	Bois étudiés et Protocole expérimental .....	203
3.3	Résultats .....	204
3.4	Discussion .....	209
3.5	Conclusions.....	210
4	Etudes avec d'autres bois historiques.....	212
4.1	Objectifs.....	212
4.2	Matériaux et protocole expérimental .....	212
4.3	Résultats .....	215
4.4	Discussion et Conclusions.....	223
5	Conclusion .....	224
6	Références.....	226

## FIGURES

Figure IV. 1. Exemple des modes de vibration d'un groupement CH <sub>2</sub> (Leriche, 2016).....	182
Figure IV. 2. Schéma représentatif du procédé de mesure d'un échantillon par spectroscopie IR en mode transmission (inspiré de Bruker Corporation, 2019).....	183
Figure IV. 3. Spectre IRTF-ATR du bois de chêne moderne en poudre conditionné à l'équilibre à 65% HR et attributions principales des bandes d'absorbance. ....	185
Figure IV. 4. Angle magique de rotation du rotor par rapport au champ magnétique B <sub>0</sub> (Courtier Murias, 2010).....	187
Figure IV. 5. Spectre RMN <sup>13</sup> C du bois de chêne moderne analysé en poudre et stabilisé à 65% HR (réalisé par C. Lorthioir).....	188
Figure IV. 6. Spectres IRTF-ATR du bois moderne et du bois historique conditionnés à 2% HR avant TT 120°C. ....	193
Figure IV. 7. Spectres IRTF-ATR des bois de chêne moderne (a) et historique (b) conditionnés à 2% HR avant et après TT à 120°C pendant 7 jours dans une étuve à sec.....	195
Figure IV. 8. Spectres RMN <sup>13</sup> C CP MAS des bois de chêne moderne et historique témoins conditionnés à 65% HR.....	196
Figure IV. 9. Spectres RMN <sup>13</sup> C CP MAS avant et après TT du bois de chêne moderne conditionné à 65% HR. ....	197
Figure IV. 10. Spectres RMN <sup>13</sup> C CP MAS du bois de chêne historique avant et après le TT, conditionné à 65% HR.....	198
Figure IV. 11. Spectre RMN <sup>13</sup> C CP MAS du bois de chêne moderne avant et après TT (à 65% HR) acquis avec un temps de contact (t <sub>CP</sub> ) de 50 μs. ....	199
Figure IV. 12. Spectre RMN <sup>13</sup> C CP MAS du bois de chêne moderne avant et après TT (à 65% HR) acquis avec un temps de contact (t <sub>CP</sub> ) de 4 ms. ....	199
Figure IV. 13. Spectre RMN <sup>13</sup> C CP MAS du bois de chêne historique avant et après TT (à 65% HR) acquis avec un temps de contact (t <sub>CP</sub> ) de 50 μs. ....	200
Figure IV. 14. Spectres RMN <sup>13</sup> C CP MAS du bois de chêne historique avant et après TT (à 65% HR) acquis avec un Temps de contact (t <sub>CP</sub> ) de 4 ms.....	200
Figure IV. 15. Teneurs en eau B+C mesurées par RMN <sup>1</sup> H des quatre échantillons à l'état initial avant traitement thermique à 120°C, après le TT 120°C, après deux semaines de conditionnement à haute HR (97% HR) et suite à un long conditionnement à 65% HR (3 mois et demi). ....	205
Figure IV. 16. Teneurs en eau mesurées dans les compartiments B et C par RMN <sup>1</sup> H des quatre échantillons à l'état initial avant traitement thermique à 120°C, après le TT 120°C, après deux semaines de conditionnement à haute HR (97% HR) et suite à un long conditionnement à 65% HR (3 mois et demi). ....	205
Figure IV. 17. Evolution moyenne des ratios T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> des pics B et C. Légende : 1 = Avant TT (Etat Initial), 2 = Après TT, 3 = Après test de réversibilité et 4 = Après long conditionnement à 65% HR. ....	206
Figure IV. 18. Evolution des déformations volumiques mesurées pour les échantillons de bois moderne et historique ayant subi un traitement thermique en étuve à 120°C. Les déformations à 65% HR suite	

au test de réversibilité sont calculées par rapport à l'état « sec » à 2% HR après réversibilité (cf. étape 2 du protocole).....	207
Figure IV. 19. Evolution des déformations volumiques mesurées pour les échantillons de bois moderne et historique ayant subi un traitement thermique en étuve à 120°C. Les déformations sont calculées par rapport à l'état « sec » à 2% HR au tout début de l'expérience (avant les TT).....	208
Figure IV. 20. Photos des trois carottes sélectionnées pour l'étude parmi les 10 carottes envoyées par C. Perrault.....	213
Figure IV. 21. Observation à la loupe binoculaire des chênes historiques des chênes « C, I et J » fournis par C. Perrault – Comparaison avec le chêne de la rue Saint Georges. ....	214
Figure IV. 22. Cartographies 2D des échantillons de bois historiques "Perrault" et "St Georges" à l'état initial à 65% HR (avant TT).....	216
Figure IV. 23. Teneurs en eau B+C, B et C obtenues par RMN <sup>1</sup> H pour les bois historiques Perrault et St Georges à l'état initial (avant TT), à HR = 65%, T = 20°C. ....	217
Figure IV. 24. Ratios T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> des pics B et C des différents bois historiques à l'état initial (avant TT)...	218
Figure IV. 25. Déformations volumiques des échantillons Perrault et St Georges tracés en fonction de la teneur en eau calculée à partir de la masse sèche à 2% HR (état de référence 2% HR avant TT)..	221
Figure IV. 26. Evolution de la luminance en fonction de la densité des échantillons de bois historique Perrault et St Georges. ....	223

## TABLEAUX

Tableau IV. 1. Attribution et désignation des principales bandes d'absorption du spectre IRTF du bois de feuillu. Références ([1] : Emandi et al., 2011 ; [2] : Ganne-Chédeville et al., 2012 ; [3] : Esteves et al., 2013 ; [4] : Céline et al., 2014 ; [5] : Traoré et al., 2016 ; [6] : Özgenç et al., 2017 ; [7] : Čabalová et al., 2018).....	184
Tableau IV. 2. Affectation des pics détectés par RMN <sup>13</sup> C aux groupements fonctionnels et aux composés associés. Les déplacements chimiques trouvés dans la littérature sont également présentés (Santoni et al., 2015 ; Sivonen et al., 2002).....	189
Tableau IV. 3. Perte de masse des échantillons de bois moderne en cube et en poudre soumis à un TT en étuve à 120°C pendant 7 jours. La perte de masse est calculée pour un état à 2% HR.....	190
Tableau IV. 4. Densités initiales (avant TT) des échantillons de bois de chêne utilisés pour les mesures IRTF-ATR et RMN <sup>13</sup> C. ....	191
Tableau IV. 5. Tableau récapitulatif de la provenance des carottes de bois fournies par C. Perrault.	213
Tableau IV. 6. Densités initiales des chênes historiques « C, I et J » fournis par C. Perrault à HR = 2% et HR = 65% avant traitement thermique - Comparaison avec le bois de Saint Georges. L'âge estimé est également donné. ....	214
Tableau IV. 7. Valeurs des densités et des teneurs en eau B+C, B et C obtenus par RMN <sup>1</sup> H pour les trois carottes de bois fournies par C. Perrault (à 65% HR), avant et après le TT 7 jours à 120°C en étuve.	219
Tableau IV. 8. Différences relatives représentant la perte de teneur en eau totale B+C et dans les compartiments B et C des bois historiques Perrault. ....	219
Tableau IV. 9. Déformations volumiques [%] des bois historiques avant et après TT 7 jours à 120°C en étuve entre 2% HR (avant le TT) et 65%HR (après le TT). ....	221
Tableau IV. 10. Evolution de la couleur des bois historiques traités thermiquement à 120°C pendant 7 jours en étuve à sec, mesurés par colorimétrie suivant le système CIELab.....	222

# 1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats d'études complémentaires sur le bois de chêne traité en étuve à 120°C. Plus précisément, les résultats exposés dans ce chapitre traitent d'échantillons de bois moderne et historique traités thermiquement pendant 7 jours en étuve à 120°C.

Dans un premier temps, les méthodes d'analyse utilisées (IRTF et RMN  $^{13}\text{C}$ ) pour l'étude de la chimie et de la mobilité des polymères du bois sont explicitées afin d'avoir une meilleure compréhension de leur utilité, puis les résultats obtenus seront décrits et discutés par rapport à la littérature et aux résultats obtenus par RMN  $^1\text{H}$  (Chapitre 3).

Dans un second temps, une étude de la réversibilité du traitement thermique est exposée pour les échantillons ayant été traités thermiquement pendant 24h, 3 jours et 7 jours en étuve à 120°C et dont une étude par la RMN  $^1\text{H}$  a été présentée dans le chapitre précédent (Chapitre 3).

Dans un troisième temps, une étude est présentée sur d'autres bois de chêne historique de différentes provenances qui ont été fournis par Christophe Perrault (dendrochronologue) afin de caractériser plus amplement l'effet des TT à basse température par rapport au vieillissement du bois. Par ailleurs, l'objectif sera d'évaluer l'effet du vieillissement sur ces bois de chêne qui sont plus âgés que le bois historique de la rue Saint Georges à Rennes, France, mais aussi de discuter des résultats obtenus sur le bois Saint Georges pour lequel des questions quant à une éventuelle dégradation des polymères ont été soulevées dans le Chapitre 3.

## 2 Analyses IRTF et RMN $^{13}\text{C}$ des bois traités thermiquement

### 2.1 Introduction

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette partie pour caractériser les évolutions chimiques sur les polymères du bois et leur mobilité à la suite du TT à 120°C pendant 7 jours, sont la RMN du carbone 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) et l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en réflexion totale atténuée (ATR en Anglais pour *Attenuated Total Reflectance*). Les principes et spécificités de ces techniques d'analyse sont tout d'abord énoncés dans une première section. Les résultats sont ensuite présentés et discutés notamment par rapport aux résultats obtenus par la RMN  $^1\text{H}$ .

Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec le *Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris* (LCMCP) UMR7574 Sorbonne Université, CNRS, Collège de France et avec des collègues de *l'Instituto de Ciencias Agrarias* et du *Museo Nacional de Ciencias Naturales*, Madrid (Espagne) et du *Laboratoire Navier*, Champs-sur-Marne, Paris.

### 2.2 Principe des méthodes et applications au bois

#### 2.2.1 Technique IRTF

##### 2.2.1.1 Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui permet d'étudier les interactions entre la matière et le rayonnement IR. Le rayonnement IR est un rayonnement électromagnétique qui s'étend sur des longueurs d'onde d'environ 780 à 1 mm (selon la Commission Electronique Internationale (IEC

- ISO 60050, s. d.)) de même nature que la lumière visible. La spectroscopie IR est couramment utilisée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

Un spectre IR est souvent représenté par une transmittance (ie. fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) en fonction d'un nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le domaine de l'IR est subdivisé en trois domaines : l'IR proche qui s'étend de 14 000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , l'IR moyen (4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) qui est le plus couramment utilisé et l'IR lointain (400 à 10  $\text{cm}^{-1}$ ). En fonction de la longueur d'onde, cette lumière peut déclencher la vibration de liaisons spécifiques dans les molécules. En effet, les atomes constitutifs de la matière sont liés entre eux et vibrent à une fréquence qui dépend de leur masse et de la force des liaisons chimiques dans lesquelles ils sont engagés. Ainsi, lorsqu'une source d'énergie vient stimuler la liaison à sa fréquence de vibration, il pourra y avoir absorption de l'énergie qui est transportée par l'onde lumineuse incidente.

Par ailleurs, lorsqu'une molécule est soumise à une certaine fréquence de résonance, une excitation par différentiel d'énergie va induire des oscillations au sein du système (Servant *et al.*, 2011). Prenons l'exemple d'une molécule diatomique (2 atomes) qui possède une seule liaison, celle-ci possède un seul type de vibration (élongation). Pour des molécules plus complexes, avec plusieurs liaisons, ou pour une molécule de  $\text{CH}_2$  par exemple on va retrouver différents types de vibrations (élongation et déformation) qui sont présentés dans la Figure IV. 1.

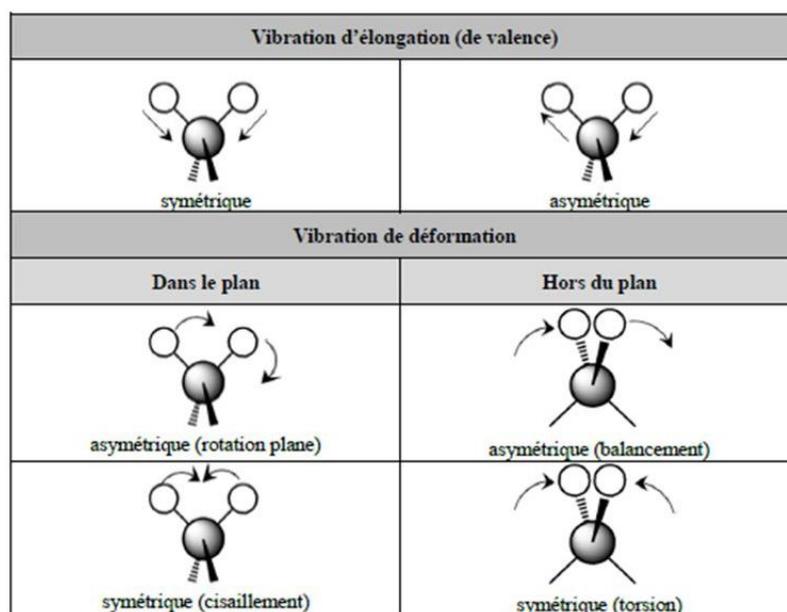


Figure IV. 1. Exemple des modes de vibration d'un groupement  $\text{CH}_2$  (Leriche, 2016).

En pratique, le spectre IR d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière IR au travers de l'échantillon (Figure IV. 2). Une partie du rayonnement incident va être absorbée par l'échantillon et le reste sera soit réfléchi, soit retransmis. La lumière transmise au détecteur indique la quantité d'énergie qui a été absorbée. La lumière réfléchie peut également être utilisée pour acquérir des spectres en mode réflectance qui est une autre technique de spectroscopie IR. Celle-ci permet de faire une analyse de surface en détectant la proportion de lumière réfléchie sur la surface d'un objet et est souvent utilisée dans le domaine de la restauration d'œuvre du patrimoine par exemple. La Transformée de Fourier (TF) permet alors de collecter toutes les données spectrales en même temps, c'est-à-dire que les longueurs d'onde vont être collectées simultanément puis traitées par TF afin d'obtenir le tracé de l'intensité IR en fonction du nombre d'onde (spectre Infrarouge).

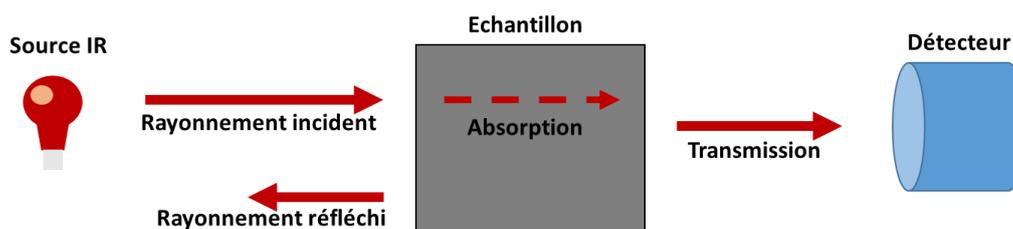


Figure IV. 2. Schéma représentatif du procédé de mesure d'un échantillon par spectroscopie IR en mode transmission (inspiré de Bruker Corporation, 2019).

### 2.2.1.2 L'Infrarouge en mode ATR

Les mesures usuelles en spectroscopie IR nécessitent une préparation préalable de l'échantillon qui dépend de l'échantillon à analyser. Classiquement, la méthode la plus utilisée pour analyser des échantillons solides est la préparation de pastilles avec du bromure de potassium (KBr), qui est transparent dans le domaine IR. L'échantillon est soit broyé et pressé avec le KBr pour former une « pastille KBr » soit préparé en fine lame et placé entre deux fenêtres KBr. Les liquides sont quant à eux analysés directement ou dilués avec un solvant qui est transparent dans le domaine IR.

A présent, ces préparations « laborieuses » sont remplacées par la technique ATR, une technique généralement non destructive et adaptée à l'analyse des solides et des liquides sans modification de l'état de l'échantillon. Le principe est basé sur la réflexion de la lumière infrarouge à travers un cristal d'un certain matériau (diamant, ZnSe ou germanium). Plus précisément l'ATR repose sur le phénomène de réflexion qui a lieu lorsqu'un faisceau passe d'un milieu dense (le cristal avec un indice de réfraction élevé) à un milieu moins dense (l'échantillon). On obtient ainsi un spectre qui présente toutes les caractéristiques spécifiques de l'échantillon. Néanmoins, le spectre obtenu par ATR peut être différent d'un spectre de transmission classique en raison d'effets physiques, c'est pour cela qu'il est nécessaire que l'échantillon épouse bien la surface de contact du cristal et que certaines machines sont équipées d'une manivelle pour appliquer une pression.

### 2.2.1.3 Application au matériau bois

Les applications de l'IRTF en ATR dans le domaine du bois préconisent généralement le broyage du matériau afin d'homogénéiser et d'obtenir une information globale sur celui-ci. Certaines études ont montré que l'information sera essentiellement de surface sur un échantillon non broyé puisque la pénétration du faisceau a été estimée entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  (Célineo *et al.*, 2014 ; Daher, 2012). Il est donc plus avantageux de travailler sur des échantillons broyés.

La littérature fait état de nombreuses études sur le bois qui ont permis de déterminer la composition de celui-ci et de mettre en évidence les bandes vibrationnelles des groupements chimiques caractéristiques des polymères du bois. Les attributions des bandes caractéristiques du bois de feuillu sont présentées dans le Tableau IV. 1. Les spectres IR sont dépendent des espèces de bois, nous proposons donc de préciser les bandes caractéristiques obtenues pour notre bois de chêne moderne (feuillu) dans la Figure IV. 3, sur la base d'études réalisées sur le bois de chêne (Emandi *et al.*, 2011 ; Čabalová *et al.*, 2018).

Tableau IV. 1. Attribution et désignation des principales bandes d'absorption du spectre IRTF du bois de feuillu. Références ([1] : Emandi et al., 2011 ; [2] : Ganne-Chédeville et al., 2012 ; [3] : Esteves et al., 2013 ; [4] : Céline et al., 2014 ; [5] : Traoré et al., 2016 ; [6] : Özgenç et al., 2017 ; [7] : Čabalová et al., 2018)

Domaine spectral (cm <sup>-1</sup> )	Vibrations	Attribution des bandes d'absorption	Références
3600 - 3100	v (O-H)	Vibration d'étirement des liaisons –OH caractéristique des interactions macromoléculaires de la cellulose, des hémicelluloses et de l'eau	[1], [4], [7]
3000 - 2750	v (C-H)	Etirement des liaisons –CH des composés organiques	[1], [4], [7]
1736 - 1724	v (C=O)	Etirement des liaisons C=O des cétones non-conjuguées de la lignine et des groupes carboxyles des xylanes (hémicelluloses)	[2], [5], [6]
1660 - 1590	v (C=O) et v (O-H)	Etirement des liaisons C=O des cétones conjuguées avec un benzène dans la lignine et la vibration de déformation de la liaison –OH de l'eau absorbée	[1]
1510 - 1501	v (C=C) aromatique	Etirement des liaisons C=C des cycles aromatiques de la lignine	[1], [2], [6]
1460 - 1423	δ (C-H)	Déformation de la liaison C-H dans la lignine	[1], [2], [6]
1370 - 1363	δ (C-H)	Déformation des liaisons C-H de la cellulose et des hémicelluloses	[1]
1330 - 1320	v (C-H) et v (C <sub>1</sub> -O)	Vibration C-H dans la cellulose et vibration des liaisons C-O des unités syringyl de la lignine (bande caractéristique des feuillus)	[1]
1300 - 1226	v acétyle ester	Unités syringyl et guaiacyl de la lignine	[1], [3]
1159 - 1150	v (C-O)	Vibration des liaisons C-O dans la lignine et xylane	[6], [7]
1150 - 1112	v (C-O)	Vibration des liaisons C-O-C dans la cellulose et les hémicelluloses	[1], [7]
1027-1030	v (C-O)	Vibration de déformation des liaisons C-O-C dans la cellulose et les hémicelluloses	[1], [3], [7]
900 - 895	δ (C-H)	Déformation des liaisons C-H dans la cellulose	[1], [7]

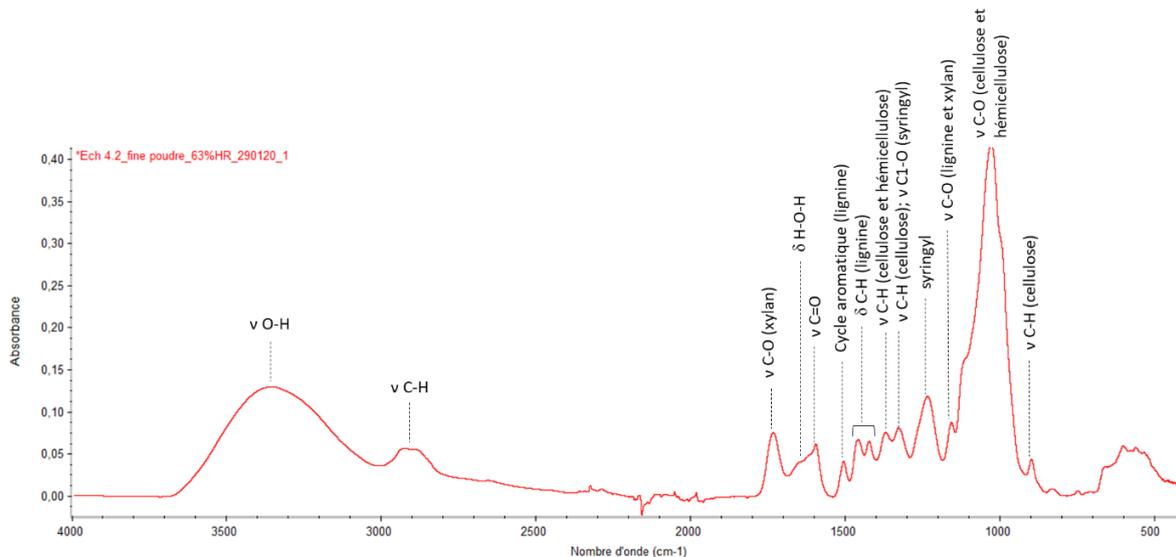


Figure IV. 3. Spectre IRTF-ATR du bois de chêne moderne en poudre conditionné à l'équilibre à 65% HR et attributions principales des bandes d'absorbance.

Les études réalisées par IRTF ont permis de déterminer les changements chimiques se produisant suite à un TT. La plupart de ces études sont réalisées sur des bois traités thermiquement à de hautes températures (à partir de 170°C) et mettent évidence une grande quantité de changements chimiques irréversibles (Esteves *et al.*, 2008 ; Shi *et al.*, 2012 ; Ganne-Chédeville *et al.*, 2012 ; Esteves *et al.*, 2013 ; Traoré *et al.*, 2016 ; Özgenç *et al.*, 2017 ; Čabalová *et al.*, 2018 ; Kubovský *et al.*, 2020).

Il est donc bien connu que le TT conduit en premier à la désacétylation des polymères les plus sensibles (hémicelluloses). Celle-ci engendre la libération de composés acides (acide acétique et formique) qui causent la dégradation des polyssaccharides et qui catalysent la dépolymérisation des polymères (Sivonen *et al.*, 2002 ; Nuopponen *et al.*, 2005 ; Esteves *et al.*, 2013). La déshydratation des carbohydrates en parallèle réduit la quantité de groupements OH qui conduit à la formation de furfural et d'hydroxyméthylfurfural. Tandis que pour des températures de traitement supérieures à 175°C, il peut y avoir une auto-condensation de la lignine due à l'augmentation de la réactivité des polymères ou une condensation avec les aldéhydes libérés par la dégradation des carbohydrates (Esteves *et al.*, 2013 ; Özgenç *et al.*, 2017). De plus, la dégradation des hémicelluloses et de la cellulose amorphe amène à une augmentation de la proportion relative de lignine. Certains auteurs ont aussi mis en corrélation la stabilité dimensionnelle à la réticulation dans la lignine et à la destruction de groupements hydroxyles suite aux TT à haute température, qui diminue l'affinité du matériau avec l'eau ; réduisant ainsi son hygroscopicité et ses déformations (Özgenç *et al.*, 2017). Cependant, les changements surviennent à des températures plus élevées que celle utilisée dans ce mémoire.

## 2.2.2 Technique de spectroscopie RMN <sup>13</sup>C en état solide

### 2.2.2.1 Principe de la spectroscopie RMN

Même si la relaxométrie RMN à bas champ (utilisée jusqu'ici) et la spectroscopie RMN se basent sur la même propriété physique : la RMN ; ces deux techniques possèdent des différences importantes concernant leur utilisation des propriétés RMN. La relaxométrie RMN, comme expliqué dans le

Chapitre 2, mesure et utilise le phénomène de relaxation RMN pour caractériser l'eau dans différents compartiments du bois et leur mobilité. Pour ce type d'expériences, nous analysons l'amplitude du signal RMN total en fonction de différents délais permettant d'obtenir des temps de relaxation RMN. Dans le cas de la spectroscopie nous allons obtenir un spectre RMN qui va nous permettre de quantifier les noyaux en fonction des différents environnements chimiques.

Un spectre RMN comporte des pics ou séries de pics correspondants à la fréquence de résonance des noyaux de différents environnements présents dans l'échantillon et cette différence est liée au déplacement chimique ( $\delta$ ) (Equation IV. 1). Le champ magnétique au niveau du noyau n'est pas égal au champ magnétique appliqué ; les électrons autour du noyau le « protègent » du champ appliqué. La différence entre le champ magnétique appliqué et le champ au niveau du noyau est appelée « blindage nucléaire ». Le déplacement chimique, en termes absolus, est défini par la fréquence de résonance exprimée en référence à un composé standard qui est défini comme étant à 0 parties par million (ppm). Cette échelle, en l'exprimant en ppm, est indépendante de la fréquence du spectromètre, et permet de comparer plus facilement les mesures faites à différents champs magnétiques.

$$\delta = (\nu - \nu_{réf})/\nu_0 \quad \text{IV. 1}$$

Où  $\nu$  est la fréquence de résonance d'intérêt,  $\nu_{réf}$  est la fréquence de résonance de référence (normalement celle du trimethylsilyle, ou TMS) et  $\nu_0$  la fréquence centrale du champ  $B_0$ .

Si  $B_0$  est de 11,25 T alors  $\nu_0 = 300$  MHz pour les noyaux  $^1\text{H}$  ou 75 MHz pour les noyaux  $^{13}\text{C}$ . Il est courant de se référer à la fréquence de fonctionnement d'un spectromètre en termes de fréquences de résonance du  $^1\text{H}$ . Ainsi, on peut parler d'un "spectromètre 500 MHz", bien qu'il fonctionne à 75 MHz pour les noyaux  $^{13}\text{C}$ , etc. Concernant le spectre RMN, les signaux sont placés sur un axe horizontal indiquant le déplacement chimique et dans l'axe vertical nous avons l'intensité du signal qui est, comme dans le cas des distributions de temps de relaxation, proportionnel à la quantité de noyaux détectés.

#### 2.2.2.2 RMN de l'état solide

##### Anisotropie de déplacement chimique et couplage dipolaire

Comme nous nous intéressons aux polymères du bois, nous allons utiliser la RMN de l'état solide. Pour expliquer les particularités des mesures RMN en état solide on peut se concentrer sur deux des interactions les plus pertinentes à traiter : (i) l'anisotropie de déplacement chimique, qui est liée à l'environnement chimique des noyaux et décrite, à l'état solide, par un tenseur et (ii) le couplage dipolaire, qui fait référence à un couplage magnétique entre deux noyaux proches, non nécessairement engagés dans une liaison chimique, et inversement proportionnel à leur distance. Ces interactions ont un effet très important sur la résolution spectrale.

Le couplage dipolaire est dû à la nature rigide de l'échantillon et il est directement lié au rapport gyromagnétique et inversement lié à la distance de deux noyaux spécifiques. Donc, si un noyau possède à la fois un rapport gyromagnétique élevé et une courte distance entre les noyaux, le couplage dipolaire semble très important. Pour cette raison, la spectroscopie RMN du  $^1\text{H}$  n'est pas souvent effectuée à l'état solide. En effet, il y a peu de probabilité d'un couplage homonucléaire dans le cas de la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  à cause de son abondance naturelle. Avec du  $^{13}\text{C}$  à environ 1% d'abondance naturelle, la probabilité d'avoir deux noyaux de  $^{13}\text{C}$  l'un à côté de l'autre dans la molécule est très faible contrairement aux noyaux  $^1\text{H}$ . Ainsi, on s'affranchi du couplage dipolaire homonucléaire en utilisant la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  pour étudier les polymères du bois. Cependant, pour résoudre le problème du

couplage dipolaire hétéronucléaire et le réduire ou l'éliminer, une impulsion de découplage est utilisée. La méthode consiste à appliquer une impulsion continue au niveau de la fréquence de résonance du  $^1\text{H}$ , lors de l'acquisition de la décroissance par induction libre (FID, *Free Induction Decay* en Anglais), dans une direction perpendiculaire au champ  $B_0$ .

L'anisotropie de déplacement chimique est un autre problème majeur qui est responsable de l'élargissement important des pics de RMN dans les spectres acquis pour des échantillons solides. On peut en faire efficacement la moyenne en faisant tourner le porte-échantillon (généralement un rotor en zircone) autour de son axe à un angle de  $54,74^\circ$  par rapport au champ magnétique externe (Figure IV. 4). On parle généralement de rotation à angle magique (MAS de l'Anglais *Magic Angle Spinning*) et il s'agit uniquement d'un traitement mécanique de l'échantillon. Plus la vitesse de rotation est rapide, plus la résolution spectrale est élevée.

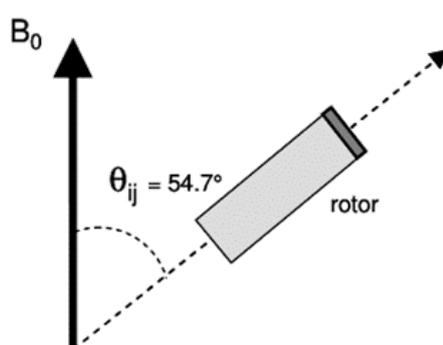


Figure IV. 4. Angle magique de rotation du rotor par rapport au champ magnétique  $B_0$  (Courtier Murias, 2010).

### Sensibilité de la mesure – technique de la polarisation croisée (CP)

Une difficulté associée à la RMN du  $^{13}\text{C}$  est liée à sa faible abondance naturelle qui diminue sa sensibilité. C'est pourquoi on utilise la technique de polarisation croisée (CP pour *Cross Polarisation* en Anglais) qui est principalement utilisée pour améliorer le rapport signal/bruit dans les spectres de RMN en état solide. Une expérience typique de CP comprend trois étapes principales : (i) générer l'aimantation sur les noyaux abondants ( $^1\text{H}$ ), (ii) transférer cette aimantation aux noyaux peu abondants ( $^{13}\text{C}$ ) et (iii) acquérir le FID des noyaux peu abondants ( $^{13}\text{C}$ ).

Avec la spectroscopie RMN du  $^{13}\text{C}$  classique, le temps de récupération (TR) dépend du  $T_1$  du  $^{13}\text{C}$ . En revanche, avec la spectroscopie RMN CP  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , les temps de relaxation ne sont pas dictés par la relaxation du  $^{13}\text{C}$ , mais par la relaxation du  $^1\text{H}$ , qui est beaucoup plus courte dans la plupart des cas. Le processus de transfert de l'aimantation du spin abondant au spin peu abondant est accompli par l'utilisation des interactions dipolaires hétéronucléaires par un processus d'échange de spin, pendant une période appelée temps de contact (CT pour *Contact Time* en Anglais, aussi écrit  $t_{\text{CP}}$  sur les spectres). Ce transfert dépend du rapport gyromagnétique des deux noyaux. La sensibilité est augmentée d'un facteur basé sur leur ratio et qui est de 4 pour  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .

Une caractéristique des mesures CP est qu'elles sont influencées par la mobilité des molécules et nous allons utiliser cette propriété pour étudier l'effet du traitement thermique sur les polymères du bois. Il y a deux facteurs principaux qui affectent l'intensité du signal pendant le CT : la constante de temps de polarisation croisée ( $T_{\text{CH}}$ ) et la relaxation du réseau de spin des protons dans le cadre rotatif ( $T_{1\rho\text{H}}$ ). Au début, l'aimantation augmente à cause de la  $T_{\text{CH}}$ , puis la  $T_{1\rho\text{H}}$  fera diminuer l'aimantation. Tous les

échantillons ou groupes chimiques ne présenteront pas le même profil de CP en fonction du CT. Certains échantillons (ou groupes chimiques dans un même échantillon) peuvent avoir une  $T_{CH}$  très rapide (molécules les plus rigides) alors que d'autres sont lents (molécules les moins rigides). La quantification par spectroscopie RMN en CP devient alors complexe et nécessite des expériences complémentaires. Ainsi, on dit souvent qu'elle est semi-quantitative car on peut comparer des échantillons similaires en effectuant l'hypothèse que l'efficacité de la CP est la même entre échantillons. On peut alors comparer les intensités relatives entre échantillons pour étudier leurs différences, mais on ne peut pas quantifier les différents polymères présents dans un même échantillon.

### 2.2.2.3 Application au matériau bois

La Figure IV. 5 montre l'exemple d'un spectre RMN  $^{13}C$  en CP MAS d'un échantillon de bois de chêne moderne et l'attribution des pics aux groupements chimiques des molécules du bois est présenté dans le Tableau IV. 2.

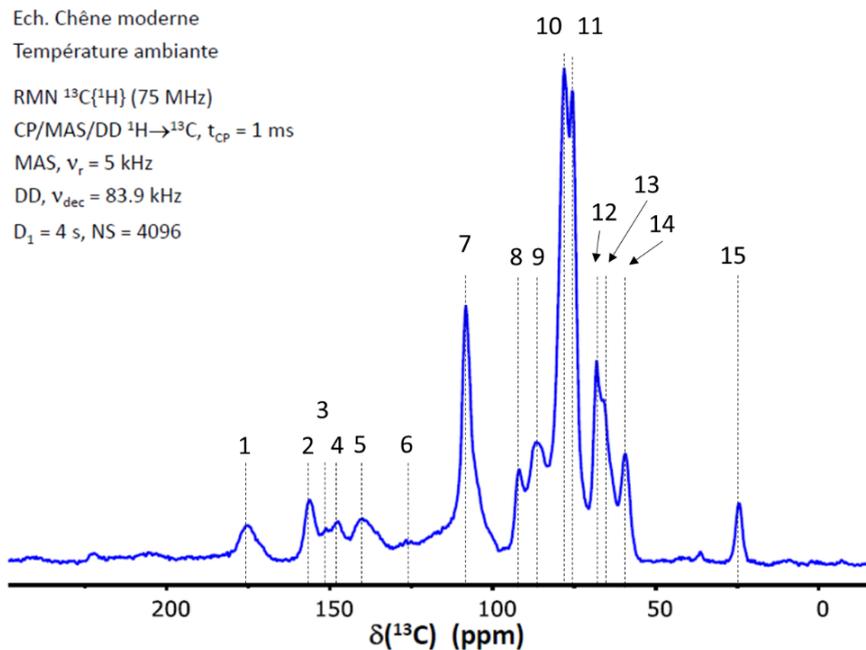


Figure IV. 5. Spectre RMN  $^{13}C$  du bois de chêne moderne analysé en poudre et stabilisé à 65% HR (réalisé par C. Lorthioir).

Tableau IV. 2. Affectation des pics détectés par RMN  $^{13}\text{C}$  aux groupements fonctionnels et aux composés associés. Les déplacements chimiques trouvés dans la littérature sont également présentés (Santoni et al., 2015 ; Sivonen et al., 2002).

Numéro	Déplacement chimique (ppm)	Composés chimiques	Types d'atome de carbone associés au déplacement chimique*
1	173	Carbohydrates	>C=O (-COO-R, CH <sub>3</sub> -COO-)
2	153	Lignine	Carbone aromatique
3	148	Lignine	Carbone aromatique
4	137	Lignine	Carbone aromatique
5	134	Lignine	Carbone aromatique
6	120	Lignine	Carbone aromatique
7	115-100	Carbohydrates	C1 Cellulose, C1 Hémicellulose
8	89	Carbohydrates	C4 cristallin/amorphe
9	89-84	Carbohydrates	C4 Cellulose amorphe et hémicellulose ; C <sub>β</sub> dans liaisons β-O-4 Lignine
10	75	Carbohydrates	C2,3,5 Cellulose et hémicellulose ; C <sub>α</sub> Lignine
11	72	Carbohydrates	C2,3,5 Cellulose et hémicellulose
12	65	Carbohydrates	C6 Cellulose et hémicellulose
13	60-62	Lignine	C <sub>γ</sub> dans liaison β-O-4 Lignine ; C6 Cellulose et Hémicellulose
14	56	Lignine	OCH <sub>3</sub>
15	22-25	Carbohydrates	CH <sub>3</sub> -COO-

\*e : unités estérifiées en C4 ; ne : unités C4 non estérifiées (phénolique).

La RMN du  $^{13}\text{C}$  est utilisée dans le domaine des sciences du bois et a permis de caractériser les polymères du bois mais aussi d'étudier les effets des traitements thermiques. (Tjeerdsma *et al.*, 1998) par exemple, ont étudié les changements chimiques provoqués par des traitements thermiques du bois et ont pu observer des changements notables de la quantité d'hydrates de carbone amorphes au cours du processus. La désacétylation des hémicelluloses a notamment été mise en évidence par la diminution d'intensité du pic à 175 ppm (signal du groupe carboxyle) et 22 ppm (signal du groupe méthyle). (Sivonen *et al.*, 2002) ont observé le même effet à partir des mesures RMN  $^{13}\text{C}$  confirmant ainsi que les TT engendrent une diminution du signal des méthyles et des carboxyles des groupements acétyle rattachés aux hémicelluloses. Cela témoigne de la désacétylation des carbohydrates (glucides) formant les hémicelluloses. Des changements structurels mineurs dans la matrice de la lignine ont été aussi observés mais avec des températures plus importantes que celles utilisées dans ce mémoire.

### 2.3 Matériaux et Protocoles expérimentaux

Dans cette partie nous présentons dans un premier temps une étude préliminaire visant à définir le choix de préparation des échantillons, puis nous présenterons les matériaux d'étude ainsi que leur préparation. Dans un second temps, le protocole expérimental de mesure mis en place pour les deux techniques d'analyse (IRTF et RMN  $^{13}\text{C}$ ) sera précisé.

### 2.3.1 Etude préliminaire : Traitement thermique sur un bois broyé

Cette étude préliminaire a pour objectif majeur de savoir si l'effet du TT appliqué dans cette étude sur un bois de chêne en cube serait différent sur ce même bois mais mis en poudre. Cela est dans le but de pouvoir comparer les résultats obtenus sur la composition chimique de nos matériaux avec les résultats obtenus par RMN  $^1\text{H}$  sur les échantillons étudiés précédemment dans le Chapitre 3 (en cubes). En effet, la RMN  $^{13}\text{C}$  nécessite une mise en poudre du bois pour son analyse car le rotor dans lequel est placé l'échantillon doit être bien rempli et exempt de vide afin de permettre une rotation à l'angle magique sans perturbation. L'IRTF en ATR donne des informations essentiellement en surface sur quelques micromètres pour un échantillon de bois non broyé, ce qui ne permet pas d'avoir une information moyenne sur l'ensemble de l'échantillon. Ces contraintes techniques nécessitent de mieux définir le protocole pour le traitement thermique des échantillons.

Ainsi, une expérience a été réalisée sur un échantillon de bois de chêne moderne dont l'un est en cube de  $1\text{ cm}^3$  et l'autre mis en poudre. Ces échantillons sont tout d'abord conditionnés à 2% HR puis à 65% HR jusqu'à équilibre et leur masse est relevée. Suite à cela, ils sont traités thermiquement dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant 7 jours et leur masse est relevée au cours du traitement sur trois échéances principales : au bout de 24, 96 et 168 heures.

Le Tableau IV. 3 représente la perte de masse de ces échantillons à la fin des 7 jours de TT, calculée pour un état de conditionnement à 2% HR. On peut observer que la perte de masse est bien plus importante pour l'échantillon en poudre que pour l'échantillon en cube. Cette tendance a également été observée par (Rosa et Pereira, 1994) qui ont mené une étude sur du liège en cube et en poudre traité thermiquement en étuve pour des températures allant de  $100$  à  $150^\circ\text{C}$ . Ils ont ainsi pu déterminer que la perte de masse était plus importante pour le liège en poudre que pour le liège en cube.

*Tableau IV. 3. Perte de masse des échantillons de bois moderne en cube et en poudre soumis à un TT en étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant 7 jours. La perte de masse est calculée pour un état à 2% HR.*

	Perte de masse [%]
Chêne moderne en cube	1,9
Chêne moderne en poudre	11,5

Ces résultats ont permis de mettre en évidence que l'effet du TT sur des échantillons en cube est différent de l'effet sur des échantillons en poudre. Ainsi, pour éviter que les résultats de l'expérience ne soient « faussés » par une plus grande perte de masse, les échantillons de bois seront d'abord traités thermiquement en étuve sous forme de cube puis mis en poudre pour les analyses ; et ce, pour le bois de chêne moderne et le bois de chêne historique. Par ailleurs, le choix de ce protocole est également avantageux car il sera possible de mettre en lien les résultats obtenus en RMN  $^{13}\text{C}$  et IRTF avec ceux obtenus par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  sur des échantillons traités pendant 7 jours en étuve à  $120^\circ\text{C}$ , également sous forme de cube de  $1\text{ cm}^3$ .

### 2.3.2 Matériaux d'étude

L'étude de l'évolution de la chimie et de la mobilité des polymères du bois de chêne est effectuée sur deux échantillons de bois moderne et deux échantillons de bois historique qui sont découpés en petits cubes d'environ 1 cm<sup>3</sup> et stabilisés avant les expériences par un cycle d'adsorption-désorption entre 2% et 97% HR. Ces quatre échantillons sont ensuite mis en conditionnement à 65% HR, 20°C jusqu'à l'équilibre puis séparés en deux groupes constitués d'un échantillon de bois moderne et d'un échantillon de bois historique. Nous appellerons ces deux groupes : couple 1 et couple 2. Le couple 1 est utilisé comme échantillons témoins afin de comparer les différences avec le couple 2 qui subira le TT à 120°C pendant 7 jours. Les densités des échantillons utilisés à l'état initial (avant TT) conditionnés à 2% et 65% HR sont présentées dans le Tableau IV. 4. L'utilisation de ces nouveaux échantillons réside donc dans le fait qu'ils vont être mis en poudre pour les analyser en RMN <sup>13</sup>C et IRTF-ATR.

Tableau IV. 4. Densités initiales (avant TT) des échantillons de bois de chêne utilisés pour les mesures IRTF-ATR et RMN <sup>13</sup>C.

Densité avant TT [g.cm <sup>3</sup> ]	Couple 1		Couple 2	
	Moderne	Historique	Moderne	Historique
A 2% HR	0,590	0,482	0,584	0,482
A 65% HR	0,619	0,508	0,611	0,501

### 2.3.3 Protocoles expérimentaux

#### 2.3.3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons témoins sous forme de cubes de 1 cm<sup>3</sup> sont conditionnés à 65% HR, 20°C jusqu'à l'équilibre, puis mis en poudre et reconditionnés à 65% HR pour être dans les mêmes conditions d'analyse que les échantillons étudiés dans le Chapitre 3. Cette poudre est homogénéisée puis séparée en deux, et ce pour les deux types de bois (moderne et historique). Une partie de la poudre est donc utilisée pour la mesure par RMN <sup>13</sup>C et l'autre pour la mesure par IRTF-ATR.

Concernant les échantillons traités, les spécimens en cube sont également mis à l'équilibre à 65% HR, 20°C puis traités thermiquement à 120°C dans l'étuve pendant 7 jours sous forme de cube, et reconditionnés à 65% HR, 20°C. La mise en poudre des échantillons est donc ultérieure au TT et les poudres sont séparées en deux comme pour les échantillons témoins afin de les analyser par RMN <sup>13</sup>C et IRTF-ATR. Le protocole cité ici pour les échantillons traités est très important puisque l'effet du TT sur un spécimen de bois en cube est différent de son effet sur un bois en poudre, comme nous avons pu le voir dans l'étude préliminaire.

La mise en poudre des échantillons est effectuée à l'aide d'une râpe manuelle et d'un papier abrasif (320p). La poudre obtenue par la râpe manuelle est utilisée pour les mesures en RMN <sup>13</sup>C tandis que la poudre obtenue par papier abrasif est utilisée pour les mesure en IRTF-ATR pour avoir une meilleure résolution (car poudre plus fine que pour les mesures RMN <sup>13</sup>C).

### 2.3.3.2 Protocole de mesure par spectroscopie IRTF-ATR

Les mesures IRTF-ATR ont été réalisées avec la collaboration de Karim Benzarti, Directeur de recherche UGE au Laboratoire Navier et avec un spectrophotomètre NICOLET iS50 IRTF en mode ATR (avec correction). Les spectres ont été acquis en utilisant 32 balayages avec une gamme de longueurs d'onde de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  et une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Une correction du « background » a été appliquée pour éliminer les bandes de signal correspondant au composants de l'air. L'acquisition des spectres a été effectuée par le biais du logiciel OMNIC 9.0.

Les mesures sont répétées en moyenne 3 fois sur un échantillon sans bouger la poudre, puis 3 autres mesures sont effectuées en bougeant la poudre à chaque mesure. Cela permet de juger de la répétabilité des mesures obtenues. Le spectre final obtenu est une moyenne de tous ces spectres.

Les mesures IRTF ont été réalisées pour un état d'équilibre des échantillons en poudre à 65% mais également à 2% HR pour pouvoir mieux s'affranchir de la contribution de l'eau dans les spectres (Emandi *et al.*, 2011).

### 2.3.3.3 Protocole de mesure par RMN $^{13}\text{C}$

Les analyses par RMN  $^{13}\text{C}$  ont été réalisées par Cédric Lorthioir (Chargé de recherche CNRS, HDR au LCMCP), sur un spectromètre RMN 400 MHz. Les échantillons sont broyés à l'aide d'une râpe manuelle et mis à conditionner à 65% HR jusqu'à l'équilibre puis ils sont insérés dans le rotor RMN pour effectuer la mesure. Tous les spectres ont été enregistrés en CP MAS avec une fréquence de rotation de 5 kHz. Pour les spectres en CP, trois CT différents ont été utilisés, 50  $\mu\text{s}$ , 1 ms et 4 ms et le TR a été fixé à 3 s.

## 2.4 Résultats IRTF-ATR

La mesure des spectres IRTF-ATR a été effectuée à deux HR, comme explicité précédemment. Les spectres présentés ici sont ceux obtenus pour un état « sec » des échantillons afin de s'affranchir de la contribution de la vibration des molécules d'eau adsorbées. L'évaluation des spectres avant et après les TT est réalisée dans la région où se trouvent les pics correspondants aux polymères du bois, à savoir entre 1800 à 800  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4.1 Comparaison des bois moderne et historique avant TT

La Figure IV. 6 représente les spectres des échantillons de bois historique et moderne témoins. On peut observer que les spectres de ces deux bois sont quasi parfaitement superposés, ce qui nous permet de comparer leurs évolutions suivant l'intensité relative des pics.

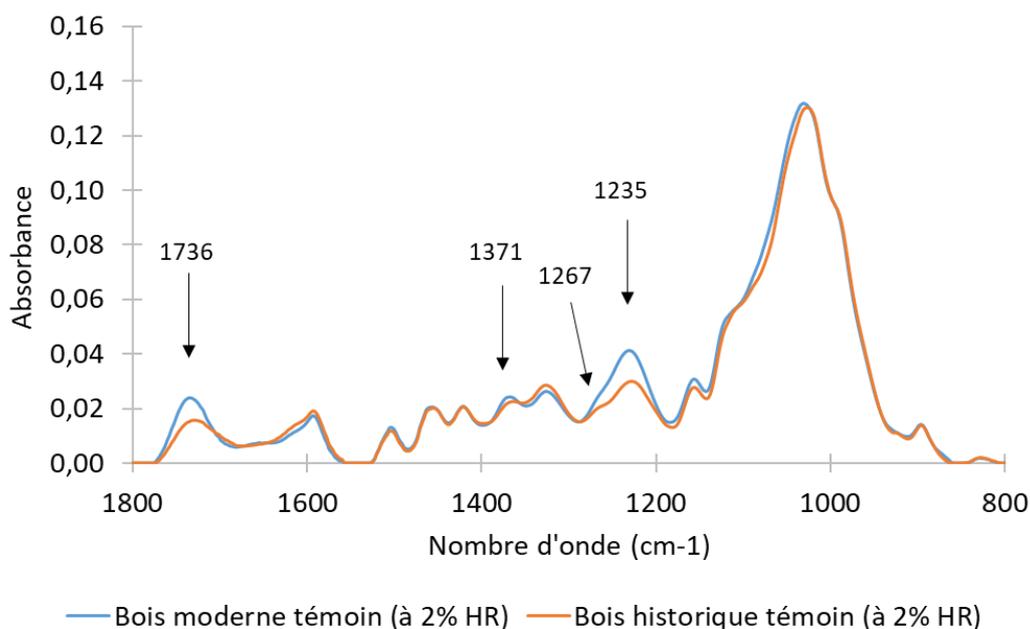


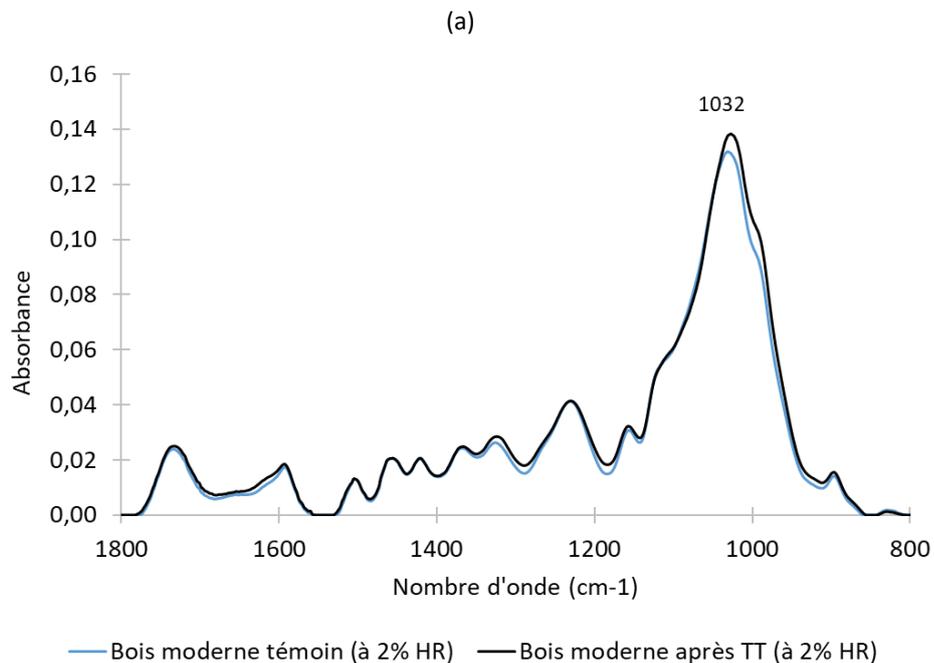
Figure IV. 6. Spectres IRTF-ATR du bois moderne et du bois historique conditionnés à 2% HR avant TT 120°C.

Dans un premier temps, on peut observer que les pics à  $1736\text{ cm}^{-1}$  et à  $1235\text{ cm}^{-1}$  sont moins intenses pour le bois historique que pour le bois moderne et peuvent témoigner du vieillissement chimique du bois historique. Ces bandes correspondent respectivement à la vibration d'étirement de la liaison C=O qui est associée au xylane et à la vibration des cycles syringyle de la lignine. Ce dernier pic pourrait être par ailleurs superposé avec du xylane identifié à  $1267\text{ cm}^{-1}$  d'après (Shi *et al.*, 2012). Ceci est notamment plus visible pour le bois historique pour lequel le pic correspondant au xylane à  $1267\text{ cm}^{-1}$  est très faible. La faible intensité du pic à  $1235\text{ cm}^{-1}$  pour le bois historique peut être expliquée par la dégradation de la lignine avec la rupture des liaisons éther (dans la lignine condensée) ou des complexes lignine-carbohydre (Guo *et al.*, 2018 ; Schwanninger *et al.*, 2004). Cependant il n'y a pas de diminution significative au niveau des autres pics correspondants aux groupements de la lignine, indiquant qu'il n'y aurait pas de dégradation de la lignine. Cela sera vérifié à l'aide de la RMN  $^{13}\text{C}$ . La faible intensité de la bande à  $1736\text{ cm}^{-1}$  est liée à la dégradation des hémicelluloses du bois historique durant son vieillissement naturel. Elle est aussi apparente par la faible intensité du pic à  $1267\text{ cm}^{-1}$  et du pic à  $1371\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué à la vibration des liaisons C-H des polysaccharides, et qui est observée sur des bois archéologiques (Guo *et al.*, 2018). Ainsi, il semble à priori que les différences entre le bois moderne et le bois historique ne concernent essentiellement que certains groupements des chaînes macromoléculaires et amène donc à penser à une dégradation partielle des polymères du bois historique.

#### 2.4.2 Comparaison avant TT et après TT

On peut observer dans la Figure IV. 7 qu'il n'y a pas de changements très significatifs dans les spectres et donc de la chimie des échantillons traités thermiquement et ce, pour les deux types de bois. Une légère augmentation de l'intensité du pic à  $1032\text{ cm}^{-1}$  peut être observée pour le bois moderne, mais celle-ci pourrait être simplement due à la variabilité du bois, étant donné que le protocole appliqué ici utilise un échantillon témoin différent de l'échantillon traité thermiquement. Ces observations sont en cohérence avec d'autres études réalisées sur le bois de chêne montrant que pour des températures

« douces » de TT (entre 100 et 130°C), il n'y a pas de dégradation des polymères (Kollmann et Fengel, 1965). Pour le bois historique, on observe une légère diminution des pics à 1032 cm<sup>-1</sup> et 1235 cm<sup>-1</sup> qui correspondent respectivement à la vibration de la liaison C-O de la cellulose et des hémicelluloses et à la vibration C-O des cycles syringyle de la lignine. On remarque également une petite augmentation du pic à 1651 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la vibration caractéristique des molécules d'eau adsorbées, qui est due à une petite différence d'HR dans les dessiccateurs de conditionnement. Ainsi, en prenant en compte la température de traitement utilisée et le fait que les échantillons analysés soient différents, nous associons essentiellement les différences d'intensité de pic observées à la variabilité du bois des couples 1 et 2 qui présentent des densités un peu différente (cf. Tableau IV. 4).



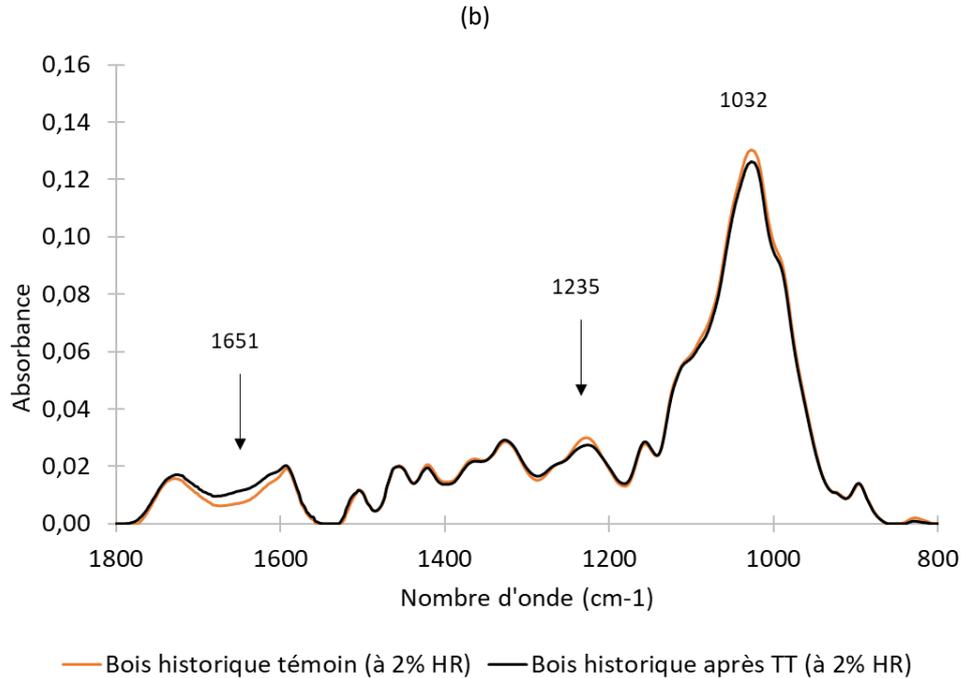


Figure IV. 7. Spectres IRTF-ATR des bois de chêne moderne (a) et historique (b) conditionnés à 2% HR avant et après TT à 120°C pendant 7 jours dans une étuve à sec.

Afin de compléter les observations faites par IRTF-ATR, il est proposé d'effectuer des mesures de RMN  $^{13}\text{C}$  qui vont nous permettre de mieux définir ces observations et d'étudier la mobilité des différents groupes chimiques des polymères du bois.

## 2.5 Résultats RMN $^{13}\text{C}$

Nous avons utilisé la RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état solide pour étudier la mobilité des composants du bois avant et après TT. Cette technique permet également de caractériser les composants chimiques présents dans l'échantillon et ainsi de confirmer ou infirmer les différences entre les échantillons de bois moderne et historique et de caractériser l'effet du TT précédemment observé par IRTF-ATR.

### 2.5.1 Comparaison des bois moderne et historique avant TT

La Figure IV. 8 montre les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS d'échantillons de bois modernes et historiques conditionnés à 65% HR avant TT, permettant de comparer leur composition chimique. Les deux spectres sont similaires à l'exception des pics à environ 20 et 175 ppm, dont l'intensité est plus faible pour l'échantillon de bois historique.

Comme expliqué précédemment, ces deux pics sont associés aux glucides (hémicelluloses, celluloses) (Tableau IV. 2). Plus précisément, ils correspondent respectivement à un groupe méthyle à côté d'un groupe COO et à un groupe COO. Cela concorde avec les travaux antérieurs rapportant une désacétylation des hémicelluloses pour les bois historiques par rapport aux bois modernes. Il convient toutefois de rappeler qu'il est généralement difficile de comparer les échantillons de bois moderne et historique car nous ne pouvons pas étudier le même échantillon sur une longue période et que la composition de l'échantillon peut varier pour des échantillons d'âges différents (composition des sols,

conditions climatiques). Cependant, les deux échantillons étudiés ici semblent avoir les mêmes proportions de polymères sauf pour les groupes acétyle des hémicelluloses, qui pourraient avoir été dégradés dans le bois historique.

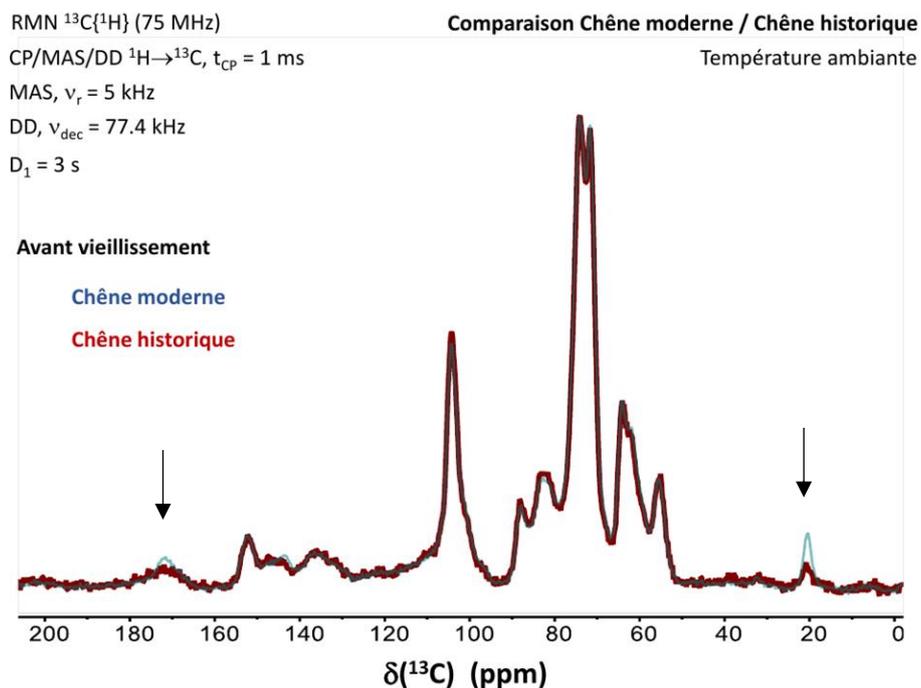


Figure IV. 8. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS des bois de chêne moderne et historique témoins conditionnés à 65% HR.

Comme la quantité de polymères du bois est la même pour les deux échantillons, mais qu'il y a moins de groupes acétyle des hémicelluloses pour le bois historique, nous devrions nous attendre à une adsorption d'eau beaucoup plus faible pour cet échantillon de bois. Cependant, comme on l'a vu précédemment en utilisant la RMN  $^1\text{H}$ , le bois historique a une teneur en eau très proche de celle du bois moderne, ce qui suggère que la dégradation des groupements acétyle des hémicelluloses n'est peut-être pas le seul (ou le principal) facteur expliquant la diminution de la MC attendue pour le bois historique suite à son vieillissement naturel.

Il est aussi intéressant de noter que bien que la MC soit du même ordre de grandeur pour les deux types de bois, la quantité des deux types d'eau liée observée par RMN  $^1\text{H}$  (B et C, cf. Chapitre 3 : Tableau III.1) est différente. La quantité d'eau B, l'eau plus fortement adsorbée, est inférieure pour le bois historique par rapport au bois moderne. Comme la seule différence pour le bois historique est une plus faible quantité de groupes acétyle dans l'hémicellulose, cela suggère que le type d'eau B est adsorbée principalement sur les hémicelluloses. De plus, il semble que cette diminution d'hygroscopicité pour le pic B crée des modifications chimiques et/ou physiques permettant une absorption d'eau plus élevée au niveau du compartiment de l'eau C, conduisant ainsi à une quantité d'eau adsorbée totale équivalente à celle du bois moderne.

Comme expliqué précédemment, une diminution des groupements acétyle de l'hémicellulose peut être produite en raison du vieillissement et des traitements thermiques du bois et cela implique une réduction de l'hygroscopicité et des déformations du bois. Il a souvent été expliqué que la réduction de l'hygroscopicité est due à la dégradation majoritaire des hémicelluloses qui est liée à une perte importante de sites d'adsorption (-OH). Cependant, certaines études ont montré que la réduction de

l'EMC ne pouvait pas être seulement expliquée par la diminution des sites hydroxyles. En effet, (Rautkari *et al.*, 2013) ont montré qu'il y a une faible corrélation entre la perte de l'EMC des bois traités thermiquement et le nombre de sites -OH accessibles. La réduction de l'hygroscopicité et des déformations des matériaux étudiés ont été expliquées par l'augmentation de la rigidité de la matrice polymérique (Boonstra et Tjeerdma, 2006 ; Rautkari *et al.*, 2013). Ces conclusions ont été émises pour des traitements thermiques à haute température (165 à 220°C) à sec ou en présence de vapeur d'eau.

Ici, nous avons montré qu'une quantité plus faible de groupes acétyle dans l'hémicellulose n'implique pas nécessairement une réduction de l'hygroscopicité puisque la teneur en eau du bois historique est du même ordre de grandeur que celle du bois moderne. La réduction de la déformation du bois après vieillissement ou TT peut donc dépendre d'autres paramètres tels que la densité ou d'autres modifications physiques plutôt que chimiques.

## 2.5.2 Comparaison des spectres avant et après TT

Comme la RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS nous a permis de caractériser les différences sur les polymères du bois entre le bois historique et moderne de manière plus précise que l'IRTF (où il y avait un chevauchement entre les groupements de la lignine et du xylane), nous l'avons également utilisé pour comparer des échantillons après TT (Figure IV. 9 et Figure IV. 10).

Ici, comme pour l'IRTF, nous n'avons pas observé de différence remarquable entre les spectres avant et après TT pour les bois historique et moderne ce qui confirme les observations faites dans la littérature (Kollmann et Fengel, 1965 ; Esteves et Pereira, 2009). On peut néanmoins noter une petite différence pour le bois historique puisqu'il semble y avoir une augmentation du pic à environ 148 ppm après TT (flèche). Cependant, comme l'augmentation est faible, qu'il n'y a pas de réduction nette des autres pics pour expliquer cette augmentation et que nous n'avons pas mesuré le même échantillon avant et après TT, cette différence pourrait être associée à la variabilité du bois.

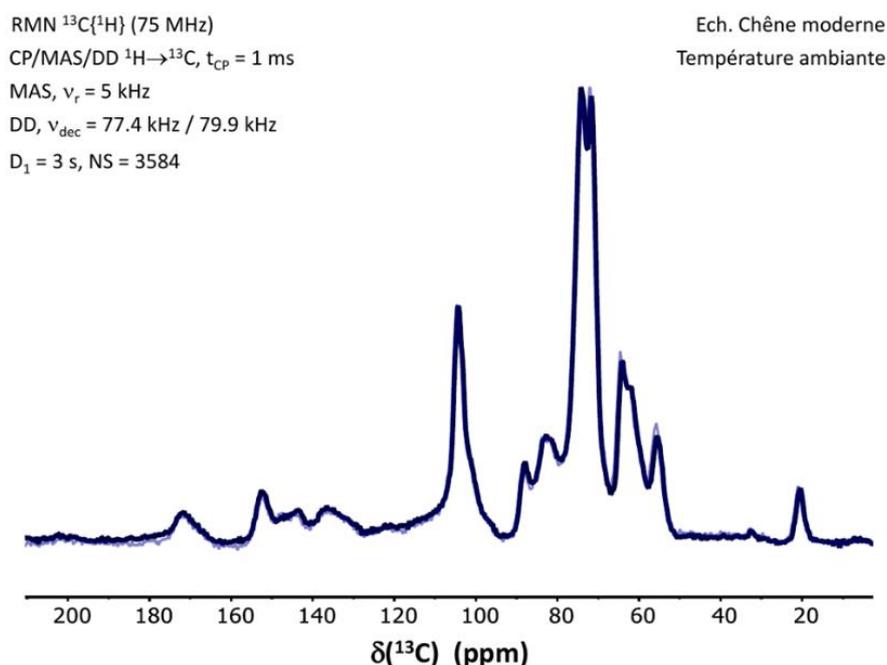


Figure IV. 9. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS avant et après TT du bois de chêne moderne conditionné à 65% HR.

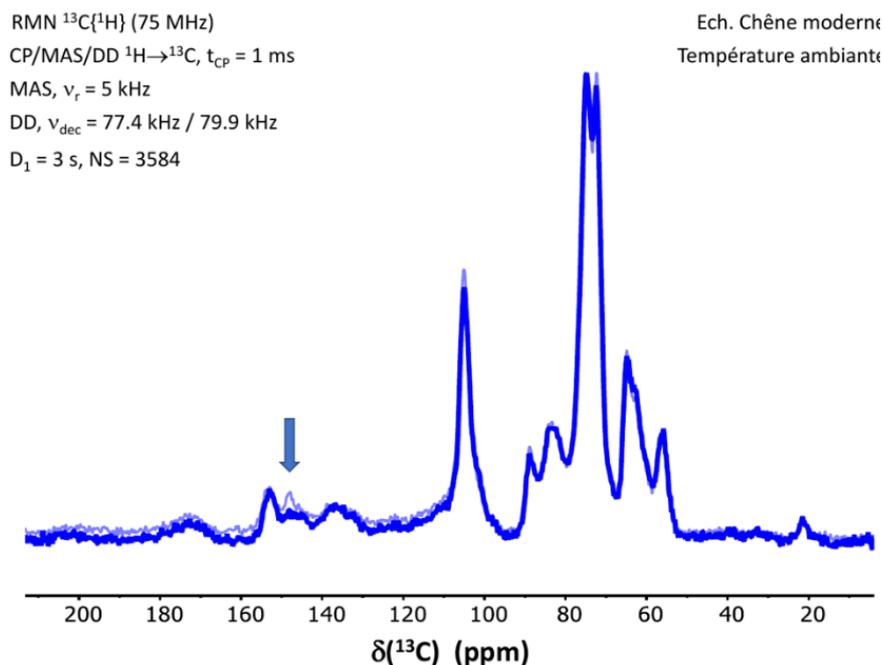


Figure IV. 10. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS du bois de chêne historique avant et après le TT, conditionné à 65% HR.

### 2.5.3 Etude de la mobilité par RMN $^{13}\text{C}$ CP MAS

En plus de permettre une caractérisation chimique des échantillons, une autre application de la RMN est l'étude de la mobilité des composants du bois. Par exemple, il a été démontré (Newman, 1992) que la MC du bois fait augmenter les valeurs de temps de relaxation RMN  $T_{1\rho\text{H}}$  pour les composants du bois interagissant avec l'eau. Pour obtenir les valeurs de  $T_{1\rho\text{H}}$  ainsi que les valeurs  $T_{\text{CH}}$ , nous devons effectuer des mesures RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS avec différents CT pour obtenir une courbe (intensité vs. CT) qui permet d'étudier l'évolution de mobilité (Longstaffe *et al.*, 2012). Comme plusieurs spectres RMN sont nécessaires pour obtenir chaque courbe, cela demande une utilisation très importante de l'équipement RMN. Dans notre cas, nous n'avons réalisé que deux expériences supplémentaires pour chaque type de bois ; l'une avec un CT court de 50  $\mu\text{s}$  et l'autre avec un CT long de 4 ms. Cela nous permet de vérifier s'il y a des différences au niveau de certains pics suite au TT et ce, avec un temps d'expérimentation raisonnable. Les différentes acquisitions sont présentées dans les Figure IV. 11, Figure IV. 12, Figure IV. 13 et Figure IV. 14.

Les spectres obtenus avant et après TT sont très similaires et il ne semble pas que les valeurs de relaxation ( $T_{1\rho\text{H}}$  et  $T_{\text{CH}}$ ) aient été affectées par la réduction de la teneur en eau due au TT. En effet, pour des conditions d'humidité relative basse, les polymères du bois adsorberont moins d'eau car il y a moins d'eau dans l'environnement. Ainsi, leur mobilité diminuera de manière homogène pour tous les polymères. Cependant, si leur mobilité ne diminue pas, cela pourrait signifier que la diminution de MC n'a été produite que pour une partie des polymères du bois, qui n'absorbent plus l'eau. Par conséquent, les autres polymères du bois contiendront la même quantité d'eau qu'avant TT (expliquant les valeurs de RMN  $T_{\text{CH}}$  et  $T_{1\rho\text{H}}$  constantes). Par contre, cette hypothèse ne semble pas très probable au vu des résultats RMN  $^1\text{H}$  puisqu'on observe des changements dans les temps de relaxation RMN. Il est également possible qu'on ne soit pas sur la bonne échelle de temps de relaxation pour la RMN  $^{13}\text{C}$  et par conséquent, qu'on ne puisse pas détecter de changements de mobilité pour une

diminution de MC aussi faible que celle observée suite à ce type de TT. Ainsi, d'autres expériences de RMN, sensibles à la mobilité telles que le déphasage dipolaire, pourraient être utiles.

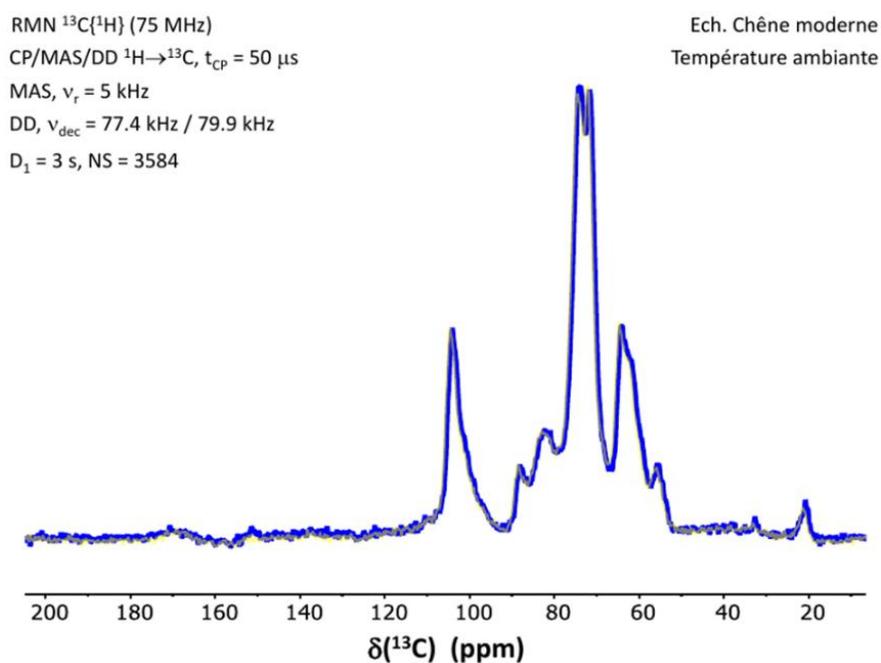


Figure IV. 11. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS du bois de chêne moderne avant et après TT (à 65% HR) acquis avec un temps de contact ( $t_{\text{CP}}$ ) de  $50 \mu\text{s}$ .

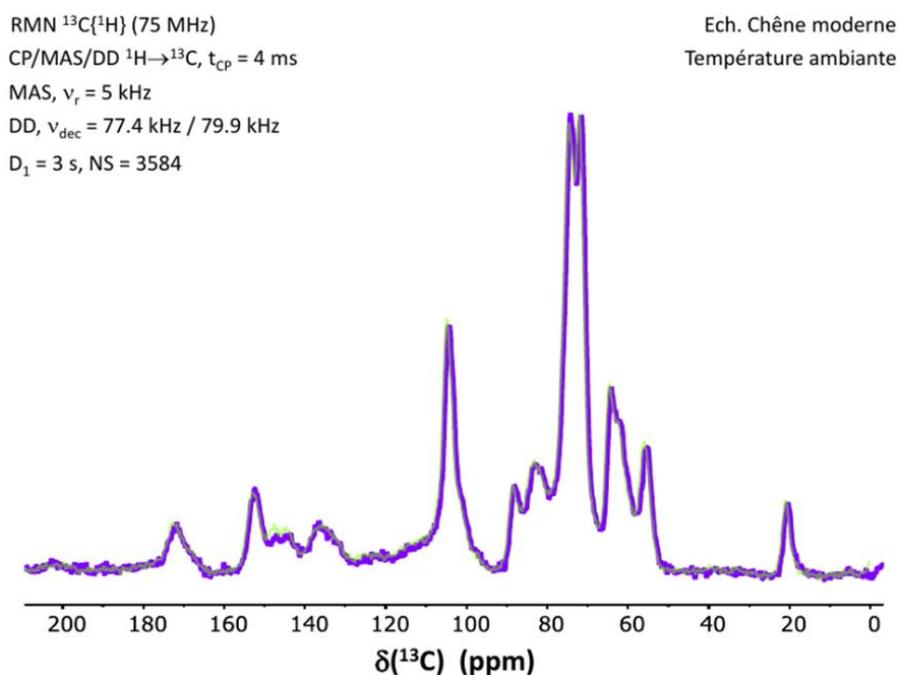


Figure IV. 12. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS du bois de chêne moderne avant et après TT (à 65% HR) acquis avec un temps de contact ( $t_{\text{CP}}$ ) de  $4 \text{ ms}$ .

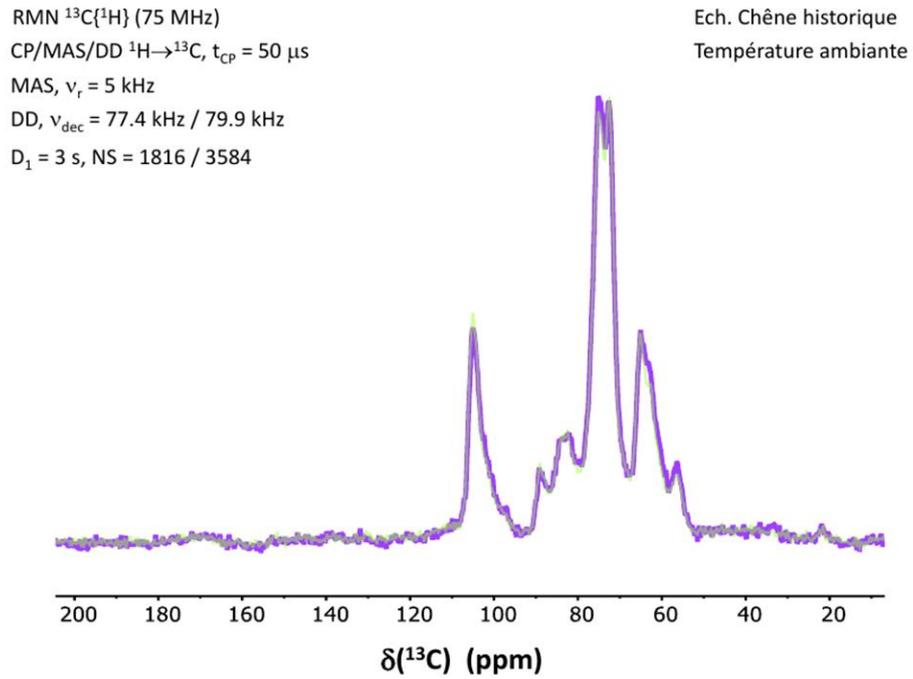


Figure IV. 13. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS du bois de chêne historique avant et après TT (à 65% HR) acquis avec un temps de contact ( $t_{\text{CP}}$ ) de 50  $\mu\text{s}$ .

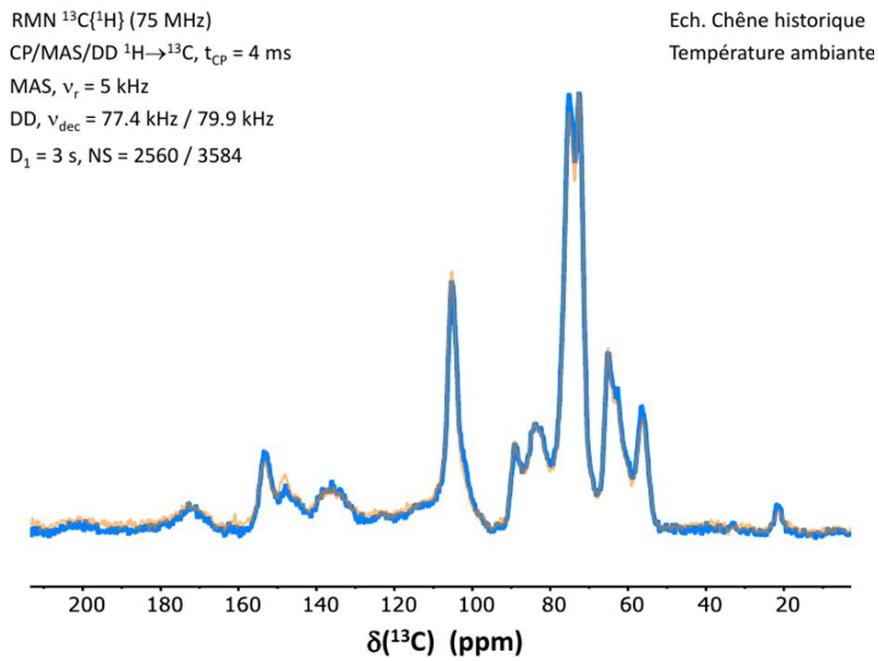


Figure IV. 14. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP MAS du bois de chêne historique avant et après TT (à 65% HR) acquis avec un Temps de contact ( $t_{\text{CP}}$ ) de 4 ms.

## 2.6 Conclusions

En comparant les bois historique et moderne dans leur état initial (avant TT) nous avons pu mettre en évidence la dégradation des hémicelluloses du bois historique suite à son vieillissement naturel, tandis qu'il n'y a pas de dégradation des autres polymères de la paroi cellulaire du bois. Ces observations ont pu être croisées et corrélées entre l'IRTF-ATR et la RMN  $^{13}\text{C}$ . Cela nous amène à penser qu'une dégradation partielle de certains groupes chimiques des polymères ont été affectés. Il faut néanmoins garder en tête que la composition originelle du bois historique n'est pas connue et qu'une comparaison entre un chêne moderne et un chêne historique est toujours à faire avec précaution. La ressemblance des spectres du bois moderne et du bois historique mesurés dans cette étude tend néanmoins à nous permettre d'effectuer des comparaisons qualitatives. Nos résultats suggèrent ainsi que le compartiment B de l'eau liée mesurée par RMN  $^1\text{H}$  2D est associé aux groupements acétyle du xylane, ce qui confirme les hypothèses formulées sur la composition des compartiments de l'eau liée (Chapitre 3).

En ce qui concerne les essais de vieillissement par traitement thermique, le TT à  $120^\circ\text{C}$  pendant 7 jours en étuve à sec n'a pas eu d'effet significatif sur le vieillissement chimique des bois étudiés puisqu'il n'y a pas de changements chimiques significatifs observés. De plus, bien qu'une faible perte de masse (environ 2%) a pu être observée pour les TT de 7 jours, il n'est pas possible de voir d'aussi faibles changements avec les techniques présentées ici. Les expériences RMN  $^{13}\text{C}$ , permettant d'étudier la mobilité des différents groupes chimiques, n'ont pas montré d'effet après TT. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les mesures de RMN  $^{13}\text{C}$  effectuées ici ne nous permettent pas de détecter les évolutions de mobilité des composants du bois pour d'aussi faibles changements de MC. Il serait donc intéressant de faire des expériences avec des variations de MC plus importantes (TT plus sévère) et/ou d'effectuer de multiples expériences avec plusieurs temps de contact.

Ainsi, étant donné qu'il n'y a pas eu de changements chimiques suite au TT d'après ces résultats, il semble que les changements observés (diminution de la MC, des déformations volumiques, du volume et de la densité) soient majoritairement causés par un vieillissement physique des polymères. Une perte d'extractibles peut néanmoins être envisagée, d'autant plus qu'une évolution de la couleur des échantillons a été observée et qui suppose la formation de composés chromophores qui ont migré à la surface du bois. Ainsi, il n'est pas possible de conclure totalement sur l'absence d'une dégradation chimique avec les résultats obtenus ici.

## 3 Etude de la réversibilité des TT 120°C

### 3.1 Introduction

#### 3.1.1 Objectif

L'objectif de cette étude est de vérifier si les traitements thermiques à basse température dans une étuve (TT 120°C) permettent de considérer une stabilisation hygroscopique et dimensionnelle de ce matériau en conditions de service, puisqu'une mise en service de celui-ci nécessiterait une certaine stabilité dimensionnelle en fonction des sollicitations hydriques variables. Les traitements thermiques ont des performances différentes en terme de réduction de la capacité hygroscopique puisque les dégradations des polymères du bois sont fonction de la température et du temps de traitement, et que le taux de dégradation permet d'être relié à la diminution de l'hygroscopicité du bois. On veut donc essayer de comprendre si les traitements thermiques modérés étudiés ici ont pu améliorer et surtout stabiliser les propriétés hydriques et dimensionnelles du bois. Pour cela, nous allons étudier la réversibilité de ce type de traitement et essayer d'en comprendre aussi l'origine après exposition à des hautes humidités relatives.

#### 3.1.2 Etat de l'art

Le phénomène de diminution de l'hygroscopicité du bois suite au vieillissement naturel ou à des traitements thermiques est encore un sujet de débat très actif dans la littérature.

Il a souvent été expliqué que la réduction de l'hygroscopicité est due à la dégradation majoritaire des hémicelluloses qui est liée à une perte importante de sites d'adsorption (-OH). Cependant, certaines études ont montré que la réduction de la teneur en eau ne pouvait pas être seulement expliquée par la diminution des sites hydroxyles (Rautkari *et al.*, 2013) et que la réduction de l'hygroscopicité et des déformations des bois étudiés pourrait aussi être causée par l'augmentation de la rigidité de la matrice polymérique (Boonstra et Tjeerdma, 2006 ; Rautkari *et al.*, 2013). Ces conclusions ont été émises pour des traitements thermiques à haute température (165 à 220°C) à sec ou en présence de vapeur d'eau. En effet, certains auteurs suggèrent que suite au séchage du bois vert, une contrainte apparaît dans les parties amorphes hydrophiles et que celle-ci est relâchée lors d'un TT à sec par l'activation thermique des polymères amorphes (Obataya, 2007). Cette structure « stabilisée », désignée comme recuite, réduit la sorption d'eau à un taux d'humidité bas, mais au contraire, à taux d'humidité plus élevé, les molécules amorphes retrouvent leur état initial tandis que leur mobilité s'accroît. Un effet analogue est obtenu lorsque le bois est traité thermiquement à haute température (à partir de 150°C), puisque le dépassement de la température de transition vitreuse des polymères amorphes provoque leur recuit et leur réalignement (Endo *et al.*, 2016 ; Wentzel *et al.*, 2018). Ceci entraîne des contraintes résiduelles dans la matrice de la paroi cellulaire lors du refroidissement du matériau, qui peuvent ensuite être relâchées par une humidification à haute HR ou par saturation en eau, ce qui élimine presque complètement tout effet lié au séchage (Obataya *et al.*, 2002 ; Altgen *et al.*, 2016 ; Endo *et al.*, 2016 ; Obataya et Higashihara, 2017). Cette élimination de l'effet du séchage a également été observée pour des bois vieillis naturellement (279 ans après découpe) suite à un conditionnement à 100% HR pendant plusieurs semaines (Obataya, 2017). On observe ainsi une réversibilité ou recouvrance partielle de l'hygroscopicité du bois.

Dans le but de mieux comprendre la stabilité hydrique des bois traités thermiquement mais également des bois vieillis naturellement, des expériences ont été développées. Certaines études proposent de faire des cycles répétés de séchage (à l'air libre ou sous-vide pour accélérer le phénomène) et ré-humidification (soit par trempage dans de l'eau pendant une certaine durée ou par exposition à une

haute humidité relative). D'autres utilisent des conditionnements à une humidité relative intermédiaire ou haute durant une certaine période (Borrega et Kärenlampi, 2009 ; Cermák *et al.*, 2015 ; Gauvin, 2015 ; Obataya et Higashihara, 2017 ; Sahin et Guler, 2018 ; Wentzel *et al.*, 2018). L'application de cycles d'humidification-séchage sur des échantillons ayant été traités thermiquement à sec ou en présence de vapeur d'eau ont ainsi permis de mettre en évidence que les TT peuvent être en partie réversibles (Altgen *et al.*, 2016 ; Endo *et al.*, 2016 ; Majka *et al.*, 2016). Pour des TT à haute température, une partie de la diminution de l'hygroscopicité et des variations dimensionnelles du bois est due à la dégradation chimique des polymères amorphes (phénomène irréversible) et une autre partie est due au vieillissement physique des polymères qui s'avère être réversible (Endo *et al.*, 2016 ; Obataya et Higashihara, 2017). Cette réversibilité du TT à sec n'est pas encore bien comprise et certains auteurs pensent qu'elle pourrait être expliquée par le recuit, ou vieillissement physique, des polymères. D'autres études récentes sur l'accessibilité des sites hydroxyles, proposent des modèles pour expliquer la réversibilité et l'irréversibilité des TT en présence ou en absence d'humidité (Altgen *et al.*, 2018 ; Willems *et al.*, 2020). Ceux-ci proposent que les sites de sorption pour l'eau sont composés de paires de groupements fonctionnels, impliquant au moins un groupement –OH. Lors d'un traitement à sec à haute température, les sites ayant été éliminés par dégradation chimique des polymères ne se réarrangeraient pas pour reformer des paires de sites d'adsorption comme il est supposé être le cas pour les THT. Ainsi, seule une réhumidification par trempage dans l'eau permettrait un réarrangement de ces sites pour les traitements à sec et serait alors la cause de la récupération de la MC.

La littérature montre donc que les causes de la baisse de l'hygroscopicité ne sont pas encore bien comprises. De plus, ces interprétations sont émises, pour les TT à sec, pour de hautes températures de traitement. Ainsi, pour des TT effectués à basse température, dans le cas où il n'y a pas ou peu de dégradation des polymères, on pourrait penser à une réversibilité complète du traitement. De plus, on a pu voir que la nature viscoélastique des polymères du bois est un paramètre important qui doit être pris en compte pour la compréhension de la réversibilité et donc la compréhension phénomènes entraînant les changements d'hygroscopicité du bois. L'étude de la réversibilité du TT à sec effectué dans ce travail s'inspire donc des protocoles de la littérature et utilise la relaxométrie RMN <sup>1</sup>H afin de caractériser l'effet de celui-ci sur les échantillons de bois moderne et historique.

### 3.2 Bois étudiés et Protocole expérimental

Les échantillons sélectionnés pour cette expérience sont les mêmes échantillons de bois moderne et historique qui ont été utilisés dans le Chapitre 3 (§4.1). Ce sont donc les échantillons ayant subi un traitement thermique à 120°C dans une étuve à sec pendant 24h, 3 jours et 7 jours. Deux échantillons<sup>1</sup> de bois moderne et de bois historique sont sélectionnés pour le traitement de 24h et un seul échantillon pour les traitements de 3 et 7 jours. Bien que l'effet du TT soit plus intense en fonction de la durée du traitement, on a noté des tendances similaires pour les trois durées de traitement dans le cadre de la présente étude sur la réversibilité. Ainsi, les résultats sont présentés en moyenne sur les quatre échantillons de chaque type de bois et les résultats pour chaque durée de TT séparément sont présentés dans l'Annexe.

---

<sup>1</sup> Un des trois échantillons étudiés dans le chapitre 3 pour l'analyse des traitements thermiques TT à 120°C, 24h a été utilisé pour des observations en microscopie. Ainsi, l'étude de réversibilité à 24h n'a pu être effectuée qu'avec deux échantillons pour le bois moderne et de même pour le bois historique.

## Etapes de cette étude

L'étude de la réversibilité du traitement thermique a été réalisée selon un protocole expérimental en 3 étapes (programme qui a été aussi adapté avec les périodes de confinement dues à la Covid19 à partir de mars 2020) :

(1) Suite aux TT les échantillons ont été conditionnés à 65% HR et sont restés dans le dessiccateur pendant 3 mois. Suite à cela, l'expérience de réversibilité a été menée en conditionnant les échantillons traités dans un dessiccateur à une humidité contrôlée de 97% HR ( $K_2SO_4$ ) pendant deux semaines ;

(2) Suite à cela, les échantillons ont été conditionnés pendant une semaine à 2% HR (gel de silice) puis reconditionnés à 65( $\pm$ 5)% HR ( $NH_4NO_3$ ) pendant une semaine afin d'être sur un cycle d'adsorption, comme cela a été mis en place pour les autres expériences effectuées dans ce travail. Les échantillons ont été alors analysés par RMN  $^1H$  ;

(3) Une fois l'analyse RMN  $^1H$  réalisée, ils ont été reconditionnés à 65( $\pm$ 5)% HR et laissés ainsi pendant plusieurs semaines (13 à 14 semaines) afin d'analyser les effets d'un conditionnement prolongé à cette humidité relative suite au test de réversibilité. Ils ont été alors analysés de nouveau par RMN  $^1H$  à cette nouvelle échéance.

La masse et les dimensions sont également relevées à chaque échéance de mesure. A noter que, suite au conditionnement à 97% HR (étape 1), les échantillons ont été conditionnés à 2% HR (étape 2). Ce conditionnement permettra notamment de réaliser deux comparaisons pour les variations dimensionnelles en utilisant deux références à « sec » à 2% HR : celle au tout début de l'expérience et celle juste après la resaturation à 97% HR. Ainsi les déformations à 65% HR suite au test de réversibilité et suite au long conditionnement pourront être déterminées selon ces deux références de calcul comme cela a été fait dans le chapitre 3.

## 3.3 Résultats

Nous présentons ici dans un premier temps les résultats des mesures obtenues par relaxométrie RMN  $^1H$  en terme de teneurs en eau et de ratio  $T_1/T_2$  pour discuter de la mobilité des atomes H. Ces informations seront ensuite complétées avec les mesures de déformations et discutées entre elles.

### 3.3.1 Mesures RMN $^1H$ : Teneurs en eau et temps de relaxation

#### Teneur en eau mesurée par RMN $^1H$

Les résultats de l'étude de la réversibilité du traitement sont présentés sous forme d'histogrammes pour les teneurs en eau B+C, B et C dans les Figure IV. 15 et Figure IV. 16. Les teneurs en eau pour chaque durée de traitement sont données dans l'Annexe et permettent de confirmer les conclusions proposées ci-dessous. Ces mesures permettent de comparer les teneurs en eau à 65% HR avant TT à 120°C, après TT 120°C, suite à la resaturation à 97% HR et au long conditionnement à 65% HR.

Il est possible d'observer un recouvrement total de la teneur en eau du bois suite au test de réversibilité (Figure IV. 15) puisqu'en effet, la teneur en eau mesurée par RMN  $^1H$  à 65% HR suite aux deux semaines de conditionnement à 97% HR est égale à 12,08 ( $\pm$ 0,20) % alors qu'elle était égale à 12,10 ( $\pm$ 0,56) % à l'état initial pour le bois moderne. Pour le bois historique il y a également une recouvrance de la MC avec une MC(B+C) de 11,46 ( $\pm$ 0,37) % après le test de réversibilité tandis que la MC(B+C) avant le TT était de 11,58 ( $\pm$ 0,36) %.

On peut également observer que suite au conditionnement prolongé des échantillons à 65% HR pendant 3 mois et demi, la teneur en eau reste constante. Cette tendance est également observée pour les pics B et C séparément pour les bois moderne et historique (Figure IV. 16).

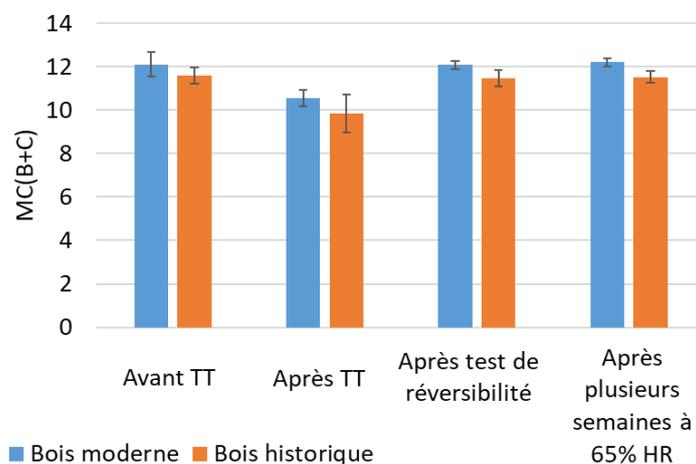


Figure IV. 15. Teneurs en eau B+C mesurées par RMN <sup>1</sup>H des quatre échantillons à l'état initial avant traitement thermique à 120°C, après le TT 120°C, après deux semaines de conditionnement à haute HR (97% HR) et suite à un long conditionnement à 65% HR (3 mois et demi).

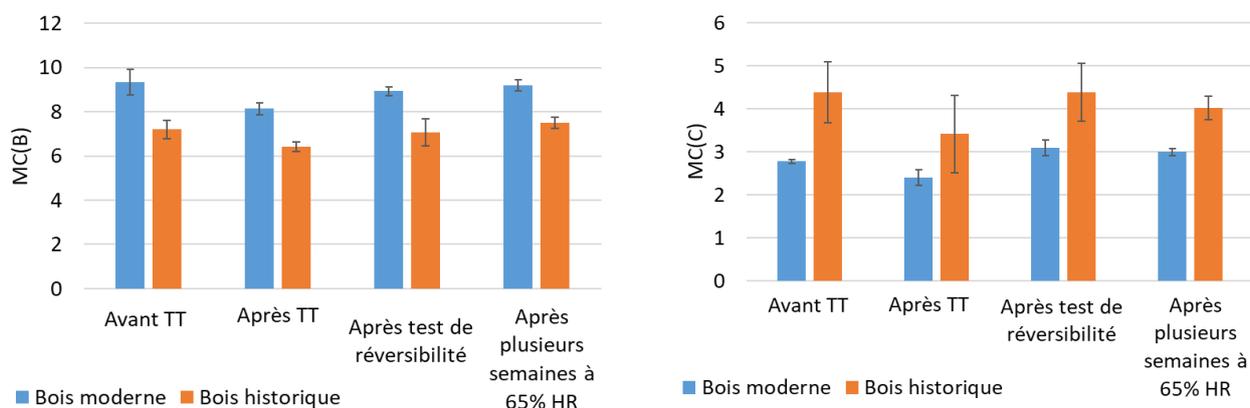


Figure IV. 16. Teneurs en eau mesurées dans les compartiments B et C par RMN <sup>1</sup>H des quatre échantillons à l'état initial avant traitement thermique à 120°C, après le TT 120°C, après deux semaines de conditionnement à haute HR (97% HR) et suite à un long conditionnement à 65% HR (3 mois et demi).

### Evolution des ratios $T_1/T_2$ des pics B et C

Pour la compréhension des phénomènes qui régissent la réversibilité il est aussi intéressant d'analyser l'évolution de la mobilité des molécules d'eau dans les deux compartiments (B et C) que nous avons reliée dans le Chapitre 3 aux évolutions sur l'hygroscopicité. L'étude des ratios  $T_1/T_2$  nous donne donc une indication sur la mobilité des molécules d'eau dans le bois. Ils ont été calculés pour les compartiments B et C des bois moderne et historique et sont représentés dans la Figure IV. 17.

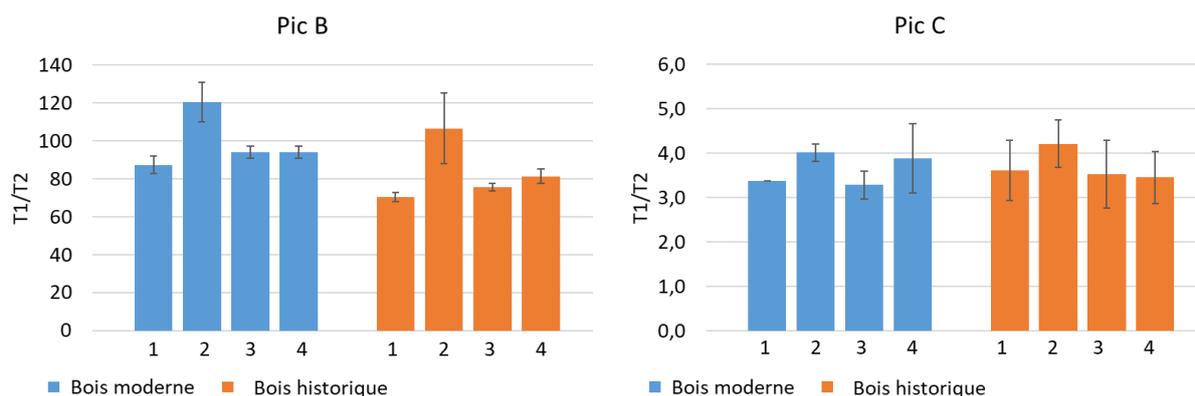


Figure IV. 17. Evolution moyenne des ratios  $T_1/T_2$  des pics B et C. Légende : 1 = Avant TT (Etat Initial), 2 = Après TT, 3 = Après test de réversibilité et 4 = Après long conditionnement à 65% HR.

Pour le bois moderne, on peut observer que le ratio  $T_1/T_2$  du pic B qui avait augmenté suite au TT, diminue après resaturation à 97% HR pendant 2 semaines et se stabilise suite au long conditionnement à 65% HR. Pour le bois historique, le ratio diminue également suite à la resaturation mais il réaugmente légèrement après un long conditionnement à 65% HR. Par ailleurs, le ratio  $T_1/T_2$  du pic B est plus élevé qu'à l'état initial pour les deux types de bois à la fin de l'expérience. Dans les deux cas, à la fin de l'expérience, le ration  $T_1/T_2$  est plus élevé qu'à l'état initial. Ceci signifie que suite au test de réversibilité du TT, la mobilité des atomes H est tout de même un peu plus restreinte ou que les molécules d'eau sont plus fortement liées dans la matrice polymérique qu'à l'état initial.

Pour le pic C, le ratio  $T_1/T_2$  diminue également après l'étape de resaturation à 97% HR mais sans être nettement supérieur à l'état initial du matériau. A cause de la plus basse intensité du pic C par rapport au pic B, l'erreur relative est plus importante. Ainsi, l'augmentation du ratio du pic C observée pour le bois moderne après le long conditionnement à 65 % RH, ne semble pas être significative. Néanmoins, on peut conclure que la valeur du ration  $T_1/T_2$  est plus affectée pour le pic B que le pic C par rapport à l'état initial. L'effet des traitements thermiques est donc plus important sur le compartiment B où l'eau est plus fortement liée.

### 3.3.2 Déformations volumiques

Les dimensions des échantillons ont été mesurées à 65% HR pour tous les échantillons suite au test de réversibilité et au long conditionnement à 65% HR. Les déformations volumiques peuvent ainsi être déterminées par rapport à la masse sèche à 2% HR initiale (celle mesurée avant les TT à 120°C), mais aussi par rapport à la masse sèche à 2% HR déterminée après resaturation à 97% HR (cf. étape (2) du protocole).

L'évolution de ces déformations volumiques à 65% HR sont présentées dans les Figure IV. 18 et Figure IV. 19 en fonction de la teneur en eau calculée par pesée. On retrouvera également les déformations précédemment mesurées pour ces mêmes échantillons à l'état initial entre 2 et 97% HR, avant le TT à 65% HR et après le TT à 65% HR (cf. Chapitre 3).

#### Déformations volumiques calculées par rapport aux états secs avant et après TT

La Figure IV. 18 présente les déformations volumiques des bois moderne et historique en fonction de la teneur en eau. Les déformations et la teneur en eau à 65% HR avant et après le TT sont calculées par rapport à l'état « sec » avant le TT, soit  $t_{-1}(2\% \text{ HR})$ , tandis que les déformations et la teneur en

eau des échantillons suite au test de réversibilité sont calculées par rapport à l'état « sec » après resaturation à 97% HR, soit  $t_{2}(2\% \text{ HR})$ . Ainsi, on compare l'état des échantillons avant le TT par rapport à un état des échantillons ultérieur sans prendre en compte l'évolution de l'état « sec » des échantillons. En fait, cette analyse ne compare pas l'évolution des déformations volumiques à 65 % HR mais l'évolution de la différence entre les dimensions à 65% et 2 % HR.

On peut observer que la relation entre les déformations volumiques et la MC suite au test de réversibilité augmente légèrement pour les bois moderne et historique vers des valeurs proches de l'état initial de nos matériaux en suivant la droite de corrélation entre les déformations volumiques et la MC. Cela semble indiquer que l'écart des dimensions entre 2% et 65% HR qui avait été diminué suite au TT est recouvert suite au test de réversibilité.

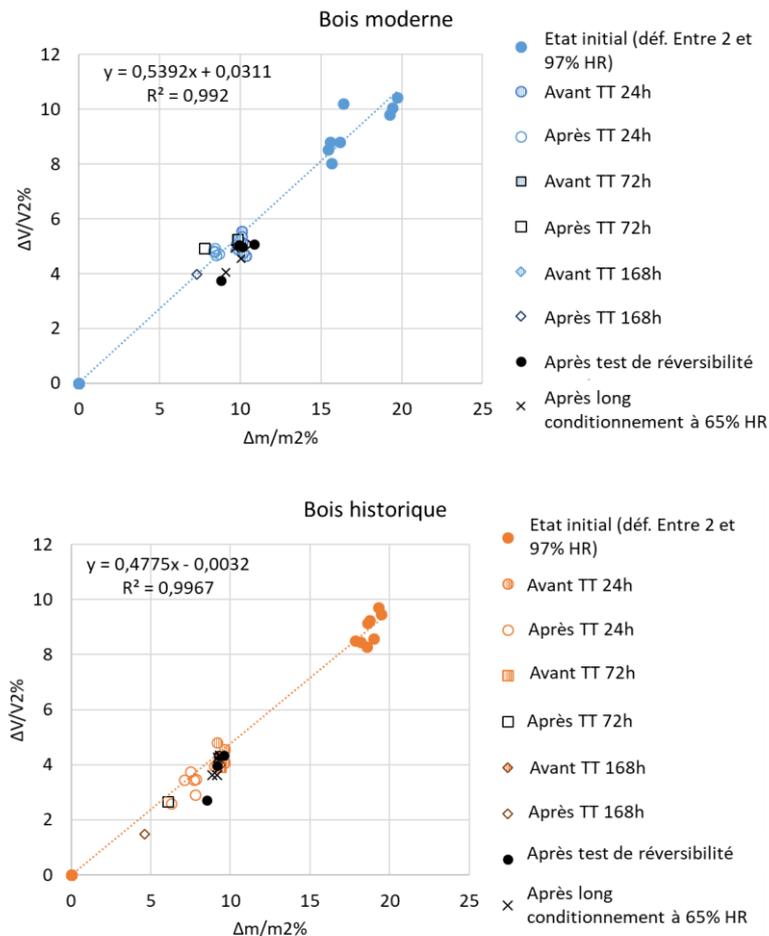


Figure IV. 18. Evolution des déformations volumiques mesurées pour les échantillons de bois moderne et historique ayant subi un traitement thermique en étuve à 120°C. Les déformations à 65% HR suite au test de réversibilité sont calculées par rapport à l'état « sec » à 2% HR après réversibilité (cf. étape 2 du protocole).

### Déformations volumiques calculées par rapport à l'état « sec » avant TT

Dans la Figure IV. 19 les déformations volumiques ainsi que les teneurs en eau sont calculées à partir de l'état « sec » à 2% HR des échantillons avant le TT :  $t_{1}(2\% \text{ HR})$ . Ainsi, l'évolution des déformations suite au test de réversibilité est calculée suivant une référence unique et prend en compte l'évolution de l'état « sec » des échantillons.

Pour le bois moderne, on remarque une augmentation des déformations volumiques suite au test de réversibilité et au conditionnement prolongé à 65% HR pour une même humidité du bois, lorsque celles-ci sont calculées par rapport à l'état sec à 2% HR au tout début de l'expérience (avant TT). Les valeurs sortent ainsi de la droite de corrélation entre les déformations volumiques et la MC. En revanche, le bois historique ne suit pas le même comportement puisque les déformations ré-augmentent avec une augmentation du MC pour chaque échantillon en restant sur la droite de corrélation entre les déformations volumiques et la MC.

Il est important de noter également que cet effet n'a pu se produire que par le conditionnement des échantillons à une forte HR puisque les échantillons n'ont pas manifesté de tels changements d'hygroscopicité suite aux trois mois de conditionnement dans un dessiccateur à 65% HR après le TT. Les échantillons n'ont cependant pas été mesurés à nouveau par RMN  $^1\text{H}$  avant d'effectuer la resaturation à 97% HR, mais la pesée des échantillons juste avant la resaturation montre qu'il n'y a pas eu d'évolution très importante de leur masse tandis qu'ils étaient conditionnés à 65% HR.

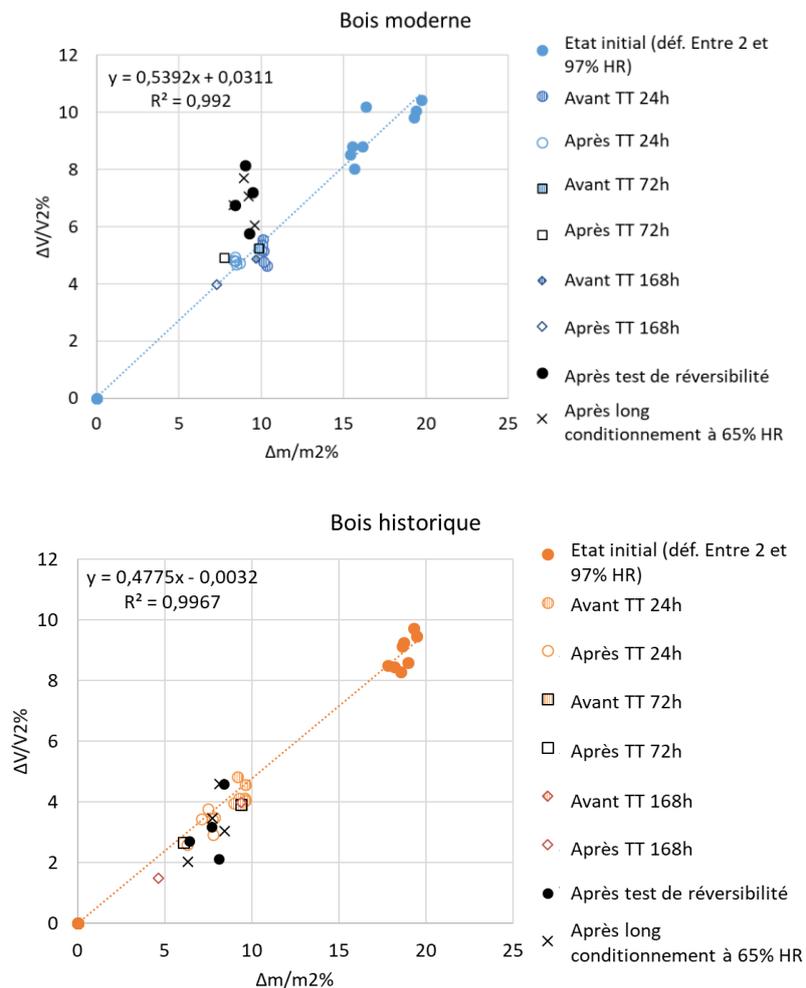


Figure IV. 19. Evolution des déformations volumiques mesurées pour les échantillons de bois moderne et historique ayant subi un traitement thermique en étuve à 120°C. Les déformations sont calculées par rapport à l'état « sec » à 2% HR au tout début de l'expérience (avant les TT).

## Conclusion

On peut remarquer, comme dans le Chapitre 3, que lorsque la référence de l'état « sec » à 2% servant à calculer les déformations volumiques est celui au tout début de l'expérience, les déformations volumiques évoluent différemment. De plus, après le test de recouvrement le volume des échantillons ne retrouve pas sa dimension initiale.

### 3.4 Discussion

L'étude de réversibilité du traitement thermique à l'aide de la RMN  $^1\text{H}$  permet de montrer des faits intéressants sur le comportement du bois.

Les résultats de teneur en eau ont montré que les TT effectués sur les échantillons de bois sont complètement réversibles concernant leur hygroscopicité, en plaçant les échantillons à une haute HR. Ces résultats suggèrent que les TT modérés utilisés dans cette étude produisent des modifications structurales qui diminuent l'hygroscopicité du bois mais que celles-ci sont suffisamment faibles pour revenir à état initial avec une augmentation de l'HR pendant deux semaines. Cette observation est similaire aux observations faites dans la littérature (cf. §3.1).

En revanche, les mesures des ratios  $T_1/T_2$  suggèrent que, même si la teneur en eau est revenue à l'état initial, l'échantillon n'a pas subi une réversibilité complète car la mobilité de l'eau est différente par rapport à l'état initial, et ce, plus particulièrement pour le pic B. L'augmentation du ratio  $T_1/T_2$  (pour le pic B) suite au long conditionnement à 65% HR indique que la mobilité des molécules d'eau devient un peu plus restreinte pour les deux types de bois par rapport à l'état initial. Il semble donc que des réarrangements des polymères se sont produits pendant le test de réversibilité. Ainsi, la répartition de l'eau dans la matrice polymérique de la paroi cellulaire du bois pourrait être différente de celle à l'état initial des échantillons (car leur quantité totale est la même mais leur mobilité a évolué). Il se pourrait que de petites contraintes résiduelles dans la structure de la paroi cellulaire du bois puisse limiter le retour total de la structure à sa « forme » d'origine. Le vieillissement physique des polymères semble donc n'être qu'en partie recouvert bien que la teneur en eau du bois est récupérée.

Cette réversibilité partielle pourrait s'expliquer par une relaxation structurale des polymères de la paroi cellulaire suite à une exposition du matériau à une haute HR. En effet, l'augmentation de l'HR environnante peut engendrer un changement d'état des polymères amorphes en abaissant leur  $T_g$  et en favorisant ainsi leur mouvement de chaînes et donc leur réarrangement. Ce nouvel arrangement des chaînes macromoléculaires (et/ou changement de conformation des molécules constitutives) permet de nouveau l'adsorption d'eau sur les sites d'adsorption - qui étaient rendus inaccessibles suite au TT par le resserrement de la paroi et l'obstruction des sites d'adsorption engagés dans des liaisons intramoléculaires - mais d'une façon un peu différente puisque la mobilité de l'eau a diminué. Cette explication se rapproche des hypothèses émises dans la littérature sur l'élimination du recuit des polymères suite au séchage (Obataya, 2007, 2017). D'autres auteurs ont également proposé que l'adsorption des molécules d'eau sur les chaînes polymériques serait régie par une paire de groupements polaires (formant ainsi un site d'adsorption) qui pourraient se réorganiser/réarranger suite à un TT à haute température pour former des sites recomposés lorsque le bois est ré-humidifié à haute HR (Willems *et al.*, 2020). Un réarrangement des chaînes macromoléculaires par un changement de conformations des molécules constitutives pourrait également expliquer ces observations.

Concernant la mesure des déformations volumiques, la diminution de l'hygroscopicité accompagnée par une réduction des déformations volumiques observée après le TT, ré-augmente suite au test de réversibilité. Cette récupération/réversibilité des déformations est différente selon la manière de les calculer. En effet, lorsque la référence à « sec » est déterminée pour deux états de référence à deux

instants différents, la récupération se fait le long de la droite de corrélation pour les deux types de bois. Cependant, lorsqu'une seule référence de l'état « sec » est utilisée, on observe une augmentation des déformations pour le bois moderne puisque les valeurs sortent de la droite de corrélation ; tandis que pour le bois historique, les déformations après réversibilité suivent toujours la même droite de corrélation. En parallèle on a vu que les valeurs des ratios  $T_1/T_2$  sont plus grandes pour le bois moderne que pour le bois historique. Donc, ce changement de mobilité d'eau qui est plus important pour le bois moderne, pourrait aussi produire une augmentation des déformations volumiques pour une MC constante. Cela montre une plus forte stabilité du bois historique suite aux TT contrairement au bois moderne. De plus, ces observations mettent en évidence une grande contradiction puisque finalement le TT n'a pas amélioré la performance du bois et il produit même l'effet contraire pour le bois moderne lorsque les déformations sont calculées par rapport à état « sec » initial fixe. Il est important de rappeler que si nous utilisons la comparaison couramment utilisée dans la littérature (deux références d'état « sec ») nous n'aurions pas pu observer cet effet. En ce sens, ici nous avons pu étudier l'évolution des déformations volumiques par rapport à un état qui a lui aussi évolué. Ces résultats amènent donc à une réflexion sur la validité des conclusions de travaux précédents et de la méthode adéquate d'analyse de l'évolution des déformations du bois et de l'étude de son vieillissement.

### 3.5 Conclusions

Nous avons pu voir à travers cette étude que le TT à 120°C en étuve pourrait être considéré comme réversible puisque la teneur en eau qui a été mesurée par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  revient à sa valeur de l'état initial quelle que soit la durée du TT. L'effet est par ailleurs similaire que ce soit pour le bois moderne ou pour le bois historique. En revanche les analyses sur les ratio  $T_1/T_2$  et sur les déformations ne permettent pas les mêmes conclusions.

Les évolutions des ratios  $T_1/T_2$  des pics B et C ont permis de mettre en évidence que le ratio re-diminue après le test de réversibilité pour les deux types de bois. Cependant, il reste supérieur à l'état initial, ce qui montre que la structure de la matrice polymérique des parois cellulaires du bois n'est pas exactement la même qu'à l'état initial pour les bois moderne et historique. De plus, nous avons pu voir que cet effet est plus particulièrement marqué pour le pic B. Le vieillissement physique induit par le TT semble donc être partiellement réversible au niveau des polymères même s'il apparaît totalement réversible du point de vue de la teneur en eau.

Par ailleurs, la mesure des déformations volumiques des échantillons suite au test de réversibilité a permis de mettre en évidence des évolutions différentes en fonction de la référence à « sec » à 2% HR qui est utilisée. Ainsi, comme cela a été vu dans le Chapitre 3 pour les cycles hydriques, la référence de l'échantillon à l'état sec pour la mesure de la teneur en eau et des déformations est déterminante quant à l'analyse des résultats. Ces observations permettent de mettre en évidence une amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois historique contrairement au bois moderne. En ce sens, il semble donc que les propriétés du bois historique peuvent encore évoluer et être « améliorées » grâce aux TT modérés.

De plus, nous avons montré que la diminution des déformations volumiques et de la MC suite aux traitements thermiques effectués ne peut pas être considérée comme une stabilisation mais plutôt comme une évolution temporaire et réversible (en partie pour les déformations) qui peut être due à un changement physique partiellement réversible.

Ainsi, ces résultats montrent que la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  nous permet, à travers l'étude des ratios  $T_1/T_2$  d'étudier la réversibilité du traitement thermique de manière plus fine et de dire que celui-ci,

bien qu'effectué à basse température, n'est pas complètement réversible au niveau des polymères du bois. L'analyse de réversibilité des déformations volumiques a permis d'apporter également des informations importantes puisqu'on a vu que le volume des échantillons de bois ne retrouve pas totalement sa dimension initiale suite au test de réversibilité.

## 4 Etudes avec d'autres bois historiques

### 4.1 Objectifs

Selon les résultats de l'étude des TT modérés en étuve à sec étudiés dans le Chapitre 3, les échantillons traités thermiquement deviennent moins hygroscopiques et leurs déformations volumiques sont ainsi diminuées. Le traitement a donc permis de réduire l'hygroscopicité et ainsi les variations dimensionnelles du bois. Cependant, nous venons de voir que la réduction de l'hygroscopicité est temporaire puisque celle-ci peut être récupérée suite à un test de réversibilité par une exposition à une haute HR. Il a pu être observé que l'effet du traitement sur la diminution des déformations est d'autant plus marqué pour le bois historique que pour le bois moderne. Or les bois anciens sont généralement supposés être « stables » en terme de variations dimensionnelles puisque leur hygroscopicité diminue au cours du temps. Il est alors intéressant de se demander pourquoi est-ce que le TT modéré influe sur la stabilité dimensionnelle et l'hygroscopicité du matériau ancien en améliorant ces propriétés suite au TT ?

Il est important de noter que le bois historique « Saint Georges » étudié dans le Chapitre 3 provient d'un encadrement de porte d'une vieille bâtisse et qu'il a sans doute subi les effets de conditions climatiques extérieures « sévères ». Ce matériau a donc pu être fragilisé et n'a pas profité de conditions optimales pour sa stabilisation, comme cela a été mentionné. On peut alors penser que son évolution suite au TT est due à sa structure fragilisée par les intempéries. On pourrait également penser que les bois historiques sont des matériaux dont les propriétés peuvent être d'avantage améliorées par l'application d'un traitement thermique.

Afin de mieux comprendre le comportement des bois historiques face à l'action de la température, nous proposons d'étudier d'autres bois historiques, provenant de milieux couverts en intérieur qui leur auraient permis d'avoir de meilleures conditions de vieillissement à l'abri des intempéries. Ainsi, nous allons comparer la stabilité hygroscopique de ces autres échantillons de bois historique par rapport au bois historique de la rue Saint Georges.

### 4.2 Matériaux et protocole expérimental

#### 4.2.1 Caractéristiques des bois historiques « C. Perrault »

Afin de mieux comprendre l'évolution des propriétés hygro-mécaniques du bois historique de la rue Saint Georges (que nous appelons bois « St Georges »), il a été proposé de faire un comparatif avec d'autres bois de chêne historiques. Le choix des spécimens a été déterminé selon les caractéristiques suivantes : l'âge de l'arbre à sa découpe (découpé plus tôt ou à la même époque approximativement que le bois St Georges), l'environnement dans lequel a été conditionné le bois (environnement intérieur : poutre, plancher...), la provenance des échantillons d'une région que nous considérerons proche à celle du bois St Georges (Rennes et Orléans) et la densité.

Les matériaux sélectionnés ont été découpés dans des carottes prélevées par Christophe Perrault (dendrochronologue, <http://dendro-cedre.fr/>). Ces carottes proviennent d'études réalisées sur des structures en bois pour lesquelles des datations étaient à préciser. Nous appellerons ces échantillons : « bois Perrault » pour plus de clarté. Un tri a été effectué parmi les 10 carottes fournies en fonction de la possibilité de découper de petits échantillons (1 cm<sup>3</sup>) et en fonction des critères énoncés précédemment. Les carottes sélectionnées (Figure IV. 20) et leurs caractéristiques sont répertoriées

dans le Tableau IV. 5. On peut ainsi classer les bois historiques en fonction de leur âge, du plus âgé au plus jeune, comme ceci : Bois « C » > Bois St Georges > Bois « J » > Bois « I ».



Figure IV. 20. Photos des trois carottes sélectionnées pour l'étude parmi les 10 carottes envoyées par C. Perrault.

Tableau IV. 5. Tableau récapitulatif de la provenance des carottes de bois fournies par C. Perrault.

Nom	Provenance	Longueur de la carotte	Chronologie (année début de croissance – année d'abattage)	Délimitation aubier - duramen
C	St Benoit sur Loire (45). Maison romane : 37 rue Orléanaise (éch. n°1 de la charpente de 1635)	27 cm	1497 - 1619	OUI
I	Orléans (45). Hôtel de la Vieille Intendance (éch. n°18 du renfort du plancher de 1505)	12 cm	1691 - 1772	OUI
J	Le Mesnil-Tove (50). Moulin (éch. n°10)	20 cm	1675 - 1762	OUI

Les densités des échantillons à l'état initial ont été calculées pour un conditionnement à 2% et 65% HR (Tableau IV. 6). On peut ainsi observer que les bois historiques sélectionnés présentent des densités différentes et que celles-ci ne sont pas corrélées avec l'âge des spécimens. Ainsi, si un bois est plus vieux il n'est pas forcément moins dense. De plus, nous ne connaissons pas la densité initiale de ces matériaux, il serait donc possible que leur densité ait diminué au cours du temps et de leur vieillissement, en fonction des conditions dans lesquelles ils ont été utilisés.

Dans la Figure IV. 21, une caractérisation microstructurale à la loupe binoculaire des différents bois historiques étudiés est proposée. On peut noter la présence d'une grande quantité de fibres (plages foncées) pour tous les échantillons et on peut observer que le chêne « J » possède de gros rayons ligneux par rapport aux trois autres bois historiques. Cela pourrait peut-être expliquer sa plus forte densité. Par ailleurs, on remarque que les vaisseaux du bois final sont disposés en plages radiales qui s'élargissent vers la fin du cerne (Trouy, s. d.). Ceci nous indique que les bois historiques Perrault sont aussi très certainement des chênes blancs.

Tableau IV. 6. Densités initiales des chênes historiques « C, I et J » fournis par C. Perrault à HR = 2% et HR = 65% avant traitement thermique - Comparaison avec le bois de Saint Georges. L'âge estimé après découpe de l'arbre est également donné.

	C	I	J	« Saint Georges »
Âge (années)	402	249	265	299
Densité à 2% HR	0,55 (0,01)	0,42 (0,03)	0,64 (0,02)	0,49 (0,03)
Densité à 65% HR	0,58 (0,01)	0,43 (0,03)	0,67 (0,03)	0,51 (0,03)

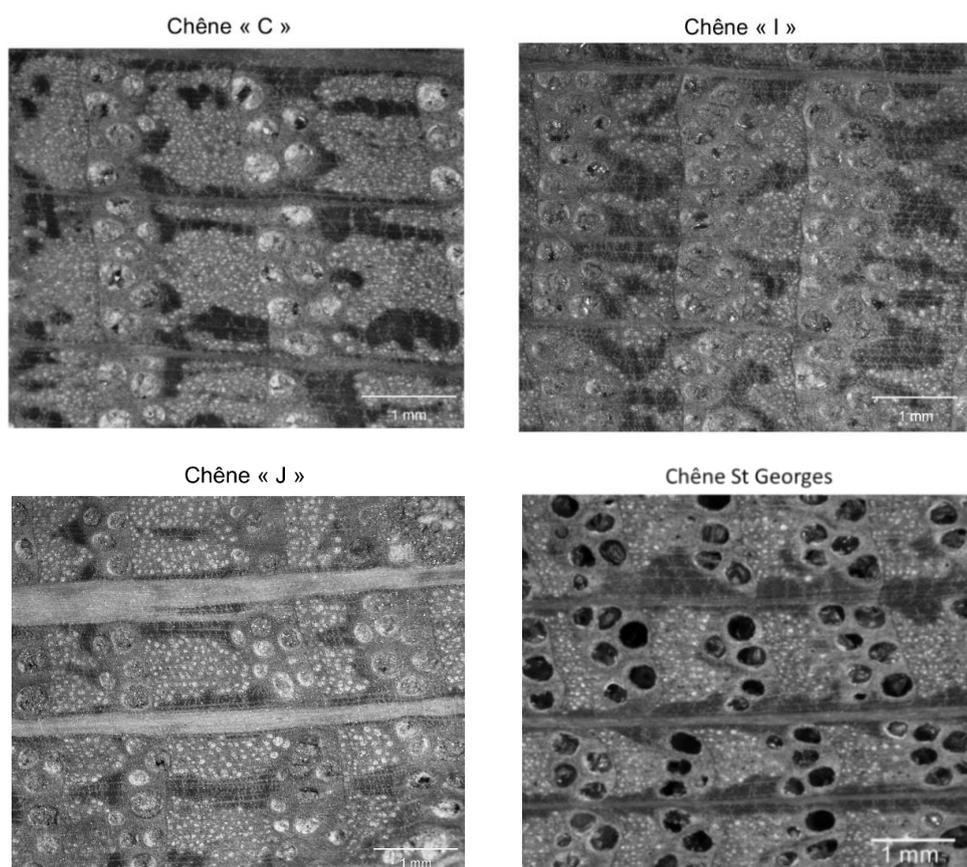


Figure IV. 21. Observation à la loupe binoculaire des chênes historiques des chênes « C, I et J » fournis par C. Perrault – Comparaison avec le chêne de la rue Saint Georges.

#### 4.2.2 Protocole expérimental – Mesures réalisées

Trois échantillons ont été découpés dans le duramen de chaque carotte sélectionnée. Ainsi, un total de neuf échantillons sont tout d'abord stabilisés hydriquement par deux cycles de sorption entre 2% et 97% HR avant conditionnement à 65% HR. Ces échantillons sont ensuite traités thermiquement à 120°C pendant 7 jours dans une étuve à sec (HR ≈ 0%). Le protocole expérimental est le même que celui présenté dans le Chapitre 2 pour les traitements thermiques en étuve.

Parallèlement, quatre échantillons de bois historique St Georges ont été découpés et stabilisés par un cycle entre 2 et 97% HR avant d'être conditionnés à 65% puis traités thermiquement dans une étuve à sec à 120°C (HR ≈ 0%) pendant 7 jours. Ceux-ci vont être utilisés pour les comparaisons en terme d'évolution de la couleur suite au traitement thermique.

La mesure des dimensions des échantillons est effectuée à chaque échéance de mesure et aux différentes HR. La couleur des échantillons et les mesures par RMN  $^1\text{H}$  sont effectuées avant et après le traitement TT à 65% HR et la stabilité des échantillons durant la mesure RMN est vérifiée par une pesée avant et à la fin de l'analyse.

### 4.3 Résultats

Nous présentons dans cette partie les résultats de l'étude avec dans un premier temps une caractérisation de l'état initial (avant TT) des échantillons (cartes 2D, teneur en eau, temps de relaxation). Dans un deuxième temps, les résultats obtenus par RMN  $^1\text{H}$  seront discutés avec les mesures des déformations et la couleur du bois.

#### 4.3.1 Caractérisation de l'état initial (avant TT)

##### 4.3.1.1 Cartographies de distribution des temps de relaxation

L'ensemble des cartographies 2D  $T_1$ - $T_2$  obtenues à partir de la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  pour les bois historiques Perrault et St Georges sont présentées dans l'Annexe. Un échantillon de chaque bois historique dans son état initial avant le TT est présenté ici dans la Figure IV. 22. On peut voir que l'aspect général de ces cartes est similaire puisqu'on retrouve la même distribution des pics. Néanmoins, on peut remarquer pour l'échantillon « J.1 » que l'intensité du pic C est très faible par rapport aux autres échantillons (cette observation est valable sur l'ensemble des échantillons de la carotte « J »). On pourrait alors s'attendre à ce qu'il y ait moins d'eau dans ce compartiment pour les échantillons de cette carotte. Par ailleurs, on peut voir que le pic B est très bien dissocié dans cet échantillon contrairement aux trois autres.

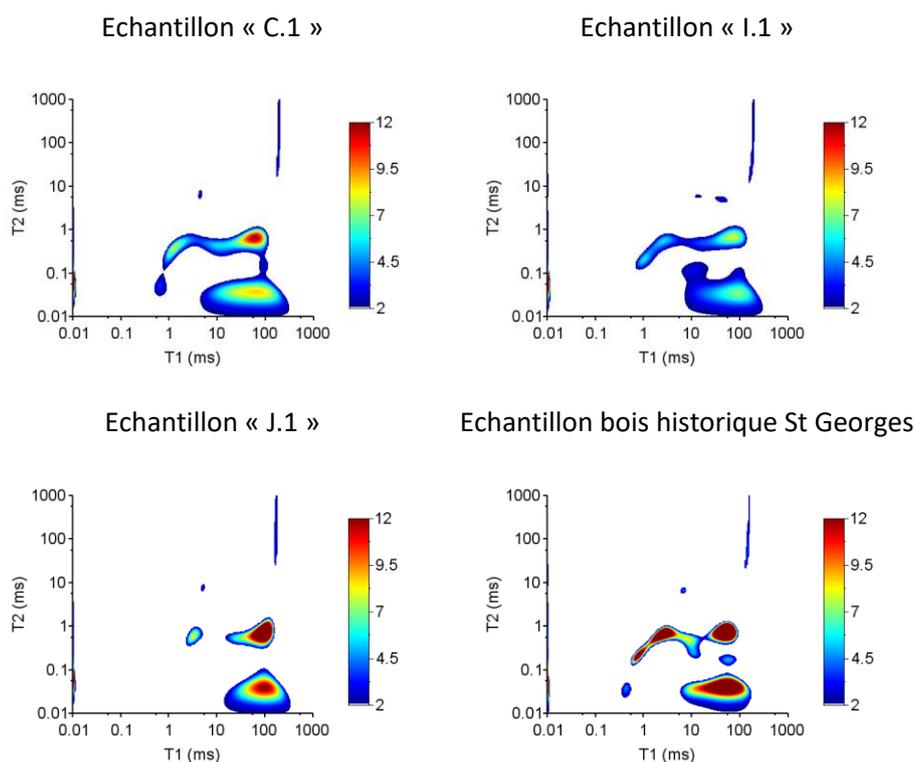


Figure IV. 22. Cartographies 2D des échantillons de bois historiques "Perrault" et "St Georges" à l'état initial à 65% HR (avant TT).

#### 4.3.1.2 Teneur en eau

Les teneurs en eau à l'état initial des échantillons des bois historiques Perrault et St Georges sont représentés dans la Figure IV. 23. On peut observer que la teneur en eau du bois « J » est plus élevée que celle des autres bois historiques et notamment, plus élevée que celle du bois St Georges. Il semble donc que le bois « J » soit un peu plus hygroscopique que les autres, ce qui peut être mis en corrélation avec sa densité qui est plus élevée. On peut également remarquer que la teneur en eau du pic B est très élevée pour le bois historique « J » comparée aux autres bois historiques, dont les teneurs en eau sont globalement similaires. Pour le pic C, la teneur en eau est très faible pour les échantillons « J » comparée aux autres bois historiques.

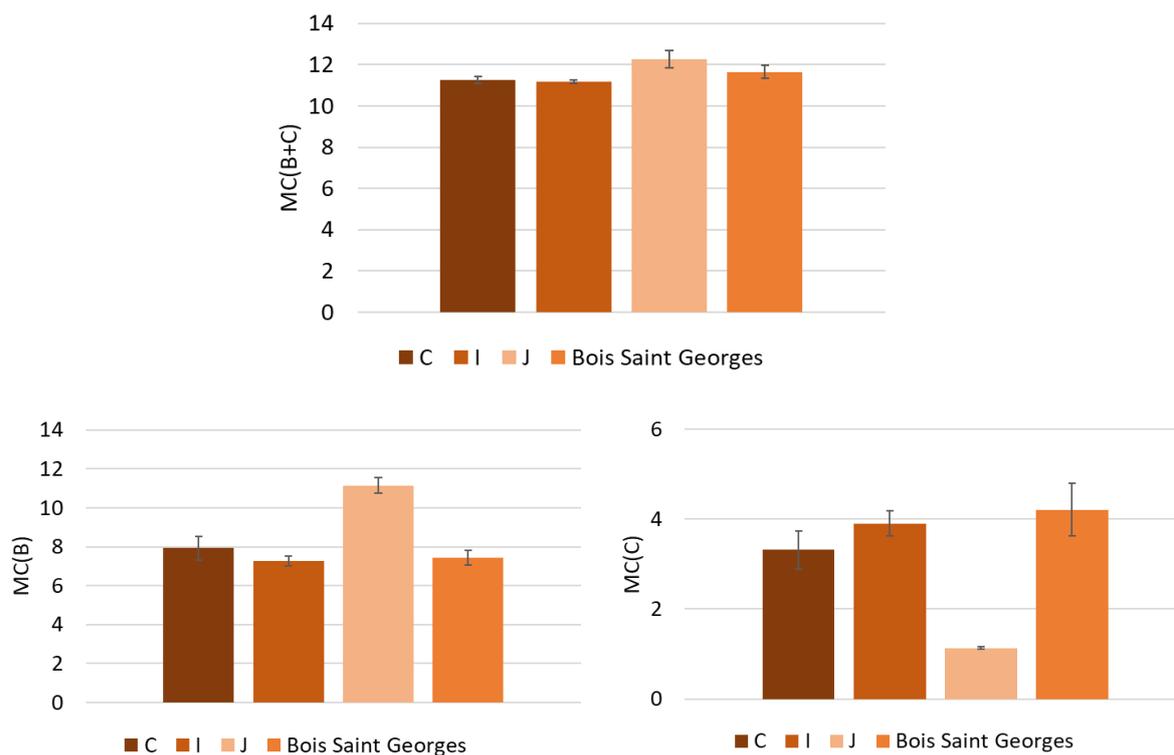


Figure IV. 23. Teneurs en eau B+C, B et C obtenues par RMN  $^1\text{H}$  pour les bois historiques Perrault et St Georges à l'état initial (avant TT), à HR = 65%, T = 20°C.

#### 4.3.1.3 Ratios $T_1/T_2$

Les ratios  $T_1/T_2$  des pics B et C à l'état initial (avant TT) des différents bois historiques sont présentés dans la Figure IV. 24. On peut observer un ratio  $T_1/T_2$  des pics B et C qui est nettement plus élevé pour l'échantillon « J ». Les échantillons « C » et « I » ont un ratio  $T_1/T_2$  pour le pic B qui est plus élevé que celui du bois St Georges. Cela signifie que la mobilité des molécules d'eau adsorbées dans les polymères des bois historiques Perrault est beaucoup plus restreinte par rapport au bois St Georges.

Concernant le pic C, le ratio  $T_1/T_2$  du bois historique St Georges est intermédiaire aux échantillons Perrault « C » et « I ». Ces différences en terme de mobilité des molécules d'eau dans le bois mettent en évidence la variabilité de ces échantillons qui est par ailleurs reflétée par la densité. De plus, il semble que l'âge du matériau ou bien son exposition (intérieur/extérieur) n'influent pas sur la mobilité des molécules d'eau et donc sur l'arrangement des polymères dans la paroi cellulaire.

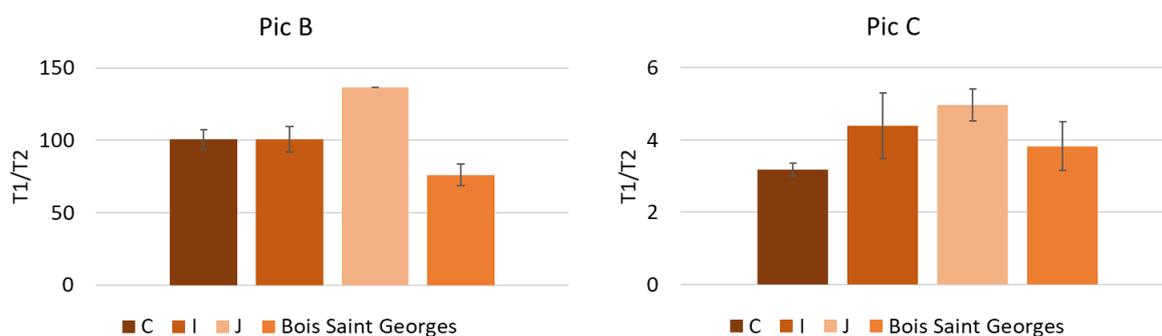


Figure IV. 24. Ratios  $T_1/T_2$  des pics B et C des différents bois historiques à l'état initial (avant TT).

#### 4.3.1.4 Discussion

Nous avons vu que, pour l'échantillon Perrault « J », la teneur en eau du pic C est très faible par rapport aux autres bois historiques et que le ratio  $T_1/T_2$  de ce même pic est également plus élevé que celui des autres échantillons de bois historique. Cela indique que les molécules d'eau dans ce compartiment ont des interactions plus fortes avec la matrice dans ce bois ou qu'il y a moins de couches d'eau adsorbées ce qui donnerait une valeur moyenne de  $T_1/T_2$  plus élevée. Cependant, étant donné que ces bois historiques sont différents, ils pourraient avoir une chimie différente qui impliquerait des interactions différentes de l'eau liée avec la matrice polymérique entre les différents bois historiques. Cette différence du ratio  $T_1/T_2$  pourrait également témoigner d'une dégradation des polymères dans ce compartiment qui est par ailleurs associé à une matrice lignine-xylane fortement substituées, or ces dernières sont plus facilement dégradées (Moine, 2005). Par ailleurs, une diminution de la quantité d'hémicelluloses dans le compartiment C impliquerait qu'il ne reste essentiellement que de la lignine, qui est peu hydrophile, et qui expliquerait la faible teneur en eau dans ce compartiment par rapport aux autres bois historiques. Les échantillons « C », « I » et le bois St Georges présentent en revanche des caractéristiques beaucoup plus semblables. De ce fait, bien que leur teneur en eau soit plus faible que le bois « J », les ratios  $T_1/T_2$  sont moins élevés et montrent une plus forte mobilité des molécules d'eau adsorbées.

Il semblerait donc que la mobilité des molécules d'eau dans la matrice polymérique soit indépendante de l'âge du matériau. De plus, l'échantillon « J » nous montre que, bien que certains bois historiques sont plus âgés, ils ne sont pas forcément moins hygroscopiques. La géolocalisation ainsi que l'utilisation du matériau sont des éléments qui semblent être beaucoup plus déterminants.

### 4.3.2 Résultats après TT

#### 4.3.2.1 Mesures par RMN $^1H$

Le Tableau IV. 7 présente la densité, les teneurs en eau et les valeurs des ratios  $T_1/T_2$  des échantillons Perrault avant et après le TT.

Tableau IV. 7. Valeurs des densités et des teneurs en eau B+C, B et C obtenus par RMN  $^1\text{H}$  pour les trois carottes de bois fournies par C. Perrault (à 65% HR), avant et après le TT 7 jours à 120°C en étuve.

	C		I		J	
	Avant TT	Après TT	Avant TT	Après TT	Avant TT	Après TT
Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	0,58 (0,01)	0,57 (0,01)	0,43 (0,03)	0,42 (0,03)	0,67 (0,03)	0,66 (0,03)
B+C [%]	11,26 (0,18)	9,51 (0,07)	11,17 (0,07)	9,55 (0,05)	12,27 (0,42)	10,07 (0,53)
B [%]	7,94 (0,61)	6,75 (0,41)	7,27 (0,25)	6,38 (0,05)	11,14 (0,40)	9,23 (0,51)
T1/T2	100,52 (6,84)	153,61 (8,88)	100,65 (8,76)	154,98 (26,8)	136,67 (0,00)	230,3 (13,32)
C [%]	3,32 (0,42)	2,76 (0,35)	3,90 (0,28)	3,16 (0,10)	1,13 (0,02)	0,84 (0,02)
T1/T2	3,18 (0,18)	4,28 (0,68)	4,4 (0,90)	5,91 (0,51)	4,97 (0,43)	8,11 (1,40)

### Teneurs en eau

On observe tout d'abord une diminution de la teneur en eau totale qui a été également observée pour le bois historique St Georges. Ainsi, les échantillons sont devenus moins hygroscopiques à la suite du TT 120°C. Par ailleurs, la densité des spécimens semble diminuer légèrement (0,01 g.cm<sup>-3</sup>) à la suite du TT.

Il est possible de remarquer d'autres similitudes avec le bois historique St Georges en termes d'effets du TT puisque la perte relative en eau dans le compartiment C (20,4%) est plus élevée que la perte relative d'eau dans le compartiment B (14,7%) (Tableau IV. 8). De plus, la diminution de la teneur en eau est plus importante pour le bois historique « J », ce qui est cohérent puisque la teneur en eau initiale de cet échantillon était plus élevée par rapport aux autres bois historiques.

Il n'y aurait donc a priori pas de grandes différences entre les bois historiques Perrault et le bois St Georges en terme d'évolution de l'hygroscopicité suite à l'effet du TT.

Tableau IV. 8. Différences relatives représentant la perte de teneur en eau totale B+C et dans les compartiments B et C des bois historiques Perrault.

	C	I	J	Moyenne	Bois St Georges TT 7j
B+C	15,5 %	14,6 %	17,9 %	16,0 %	19,0 %
B	14,8 %	12,1 %	17,1 %	14,7%	14,8 %
C	16,4 %	18,8 %	26,0 %	20,4 %	27,9 %

### Temps de relaxation T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>

Les ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> des pics B et C (Tableau IV. 7) augmentent à la suite du TT pour tous les échantillons de bois Perrault. Cette observation concorde avec les résultats obtenus sur le bois historique St Georges dans le Chapitre 3, puisqu'une augmentation des ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> a été également observée et indique des mouvements plus restreints des molécules d'eau dans la structure du bois. Ceci signifie qu'il y a un

confinement des atomes H détectés et donc présence de molécules d'eau plus fortement adsorbées et possiblement moins de couches d'eau adsorbées dans les compartiments B et C. Cette hypothèse peut expliquer ici aussi la diminution de la teneur en eau des pics B et C des échantillons Perrault suite au TT.

#### 4.3.2.2 Déformations

Les déformations volumiques des échantillons Perrault ont été seulement calculées à partir des dimensions à l'état « sec » à 2% HR des échantillons avant le TT car, comme pour les essais du chapitre 3, les échantillons n'ont pas été reconditionnés à 2% (état « sec ») après le traitement thermique.

Elles sont tracées en fonction de la teneur en eau calculée par pesée en fonction de l'état « sec » à 2% HR des échantillons avant le TT également (Figure IV. 25). On peut tout d'abord remarquer que les déformations volumiques des échantillons Perrault à 97% HR et à 65% HR sont plus importantes que celles du bois historique St Georges. Ces matériaux semblent donc se déformer plus que le bois St Georges. Par ailleurs, la pente des droites de corrélation entre les déformations volumiques et la teneur en eau pour le bois historique « J » et le bois Saint Georges sont plus proches que celles des bois historiques « C » et « I ».

On observe une diminution des déformations volumiques des échantillons Perrault suite au TT. Par ailleurs, on voit que les déformations volumiques mesurées pour les échantillons Perrault ne suivent pas la même loi linéaire, ils sont un peu décalés vers le haut par rapport à leur droite de corrélation contrairement à l'échantillon St Georges. Cependant, la tendance de diminution reste la même. On peut alors se demander quelle est l'intensité du traitement sur les échantillons Perrault par rapport aux échantillons St Georges. Pour répondre à cela, il est proposé de calculer l'écart entre les déformations avant le TT et après TT à 65% HR. Les résultats sont représentés dans le Tableau IV. 9 et montrent que le TT a eu plus d'effet pour le bois historique Saint Georges avec un écart entre les déformations avant et après le traitement de 2,49% qui est plus élevé par rapport à l'écart calculé pour les bois Perrault. Cela peut être expliqué par la structure plus fragile du bois historique St Georges qui a été exposé aux variations climatiques extérieures tandis que les échantillons Perrault proviennent d'environnements intérieurs.

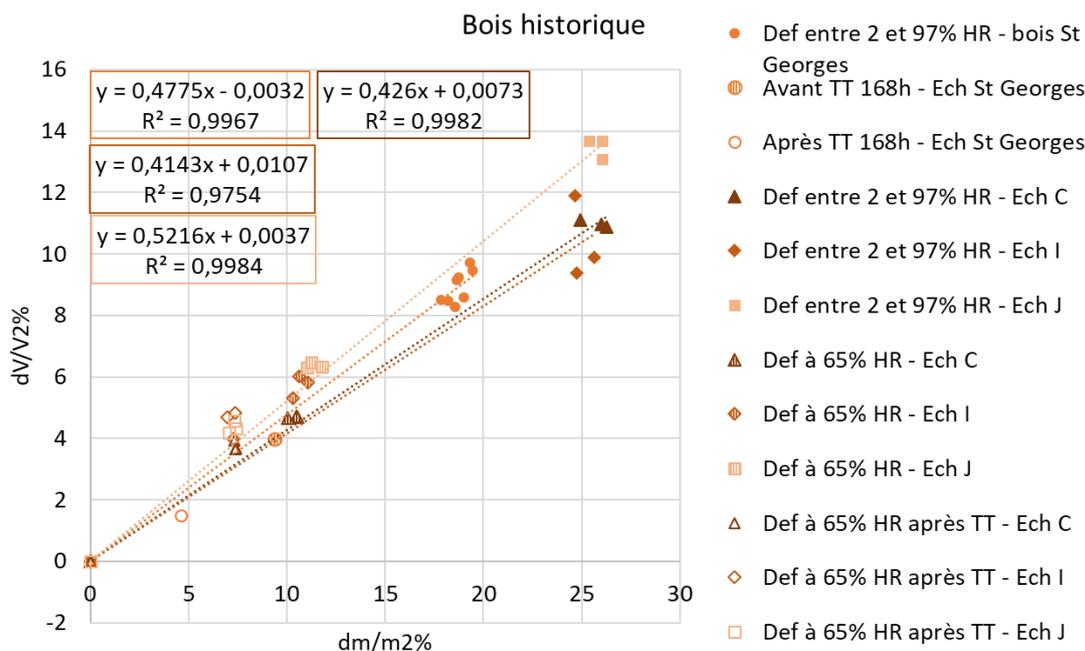


Figure IV. 25. Déformations volumiques des échantillons Perrault et St Georges tracés en fonction de la teneur en eau calculée à partir de la masse sèche à 2% HR (état de référence 2% HR avant TT).

Tableau IV. 9. Déformations volumiques [%] des bois historiques avant et après TT 7 jours à 120°C en étuve entre 2% HR (avant le TT) et 65%HR (après le TT).

	Avant TT	Après TT	Différence de déformations volumiques
C	4,69	3,75	0,94
I	5,72	4,51	1,21
J	6,36	4,36	2,00
Bois St Georges TT 7j	3,98	1,49	2,49

#### 4.3.2.3 Colorimétrie

Des mesures de la couleur des échantillons ont été réalisées afin de discuter de l'effet du traitement thermique à 120°C par rapport aux considérations sur le vieillissement du bois. Le Tableau IV. 10 présente l'évolution de la couleur des bois Perrault et St Georges qui ont été traités thermiquement en termes de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  et  $\Delta E^*$  ainsi que la différence de densité.

On peut observer que les valeurs de  $\Delta L^*$  sont négatives ce qui indique que tous les échantillons de bois historiques deviennent plus foncés suite au TT. De plus, l'ordre de grandeur des valeurs est le même pour l'ensemble des échantillons. On peut également noter que les échantillons deviennent un peu plus rouges et moins jaunes suite au TT, puisque les valeurs de  $\Delta a^*$  sont positives tandis que les valeurs de  $\Delta b^*$  sont négatives pour tous les échantillons de bois historique Perrault. Cependant, pour le bois St Georges, le  $\Delta b^*$  est positif. Cela indique que au contraire des échantillons Perrault, il y a un jaunissement du bois St Georges suite au TT.

Bien que de petites spécificités sont observées pour le bois St Georges, l'écart de couleur  $\Delta E^*$  est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons de bois historique, ce qui indique que l'écart de

couleur entre l'état initial des matériaux et leur état final (après TT) est similaire. L'effet du TT est donc similaire en ce qui concerne l'intensité du changement de couleur pour les bois historiques étudiés et ce, indépendamment de l'âge des spécimens. On peut par ailleurs remarquer que la différence de densité est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons de bois historique. Cela pourrait également indiquer que l'effet du TT pendant 7 jours est sensiblement le même pour tous ces échantillons en termes d'assombrissement.

*Tableau IV. 10. Evolution de la couleur des bois historiques traités thermiquement à 120°C pendant 7 jours en étuve à sec, mesurés par colorimétrie suivant le système CIELab.*

	C	I	J	Bois St Georges
$\Delta$ densité	-0,011	-0,011	-0,012	-0,011
dL*	-7,49	-7,41	-7,99	-7,95
da*	1,60	1,36	0,46	2,04
db*	-0,40	-0,64	-1,29	0,73
$\Delta E^*$	7,67	7,62	8,13	8,26

En traçant l'évolution de la luminance en fonction de la densité des échantillons, nous pouvons remarquer des faits intéressants. En effet, on observe sur la Figure IV. 26 un écart quasi constant entre les échantillons Perrault avant TT et après TT. Par ailleurs, une corrélation semble se dégager entre la densité des échantillons et la luminance puisque, plus la densité de l'échantillon est petite plus il est foncé et inversement, plus la densité est élevée plus clair est l'échantillon. Néanmoins, pour le bois St Georges, la valeur de luminance est bien plus petite que pour les bois Perrault, il est donc beaucoup plus foncé que les bois historiques Perrault avant TT. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le bois historique St Georges a été conditionné à l'extérieur durant son utilisation et que l'action des rayons UV et des intempéries ont dû impacter de manière plus importante la couleur de ce bois comparativement aux bois Perrault. Ces derniers proviennent en effet d'éléments de charpente ou de sol qui sont à l'abri des intempéries et des rayons UV du soleil.

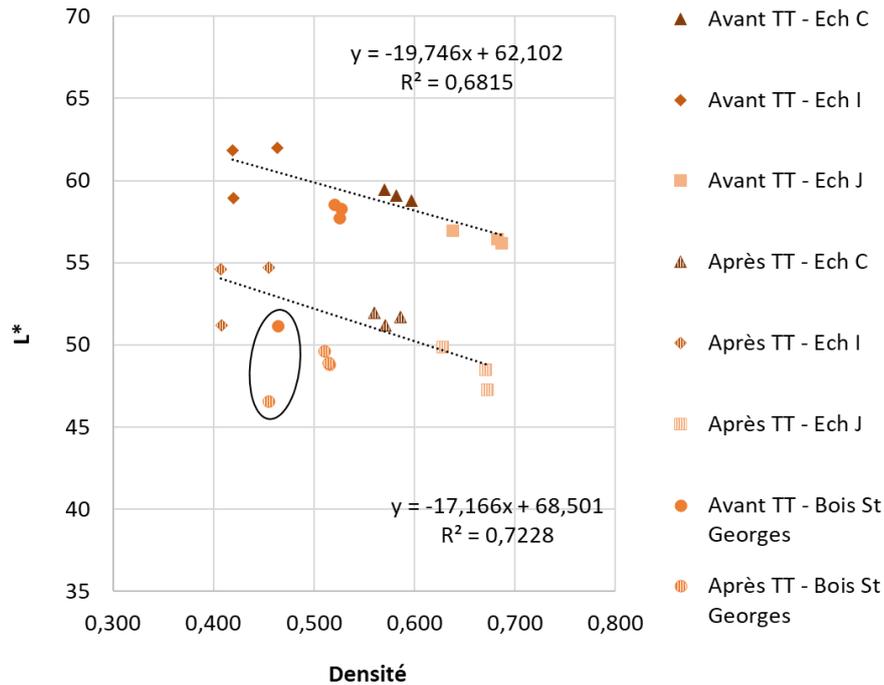


Figure IV. 26. Evolution de la luminance en fonction de la densité des échantillons de bois historique Perrault et St Georges.

#### 4.4 Discussion et Conclusions

Cette étude nous a permis de mettre en évidence un comportement similaire des bois historiques Perrault par rapport au bois historique St Georges, bien que ces échantillons proviennent de différents milieux (intérieur/extérieur), qu'ils ont des « âges » différents et des provenances différentes.

En effet, on a pu montrer que des traitements thermiques modérés permettent d'aboutir à une réduction de l'hygroscopicité de différents bois historiques. La réduction de la teneur en eau suite au TT est cohérente avec la diminution des déformations volumiques des échantillons traités. De plus, la mobilité restreinte des molécules d'eau dans la matrice polymérique des échantillons concorde avec la diminution de la teneur en eau observée. Ainsi, les propriétés de ces bois historiques peuvent être améliorées, bien qu'ils ont eu des conditions favorables à leur stabilisation hygroscopique au cours de leur vieillissement naturel. Ceci est néanmoins assez logique puisque tout matériau organique qui est soumis à une charge (ici la chaleur) qui est plus élevée que celle rencontrée dans les conditions naturelles, se retrouve modifié avec une plus ou moins grande intensité. En ce sens, il faut être très vigilant quant à l'utilisation du qualificatif « stable » dans le sens où il est important de préciser vis-à-vis de quelles conditions ou paramètres, car la stabilité d'un matériau n'est pas totale suite à un vieillissement naturel (celle-ci peut encore évoluer).

Par ailleurs, nous avons pu voir que l'âge du matériau ne joue pas de rôle vis-à-vis de l'hygroscopicité du bois puisque certains bois âgés peuvent avoir une teneur en eau plus élevée. Ainsi, les conditions de croissance, d'utilisation et la géolocalisation sont des éléments déterminants pour l'évolution du bois au cours du temps.

Des différences ont été observées entre le bois St Georges et les bois Perrault puisque la diminution des déformations est moins importante pour les échantillons Perrault que pour le bois St Georges.

L'origine de ce comportement n'est pas encore comprise et il pourrait être intéressant à explorer davantage.

En termes de couleur, les échantillons Perrault deviennent également plus foncés mais les paramètres du système CIELab indiquent qu'ils rougissent tandis le bois St Georges jaunit suite au TT. Cette différence pourrait être due à l'histoire intrinsèque des matériaux et à leur utilisation (extérieur/intérieur) et/ou à leur composition chimique. Une étude chimique des polymères de ces bois ainsi que des composés chromophores produits ou relâchés pourrait aider à la compréhension de ces évolutions différentes en terme d'évolution de la tonalité de couleur.

Ainsi, nous avons pu montrer que les bois historiques étudiés ici ont subi un vieillissement physique, observé par l'augmentation des ratios  $T_1/T_2$  suite au TT, et un vieillissement chimique qui s'est traduit par un changement de couleur. Néanmoins, le vieillissement physique observé pourrait être en partie ou totalement réversible et une étude complémentaire à ce sujet serait intéressante pour investiguer davantage le comportement de ces bois historiques, comme cela a été fait pour le bois Saint Georges.

## 5 Conclusion

Ce chapitre a permis dans un premier temps d'investiguer les modifications chimiques des bois moderne et historique à l'aide de deux techniques d'analyse différentes (IRTF-ATR et RMN  $^{13}\text{C}$ ). Cela a permis de mettre en évidence la dégradation partielle des hémicelluloses du bois historique Saint Georges qui a été soumis à un vieillissement naturel. Cela a également permis de supposer que le compartiment B de l'eau liée détecté par RMN  $^1\text{H}$ , est associé principalement aux groupements acétyles des hémicelluloses et confirme ainsi les hypothèses formulées sur l'attribution du compartiment B. Par ailleurs, nous avons observé que le traitement thermique à température modérée pendant 7 jours n'induit pas de dégradation chimique des polymères du bois, seule une élimination d'extractibles est supposée être la cause de la perte de masse observée (Chapitre 3).

Dans un deuxième temps, une étude de la réversibilité du traitement thermique a permis de montrer que le TT à  $120^\circ\text{C}$  à sec semble réversible en terme d'hygroscopicité (teneur en eau) car il induit principalement un vieillissement physique des polymères suite à un reconditionnement à haute HR puisqu'il n'y a pas de dégradation chimique des polymères. Cependant, l'étude des ratios  $T_1/T_2$  a permis de préciser que cette réversibilité du vieillissement physique n'est pas totale puisque la mobilité des molécules d'eau dans la matrice polymérique ne revient pas exactement à sa mobilité initiale. De plus, cette réversibilité est également observée pour les déformations volumiques puisqu'elles ré-augmentent suite au test de réversibilité. Ainsi, les bois de chêne moderne et historique qui ont été modifiés suite au TT (diminution hygroscopicité et déformations) ont subi essentiellement un vieillissement physique qui est partiellement réversible du point de vue de la mobilité des molécules d'eau ; et un vieillissement chimique (oxydation) qui a changé la couleur à la surface des échantillons étudiés sans qu'il n'y ait de dégradation des polymères constitutifs du bois. Ainsi, les faibles pertes de masse pour les TT de 24 et 72h pourraient être principalement dues aux réactions chimiques d'oxydation qui ont permis le changement de couleur à la surface des bois moderne et historique.

Dans un troisième temps, une étude sur plusieurs bois historiques de différentes provenances, âge et densité a permis de discuter de l'effet du traitement thermique modéré ( $120^\circ\text{C}$  en étuve). On a pu observer une diminution de l'hygroscopicité des matériaux qui est cohérente avec la diminution des déformations volumiques et la diminution de la mobilité des molécules d'eau adsorbées aux polymères du bois. Ainsi les propriétés des bois historiques peuvent évoluer davantage avec l'application d'un TT,

mais il se peut que cet effet soit très probablement réversible comme nous avons pu l'observer pour les tests de réversibilité sur le bois historique St Georges. Par ailleurs, la mesure de la couleur des bois historique a permis de mettre en évidence que le TT induisait un vieillissement chimique à la surface des matériaux puisqu'ils deviennent plus foncés. De plus, les chênes Perrault montrent une évolution vers une teinte plus rouge tandis que l'échantillon St Georges montre une évolution vers une teinte plutôt jaune. Une analyse chimique des composés chromophores produit à la surface de ces bois serait intéressante pour mieux comprendre ces évolutions.

## 6 Références

- Altgen, M., Hofmann, T. et Militz, H. (2016). Wood moisture content during the thermal modification process affects the improvement in hygroscopicity of Scots pine sapwood. *Wood Science and Technology*, 50(6). doi: 10.1007/s00226-016-0845-x
- Altgen, M., Willems, W., Hosseinpourpia, R. et Rautkari, L. (2018). Hydroxyl accessibility and dimensional changes of Scots pine sapwood affected by alterations in the cell wall ultrastructure during heat-treatment. *Polymer Degradation and Stability*, 152, 244-252. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.005
- Boonstra, M. J. et Tjeerdsma, B. (2006). Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 64(3), 204-211. doi: 10.1007/s00107-005-0078-4
- Borrega, M. et Kärenlampi, P. P. (2009). Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68, 233-235. doi: 10.1007/s00107-009-0371-8
- Bruker Corporation. (2019, 15 mars). *FTIR Basics – Principles of Infrared Spectroscopy*.
- Čabalová, I., Kačík, F., Lagaňa, R., Výbohá, E., Bubeníková, T., Čaňová, I. et Ďurkovič, J. (2018). Effect of Thermal Treatment on the Chemical, Physical, and Mechanical Properties of Pedunculate Oak (*Quercus robur* L.) Wood. *BioResources*, 13(1), 157-170. doi: 10.15376/biores.13.1.157-170
- Célino, A., Gonçalves, O., Jacquemin, F. et Fréour, S. (2014). Utilisation de la spectrométrie infrarouge pour une quantification rapide du taux d'humidité dans des fibres végétales. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 24(1), 81-95. doi: 10.3166/rcma.24.81-95
- Cermák, P., Rautkari, L., Horáček, P., Saake, B., Rademacher, P. et Sablík, P. (2015). Analysis of Dimensional Stability of Thermally Modified Wood Affected by Re-Wetting Cycles. *Dimensional stability*, 12. doi: 10.15376/biores.10.2.3242-3253
- Courtier Murias, D. (2010). *Molecular dynamics in collagen and model peptides* (Thèse de doctorat). University College London.
- Daher, C. (2012). *Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine: méthodologies et applications* (Thèse de doctorat). Sorbonne Université.
- Emandi, A., Vasiliu, C. I., Budruga, P. et Stamatina, I. (2011). Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(9), 579.
- Endo, K., Obataya, E., Zeniya, N. et Matsuo, M. (2016). Effects of heating humidity on the physical properties of hydrothermally treated spruce wood. *Wood Science and Technology*, 50(6), 1161-1179. doi: 10.1007/s00226-016-0822-4
- Esteves, B., Domingos, I. et Pereira, H. (2008). Pine wood modification by heat treatment in air. *BioResources*, 3. doi: 10.15376/biores.3.1.142-154
- Esteves, B. M. et Pereira, H. M. (2009). Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources*, 4(1), 370-404. doi: 10.15376/biores.4.1.370-404
- Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I. et Pereira, H. (2013). Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas : Ciencia y tecnología*, 15(2), 245-258. doi: 10.4067/S0718-221X2013005000020

- Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A.-S., Froidevaux, J., Hughes, M. et Navi, P. (2012). Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy. *Holzforschung*, 66(2), 163-170. doi: 10.1515/HF.2011.148
- Gauvin, C. (2015). *Etude expérimentale et numérique du comportement hygromécanique d'un panneau de bois : application à la conservation des tableaux peints sur bois du patrimoine* (Thèse de doctorat). Montpellier.
- Guo, J., Zhou, H., Stevanic, J. S., Dong, M., Yu, M., Salmén, L. et Yin, Y. (2018). Effects of ageing on the cell wall and its hygroscopicity of wood in ancient timber construction. *Wood Science and Technology*, 52(1), 131-147. doi: 10.1007/s00226-017-0956-z
- IEC - ISO 60050. (s. d.). *IEC - ISO 60050 - International Electrotechnical Vocabulary - Details for IEV number 731-01-05: « infrared »*.
- Kollmann, F. et Fengel, D. (1965). Changes in the chemical composition of wood by heat treatment. *Holz Roh-Werkst*, 12, 461-468.
- Kubovský, I., Kačíková, D. et Kačík, F. (2020). Structural Changes of Oak Wood Main Components Caused by Thermal Modification. *Polymers*, 12(2), 485. doi: 10.3390/polym12020485
- Leriche, V. (2016). *Spectroscopie IR (cours)*.
- Longstaffe, J. G., Courtier-Murias, D., Soong, R., Simpson, M. J., Maas, W. E., Fey, M., ... Simpson, A. J. (2012). In-Situ Molecular-Level Elucidation of Organofluorine Binding Sites in a Whole Peat Soil. *Environmental Science & Technology*, 46(19), 10508-10513. doi: 10.1021/es3026769
- Majka, J., Czajkowski, Ł. et Olek, W. (2016). Effects of Cyclic Changes in Relative Humidity on the Sorption Hysteresis of Thermally Modified Spruce Wood. *BioResources*, 11(2), 5265-5275. doi: 10.15376/biores.11.2.5265-5275
- Moine, C. (2005). *Extraction, caractérisation structurale et valorisation d'une famille d'hemicelluloses du bois : Obtention de matériaux plastiques par modification des xylanes* (These de doctorat). Université de Limoges.
- Newman, R. H. (1992). *Nuclear Magnetic Resonance Study of Spatial Relationships Between Chemical Components in Wood Cell Walls*, 46(3), 205-210. doi: 10.1515/hfsg.1992.46.3.205
- Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S. et Viitaniemi, P. (2005). Thermal Modifications in Softwood Studied by FT-IR and UV Resonance Raman Spectroscopies. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24(1), 13-26. doi: 10.1081/WCT-120035941
- Obataya, E. (2007). Caractéristiques du bois ancien et technique traditionnelle japonaise de revêtement pour la protection du bois. Dans *L'Acte de la journée d'étude Conserver aujourd'hui : les « vieillissements » du bois - Cité de la Musique* (p. 22). France.
- Obataya, E. (2017). Effects of natural and artificial ageing on the physical and acoustic properties of wood in musical instruments. *Journal of Cultural Heritage*, 27, S63-S69. doi: 10.1016/j.culher.2016.02.011
- Obataya, E. et Higashihara, T. (2017). Reversible and irreversible dimensional changes of heat-treated wood during alternate wetting and drying. *Wood Science and Technology*, 51(4), 739-749. doi: 10.1007/s00226-017-0918-5
- Obataya, E., Higashihara, T. et Tomita, B. (2002). Hygroscopicity of heat-treated wood III. Effect of steaming on the hygroscopicity of wood. *Mokuzai Gakkaishi*, 48, 348-355.
- Özgenç, Ö., Durmaz, S., Boyaci, I. H. et Eksi-Kocak, H. (2017). Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171, 395-400. doi: 10.1016/j.saa.2016.08.026

- Rautkari, L., Hill, C. A. S., Curling, S., Jalaludin, Z. et Ormondroyd, G. (2013). What is the role of the accessibility of wood hydroxyl groups in controlling moisture content? *Journal of Materials Science*, 48(18), 6352-6356. doi: 10.1007/s10853-013-7434-2
- Rosa, M. E. et Pereira, H. (1994). The Effect of Long Term Treatment at 100°C–150°C on Structure, Chemical Composition and Compression Behaviour of Cork. *Holzforschung*, 48, 226-232. doi: 10.1515/hfsg.1994.48.3.226
- Sahin, H. I. et Guler, C. (2018). Effect of heat treatment on the dimensional stability of ash (*Fraxinus angustifolia* Vahl.) wood. *Forestist*, 68, 42-52. doi: 10.5152/forestist.2018.005
- Santoni, I., Callone, E., Sandak, A., Sandak, J. et Dirè, S. (2015). Solid state NMR and IR characterization of wood polymer structure in relation to tree provenance. *Carbohydrate Polymers*, 117, 710-721. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.10.057
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H. et Hinterstoisser, B. (2004). Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36(1), 23-40. doi: 10.1016/j.vibspec.2004.02.003
- Servant, L., Le Bourdon, G. et Buffeteau, T. (2011). Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre. *Photoniques*, (53), 68-73. doi: 10.1051/photon/20115368
- Shi, J., Xing, D. et Lia, J. (2012). FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry from Wood Forming Tissue under Inclined Treatment. *Energy Procedia*, 16, 758-762. doi: 10.1016/j.egypro.2012.01.122
- Sivonen, H., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S. et Viitaniemi, P. (2002). Magnetic Resonance Studies of Thermally Modified Wood. *Holzforschung*, 56(6), 648-654. doi: 10.1515/HF.2002.098
- Tjeerdsma, B. F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P. et Militz, H. (1998). Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56(3), 149-153. doi: 10.1007/s001070050287
- Traoré, M., Kaal, J. et Martínez Cortizas, A. (2016). Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 63-70. doi: 10.1016/j.saa.2015.07.108
- Trouy, M.-C. (s. d.). *MOOC Anatomie du bois (cours en ligne)*.
- Wentzel, M., Altgen, M. et Militz, H. (2018). Analyzing reversible changes in hygroscopicity of thermally modified eucalypt wood from open and closed reactor systems. *Wood Science and Technology*, 52, 889-907. doi: 10.1007/s00226-018-1012-3
- Willems, W., Altgen, M. et Rautkari, L. (2020). A molecular model for reversible and irreversible hygroscopicity changes by thermal wood modification. *Holzforschung*, 74(4), 420-425. doi: 10.1515/hf-2019-0057

# Conclusion



# Conclusions Générales et Perspectives

Dans un contexte global d'urgence climatique et de « fin programmée » des ressources d'origine fossile, il devient nécessaire de s'orienter vers des matières premières renouvelables, durables et moins polluantes. Cela demande également de repenser le développement des villes afin de mettre à contribution des matériaux dont l'impact environnemental est moindre. Il faut être aussi capable d'anticiper de nouveaux besoins, de nouvelles contraintes environnementales et de s'assurer que les matériaux utilisés répondent à ces exigences. Il faut ainsi s'assurer par exemple que les matériaux utilisés se dégradent peu dans le temps ou bien d'utiliser des matériaux dont les propriétés restent stables voire s'améliorent.

Le bois est un matériau très attractif pour les nouvelles constructions car en plus d'être un matériau renouvelable, il est aussi durable comme peut en témoigner le patrimoine bâti (avec un entretien adéquat). Il faut néanmoins s'assurer que ce matériau réponde à certaines exigences et de s'assurer par exemple qu'il ne se dégrade pas dans le temps. L'étude du vieillissement du bois est donc un enjeu majeur pour la compréhension du comportement du bois pour pouvoir anticiper et améliorer les procédures d'entretien de celui-ci. Ce travail de thèse s'intègre dans ce contexte et participe également au défi 1 du projet de l'I-Site Future (qui a financé ce travail) qui est de *Concevoir et développer des espaces et objets urbains sobres vis-à-vis des ressources naturelles et d'énergie*.

## Conclusions Générales

Le travail présenté ici a fait l'objet dans **un premier chapitre** d'une revue bibliographique détaillée afin de présenter la structure du bois, ses propriétés hygromécaniques (humidité du bois, déformations induites), son vieillissement naturel ainsi que les techniques de vieillissement artificiel utilisées pour mieux comprendre les mécanismes de vieillissement du bois. Cette synthèse a montré la complexité de la structure multi-échelle du bois ainsi que sa diversité et ses propriétés caractéristiques en interaction avec son environnement. De plus, il a été montré que le bois est susceptible de vieillir en fonction des conditions climatiques environnantes et que les effets de ce vieillissement sont différents en fonction de l'espèce de bois concernée, son stockage et son utilisation. Par ailleurs, les polymères constitutifs du bois sont susceptibles d'évoluer au cours du vieillissement par de nombreux processus de vieillissement physique et/ou chimique qui peuvent induire une évolution des propriétés d'usage du bois. Les caractéristiques généralement relevées dans la littérature suite au vieillissement du bois sont la réduction de son hygroscopicité et de ses variations dimensionnelles. Il a également été montré que les mécanismes de vieillissement ne sont pas encore bien compris puisqu'il est difficile de reproduire les conditions réelles de vieillissement d'un bois et qu'une combinaison très complexe de mécanismes de vieillissement des polymères entre en jeu. Ainsi, il faut poursuivre les efforts de recherche pour essayer de mieux comprendre le vieillissement du bois en développant de nouvelles méthodes et de nouveaux protocoles d'analyse mais également en tirant parti de nouvelles technologies d'analyse. Le but étant de pouvoir reproduire de manière artificielle l'amélioration des propriétés des bois anciens, une compréhension plus approfondie des effets des méthodes de vieillissement artificiel du bois (qui accélèrent certains mécanismes de vieillissement des polymères du bois) apparaît donc essentielle afin de mieux définir les évolutions au sein du matériau.

Le **deuxième chapitre** a permis de présenter les matériaux étudiés et les méthodes utilisées dans ce mémoire pour l'étude de différentes techniques de vieillissement accéléré. Les matériaux investigués

sont des chênes moderne et historique (le bois historique noté « Saint Georges » provient d'un encadrement de porte extérieur). Le chêne était en effet un matériau de choix dans les anciennes constructions qui reflète l'abondance de cet arbre dans les forêts françaises. Deux types de méthodes de vieillissement artificiel ont été étudiés et développés en quatre types de protocoles : i) des cycles hydriques répétés (humidification-séchage) qui ont été effectués à deux températures 20°C et 50°C entre des humidités relatives « basse » et « haute », et ii) des traitements thermiques modérés à une température de 120°C qui ont été effectués d'une part dans une étuve et d'autre part dans autoclave avec une humidité saturante (100% HR). Les techniques d'analyse et de mesure de l'évolution des deux matériaux utilisés au cours des expérimentations ont été également présentés. Elles consistent en des mesures macroscopiques (pesées, suivi des dimensions et de la couleur des échantillons) et en des mesures par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  en 2D. Cette dernière méthode présente un atout et des capacités très intéressantes pour l'étude du bois puisque c'est la seule technique capable, à ce jour, de détecter deux types d'eau liée dans la matrice de la paroi cellulaire du bois. Cette technique est aussi non-invasive et non destructive, ce qui lui apporte un avantage particulier à l'étude des matériaux du patrimoine mais également pour la recherche sur le bois. Un article sur l'utilité de la RMN  $^1\text{H}$  pour le calcul de la masse sèche du bois est notamment présenté dans ce chapitre et peut être considéré comme une nouvelle méthodologie de mesure de la masse sèche du bois qui surpasse les méthodes gravimétriques, qui sont incapables d'enlever toute l'eau du bois et donc d'avoir la masse sèche réelle.

Dans le *troisième chapitre*, nous avons étudié les effets des différents traitements de vieillissement artificiel cités précédemment sur les bois de chêne moderne et historique. Nous avons pu identifier certaines ressemblances et certaines différences entre ces différentes techniques.

Les cycles hydriques répétés effectués à 20°C n'ont pas diminué l'hygroscopicité des matériaux au bout de 9 mois de cycles répétés, au contraire des cycles effectués en bain-marie à 50°C pour lesquels l'action de la température a permis d'accélérer le vieillissement hygroscopique des bois moderne et historique. Ainsi, la durée des cycles à 20°C semble être insuffisante pour induire un vieillissement hygroscopique des matériaux. Ces essais ont permis de mettre en évidence une augmentation du volume des échantillons entre l'état initial (avant les cycles) et l'état final (après les cycles) qui n'est pas mentionnée dans la littérature. Ce résultat conduit à une réflexion sur la référence de l'état « sec » à considérer pour le calcul des déformations volumiques, mais aussi pour statuer sur les effets de ces traitements par rapport au vieillissement ou aux évolutions du matériau au cours du temps. Ainsi, nous avons vu qu'en calculant les déformations en fonction d'un état de référence à « sec » après les cycles, les résultats montrent que les cycles hydriques à 20°C n'ont pas eu d'effet sur le matériau ; ce qui n'est pas le cas en prenant la référence à « sec » avant les cycles répétés puisqu'on observe une augmentation du volume progressive au cours des cycles. Les cycles hydriques répétés induisent ainsi une dilatation des matériaux. Les mesures par RMN  $^1\text{H}$  ont permis de compléter ces résultats au travers du calcul de masse sèche pour montrer que les cycles n'induisent pas de dégradation chimique des constituants du bois. Les effets des cycles hydriques répétés ont également été évalué au travers des ratios des temps de relaxation  $T_1/T_2$  qui traduisent la mobilité de l'eau liée dans le bois. Les résultats ont permis de proposer des hypothèses concernant les variations observées de la mobilité des molécules d'eau dans le bois et notamment de les relier à des réarrangements des chaînes macromoléculaires qui induisent une nouvelle distribution de l'eau liée dans la paroi cellulaire et permettent d'expliquer la dilatation observée. Ainsi, peu importe la température d'application des cycles, on a pu montrer via les ratios  $T_1/T_2$  que les matériaux subissent un vieillissement physique qui aboutit à une augmentation du volume des échantillons et à une diminution de leur densité. Par ailleurs, l'effet observé est plus important pour le bois moderne que pour le bois historique, ce qui témoigne et confirme les « dires » ou « hypothèses » sur la meilleure stabilité hydrique et dimensionnelle des bois historiques par rapport aux bois modernes.

Les traitements thermiques modérés à 120°C effectués en étuve à sec ont permis de mettre en évidence que la réduction de la teneur en eau et des déformations volumiques est plus importante pour le bois historique que pour le bois moderne. Cette différence est supposée être due à la structure plus « fragilisée » du bois historique du fait de son exposition à l'extérieur pendant son utilisation. Il n'a donc pas profité des conditions idéales de vieillissement par rapport à un bois « à l'abri » ou à l'intérieur. C'est en ce sens qu'une étude complémentaire sur d'autres bois historiques (d'intérieur) a été menée pour voir si l'effet du TT serait tout aussi important sur des bois anciens qui ont vieilli en intérieur. Les résultats de cette étude ont été présentés dans le chapitre 4 et ont permis de confirmer que l'effet du TT est plus important sur ce bois historique d'extérieur. L'analyse des échantillons par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  a permis d'observer, au travers des ratios  $T_1/T_2$ , une évolution de la mobilité des molécules d'eau liées qui pourrait être due à un espace intermoléculaire restreint. Ainsi, l'adsorption d'eau est réduite et les déformations volumiques également. En ce qui concerne les traitements thermiques en autoclave, ils n'ont été menés que sur des échantillons de bois moderne et n'ont a priori pas eu d'effet sur la diminution de la teneur en eau des échantillons. Cependant, ils ont subi un vieillissement chimique qui se traduit par une perte de masse importante. Afin d'expliquer ces résultats, nous avons étudié l'évolution des ratios  $T_1/T_2$  qui indiquent une augmentation de la mobilité des molécules d'eau adsorbées. Il a donc été supposé que des réarrangements des polymères se sont produits suite au THT et que ces réarrangements induisent un changement de distribution des molécules d'eau adsorbées en plusieurs couches. Par ailleurs, une contraction des matériaux a été mise en évidence par la diminution du volume et des déformations volumiques des échantillons. Cette contraction est supposée être due à la perte de masse qui favorise le recouvrement des polymères et la fermeture de certains bouts de chaînes des polymères. Cette fermeture peut alors créer à d'autres endroits des pores (ou espaces) beaucoup plus grands qui permettent ainsi une adsorption de plusieurs couches d'eau et pourrait expliquer l'évolution de la teneur en eau observée.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que les cycles hydriques répétés entraînent une dilatation des échantillons due au conditionnement à une haute HR qui favorise les mouvements des chaînes polymériques. Au contraire, les traitements thermiques produisent une contraction du matériau, bien que les THT ont été menés en présence d'une humidité saturante. Cela peut néanmoins être expliqué par la perte de masse due à la dégradation des polymères du bois suite au THT.

L'évolution de la couleur des matériaux a été étudiée au travers de la colorimétrie, par le biais du système de coordonnées de couleur CIEL\*a\*b\*. Nous avons ainsi pu observer que l'évolution de l'aspect visuel de la couleur était beaucoup plus importante pour les échantillons traités thermiquement par rapport aux échantillons soumis aux cycles hydriques répétés. Cela a permis de montrer que les cycles hydriques répétés ont également subi un vieillissement chimique. Pour les cycles hydriques à 50°C, ce changement de couleur pourrait être essentiellement dû à une dégradation de groupements latéraux qui aurait pu ainsi contribuer à l'évolution de l'hygroscopicité des matériaux à la fin des cycles.

Le **quatrième chapitre** a fait l'objet d'études complémentaires sur les bois moderne et historique traités thermiquement en étuve à 120°C. Nous avons pu montrer dans un premier temps, et à l'aide de deux techniques d'analyse de la chimie des matériaux (IRFT et RMN  $^{13}\text{C}$ ), que les bois moderne et historique étudiés se différencient essentiellement par les groupements acétyles des polymères qui ont été dégradés au cours du vieillissement du bois historique. Ces groupements acétyles ont pu également être associés à un des compartiments (B) de l'eau liée détectée par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$ , ce qui a permis de confirmer l'attribution de ce compartiment à une matrice riche en hémicelluloses. La comparaison des spectres avant et après le traitement thermique n'ont quant à eux pas montré de différences significatives et ceci a été corrélé entre les deux techniques de mesure utilisées. Ainsi, la température de traitement en étuve n'a pas induit de dégradation des polymères constitutifs. Ceci

pourrait donc indiquer que les changements de couleur observés par colorimétrie seraient essentiellement dus à des dégradations d'une faible quantité de groupements latéraux des polymères. Ces analyses nous ont permis de confirmer les hypothèses émises dans le chapitre 3 et d'en conclure que la diminution de la teneur en eau observée après le TT est en grande partie due aux réarrangements des polymères, qui engendrent une nouvelle distribution de l'eau adsorbée dans le bois et avec des interactions différentes.

Dans un deuxième temps, une étude de la réversibilité du traitement thermique a été effectuée en conditionnant les échantillons à une haute humidité relative. Celle-ci a permis de mettre en évidence une réversibilité totale du traitement en termes de teneur en eau, tandis que l'étude des ratios  $T_1/T_2$  obtenus par la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  2D a permis de mettre en évidence que le traitement n'est pas totalement réversible. En effet, le vieillissement physique des polymères suite au TT n'est pas totalement réversible puisque la mobilité des molécules d'eau dans la matrice polymérique n'est pas totalement revenue à son état initial (avant TT). De plus, cette hypothèse a été étayée par la mesure des déformations volumiques des échantillons qui elles aussi ne reviennent pas à leur état initial. Cette étude a donc permis de préciser que les effets des traitements thermiques modérés (à basse température) ne sont que partiellement réversibles puisque la structure du bois au niveau des parois cellulaires ne revient pas à son état initial. Ces observations apportent ainsi des indications supplémentaires par rapport à la littérature concernant la réversibilité du TT.

Dans une dernière partie, une étude sur d'autres bois historiques de différentes provenances (fournis par Christophe Perrault, dendrochronologue) a été menée afin de déterminer si l'effet du traitement thermique en étuve à 120°C est tout aussi important sur un bois historique d'extérieur (bois « Saint Georges ») que d'intérieur (bois « Perrault »). Les résultats montrent que l'effet du TT est plus important pour le bois d'extérieur que pour les bois d'intérieur puisque la perte de teneur en eau et la diminution des déformations volumiques est plus importante pour le bois d'extérieur. Cette différence est donc supposée être associée au caractère un peu plus fragile du bois d'extérieur qui n'a pas profité des conditions idéales de vieillissement à l'abri des intempéries. Ces expériences ont permis de discuter des effets des traitements thermiques modérés appliqués à des bois historiques, mais aussi d'évaluer leurs caractéristiques en fonction des sollicitations hydriques auxquels ils ont été soumis.

Enfin, ce travail de thèse a permis la publication de deux articles et a été riche en collaborations puisqu'il a été possible d'échanger avec des spécialistes de tous bords et qui ont permis d'apporter un aspect pluridisciplinaire pour essayer de mieux comprendre le comportement physico-chimique du bois lors de son vieillissement (naturel et artificiel).

## Perspectives

Nous présentons ici des perspectives pour ce travail, au regard des résultats obtenus.

Nous avons pu voir au cours de ce manuscrit que nous nous sommes heurtés à des difficultés pour certains protocoles car nous n'avions pas systématiquement les masses et volumes dans un état « sec » après les méthodes de vieillissement accélérées (cycles hydriques répétés à 50°C et TT à 120°C en étuve). Une amélioration possible des protocoles pourrait donc être envisagée en définissant un état « humide » et « sec » à l'état initial et à la fin des expériences de vieillissement. Cela permettra dans un premier temps d'avoir un suivi de l'évolution des matériaux dans le temps en prenant en compte l'évolution de son volume ainsi que ses déformations, pour des conditions de référence bien identiques. Par ailleurs, en effectuant ces expériences sur un plus grand nombre d'échantillons, il sera également possible de prendre en compte toute la diversité du bois. Une réflexion sur la manière d'appréhender les déformations volumiques lorsqu'il faut étudier le vieillissement du bois a également

été mise en évidence par ce travail. Il serait donc plus adéquat de corrélérer les mesures des ratios  $T_1/T_2$  aux évolutions du volume et de la densité des échantillons.

Une autre perspective de ces essais de vieillissement est de préciser davantage les évolutions du matériau à l'échelle de ses constituants en étudiant l'évolution séparée des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . En effet, le temps de relaxation  $T_2$  peut donner des informations sur la taille des pores et ainsi permettre de préciser les évolutions au sein du réseau polymérique. Il serait également intéressant d'évaluer la force des interactions entre le bois et les molécules d'eau adsorbées en calculant les énergies de liaisons et en testant les théories de sorption d'eau (DENT, BET). Cela permettrait de mieux comprendre et définir les changements de la distribution des molécules d'eau au sein de la matrice polymérique suite aux essais de vieillissement artificiel et de corrélérer ces informations avec l'évolution des ratios  $T_1/T_2$ .

Nous avons également remarqué que les mesures par IRTF (ou RMN  $^{13}\text{C}$ ) pouvaient être mises en relation avec l'évolution de la teneur en eau dans les compartiments B et C et qu'il serait possible de définir les groupements chimiques associés à ces pics. En ce sens, il serait intéressant d'essayer de mieux définir l'attribution de ces pics à la matrice polymérique du bois pour ainsi confirmer ou infirmer les hypothèses sur l'attribution des pics B et C. On peut proposer d'effectuer des traitements thermiques à différentes températures et durées et d'analyser les spécimens par une mesure chimique (IRTF ou RMN  $^{13}\text{C}$ ) et une mesure par relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  afin de corrélérer les évolutions des groupements chimiques après TT aux évolutions de teneur en eau et des ratios  $T_1/T_2$ . Par ailleurs, on peut envisager des expériences en RMN  $^{13}\text{C}$  avec différents temps de contact (supplémentaires à ceux déjà testés ici) qui pourraient apporter des informations concernant les changements de mobilité des polymères du bois.

La relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  montre un potentiel énorme pour poursuivre les recherches sur le vieillissement du bois. Il serait donc intéressant d'étudier l'effet de traitement hygrothermiques à une HR intermédiaire puisqu'ils sont considérés dans la littérature comme étant les plus efficaces en termes de réduction de l'hygroscopicité du bois. Ces hypothèses seraient aussi à étudier avec les méthodes utilisées dans ce travail. L'étude des interactions entre l'eau liée et la matrice polymérique pourrait alors aider de manière significative à la compréhension des phénomènes de vieillissement qui entrent en jeu pour ce type de traitements qui semblent prometteurs en terme de stabilisation hydrique et dimensionnelle du bois. L'étude de la réversibilité du traitement étant actuellement un sujet très actif dans la recherche sur le bois, la relaxométrie RMN  $^1\text{H}$  pourrait être un atout décisif pour compléter et comprendre les mécanismes de la réversibilité.



# Annexes

## TABLE DES MATIERES

1	Caractéristiques des échantillons analysés .....	239
1.1	Densité moyenne des différents échantillons modernes avant vieillissement.....	239
1.2	Densité moyenne des différents échantillons historiques avant vieillissement.....	239
2	Cartes 2D RMN <sup>1</sup> H pour différents vieillissements accélérés, Chapitre 3 .....	239
2.1	Carte 2D RMN <sup>1</sup> H, Etat initial.....	239
2.1.1	Bois moderne .....	239
2.1.2	Bois historique.....	240
2.2	Cartes 2D RMN <sup>1</sup> H, Essais cycliques hydriques, 20°C .....	240
2.2.1	Bois moderne .....	240
2.2.2	Bois historique.....	241
2.3	Cartes 2D RMN <sup>1</sup> H, Essais cycliques hydriques au bain marie, 50°C .....	241
2.3.1	Bois moderne – échantillons témoins 50°C.....	241
2.3.2	Bois historique – échantillons témoins 50°C.....	242
2.3.3	Bois moderne – échantillons soumis aux cycles hydriques répétés 50°C.....	242
2.3.4	Bois historique – échantillons soumis aux cycles hydriques répétés 50°C .....	243
2.4	Cartes 2D RMN <sup>1</sup> H, Traitements thermiques 120°C dans une étuve .....	243
2.4.1	Bois moderne .....	243
2.4.2	Bois historique.....	244
3	Article paru (Holzforschung 2020) présenté dans le chapitre 3 .....	245
3.1	Référence .....	245
3.2	Article .....	245
3.3	Erratum.....	246
3.3.1	Figure 4.....	246
3.3.2	Erratum dans le paragraphe “Discussion in relation with deformation” .....	246
3.3.3	Correction des tableaux avec la nouvelle pente de la courbe étalon .....	246
4	Etude de la réversibilité du TT 120°C en étuve, chapitre 4 .....	248
4.1	Données obtenues par relaxométrie RMN <sup>1</sup> H pour un TT de 24h .....	248
4.1.1	Bois moderne .....	248

4.1.2	Bois historique .....	249
4.2	Données obtenues par relaxométrie RMN <sup>1</sup> H pour un TT de 72h .....	251
4.2.1	Bois moderne .....	251
4.2.2	Bois historique.....	252
4.3	Données obtenues par relaxométrie RMN <sup>1</sup> H pour un TT de 168h .....	253
4.3.1	Bois moderne .....	253
4.3.2	Bois historique.....	254
4.4	Données obtenues par relaxométrie RMN <sup>1</sup> H en moyenne sur 4 échantillons .....	255
4.4.1	Bois moderne .....	255
4.4.2	Bois historique.....	255
5	Etude du TT 120°C en étuve avec d'autres bois historiques, Chapitre 4 .....	255
5.1.1	Echantillon Perrault « C » .....	256
5.1.2	Echantillon Perrault « I » .....	256
5.1.3	Echantillon Perrault « J » .....	257
5.1.4	Bois historique St Georges après TT 7 jours à 120°C en étuve à sec.....	257
6	Spectres RMN <sup>13</sup> C polarisation directe, Chapitre 4 .....	258

# 1 Caractéristiques des échantillons analysés

## 1.1 Densité moyenne des différents échantillons modernes avant vieillissement

g.cm <sup>-3</sup>	Cycles hydriques 20°C	Cycles hydriques 50°C	TT 120°C	THT 120°C
Densité à « 2% HR »	0,621 (0,042)	0,633 (0,030)	0,642 (0,010)	0,598 (0,006)
Densité à « 65% HR »	0,654 (0,043)	0,663 (0,031)	0,669 (0,009)	0,627 (0,005)

SD entre parenthèses

## 1.2 Densité moyenne des différents échantillons historiques avant vieillissement

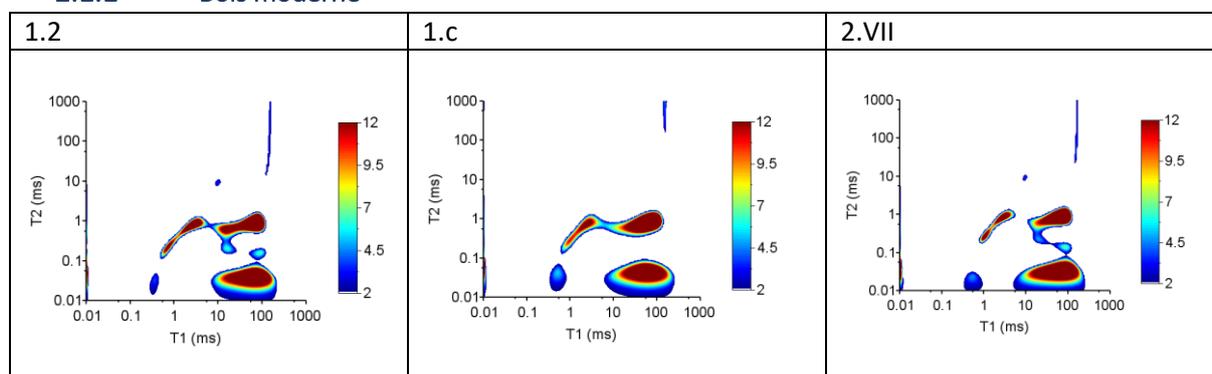
g.cm <sup>-3</sup>	Cycles hydriques 20°C	Cycles hydriques 50°C	TT 120°C	THT 120°C
Densité à « 2% HR »	0,470 (0,017)	0,475 (0,013)	0,479 (0,024)	/
Densité à « 65% HR »	0,493 (0,017)	0,499 (0,015)	0,502 (0,024)	/

SD entre parenthèses

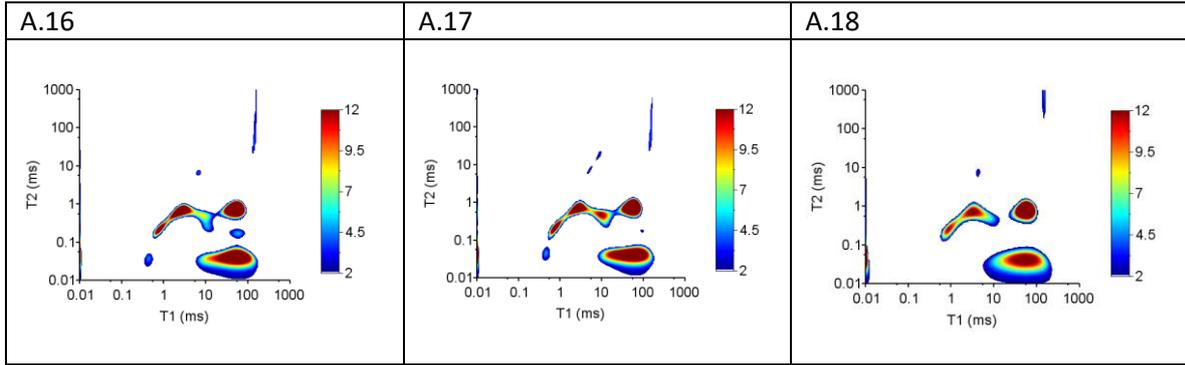
# 2 Cartes 2D RMN <sup>1</sup>H pour différents vieillissements accélérés, Chapitre 3

## 2.1 Carte 2D RMN <sup>1</sup>H, Etat initial

### 2.1.1 Bois moderne



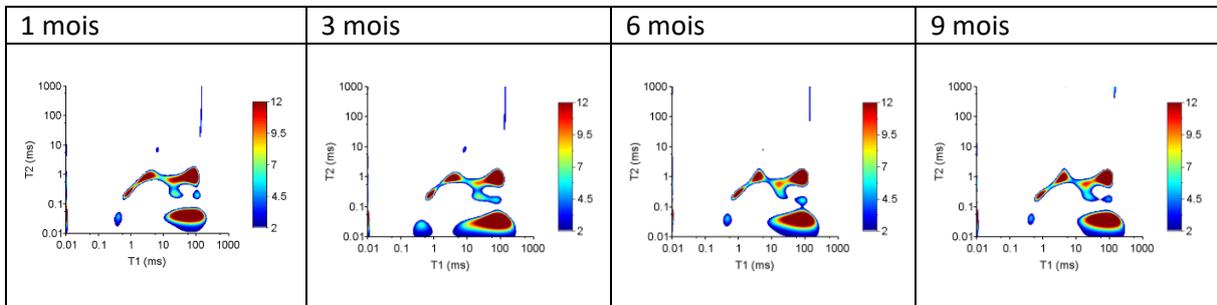
## 2.1.2 Bois historique



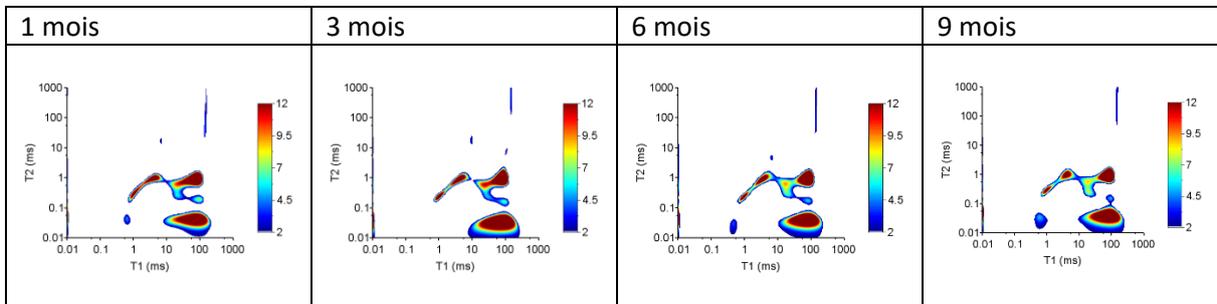
## 2.2 Cartes 2D RMN $^1\text{H}$ , Essais cycliques hydriques, 20°C

### 2.2.1 Bois moderne

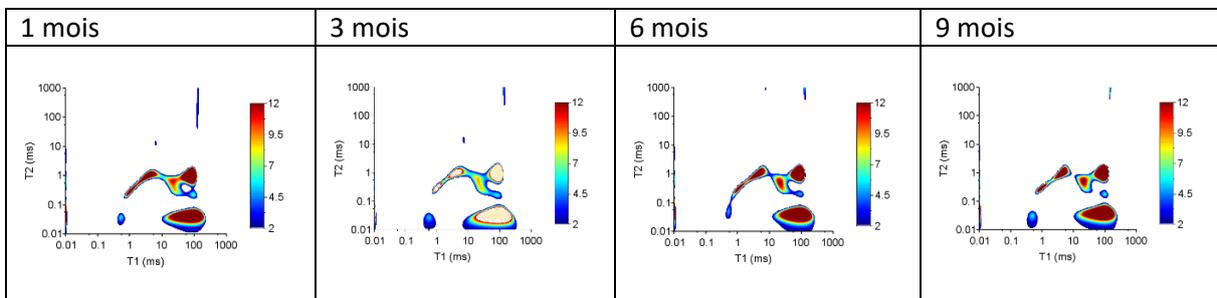
#### Echantillon 1.1



#### Echantillon 1.IV

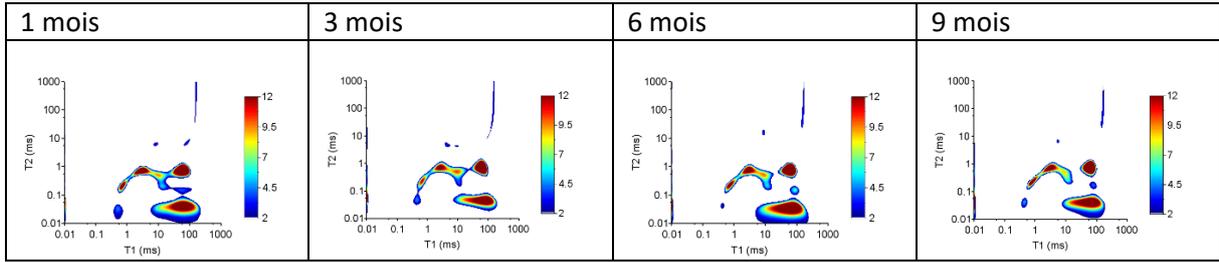


#### Echantillon 2.a

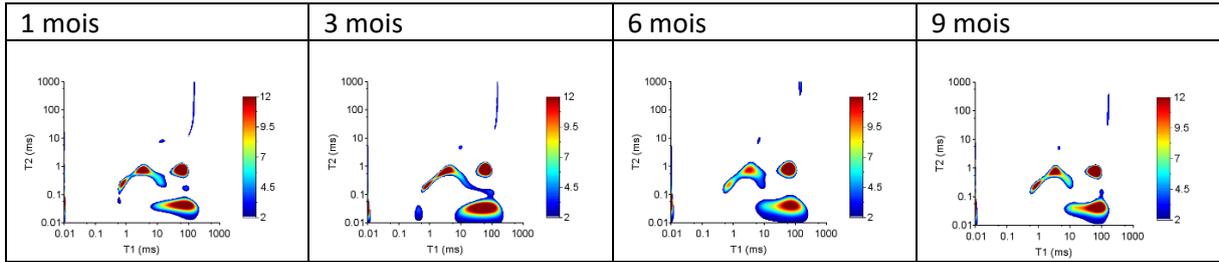


## 2.2.2 Bois historique

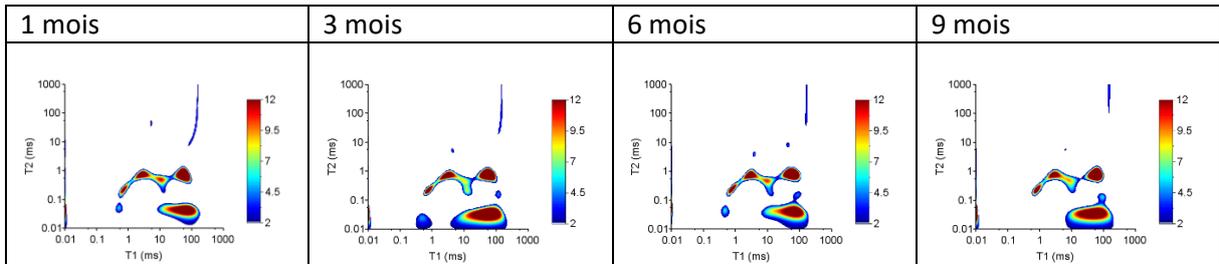
### Echantillon A.1



### Echantillon A.2

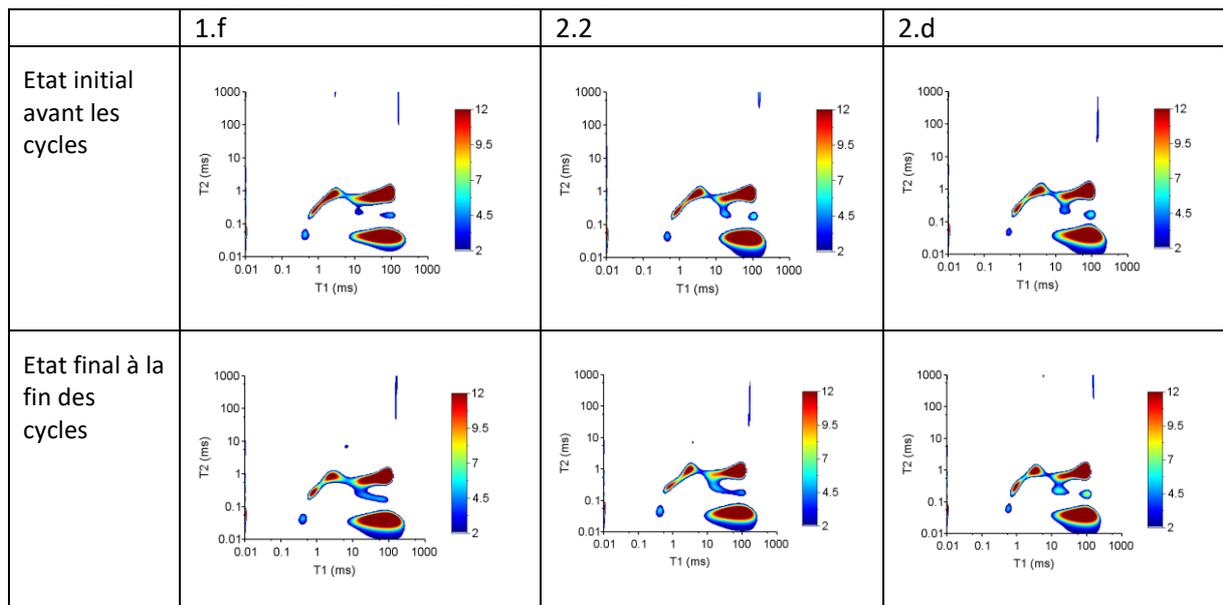


### Echantillon A.3

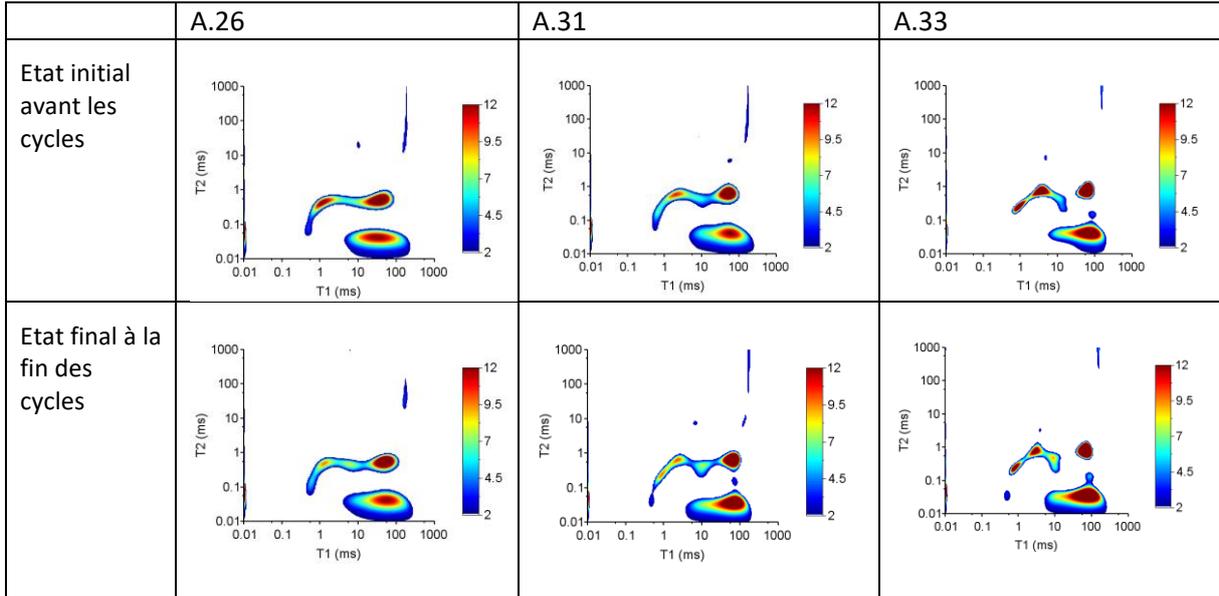


## 2.3 Cartes 2D RMN $^1\text{H}$ , Essais cycliques hydriques au bain marie, 50°C

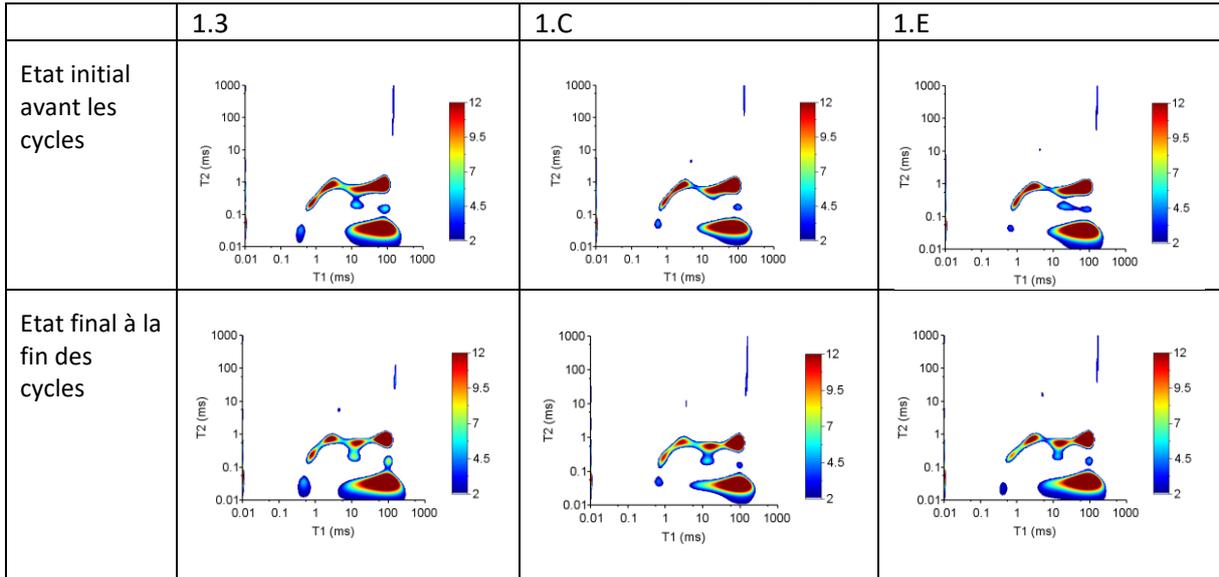
### 2.3.1 Bois moderne – échantillons témoins 50°C



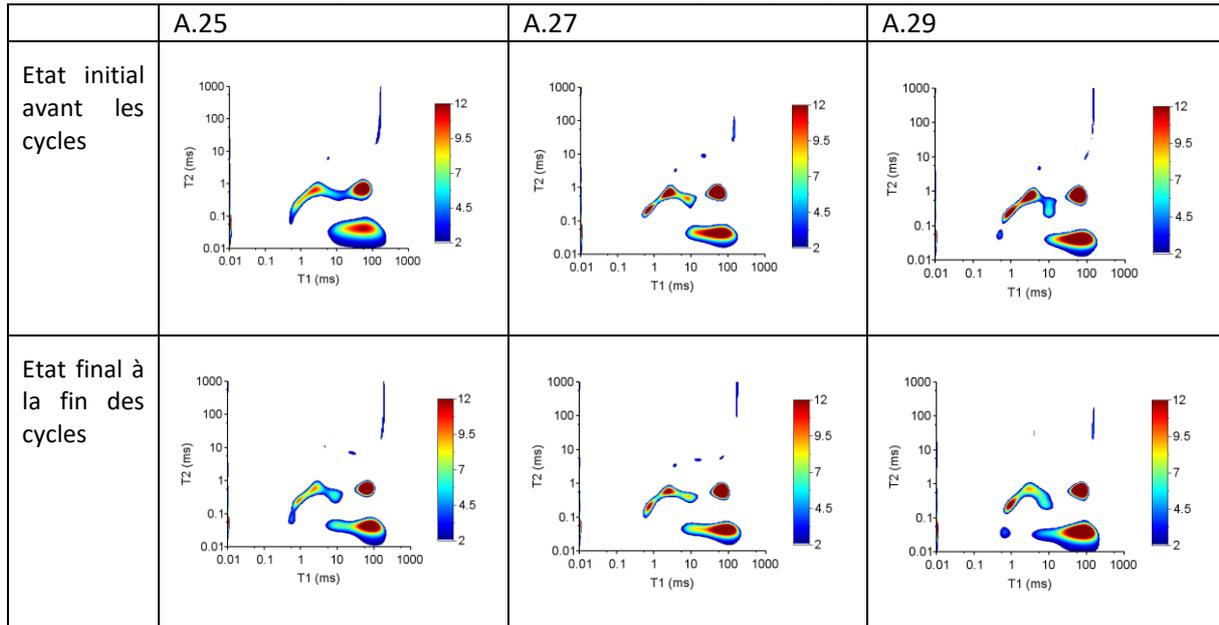
### 2.3.2 Bois historique – échantillons témoins 50°C



### 2.3.3 Bois moderne – échantillons soumis aux cycles hydriques répétés 50°C

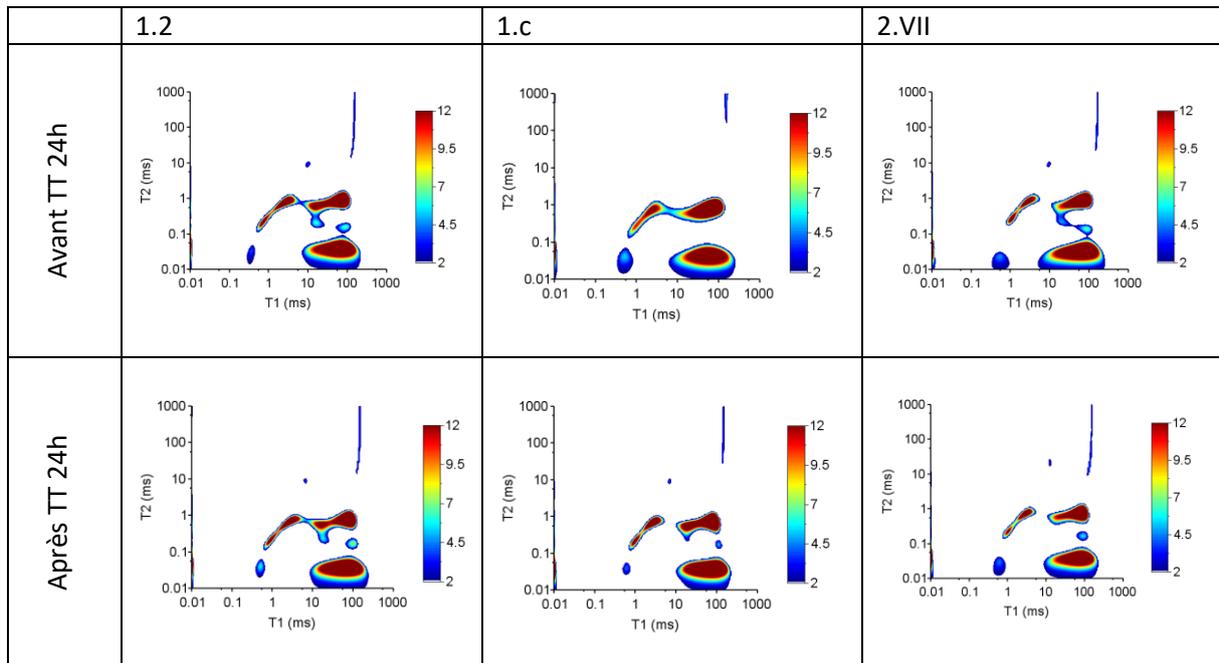


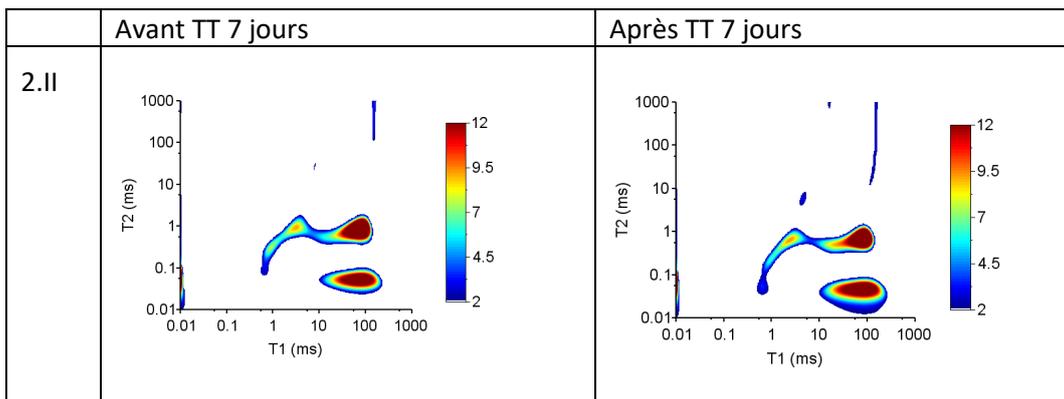
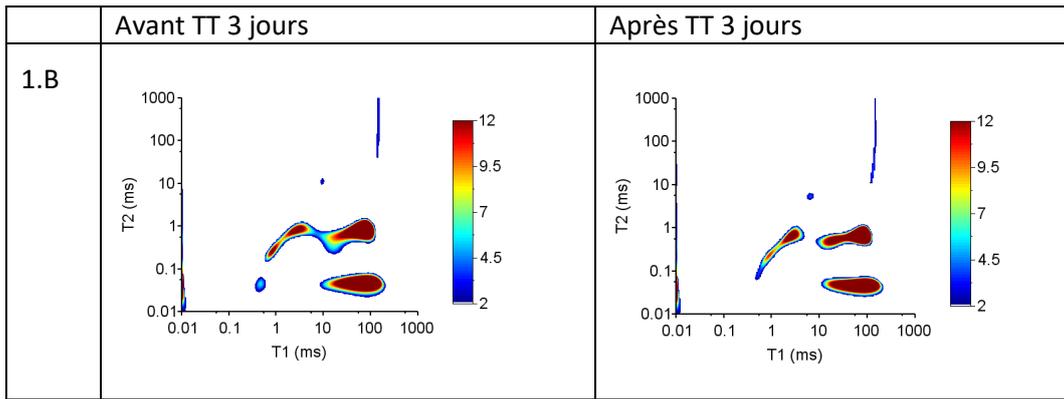
### 2.3.4 Bois historique – échantillons soumis aux cycles hydriques répétés 50°C



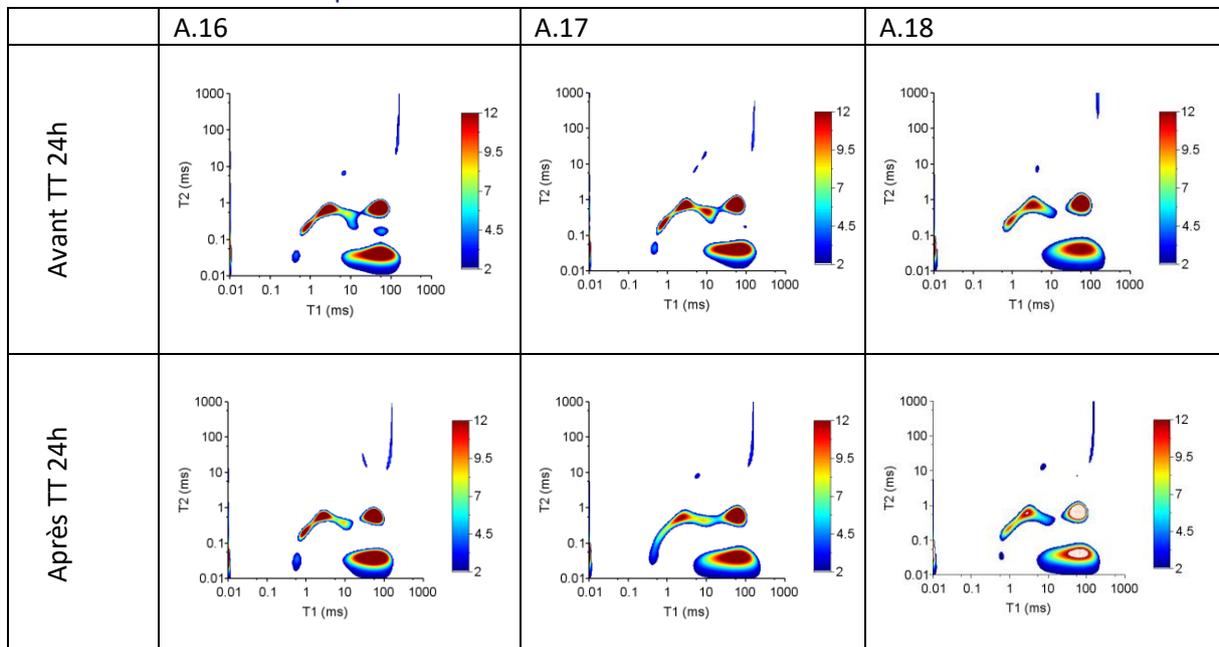
## 2.4 Cartes 2D RMN $^1\text{H}$ , Traitements thermiques 120°C dans une étuve

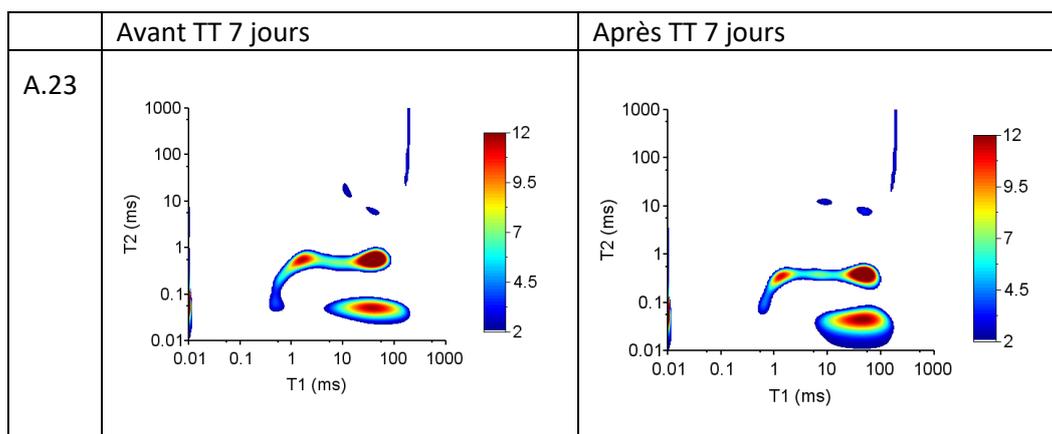
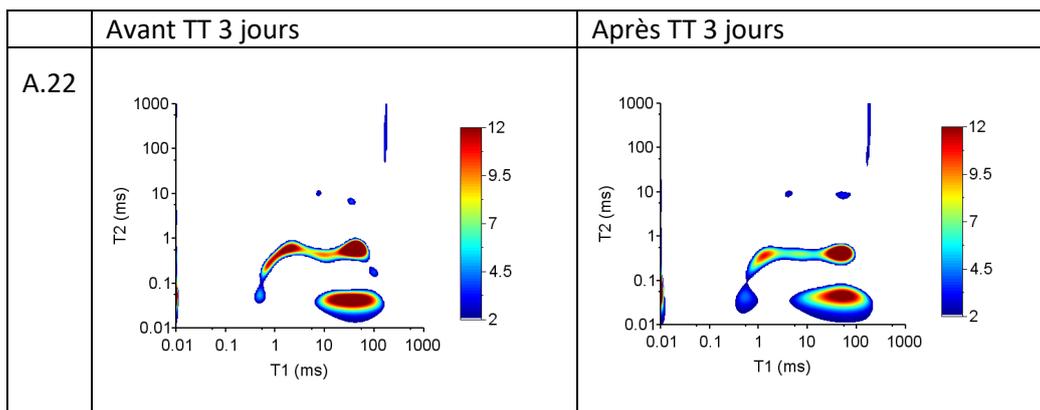
### 2.4.1 Bois moderne





### 2.4.2 Bois historique





### 3 Article paru (Holzforschung 2020) présenté dans le chapitre 3

Un article a été publié en 2020 dans l'édition spéciale « *Wood Modification* » de la revue *Holzforschung* sur les effets de traitements thermiques à 120°C, en étuve et de cycles hydriques répétés à 20°C. (<https://www.degruyter.com/view/journals/hfsq/74/4/hfsq.74.issue-4.xml>)

Dans ce paragraphe, l'article est présenté (post-print). Un erratum est aussi ajouté.

#### 3.1 Référence

Rostom, L., Courtier-Murias, D., Rodts, S., & Care, S. (2020).

*Investigation of the effect of aging on wood hygroscopicity by 2D <sup>1</sup>H NMR relaxometry. Holzforschung, 74(4), 400-411.*

<https://doi.org/10.1515/hf-2019-0052>

#### 3.2 Article

Confidentiel.

### 3.3 Erratum

#### 3.3.1 Figure 4

La Figure 4 de l'article présenté précédemment présente une erreur sur les valeurs des ratios  $T_1/T_2$ , qui ne change cependant pas les conclusions amenées. En effet, les ratio  $T_1/T_2$  marqués sur la Figure 4 sont les ratios appartenant au pic B de l'échantillon et non au pic C, ainsi la figure est corrigée ci-dessous.

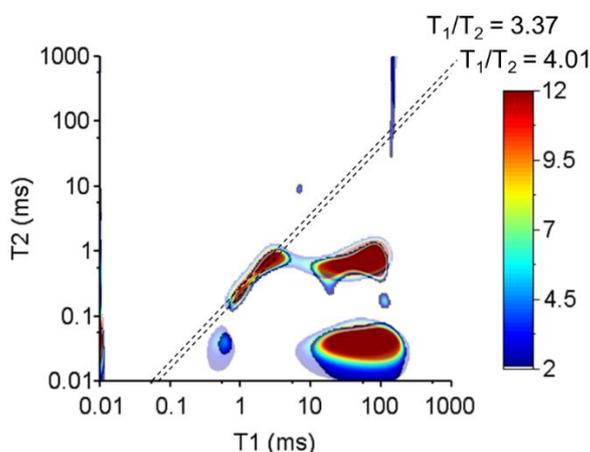


Figure 1. Erratum de la Figure 4 de l'article présentant la superposition de deux cartographies de RMN  $^1\text{H}$  2D. En transparence : la corrélation  $T_1T_2$  de l'échantillon avant traitement et en couleurs vives : l'échantillon après un traitement thermique de 24 heures.

#### 3.3.2 Erratum dans le paragraphe "Discussion in relation with deformation"

La phrase présentée ci-dessous comporte une erreur qui est corrigée ici à la suite.

*"Nevertheless, the contribution of compartment C in modern wood presents higher percentage meaning that it has a higher influence on the decrease in volume deformation."*

**Correction:** *"Nevertheless, the contribution of compartment B in modern wood presents higher percentage meaning that it has a higher influence on the decrease in volume deformation."*

En effet, le compartiment présentant un pourcentage plus élevé de contribution dans les déformations est le compartiment B pour le bois moderne.

#### 3.3.3 Correction des tableaux avec la nouvelle pente de la courbe étalon

La pente de la courbe étalon présentée dans cet article est un peu différente de celle qui a été utilisée dans l'ensemble du manuscrit, sachant que l'article a été soumis en milieu de thèse. Cette nouvelle valeur de pente a été obtenue en prenant le 5<sup>ème</sup> point du signal FID pour être plus fidèle à la corrélation qu'on doit obtenir entre FID et la masse d'eau. De plus, pour tenir compte de la stabilité de l'appareil RMN, une pondération avec un échantillon étalon de référence doit être faite. Ainsi, un coefficient multiplicatif de 1,009 a été estimé pour corriger les valeurs de l'article.

Les tableaux suivants représentent les valeurs corrigées avec la nouvelle valeur de pente ( $\alpha = 161.42$ ). Néanmoins les différences entre les valeurs données par la pente 164.77 et celles obtenues avec la pente 161.42 sont assez faibles et ne changent pas les conclusions de cet article puisqu'il ne s'agit que

d'un ajustement de l'intensité du signal.

Tableau 1. Modification tableau 1 de l'article représentant la densité et la données obtenues par RMN  $^1\text{H}$  2D à l'état initial des échantillons. Les valeurs ont été recalculées en fonction d'une valeur de pente égale à 161,42.

	Modern wood Mean (SD)	Historical wood Mean (SD)
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	0,67 (0,02)	0,50 (0,02)
B+C [%]	12,24 (0,36)	11,65 (0,31)
B [%]	9,34 (0,34)	7,44 (0,39)
T1/T2 [-]	88,39 (3,46)	76,06 (7,39)
C [%]	2,90 (0,21)	4,21 (0,59)
T1/T2 [-]	3,34 (0,12)	3,83 (0,67)

Tableau 2. Modification du tableau 2 de l'article présentant la densité et les données obtenues par RMN  $^1\text{H}$  2D pour les échantillons ayant subi des cycles hydriques. Les valeurs ont été recalculées en fonction d'une valeur de pente égale à 161,42.

	Control samples	Modern wood Mean (SD)			Control samples	Historical wood Mean (SD)		
		1 month	3 months	6 months		1 month	3 months	6 months
Density g/cm <sup>3</sup>	0,65 (0,04)	0,66 (0,02)	0,65 (0,02)	0,64 (0,02)	0,49 (0,02)	0,48 (0,01)	0,47 (0,01)	0,47 (0,01)
B+C [%]	12,24 (0,12)	12,60 (0,04)	12,58 (0,07)	12,60 (0,02)	11,77 (0,37)	11,97 (0,24)	12,03 (0,35)	12,36 (0,36)
B [%]	9,26 (0,13)	9,29 (0,19)	9,38 (0,09)	9,46 (0,12)	7,54 (0,43)	7,91 (0,50)	7,97 (0,80)	7,2 (1,13)
T1/T2	91,16 (0,00)	82,90 (5,43)	87,84 (5,75)	84,52 (5,75)	84,61 (7,37)	81,20 (0,00)	81,29 (4,70)	75,20 (2,49)
C [%]	2,98 (0,24)	3,30 (0,15)	3,21 (0,08)	3,15 (0,10)	4,23 (0,79)	4,06 (0,35)	4,06 (0,65)	5,16 (0,99)
T1/T2	3,37 (0,20)	3,80 (0,39)	4,17 (0,28)	3,94 (0,27)	4,24 (0,97)	4,10 (0,37)	4,19 (0,52)	4,03 (0,47)

Tableau 3. Modification du tableau 3 de l'article présentant la densité et les données obtenues par la RMN  $^1\text{H}$  2D pour les échantillons ayant subi un traitement thermique modéré. Les valeurs ont été recalculées en fonction d'une valeur de pente égale à 161,42.

Time of treatment	Modern wood Mean (SD)			Historical wood Mean (SD)		
	24h	72h	168h	24h	72h	168h
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	0,68 (0,01)	0,65	0,65	0,50 (0,02)	0,48	0,46
B+C [%]	11,02 (0,21)	10,14	10,31	10,45 (0,33)	9,11	9,07
B [%]	8,42 (0,19)	7,77	8,14	6,89 (0,46)	6,41	6,36
T1/T2 [-]	111,73 (5,27)	128,99	128,99	100,38 (9,85)	114,90	128,99
C [%]	2,60 (0,17)	2,37	2,17	3,56 (0,62)	2,71	2,70
T1/T2 [-]	4,05 (0,18)	4,25	3,78	4,41 (0,29)	3,57	4,01

Tableau 4. Modification du tableau 4 de l'article présentant la masse des spécimens avant et après les traitements thermiques modérés. Les valeurs de masse ont été recalculées en fonction de la valeur de pente égale à 161.42.

Thermal Treatment time	Modern wood Mean (SD)			Historical wood Mean (SD)		
	Before treatment [g]	After treatment [g]	Relative % mass loss	Before treatment [g]	After treatment [g]	Relative % mass loss
24h	0,5725 (0,06)	0,5709 (0,05)	0,27 (0,19)	0,4265 (0,05)	0,4245 (0,05)	0,47 (0,48)
72h	0,5775	0,5741	0,61	0,4298	0,4262	0,85
168h	0,4629	0,4619	0,22*	0,3870	0,3780	2,33

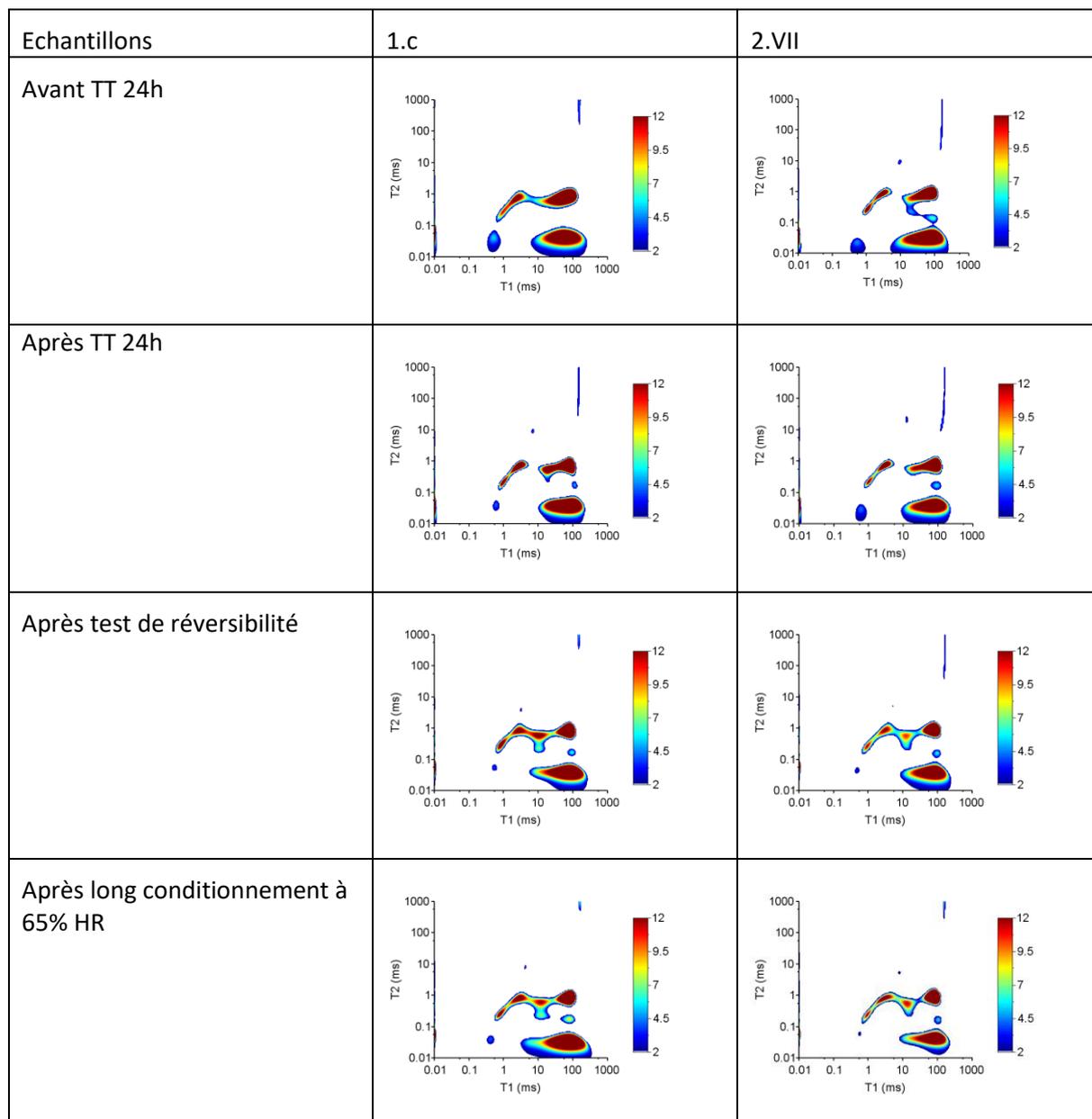
## 4 Etude de la réversibilité du TT 120°C en étuve, chapitre 4

### 4.1 Données obtenues par relaxométrie RMN <sup>1</sup>H pour un TT de 24h

#### 4.1.1 Bois moderne

Tableau 5. Evolution des teneurs en eau B+C, B et C et des ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> des échantillons de bois moderne ayant subi un traitement thermique à 120°C pendant 24 heures et un test de réversibilité du traitement.

Bois moderne	Avant TT	Après TT	Après test de réversibilité	Après conditionnement prolongé à 65% HR
MC(B+C) [%]	12,52 (0,50)	10,86 (0,10)	12,09 (0,22)	12,29 (0,23)
MC(B) [%]	9,77 (0,46)	8,31 (0,07)	9,03 (0,05)	9,35 (0,23)
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub>	83,62 (3,42)	111,67 (4,57)	93,87 (3,84)	91,16 (0,00)
MC(C) [%]	2,75 (0,04)	2,55 (0,02)	2,95 (0,11)	2,94 (0,01)
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub>	3,37 (0,00)	4,01 (0,00)	3,47 (0,14)	3,47 (0,14)



#### 4.1.2 Bois historique

Tableau 6. Evolution des teneurs en eau B+C, B et C et des ratios  $T_1/T_2$  des échantillons de bois historique ayant subi un traitement thermique à 120°C pendant 24 heures et un test de réversibilité du traitement

Bois historique	Avant TT	Après TT	Après test de réversibilité	Après conditionnement prolongé à 65% HR
MC(B+C) [%]	11,89 (0,10)	10,57 (0,27)	11,70 (0,35)	11,73 (0,08)
MC(B) [%]	7,00 (0,57)	6,45 (0,35)	6,81 (0,91)	7,56 (0,39)
$T_1/T_2$	70,29 (2,87)	91,16 (0,00)	76,63 (0,00)	81,20 (0,00)
MC(C) [%]	4,89 (0,67)	4,12 (0,62)	4,90 (0,56)	4,17 (0,32)
$T_1/T_2$	4,14 (0,51)	4,63 (0,19)	4,14 (0,51)	3,80 (0,62)

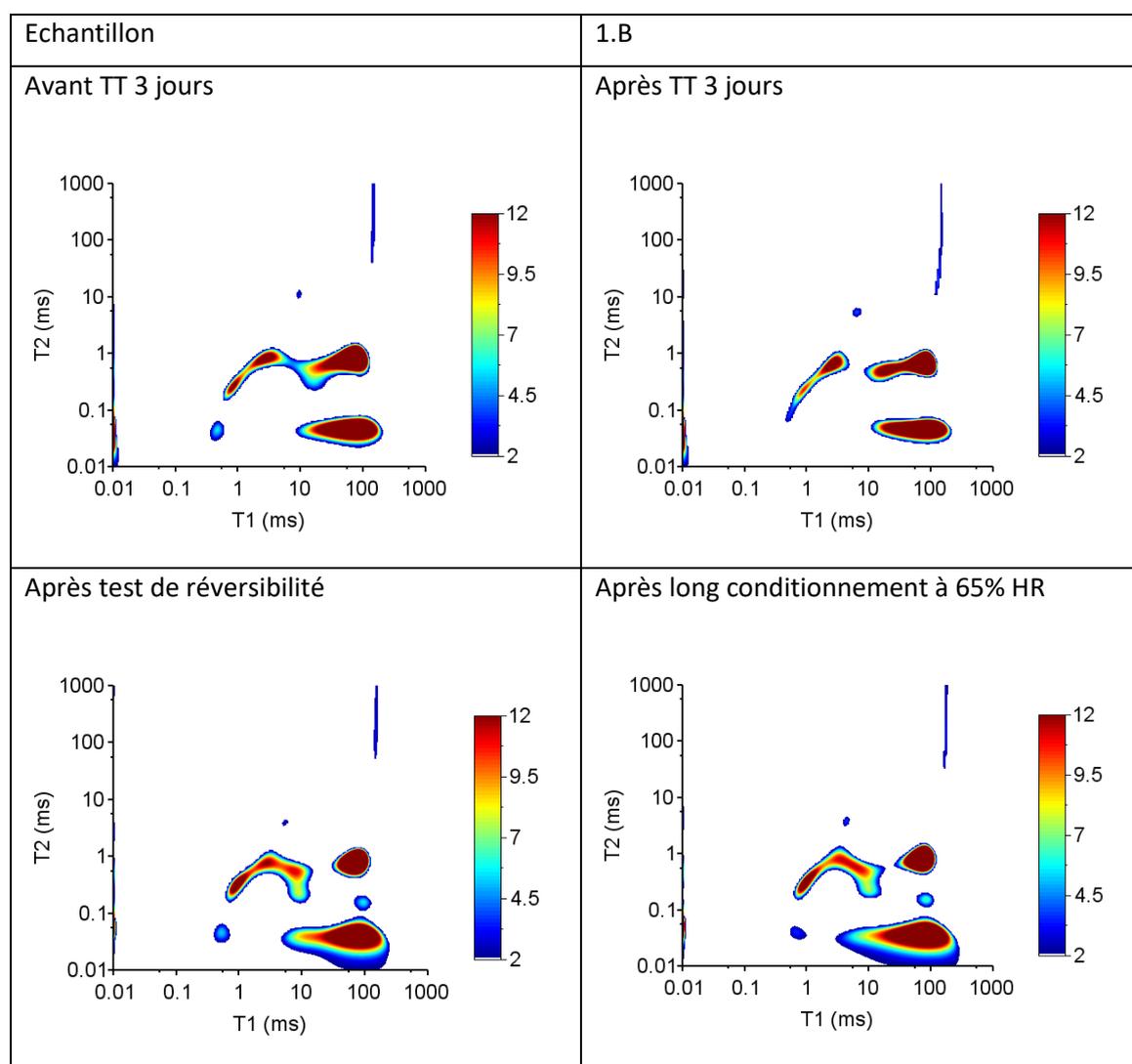
Echantillons	A.16	A.18
Avant TT 24h		
Après TT 24h		
Après test de réversibilité		
Après long conditionnement à 65% HR		

## 4.2 Données obtenues par relaxométrie RMN $^1\text{H}$ pour un TT de 72h

### 4.2.1 Bois moderne

Tableau 7. Evolution des teneurs en eau B+C, B et C et des ratios  $T_1/T_2$  des échantillons de bois moderne ayant subi un traitement thermique à 120°C pendant 72 heures et un test de réversibilité du traitement

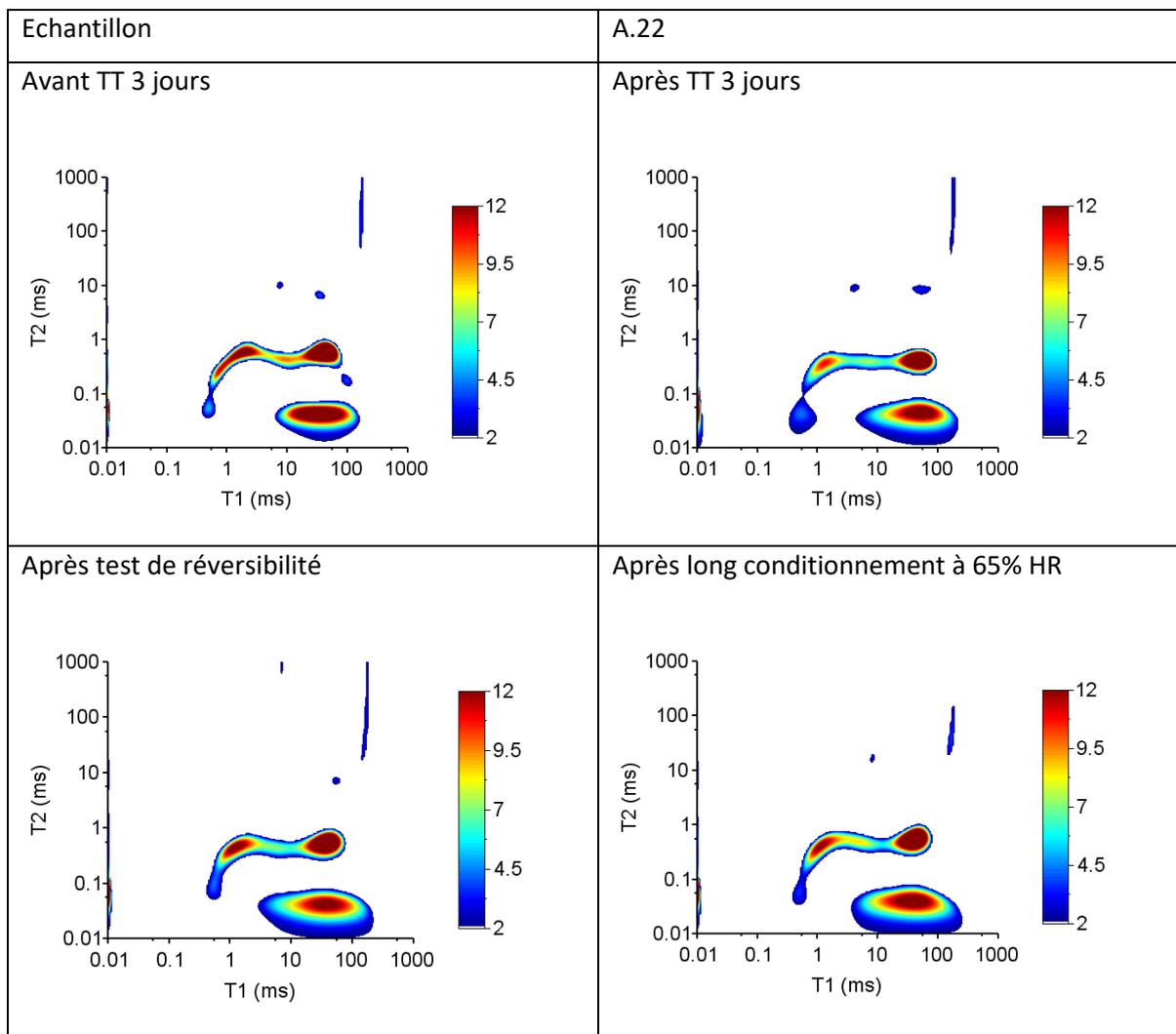
Bois moderne	Avant TT	Après TT	Après test de réversibilité	Après conditionnement prolongé à 65% HR
MC(B+C) [%]	11,71	10,14	12,25	12,21
MC(B) [%]	8,88	7,77	9,01	9,23
$T_1/T_2$	91,15	128,99	91,16	96,59
MC(C) [%]	2,83	2,37	3,24	2,98
$T_1/T_2$	3,37	4,25	2,83	5,05



#### 4.2.2 Bois historique

Tableau 8. Evolution des teneurs en eau B+C, B et C et des ratios  $T_1/T_2$  des échantillons de bois historique ayant subi un traitement thermique à 120°C pendant 72 heures et un test de réversibilité du traitement

Bois historique	Avant TT	Après TT	Après test de réversibilité	Après conditionnement prolongé à 65% HR
MC(B+C) [%]	11,35	9,11	11,34	11,41
MC(B) [%]	7,33	6,41	7,40	7,39
$T_1/T_2$	68,26	114,90	72,33	76,63
MC(C) [%]	4,02	2,71	3,94	4,02
$T_1/T_2$	3,18	3,57	2,83	2,83

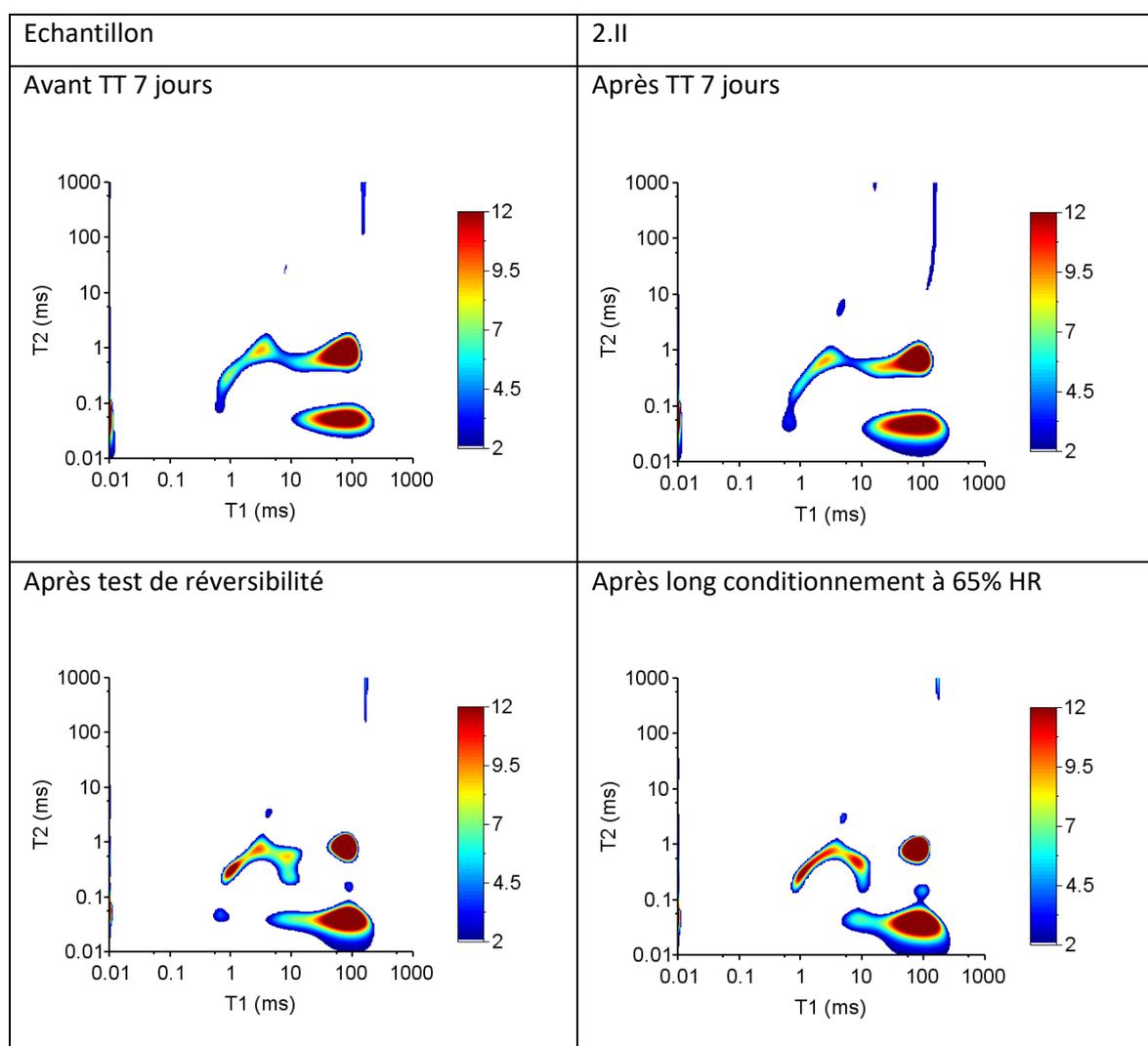


### 4.3 Données obtenues par relaxométrie RMN $^1\text{H}$ pour un TT de 168h

#### 4.3.1 Bois moderne

Tableau 9. Evolution des teneurs en eau B+C, B et C et des ratios  $T_1/T_2$  des échantillons de bois moderne ayant subi un traitement thermique à 120°C pendant 168 heures et un test de réversibilité du traitement

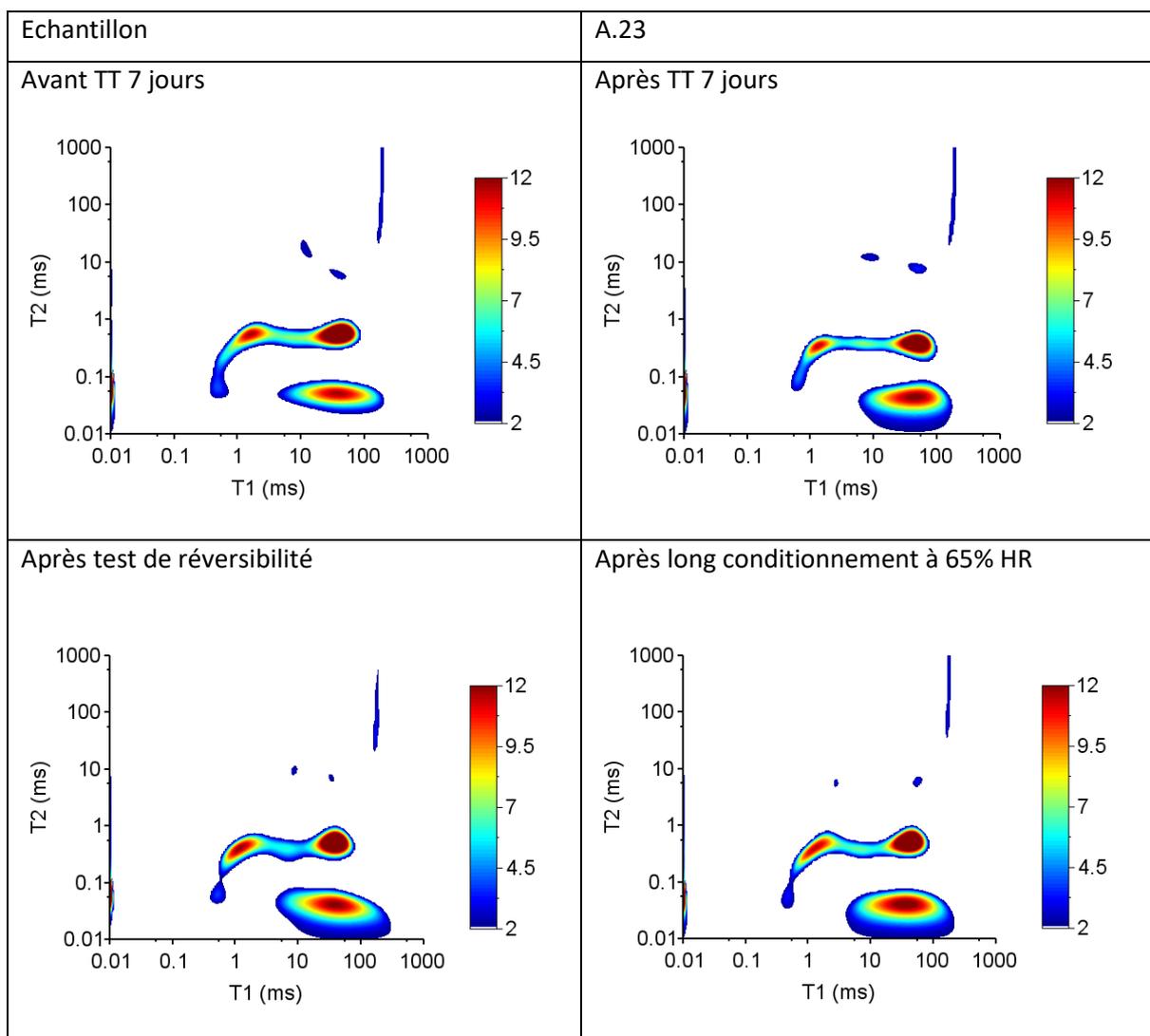
Bois moderne	Avant TT	Après TT	Après test de réversibilité	Après conditionnement prolongé à 65% HR
MC(B+C) [%]	11,67	10,31	11,88	12,01
MC(B) [%]	8,89	8,14	8,64	8,89
$T_1/T_2$	91,16	128,97	96,59	96,59
MC(C) [%]	2,78	2,17	3,24	3,12
$T_1/T_2$	3,37	3,78	3,37	3,57



### 4.3.2 Bois historique

Tableau 10. Evolution des teneurs en eau B+C, B et C et des ratios  $T_1/T_2$  des échantillons de bois historique ayant subi un traitement thermique à 120°C pendant 168 heures et un test de réversibilité du traitement

Bois historique	Avant TT	Après TT	Après test de réversibilité	Après conditionnement prolongé à 65% HR
MC(B+C) [%]	11,21	9,07	11,07	11,21
MC(B) [%]	7,47	6,36	7,26	7,47
$T_1/T_2$	72,33	128,99	76,63	86,03
MC(C) [%]	3,74	2,70	3,81	3,74
$T_1/T_2$	3,00	4,01	3,00	3,37



## 4.4 Données obtenues par relaxométrie RMN <sup>1</sup>H en moyenne sur 4 échantillons

### 4.4.1 Bois moderne

Tableau 11. Evolution des teneurs en eau B+C, B et C et des ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> des échantillons de bois moderne ayant subi un traitement thermique à 120°C et un test de réversibilité du traitement

Bois moderne	Avant TT	Après TT	Après test de réversibilité	Après conditionnement prolongé à 65% HR
MC(B+C) [%]	12,10 (0,56)	10,54 (0,38)	12,08 (0,20)	12,20 (0,19)
MC(B) [%]	9,33 (0,57)	8,13 (0,26)	8,93 (0,19)	9,21 (0,25)
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub>	87,39 (4,78)	120,33 (10,34)	93,87 (3,13)	94,78 (3,13)
MC(C) [%]	2,78 (0,04)	2,41 (0,18)	3,09 (0,18)	3,00 (0,08)
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub>	3,37 (0,00)	4,01 (0,19)	3,29 (0,32)	4,06 (0,86)

### 4.4.2 Bois historique

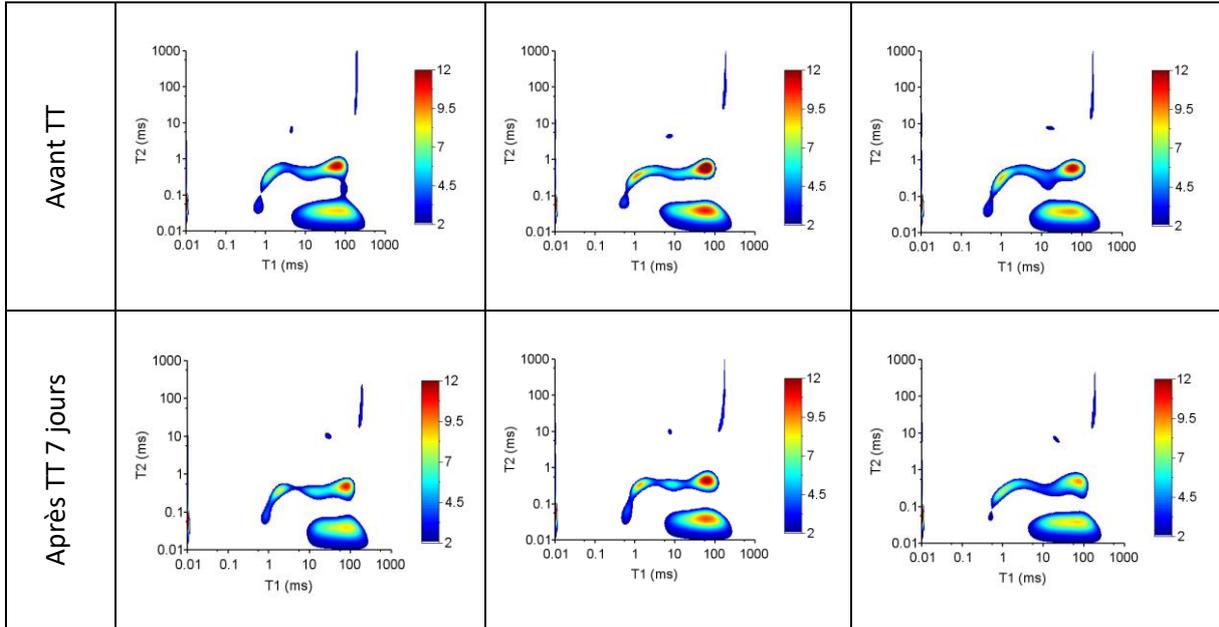
Tableau 12. Evolution des teneurs en eau B+C, B et C et des ratios T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> des échantillons de bois historique ayant subi un traitement thermique à 120°C et un test de réversibilité du traitement

Bois historique	Avant TT	Après TT	Après test de réversibilité	Après conditionnement prolongé à 65% HR
MC(B+C) [%]	11,58 (0,36)	9,83 (0,87)	11,46 (0,37)	11,52 (0,26)
MC(B) [%]	7,20 (0,41)	6,42 (0,21)	7,07 (0,61)	7,49 (0,24)
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub>	70,29 (2,35)	106,55 (18,68)	75,56 (2,15)	81,27 (3,84)
MC(C) [%]	4,39 (0,71)	3,41 (0,89)	4,39 (0,67)	4,03 (0,27)
T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub>	3,62 (0,68)	4,21 (0,53)	3,53 (0,77)	3,46 (0,59)

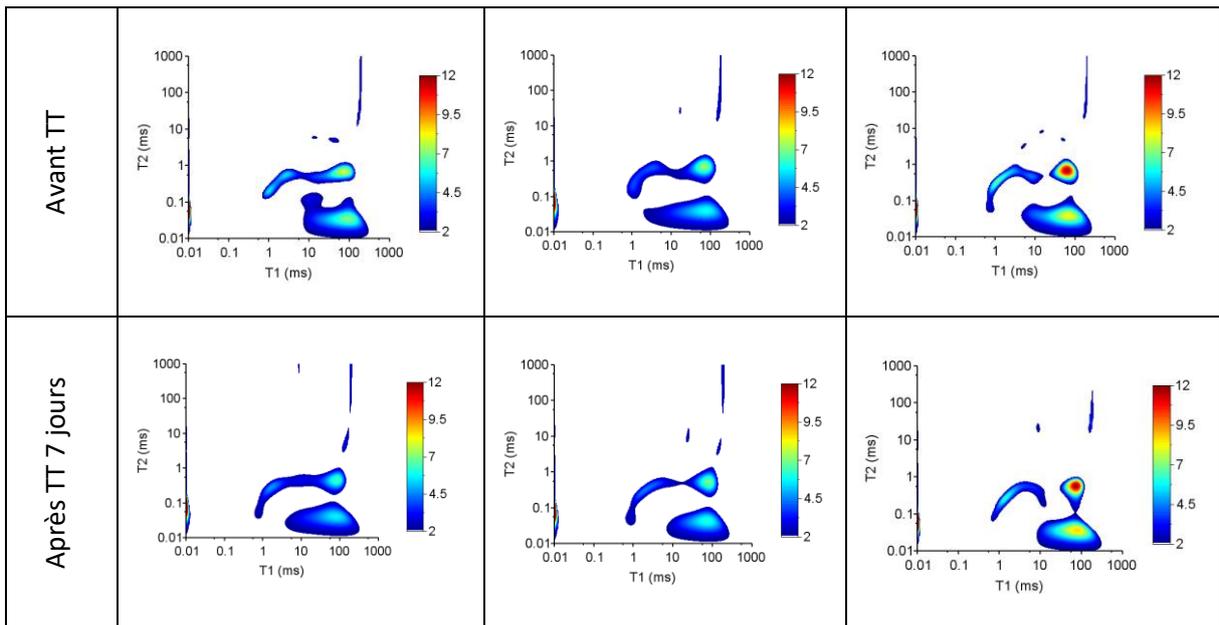
## 5 Etude du TT 120°C en étuve avec d'autres bois historiques, Chapitre 4

Sont présentés ici les cartographies 2D obtenues grâce à la RMN <sup>1</sup>H sur les échantillons de bois historique fournis par C. Perrault et le bois historique de la rue Saint Georges fournis par les Ateliers Perrault à Nantes.

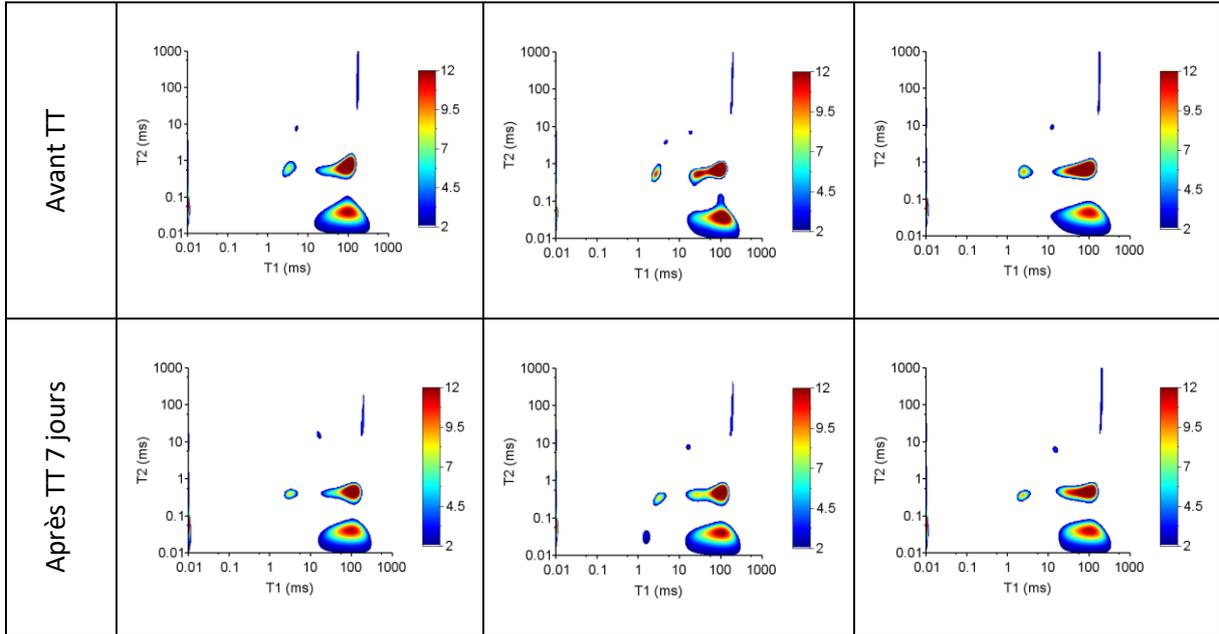
### 5.1.1 Echantillon Perrault « C »



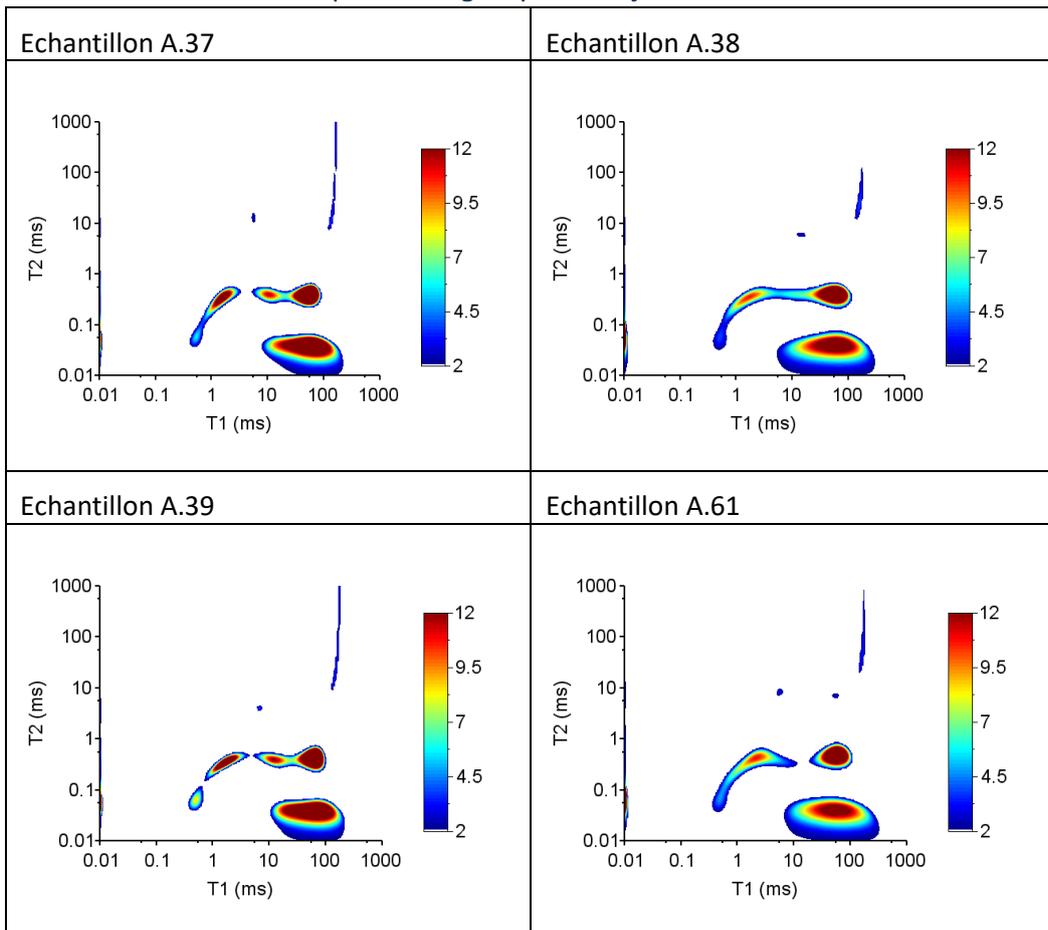
### 5.1.2 Echantillon Perrault « I »



### 5.1.3 Echantillon Perrault « J »



### 5.1.4 Bois historique St Georges après TT 7 jours à 120°C en étuve à sec

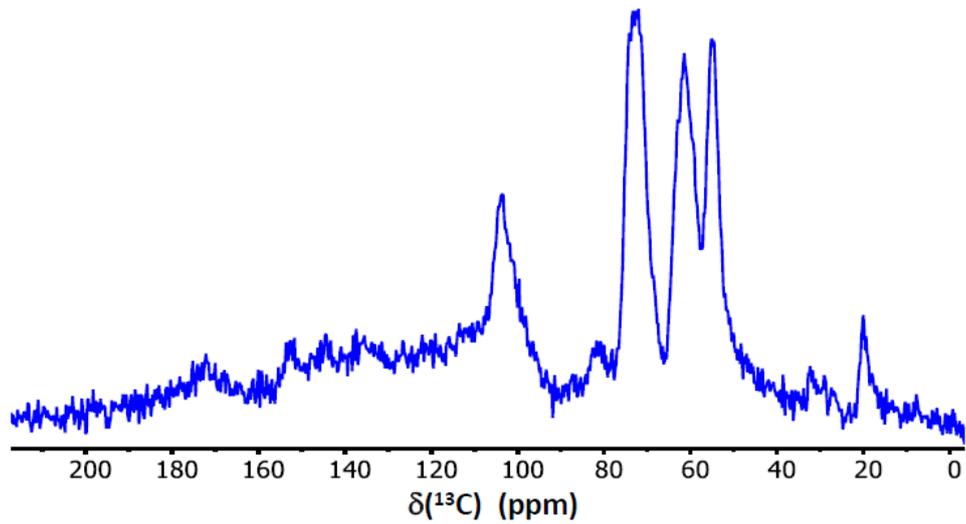


## 6 Spectres RMN $^{13}\text{C}$ polarisation directe, Chapitre 4

### Chêne moderne

Ech. Chêne moderne  
Température ambiante

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz)  
DP/MAS/DD  $^{13}\text{C}$   
MAS,  $\nu_r = 5$  kHz  
DD,  $\nu_{\text{dec}} = 77.4$  kHz  
 $D_1 = 4$  s, NS = 10146



### Chêne historique

Ech. Chêne historique  
Température ambiante

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz)  
DP/MAS/DD  $^{13}\text{C}$   
MAS,  $\nu_r = 5$  kHz  
DD,  $\nu_{\text{dec}} = 77.4$  kHz  
 $D_1 = 4$  s, NS = 5667

