



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



***Thèse***

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I**

en

**SCIENCES DU BOIS**

Par

**Suzhou YIN**

**Sujet**

**CARACTERISATION PAR ANALYSES THERMIQUES DE LA  
POLYCONDENSATION D'ADHESIFS AMINOPLASTES  
ET DU DURCISSEMENT DE COMPOSITES MODELES BOIS-ADHESIF**

Soutenue le 20 avril 1994  
Devant la Commission d'Examen

**JURY:**

<b>PRESIDENT:</b>	<b>M</b>	<b>A. ZOULALIAN</b>
<b>RAPPORTEURS :</b>	<b>MM</b>	<b>D. GUITARD A. PIZZI</b>
<b>EXAMINATEURS:</b>	<b>MM</b>	<b>M. DIRAND M. VERNOS G. ELBEZ D. MASSON X. DEGLISE</b>

*A la mémoire de*  
*Monsieur le Professeur*  
*Guisheng CHEN*

## AVANT-PROPOS

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Photochimie Appliquée, (URA 328 CNRS), dirigé par Monsieur le Professeur Xavier DEGLISE.*

*Pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'intégrant dans son équipe, pour ses conseils et également pour l'aide qu'il m'a apportée depuis mon arrivée en France, j'adresse à Monsieur le Professeur Xavier DEGLISE, Directeur de l'ENSTIB, mes plus sincères remerciements.*

*Ma profonde reconnaissance va également à Monsieur Daniel MASSON, Maître de Conférences à l'ENSTIB - Université de Nancy I, qui a dirigé cette thèse et qui m'a fait bénéficier de ses compétences et de ses idées fructueuses.*

*J'exprime aussi toute ma gratitude à Monsieur André MERLIN, Maître de Conférences à l'Université de Nancy I, pour les nombreux et pertinents conseils qu'il m'a prodigués.*

*Monsieur André ZOULLALIAN, Professeur à l'ENSTIB - Université de Nancy I, a accepté de présider mon jury de thèse, qu'il trouve ici l'assurance de mon profond respect.*

*Je tiens également à exprimer tous mes remerciements à Messieurs Daniel GUITARD, Professeur de l'Université de Bordeaux I, Antonio PIZZI, Professeur de l'Université de Witwatersrand (Johannesburg, Afrique du Sud), Michel DIRAND, Professeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Michel VERNOIS, Directeur des Recherches du groupe ISOROY, Gérard ELBEZ, Ingénieur de recherche du Centre Technique du Bois et de l'Ameublement pour l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury de thèse.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde reconnaissance au groupe ISOROY et au Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie pour les Industries du Bois d'Epinal pour leur soutien financier et au groupe ELF-ATOCHEM qui a mis à notre disposition les résines que nous avons utilisées. En particulier, je remercie sincèrement les collaborateurs de Monsieur Michel VERNOIS, à savoir Messieurs René BARRAY, Didier VAILLANT et Bernard SOLASTIOUK, leurs nombreux conseils m'ont été précieux pour mener à bien ce travail.*

*Le travail expérimental et la rédaction de cette thèse n'auraient pu avancer normalement sans le soutien technique et les suggestions de Monsieur Hubert FRANCOIS, je lui en suis profondément reconnaissant. Que Monsieur FRANCOIS sache combien je suis désolé de ne pas avoir payé les frais de consultation de si nombreuses 'questions à 10F'.*

*Enfin, sans les nommer individuellement, je tiens à remercier l'ensemble du personnel des Laboratoires de Photochimie Appliquée, du Génie des Procédés et de Chimie Radicalaire pour avoir entretenu une atmosphère propice au travail, ainsi que mes amis pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté.*

# TABLE DES MATIERES

## AVANT-PROPOS

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

## PREMIERE PARTIE

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ADHESIFS AMINOPLASTES.....	5
I.1. Urée-Formaldéhyde.....	5
I.1.1 Généralités.....	5
I.1.2. Synthèse et réticulation.....	6
I.2. Mélamine-Formaldéhyde.....	8
I.2.1. Généralités.....	8
I.2.2. Synthèse et réticulation.....	8
I.3. Mélamine-Urée-Formaldéhyde.....	10
I.3.1. Généralités.....	10
I.3.2. Synthèse et réticulation.....	11
II. THEORIE DE L'ADHESION.....	14
II.1. Accrochage mécanique.....	14
II.2. Théorie de la diffusion.....	15
II.3. Théorie thermodynamique de l'adhésion.....	16
II.4. Théorie de la liaison chimique.....	16
III. COLLAGE DU BOIS.....	18
III.1. Introduction.....	18
III.2. Formation et performance du lien adhésif.....	18
III.2.1. Morphologie d'un joint de colle.....	18
III.2.2. Equation de la performance du lien.....	20
III.2.3. Mouvements de l'adhésif.....	20
III.2.3.1. Ecoulement.....	22
III.2.3.2. Transfert.....	22
III.2.3.3. Pénétration.....	23
III.2.3.4. Mouillage.....	23
III.2.3.5. Solidification.....	24
III.3. Influence des caractéristiques de l'adhésif.....	25
III.4. Influence des caractéristiques du bois.....	25
III.4.1. Humidité.....	25
III.4.2. Porosité.....	26
III.4.3. Densité.....	27
III.4.4. Variabilité.....	27
III.4.4.1. Bois de l'aubier et bois du duramen.....	28
III.4.4.2. Bois juvénile et bois adulte.....	28
III.4.4.3. Bois de réaction et bois normal.....	29
III.4.4.4. Bois initial et bois final.....	29
III.4.5. Texture de surface.....	30
III.4.6. Compositions chimiques de surface.....	31
III.4.7. Caractéristiques physicochimiques de surface.....	33

IV. EVALUATION DES ADHESIFS.....	34
IV.1. Généralités .....	34
IV.1.1. Viscoélasticité des polymères .....	34
IV.1.2. Diagramme de phases des polymères thermodurcissables.....	35
IV.1.2.1. Cas d'une réaction isotherme.....	36
IV.1.2.2. Réaction avec vitesse constante de montée en température.....	39
IV.1.3. Propriété d'écoulement - Viscosité.....	40
IV.1.3.1. Effets de la concentration et de la structure moléculaire... 40	
IV.1.3.2. Effets de la température et des réactions chimiques.....	42
IV.1.4. Comportement mécanique des polymères thermodurcissables.....	43
IV.2. Mesure de la viscosité.....	45
IV.2.1. Techniques de mesure .....	46
IV.2.2. Mesure de la viscosité avant encollage .....	47
IV.2.2.1. Précondensats.....	47
IV.2.2.1. Influence des charges .....	49
IV.2.2.2. Influence des durcisseurs et des tampons.....	50
IV.2.3. Mesure de la viscosité après encollage.....	52
IV.3. Mesure de la viscoélasticité des adhésifs.....	53
IV.4. Evolution de la résistance mécanique du lien adhésif.....	55
IV.5. Evaluation enthalpique des adhésifs.....	56
IV.5.1. Urée-Formaldéhyde.....	57
IV.5.2. Mélamine-Formaldéhyde et Mélamine-Urée-Formaldéhyde.....	59

## DEUXIEME PARTIE

### METHODES EXPERIMENTALES

I. APPAREILLAGE .....	62
I.1. Calorimètre différentiel à balayage.....	62
I.2. Analyseur thermomécanique .....	64
I.2.1 Description de l'appareil TMA.....	64
I.2.1.1. Mesure de la variation dimensionnelle.....	65
I.2.1.2. Charge d'application.....	65
I.2.1.3. Contrôle de la température de l'échantillon.....	66
I.2.2. Principe de mesure en TMA.....	66
I.2.2.1. Modélisation du pressage des panneaux .....	66
I.2.2.2. Mesure de la viscosité.....	67
I.2.2.3. Mesure du module d'élasticité.....	71
II. PRODUITS .....	78
II.1. Résines liquides.....	78
II.2. Bois.....	78
II.3. Autres produits .....	78
III. PROCEDURES EXPERIMENTALES .....	79
III.1. Préparation des échantillons.....	79
III.1.1. Formulation des adhésifs.....	79
III.1.2. Préparation des bois.....	79
III.1.3. Préparation des échantillons utilisés en DSC.....	80
III.1.4. Préparation des échantillons utilisés en TMA.....	80
III.2. Conditions opératoires.....	81
III.2.1. Conditions opératoires en DSC.....	81
III.2.2. Conditions opératoires en TMA.....	81

## TROISIEME PARTIE

### RESULTATS ET INTERPRETATIONS

I. POLYCONDENSATION D'ADHESIFS AMINOPLASTES SUIVIE PAR DSC.....	83
I.1. Mécanismes de la polycondensation des adhésifs aminoplastes .....	83
I.2. Enthalpie de polycondensation .....	87
I.3. Degré de conversion .....	96
I.3.1. Influence du durcisseur .....	97
I.3.2. Influence de l'eau.....	100
I.3.3. Influence de la charge .....	102
I.4. Conclusion .....	102
II. EVOLUTION DE LA VISCOSITE ET VARIATION DIMENSIONNELLE DE JOINTS D'ADHESIF .....	103
II.1. Observation générale.....	103
II.2. Evolution de la viscosité de l'adhésif PMUF.....	107
II.2.1. Influence du durcisseur.....	107
II.2.2. Influence de la charge.....	110
II.2.3. Influence de l'humidité du bois.....	113
II.3. Comparaison des propriétés rhéologiques de différents adhésifs.....	113
II.4. Variations dimensionnelles de l'adhésif PMUF .....	116
II.5. Conclusion.....	119
III. EVOLUTION DE LA RIGIDITE DE COMPOSITES MODELES BOIS-ADHESIF .....	120
III.1. Evolution du module d'élasticité en fonction de la température programmée .....	120
III.1.1. Observation générale.....	120
III.1.2. Influence du durcisseur.....	125
III.1.2.1. Composite bois - UF.....	125
III.1.2.2. Composite bois - PMUF.....	128
III.1.2.3. Composite bois - MUF.....	131
III.1.3. Evolution de la rigidité en relation avec les réactions de polycondensation.....	135
III.2. Evolution du module d'élasticité en fonction du temps - cas isotherme .....	138
III.2.1. Observation générale.....	138
III.2.2. Influence de la température .....	140
III.2.3. Influence du durcisseur.....	143
III.3. Conclusion.....	145
 <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	 150
 <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	 154
 <b>ANNEXES</b>	
I. Comportement rhéologique des matériaux.....	167
II. Principe du plastomètre à plaques parallèles.....	173

# **INTRODUCTION**

Le collage couvre un domaine très vaste d'application dans l'industrie du bois. Environ 70% ou plus des produits à base de bois utilisés de nos jours sont concernés par le phénomène d'adhésion (MARRA, G. G., 1980).

Par une évolution constante des produits collants et des procédés, les techniques de collage ont, non seulement profondément modifié les secteurs traditionnels: ébénisterie, menuiserie, agencement, mais sont à l'origine de nombreux secteurs plus récents: contreplaqués, panneaux agglomérés, charpentes lamellées collées etc.

Le futur de l'industrie du bois dépendra encore plus fortement de la technique de collage, une tendance stimulée, d'une part par le changement de caractère de la ressource forestière (emploi des bois de petit diamètre et d'espèces à croissance rapide mais de qualité médiocre), d'autre part par le besoin d'augmenter le rendement matière ou de produire de nouveaux matériaux avec des propriétés supérieures satisfaisant aux exigences des applications modernes. Ainsi, le collage est devenu un élément clé dans l'industrie du bois, et les recherches dans ce domaine ont apporté et apporteront encore une contribution importante pour que "le bois avance"!

Ce travail a été initialement proposé par la société ISOROY, il concerne l'étude des processus du collage en vue d'une amélioration de la stabilité dimensionnelle et la durabilité des panneaux Triplys\*, notamment dans un milieu humide.

Les propriétés ultimes des produits collés dépendent essentiellement des caractéristiques des éléments bois et de la performance du collage résultant du durcissement de l'adhésif et de ses interactions avec le bois. Dans le cas du collage des Triplys, la distribution de l'adhésif sur les lamelles et par conséquent le pourcentage de la surface encollée, constitue un facteur supplémentaire qui influence la performance du collage. Une étude préliminaire a été effectuée à cet égard (YIN, 1991). Les résultats ont montré qu'une meilleure distribution de l'adhésif favorise la stabilité et la durabilité des Triplys. Mais les phénomènes fondamentaux régissant le durcissement de l'adhésif et ses interactions avec le bois restent encore mal connus.

C'est dans ce contexte que nous avons mené une étude bibliographique approfondie concernant le comportement des adhésifs aminoplastes en cours de durcissement, dans l'optique de la compréhension de ces phénomènes et des différents paramètres qui les régissent. Partant de cette étude, nous avons choisi de nous intéresser

---

\* Panneaux de bois composés de trois couches croisées de lamelles tranchées et orientées.

aux aspects que nous pourrions analyser à l'aide des techniques expérimentales dont nous disposons:

- les réactions de polycondensation de résines aminoplastes commerciales
- le comportement "rhéo-chimique" d'adhésifs en cours de durcissement
- l'évolution de la rigidité de composites bois-adhésif

La première partie de notre travail expérimental concerne donc les réactions de polycondensation des adhésifs aminoplastes en absence de bois et de sa caractérisation par mesure enthalpique en DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage). Les influences de la formulation des adhésifs (type de résine, proportion de durcisseur, addition de charge ainsi que la proportion d'eau) sur la vitesse de la polycondensation et le degré de conversion ont été étudiées.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés au comportement "rhéo-chimique" des adhésifs aminoplastes lors de leur durcissement dans un joint. En effet, la formation du lien provient des mouvements de l'adhésif à la surface du bois et à l'interface (écoulement, pénétration, mouillage, solidification etc.). Ces mouvements sont liés directement ou indirectement à la viscosité. Nous nous sommes efforcés d'examiner l'influence de la formulation des adhésifs sur l'évolution de leur viscosité. L'humidité du support bois a été également considérée. La caractérisation de cette évolution a été réalisée en TMA (Analyse Thermomécanique) utilisée comme un micro-plastomètre à plaques parallèles.

Enfin, la troisième partie a été consacrée à l'évolution de la rigidité de systèmes bois-adhésif, qui est la conséquence du durcissement de l'adhésif et de ses interactions avec le bois. La méthode de qualification de cette évolution consiste en des techniques thermomécaniques (TMA). Pour ce faire, un composite modèle, constitué de deux lamelles de bois et d'une couche d'adhésif, a été soumis à une sollicitation de flexion et le module d'élasticité apparent du composite durant le durcissement a été mesuré.

Dans l'état actuel des connaissances, les évolutions des propriétés physiques et mécaniques des adhésifs lors de leur durcissement *in situ*, tels que la viscosité et le module d'élasticité, ont été peu étudiées. Dans ce travail, nous avons tenté de caractériser de telles évolutions, grâce à la technique d'analyse thermomécanique. Nous nous sommes efforcés également de développer une méthodologie prospective concernant l'application de cette technique dans le domaine du collage du bois.

## **PREMIERE PARTIE**

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# I. ADHESIFS AMINOPLASTES

## I.1. Urée-Formaldéhyde

### I.1.1 Généralités

La première résine\* urée formaldéhyde (UF) a été fabriquée aux USA en 1920. La production commerciale comme matière de moulage commence en 1928 et l'utilisation comme adhésif débute quelques années plus tard. Mais il a fallu attendre la deuxième guerre mondiale pour assurer leur développement prodigieux par suite de la pénurie des colles d'origine animale et végétale. De nos jours, les résines UF sont les adhésifs les plus utilisés dans l'industrie du bois. En France, elles représentent environ 75% de la consommation totale des adhésifs à bois (ELBEZ, 1991).

Pour leur mise en application, les résines UF présentent aux yeux des industriels des caractéristiques intéressantes comme l'étendue de leur plage de température d'emploi (10 à 110°C et d'avantage encore) et de la vitesse de prise (de quelques secondes à quelques heures), leur couleur blanche et enfin leur prix relativement peu élevé. En raison de leurs performances et de la possibilité qu'elles offrent de pouvoir adapter les formulations au problème à résoudre, les résines UF sont largement utilisées dans la fabrication des contreplaqués, des panneaux de particules, des charpentes lamellées collées et en ébénisterie.

Les plus importantes limitations à l'emploi des résines UF sont leur faible tenue à long terme, surtout en milieu humide, et le dégagement de formaldéhyde qui entraîne un problème d'environnement, ceci devenant un grand souci actuel pour les utilisateurs. Actuellement, la recherche sur les résines UF est principalement motivée par l'amélioration de la durabilité et la diminution du dégagement de formaldéhyde.

---

\*Selon la norme NF T 76-001: l'adhésif est défini comme étant la composition capable de maintenir ensemble des matériaux par adhérence, il est préféré comme terme général; la résine, dans le domaine des adhésifs, est définie comme étant une substance organique, solide ou semi-fluide, soluble sous certaines conditions dans de nombreux solvants organiques ou dans l'eau. Au sens large, le terme résine est aussi utilisé pour désigner tout polymère qui est une matière de base pour l'adhésif à bois synthétisé. Dans ce mémoire, les termes adhésif et résine seront interchangeable dans la plupart des cas.

### I.1.2. Synthèse et réticulation

Les produits de base qui servent à la fabrication des résines UF sont l'urée et le formaldéhyde. Industriellement, la réaction de synthèse est réalisée en deux étapes: addition et condensation.

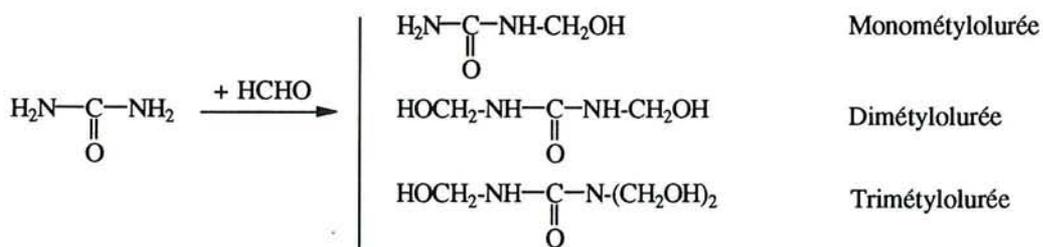


Figure 1. Réactions de synthèse de la résine UF - étape d'addition

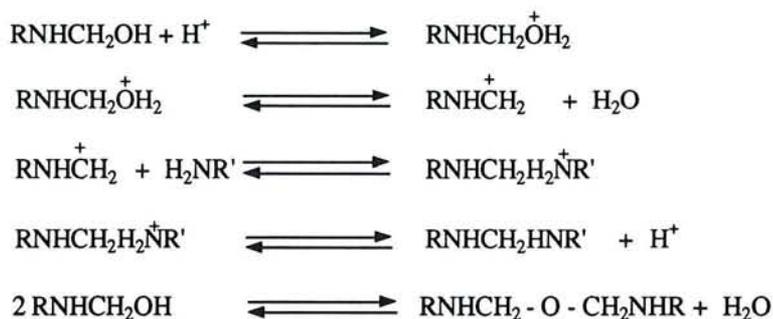


Figure 2. Réactions de synthèse de la résine UF - étape de condensation (d'après WILLIAMS, 1991)

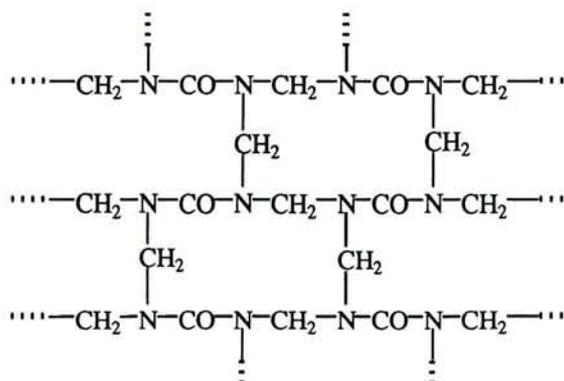


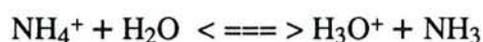
Figure 3. Structure de la résine UF réticulée - réseau tridimensionnel (d'après CHABERT, 1969)

La réaction d'addition (Figure 1) se déroule en milieu neutre ou légèrement alcalin. Avec un rapport molaire formaldéhyde/urée (F/U) compris entre 1,3 à 2, on obtient un mélange de mono, di, voire même tri et tétra méthylolurée. Sur l'urée, l'addition d'un groupe méthylol ralentit l'addition de l'autre groupe. DE JONG et al. (1953) a montré que le rapport des vitesses auxquelles le premier groupe méthylol, ainsi que le second et le troisième sont introduits est de 1: 1/3: 1/9. Dans la pratique, la formation de tétraméthylolurée n'a jamais été observée (TOMITA et HIROSE, 1976).

Dans une seconde étape, le système est acidifié pour que la condensation des méthylolurées entre eux et avec l'urée ait lieu. La croissance des macromolécules se fait par formation de ponts méthylène -CH<sub>2</sub>- ou di-méthylène éther -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- (Figure 2). Du fait que le pont di-méthylène éther est moins stable que le pont méthylène, il peut se réarranger pour former un pont méthylène en libérant une molécule de formaldéhyde (WILLIAMS, 1991).

Au cours de la fabrication, les réactions de synthèse sont suivies par viscosimétrie, elles se poursuivent jusqu'à ce que la viscosité souhaitée du produit soit atteinte. A ce stade, les réactions sont bloquées par neutralisation, on obtient un mélange complexe de molécules de différentes tailles et de divers degrés de condensation dépendant des conditions de la fabrication.

Lors de la mise en oeuvre d'une résine UF, il faut utiliser un durcisseur acide. Le durcisseur le plus employé est le chlorure d'ammonium.(NH<sub>4</sub>Cl) qui libère son acidité par une réaction d'hydrolyse de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> :



La polycondensation des résines UF est extrêmement sensible aux variations du pH, sa vitesse s'accroissant très rapidement avec la diminution du pH. La rapidité de prise est réglée par la qualité du condensat, c'est-à-dire par sa réactivité, la quantité de durcisseur employé et éventuellement par la formulation même du mélange collant (proportion d'eau et de charge ajoutée à la résine). Néanmoins, c'est le durcisseur qui influe le plus sur la rapidité de prise, puisque la réticulation est surtout obtenue lors de son addition à la résine.

Quelquefois, pour des nécessités de durcissement accéléré (collage à froid), il est possible d'utiliser des acides organiques tels que les acides acétique, lactique, maléique, formique. Par contre la conservation des mélanges collants avant et pendant l'emploi conduit à l'addition de substances tampons basiques: ammoniacale, urée, hexaméthylène-tétramine.

La structure finale de la résine UF est un réseau tridimensionnel dépendant de la composition du mélange initial et des conditions opératoires. La figure 3 présente la structure d'une résine UF complètement réticulée, ne contenant plus ni groupes -NH- ni groupes -CH<sub>2</sub>OH. En réalité, la structure serait partiellement ouverte et contiendrait encore quelques fonctions -NH- et -CH<sub>2</sub>OH n'ayant pas réagi (CHABERT, 1969).

## **I.2. Mélamine-Formaldéhyde**

### **I.2.1. Généralités**

La fabrication industrielle de la résine mélamine formaldéhyde (MF) commence en 1939, soit environ 10 ans plus tard que celle de la résine UF.

Les résines MF ont une apparence blanche ou transparente comme les UF. Leur résistance à l'eau chaude et même à l'eau bouillante est comparable à celle des résines PF (phénol formaldéhyde), au moins pour une courte période (RAYNER, 1965). Mais à cause de leur prix élevé, l'utilisation de résines MF dans l'industrie du bois est réservée principalement à la fabrication de panneaux décoratifs pour imprégner le papier ou les placages fins. En revanche, la mélamine ou la résine MF est souvent mélangée avec la résine UF ou cocondensée avec l'urée et le formaldéhyde pour obtenir une résine MUF.

### **I.2.2. Synthèse et réticulation**

La mélamine réagit avec le formaldéhyde d'une manière similaire à l'urée pour produire des dérivés méthylolés qui ensuite se condensent pour former un réseau tridimensionnel réticulé. Mais les réactions sont plus compliquées en raison de la forte réactivité de la mélamine.

TOMITA (1977) a étudié la cinétique des réactions entre la mélamine et le formaldéhyde avec un rapport F/M compris entre 1 et 30. La figure 4 est le modèle proposé par TOMITA, valable pour les réactions initiales. L'auteur a montré que le rapport F/M a une influence très importante sur la distribution des espèces moléculaires. Pour des rapports F/M inférieurs à 3, seuls les mono, di, et triméthylolmélamines peuvent être formées. Quand le rapport F/M dépasse 10, même l'hexaméthylolmélamine peut apparaître.

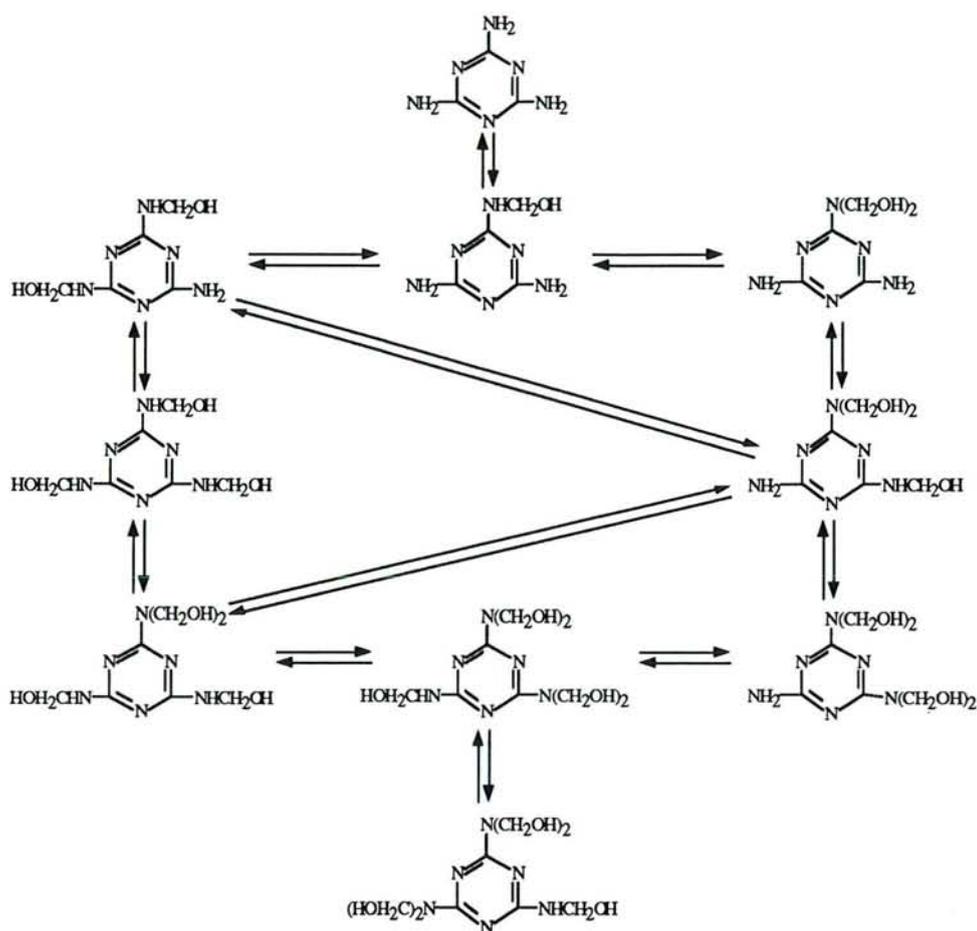


Figure 4. Réactions de synthèse de la résine MF - étape d'addition (d'après TOMITA,1977)

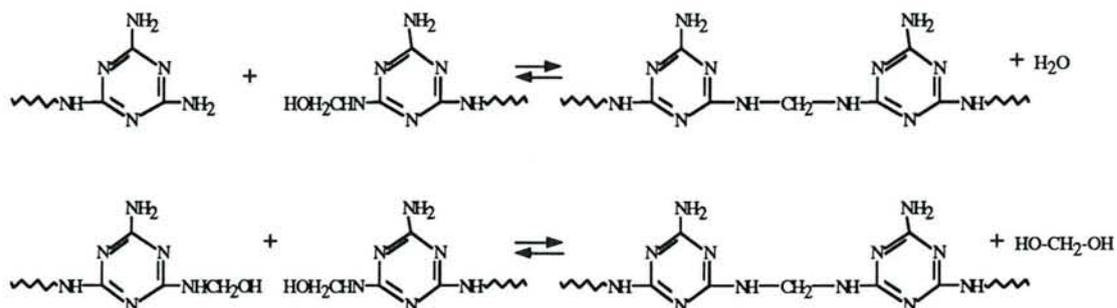


Figure 5. Réactions de synthèse de la résine MF - étape de condensation (d'après KUMAR et al., 1990)

Par leurs travaux effectués dans les conditions proches de celles de l'industrie, KUMAR (1987) et KUMAR et al. (1990, 1987) ont établi un modèle plus général qui prend en compte deux types de réaction, l'addition et la condensation.

La réaction de condensation (Figure 5) se fait entre deux groupes méthylols ou entre un groupe méthylol et un groupe amine ( $-NH_2$ ) pour former un pont méthylène. La formation des liaisons diméthylène éther est considérée comme peu probable dans le modèle de KUMAR.

NASTKE et al. (1986) a constaté que les mélamines méthylolées peuvent se condenser par formation d'une liaison méthylène en milieu acide ou diméthylène éther en milieu basique. A pH 7-10, la formation de liaisons méthylène par coupure de liaisons diméthylène éther est également possible.

A l'aide des techniques d'analyse RMN, HPLC et spectroscopie UV, EBDON et al. (1987, 1988) ont trouvé que, avec un rapport F/M=3, la résine MF non réticulée est composée essentiellement des dimères, trimères et tétramères dont les monomères sont liés par un pont méthylène ou diméthylène éther.

La réticulation de la résine MF nécessite une température minimum de 65°C. En effet, la résine MF peut aussi durcir à des températures plus basses par catalyse acide fort, mais la qualité du collage ainsi réalisée est très médiocre. A une température relativement basse (inférieure à 100°C), l'ajout de durcisseur acide est indispensable pour la réticulation de la résine MF. Si la température est supérieure à 130°C, le durcisseur n'est pas toujours nécessaire (RAYNER, 1965).

Dans la structure réticulée de la résine MF, les noyaux de mélamine sont liés entre eux ou aux autres branchements par des ponts méthylène ou des ponts diméthylène éther. Les proportions de ces deux types de liaison dépendent essentiellement du rapport F/M. Un rapport F/M élevé favorise la formation de liaisons diméthylène éther et aussi le degré de branchement. L'existence des groupes méthylol libres est négligeable (EBDON et al., 1988).

### **I.3. Mélamine-Urée-Formaldéhyde**

#### **I.3.1. Généralité**

En France, en raison de la crise du pétrole qui a provoqué une pénurie du phénol, on a substitué la résine PF par la mélamine urée formaldéhyde (MUF) dans la fabrication

de panneaux de particules de type CTB-H (résistant à l'humidité) (ELBEZ, 1986). Actuellement, cette substitution vise également les panneaux de contreplaqué et les Triplys afin d'éviter la remontée de couleur foncée vers leurs surfaces, ce qui dévalorisent l'esthétique de ces produits. Les résines MUF représentent environ 10% de la consommation des adhésifs pour bois en France (ELBEZ, 1991).

Pour remédier aux inconvénients de la résine UF, on l'améliore par addition de mélamine ou résine mélamine formaldéhyde. La mélamine fournit des groupements aminés réactifs sans introduire des groupements hydrolysables ( $CN=0$ ) dans le réseau.

Au niveau de ses performances et du prix, la résine MUF peut être considérée comme intermédiaires entre les UF et MF. La résine MUF résiste mieux aux intempéries que la UF et est incolore au contraire de la PF et RF (résorcinol phénol).

Le temps de prise d'une résine MUF est environ 2-3 fois plus long que celui d'une UF à même température, ce qui conduit à augmenter la température de pressage à 120-130°C pour maintenir une cadence de fabrication identique à celle de la UF à 100°C (MASSON, 1992).

La tenue aux intempéries de la résine MUF, bien que supérieure à celle de l'UF, est limitée. Lors d'une utilisation extérieure, les produits collés avec une MUF doivent être protégés de l'eau.

### **I.3.2. Synthèse et réticulation**

La résine MUF est le plus souvent fabriquée en deux temps. On prépare au départ une résine UF avec un rapport  $F/U=2$ , puis on ajoute une certaine proportion de mélamine et de formol dans un rapport  $F/M=2,5-3$ , de façon à obtenir, en fin de synthèse, un rapport  $F/NH_2 = 0,72-0,85$ . Néanmoins, la synthèse de résines MUF par réaction simultanée de mélamine, d'urée et de formaldéhyde apparaît dans de nombreux brevets.

La tendance actuelle consiste à privilégier les adhésifs à faible taux de formol et les résines fluides permettant un nettoyage des installations plus facile que pour les résines plus visqueuses. Les résines MUF commercialisées de nos jours peuvent avoir un rapport  $F/NH_2$  faible, tel est le cas dans notre étude où le rapport  $F/NH_2$  des deux résines MUF est de 0,54 et 0,64.

Sur le plan théorique, les réactions de synthèse et la structure réticulée des résines MUF n'ont pas été étudiées aussi complètement que celles des résines UF et MF.

Le système MUF est composé de trois éléments principaux, mélamine, urée et formaldéhyde. Le mécanisme de réactions de ce système est beaucoup plus complexe que celui d'un système à deux éléments comme l'UF. Les résultats de la littérature restent, encore à ce jour, très controversés sur l'existence d'une cocondensation entre la mélamine, l'urée, et le formaldéhyde. Ces divergences pourraient provenir de la composition du système: proportion de la mélamine par rapport à l'urée et au formaldéhyde (M/U/F), et des conditions opératoires: ajout de mélamine au début, pendant ou à la fin de la synthèse.

BRAUN et RITZERT (1988, 1987, 1985) ont étudié la cocondensation simultanée de la mélamine, de l'urée et du formaldéhyde, avec différents rapports molaires  $F/U/M = (2, 3, 6)/(0, 0,5, 1, 1,5, 2)/(0, 1)$ . Ils ont montré que la réactivité entre l'urée et le formaldéhyde ainsi que celle entre la mélamine et le formaldéhyde augmentent quand le pH diminue. Les réactions de synthèse simultanées entre la mélamine, l'urée et le formaldéhyde ne sont contrôlables que dans un milieu neutre ou alcalin.

En utilisant les techniques chromatographie par perméation de gel, spectroscopie infrarouge,  $^{13}\text{C}$  RMN, thermogravimétrie, BRAUN et RITZERT ont mis en évidence des liaisons chimiques entre la mélamine et l'urée. Une autre méthode chimique: précipitation des dérivés de mélamine par l'acide picrique suivie de l'analyse du précipitat, a confirmé ce résultat. Ils ont proposé les produits de condensation entre la mélamine et l'urée comme:

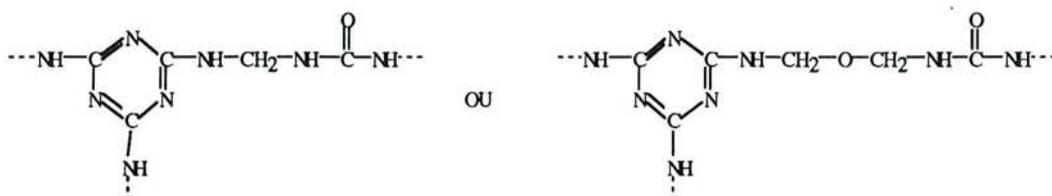


Figure 6. Produits de condensation entre la mélamine et l'urée

HIGUCHI et al. (1991a, b) ont montré également l'existence d'une cocondensation entre la mélamine, l'urée et le formaldéhyde. Mais pour ces auteurs, cette cocondensation se produit au premier stade du durcissement lors de l'utilisation et non pendant la synthèse.

La technique utilisée par HIGUCHI et al. est une extraction en deux étapes, afin de séparer la fraction gel de la fraction sol formées au cours de la réticulation. Selon l'analyse de la composition chimique de la fraction gel formée à différents temps de réaction, les auteurs ont conclu que la partie mélamine se transforme d'abord en gel et

que la conversion de la partie urée est extrêmement lente, celle-ci commence juste avant la fin de la transformation de la partie mélamine.

Dans la fraction gel formée au premier stade, le rapport molaire urée/mélamine est de 1/2-2,5. Par une comparaison des vitesses de formation de gel des résines MUF, UF et MF, la présence d'urée à ce stade a été attribuée à la cocondensation entre la mélamine, l'urée et le formaldéhyde.

Pour répondre à la question de savoir s'il y a une cocondensation pendant la synthèse, HIGUCHI et al. (1991b) ont comparé les comportements de réticulation de deux résines MUF, l'une synthétisée par réaction simultanée de la mélamine, de l'urée et du formaldéhyde, l'autre étant un mélange de résines UF et MF, les deux systèmes ayant un même rapport molaire F/U/M = 5,5/1,5/1. Leur expérience a montré que les deux résines MUF durcissent d'une manière pratiquement identique. HIGUCHI en déduit que la cocondensation n'a pas eu lieu pendant la synthèse.

Dans un troisième article, HIGUCHI et al. (1992) ont proposé une structure de la résine MUF réticulée, à partir du comportement à l'hydrolyse de celle-ci (Figure 7). Pendant l'hydrolyse dans une solution aqueuse d'acide acétique, la résine MUF réticulée se décompose en cinq fractions dont deux fractions de résidus mélamine et trois fractions de résidus urée. Dans la figure 7, M et U représentent les fractions difficiles à dissoudre,  $\textcircled{M}$ ,  $\textcircled{U}$  et  $\textcircled{U}^*$  des fractions faciles à dissoudre, et " - " un pont méthylène ou diméthylène éther.

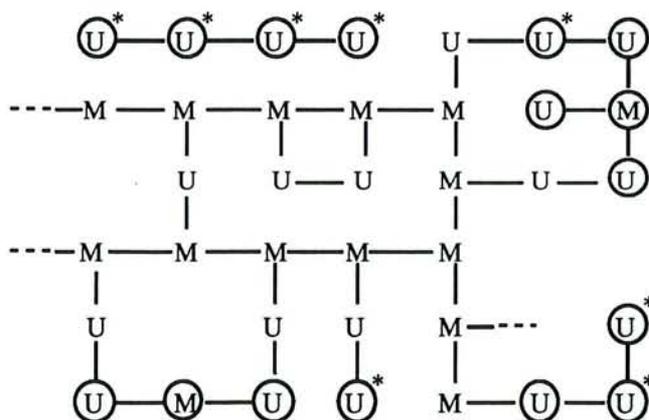


Figure 7. Structure d'une résine MUF réticulée (d'après HIGUCHI, 1992)

Dans les résines MUF, on peut ajouter une certaine proportion de résine PF ou RF pour améliorer leur tenue à l'humidité. Les comportements chimiques des résines MUF dopées par de la résine PF ou RF n'ont guère été étudiés dans la littérature.

## II. THEORIE DE L'ADHESION

Les premières recherches sur la théorie de l'adhésion remontent au environ de 1930, et depuis, un certain nombre de "mécanismes" ont été proposés basés sur la théorie de l'accrochage mécanique, théorie de la diffusion, théorie thermodynamique, théorie électrique, théorie de la liaison chimique etc....On arrive ainsi à expliquer certains cas particuliers, mais l'existence d'autant de modèles montre aussi qu'une théorie générale qui engloberait tous les phénomènes d'adhérence, n'existe pas encore. Aucun modèle, ni les diverses tentatives d'unification, ne permettent d'expliquer actuellement l'ensemble des phénomènes observés dans l'adhésion.

D'excellents résumés sur les théories d'adhésion ont été faits par ALLEN (1987), KINLOCH (1987), WAKE (1982), et plus récemment par PIZZI (1992), ce dernier a traité plus particulièrement l'application des différentes théories au collage du bois.

### II.1. Accrochage mécanique

Selon ce modèle, l'adhésion résulte du phénomène d'ancrage de l'adhésif dans les pores et les aspérités du substrat.

Le bois est un matériau poreux et l'adhésif peut pénétrer dans les pores et forme une série de ponts. Les éléments de pénétration privilégiés sont les vaisseaux remplis à partir de leur intersection avec la surface de la pièce de bois. La pénétration dans les rayons ligneux n'est pas négligeable, mais reste faible, comparée à celle des vaisseaux. L'adhésif peut aussi pénétrer dans les microfissures et les endommagements dus à l'usinage du bois. La profondeur de pénétration est de l'ordre d'une centaine de microns (JOHNSON et KAMKE, 1992; DUCHANOIS, 1984) elle est toutefois très hétérogène.

La nature même des ancrages et leur dispersion conduisent à estimer l'adhérence mécanique comme très faible. Un calcul aux éléments finis a permis de montrer que même dans l'hypothèse d'une adhérence totale de la zone pénétrée avec le joint de colle, la tenue mécanique serait seulement augmentée de 5% (DUCHANOIS, 1984).

Par ailleurs, il est possible d'obtenir des collages mécaniquement performants sur des matériaux bois très peu poreux ainsi que des collages entre le bois et des matériaux imperméables.

Il est vrai que dans certains cas, augmenter la rugosité de la surface à coller, par exemple par ponçage, peut améliorer la résistance mécanique du joint de colle. Ceci peut s'expliquer de trois manières: élimination des couches de contamination et de faible cohésion; augmentation de la surface apparente à coller de 5 à 30%; modification de la distribution de contraintes et de la dissipation de l'énergie par déformation plastique lors de l'essai mécanique (PIZZI, 1992).

D'une façon générale, la rugosité n'est un facteur favorable que lorsque l'adhésif mouille bien le substrat, sinon les parties non en contact avec l'adhésif constituent autant d'amorces de ruptures.

## II.2. Théorie de la diffusion

VOYUTSKII (1957) pense que l'interdiffusion des macromolécules des deux surfaces en contact réalise l'adhésion: il y a disparition progressive de l'interface. La diffusion obéit aux paramètres régissant toute diffusion: masse moléculaire, polarité, forme, cristallinité, degré de réticulation, température de transition vitreuse, ... des polymères en présence. Le phénomène d'interdiffusion existe, mais ne peut expliquer l'adhésion entre un polymère et un substrat imperméable comme le verre ou le métal.

Dans le cas du bois, on rencontre également certaines difficultés à appliquer cette théorie. Le bois est constitué de trois polymères (la cellulose, les hémicelluloses et la lignine) et n'est pas un substrat homogène. La cellulose est partiellement cristallisée (environ 60%), les hémicelluloses et la lignine sont amorphes. L'interdiffusion nécessite une mobilité similaire des macromolécules des deux polymères en contact. De ce point de vue, les macromolécules de l'adhésif et celles des parties amorphes du bois peuvent subir une diffusion mutuelle une fois en contact, mais la cellulose cristallisée n'y participe pas.

En réalité, les adhésifs synthétiques les plus utilisés (UF, MUF et PF) sont préparés en solutions aqueuses dont l'eau représente 40-50% du poids. Après encollage, c'est l'absorption de l'eau par les différents composants du substrat bois qui l'emporte, l'interdiffusion à l'interface entre l'adhésif et les constituants du bois ne doit pas jouer un rôle important dans le collage du bois.

Une exception est la fabrication de panneaux de fibres par le procédé humide sans ajout de colle. Sous les actions de l'eau et de la chaleur, la  $T_g$  de la lignine est abaissée en-dessous de la température de pressage, les molécules de lignine sont mobilisées et l'interdiffusion de celles-ci entre les fibres voisines peut avoir lieu et contribuer à l'adhésion des fibres. Même dans ce cas, ce sont les forces secondaires (intermoléculaires) préconisées par la théorie thermodynamique qui sont la source principale de l'adhésion (PIZZI, 1992).

### **II.3. Théorie thermodynamique de l'adhésion**

La possibilité de l'établissement d'un contact intime entre le substrat et l'adhésif est considérée comme une condition essentielle pour la formation du collage. En d'autres termes, la mouillabilité d'un substrat par l'adhésif doit être aussi bonne que possible pour que des interactions à courte distance puissent se développer.

Dans le sens large de cette théorie, les interactions entre l'adhésif et le substrat peuvent être de n'importe quels types: interatomique (liaison primaire) ou intermoléculaire (liaison secondaire). Dans le collage du bois, traditionnellement, seules les forces intermoléculaires sont prises en compte dans cette théorie, qu'il s'agisse des forces de Van der Waals ou de la liaison hydrogène. La liaison covalente est traitée par la théorie de la liaison chimique.

Des calculs théoriques et de nombreux travaux expérimentaux ont montré que les forces intermoléculaires à l'interface adhésif/substrat sont l'origine principale de l'énergie d'adhésion (PIZZI, 1992)

PIZZI (1990) et PIZZI et EATON (1987) ont calculé l'énergie d'adhésion entre plusieurs résines UF, PF et la cellulose du bois par modélisation des interactions entre les oligomères des résines et la cellulose, et déclaré que la valeur théorique correspond à celle obtenue par expérience. Dans ces modèles, les interactions prises en compte sont les forces de Van der Waals et la liaison hydrogène. Les énergies d'adhésion entre les oligomères des résines et la cellulose sont de 6-16 Kcal/mol pour UF et 10-12 Kcal/mol pour PF.

### **II.4. Théorie de la liaison chimique**

A la surface du bois, il existe toujours des groupes hydroxyles qui peuvent éventuellement réagir avec certains groupes fonctionnels de l'adhésif.

De nombreux chercheurs ont proposé cette théorie pour expliquer l'adhésion au matériau bois. Mais l'existence et surtout le vrai rôle de ces liaisons chimiques à l'interface adhésif/bois sont aussi contestés par d'autres chercheurs.

La formation des liaisons chimiques entre les constituants du bois et les adhésifs a été mise en évidence par des études sur les cinétiques de l'hydrolyse et de la réticulation des adhésifs à bois (MIZUMACHI, 1975; 1973; RAMIAH et TROUGHTON 1970; TROUGHTON 1969; CHOW 1969; TROUGHTON et CHOW 1968).

En effet, ces travaux n'ont montré que la possibilité de formation de telles liaisons dans des conditions particulières. Le doute de l'existence de ces liaisons repose sur le fait de savoir si les liaisons chimiques peuvent se former dans des conditions industrielles de collage du bois.

JOHNS (1989), dans un article récent sur la liaison chimique dans le collage du bois, conclut que les liaisons chimiques entre le bois et l'adhésif n'ont jamais été observées dans des conditions normales de collage. Cela signifie que, soit la liaison chimique n'existe pas, soit que sa proportion est trop faible pour être détectable.

PIZZI (1992) a démontré que la formation de la liaison chimique entre les résines UF ou PF et la lignine nécessite des conditions très strictes, et les procédés industriels de collage du bois ne peuvent satisfaire à ces exigences. Selon PIZZI, même s'il y a des liaisons chimiques entre le bois et l'adhésif, leurs contributions seraient négligeables; c'est toujours les forces intermoléculaires qui sont prédominantes dans le collage du bois.

## **III. COLLAGE DU BOIS**

### **III.1. Introduction**

La littérature concernant les adhésifs et le collage du bois est très importante. Il n'est pas dans notre intention de discuter tous les aspects du collage du bois, suffisamment d'articles ont été consacrés sur ce sujet dans différents ouvrages, parmi lesquels nous ne citerons que ceux de MARRA (1992), d'ELBEZ (1991) et de BLOMQUIST et al.(1983).

Dans le collage du bois, un adhésif doit exécuter deux fonctions. Premièrement, il agit comme un liquide - couvre la surface du bois et atteint un contact suffisamment intime pour produire l'adhésion, et peut ensuite se transformer en solide pour assurer la cohésion. Deuxièmement, il fonctionne comme un solide - se manifeste alors, les mécanismes de transfert de contraintes.

Les recherches sur le collage se classent en deux grandes catégories: la formation du lien adhésif et sa performance (MARRA, 1992; GENT et HAMED, 1983).

La première traite des phénomènes chimiques et physiques aux surfaces et aux interfaces, des propriétés liquides de l'adhésif et de sa transformation en solide. La deuxième s'intéresse aux mécaniques de rupture, à l'analyse et au développement des méthodes d'évaluation du lien adhésif.

Notre étude se porte plutôt sur la formation du lien adhésif. Par conséquent, dans le commentaire qui suit, la formation du lien, ce qu'elle entraîne et ce qu'elle signifie, seront les sujets discutés en détail.

### **III.2. Formation et performance du lien adhésif**

#### **III.2.1. Morphologie d'un joint de colle**

Un joint de colle est un système à deux matériaux solides liés par une couche d'un autre matériau, l'adhésif.

MARRA, A. A. (1977, 1992) a proposé un modèle des neuf liaisons (Figure 8-a) du lien adhésif, qui est aujourd'hui largement utilisé par d'autre chercheurs. Selon ce

modèle, la coupure d'une quelconque liaison conduit à la cassure de la chaîne. De la même manière, la rupture dans une zone particulière mène à la fracture du joint de colle.

Dans le modèle de Marra, la liaison 1 représente la cohésion de l'adhésif; les liaisons 8 et 9 sont les cohésions des pièces de bois, et les liaisons 4 et 5 désignent les interfaces bois/adhésif.

L'usinage ou la préparation des éléments à coller produit souvent des couches endommagées, donc de faible cohésion. Les propriétés de cette couche peuvent être différentes de celles du bois massif. Le rôle de cette couche est représenté dans ce modèle par les liaisons 6 et 7, appelées couches extrêmes.

De même, le film d'adhésif peut avoir lui aussi une structure non homogène. Etant donné que l'adhésif durcit en présence du bois, ses propriétés peuvent être modifiées par ce dernier. La partie du film la plus proche du bois subit une influence plus importante que celle du milieu. Ceci est pris en compte par l'introduction dans le modèle de deux autres liaisons, les couches limites 2 et 3.

Cependant, les couches extrêmes et les couches limites sont difficiles à distinguer des interfaces bois/adhésif. Par conséquent, on utilise souvent un modèle légèrement modifié et simplifié (RICE, 1983), celui de cinq liaisons (Figure 8-b).

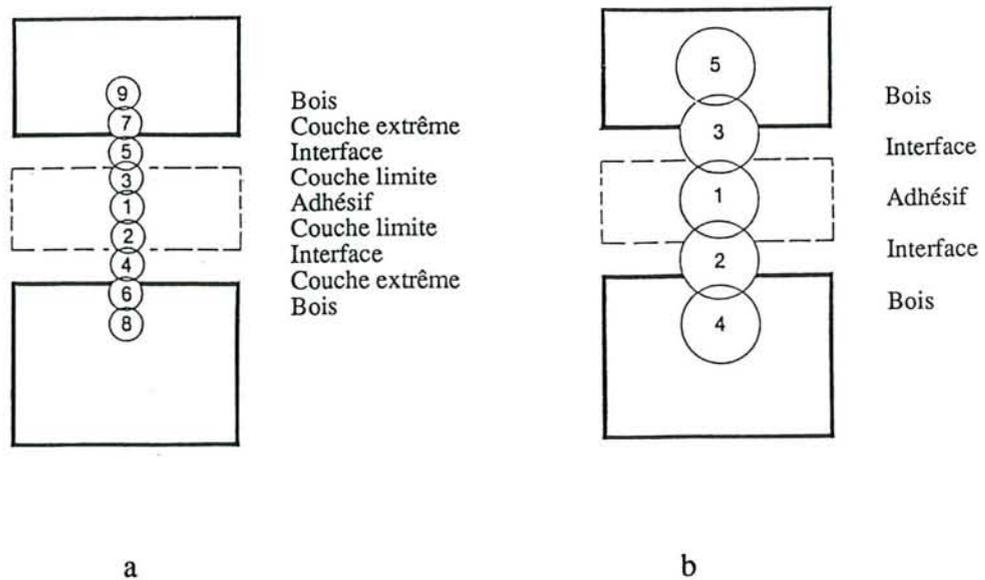


Figure 8. Modèles des liaisons dans un joint de colle

Pour un joint formé incorrectement, la rupture survient à l'une des interfaces ou dans le film adhésif, alors que pour un joint formé correctement, c'est le bois qui constitue la zone la plus faible.

### III.2.2. Equation de la performance du lien

Les facteurs intervenant dans un processus de collage du bois sont nombreux. Chaque facteur peut varier de façon contrôlable ou incontrôlable, et son influence peut être directe ou indirecte par interaction avec d'autres facteurs.

MARRA (1992) a établi une équation descriptive de la performance du lien adhésif, celle-ci s'exprime par la somme de plusieurs termes, chacun se référant à un groupe particulier de facteurs de même origine:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{Performance} & & & & & & \\
 \text{des produits} & & & & & & \\
 \text{collés} & =70.000 & \pm \Sigma & \left| \begin{array}{c} \text{Facteurs de la} \\ \text{composition} \\ \text{de l'adhésif} \end{array} \right. & \pm \Sigma & \left| \begin{array}{c} \text{Facteurs des} \\ \text{propriétés de} \\ \text{volume du bois} \end{array} \right. & \pm \Sigma & \left| \begin{array}{c} \text{Facteurs de la} \\ \text{surface} \\ \text{du bois} \end{array} \right. \\
 \text{(PSI)} & & & & & & & \\
 & & & & & & & \\
 & & & \pm \Sigma & \left| \begin{array}{c} \text{Facteurs} \\ \text{d'application} \\ \text{de l'adhésif} \end{array} \right. & \pm \Sigma & \left| \begin{array}{c} \text{Facteurs de la} \\ \text{géométrie du} \\ \text{bois} \end{array} \right. & \pm \Sigma & \left| \begin{array}{c} \text{Facteurs de la} \\ \text{mise en service} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Les cinq premiers groupes de facteurs agissent sur la formation du lien. Pour sa performance, il faut ajouter un autre groupe qui représente les conditions de la mise en service. Cette équation ne sert qu'à classer les variables et à donner une logique pour analyser les phénomènes liés au collage et non à obtenir une solution numérique.

### III.2.3. Mouvements de l'adhésif

L'adhésif, pendant la formation du lien, subit cinq mouvements dans un joint de colle (MARRA, A. A. 1992).

- écoulement dans le plan du joint
- transfert à la surface opposée
- pénétration dans les pores et microfissures du bois
- mouillage de la surface du bois qui produit l'adhésion
- solidification pour établir la performance du lien.

La figure 9 est un schéma de la séquence des mouvements de l'adhésif au cours de la formation du lien. Chaque mouvement correspond à une limite de mobilité des molécules de l'adhésif.

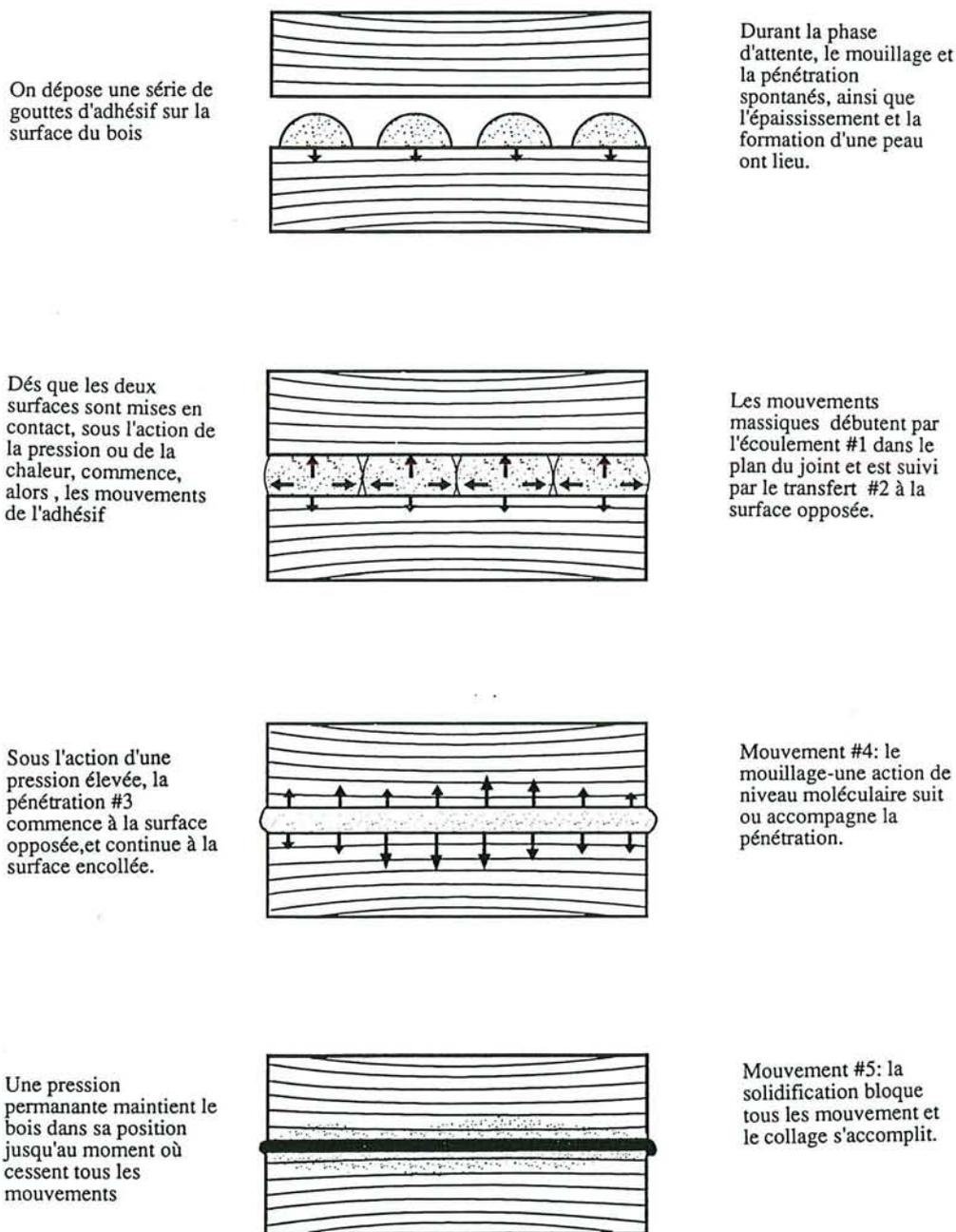


Figure 9. La séquence des mouvements d'un adhésif dans un joint de colle (d'après MARRA, A. A., 1992)

Pour des raisons de simplification, on suppose que l'adhésif est déposé à l'une des deux surfaces sous forme d'une série de gouttes. Le mouillage et la pénétration de l'adhésif à la surface du bois ont lieu immédiatement après encollage et atteignent un équilibre avant que les deux pièces soient assemblées.

Les molécules de petite taille dans un adhésif s'absorbent sur les fibres du bois et pénètrent dans la structure cellulaire plus facilement que les molécules de grande taille. Par ailleurs, le solvant peut s'évaporer. Cela laisse à la surface un mélange plus visqueux et donc moins mobile et une peau peut se former à la surface des gouttes d'adhésif. Sans actions extérieures, le mouillage et la pénétration de l'adhésif cesseront à un moment donné.

### **III.2.3.1. Ecoulement**

Quand les deux pièces à coller sont mises en contact, sous l'action de la pression ou de la chaleur, commence d'abord l'écoulement latéral de l'adhésif dans le plan du joint. L'adhésif flue et remplit les grosses irrégularités de la surface encollée, il augmente ainsi l'aire de contact avec le bois et forme même un film continu.

L'écoulement se produit facilement, car c'est un mouvement de déplacement de masse qui demande une fluidité assez faible. Néanmoins, trois conditions doivent être satisfaites pour que l'écoulement ait lieu:

- une quantité suffisante d'adhésif
- un adhésif relativement fluide
- une pression ou une augmentation de température pour rendre mobile l'adhésif

L'écoulement détermine la dispersion de l'adhésif dans le joint et par conséquent a une influence importante sur l'existence et l'uniformité de la liaison 1 (Figure 8). Comme le premier mouvement, il influence aussi tous les autres mouvements qui le suivent.

### **III.2.3.2. Transfert**

Le deuxième mouvement, qui est le transfert de l'adhésif à la surface opposée (non encollée), peut se faire simultanément avec l'écoulement. Mais dans certains cas, la

formation d'une peau ou une solidification précoce permet l'écoulement de l'adhésif dans le joint mais sans qu'il y ait transfert à la surface opposée.

### **III.2.3.3. Pénétration**

Comme l'écoulement et le transfert, la pénétration est également un mouvement de masse. Mais en raison de la petite dimension des ouvertures par lesquelles l'adhésif doit s'introduire, la pénétration requiert une fluidité plus importante.

La pénétration s'opère essentiellement aux couches extrêmes du bois, elle est donc associée à la formation des liaisons 6 et 7 (Figure 8).

### **III.2.3.4. Mouillage**

Contrairement à l'écoulement, au transfert et à la pénétration, le mouillage n'est pas un mouvement massique, mais un mouvement au niveau moléculaire. Il ne se produit que si la distance entre les molécules d'adhésif et celles du bois tombent dans le rayon d'action des forces intermoléculaires. Aussi, le mouillage exige une mobilité de l'adhésif encore plus élevée.

Pour les adhésifs à bois, on distingue deux types de mouillage: mouillage qui s'effectue librement et le mouillage imposé par une action extérieure.

Les adhésifs à bois sont le plus souvent des solutions de polymère. Après encollage, le mouillage et la pénétration ont lieu spontanément pour les molécules du solvant et les molécules de petites tailles du polymère. Pendant la phase d'attente, ces mouvements, qui s'effectuent librement, s'arrêtent à un certain moment en raison de la diminution de la fluidité de l'adhésif.

Pour bénéficier davantage du pouvoir d'adhésion, il faut faire appel à des actions extérieures qui rendent de nouveau mobile l'adhésif et conduisent à une plus grande aire de contact intime entre le bois et l'adhésif. C'est pourquoi une pression est toujours indispensable pour le collage du bois. L'augmentation de la température peut diminuer la viscosité et la tension de surface de certains adhésifs (avant que la solidification ne commence), donc favoriser la mobilité des molécules.

Une pression peut entraîner l'écoulement, le transfert et la pénétration de l'adhésif, mais pas forcément le mouillage. L'adhésif peut couvrir une partie de la surface

non encollée grâce aux mouvements massiques provoqués par la pression. Si le contact entre l'adhésif et le bois est assez intime, le mouillage peut se produire conjointement avec ou/et après ces mouvements de masse. On peut l'appeler le mouillage imposé, qui est donc fonction du temps et non instantané.

Le mouillage se fait aux surfaces du bois où se trouvent les liaisons 4 et 5 (Figure 8). Il définit essentiellement le pouvoir d'adhésion d'un joint de colle dont l'amplitude dépend de:

- la nature des molécules d'adhésif (configuration, poids moléculaires et leurs distributions)
- la qualité de la surface du bois
- La mobilité des molécules dans l'adhésif( types et quantités de solvants)
- la pression imposée
- le temps disponible avant que la solidification ne commence.

### **III.2.3.5. Solidification**

Le dernier mouvement que l'adhésif subit est la solidification qui bloque tous les autres mouvements et conduit à la formation définitive du lien. Quatre mécanismes peuvent être évoqués:

- Evaporation des solvants (PVAc, élastomère)
- Refroidissement (hot-melt)
- Réaction chimique
  - Polycondensation (aminoplastes, phénoplastes)
  - Polyaddition (époxy, isocyanates)

La solidification forme la liaison 1, qui est la cohésion de la couche d'adhésif.

De LOLLIS (1969) signale que la solidification ne peut en aucune manière accroître les forces attractives existant entre l'adhésif et les molécules du substrat, car tout le travail de l'adhésion est accompli pendant le mouillage, la dispersion initiale et l'adsorption du fluide sur la surface. Par contre, bien que l'adhésif doive se solidifier pour établir sa cohésion, les contraintes induites par le retrait de l'adhésif pendant sa solidification ne peuvent que contribuer à réduire la résistance du joint.

### **III.3. Influence des caractéristiques de l'adhésif**

La caractéristique la plus importante d'un adhésif est sa composition chimique qui le distingue des autres adhésifs et définit la nature intrinsèque de la couche d'adhésif et du potentiel d'adhésion.

En ce qui concerne la formation du lien, la fluidité de l'adhésif joue un rôle important. Si le potentiel définit l'énergie d'adhésion maximale qu'un joint de colle pourrait atteindre, la fluidité détermine à quel point cette capacité se réalise.

En tenant compte de l'importance des propriétés de l'adhésif et de sa transformation en solide, nous leur accorderons une attention toute particulière et leur étude sera abordée dans le chapitre suivant.

### **III.4. Influence des caractéristiques du bois**

Le bois est un composite ligno-cellulosique naturel. On peut le caractériser comme un matériau hétérogène, anisotrope et hygroscopique.

L'anatomie, les propriétés chimiques, physiques et mécaniques du bois ont été bien étudiées dans la littérature. Ce paragraphe a pour but de présenter succinctement quelques particularités relatives au collage.

#### **III.4.1. Humidité**

L'eau dans le bois est généralement classée en deux catégories: l'eau dite "libre", retenue dans les lumens des fibres ou trachéides et éventuellement dans les vaisseaux des feuillus, et l'eau dite "liée" ou "hygroscopique" retenue dans les parois cellulaires. La première a des propriétés thermodynamiques sensiblement égales à celles d'une masse d'eau plus ou moins grande sur une surface plane en contact avec l'atmosphère. La deuxième a une énergie libre réduite. Pour évaporer l'eau "libre", il suffit de fournir la chaleur latente d'évaporation normale. Pour évaporer l'eau "liée", il faut fournir une énergie additionnelle, appelée "énergie de sorption", pour rompre ses liaisons avec la substance du bois (KUMAN, 1983).

Concernant le collage, la teneur en eau du bois a une influence sur:

- l'évolution de la viscosité de l'adhésif,

- le temps d'assemblage,
- le temps de prise de l'adhésif,
- le comportement des éléments assemblés vis-à-vis des variations d'humidité.

Dans la plupart des cas, il faut essayer d'atteindre, par un séchage approprié, une humidité du bois comprise entre 6 et 16%, pour obtenir par la suite des assemblages satisfaisants (ELBEZ, 1991). Des exceptions existent, comme dans le cas de la fabrication de contreplaqué avec l'adhésif PF, ainsi que de Triplys avec l'adhésif MUF, où l'on exige une humidité inférieure à 4%.

Pour les produits collés, le changement du taux d'humidité provoque une variation dimensionnelle. Le gonflement et le retrait introduisent toujours des contraintes dans le joint, en raison des différences de coefficients de dilatation du bois et de l'adhésif.

Pour une bonne tenue des éléments assemblés par collage, l'ensemble doit avoir, une fois collé, une teneur en eau aussi proche que possible de celle qu'il aura une fois mis en service. Il faut aussi tenir compte de la reprise d'humidité due à l'adhésif. Celle-ci varie selon qu'il s'agit du collage de bois massif, de placages, et du type d'adhésif. En effet, un placage peut reprendre jusqu'à 60% d'humidité, dans le cas d'un collage sous presse à chaud. Il faut agir sur le temps d'exposition des panneaux à l'air libre entre la sortie de presse et l'empilage en piles mortes pour permettre à la vapeur d'eau de s'évaporer en quantité plus ou moins importante (ELBEZ, 1991).

### **III.4.2. Porosité**

Le bois est un matériau poreux. En observant les schémas des plans ligneux du bois, on peut comprendre que la porosité est élevée dans la section transversale (vaisseaux, trachéides) d'où la difficulté du collage en bois de bout. Cette porosité est variable dans la section tangentielle selon l'essence, et faible dans la section radiale. Suivant les cas, il y a donc nécessité d'ajouter des charges techniques à l'adhésif pour limiter sa pénétration.

Les volumes poreux, leur distribution, la pénétration de différents adhésifs peuvent être quantifiés par porosimétrie au mercure (TRENARD, 1984; ROQUES et al. 1987).

### III.4.3. Densité

La densité constitue un facteur prépondérant pour apprécier son comportement mécanique. Du point de vue du collage, la densité du bois a une influence tant sur la formation du lien que sur la performance du joint.

En règle générale, plus la densité est élevée, moins importants sont les volumes poreux, donc moins importante est la pénétration de l'adhésif.

Les bois de forte densité ( $> 0,7$ ) sont souvent difficiles à coller. La principale difficulté réside dans un mauvais mouillage de la surface, car l'eau contenue dans l'adhésif demeure dans le plan de collage. La prise de l'adhésif se trouve dès lors ralentie et la qualité de collage laisse à désirer (ELBEZ, 1991).

L'interaction de la densité et l'humidité du bois a une influence importante sur le collage, puisque la variation dimensionnelle, donc les contraintes introduites par celle-ci, est proportionnelle à la densité. Par exemple, deux assemblages collés à angle croisé, l'un avec du "*yellow poplar*", peu dense (0,42) et à pores diffus, l'autre avec du "*sugar maple*", de densité moyenne (0,63) peuvent avoir des performances similaires. Si ils sont soumis à un changement d'humidité, le lien dans le dernier peut être détruit tandis que celui du premier reste intact (MARRA, A. A., 1992).

De nombreux travaux ont montré que les performances apparentes des assemblages collés de bois de forte densité étaient supérieures à celles de bois de faible densité. Cela ne signifie pas, dans la plupart des cas, que le lien adhésif du bois de faible densité est moins résistant. C'est plutôt que la résistance mécanique du bois lui-même n'est pas suffisante pour permettre de tester celle du lien adhésif.

### III.4.4. Variabilité

Les propriétés du bois sont variables entre individus, mais également à l'intérieur d'un même spécimen. Lors d'un collage, cette variabilité peut amener des différences de nature et de quantité des interactions physiques ou chimiques formées entre l'adhésif et le bois.

Une classification a été proposée par JANE (1970), qui distingue quatre sortes principales de variabilité :

- bois de l'aubier et bois du duramen
- bois juvénile et bois adulte

- bois de réaction et bois normal
- bois initial et bois final.

#### **III.4.4.1. Bois de l'aubier et bois du duramen**

Le bois du duramen, ou bois de coeur, est la région du bois correspondant aux couches les plus anciennement formées. Il ne contient plus de cellules vivantes.

La duramination induit des changements d'ordre chimique. En particulier, le taux et la composition des extraits varient avec l'âge du bois.

Par exemple dans le pin maritime, l'oléorésine est présente en quantité beaucoup plus importante dans le duramen où elle envahit les lumières d'une grande partie des trachéïdes que dans l'aubier où elle reste localisée dans les zones sécrétrices (HEISEL, 1989).

La partie périphérique (souvent peu importante) de l'arbre nommée "aubier" a une structure légèrement différente et moins durable que celle du duramen. Cette zone, si on décide de l'utiliser, doit en principe subir un traitement de préservation qui doit être compatible avec le collage (ELBEZ, 1992).

#### **III.4.4.2. Bois juvénile et bois adulte**

Le bois juvénile est formé pendant les premières années de vie de l'arbre. Le bois produit par la suite est appelé bois adulte. En général, les vingt accroissements annuels les plus proches de la moelle sont constitués de bois juvénile.

Entre ces deux sortes de bois, on peut noter entre autre des variations de densité, d'humidité, de retraits tangentiels et longitudinaux, de ténacité etc.

Le bois juvénile est relativement facile à coller en raison de sa faible densité et de sa structure ouverte, mais sa faible résistance mécanique peut conduire à une performance non satisfaisante des produits finaux (MARRA, A. A., 1992).

### III.4.4.3. Bois de réaction et bois normal

Du fait de certaines contraintes extérieures telles qu'un vent dominant, une déclivité du sol etc. , un arbre réagit en produisant un bois de réaction. Chez les feuillus, on l'appelle bois de tension et chez les résineux, bois de compression.

Dans le cas du pin maritime, un bois de compression présentera, par rapport à un bois normal, un faible rendement en fibres, des retraits radiaux et tangentiels inférieurs, mais un retrait longitudinal supérieur. On peut les différencier facilement, dans l'essence qui nous intéresse car les zones de forte compression présentent une teinte sombre. Dans le bois de compression, la teneur en lignine est plus élevée.

### III.4.4.4. Bois initial et bois final

Au cours de chaque saison de végétation, une couche de bois ou cerne d'accroissement, s'ajoute aux couches des années précédentes. Le bois formé au début de la saison de végétation est appelé bois de printemps ou bois initial. Celui formé en fin de saison est appelé bois d'été ou bois final.

Du bois initial au bois final, le diamètre des cellules diminuent (radial et tangential) et les parois s'épaississent. Au sein d'un même cerne, cette transformation est graduelle. Par contre, elle est brutale entre deux cernes successifs.

La quantité d'extraits est plus importante dans le bois final que dans le bois initial (KUO et ARGANBRIGHT, 1980). Par contre, la lignine serait en proportion plus importante dans le bois d'été que dans celui de printemps (FENGEL et WEGENER, 1984). La teneur en holocellulose resterait constante à travers le cerne (IFJU et LABOSKY, 1972).

MARIAN et al.(1958) ont montré que les joints de bois (*Douglas*) de printemps entre eux (P-P) donnent une résistance comparable à celle du bois de printemps. Les joints de bois d'été entre eux (E-E), tout en donnant une résistance analogue à celle des joints de bois de printemps, fournissent seulement 10-15% de la résistance obtenue sur le bois d'été. Dans les joints mixtes de bois de printemps et d'été (P-E), la résistance est déterminée par le bois de printemps. Les auteurs expliquent la résistance du joint (E-E) comme étant le résultat d'une adhésion insuffisante pour transmettre les contraintes.

Plus tard, une étude a été réalisée par HSE (1968) sur les caractéristiques du lien adhésif entre le bois de printemps et d'été de "*Southern pine*". Après trois mois

d'exposition extérieure, la délamination est de 1% dans les joints P-P, de 40% dans les joints P-E, et de 80% dans les joints E-E. Les joints P-P sont sensibles au temps d'assemblage, et leurs photographies montrent une couche de transition où les cellules sont comprimées et imprégnées de l'adhésif.

HSE en conclut que les liaisons les plus durables P-P peuvent être attribuées à l'existence de la couche de transition de cellules à l'interface. Cette couche de transition peut changer les propriétés hygroscopiques de l'interface et améliorer sa stabilité face aux variations hygrométriques pendant l'essai. La couche ainsi densifiée provoque une amélioration des propriétés mécaniques au voisinage de l'interface, et l'imprégnation de la résine crée une transition progressive entre le point d'adhésif à module le plus élevé et le bois à module le plus faible. Ainsi la probabilité de voir une concentration de contraintes à l'interface lors des changements d'humidité reste faible.

### III.4.5. Texture de surface

MARIAN et ses collaborateurs (1958) ont défini trois degrés de texture de surface:

- premier degré: surface formée seulement par une structure anatomique;
- second degré: surface résultant de l'action de différentes caractéristiques de coupe des parties constituantes du bois et des changements intervenus lors de l'usinage;
- troisième degré: surface résultant des variables technologiques aléatoires (facteurs incontrôlables tels que vibrations etc....).

A la surface du bois lors de l'usinage, certaines parois de fibres ont été coupées et les lumens ont été exposés à l'air. Comme ces lumens peuvent varier de 10  $\mu\text{m}$  dans le bois à fines fibres à 200  $\mu\text{m}$  dans le bois à grosses fibres, la texture varie considérablement suivant les espèces, même si les échantillons sont préparés de la même façon (WELLONS, 1983).

La façon dont on effectue la coupe influence le rapport fibre/lumen à la surface. Le sciage, le rabotage et le ponçage ne produisent pas le même état de surface. Certaines méthodes d'usinage sont susceptibles de séparer une fibre d'une autre à l'intérieur des parois, exposant donc moins de lumens et produisant une surface moins rugueuse; d'autres méthodes sont susceptibles de séparer les fibres à travers le lumen, augmentant ainsi la rugosité de la surface (WELLONS, 1983).

La texture de la surface a une influence sur les points suivants:

- échanges (adsorption et étalement ) interfaciaux entre adhésifs et substrats;
- épaisseur et régularité de l'épaisseur du joint .

D'une façon générale, les surfaces obtenues par sciage sont trop grossières pour que l'on envisage directement le collage, cela produit un assemblage irrégulier et moins résistant qu'après rabotage (ELBEZ, 1991). Mais on a obtenu des contre-exemples (MARIAN et al. 1958)

Du point de vue pratique et économique, pour offrir une plus grande surface de contact, les surfaces doivent être planes, sans arrachement ou écrasement ni glaçage. Les surfaces trop rugueuses qui présentent des ondulations ou qui ne sont pas uniformes, ne permettent pas une application régulière et économique de l'adhésif.

#### **III.4.6. Compositions chimiques de surface**

A la surface, le bois présente trois zones chimiquement différentes (WARD et al, 1964):

- la paroi cellulaire secondaire incisée, qui est faite de cellulose fortement polaire;
- La zone de la lamelle moyenne et de la paroi primaire qui est fortement lignifiée;
- Le revêtement naturel du lumen de la cellule (cavité) qui est généralement recouvert d'un résidu protéinique.

En discutant de l'influence de ces facteurs sur l'adhésion des peintures, WARD et al. (1964) soulignent que la zone présentant des parois cellulaires détachées devrait être le meilleur site pour une bonne adhésion, mais qu'elles subissent une importante variation dimensionnelle. D'autre part, les lumens, représentent la plus grande partie de la surface et ne semblent pas, de par leur nature, favoriser l'adhésion même si ils ne sont pas soumis à un changement dimensionnel important.

Outre les constituants principaux, les extraits influencent considérablement le collage du bois, ceci en fonction de l'adhésif utilisé.

Le pH du bois dépend essentiellement du type et de la quantité des extraits. La polycondensation de la plupart des adhésifs synthétiques est contrôlée par le pH du milieu réactionnel.

Une étude de CHEN (1970) a montré que la résistance du joint adhésif avec deux types de résines (UF et RF prenant à froid) s'améliore sensiblement lorsque l'on élimine les extraits de la surface.

JOHNS et NIAZI (1980) ont mélangé de la poudre de plusieurs espèces de bois avec une résine UF. Ils ont trouvé des corrélations très significatives entre le pH de l'extrait aqueux du bois et le temps de gel de la résine. SLAY et al (1980) sont arrivés aux mêmes conclusions.

WELLONS et al. (1977) montre que les extraits du bois de "*Kapur*" provoquent une gélification prématurée de l'adhésif PF, ce qui empêche sa pénétration dans le bois. La mesure de la solubilité permet d'affirmer que la prise de cet adhésif est incomplète.

L'effet inhibiteur des extractibles sur les réactions de polycondensation des adhésifs a été étudié par ABE et AKIMOTO (1976), PLOMLEY et al (1976). Ces derniers présentent aussi un tableau qui décrit les possibles interactions entre l'adhésif et les extractibles, en fonction de la localisation de ces derniers et de leur réactivité avec l'adhésif.

Le vieillissement peut changer la composition chimique de la surface. Certains auteurs ont constaté un phénomène d'inactivation de la surface après séchage à haute température.

CHOW (1971), qui a travaillé sur l'épicéa blanc, observe une augmentation des groupements carbonyles en fonction du temps et de la température d'exposition. Il indique aussi que les extraits seraient, dans ce cas, seulement capables de catalyser l'oxydation.

ROZUMEK(1986) exclut que ce même mécanisme puisse s'appliquer au pin maritime. Il montre que le surséchage abaisse l'état d'oxydation des carbones superficiels et conclut que la migration d'extraits non polaires à la surface et la formation de ponts éther au niveau de la fraction lignocellulosique peuvent expliquer la baisse de polarité observée.

D'autres auteurs interprètent la désactivation thermique comme un phénomène massique lié au fluage de la lignine (ELBEZ et SCHAMBOURG, 1985), ou à la dégradation des hémicelluloses (HILLIS, 1985).

L'influence du surséchage sur le collage du bois a été récemment résumée par CHRISTIANSEN (1990)

### III.4.7. Caractéristiques physicochimiques de surface

Les aspects physicochimiques et thermodynamiques sont probablement les plus étudiés dans le collage du bois, ce dont témoigne le nombre de publications dans ce domaine.

L'étude de la mouillabilité constitue la méthode la plus utilisée pour caractériser la surface du bois. Une relation nette entre la qualité du joint de colle et la mouillabilité du bois a été établie dans différentes études empiriques (COLLETT, 1972; ELBEZ, 1978).

Beaucoup d'efforts ont été faits pour la détermination de l'énergie libre de la surface du bois et de ses composantes dispersives et polaires (HORA de CARVALHO, 1990).

La tension superficielle critique  $\gamma_c$  du bois, selon WELLONS (1983), varie de 20 à 70 mJ/m<sup>2</sup>, dépendant des traitements antérieurs de la surface. Pour un bois sec,  $\gamma_c$  est de 20 à 40 mJ/m<sup>2</sup>. Si la teneur en eau atteint 30%, elle peut augmenter jusqu'à 70 mJ/m<sup>2</sup>.

Pour qu'un liquide mouille le substrat, sa tension superficielle doit être inférieure à  $\gamma_c$ . Il est donc important d'optimiser la tension superficielle de l'adhésif.

Certains adhésifs peuvent augmenter l'énergie libre de la surface du bois en gonflant sa structure, et en laissant apparaître des groupes hydroxyles. C'est le cas de la plupart des résines phénoliques (WELLONS, 1983).

Le vieillissement de la surface du bois s'est révélé réduire radicalement sa mouillabilité et a fortiori, la qualité et la résistance du joint de colle. De tels effets surviennent rapidement dans les premières heures de l'exposition et continuent à s'amplifier avec le temps, mais à vitesse décroissante.

## IV. EVALUATION DES ADHESIFS

Pour s'assurer que le processus de collage se poursuit correctement et que le produit collé résiste bien aux spécifications requises, il est nécessaire de connaître les propriétés de l'adhésif.

La caractérisation d'un adhésif thermodurcissable doit être effectuée en trois temps:

- avant polymérisation, pour les caractéristiques d'utilisation
- pendant la polymérisation
- après polymérisation pour s'assurer que le collage est conforme au cahier des charges.

LAMBERT (1986) a dressé une liste de caractéristiques des adhésifs thermodurcissables pouvant être utilisés en collage. Cette liste, non exhaustive comporte déjà 83 rubriques.

Dans cette étude, nous nous limiterons à un certain nombre de mesures des caractéristiques les plus utilisées.

### IV.1. Généralités

#### IV.1.1. Viscoélasticité des polymères

Les polymères sont en général décrits comme étant des matériaux viscoélastiques, c'est-à-dire des composés dont le comportement est intermédiaire entre celui d'un solide élastique et celui d'un liquide visqueux.

Pour un polymère thermoplastique, l'importance relative de ces comportements dépend du type de contrainte appliquée, de la température et du temps d'application de la contrainte. Pour un polymère thermodurcissable, il faut prendre également en compte les traitements antérieurs qu'il a subi, car des réactions chimiques peuvent avoir lieu au cours de la mesure, ce qui provoque des changements irréversibles (PASCAULT, 1989).

Un polymère peut se trouver dans les états suivants: vitreux, de transition vitreuse, caoutchoutique ou visqueux.

Dans la zone vitreuse, le comportement des polymères est principalement élastique et comparable à celui d'un métal, c'est-à-dire que l'élasticité est de nature essentiellement enthalpique.

Dans la zone caoutchoutique, le comportement est également principalement élastique mais de nature entropique (FROELICH).

La transition vitreuse est le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, où la viscoélasticité l'emporte.

La zone d'écoulement est gérée principalement par des phénomènes visqueux, les effets élastiques étant peu marqués.

Cependant, il faut noter que cette classification est très imparfaite. De façon générale, on peut dire que le comportement des polymères est toujours viscoélastique. L'importance relative de l'effet élastique et visqueux, ainsi que la mesure nécessaire à leur caractérisation dépendent de l'état où se trouvent les polymères.

#### **IV.1.2. Diagramme de phases des polymères thermodurcissables**

Les polymères thermodurcissables sont des systèmes non-réversibles quand ils sont soumis à un traitement thermique. Leurs comportements sont d'autant plus compliqués que des changements de phase ont lieu lors de la polymérisation.

Pour la compréhension du comportement d'un système thermodurcissable et pour l'analyse des modifications de l'état du matériau au cours d'un durcissement, on peut utiliser les diagrammes de phases. Ces diagrammes peuvent être de type "TTT" (Temps - Température - Transformation), "CTT" (Conversion - Température - Transformation) ou "CHT" (Continuous - Heating - Transformation) ( WANG et GILLHAM, 1991; PASCAULT, 1989; WISANRAKKIT et al., 1987; ARONHIME et GILLHAM, 1986)

Il faut noter que les passages d'une zone à une autre pour un polymère, telles que la gélification et la vitrification ne sont pas des transitions de phase au sens thermodynamique du terme. On utilise ici le terme phase dans son sens général.

### IV.1.2.1. Cas d'une réaction isotherme

Le diagramme TTT, visualisé sur la figure 10, décrit en fonction du temps de recuit, les états du matériau et le passage d'un état à l'autre durant un durcissement isotherme.

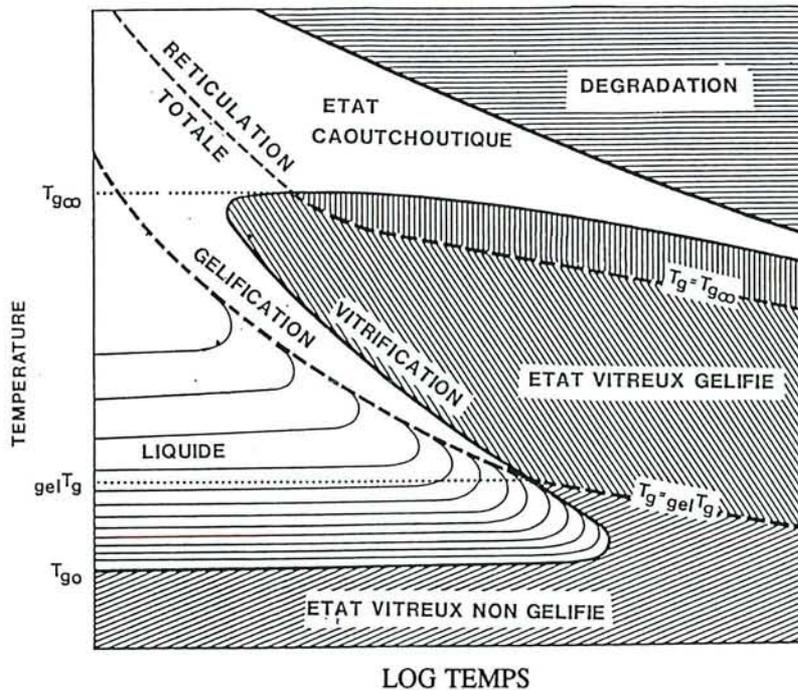


Figure 10. Diagramme T.T.T. (Temps - Température - Transformation) d'une résine thermodurcissable

La possibilité d'obtenir un diagramme pour une résine thermodurcissable doit permettre de choisir les paramètres temps - température de recuit de telle sorte que la gélification et la vitrification soient contrôlées pour donner au matériau, après réaction, des propriétés choisies par avance.

Au cours d'un recuit de la résine, le diagramme TTT montre que le matériau peut passer par quatre états principaux : état liquide, état caoutchoutique, état vitreux non gélifié et état vitreux gélifié.

Pour un système donné, trois températures critiques délimitent les différentes zones du diagramme TTT :

$T_{g0}$  : température de transition vitreuse de la résine au moment du mélange des réactifs.

$gelT_g$  : température de recuit pour laquelle la gélification et la vitrification apparaissent simultanément.

$T_{g\infty}$  : température de transition vitreuse de la résine totalement réticulée. A cette température, la vitrification n'aura pas lieu quelle que soit la durée du traitement.

On peut analyser la structure macromoléculaire correspondant aux différents domaines délimités par ces trois températures :

- A des températures inférieures à  $T_{g0}$ , les réactifs sont figés dans un état vitreux non gélifié. Le manque de mobilité interdit la réaction de polymérisation. Le milieu est donc composé d'un mélange de molécules de faible masse molaire qui n'interagissent pas.

- Pour des températures comprises entre  $T_{g0}$  et  $_{gel}T_g$ , la résine, d'abord à l'état liquide, se vitrifie avant de se gélifier. Si la température de recuit est proche de  $T_{g0}$ , le phénomène de gélification n'aura pas lieu quelle que soit la durée du traitement. Le système sera composé de chaînes linéaires ou ramifiées de bas poids molaire.

L'augmentation de la température de recuit favorise la mobilité des molécules et la réactivité du système.

L'accroissement de la masse molaire va provoquer le passage à l'état vitreux du liquide polymère visqueux. A ces températures de recuit (entre  $T_{g0}$  et  $_{gel}T_g$ ) au moment de la vitrification, le taux de réticulation qui permet la gélification n'est pas atteint. Dans ce domaine de température, le temps de vitrification passe par un maximum dû à deux effets antagonistes de la température sur la viscosité du milieu et sur la vitesse de réaction.

- A  $_{gel}T_g$ , on atteint un taux de réticulation suffisant pour obtenir en même temps, d'une part la gélification et d'autre part la vitrification. L'augmentation de la masse molaire rend la température de transition vitreuse égale à la température de recuit.

- Pour des températures comprises entre  $_{gel}T_g$  et  $T_{g\infty}$ , la gélification précède la vitrification. Dans cette zone de température, le système est sans doute très hétérogène et les processus réactionnels deviennent très complexes (LINA et FESQUET, 1985). Le temps de vitrification passe par un minimum qui traduit la compétition entre la cinétique de la réaction et la concentration décroissante de réactifs lorsque l'on approche de  $T_{g\infty}$ .

- Pour des températures supérieures à  $T_{g\infty}$ , température minimale nécessaire pour atteindre un durcissement complet, la vitrification ne se produit pas. Par contre, le système peut se dégrader lorsqu'il atteindra la température de décomposition qui peut être supérieure, égale ou inférieure à  $T_{g\infty}$ .

Ces considérations montrent que la mesure de la température de transition vitreuse peut être utilisée comme indicateur du degré d'avancement de la conversion d'un polymère thermodurcissable.

Le degré de conversion au point de gel peut être déterminé par la fonctionnalité des molécules (polycondensation) ou les vitesses des différentes étapes de la réaction (polymérisation en chaîne).  $x_{gel}$  est constant dans le cas d'une polycondensation si le mécanisme réactionnel est le même, quelle que soit la température (PASCAULT, 1989).

La vitrification est la transformation d'un état liquide ou caoutchoutique en un état vitreux, du fait de l'augmentation de la masse molaire avant gélification, ou de l'augmentation de la densité de réticulation après gélification. Le degré de conversion  $x_g$  n'est pas constant et dépend de la température de réaction.

Donc, si on suppose que la cinétique de réaction peut être décrite par un seul mécanisme quelque soit la température:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x)$$

on peut écrire les deux équations suivantes:

- temps nécessaire pour la gélification:

$$t_{gel} = A^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \int_0^{x_{gel}} \frac{dx}{f(x)}$$

- temps nécessaire pour la vitrification:

$$t_g = A^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \int_0^{x_g(T)} \frac{dx}{f(x)}$$

Ce diagramme TTT a été construit et n'est utilisable que sur des trajectoires horizontales, correspondant à des réactions isothermes. En aucun cas, on n'a le droit de s'y déplacer par exemple verticalement, car pour un même temps, différentes températures correspondent à des avancements différents.

Le diagramme TTT est très utile pour décrire les phénomènes lors de la réaction isotherme. On peut toutefois préférer éliminer la variable temps et tracer le diagramme de conversion  $x$  en fonction de la température : diagramme CTT (Figure 11).

Selon le diagramme TTT ou CTT, le matériau final sera un polymère vitreux non réticulé, un gel vitreux, un élastomère ou des produits de décomposition, en fonction des conditions de réaction.

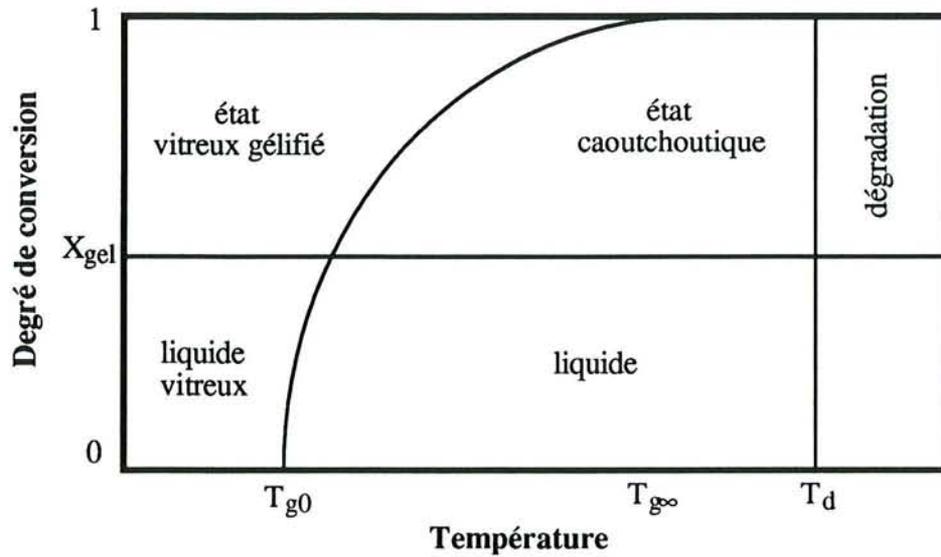


Figure 11. Diagramme C.T.T. (Conversion - Température - Transformation) d'une résine thermodurcissable

Dans la pratique, les matières thermodurcissables finales doivent être des composés macromoléculaires correctement réticulés. La forme et la rigidité acquises par la matière pendant sa mise en oeuvre ne doivent plus être modifiées.

#### IV.1.2.2. Réaction avec vitesse constante de montée en température

Ce type de réaction est typique de mesures de laboratoire ou de précuissons industrielles avant de se placer sur un palier isotherme. Le diagramme CTT est présenté dans la figure 12.

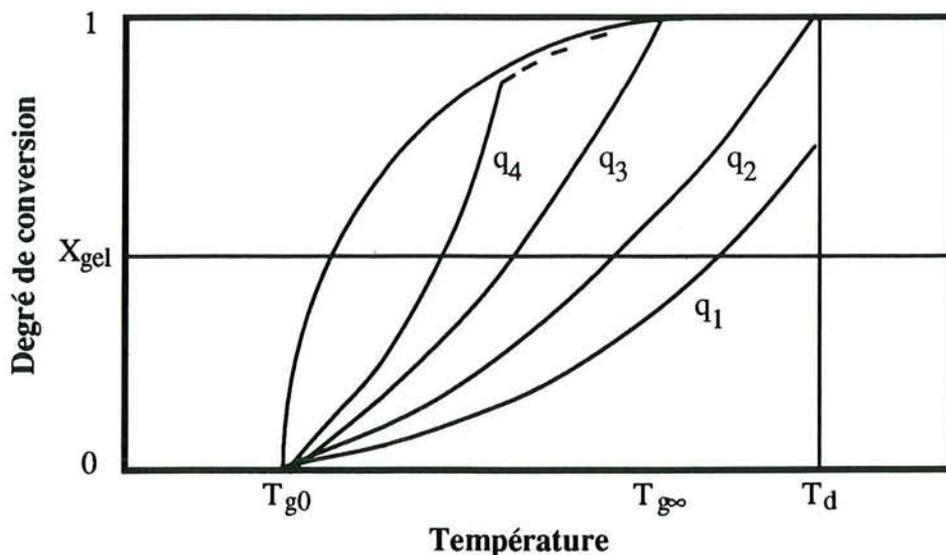


Figure 12. Diagramme C.T.T: trajectoires possibles d'une réaction avec une montée de température d'une résine thermodurcissable

Si on prend  $q = dT/dt$  comme vitesse de montée en température ( $q_1 > q_2 > q_3 > q_4$ ), on peut faire les commentaires suivants:

- pour  $q_2 < q < q_3$  la réaction a lieu jusqu'à 100% dans l'état liquide puis dans l'état de gel.

- pour  $q > q_2$ , la réaction de polymérisation entre en compétition avec les réactions de décomposition. Ainsi  $q_2$  représente la vitesse maximum de montée en température à laquelle le matériau peut être cuit sans dommage.

- pour  $q < q_3$ , par exemple  $q = q_4$ , la vitrification est atteinte avant la fin de la réticulation et la vitesse de la réaction chute brutalement. A une vitesse  $q$  suffisamment basse, la vitrification peut coïncider avec la gélification.

### **IV.1.3. Propriété d'écoulement - Viscosité**

La détermination expérimentale de la viscosité constitue très certainement la technique la plus répandue actuellement en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères liquides. C'est, d'ailleurs, la méthode la plus ancienne permettant d'évaluer les masses molaires moyennes.

La définition de la viscosité et le comportement rhéologique des matériaux sont présentés dans l'annexe 1.

Pour un polymère liquide thermoplastique, la viscosité dépend essentiellement de sa structure moléculaire, de la concentration de polymère et de la température. Ceci est le même pour un polymère liquide thermodurcissable, si la température est suffisamment basse pour que les réactions chimiques soient négligeables. Par contre, si la température est assez élevée, les réactions chimiques se développent rapidement et ont une influence importante sur la viscosité.

#### **IV.1.3.1. Effets de la concentration et de la structure moléculaire**

##### **- Solution macromoléculaire diluée**

Pour une solution macromoléculaire diluée ( $\leq 1g/100ml$ ), il existe une relation empirique, dite loi de MARK-HOUWINK, qui montre que la viscosité intrinsèque est

directement proportionnelle à la masse molaire moyenne  $M$  en poids ou en nombre d'un polymère supposé isomoléculaire:

$$[\eta] = K (M)^a$$

dans laquelle les deux paramètres "K" et "a" sont des constantes pour un couple polymère - solvant donné, à une température donnée (QUIVORON, 1972).

Lorsque la détermination de la masse molaire est faite à partir d'un échantillon polymoléculaire, cette méthode fournit une masse molaire moyenne, spécifique de la viscosimétrie, dite masse molaire moyenne viscosimétrique.

La détermination expérimentale de la viscosité intrinsèque d'une solution macromoléculaire s'effectue généralement en mesurant la variation de la viscosité spécifique réduite ( $\eta_{sp}/C$ ) en fonction de la concentration "C" du soluté et en extrapolant à concentration nulle. Les courbes représentatives ont une forme linéaire lorsque les concentrations sont inférieures ou égales à 1g/100 ml. Parmi les équations qui vérifient de telles variations, la plus connue et la plus couramment utilisée est celle de HUGGINS:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 C \quad \text{ou} \quad \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + [\eta] C + k' [\eta]^2 C^2$$

dans lesquelles,  $\eta$  est la viscosité de la solution;  $\eta_s$  la viscosité du solvant; et  $k'$  le coefficient de proportionnalité, appelé constante de HUGGINS (QUIVORON, 1972).

#### - Polymère liquide sans solvant

Pour un polymère sans solvant, la masse molaire moyenne en poids  $M_p$  et la distribution des masses moléculaires sont deux facteurs déterminants en ce qui concerne la viscosité des polymères. La viscosité limite (à bas cisaillement)  $\eta$  des polymères linéaires varie proportionnellement à  $M_p$ , ou bien à  $M_p^{3,4}$  selon que  $M_p$  est plus petit ou plus grand qu'une certaine masse critique  $M_c$  (WEILL).

$$\eta = K M_p \quad M_p < M_c$$

$$\eta = K M_p^{3,4} \quad M_p > M_c$$

La masse critique  $M_c$  varie d'un polymère à l'autre. On estime généralement que la chaîne principale de la molécule de masse critique comporte cinq à six cents atomes de carbone. Elle correspond à une valeur de la masse molaire moyenne en poids au-delà de laquelle les enchevêtrements moléculaires commencent à dominer dans les phénomènes de résistance à l'écoulement. D'un point de vue rhéologique, c'est une constante du

matériau signifiant la limite inférieure du domaine de masse à l'intérieur duquel un écoulement non-newtonien peut exister (WEILL).

L'introduction de branches latérales sur une chaîne macromoléculaire induit une dépendance accrue de la viscosité vis-à-vis de la masse molaire. A masse molaire égale, la viscosité d'un polymère branché est plus faible que celle d'un polymère linéaire (WEILL).

#### - Solution macromoléculaire concentrée

Comme le polymère sans solvant, la viscosité d'une solution macromoléculaire concentrée\* varie différemment selon que la masse molaire moyenne en poids  $M_p$  est supérieure ou inférieure à une certaine masse critique  $M_c$ . Cette valeur  $M_c$  décroît quand la concentration augmente.

Le même phénomène se manifeste, si on trace la courbe  $\log \eta$  en fonction de  $\log c$  à une  $M_p$  constante, la pente de la courbe change à une certaine concentration critique  $C_c$ .

Ces deux conditions critiques obéissent à une formule générale:

$$C_c^p M_c = \text{constante} \quad (p \approx 1,5)$$

La relation entre la viscosité et la masse molaire moyenne en poids  $M_p$  et la concentration  $C$  peut être exprimée (VAN KREVELEN, 1976) par l'équation:

$$\eta = K C^{5,4} M_p^{3,4}$$

où  $K$  est une constante dépendant de la nature du système.

#### IV.1.3.2. Effets de la température et des réactions chimiques

Pour les liquides newtoniens (en absence de réaction chimique), la viscosité diminue en fonction de la température. Il est bien établi que la viscosité  $\eta$  et la température  $T$  peuvent être reliées par une équation exponentielle (WEILL):

$$\eta = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right)$$

où  $E$  est l'énergie d'activation de l'écoulement et  $A$  une constante.

---

\*En règle générale, une solution macromoléculaire est appelée concentrée si la concentration de polymère (en masse) est supérieure à 5% (VAN KREVELEN, 1976)

Pour les polymères thermodurcissables, la viscosité dépend non seulement de la température mais aussi de l'avancement de la réaction chimique. En étudiant le durcissement des résines époxy, BLOECHLE (1978) a proposé une équation pour décrire la dépendance de la viscosité par rapport au temps  $t$  et à la température  $T$  de réaction des polymères époxy (en isotherme):

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left[\left(\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}\right) + t K_{\infty} \exp\left(\frac{-\Delta E_k}{RT}\right)\right]$$

- où  $\eta$ : viscosité à l'instant "t" durant la polymérisation  
 $\Delta E_{\eta}$ : énergie d'activation de l'écoulement visqueux  
 $\Delta E_k$ : énergie d'activation du durcissement  
 $\eta_{\infty}$ ,  $K_{\infty}$ : constantes du polymère considéré

#### IV.1.4. Comportement mécanique des polymères thermodurcissables

Connaissant leur diagramme de phases, on peut décrire le comportement mécanique des polymères thermodurcissables et vice versa.

En suivant, à température constante ou en programmation, l'évolution d'une propriété mécanique, par exemple le module d'YOUNG ou la raideur  $K$ , dans le cas de la figure 13, lors du durcissement d'une résine initialement liquide, on peut distinguer plusieurs étapes. Celles-ci correspondent à des modifications de la structure moléculaire du matériau polymère (LINA et FESQUET, 1985).

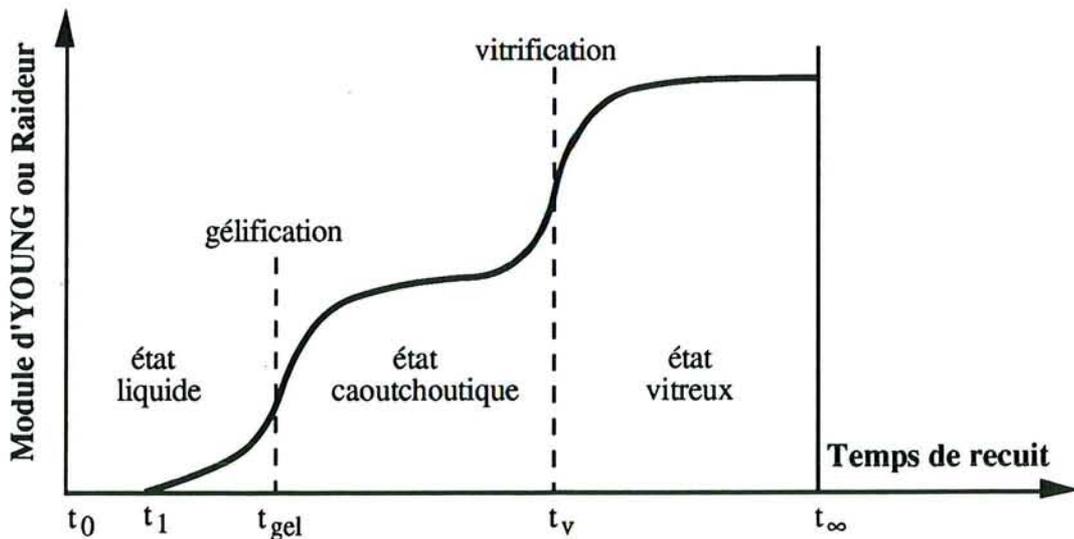


Figure 13. Evolution des propriétés viscoélastiques lors du durcissement d'une résine thermodurcissable initialement liquide

Pour une résine initialement liquide, suivant l'avancement de sa polymérisation en isotherme ou avec une montée en température, l'effet élastique devient de plus en plus marquant.

La réaction chimique de polycondensation débute par la croissance linéaire des chaînes macromoléculaires. Il se produit ensuite des ramifications qui entraînent une diminution de la flexibilité et de la mobilité des chaînes. L'étape suivante conduit à la formation d'un gel dans lequel coexistent un enchevêtrement tridimensionnel infini et de nombreuses chaînes libres. Dans cet état, le matériau présente des propriétés d'élastomère caractérisées par une grande capacité de déformation élastique.

Pour des temps plus longs, le degré de réticulation augmente jusqu'à ce que la réaction chimique n'évolue plus. Le matériau devient dur et cassant. Son analyse structurale révèle un état vitreux caractérisé par une absence d'ordre à grande distance.

Lors de la formation du réseau, deux transformations structurales peuvent se produire: la gélification et la vitrification caractérisées, sur une courbe isotherme (Figure 11), par le temps de gélification  $t_{gel}$  et le temps de vitrification  $t_v$ . Ces deux paramètres sont très importants pour l'optimisation du processus de cuisson des résines thermodurcissables. En effet, la gélification est soudaine et irréversible et constitue une étape critique. Au-delà de ce point, le polymère ne s'écoule plus et n'est plus transformable. Le temps de gel varie exponentiellement avec la température de cuisson isotherme (ARONHIME et GILLHAM, 1986; CHAN et al., 1984). Macroscopiquement, la gélification s'accompagne d'une croissance importante de la viscosité et de façon concomitante d'une décroissance des processus diffusionnels dans la phase condensée.

Au point de gel, on a simultanément en présence du réseau tridimensionnel, de nombreuses chaînes libres susceptibles de former des enchevêtrements et des chaînes pendantes liées à un noeud de réticulation mais dont l'extrémité est libre.

Au-delà du point de gel, la réaction conduit à la densification du réseau par augmentation du degré de réticulation et à la croissance de la masse molaire. Ces deux facteurs sont responsables du ralentissement des processus diffusionnels dans cette solution gelée.

La vitrification, qui correspond au passage de l'état liquide ou caoutchoutique à l'état vitreux, est une des conséquences de cette densification et de la croissance de la masse molaire du réseau. A l'état de gel, les segments entre les points de réticulation sont suffisamment flexibles pour conférer au matériau des propriétés semblables à celles des élastomères. Par contre, avec la poursuite de la réaction chimique, ces segments vont

devenir immobiles. La structure, en diminuant ses degrés de liberté, va présenter un comportement vitreux.

La vitrification commence lorsque la température de transition vitreuse des chaînes en croissance ou du réseau coïncide avec la température de réaction. Du fait de l'importante réduction de mobilité des espèces réactives en présence, la vitrification peut ralentir et même empêcher la transformation complète du système (ARONHIME, 1984). Ainsi, l'arrêt de réaction n'indique pas nécessairement que la réaction est complète. Un traitement ultérieur à une température de recuit donnée peut conduire à un degré d'avancement de la réaction de polycondensation plus important.

La figure 13 présente l'évolution de la viscoélasticité d'une résine initialement liquide. Si la résine est déjà réticulée à un degré de conversion donnée lors de la mesure, elle peut présenter également une zone de transition vitreuse, comme dans le cas d'un polymère thermoplastique, ou se décomposer si la température est suffisamment élevée. Mais une résine thermodurcissable réticulée, même partiellement, ne peut plus retrouver son état liquide.

## IV.2. Mesure de la viscosité

Pendant la synthèse d'une résine thermodurcissable, la viscosité est une fonction de l'accroissement des molécules, par conséquent son augmentation est un indice de l'avancement de la polymérisation. La mesure de la viscosité constitue donc un moyen pour contrôler les réactions.

Lors de l'utilisation, la viscosité est liée directement ou indirectement aux mouvements de l'adhésif pour la formation d'un lien adhésif. L'écoulement latéral et le transfert à la surface opposée sont déterminés, d'une part par les propriétés de surface du substrat, la température et la pression imposée, d'autre part par la fluidité de l'adhésif. La pénétration de l'adhésif est contrôlée par la taille de ses molécules et sa tension superficielle, dont la viscosité est un indice (SULLIVAN et HARRISON, 1965).

En plus, la viscosité a une influence importante sur la géométrie du joint de colle, surtout sur son épaisseur. Pour des adhésifs ayant la même matière sèche, une viscosité très faible conduira à un joint défectueux à cause d'un débordement de l'adhésif et de sa pénétration excessive. Par contre, une viscosité très élevée mènera à une faible interface et à un joint trop épais pouvant contenir plus de défauts.

Malgré l'importance de la viscosité, la bibliographie relative à celle-ci et aux comportements rhéologiques des adhésifs à bois est assez limitée. Les informations intéressantes sont fragmentaires et dispersées.

#### **IV.2.1. Techniques de mesure**

La mesure de la viscosité dans l'industrie du bois est le plus souvent une évaluation conventionnelle. Les instruments les plus utilisés sont les coupes, le viscosimètre BROOKFIELD et le viscosimètre à chute de bille d'HÖPPLER.

Les coupes (AFNOR, DIN, FORD) sont des appareils dérivés des viscosimètres capillaires à écoulement par gravité. Elles sont constituées d'un récipient métallique ou en matière synthétique, muni d'un orifice inférieur calibré par lequel s'écoule le liquide. La loi de POISEUILLE ne s'applique pas à ces appareils. Ces instruments sont les plus anciens de tous les viscosimètres. Ils restent répandus en raison de leur simplicité, leur robustesse et leur faible coût, surtout pour le contrôle de routine de la viscosité en atelier.

Le viscosimètre BROOKFIELD est un appareil de mesure régi par de nombreuses normes (ASTM D 1084-63, NF T 76-102 et BS 5350...). C'est un appareil traditionnel des industries des peintures, des encres et des adhésifs. La viscosité des liquides non newtoniens dépend du gradient de vitesse utilisée. Or la géométrie de ces appareils ne permet pas de connaître ce gradient. La viscosité est par conséquent une mesure relative dont la valeur doit toujours être accompagnée du type de l'appareil utilisé, de sa géométrie, ainsi que de la vitesse de rotation.

Souvent inapte à caractériser les propriétés rhéologiques réelles de produits non newtoniens, et par conséquent à évaluer leur structure, leur qualité ou leurs défauts, le viscosimètre BROOKFIELD est un appareil simple, rapide et précis pour les produits newtoniens. Pour les produits à rhéologie plus complexe, la mesure de cette viscosité reste nécessaire et même indispensable pour disposer de bonnes informations concernant ces produits. Le caractère relatif de cette mesure s'oppose à une extrapolation à partir d'autres mesures viscosimétriques ou rhéométriques, même infiniment plus précises et plus complètes (BOUTON, 1990).

Les viscosimètres à chute de bille d'HÖPPLER utilisent la mesure de la vitesse limite de chute d'une sphère dans un liquide, suffisamment visqueux pour que cette vitesse soit faible et appartienne au domaine d'application de la loi de STOKES. Cette méthode, assez peu précise, peut cependant être améliorée en effectuant des mesures relatives et par l'utilisation de calculs correctifs (GOUARRAZE et GROSSOORD, 1983).

Le plastomètre à plaques parallèles (PPP) permet de mesurer la viscosité d'un matériau très visqueux. Son principe consiste à compresser entre deux plateaux la matériau à évaluer, ce qui exige que ce matériau ait une viscosité assez élevée ( $10^{-10^8}$  Pa.s) (PRIME, 1981). La viscosité des résines en poudre, lesquelles deviennent fondues lors de leur utilisation, peut être évaluée qualitativement et parfois quantitativement par le PPP.

## IV.2.2. Mesure de la viscosité avant encollage

### IV.2.1.1. Précondensats

#### - Résines liquides

INOUE et al. (1956) ont trouvé que pour une résine UF avec un rapport F/U = 2, diluée dans l'eau-EtOH, la viscosité intrinsèque et la masse molaire moyenne satisfaisait à une relation  $[\eta] = 0,74 \times 10^{-3} M^{1,05}$ . En comparant les précondensats de stade B avec ceux à masse molaire plus faible, ils ont conclu que les premiers étaient composés de molécules en bâtonnet au lieu de molécules sphériques. Ces mêmes auteurs ont étudié également la relation entre la viscosité apparente et la concentration de la résine dans la solution. Ils ont affirmé que l'équation  $\log \eta = kC$  (k est une constante et C la concentration en g/100 ml de solvant) était valable jusqu'à une concentration de 60% dans l'eau-EtOH.

Selon le résultat d'INOUE, pour des résines UF contenant 70% de matière sèche et ayant une viscosité de 370 à 50000 mPa.s, la masse molaire moyenne varie entre 323 et 578. La résine dont la masse molaire moyenne est de 400 avait une meilleure performance, cette masse molaire correspond, selon la théorie de la formation de résine UF, à quatre ou cinq unités de monomère.

RICE (1965) a appliqué la méthode d'INOUE pour calculer la masse molaire moyenne de plusieurs résines UF et a obtenu des résultats similaires.

Une étude d'AFANAS'EV (1975) et al. sur les propriétés visqueuses des résines PF montre qu'à 100°C, un résol (*copolymère aniline-formaldéhyde-phénol*) et une novolaque (*copolymère formaldéhyde - phénol*) se manifestent comme un liquide newtonien dans une large gamme de contrainte de cisaillement. La variation de la viscosité des oligomères en fonction de la température obéit à une loi exponentielle.

En utilisant une équation modifiée à partir de celle de MARK-HOUWINK, RIEDL et ses collaborateurs (1990) ont discuté l'influence du type de solvant sur la détermination de la dimension des molécules de plusieurs résols de stade A.

Dans une étude récemment réalisée par KIM et al. (97), les auteurs ont mesuré la viscosité intrinsèque d'un résol avec un viscosimètre UBBELOHDE et sa masse molaire moyenne par diffusion de la lumière. En utilisant l'équation de MARK-HOUWINK ( $[\eta] = K (M)^a$ ), ils ont remarqué que le paramètre "a", pour le résol dilué dans du tétrahydrofurane et de l'éthylacétate, était très inférieur à 0,5, qui est la valeur minimale pour la plupart des polymères linéaires dissous dans un solvant adéquat. KIM et al. déduisent de ces observations que cette résine a une structure compacte due aux branchements des molécules.

HIGUCHI et al. (1990) ont montré que la viscosité de deux résines PF augmente exponentiellement avec le temps de polycondensation, cette augmentation peut être corrélée avec la taille moyenne des molécules.

SO et al. (1990) ont mesuré la viscosité de trois résols synthétisés en présence de NaOH, de Ba(OH)<sub>2</sub> ou de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Toutes ces résines se comportent comme des liquides newtoniens dans une gamme de vitesse de cisaillement comprise entre 0,4 et 16 s<sup>-1</sup>. La viscosité augmente avec le rapport F/P et le temps de condensation. Les catalyseurs influencent également la viscosité des résines, sa valeur diminue dans cet ordre NaOH < Ba(OH)<sub>2</sub> < Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

HOVAKEEMIAN et al.(1989) ont étudié l'influence des conditions de préparation sur la viscosité des résines MUF sulfonées (sulfonated MUF). Ils constatent que la viscosité des résines finales (diluées à concentration de 20%) augmente avec le rapport F/(M+U) ainsi qu'avec la proportion de mélamine dans le mélange. Ce phénomène est attribué à la condensation rapide des réactifs dans le système qui contient un plus grand nombre de groupes N-méthylols dont la présence favorise l'avancement de la condensation et le branchement des molécules.

### **- Résines en poudre**

MARSHALL (1953, 1955) a utilisé un plastomètre à plaques parallèles pour caractériser l'évolution de la viscosité des résines en poudre, UF, PF, époxy etc. Il montre que ces résines peuvent être considérées comme des liquides newtoniens dans la plus part des conditions expérimentales. L'écart d'un tel comportement devient important quand la viscosité augmente cent fois plus que sa valeur initiale, ce qui est dû à l'accroissement de la masse molaire et du degré élevé de la réticulation.

La TMA peut être utilisée comme un micro - plastomètre à plaques parallèles. Cette application est exploitée dans beaucoup de domaines, tels que les résines

thermoplastiques (MACHO et al., 1987), les résines en poudre thermodurcissables (PRICE, 1978; BLAINE), les composites résine - fibre (BARTLETT, 1978; BLOECHEL, 1978; CESSNA et JABLONER, 1974; GORDON, 1969; GOTO, 1976; TONG, 1985; PRIME, 1985)

Avec la TMA, ELLIS et STEINER (1991, 1992) ont examiné la fluidité des résines PF en poudre en fonction de la température, par mesure de la variation de la hauteur d'un échantillon confiné dans un coupelle en aluminium. Les auteurs ont trouvé que plus la masse molaire moyenne est faible, plus la fluidité de la résine est importante et plus basse est la température correspondant au début de l'écoulement. Pour des résines ayant la même distribution en masse molaire, celles dont les molécules possèdent le moins de groupements méthylol manifestent une fluidité plus importante.

#### **IV.2.2.1. Influence des charges**

Dans l'industrie du bois, pour s'adapter à des conditions particulières, il convient d'ajouter divers adjuvants à la résine de base commercialisée, soit des charges, des durcisseurs ou des tampons. Ces substances présentent des propriétés variées et se comportent différemment dans le mélange collant.

Les principales charges utilisées sont :

- les farines de seigle et de blé,
- l'amidon pur,
- l'argile colloïdale,
- les farines de coques de plantes et de noix de coco.

Les comportements des charges sont d'autant plus importants pendant le collage à haute température, que la viscosité des résines baisse très nettement. Ceci est particulièrement accentué dans la première phase du collage à chaud, lorsqu'il n'y a pas encore de réticulation de l'adhésif. Dans certains cas, la viscosité de l'adhésif peut être excessivement basse et il risque de pénétrer de façon trop importante dans le bois ou de déborder du joint sous l'effet d'une pression. Ceci favorise la formation de taches de colle sur la surface soumise au collage ainsi que l'apparition d'une discontinuité dans le joint.

Les charges à base de féculs présentent certaines propriétés intéressantes qui méritent d'être citées: aptitude à absorber l'eau, à gonfler et à former à haute température des gels qui empêchent une baisse excessive de la viscosité. On admet que ces propriétés

particulières sont dues à la structure cristalline des féculs. Les autres charges ne présentent pas cette avantageuse propriété.

PROSZYK et OLSZEWSKI (1987) ont étudié la viscosité et les propriétés rhéologiques des adhésifs UF (sans ajout de durcisseur) chargés de farine de seigle, de bois de hêtre, ou de substance minérale, à des taux respectifs de 5, 15 et 25%. Les mesures ont été effectuées aux températures de 20 et 75°C, ainsi que dans le cycle suivant: 20→75→20°C, afin d'évaluer les effets durables du gonflement des charges.

Ils constatent que la viscosité des adhésifs dépend du type et du taux de charge. Les adhésifs chargés de substance minérale ont la plus faible vitesse d'augmentation de viscosité, tandis que dans le cas de la farine de seigle, la viscosité des adhésifs augmente rapidement avec le taux de charge. Pour les adhésifs soumis au traitement chauffage - refroidissement 20→75→20°C, la viscosité ne retrouve pas sa valeur initiale, ceci est dû aux changements irréversibles d'équilibre de structure qui se produisent dans le milieu alcalin des adhésifs.

La mesure rhéologique a démontré que ces adhésifs sont des corps non-newtoniens, de types fluidifiants ou plastiques. Ceci dépend du type et du taux des charges et de la température.

Une autre étude de l'influence de charges sur la variation de la viscosité des résines UF a été effectuée par SULLIVAN et HARRISON (1965)

#### **IV.2.2.2. Influence des durcisseurs et des tampons**

Une fois que les résines aminoplastes sont mélangées avec un durcisseur (le plus souvent des sels d'ammonium), sa viscosité va augmenter progressivement même à température ambiante, bien que l'activité de la plupart des durcisseurs n'interviennent qu'à des températures beaucoup plus élevées.

SULLIVAN et HARRISON (1965) ont mesuré, avec un viscosimètre à chute de bille, la vitesse d'augmentation de la viscosité des adhésifs UF en fonction du temps et à différentes températures. La formulation des adhésifs se distingue par addition de différents durcisseurs, de charges et de matière inerte (NaCl).

Sur les courbes viscosité - temps, pour tous les adhésifs, SULLIVAN et HARRISON distinguent deux stades correspondant à différentes vitesses d'augmentation de la viscosité. Dans le premier stade, la viscosité augmente progressivement. Le poids molaire de l'adhésif s'accroît par la condensation, ceci s'accompagne d'une baisse

progressive du pH. Le deuxième stade commence lorsqu'une valeur critique du pH est atteinte, l'augmentation de la viscosité s'accélère alors. Ceci résulte de la réticulation par la formation de ponts méthylène aboutissant à un réseau tridimensionnel.

L'addition de charges ou de durcisseur conduit à une augmentation de la viscosité initiale et à un temps plus court du premier stade. Il apparaît cependant, dans le deuxième stade, que la vitesse d'augmentation de la viscosité n'est pas liée au type de durcisseur, ni à la nature des charges. Elle semble par ailleurs indépendante de la température. La matière inerte (NaCl) n'a pas d'influence significative sur la variation de la viscosité.

La viscosité initiale est plus basse si la mesure est effectuée à une température élevée, mais le deuxième stade d'augmentation de la viscosité a lieu plus tôt.

A 49°C, SULLIVAN et HARRISON observent un épaulement sur les courbes viscosité - temps pour la résine seule et pour certains mélanges. Ils attribuent ce phénomène aux deux facteurs suivants:

- montée de la température due à la réaction exothermique de la polycondensation;
- tautomérisation des composés à base d'urée dépendant de la concentration d'ion  $H^+$  dans le système adhésif.

STEINER et CHOW (1975) ont trouvé que l'ajout de l'urée supplémentaire dans une résine UF contenant 5% de  $NH_4Cl$ , avait une influence très nette sur l'évolution de la viscosité du mélange. Sans l'ajout de l'urée, la viscosité augmente d'environ 600 mPa.s à une valeur infinie en 30 minutes. Avec 25% d'urée, la viscosité reste pratiquement inchangée même après quatre heures de stockage.

Dans la pratique, en ce qui concerne l'évolution de la viscosité des adhésifs, on effectue le plus souvent deux mesures: durée de vie en pot (pot life) et durée de stockage (storage life).

On définit couramment la durée de vie en pot d'un adhésif après mélange (résine plus durcisseur), comme étant le temps nécessaire pour que la viscosité initiale double. On peut définir de la même façon, la durée de vie de stockage d'une résine seule par le nombre de mois nécessaires pour que la viscosité initiale double (LAMBERT, 1986).

### IV.2.3. Mesure de la viscosité après encollage

Après encollage, en raison du mouillage et de la pénétration ainsi que de l'évaporation du solvant, l'adhésif perd de sa fluidité et devient très visqueux. L'évaluation quantitative de la viscosité devient difficile sinon impossible.

Une tentative de détermination de la viscosité dans le joint de colle a été effectuée par FREEMAN et WANGAARD (1960). Par un essai de charge glissante, ils ont pu mesurer la viscosité relative des adhésifs UF se trouvant entre deux plaques de bois à température ambiante. La croissance de la viscosité en fonction du temps d'assemblage est attribuée à l'augmentation de la fraction solide contenue dans le film adhésif. FREEMAN et WANGAARD en concluent que le contenu solide du joint, et par conséquent sa viscosité sont liés à la mouillabilité du bois considéré. Plus la mouillabilité est élevée, plus la viscosité augmente rapidement.

Lors d'un pressage à chaud, la montée en température a deux effets antagonistes sur l'évolution de la viscosité des adhésifs. D'une part, la température élevée diminue la friction interne entre les molécules. D'autre part, la réaction de polymérisation s'accélère à haute température et la masse molaire augmente avec l'avancement de cette réaction. L'évolution de la viscosité, dans ce cas, dépend non seulement de la température mais aussi du temps de réaction.

RICE (1983) a donné un schéma (Figure 14) de l'évolution de la viscosité d'un adhésif thermodurcissable dès sa réception jusqu'à son durcissement. Bien que ce diagramme ne soit qu'une appréciation intuitive, il nous permet d'avoir un aperçu global sur cette évolution.

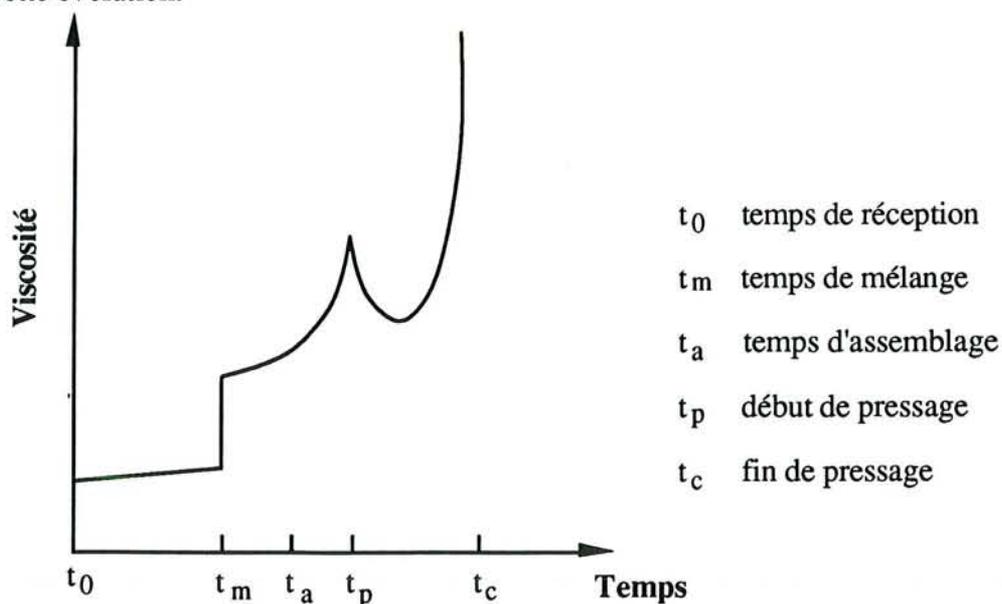


Figure 14. Evolution de la viscosité d'un adhésif thermodurcissab

FREEMAN et KREIBICH (1968) ont établi un dispositif pour mesurer la viscosité relative du joint de colle. Deux disques de panneau de fibres sont collés par une couche d'adhésif et placés entre deux plaques chauffantes. Le disque supérieur peut tourner dans le plan du joint par un mouvement de rotation. La force nécessaire pour effectuer ce mouvement est considérée comme étant la viscosité relative du joint de colle correspondant au temps de mesure choisi.

Le résultat montre que, suivant le temps de chauffage, la viscosité relative du joint tend vers une valeur plus faible que la valeur initiale avant d'augmenter de manière importante. Cette augmentation correspond au durcissement de l'adhésif.

En effet, cette mesure de la viscosité est une estimation du seuil d'écoulement et non de la viscosité proprement dite.

### **IV.3. Mesure de la viscoélasticité des adhésifs**

Suivant l'avancement de la réaction de polymérisation, l'adhésif thermodurcissable passe par deux changements critiques, la gélification et la vitrification. L'effet élastique devient de plus en plus important par rapport à l'effet visqueux.

Avec un appareil à vibration libre, PILLAR (1966) a mesuré la viscoélasticité d'une résine RF durcissant à température ambiante en présence de bois (*hard maple*). Les temps de gélification et de vitrification ont été obtenus.

En comparant le résultat de cette mesure avec l'évolution de la résistance au cisaillement des joints de colle formés dans les mêmes conditions, PILLAR a constaté que la résistance des joints n'augmente significativement que lorsque l'adhésif atteint son point de gel. Cette résistance continue à augmenter rapidement et atteint un maximum au point de vitrification. Après la vitrification, le module de rigidité de l'adhésif continue à augmenter, mais la résistance du joint diminue brusquement en raison du développement des contraintes internes. Suivant l'avancement du durcissement, la résistance du joint peut augmenter de nouveau et atteindre un second maximum. PILLAR a proposé deux mécanismes pour expliquer l'existence de ces deux maxima.

-avant vitrification, l'adhésif se trouve à un état caoutchoutique, donc il peut transmettre facilement la contrainte d'un substrat à l'autre, la cohésion ou le degré de réticulation du film adhésif étant le facteur primordial pour la résistance du joint;

-à la fin du durcissement, l'adhésif est bien réticulé, sa fragilité devient le facteur limitant. Pour obtenir un joint performant, un compromis doit être fait.

L'influence de l'humidité du bois sur la réticulation de l'adhésif RF est également démontrée par PILLAR. Le temps de vitrification augmente avec une humidité du bois comprise entre 6 et 16%. Mais une humidité plus faible peut aussi retarder la vitrification pour certains adhésifs en raison d'une absorption importante qui diminue la mobilité des molécules.

CHOW (1973) a mesuré la température de ramollissement  $T_i$  de six résines commerciales. Le résultat montre qu'après durcissement, les résines MF et PF ont une température  $T_i$  supérieure à 120°C, alors que les résines UF ont une  $T_i$  inférieure à 70°C. La  $T_i$  des résines MUF augmente avec la proportion de mélamine incorporée.

KREIBICH (1976) utilise la même méthode que celle de CHOW pour mesurer la température de transition vitreuse  $T_g$  d'une résine MUF (M/U=60/40). Il affirme que  $T_g$  augmente avec la température et le temps de durcissement, si ce dernier ne dépasse pas cinq heures. La résistance du joint de colle s'améliore avec une  $T_g$  élevée.

En utilisant la TBA (Torsional Braid Analysis) sur les adhésifs PF, MUF et PRF, STEINER et WARREN (1981) ont montré que l'évolution du module de stockage  $G'$  (effet élastique) est relativement simple tandis que celle du module dispersé  $G''$  (effet visqueux) est très compliquée.  $G'$  passe par trois étapes qui correspondent à trois états différents: visqueux, caoutchoutique et vitreux. Il reste presque constant dans le domaine de basse température. A une température donnée (au voisinage de 100°C en fonction des conditions expérimentales), il augmente rapidement et ensuite n'évolue pratiquement plus. A basse température,  $G''$  augmente et diminue irrégulièrement, ceci est dû à une influence de la combinaison de l'évaporation d'eau et de la montée en température. La première tend à diminuer l'effet visqueux et la dernière à l'augmenter.

Plus tard, les mêmes auteurs (STEINER et WARREN, 1987) ont utilisé la même technique pour caractériser le comportement rhéologique d'une résine UF pendant les premiers stades de durcissement. La mesure de la rigidité montre que le durcissement de la résine UF s'effectue d'une façon discontinue. Ceci est représenté sur la courbe par la présence d'une légère augmentation, d'une protubérance, puis d'une augmentation rapide de la rigidité en fonction de la température et du temps. STEINER et WARREN proposent trois hypothèses concernant ce phénomène:

- retrait de l'adhésif dû à la perte d'eau;
- changement de la structure du gel en un état plus fluide;

- et enfin, formation initiale d'un réseau hétérogène due à la précipitation des particules colloïdales.

HEISEL (1984) utilise un viscoélastomètre pour suivre la cinétique de durcissement d'une résine UF. L'évolution du module de raideur et du facteur d'amortissement  $\tan \delta$  révèle qu'à une température donnée, les résines initialement liquides se transforment en solides en passant par la gélification et la vitrification. Le temps nécessaire pour ces deux changements et le durcissement final diminue en fonction de la température. Le taux de durcisseur a une influence sur le temps de durcissement final, mais n'a pas de corrélation définie avec le temps de gélification et de vitrification.

Par mesure de l'évolution des propriétés physiques et mécaniques en DMA (Dynamic Mechanical Analysis), WAAGE (1989) et al. ont montré que les charges ont peu d'influence sur le mécanisme de la polycondensation des résines PF. Mais l'addition de ces substances conduit à un faible module de raideur final, ce qui signifie que les charges ont un effet plastifiant sur les résines PF.

#### IV.4. Evolution de la résistance mécanique du lien adhésif

Au fur et à mesure qu'un adhésif passe de l'état liquide à l'état solide, l'effet élastique devient de plus en plus important. Parallèlement, la résistance mécanique du lien adhésif se développe. Mais son augmentation n'est pas forcément linéaire avec l'avancement de la polycondensation (GEIMER et al. 1990), ni toujours avec l'évolution de la viscoélasticité du film d'adhésif en raison des interactions entre l'adhésif et le bois (PILLAR, 1966).

BOLTON et HUMPHREY (1977) ont décrit une méthode pour mesurer l'évolution de la résistance à la traction perpendiculaire  $R_T$  d'un joint de colle constitué d'un adhésif UF et de deux disques de bois (*pinnus sylvestris*). Les courbes  $R_T$  en fonction du temps ont une forme compliquée. Sur ces courbes, apparaissent trois zones distinctes. L'explication en a été donnée dans deux autres articles (HUMPHREY et BOLTON, 1979; 1985).

Dans la première zone, la  $R_T$  augmente d'une façon non linéaire même si la température du joint est déjà équilibrée. A un temps donné, on observe un plateau (la deuxième zone) dans lequel  $R_T$  varie irrégulièrement avec un écart peu important. Ce plateau existe toujours sauf si la température du joint est supérieure à 100°C. Dans la troisième zone (après le plateau),  $R_T$  s'accroît linéairement en fonction du temps (avant la fin de la réticulation totale).

L'allure des courbes  $R_T$  dépend fortement de la température de pressage et légèrement de l'humidité du joint adhésif. La diminution de l'humidité du substrat conduit à une baisse de  $R_T$  tandis que la diminution de la teneur en eau de l'adhésif a un effet positif.

En utilisant la même méthode, HUMPHREY et REN (1989) ont étudié l'évolution de la résistance  $R_T$  d'un joint adhésif PF en poudre. Les courbes obtenues montrent que  $R_T$  passe par quatre étapes distinctes:

- une courte période où  $R_T$  est nul, ce qui correspond probablement à la fusion et à l'écoulement de l'adhésif.

- une augmentation rapide et presque linéaire de  $R_T$ .

- un temps où la vitesse d'augmentation de  $R_T$  diminue nettement.

- un deuxième accroissement de  $R_T$  mais à vitesse atténuée.

Par la mesure de la résistance au cisaillement  $R_c$  des joints adhésifs (deux lamelles de bois de *Douglas-fir* liées par PF liquide), HUMPHREY et ZAVALA (1989) montrent que  $R_c$ , après équilibre de la température, augmente linéairement (dans le domaine de leur expérience) avec le temps à une température donnée. Plus la température est élevée, plus  $R_c$  augmente rapidement.

#### **IV.5. Evaluation enthalpique des adhésifs**

Dès les années 1960, l'analyse thermique différentielle (DTA) puis plus récemment la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont permis l'étude des phénomènes de polymérisation des adhésifs à bois .

Il s'agit de mesurer, en fonction de la température, la différence d'énergie absorbée par une substance et un matériau de référence lorsqu'ils sont soumis à un programme de température contrôlée. Des paramètres cinétiques peuvent être obtenus à partir des données expérimentales à l'aide de modèles théoriques, si le thermogramme est bien résolu.

En raison des différentes conditions expérimentales utilisées par les chercheurs, des résultats très divergents ont été obtenus.

### IV.5.1. Urée-Formaldéhyde

NAKAMURA et TAMURA (1962) ont étudié le comportement thermique des résines UF en utilisant la technique DTA. Sur les thermogrammes des résines UF seules, ils ont observé respectivement trois pics endothermiques à 120, 200 et 250°C. Avec  $\text{NH}_4\text{Cl}$  comme durcisseur, un pic exothermique apparaît au voisinage de 100°C. Les auteurs considèrent que ce pic est lié à la formation des ponts méthylène dans les résines.

CHABERT (1969) a analysé, par DTA et TG, la polycondensation des résines utilisées pour les fibres de textile. Les résines ayant différents rapports F/U ont été synthétisées à température ambiante. Les échantillons sont ramenés à un pH de 5,8 par addition de phosphate biammoniaqué comme durcisseur, puis ils sont lyophilisés. Il a mis en évidence deux phénomènes endothermiques. Selon l'auteur, le premier, de 80 à 110°C, correspond à une fusion et à une liquéfaction partielle, le second, de 110 à 130°C, à la polycondensation proprement dite. Un préchauffage ne laisse subsister qu'un seul phénomène endothermique intermédiaire entre les deux phénomènes initiaux.

MIZUMACHI (1973) a mesuré l'influence de 18 espèces de bois sur la polycondensation d'une résine UF de type commercial en l'absence de durcisseur. Sur les thermogrammes DTA, le premier pic à 120°C environ est toujours endothermique, ce qui est le résultat de la réticulation de la résine et de l'évaporation des produits constitués de petites molécules ainsi que du solvant résiduel. Après cette température la résine devient un produit durci mais sa couleur n'a pas changé. A des températures plus élevées, apparaît un large pic exothermique caractérisant la dégradation de la résine. On constate alors que la résine a changé de couleur.

Pour MIZUMACHI, l'énergie d'activation apparente  $E_a$  de la polycondensation de la résine UF en absence de bois est de 121 kJ/mole. Parmi les espèces étudiées, certaines n'ont pratiquement pas d'effet sur la polycondensation, d'autres jouent un rôle de retardateur. En présence de bois en poudre, cette énergie varie de 108 à 263 kJ/mole. MIZUMACHI signale que l'énergie d'activation apparente  $E_a$  qu'il a obtenue doit être considérée comme étant la somme de l'énergie d'activation de la polycondensation et de celle de l'évaporation du solvant résiduel.

La réaction exothermique des résines UF a été étudiée de façon systématique par CHOW et STEINER en 1975. Les paramètres expérimentaux comprennent le rapport F/U, le temps de synthèse, la quantité de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  etc.

Pour les résines synthétisées au laboratoire, le pic exothermique se déplace vers des températures plus élevées suivant le temps de synthèse et l'addition d'urée. Le

déplacement du pic du à l'addition d'urée est accompagné par une augmentation de la chaleur dégagée. Pour les résines UF commerciales, l'addition d'urée supplémentaire augmente également la température correspondant au pic exothermique, de 58°C (sans urée) à 78°C (avec 35% d'urée). Les auteurs pensent que l'urée supplémentaire retarde la polycondensation qui se produit alors à des températures élevées, et par conséquent, évite le pré-durcissement de la résine à température ambiante.

En comparant les résultats précédents à ceux obtenus par IR et TG, ainsi qu'à la mesure de la température de ramollissement, CHOW et STEINER concluent que cette réaction exothermique est liée à la polycondensation de la résine UF.

TROUGHTON et CHOW (1975) observent l'apparition d'un pic exothermique à 56°C et un pic endothermique à 109°C pour la résine UF seule. Lorsque des fortifiants, tels que la mélamine, la résine MF en poudre, la résine PRF et le paraformaldéhyde, sont ajoutés, les pics se déplacent vers des températures plus élevées suivant le type et la quantité de fortifiant.

MYERS et KOUTSKY (1990) prétendent que la plupart des travaux sur la polycondensation des résines UF par DSC ou DTA sont effectués en utilisant des capsules non fermées, ceci provoquent l'évaporation des produits volatils et par conséquent peut introduire des phénomènes endothermiques. Dans leur travail, MYERS et KOUTSKY ont utilisé des capsules fermées afin d'éliminer ces phénomènes. Les thermogrammes ainsi obtenus donnent un pic très net dans le domaine de 70 à 160°C.

Neuf résines UF ont été examinées, la température correspondant au pic exothermique varie significativement suivant l'origine de résines. Mais il n'y a pas de corrélation entre cette température et le rapport F/U pour des résines de différentes familles. Ceci est probablement dû à leurs différents processus de synthèse. Par contre, pour les résines d'une même famille, cette température et la chaleur dégagée augmentent avec la diminution du rapport F/U, comme l'ont montré CHOW et STEINER (1975). L'influence de différents durcisseurs et neutralisants sur la polycondensation des résines UF est également étudiée par DSC.

En ce qui concerne le rôle de l'eau dans la polycondensation des résines UF, MYERS et KOUTSKY montrent qu'une teneur en eau très faible peut inhiber cette réaction, notamment quand  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  est utilisé comme durcisseur. Ce phénomène est attribué par les auteurs, à la diminution de la mobilité des molécules des résines et du durcisseur.

TSOU (1990), qui a étudié la cinétique de la réticulation de la résine UF, affirme que le pic exothermique entre 80°C et 100°C correspond à la réaction de réticulation. Il en

conclut que la réticulation est une réaction d'ordre 1. L'énergie d'activation apparente  $E_a$  de cette réaction est de 82,3 kJ/mole pour une résine UF contenant 1% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

En utilisant la DSC, EBEWELE et al. (1991) ont étudié la réactivité des résines UF modifiées par des polyamines. Cette réactivité est déterminée par la mesure de la température du pic exothermique, de la chaleur dégagée et du temps nécessaire de la réaction.

#### **IV.5.2. Mélamine-Formaldéhyde et Mélamine-Urée-Formaldéhyde**

RAMIAH et TROUGHTON (1970) ont soumis à une analyse thermique différentielle les cinq échantillons suivants: résine MUF, cellobiose, octaacétate de cellobiose, mélange cellobiose - MUF et mélange octaacétate de cellobiose - MUF.

Sur le thermogramme de la MUF, apparaît un pic endothermique à 150°C et un pic exothermique à 350°C. Pour les deux derniers échantillons, le pic endothermique se déplace vers 100°C. Le pic exothermique à 350°C disparaît du thermogramme mélange cellobiose - MUF. Au vu de ce dernier phénomène, RAMIAH et TROUGHTON en concluent que des liaisons covalentes se forment entre le cellobiose et la résine.

TROUGHTON et CHOW (1975) ont étudié l'influence de l'addition du monomère mélamine et de la résine MF en poudre sur la polycondensation d'une résine UF. Le thermogramme de la résine UF contenant 5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  donne un pic exothermique à 56°C et un pic endothermique à 109°C.

Après addition de mélamine ou de résine MF en poudre, les deux pics se déplacent vers des températures plus élevées. Pour le système UF - mélamine, à 30% d'addition de mélamine, les deux pics se trouvent respectivement à 105 et 168°C. Le facteur "E" (hauteur du pic exothermique divisée par la teneur en résine solide) atteint son maximum quand la proportion de mélamine est de 10 ou 20%. Plus de 20% de mélamine ne sert qu'à diluer la résine UF, puisque dans le système, il n'y a pas assez de formaldéhyde pour réagir avec la mélamine.

En ajoutant 20% de paraformaldéhyde dans le système UF - mélamine, TROUGHTON et CHOW ont observé, sur le thermogramme du mélange [UF+5% mélamine], un deuxième pic exothermique correspondant à la dépolymérisation du paraformaldéhyde. Ce pic disparaît pour les mélanges contenant plus de mélamine, ceci

signifie qu'une proportion supérieure à 5% de mélamine est suffisante pour réagir avec le paraformaldéhyde.

Le pic exothermique du système UF-MF suit la même tendance que celui de UF - mélamine, mais le facteur "E" reste presque constant pour une proportion de MF comprise entre 0 à 40%. Le pic endothermique se déplace vers des températures plus élevées jusqu'à ce que la proportion de MF atteigne 30%. Au delà, il s'oriente vers des températures inférieures. Pour le mélange (UF+MF+20% paraformaldéhyde), le deuxième pic exothermique est toujours présent, ceci indique qu'il existe encore du paraformaldéhyde qui n'a pas réagi.

En utilisant des capsules fermées supportant une certaine pression, KAY et WESTWOOD (1975) ont observé une réaction exothermique dans le domaine de 100 à 200°C pour une MF (F/M = 2,25). En supposant que le mécanisme de la réaction est d'ordre n, ils ont calculé les paramètres cinétiques à partir des données expérimentales. Pour la résine MF imprégnée sur du papier de cellulose, l'énergie d'activation  $E_a$  est de 122 KJ/mole, l'ordre n est de 1,34. Si un catalyseur acide est utilisé, ces valeurs sont respectivement de 108 et 1,1.

On trouve d'autres informations sur les résines MF ou MUF dans le domaine des peintures et des moulages (RADOVANOVIC, 1991; FILIPOVIC, 1989; MANLEY et al. 1986; FILIPOVIC, 1985). En raison de la différence de formulation de ces résines par rapport à celles utilisées comme adhésif dans l'industrie du bois, ces résultats nous paraissent peu intéressants.

## **DEUXIEME PARTIE**

# **METHODES EXPERIMENTALES**

# I. APPAREILLAGE

Deux techniques d'analyse ont été utilisées:

- La calorimétrie différentielle à balayage ( DSC )
- L'analyse thermomécanique (TMA)

## I.1. Calorimètre différentiel à balayage

Quand un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion ou une transition d'une forme cristalline en une autre, ou bien, si ce composé réagit chimiquement; de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau.

Les calorimètres différentiels à balayage (DSC - Differential Scanning Calorimeter) sont conçus pour déterminer les enthalpies de ces processus en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon du matériau et une référence inerte à la même température. Cette température est le plus souvent réglée en programmation linéaire.

En DSC il est possible d'utiliser le principe de "compensation de puissance". Le système est divisé en deux boucles de contrôle schématisées dans la figure 15.

La première boucle (boucle 1) sert au contrôle de la température. Ainsi, la température de l'échantillon et de la référence peut augmenter à une vitesse prédéterminée qui est enregistrée. La seconde boucle (boucle 2) permet lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence à cause d'un phénomène exo ou endothermique, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à annuler cette différence. C'est le principe de la compensation de puissance. Un signal proportionnel au flux de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence,  $dH/dt$ , est enregistré. En pratique cet enregistrement comporte aussi la température moyenne de l'échantillon et de la référence.

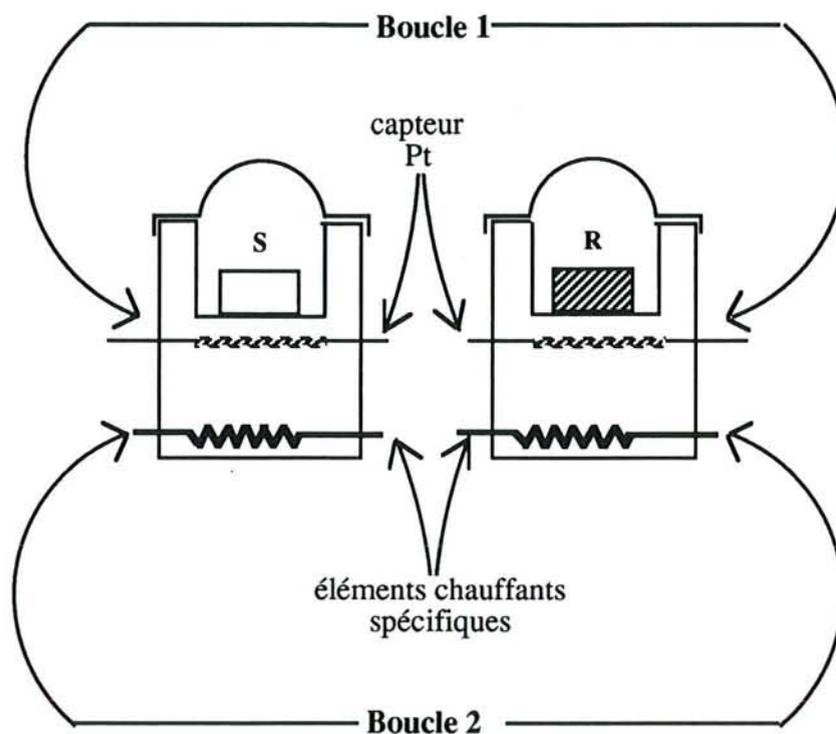


Figure 15. Représentation schématique du système DSC et de ses boucles de contrôle

Des détails sur la théorie et les schémas des calorimètres différentiels ont été donnés par WATSON et al. (1964), O'NEILL (1964), et plus récemment par TANAKA (1992).

L'appareil DSC utilisé dans cette étude est le calorimètre différentiel à balayage PERKIN-ELMER DSC 7, relié à une station de données PERKIN-ELMER 3700.

Les essais sur les adhésifs UF, MUF, et MPUF permettent d'utiliser des capsules en aluminium, avec couvercle sans rabattement, supportant une certaine pression. Pour obtenir un pic étroit et bien résolu dans le thermogramme, la surface de contact entre la capsule et l'échantillon doit être maximum. Pour nos essais, nous avons utilisé des adhésifs liquides. L'utilisation d'un couvercle d'aluminium non percé donne des résultats plus reproductibles. Le procédé de sertissage du couvercle assure l'étanchéité de la capsule.

## I.2. Analyseur thermomécanique

Ce type d'appareil permet de mesurer la variation dimensionnelle d'un échantillon soumis à un programme de température contrôlée. Suivant la méthode de mesure (compression, pénétration, traction, flexion) et suivant la charge appliquée à l'échantillon (constante, dynamique), on peut en déduire les comportements relatifs à la variation dimensionnelle. Celle-ci peut traduire le coefficient d'expansion thermique, la température de transition vitreuse, la viscosité, le module d'YOUNG etc.

### I.2.1 Description de l'appareil TMA

L'appareil TMA utilisé dans cette étude est un analyseur thermomécanique METTLER TMA 40, relié à un processeur TC 11 et à un ordinateur qui permet d'enregistrer le thermogramme pour un traitement ultérieur des données expérimentales. La figure 16 est un schéma représentatif de cet appareil.

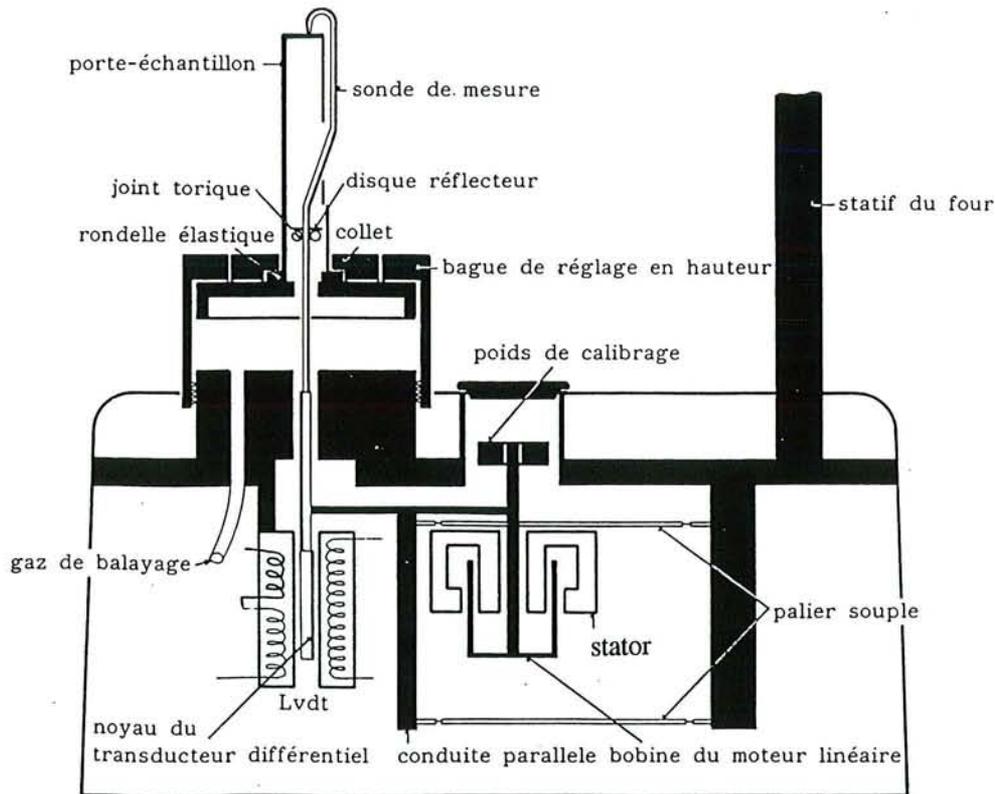


Figure 16. Représentation schématique du système TMA

L'échantillon est placé sur un porte-échantillon en quartz, le four entoure l'ensemble. La température qui peut varier de la température ambiante à 1000°C est programmable. La vitesse de montée en température peut être au maximum de 100°C/mn.

### **I.2.1.1. Mesure de la variation dimensionnelle**

Grâce à une sonde de mesure, on suit la variation dimensionnelle de l'échantillon. Cette variation est convertie en un signal électrique par un transformateur différentiel (LVTD). Le noyau du transformateur est directement relié à la sonde de mesure de manière à ce que chaque modification de la longueur (en traction) ou de l'épaisseur (en compression) provoque un décalage correspondant du noyau par rapport à la bobine et génère de ce fait un signal électrique proportionnel à la déviation.

### **I.2.1.2. Charge d'application**

Le microprocesseur incorporé au TMA 40 est également utilisé, en dehors de la transmission et de la préparation des signaux de mesure, pour la commande de la charge d'application de la sonde de mesure. Une charge est exercée sur la sonde de mesure à l'aide d'un "moteur linéaire" qui doit en premier lieu compenser le poids de la tige de mesure. La charge d'application résulte de la compensation du poids de la tige par une charge légèrement inférieure à son poids.

La charge d'application permanente est limitée à l'intérieur de l'appareil à 0,5 N, ce qui correspond à un poids d'application de 50 grammes. Mais il est possible d'accroître la charge en surchargeant le poids de calibrage. A cet effet, le couvercle de matière plastique situé à côté de la bague de réglage est mobile, ceci permet l'accès au poids de calibrage. Chaque gramme appliqué accroît la charge d'application de 0,01 N. La charge maximale est de 200 grammes.

Une composante dynamique peut, d'autre part être superposée à la charge d'application permanente. Ainsi, celle-ci est modifiée du montant de la composante dynamique avec une période fixe de 6 secondes. Cet arrangement expérimental se nomme charge d'application dynamique (DLTMA), il peut fournir des informations sur le comportement viscoélastique ou élastique du matériau.

Plusieurs sondes et accessoires sont disponibles en fonction de l'essai à réaliser (Figure 17).

Trois sondes permettent d'effectuer l'essai en dilatation ou en pénétration: une sonde plate ( $\phi$  3 mm); une sonde pointue ( $\phi$  0,56 mm) et une sonde sphérique.

L'essai en flexion simple (à trois points) peut être réalisé avec un accessoire approprié.

Pour la mesure en traction, on utilise une paire de pinces pour fixer l'échantillon, l'ensemble est accroché entre le porte-échantillon et la sonde qui disposent chacun d'un crochet.

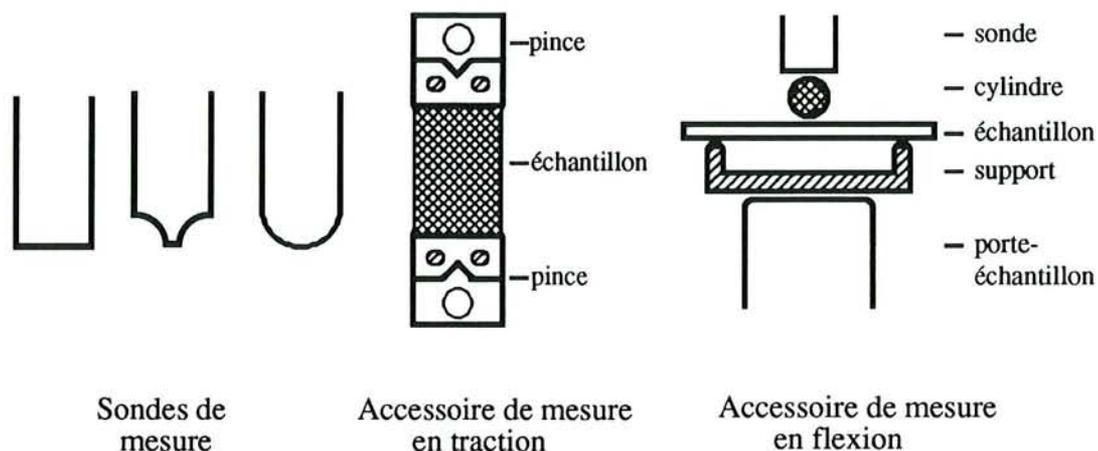


Figure 17. Sondes de mesure et accessoires pour les essais en flexion et en traction.

### I.2.1.3. Contrôle de la température de l'échantillon

Pour la TMA 40, le four ne transmet pas la chaleur à l'échantillon par conduction, mais par convection et rayonnement. Afin que la température de l'échantillon augmente linéairement selon le programme de température établi, la température du four doit être réglée à une température légèrement supérieure.

Par un calibrage exécuté dans les mêmes conditions que celles des essais à réaliser: tenant compte de la vitesse de chauffe et de la capacité calorifique de l'échantillon, il est parfaitement possible de s'assurer que la température de l'échantillon coïncide toujours avec la température de consigne.

## I.2.2. Principe de mesure en TMA

### I.2.2.1. Modélisation du pressage des panneaux

L'étude des phénomènes d'adhésion d'un adhésif sur un substrat bois présente un grand intérêt tant au niveau de la compréhension des mécanismes mis en jeu que sur le plan pratique.

La qualité de l'assemblage est directement liée à l'adhésion obtenue à l'interface bois/adhésif et à la cohésion du film adhésif. Celles-ci dépendent des mouvements de

l'adhésif dans le joint et de son durcissement, pouvant être caractérisées par l'évolution de la viscosité et de la résistance mécanique du joint.

De par la conception de l'échantillon, l'analyseur thermomécanique s'avère approprié pour modéliser le processus de pressage des produits collés (Figure 18).

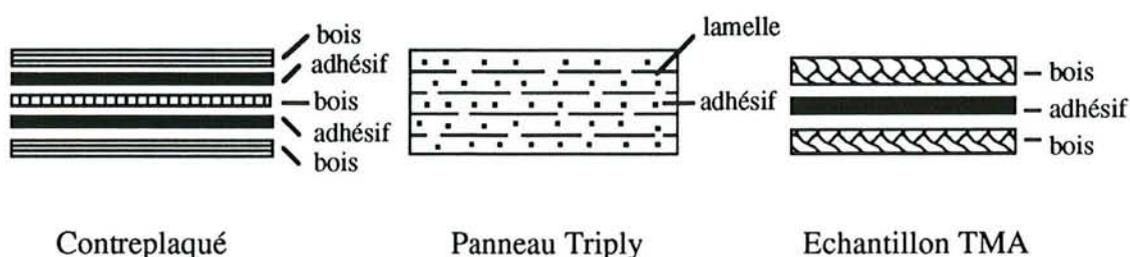


Figure 18. Représentation schématique des structures du contreplaqué, du panneau Triply et de l'échantillon TMA

Dans la fabrication de panneaux contreplaqués, l'adhésif est déposé sur les plaques de bois à l'aide d'une encolleuse à rouleaux et forme un film d'épaisseur 70-200  $\mu\text{m}$ . Sous pression et chauffage de la presse, l'adhésif polymérise et adhère aux plaques de bois.

Pour les panneaux Triplys, l'adhésif est pulvérisé et mélangé avec les lamelles. Au cours du pressage, les petites gouttelettes d'adhésif durcissent et "soudent" les lamelles de bois entre elles en formant un aggloméré.

L'échantillon TMA est constitué de deux plaquettes circulaires ou deux lamelles de bois et d'une couche d'adhésif dont l'épaisseur varie selon la quantité déposée. En général, l'épaisseur initiale est de 150 à 300  $\mu\text{m}$  pour les échantillons en compression, de 50 à 100  $\mu\text{m}$  pour les échantillons en flexion.

### I.2.2.2. Mesure de la viscosité

Les viscosimètres conventionnels couramment utilisés dans l'industrie (par exemple le viscosimètre BROOKFIELD) ne sont pas adaptés pour mesurer la viscosité d'un adhésif après sa mise en place sur le bois.

Le plastomètre à plaques parallèles est un outil utile pour effectuer cette évaluation. Son principe consiste à compresser un échantillon à haute viscosité entre deux plaques. On peut considérer qu'un joint adhésif a un comportement identique,

pouvant donc être caractérisé par la TMA, celle-ci régissant comme un micro-plastomètre à plaques parallèles (MPPP).

La théorie du plastomètre à plaques parallèles a été établie initialement par DIENES et KLEMM (1946) et généralisée par OKA (1960) (Annexe II).

Le matériau à évaluer, déposé sous forme d'une pastille, est placé entre deux plaques circulaires. Une charge constante est appliquée perpendiculairement à la plaque supérieure, la plaque inférieure étant fixe. D'après le déplacement de la plaque supérieure, qui représente la modification de l'épaisseur du matériau, on peut en déduire sa viscosité. Les deux cas possibles sont présentés dans la figure 19.

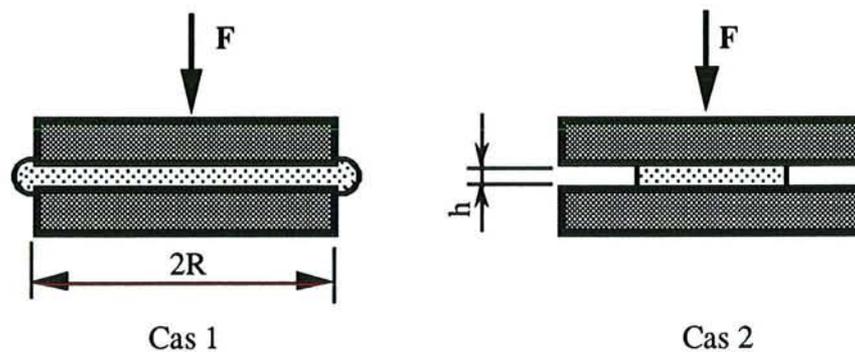


Figure 19. Principe du plastomètre à plaques parallèles (PPP)

Cas 1:

L'espace entre les deux plaques est rempli de l'échantillon. Donc, l'aire et par conséquent le rayon  $R$  de l'échantillon sous la charge  $F$  sont constants et égaux à ceux des plaques. L'épaisseur de l'échantillon  $h$  est considérablement petite par rapport au diamètre ( $D = 2R > 20h$ ).

Cas 2:

L'épaisseur de l'échantillon  $h$  est faible comme dans le cas 1, son diamètre est toujours plus petit que celui des plaques. Donc, le volume  $V (= \pi R^2 h)$  compris entre les plaques est constant.

La relation entre la charge appliquée, le déplacement de la plaque supérieure et la viscosité de l'échantillon est:

pour le cas 1

$$\eta = - \frac{2 F}{3 \pi R^4} \frac{h^3}{\frac{dh}{dt}} \quad (1)$$

pour le cas 2

$$\eta = - \frac{2 \pi F}{3 V^2} \frac{h^5}{\frac{dh}{dt}} \quad (2)$$

La vitesse de cisaillement à la surface des plaques est calculée par (PRICE et al., 1978):

$$\dot{\varepsilon} = \frac{3 r h}{2} \frac{d(h^{-2})}{dt} = - 3 r \frac{dh}{dt} \frac{1}{h^2} \quad (3)$$

où  $\eta$ : viscosité de l'échantillon  
 F: charge appliquée  
 R: rayon des plaques  
 h: épaisseur de l'échantillon  
 V: volume de l'échantillon

Ces relations sont valables si les conditions suivantes sont satisfaites:

- l'échantillon est incompressible
- le comportement d'écoulement est newtonien
- les forces d'inertie et de gravité sont négligeables
- l'écoulement est extrêmement lent
- l'échantillon est en contact intime avec les plaques
- le rapport de l'épaisseur sur le rayon de l'échantillon est inférieur à 1/10.

En effet, les adhésifs aminoplastes se comportent le plus souvent comme des liquides fluidifiants (MARRA, A. A., 1992). Dans cette étude, nous considérons ces adhésifs comme des liquides newtoniens, leur viscosité obtenue par TMA est donc une viscosité apparente.

Lors de la préparation des échantillons, l'adhésif est déposé entre deux plaques de bois. Sous l'effet de la charge appliquée, une partie de l'adhésif peut déborder du joint. Cela correspond au cas 1 précédemment défini.

La mesure de la viscosité d'un adhésif compris entre deux plaquettes de bois est très délicate en raison de la variation dimensionnelle du bois. Cette dernière doit être prise en compte lors du calcul de la viscosité.

Soit  $h_m$  l'épaisseur de l'ensemble d'un échantillon (bois plus adhésif) et  $\frac{dh_m}{dt}$  sa vitesse de variation mesurées,  $h_b$  et  $\frac{dh_b}{dt}$  idem des deux plaques de bois, l'équation pour le calcul de la viscosité de l'adhésif peut être écrite comme:

$$\eta = - \frac{2 F}{3 \pi R^4} \frac{(h_m - h_b)^3}{\frac{d(h_m - h_b)}{dt}} = - \frac{2 F}{3 \pi R^4} \left( \frac{dh_m}{dt} - \frac{dh_b}{dt} \right) \quad (4)$$

La variation dimensionnelle des plaques de bois ( $h_b$  et  $\frac{dh_b}{dt}$ ) est mesurée indépendamment. Deux plaques de bois sont encollées de la même façon que les échantillons pour la mesure de la viscosité (Voir IV.1.4. Préparation des échantillons utilisés en TMA). Ultérieurement, la couche d'adhésif est enlevée et les surfaces encollées sont légèrement poncées. Les deux plaques sont ensuite assemblées et passent en TMA dans les mêmes conditions opératoires que celles de la mesure de la viscosité et on obtient ainsi une "ligne de basse". La figure 20 représente cette "ligne de basse" qui est la moyenne de 10 mesures. L'épaisseur initiale des deux plaques est prise comme zéro, et le signe "-" signifie que la variation dimensionnelle du bois est en retrait.

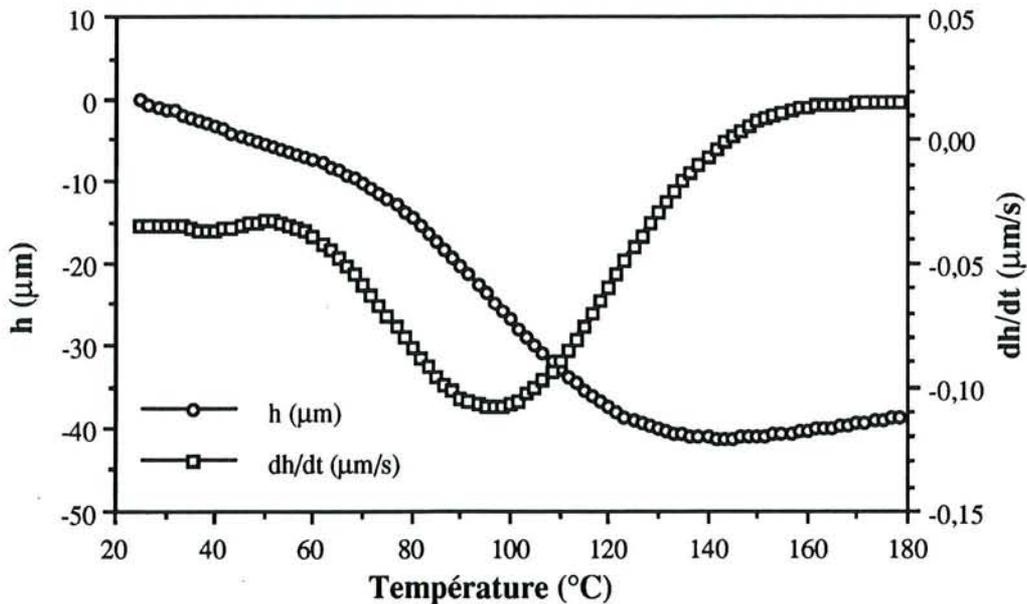


Figure 20. Variation dimensionnelle de deux plaques bois en fonction de la température

### I.2.2.3. Mesure du module d'élasticité

Les conditions géométriques de l'essai et la déformée de l'éprouvette en flexion en TMA sont schématisées dans les figures 21 et 22. Une charge  $F$  est appliquée par la sonde de mesure agissant au milieu de la portée  $L$ .

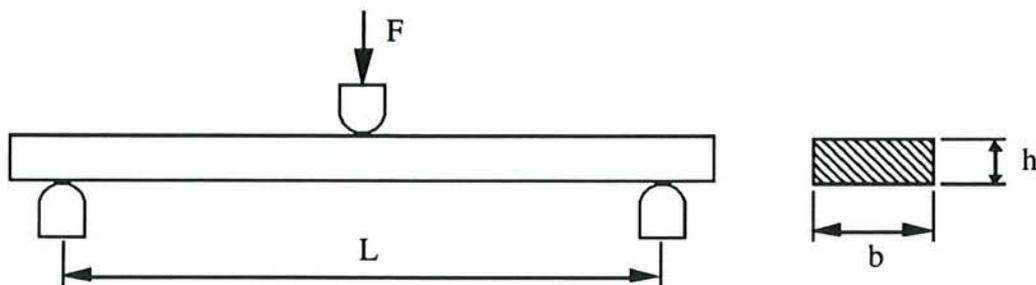


Figure 21. Flexion simple (3 points)

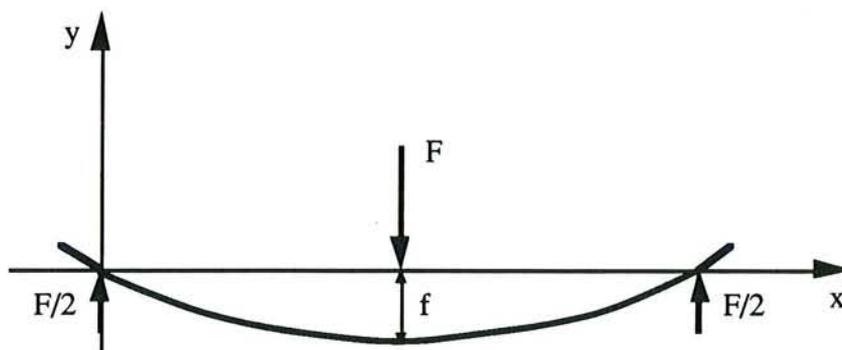


Figure 22. Déformée en flexion 3 points sur appuis simples

Pour suivre la modification du module d'élasticité par TMA, seule la technique de mesure dynamique peut être appliquée. Cette méthode consiste à superposer une composante dynamique à la charge permanente. De cette façon, la charge appliquée sur le composite est modifiée toutes les 6 secondes. Par exemple, supposons que la charge permanente est de 0,3 N et que la composante dynamique est de  $\pm 0,2$  N, la charge appliquée change toutes les 6 secondes entre 0,1 N et 0,5 N.

La TMA permet d'enregistrer chaque 6 secondes la modification de la flèche,  $\Delta f$  engendrée par la différence des deux charges appliquées  $\Delta F$  ( $F_{\max} - F_{\min}$ , égale à 2 fois la composante dynamique, dans l'exemple ci-dessus  $\Delta F = 0,4$  N). La rigidité à la flexion  $K$  est calculée par:

$$K = \frac{\Delta F}{\Delta f}$$

Pour les matériaux élastiques, le module d'élasticité se déduit de la rigidité à la flexion (GUITARD, 1987) par:

$$E = \frac{L^3}{4 b h^3} \frac{\Delta F}{\Delta f} = \frac{1}{4 b} \left(\frac{L}{h}\right)^3 K \quad (5)$$

où L: distance de la portée;

b: largeur de l'éprouvette;

h: épaisseur de l'éprouvette;

K: rigidité à la flexion.

Le composite bois-adhésif n'est pas un matériau élastique mais plutôt un matériau viscoélastique. Son comportement mécanique dépend de l'état de l'adhésif, de la température et du temps de mesure. Pour cette raison, il est préférable d'appeler le module d'élasticité mesuré en TMA et calculé par l'équation (5) module d'élasticité apparent dans le cas d'un composite bois-adhésif.

L'éprouvette est constituée de deux lamelles de bois reliées par une couche d'adhésif. Au départ de l'essai, l'adhésif se trouve à l'état liquide. La cohésion de la couche d'adhésif est si faible qu'elle ne peut pas transmettre les contraintes dues à la flexion d'une lamelle à l'autre. Seule la lamelle inférieure assume ces contraintes. Par conséquent, la contribution de la lamelle supérieure et de la couche d'adhésif à la résistance mécanique du système est quasiment nulle.

Suivant l'avancement du durcissement de l'adhésif, il peut transmettre de plus en plus de contraintes à la lamelle supérieure. Ainsi, sa contribution à la résistance mécanique globale du composite devient de plus en plus importante, si bien qu'à la fin du durcissement, le composite se comporte comme un bois massif.

Pendant le durcissement de l'adhésif, les conditions géométriques du composite (distance de la portée L, largeur b et épaisseur h) restent pratiquement constantes et la différence entre les charges maximale et minimale  $\Delta F$  est prédéfinie, également constante. Seule la flèche  $\Delta f$  évolue, ceci traduit les différents stades du durcissement. La rigidité à la flexion K et le module d'élasticité apparent  $E_a$  correspondant à un moment "t" (ou une température "T") peuvent se déduire par :

$$K(t) = \frac{\Delta F}{\Delta f(t)} \quad (6)$$

$$E_a(t) = \frac{L^3}{4 b h^3} \frac{\Delta F}{\Delta f(t)} = \frac{1}{4 b} \left(\frac{L}{h}\right)^3 K(t) \quad (7)$$

Cette évolution du comportement mécanique du composite bois-adhésif peut se référer à une série imaginaire de systèmes élastiques (Figure 23) dont le module d'élasticité reste constant mais la géométrie varie (l'épaisseur augmente) de telle sorte que la rigidité à la flexion augmente. Dans le système réel bois-adhésif, c'est le module d'élasticité qui évolue alors que la géométrie reste inchangée.

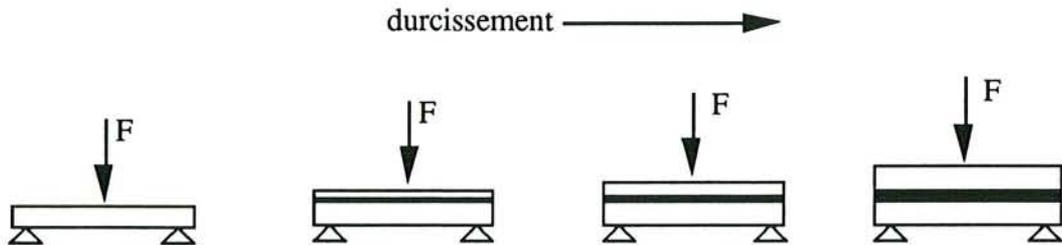


Figure 23. Série imaginaire de systèmes élastiques correspondant à différents stades de durcissement d'un composite bois-adhésif

La figure 24 présente un thermogramme d'un composite modèle bois-adhésif en flexion sous une charge dynamique. L'ordonnée représente la flèche en  $\mu\text{m}$ , l'abscisse désigne la température en  $^{\circ}\text{C}$ . "L'amplitude" du thermogramme correspond à la modification de la flèche  $\Delta f$  provoquée par  $\Delta F$ .

L'obtention de la valeur  $\Delta f$  à partir des données expérimentales sera expliquée dans le paragraphe suivant. L'évolution du module d'élasticité apparent est calculée selon l'équation (7) et présentée dans la figure 25.

La constatation des résultats en flexion permet de se rendre compte que ce type d'essai privilégie les informations provenant de l'adhésion et de la cohésion.

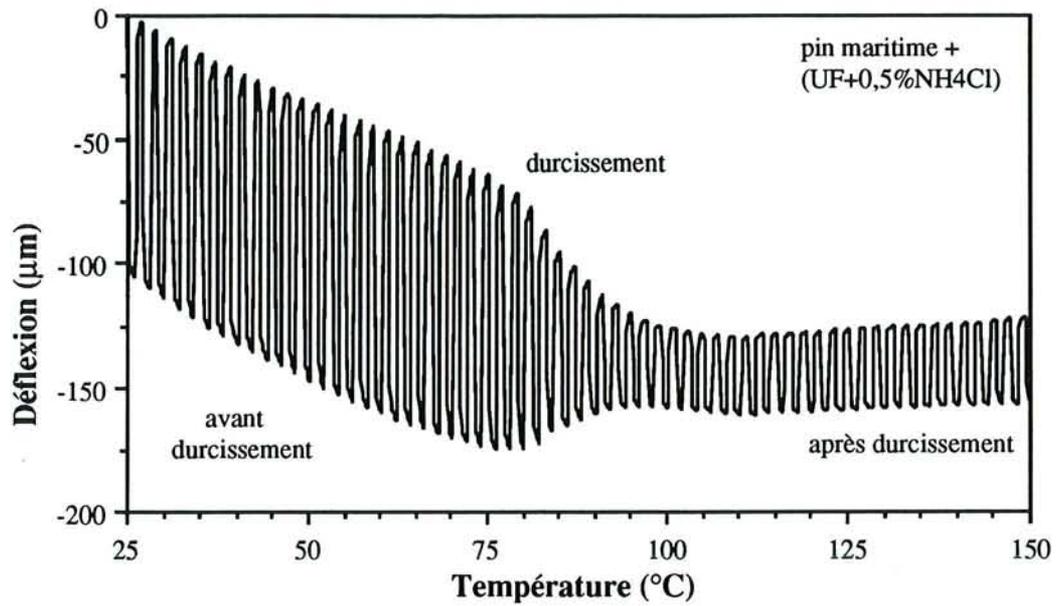


Figure 24. Thermogramme TMA d'un composite bois-adhésif en flexion sous une charge dynamique ( $\Delta F = 0,4\text{N}$ )

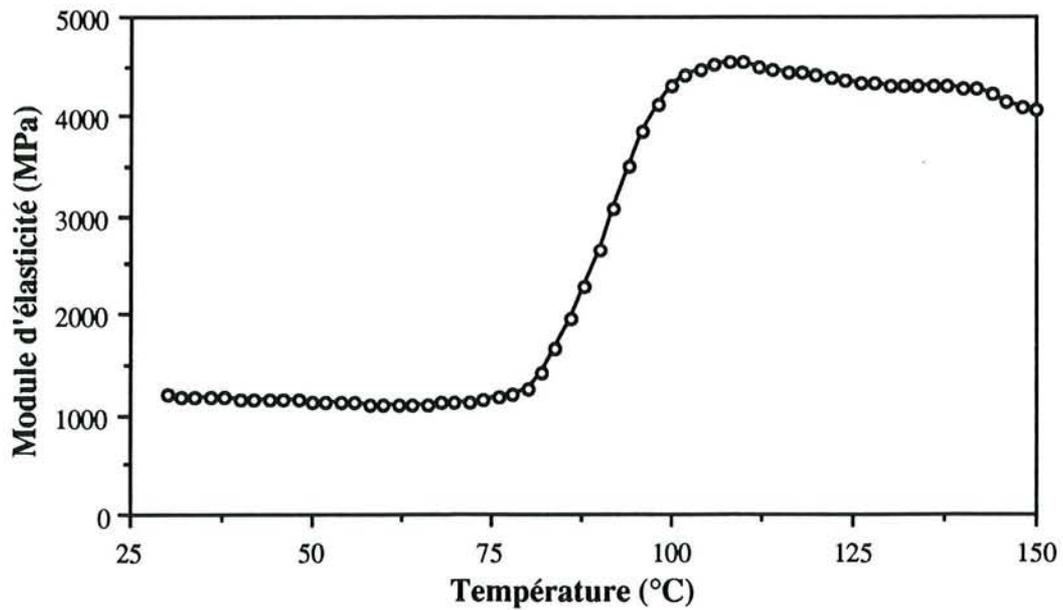


Figure 25. Evolution du module d'élasticité apparent d'un composite bois-adhésif

### - Acquisition de la flèche en flexion

Pour la commodité de l'exposé, on prend les images agrandies de la figure 23 comme exemple pour expliquer le procédé de traitement des données expérimentales afin d'obtenir la flèche de l'éprouvette bois-adhésif lors de son durcissement (Figure 25).

Pendant un cycle donné A-B-C, la force aux points A et C est minimale, celle au point B est maximale:

$$F_A = F_C = F_{\min} \qquad F_B = F_{\max} = F_{\min} + \Delta F$$

Soit la flèche mesurée aux points A, B et C comme  $f_A$ ,  $f_B$  et  $f_C$ , la modification de la flèche  $\Delta f$  provoquée par  $\Delta F$  est calculée par:

$$\Delta f = |f_B| - \frac{(|f_A| + |f_C|)}{2} \qquad (8)$$

Pour effectuer une mesure précise du module d'élasticité, il faut prendre également en compte la variation dimensionnelle de la sonde de mesure, ce que l'on appelle la valeur du "blanc" (APPLICATION METTLER). Cette valeur doit être déduite de la déformation de l'éprouvette.

La figure 26 présente la courbe "blanc" de l'accessoire de flexion et une partie agrandie du thermogramme. La valeur du "blanc"  $\Delta f_{\text{blanc}}$  est calculée de la même façon que la modification de la flèche de l'éprouvette pré-citée. Dans les conditions expérimentales de cette étude,  $\Delta f_{\text{blanc}}$  reste pratiquement constante. Sa valeur est de  $5,25 \pm 0,15 \mu\text{m}$ , beaucoup plus faible que la modification de la flèche de l'éprouvette.

Ainsi, la valeur réelle de la modification de la flèche à un point donné B est de:

$$\Delta f_B' = \Delta f_B - \Delta f_{\text{blanc}} = \Delta f_B - 5,25 \quad (\mu\text{m})$$

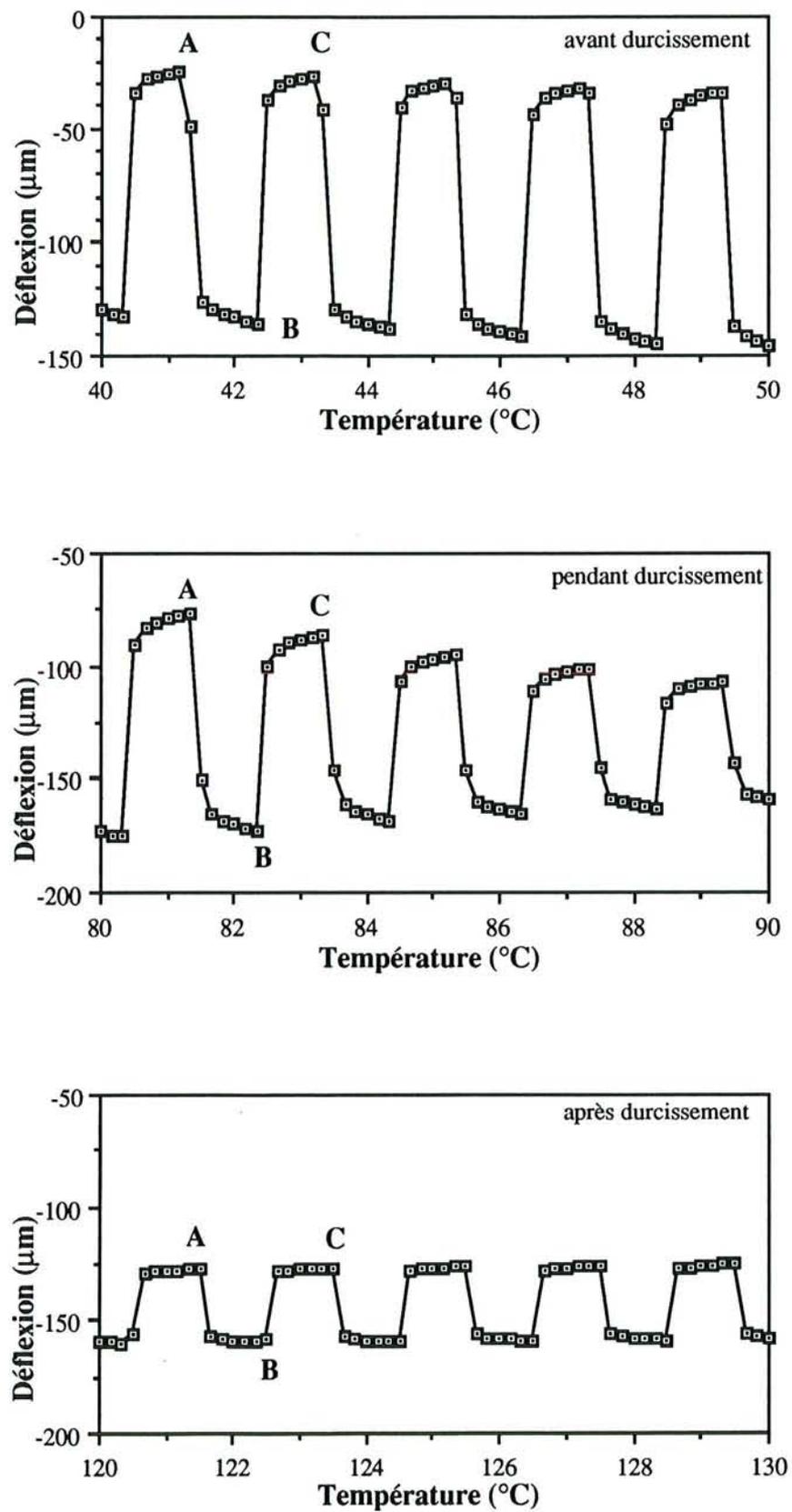


Figure 26. Thermogrammes TMA agrandis d'un composite bois-adhésif

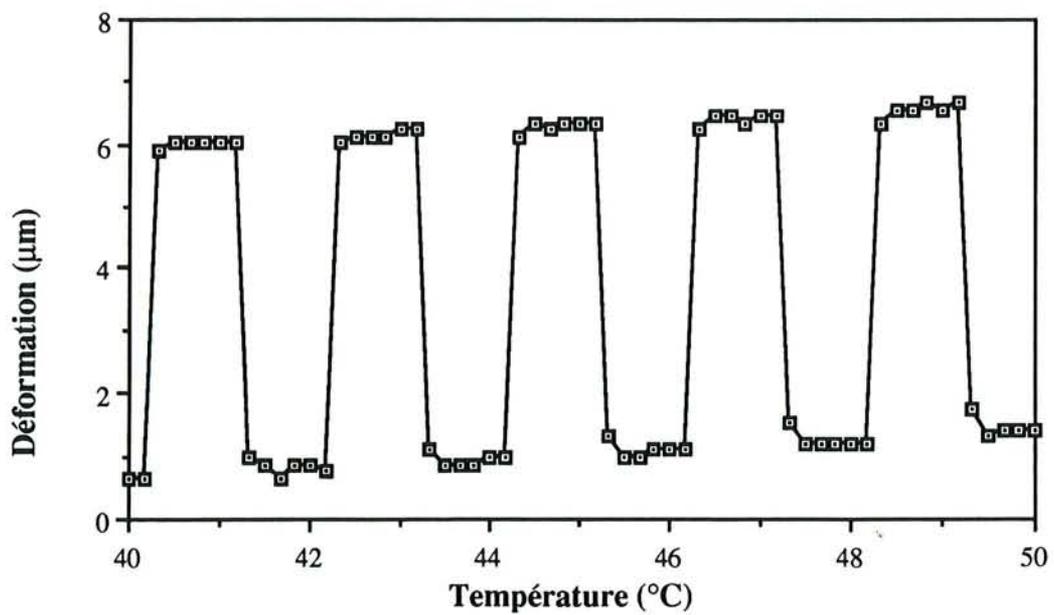
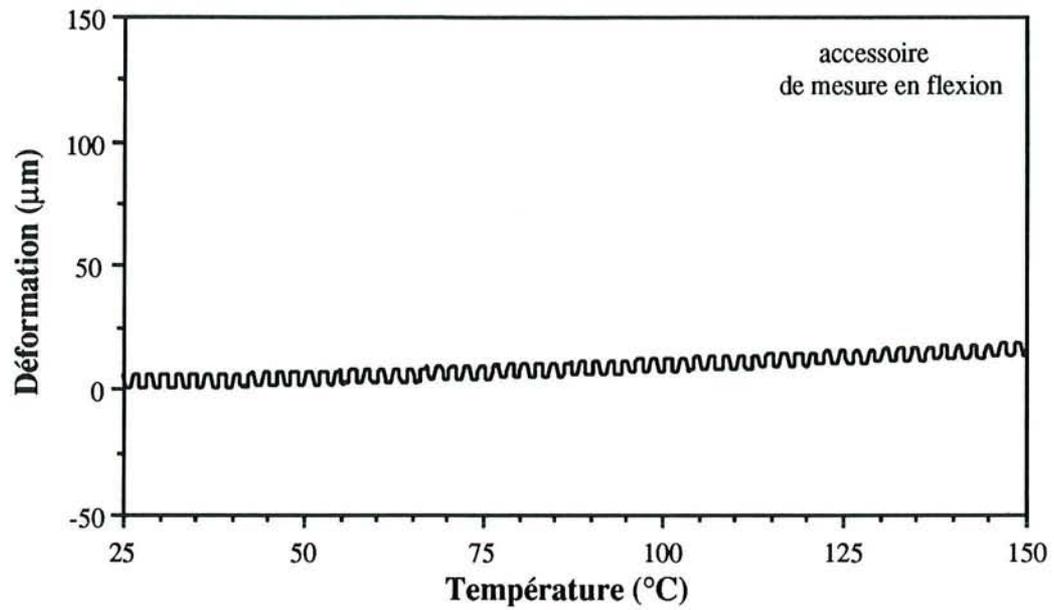


Figure 27. Courbe "blanc" de l'accessoire de flexion

## II. PRODUITS

### II.1. Résines liquides

Toutes les résines utilisées sont de type commercial et ont été fournies par la société ATOCHEM. Leurs caractéristiques principales sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques principales des résines

Résine	F/U ou F/NH <sub>2</sub>	Extrait sec (%)	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité (mPa.s)	pH
UF	1,3	64	1285	520	8,5
MUF	0,54	65	1297	475	9,2
PMUF	0,64	65	1297	550	9,1

Les principales différences entre les résines MUF et PMUF portent sur le rapport F/NH<sub>2</sub> ainsi que sur la présence du phénol. La proportion de ce dernier est inférieure à 5%.

La résine UF a été stockée dans un réfrigérateur à 6°C, la MUF et la PMUF à température ambiante. Lors de leurs utilisations, toutes les résines sont au plus âgées de deux mois.

### II.2. Bois

L'essence retenue pour ce travail est le pin maritime (*pinus maritima*), il appartient à la famille des gymnospermes (résineux). C'est l'essence principale utilisée par la société ISOROY pour la fabrication de panneaux Triply.

### II.3. Autres produits

Le durcisseur NH<sub>4</sub>Cl est un produit PROLABO. La fécule est un produit commercial.

# III. PROCEDURES EXPERIMENTALES

## III.1. Préparation des échantillons

### III.1.1. Formulation des adhésifs

Les adhésifs utilisés peuvent être des résines aminoplastes (UF, MUF et PMUF) seules ou des mélanges collants.

Les mélanges collants ont été obtenus par addition d'un durcisseur et éventuellement d'une charge.

Les quantités de durcisseur sont respectivement de 0,5, 1,5, 3 et 5% de la matière sèche de la résine. La quantité de charge, si elle est ajoutée, est de 20% par rapport à la masse totale de la résine.

### III.1.2. Préparation des bois

Deux types d'échantillon de bois ont été utilisés.

- coupes minces de 21 x 6 mm dont l'épaisseur varie de 0,5 à 0,6 mm. Les coupes ont été effectuées sur un microtome REICHERT type OME, dans le plan longitudinal-tangentiel.

- plaquettes, qui ont été coupées à l'aide d'une scie trépan. Le diamètre des plaquettes est de 12 mm et l'épaisseur d'environ 2 mm.

Les échantillons ont été séchés dans une étuve à 103°C pendant 24 heures, puis stockés dans un dessiccateur à température ambiante contenant du gel de silice pour qu'ils restent anhydres.

Pour examiner l'influence de l'humidité, un certain nombre d'échantillons initialement anhydres ont été laissés à l'atmosphère ambiante pendant deux mois. L'humidité finale est de 8 à 12%.

### III.1.3. Préparation des échantillons utilisés en DSC

Une faible quantité (5 à 10 mg) d'adhésif est placée dans une capsule en aluminium (7,5 mm de diamètre, 2,5 mm de profondeur). Cette capsule est fermée par un couvercle serti, l'échantillon prenant finalement une forme "bouton".

Les capsules utilisées sont hermétiques et peuvent supporter une pression d'environ 2 à 3 bar. Pour réduire la perturbation due aux produits volatils, avant le sertissage des capsules, la plupart des échantillons ont subi un séchage à l'atmosphère ambiante pendant 30 mn ou sous vide pendant 10 mn.

### III.1.4. Préparation des échantillons utilisés en TMA

Pour la mesure de la viscosité de l'adhésif dans un joint, on utilise deux plaquettes de bois comme support. L'adhésif (30-50 mg) est étalé sur les deux plaques à l'aide d'une petite tige métallique afin qu'il puisse être étendu uniformément et former ainsi une surface plane. L'épaisseur initiale de la couche d'adhésif est de 150 à 300  $\mu\text{m}$ .

Les plaques encollées sont laissées au repos à l'air pendant 30 mn, pour qu'une partie de l'eau et des petites molécules de l'adhésif migrent dans le bois et qu'une autre partie de l'eau s'évapore. Ce temps a été choisi d'après la cadence de la chaîne de production des Triplys: le temps entre la sortie de l'encolleuse des lamelles et le pressage est d'environ 30 mn. Ensuite les deux plaques sont assemblées.

Pour les essais en flexion, deux lamelles de bois microtomées sont encollées de la même manière que précédemment pour obtenir un composite modèle bois-adhésif. La quantité d'adhésif est de 40 à 50 mg et l'épaisseur de la couche d'adhésif est de 50 à 100  $\mu\text{m}$ . Le temps entre la préparation des échantillons et les essais en TMA est également fixé à 30 mn.

La portée de l'accessoire en flexion est de 17 mm. Les dimensions du composite sont de 21 x 6 x (1 - 1,2) mm.

## III.2. Conditions opératoires

### III.2.1. Conditions opératoires en DSC

Les conditions opératoires en DSC sont:

- température initiale	50 °C
- température finale	150°C
- vitesse de montée en température	10°C/mn

### III.2.2. Conditions opératoires en TMA

Pour la mesure de la viscosité à température ambiante, les conditions opératoires en TMA sont:

- température (isotherme)	25 °C
- durée de la mesure	5 à 15 mn
- charge appliquée	0,5 N

Pour la mesure de la viscosité au cours du durcissement, les conditions opératoires en TMA sont:

- température initiale	25 °C
- température finale	150 °C
- vitesse de montée en température	10°C/mn
- charge appliquée	0,5 N.

La mesure de l'évolution du module d'élasticité apparent des composites bois-adhésif s'effectuent dans les conditions suivantes:

- température initiale	25 °C
- température finale	220°C
- vitesse de montée en température	10°C/mn
- charge constante	0,3 N
- charge dynamique	± 0,2N

Un certain nombre des essais ont été réalisés en isotherme, les températures choisies sont respectivement 60, 80, 100 pour les UF et 80, 100 et 120°C pour les MUF et les PMUF. Les temps de mesure varient entre 5 et 80 mn suivant la vitesse de durcissement.

## **TROISIEME PARTIE**

# **RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

# I. POLYCONDENSATION D'ADHÉSIFS AMINOPLASTES SUIVIE PAR DSC

## I.1. Mécanismes de la polycondensation des adhésifs aminoplastes

La transformation des résines aminoplastes d'un liquide en un solide se fait par polycondensation des précondensats. Généralement, cette réaction est exothermique, et par conséquent peut être mise en évidence par analyse thermique.

La figure 28 représente les courbes DSC de trois résines aminoplastes commerciales: UF, MUF et PMUF avec 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  comme durcisseur.

En comparant ces courbes, on constate que la réaction de polycondensation des résines aminoplastes dépend principalement de leur composition chimique. La courbe DSC de l'UF présente un pic très net, alors que celles des MUF et de PMUF présentent deux pics plus diffus et partiellement superposés.

Pour la résine UF, le pic observé vers  $80^\circ\text{C}$  est attribué par différents auteurs (TSOU, 1990; MYERS et KOUTSKY, 1990; TROUGHTON et CHOW, 1975) à la réaction de polycondensation. Les observations du spectre IR (HEISEL, 1987) démontrent que, durant la réaction de polycondensation de l'UF, les groupements méthylol ont réagi et que des ponts éther et des ponts méthylène se sont formés.

Les adhésifs MUF et PMUF utilisés dans cette étude sont constitués de plusieurs composants: les précondensats d'urée-formaldéhyde, de mélamine-formaldéhyde et éventuellement des produits de co-condensation entre la mélamine, l'urée et le formaldéhyde. Dans le cas de PMUF, outre ces composants principaux, une faible quantité de phénol (<5%) est ajoutée dans la résine pour renforcer sa résistance à l'humidité. Pour cette raison, la polycondensation des résines MUF et PMUF devient particulièrement complexe, comme le montrent leurs thermogrammes DSC.

Il y a peu de travaux dans la littérature sur le mécanisme de la polycondensation des résines MUF et PMUF. Ceux disponibles démontrent de façon incomplète, à partir des mesures calorimétriques ou chimiques, que la polycondensation de la résine MUF ou du mélange de UF et MF est très différente de celle de l'UF.

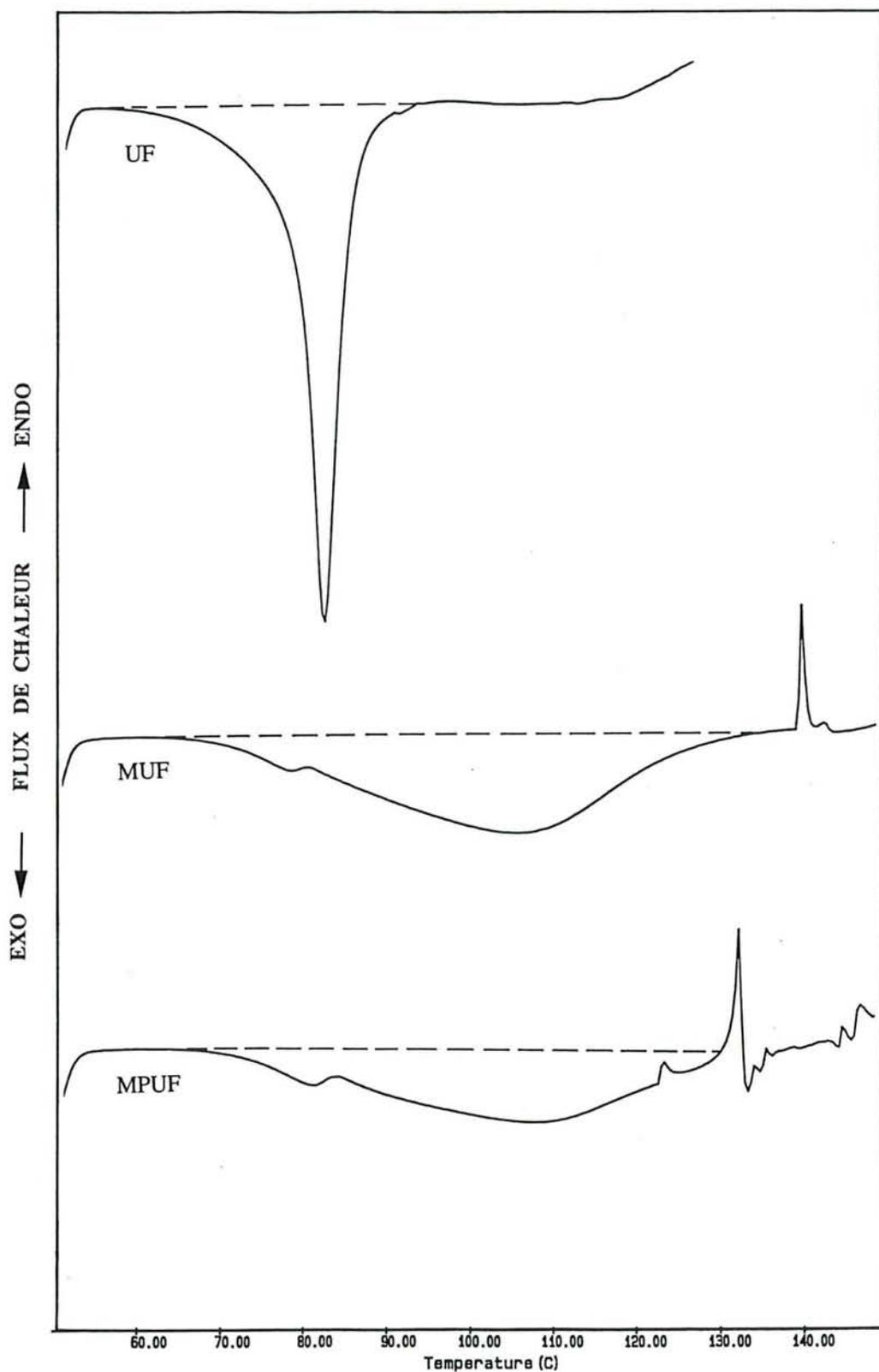


Figure 28. Thermogrammes DSC de trois résines aminoplastes (avec 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

Par analyse des compositions chimiques des résines MUF qui ont réagi à différents temps, HIGUCHI et al. (1992; 1991a, b) ont montré que, au cours de la polycondensation, la partie mélamine se transforme en gel dans un premier temps et que la conversion de la partie urée est extrêmement lente. Cette dernière commence juste avant la fin de la transformation de la partie mélamine.

En étudiant par DTA l'influence de l'addition du monomère mélamine et de la résine MF en poudre sur la polycondensation d'une résine UF, TROUGHTON et CHOW (1975) constatent qu'après addition de mélamine ou de résine MF en poudre, le pic exothermique caractérisant la polycondensation de l'UF se déplace vers des températures plus élevées. Le déplacement et la largeur du pic sont d'autant plus importants que la proportion de mélamine ou de résine MF augmente.

L'existence des produits de co-condensation entre la mélamine, le formaldéhyde et l'urée a été mise en évidence par BRAUN et RITZERT (1988, 1987, 1985) et HIGUCHI et al. (1991a, b)

A partir des thermogrammes DSC des résines MUF et PMUF présentés dans la Figure 28 et en se référant aux résultats obtenus par les auteurs ci-dessus, nous pouvons en tirer les informations suivantes sur le mécanisme de polycondensation des résines MUF et PMUF:

1). Le durcissement des résines MUF et PMUF s'obtient par deux réactions caractérisées par deux pics exothermiques.

2). Le premier pic exothermique débute vers 65°C. Son amplitude est beaucoup moins importante que celle du deuxième. Selon les résultats de HIGUCHI et al., la mélamine réagit avec le formaldéhyde avant l'urée. On peut donc attribuer le premier pic à la polycondensation entre les précondensats mélamine-formaldéhyde et éventuellement à la cocondensation de mélamine-formaldéhyde-urée.

3). Le deuxième pic exothermique est beaucoup plus important que le premier. Il peut être attribué essentiellement à la polycondensation entre les précondensats UF. Mais la polycondensation entre les précondensats MF qui n'ont pas encore réagi ainsi que la cocondensation de mélamine-formaldéhyde-urée peuvent également y contribuer. En comparant l'importance de deux pics exothermiques (Figure 28) et en considérant que le flux thermique est proportionnel à la vitesse de réaction, il en résulte que la plupart des liaisons se sont formées dans le domaine correspondant à l'apparition du deuxième pic.

4). La faible vitesse de polycondensation des résines MUF et PMUF par rapport à celle de l'UF, se traduisent par un faible flux thermique. Ceci peut être attribué à une augmentation importante de la viscosité du milieu empêchant la diffusion des chaînes et à la limite, les mouvements segmentaires. Cette augmentation de la viscosité est due à la polycondensation entre les précondensats mélamine-formaldéhyde, comme cela a été montré par HIGUCHI (1991a, b).

Du fait de la viscosité importante, la diffusion des molécules des précondensats UF est considérablement limitée. Donc, le mécanisme des réactions entre ces derniers dans les résines MUF et PMUF n'est plus le même que dans la résine UF seule.

Cette constatation révèle l'importance de l'harmonisation des différents composants pour un système adhésif complexe. Bien que la mélamine puisse améliorer la résistance à l'hydrolyse, elle ralentit fortement la vitesse de réaction des résines MUF et PMUF, si bien qu'une réticulation complète nécessite une température plus élevée et un temps plus long.

Certains auteurs ont pu étudier, à l'aide de la technique DSC ou DTA, les paramètres cinétiques des résines UF, tels que l'énergie d'activation, l'ordre de réaction, pour prévoir, dans une certaine mesure, le durcissement des résines UF utilisées dans l'industrie (TSOU, 1990; MIZUMACHI, 1973).

Pour les résines MUF et PMUF, en raison de la coïncidence partielle des deux réactions et comme la méthode d'analyse enthalpique ne permet pas de les séparer, il est difficile de déduire, à partir de leurs courbes DSC, les paramètres cinétiques de chaque réaction avec les méthodes classiques, telles que celles de KISINGER (1956, 1957), d'OZAWA (1965, 1970), de BORCHARDT et DANIELS (1956). Ces méthodes ne peuvent s'appliquer qu'à une seule réaction bien définie.

Néanmoins, si l'on considère le flux de chaleur comme une caractéristique de la réaction globale, il est possible d'établir une relation empirique entre les différentes grandeurs caractérisant la réaction de polycondensation et la formulation d'une résine ou un mélange collant, sans se préoccuper de la cinétique de chaque réaction. Pour ce faire, nous avons choisi deux grandeurs: le degré de conversion en fonction de la température "T" ou du temps "t" et l'enthalpie de polycondensation  $\Delta H_p$ .

## I.2. Enthalpie de polycondensation

L'enthalpie de polycondensation ou chaleur de réaction  $\Delta H_p$ , représentée par la surface comprise entre la courbe DSC et la ligne de base, est une quantité proportionnelle au nombre de liaisons qui se forment dans le matériau. Pour la même résine, plus cette valeur est grande en valeur absolue, plus sa conversion devrait être complète

Les figures 29 à 31-2 présentent respectivement les courbes DSC de trois résines UF, PMUF et MUF en fonction de la quantité de durcisseur. Les résines ont été laissées 30 mn à l'atmosphère ou séchées sous vide pendant 10 mn avant passage en DSC.

Généralement, la polycondensation des résines aminoplastes se réalise en présence d'un catalyseur acide. Pour les trois adhésifs, sans durcisseur, aucun phénomène exothermique ne peut être détecté par DSC. Ainsi, nous avons jugé qu'il n'est pas nécessaire de présenter ces thermogrammes. L'absence de phénomène exothermique démontre qu'un durcisseur est indispensable pour la polycondensation des résines aminoplastes.

Avant d'aborder la chaleur de réaction  $\Delta H_p$ , nous faisons quelques remarques sur les thermogrammes des résines PMUF et MUF (Figures 30-1 à 31-2).

Pour les PMUF et MUF, à la fin de la polycondensation, la vitesse de réaction et par conséquent la chaleur dégagée deviennent très faibles et la pression de la vapeur d'eau augmente en fonction de la température. Sous cette pression, la capsule en aluminium se déforme, ce qui provoque une irrégularité de la ligne de base. Très souvent, un petit pic endothermique apparaît sur la courbe DSC entre 115 et 130°C. Dans le cas de l'adhésif MUF, cette irrégularité est beaucoup moins marquée, surtout lorsque les échantillons ont été séchés sous vide.

L'origine de ce pic endothermique est difficile à identifier uniquement avec la technique DSC. Il pourrait être dû à la formation et ensuite l'éclatement des bulles de vapeur d'eau dans la capsule ainsi qu'à la déformation de la capsule. Au niveau de l'enthalpie  $\Delta H_p$ , cette irrégularité et le petit pic n'ont pas d'influence importante, la surface de ce pic ne représentant que moins de 2% de la surface totale.

A des températures supérieures à environ 125-140°C, l'étanchéité de la capsule n'est plus totale en raison de l'augmentation de la pression intérieure et apparaît alors un grand pic pointu endothermique, qui représente l'évaporation de l'eau résiduelle et de l'eau dégagée pendant la polycondensation. Ceci est présenté sur les deux thermogrammes complets (jusqu'à 150°C, les figures 32 et 33). Dans les figures 30-1 à

31-2, l'accent est mis sur la comparaison des pics exothermiques et les grands pics endothermiques ne sont pas présentés pour la raison de clarté.

Les essais effectués en DSC sur un même échantillon immédiatement après l'apparition de ce pic montrent qu'il n'y pas de chaleur résiduelle. Ceci signifie soit que la polycondensation est achevée à 100%, soit que la résine se trouve à l'état vitreux où la polycondensation est figée. Dans tous les cas, en ce qui concerne la réaction de polycondensation, on peut considérer que la résine n'évolue plus à la limite de l'apparition du grand pic pointu endothermique (Figures 32 et 33). Donc, ce dernier ne présente aucun intérêt pour le calcul de  $\Delta H_p$ . Nous nous limiterons pour l'analyse et l'interprétation des résultats aux domaines exothermiques.

$\Delta H_p$  peut être obtenue par intégration de la surface comprise entre la courbe DSC et la ligne de base. Les valeurs de  $\Delta H_p$  sont présentées dans le tableau 2 et affichées sur chaque courbe. Elles sont le résultat d'au moins trois essais effectués pour chaque formulation.

Tableau 2. Enthalpie de polycondensation  $\Delta H_p$  des trois résines aminoplastes contenant différentes proportions de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (à l'atmosphère 30 mm)

Proportion de $\text{NH}_4\text{Cl}$ (%)	$\Delta H_p$ (J/g)		
	UF	MUF	PMUF
0,5	82,78	80,80	30,03
1,5	84,13	86,37	50,15
3	83,04	86,58	48,62
5	-	86,89	50,48

De la figure 29, il ressort qu'une faible quantité (0,5%) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est suffisante pour que la réaction de polycondensation de la résine UF s'effectue d'une façon correcte. Avec 0,5% ou plus de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la chaleur dégagée est pratiquement toujours la même, soit environ 83 J/g quelle que soit la quantité de durcisseur. Ceci signifie que  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est un catalyseur efficace pour la polycondensation de la résine UF.

Les figures 30-1 à 31-2 permettent d'observer que l'effet catalytique de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sur les MUF et PMUF est différent que sur l'UF. Le comportement thermique et l'enthalpie de polycondensation  $\Delta H_p$  de la résine PMUF sont plus particulièrement influencés par la proportion de durcisseur.

Pour la PMUF, avec des proportions de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 1,5 et 3%, deux pics exothermiques apparaissent nettement.

En revanche, pour un rapport de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 0,5%, il n'y a qu'un seul pic exothermique. A l'origine de ce pic (environ  $80^\circ\text{C}$ ), on observe une déviation de la ligne de base. Il se peut que la première réaction ait eu lieu au voisinage de  $80^\circ\text{C}$ , mais son effet thermique est trop faible pour qu'il soit détecté par l'appareil.

Lorsque le pourcentage de durcisseur augmente à 5%, on s'aperçoit que les deux pics se recouvrent et la courbe devient plus symétrique.

Ces observations révèlent que, dans la résine PMUF, non seulement la réaction entre les précondensats UF, mais aussi celle entre les précondensats MF ainsi que l'éventuelle co-condensation entre mélamine, l'urée et le formaldéhyde sont influencées par la proportion de durcisseur.

En ce qui concerne l'enthalpie de la polycondensation, la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  joue également un rôle important pour la PMUF. Avec 0,5 et 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , les  $\Delta H_p$  sont respectivement d'environ 30 et 50 Joules/gramme, la première ne représente donc que 60% de la dernière.

Mentionnons que pour ces deux formulations, l'état initial (degré d'avancement de la synthèse) est identique. Donc, si l'on considère que la densité de réticulation finale est proportionnelle à  $\Delta H_p$ , nous pouvons conclure que le degré de réticulation de la résine PMUF avec 0,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , à la fin de la réaction, est très inférieur à celui obtenu avec 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Au-delà de 1,5%, la quantité de durcisseur n'a plus d'influence significative sur la  $\Delta H_p$ , mais la forme des courbes varie suivant cette proportion. Ceci indique que la vitesse de polycondensation ainsi que le degré de conversion en fonction de la température ou du temps dépendent encore de la proportion de durcisseur. Nous allons aborder ces phénomènes dans les paragraphes suivants.

Pour ce qui est de la résine MUF, l'enthalpie de polycondensation  $\Delta H_p$  dépend également de la proportion de durcisseur, mais l'influence de cette dernière est moins prononcée que dans le cas de la PMUF. Même avec une proportion faible de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,5%), l'enthalpie  $\Delta H_p$  de la résine MUF peut atteindre 80,8 J/g. Cette valeur est très proche de celle des MUF qui contiennent une proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  plus importante. Avec 1,5, 3 et 5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\Delta H_p$  de la résine MUF est d'environ 87 J/g.

La comparaison des enthalpies de polycondensation  $\Delta H_p$  des trois résines démontre que le nombre de liaisons dans les résines UF et MUF formées durant leur durcissement est plus important que celui de la PMUF.

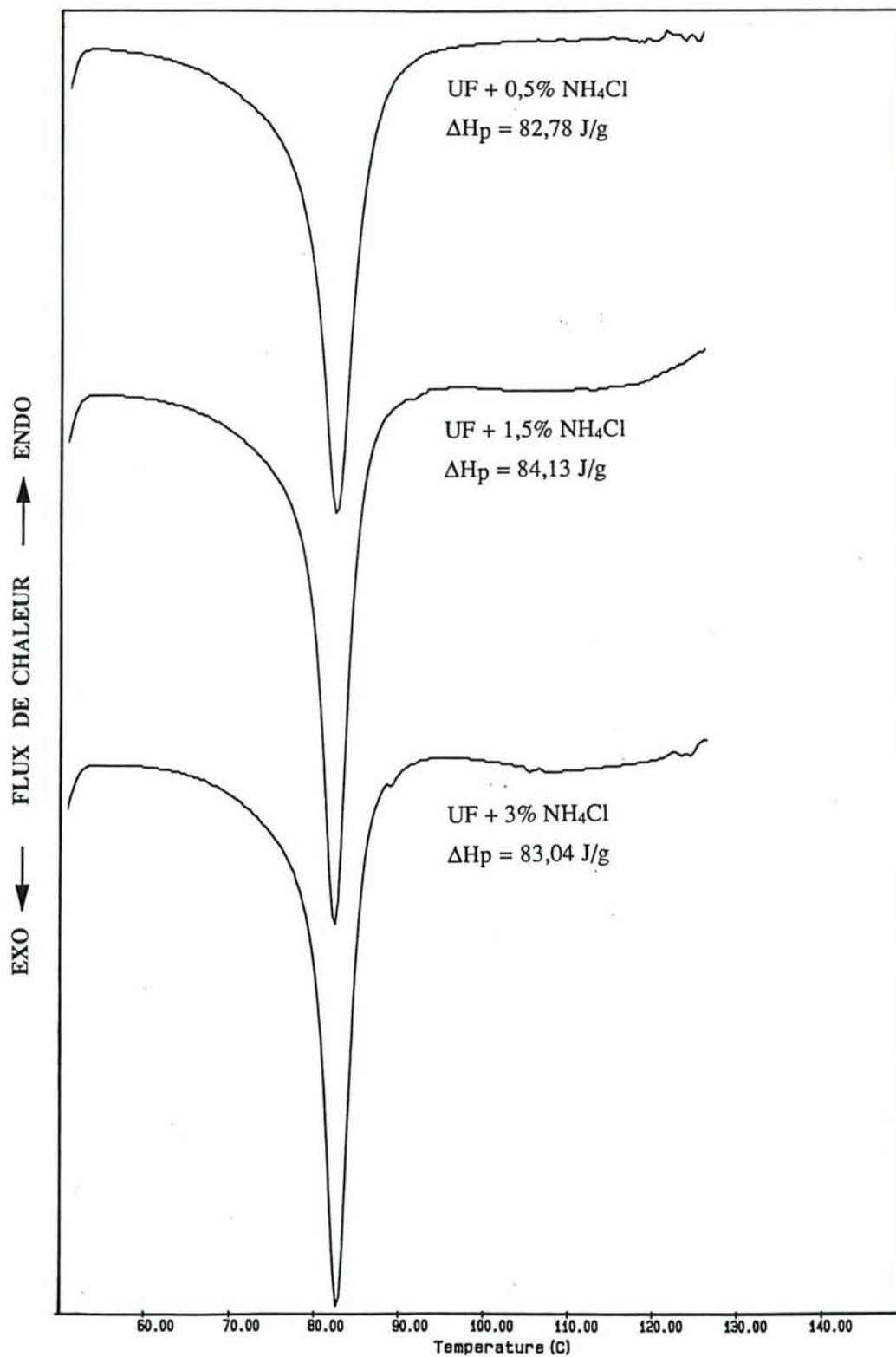


Figure 29. Thermogrammes DSC de la résine UF (30 mn à l'atmosphère)

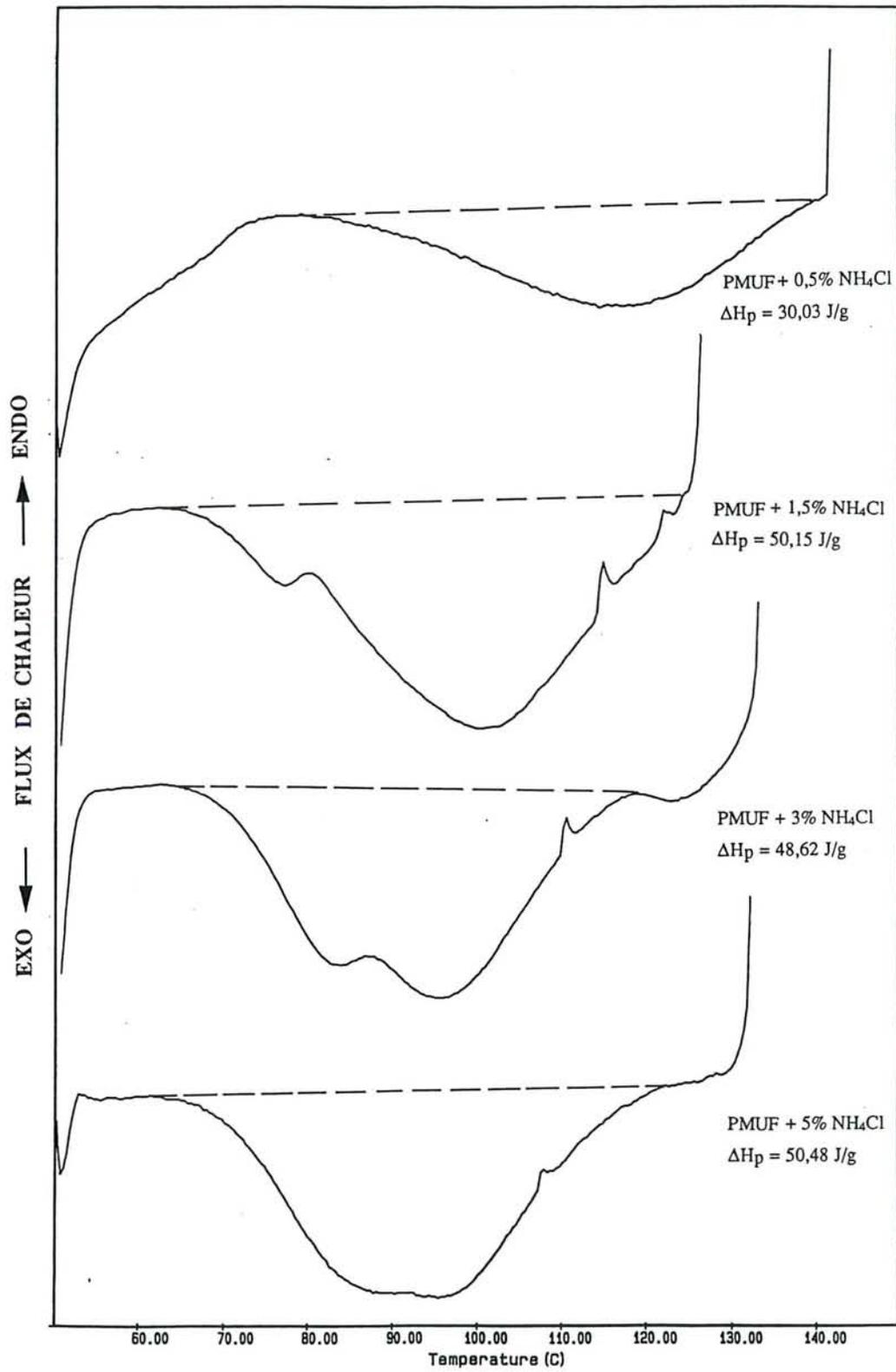


Figure 30-1. Thermogrammes DSC de la résine PMUF (30 mn à l'atmosphère)

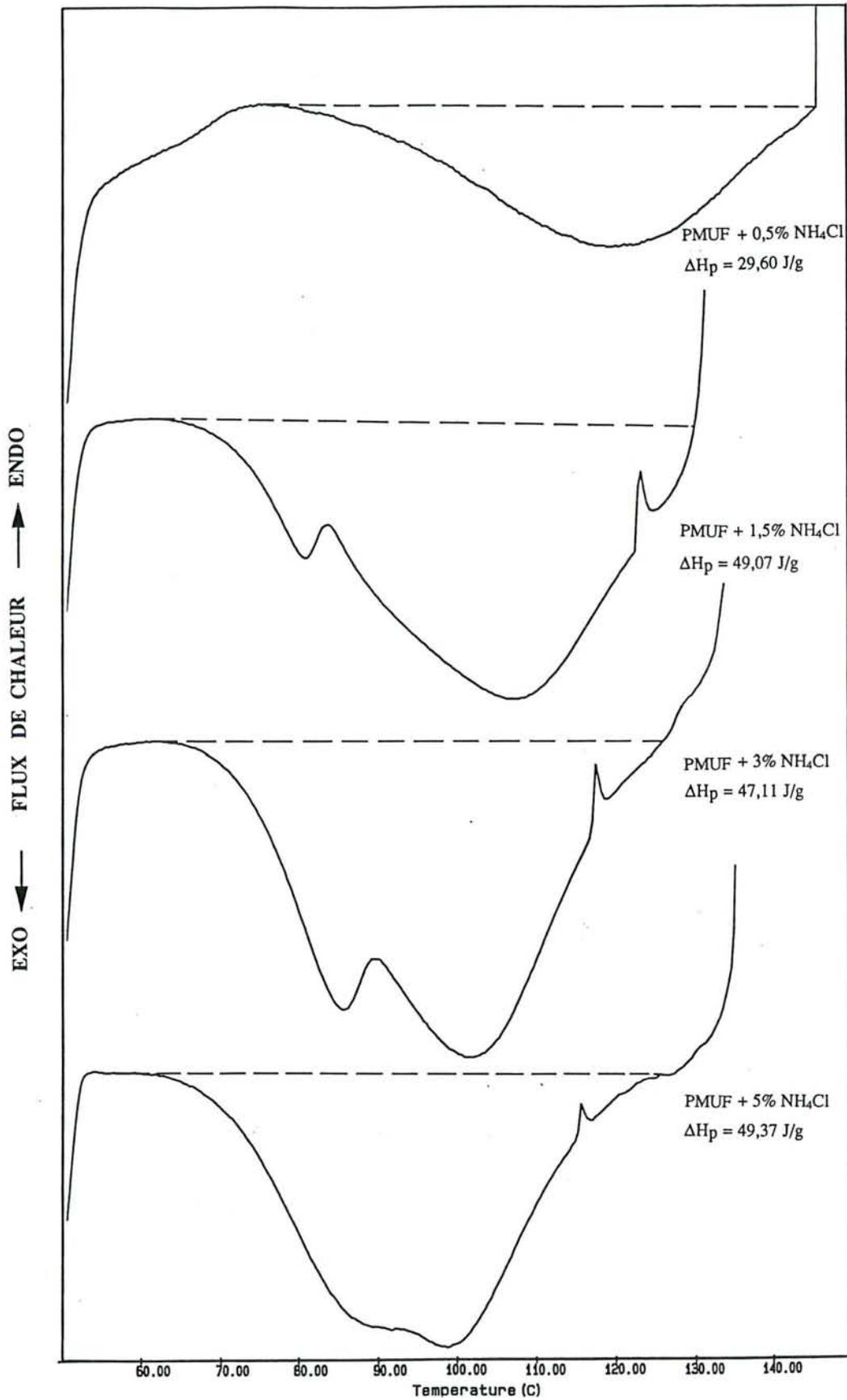


Figure 30-2. Thermogrammes DSC de la résine PMUF (10 mn sous vide)

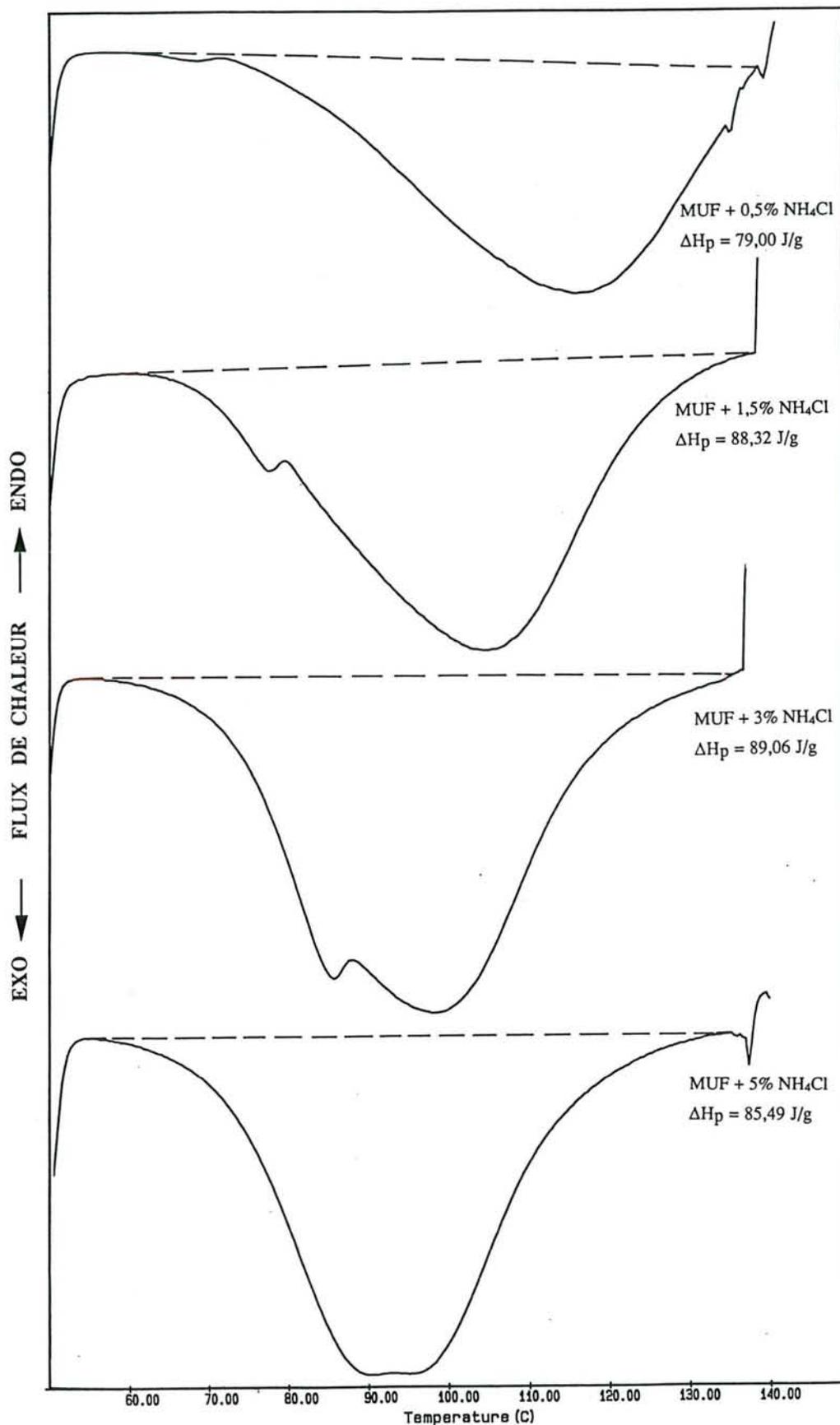


Figure 31-1. Thermogrammes DSC de la résine MUF (30 mn à l'atmosphère)

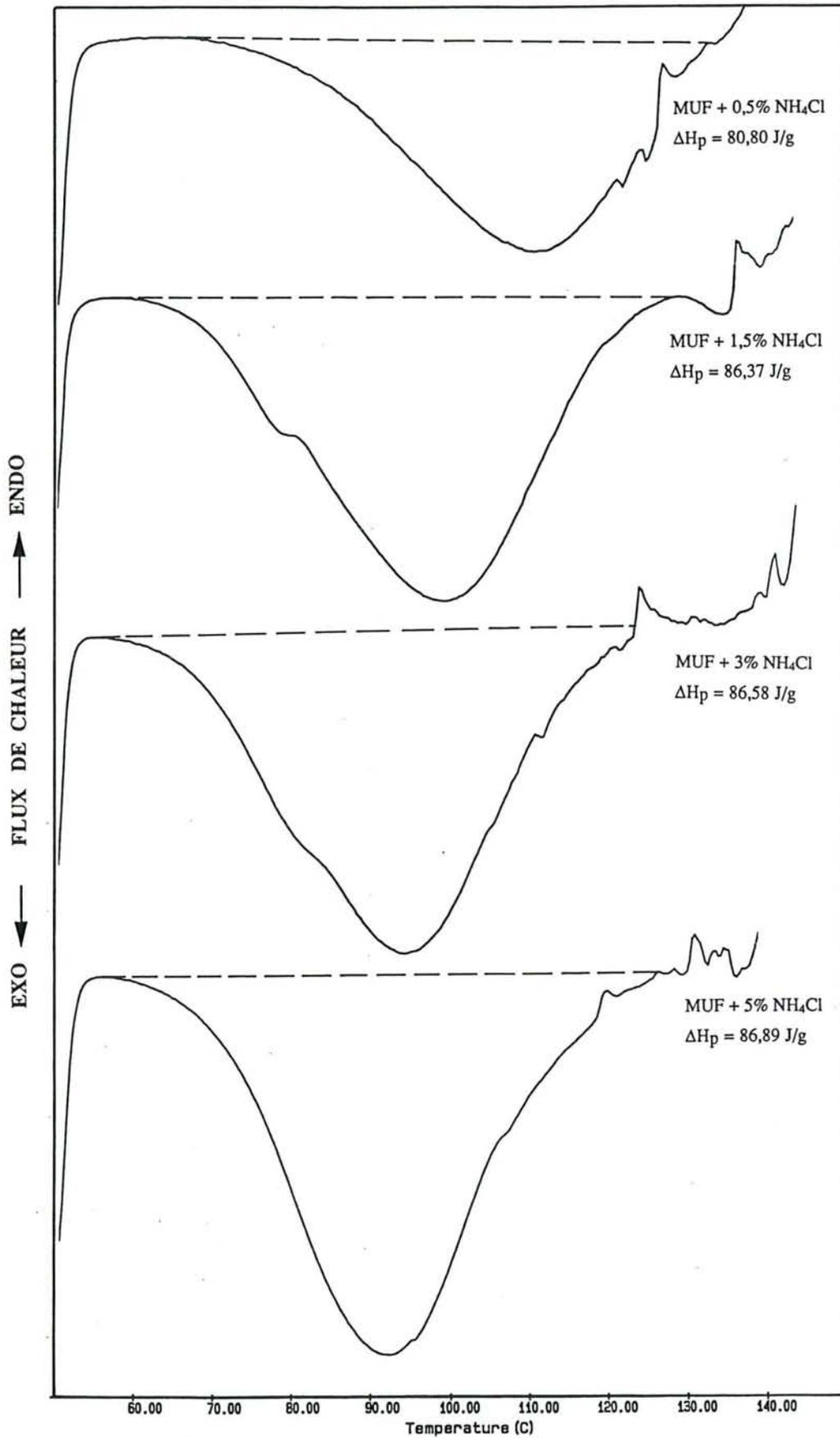


Figure 31-2. Thermogrammes DSC de la résine MUF (10 mn sous vide)

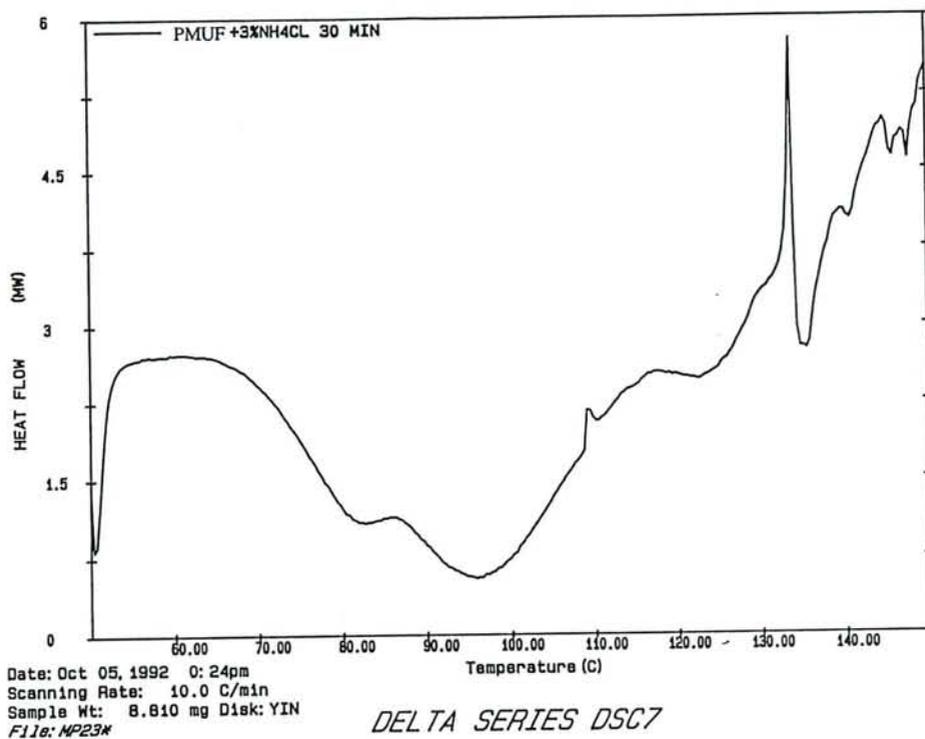


Figure 32. Thermogramme DSC complet (jusqu'à 150°C) de la résine PMUF

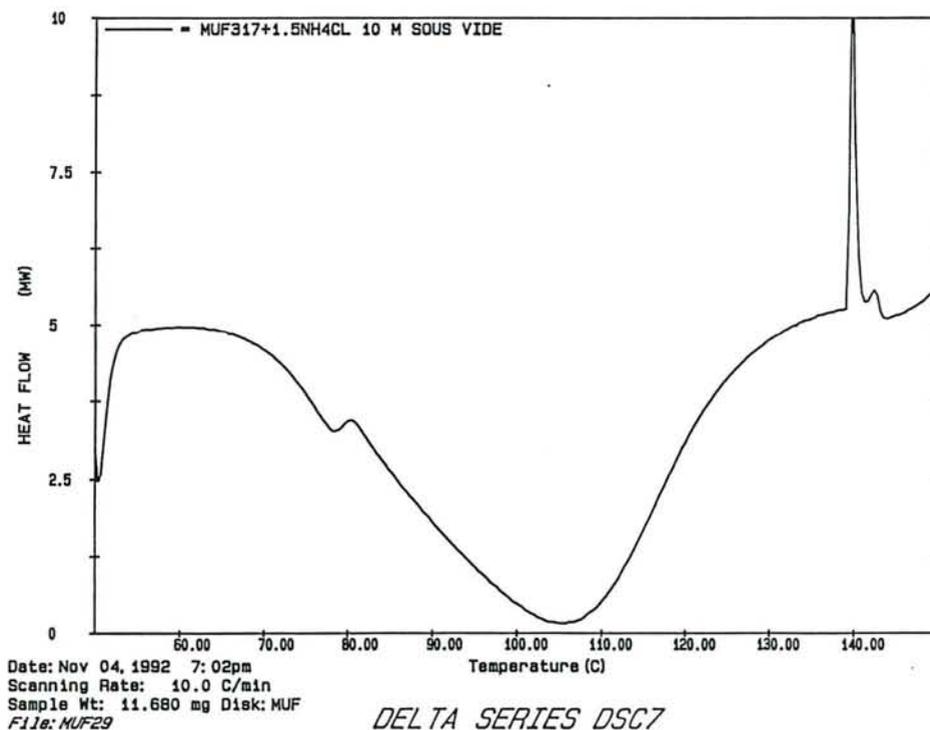


Figure 33. Thermogramme DSC complet (jusqu'à 150°C) de la résine MUF

### I.3. Degré de conversion

La valeur de  $\Delta H_p$  est proportionnelle au nombre total de liaisons qu'une résine peut former pendant la polycondensation sans tenir compte ni de la température ni du temps nécessaire. Deux systèmes adhésifs ayant la même  $\Delta H_p$ , peuvent avoir des vitesses de réaction différentes. Seule  $\Delta H_p$  n'est pas suffisante pour décrire la cinétique d'un système adhésif. Il faut faire appel à une autre grandeur, qui est le degré de conversion en fonction de la température (ou du temps).

Dans l'analyse DSC, il est admis que la vitesse de réaction d'un système chimique est proportionnelle à la vitesse de dégagement de chaleur. Ceci est vrai si on suppose que la réaction de polycondensation est le seul événement thermique (PRIME, 1981). Dans cette étude, les échantillons sont placés dans une capsule fermée. Ainsi l'effet thermique de l'évaporation de l'eau sur la mesure de la chaleur dégagée est éliminée et la vitesse de polycondensation peut être exprimée comme:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_0} \quad (9)$$

où  $\frac{d\alpha}{dt}$  : vitesse de réaction, avec  $\alpha$  le degré de conversion

$dH/dt$ : vitesse de dégagement de chaleur

$\Delta H_0$ : chaleur dégagée lors d'une réaction complète

Il est d'usage de considérer comme nul le degré de conversion au commencement des essais de l'analyse thermique, et l'enthalpie  $\Delta H_0$  comme l'aire totale du (des) pic(s) exothermique(s) sur le thermogramme si la réaction est complète, c'est-à-dire  $\Delta H_0 = \Delta H_p$ . Ainsi, le degré de conversion à un temps (ou une température) donné peut être exprimé approximativement comme étant le rapport de la chaleur de la réaction partielle à température "T" (ou instant "t") sur la chaleur totale dégagée mesurées par DSC.

$$\alpha_{T(t)} = \frac{\Delta H_{T(t)}}{\Delta H_p} \quad (10)$$

Au sens strict, le  $\alpha_T$  ou  $\alpha_t$  exprimé par l'équation (10) n'est pas le degré absolu de conversion pour les résines thermodurcissables. Car au commencement d'un essai, elle a déjà un certain degré de conversion bien que celui-ci puisse être faible. En plus, pour les adhésifs thermodurcissables, une conversion à 100% n'est pas toujours possible (PRIME, 1981), en raison de la non stoechiométrie, de la vitrification, ou d'une faible réactivité. La signification véritable de  $\alpha_T$  ou  $\alpha_t$  obtenu de l'équation (10) est le rapport du nombre de groupements ayant réagi dès le commencement de la réaction à

température "T" (ou à l'instant "t") au nombre de groupements pouvant réagir avant que le système adhésif n'évolue plus.

### I.3.1. Influence du durcisseur

Les figures 34, 35 et 36 représentent le degré de conversion des trois résines contenant différentes proportions de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en fonction de la température. Les courbes  $\alpha_T$  sont tracées à partir des figures 29, 30-2 et 31-2.

Selon l'enthalpie de polycondensation, nous considérons que la réaction de la résine UF, contenant 0,5, 1,5 et 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , est complète à la fin de l'essai en DSC; et qu'il en est de même pour les résines PMUF et MUF, contenant 1,5, 3 et 5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Leurs degrés de conversion peuvent être obtenus à partir de l'équation (10).

Par contre, la conversion des résines MUF et PMUF contenant 0,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est loin d'être à 100%, surtout pour la dernière. Dans ce cas, le degré de conversion est également calculé par l'équation (10), mais la valeur de  $\Delta H_p$  est remplacée par celle des résines contenant 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Pour la résine UF, le degré de conversion est indépendant de la proportion du durcisseur. Avec 0,5, 1,5, ou 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , les courbes  $\alpha_T$  sont pratiquement identiques. Vu la similarité de ces courbes, nous ne présentons que celle de l'échantillon contenant 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans la figure 34. La réaction de polycondensation se déclenche à 60°C où  $\alpha_T$  commence à augmenter et se termine vers 90°C ( $\alpha_T \approx 100\%$ ). La température du pic  $T_p$  (Figure 29), à laquelle la vitesse de réaction atteint son maximum est de 83°C, ce qui correspond à un degré de conversion d'environ 64%.

Par contre, la figure 35 montre clairement que, pour la PMUF, la vitesse de réaction et le degré de conversion dépendent fortement de la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Plus la proportion du durcisseur est importante, plus la réaction de polycondensation se déroule rapidement.

Avec 0,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la réaction débute à 80°C et se termine à environ 140°C à faible vitesse. A 100 et 120°C, les degrés de conversion  $\alpha_T$  sont respectivement de 7 et 34%. Le degré final n'est que d'environ 60%.

Pour une proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 1,5%, la réaction se déclenche à 65°C et s'achève vers 125°C et sa vitesse est beaucoup plus rapide. A 100 et 120°C, le  $\alpha_T$  peut atteindre respectivement 42 et 92%.

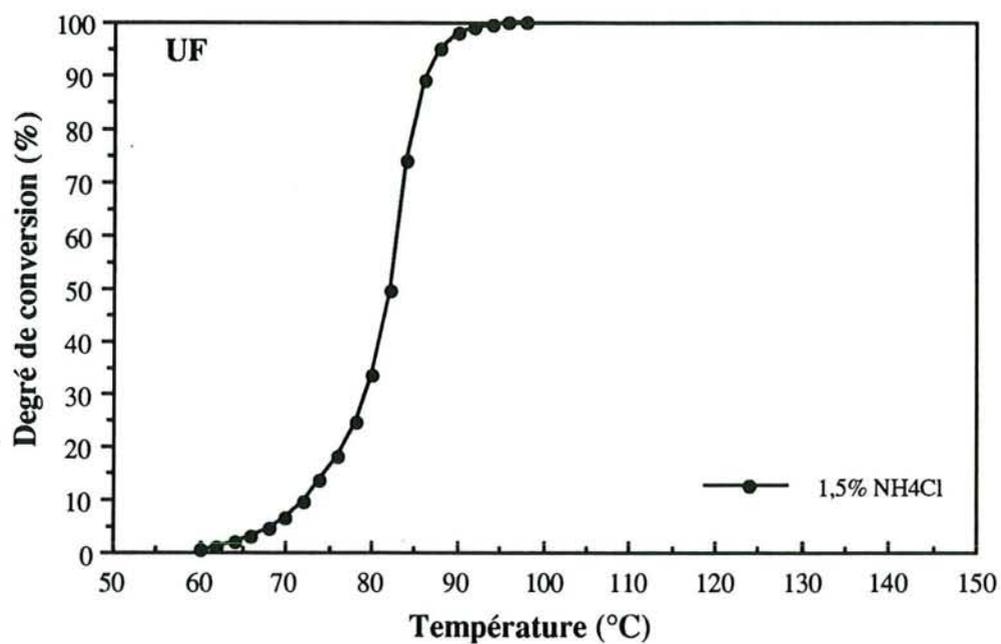


Figure 34. Degré de conversion de la résine UF en fonction de la température

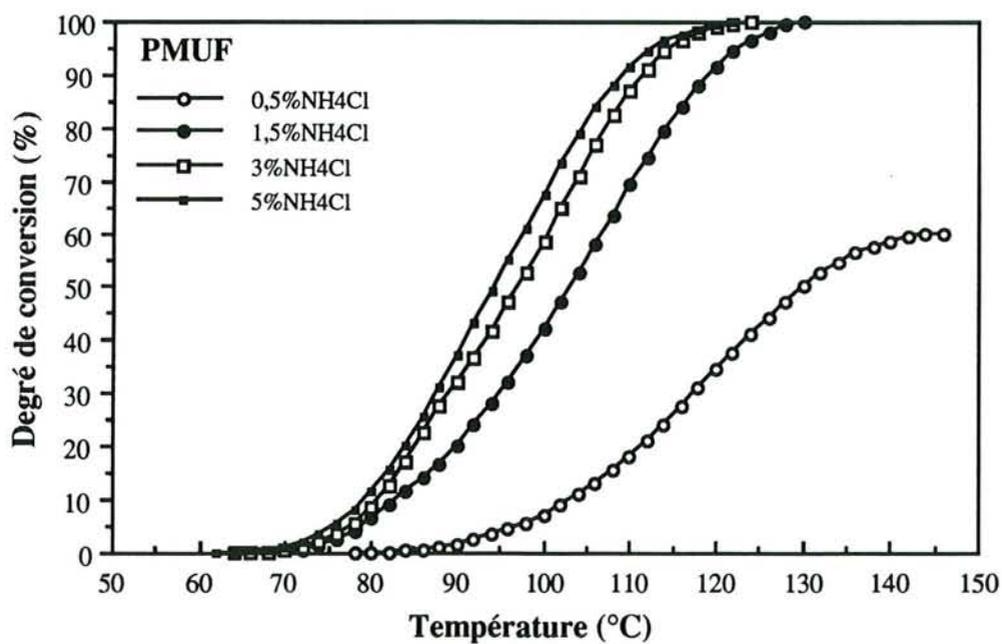


Figure 35. Degré de conversion de la résine PMUF en fonction de la température (10 mn sous vide)

Lorsque la résine PMUF contient 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la vitesse de réaction est encore plus rapide. La réaction commence également à  $65^\circ\text{C}$  mais peut se terminer à une température inférieure à  $120^\circ\text{C}$ . A  $100^\circ\text{C}$  le  $\alpha_T$  est d'environ 60%.

Au-dessus de 3%, la réaction s'accélère légèrement mais l'effet catalytique de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  perd de son importance.

A partir des figures 30-1, 30-2 et 35, nous pouvons remarquer que lorsque la quantité de durcisseur est de 0,5%, non seulement la polycondensation de la résine PMUF est incomplète ( $\Delta H_p$  n'est que  $30\text{J/g}$ ), mais aussi sa vitesse reste faible. Par conséquent, une quantité importante (1,5 à 3%) de durcisseur est nécessaire pour que la réaction s'effectue correctement dans une plage de températures correspondant à celles d'utilisation.

L'influence du durcisseur sur le degré de conversion de l'adhésif MUF suit la même tendance que sur l'adhésif PMUF. Le temps et la température nécessaires pour atteindre un degré de conversion donné diminuent lorsque la quantité du durcisseur augmente (Figure 36).

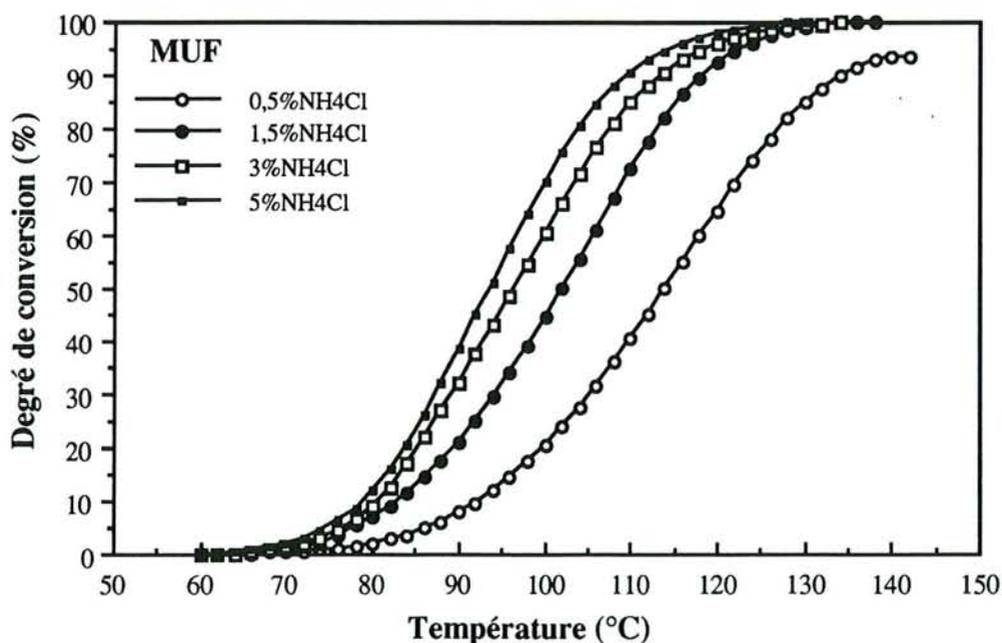


Figure 36. Degré de conversion de la résine MUF en fonction de la température (10 mn sous vide)

### I.3.2. Influence de l'eau.

Les résines aminoplastes commerciales sont des solutions aqueuses dont l'eau représente 35-40% du poids total. L'eau a une influence d'une part sur la concentration des sites réactionnels, d'autre part sur la mobilité des molécules.

Dans le cas de l'UF, cette influence est beaucoup moins marquée si bien que la forme des courbes DSC et  $\alpha_T$  est toujours identique quelle que soit la proportion d'eau.

Pour les résines PMUF et MUF, lorsque la proportion d'eau est supérieure à 22% (échantillon laissé 30 mn à l'atmosphère), son influence sur la réaction de polycondensation n'est pas significative. Les courbes DSC des échantillons laissés à l'atmosphère 30 mn sont similaires à celles des échantillons qui ne passent pas par cette phase d'attente.

En revanche, l'eau joue un rôle non négligeable dans la réaction de polycondensation des résines PMUF et MUF lorsque sa proportion devient très faible (12%, l'échantillon séché sous vide).

Sur les figures 30-1 à 31-2, on remarque que pour les résines PMUF et MUF, l'enthalpie de polycondensation est indépendante de la teneur en eau, alors que la forme des courbes DSC est différente pour les échantillons séchés à l'atmosphère et ceux séchés sous vide. Ceci indique que la vitesse de réaction ainsi que le degré de conversion en fonction de la température  $\alpha_T$  sont influencés par ce facteur.

Les figures 37 et 38 représentent le degré de conversion des résines PMUF et MUF avec respectivement 22 et 12% d'eau. De ces figures, il ressort qu'une faible teneur en eau (12%) peut empêcher la réaction de polycondensation. A une température donnée, le degré relatif de conversion des échantillons ayant 12% d'eau est toujours inférieur à celui des échantillons dont la proportion d'eau est égale ou supérieure à 22%.

Ce phénomène semble normal car la réaction la plus importante dans les résines PMUF et MUF s'effectue dans un milieu visqueux. Par conséquent la mobilité des molécules joue un rôle important sur le déroulement de la réaction. Lorsque la proportion d'eau est supérieure à 22%, l'influence de la diminution de la mobilité des molécules peut être contrecarrée par celle de l'augmentation de la proportion des sites réactionnels. Si la proportion d'eau est de 12%, la diminution de la mobilité des molécules devient le facteur dominant, d'où, une vitesse de réaction faible.

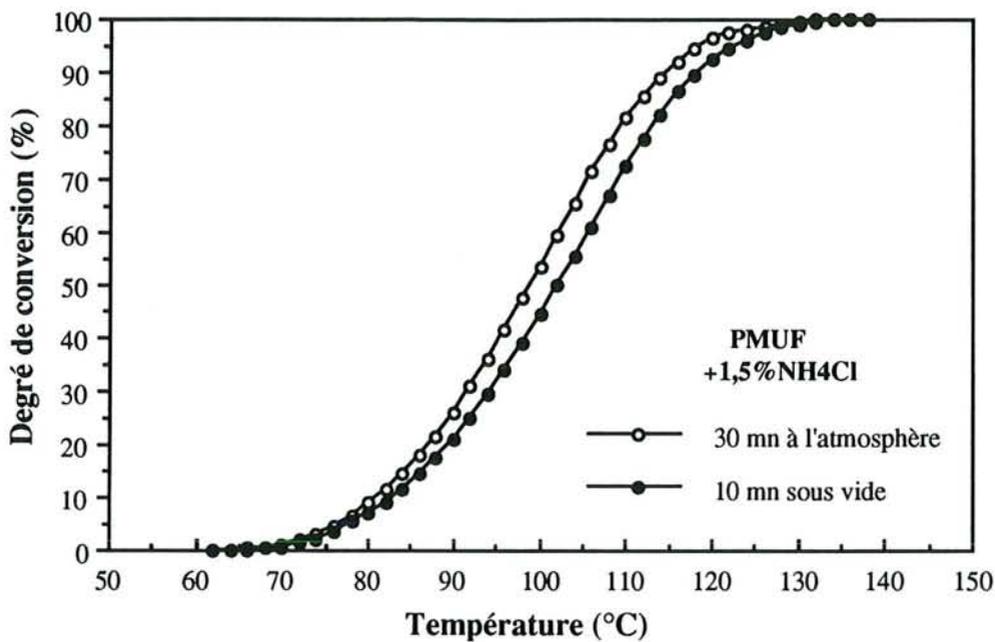


Figure 37. Influence de la proportion d'eau sur le degré de conversion de la résine PMUF

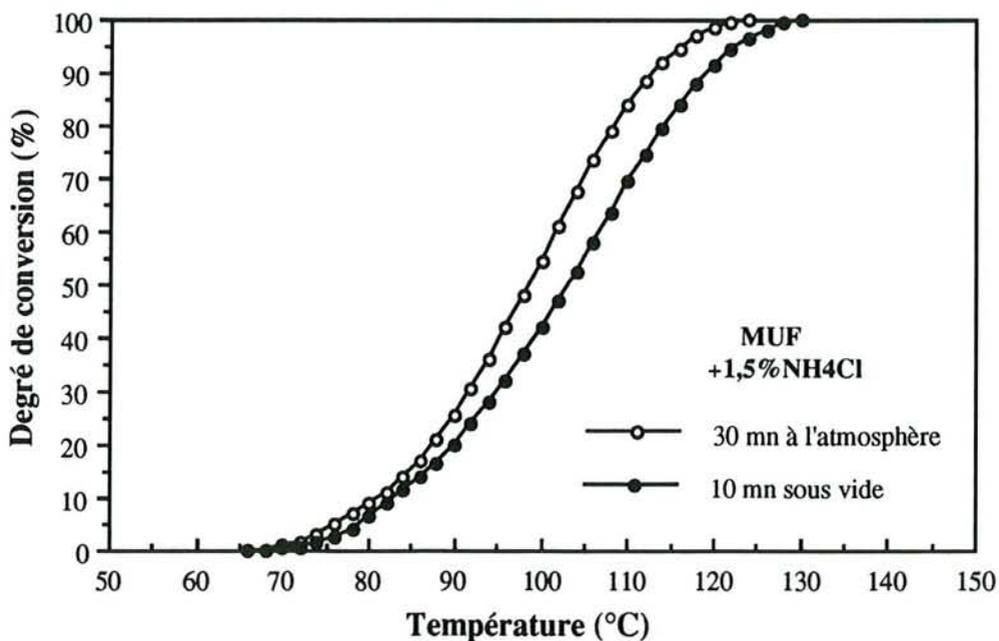


Figure 38. Influence de la proportion d'eau sur le degré de conversion de la résine MUF

### I.3.3. Influence de la charge

Les courbes DSC des trois adhésifs contenant 20% de fécule sont identiques à celles obtenues sans ajout de charge. Cela prouve le peu d'influence de la fécule sur la réaction de polycondensation et permet de montrer l'inertie chimique de la fécule.

## I.4. Conclusion

La mesure enthalpique en DSC a permis de mettre en évidence les différentes cinétique de trois résines aminoplastes commerciales

La polycondensation de la résine UF est caractérisée par un seul pic exothermique étroit, tandis que celle des MUF et PMUF se traduit par deux pics exothermiques larges et partiellement superposés. Ceci permet de révéler l'existence de deux réactions pendant le durcissement de ces deux dernières résines. Le premier exotherme a été attribué à la polycondensation des précondensats mélamine-formaldéhyde et le deuxième à celle des précondensats urée-formaldéhyde.

La polycondensation de la résine UF ne dépend pas de la proportion de durcisseur entre 0,5 et 3%. Par contre celle des adhésifs MUF et PMUF est fortement influencée par cette proportion, ce qui se traduit par la translation de la position et de l'importance des deux pics exothermiques.

L'enthalpie de polycondensation de la résine PMUF est inférieure à celle de l'UF et de la MUF. Ceci indique que le nombre de liaisons formées pendant le durcissement de la PMUF est moins important que celui des UF et MUF. Avec une faible proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,5%), la PMUF ne peut former qu'une structure de faible degré de réticulation.

Pour les résines PMUF et MUF, la teneur en eau influence également la vitesse de la polycondensation. Une teneur en eau très faible peut provoquer un effet de retardement de la conversion des résine. En revanche, l'ajout d'une charge (fécule) ne semble pas avoir une influence significative sur les réactions de polycondensation.

## II. EVOLUTION DE LA VISCOSITE ET VARIATION DIMENSIONNELLE DE JOINTS D'ADHESIF

### II.1. Observation générale

Après encollage, l'adhésif subit plusieurs mouvements à la surface du bois, tels que l'écoulement, la pénétration et le mouillage, ainsi que l'évaporation de l'eau. Les études préliminaires montrent qu'après 30 mn d'encollage, l'ordre de grandeur de la viscosité de l'adhésif PMUF sur un bois sec peut atteindre  $10^4$  Pa.s, et que celle des UF et MUF est de  $10^3$  Pa.s.

Nous avons tenté, à l'aide de la technique TMA, d'acquérir un certain nombre d'informations sur la rhéologie des adhésifs pendant leur durcissement. Dans les conditions expérimentales, choisies précédemment conformément à celles de l'industrie, cette démarche a abouti à des résultats satisfaisants en ce qui concerne l'adhésif PMUF.

La figure 39 présente l'évolution de la viscosité de l'adhésif PMUF contenant 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans un joint en fonction de la température. La courbe supérieure représente la variation de l'épaisseur de la couche d'adhésif et la courbe inférieure la viscosité.

Le bois est un matériau naturel dont toutes les propriétés sont variables. Etant donné que l'adhésif se trouve entre deux plaquettes de bois, la variabilité de ces dernières joue un rôle non négligeable dans l'évolution ainsi que dans la mesure de la viscosité. L'absorption des petites molécules (y compris de l'eau) agit sur la viscosité elle-même, et la variation dimensionnelle du bois influence la précision de la mesure. Cette influence se manifeste par l'imprécision de la valeur absolue de la viscosité pour des mesures répétitives, même si les plaquettes de bois sont soigneusement choisies pour qu'elles soient les plus identiques possibles. Ainsi, la valeur de l'ordonnée correspondant à une température donnée doit être considérée comme une estimation de l'ordre de grandeur de la viscosité.

Toutefois, l'imprécision de la valeur absolue ne pose pas de problème fondamental sur la caractérisation de l'évolution de la viscosité. En effet lors du durcissement, les modifications du comportement rhéologique d'un adhésif sont de

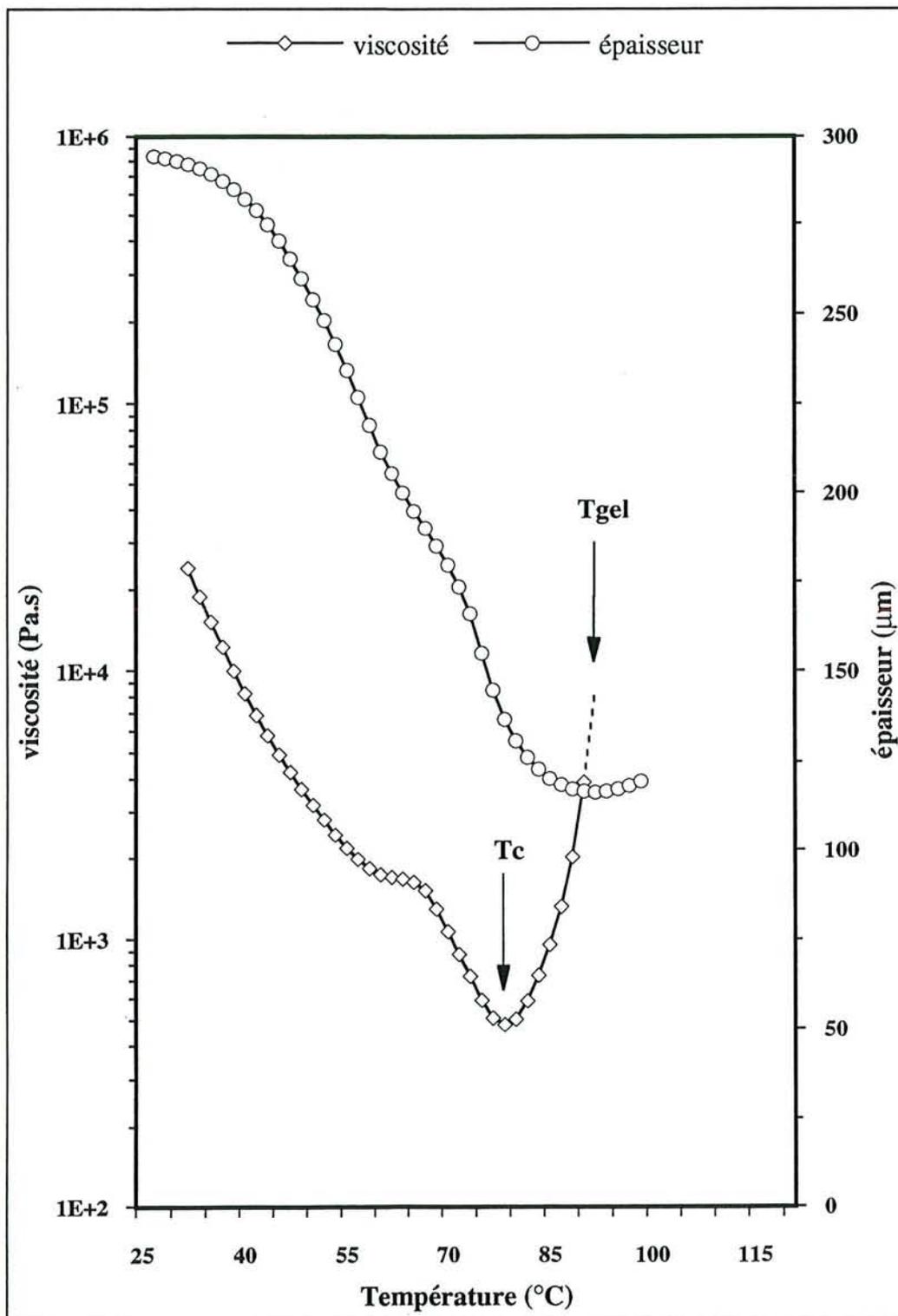


Figure 39. Evolution de la viscosité de la résine PMUF (+1,5% NH<sub>4</sub>Cl) et de l'épaisseur de la couche d'adhésif en fonction de la température

grande amplitude. Comme il est montré dans la figure 39, la viscosité initiale est de l'ordre de  $10^4$  Pa.s, alors que la viscosité minimale n'est que de  $10^2$  Pa.s et elle devient infinie au point de gel. Vis-à-vis de ce changement radical, l'imprécision de la valeur absolue paraît peu importante.

Sur la figure 39, nous observons deux zones où la viscosité varie de façon différente en raison de l'importance relative des deux phénomènes cités précédemment. Dans la première zone la viscosité diminue et dans la seconde elle augmente. Ces deux zones sont délimitées par une température critique  $T_c$ .

Au début de la première zone où  $T \ll T_c$ , la viscosité diminue en fonction de la température qui augmente la mobilité des molécules. Cette diminution est caractéristique de l'écoulement des liquides à bas poids moléculaire (PRICE et al., 1978). Au fur et à mesure que la température s'approche  $T_c$ , la réaction de polycondensation s'amorce, puis se développe, la vitesse de diminution de la viscosité se ralentit puis devient nulle à  $T_c$ .

Dans la seconde zone où  $T > T_c$ , l'avancement de la réaction de polycondensation devient tellement important que la viscosité augmente très rapidement et tend vers une valeur infinie à la température  $T_{gel}$ .

Une telle évolution de la viscosité peut s'expliquer par une équation proposée par BLOECHLE (1978), celle-ci décrit la dépendance de la viscosité par rapport au temps ( $t$ ) et à la température ( $T$ ) des polymères époxy (en isotherme):

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left[\left(\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}\right) + t K_{\infty} \exp\left(\frac{-\Delta E_k}{RT}\right)\right]$$

où  $\eta$ : viscosité à l'instant "t" durant la polymérisation

$\Delta E_{\eta}$ : énergie d'activation de l'écoulement visqueux

$\Delta E_k$ : énergie d'activation du durcissement

$\eta_{\infty}, K_{\infty}$ : constantes du polymère considéré

Dans notre étude, la température augmente linéairement avec le temps. Supposons que la température de départ soit suffisamment basse pour que la polymérisation soit négligeable, et que la vitesse de montée en température est suffisamment faible pour que le système se trouve toujours thermiquement à l'équilibre. L'équation de BLOECHLE peut être utilisée pour expliquer l'évolution de la viscosité de la résine PMUF en fonction de la température croissant linéairement.

A basse température ( $T \ll T_c$ ), la vitesse de réaction de polycondensation est quasiment nulle, le deuxième terme dans l'équation de BLOECHLE est négligeable. La viscosité diminue selon une loi exponentielle:

$$\eta \approx \eta_{\infty} \exp\left(\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}\right)$$

En augmentant la température, le système reçoit une certaine quantité d'énergie externe. Lorsque cette quantité atteint celle nécessaire au démarrage de la réaction de polycondensation ( $\Delta E_k$ ), intervient alors le durcissement de la résine. A des températures plus élevées (et à des temps plus longs), la contribution de l'avancement de la polycondensation devient dominante sur l'évolution de la viscosité, le premier terme est négligeable. La viscosité augmente rapidement, ce qui s'exprime par une expression duale exponentielle:

$$\eta \approx \eta_{\infty} \exp\left[ t K_{\infty} \exp\left(\frac{-\Delta E_k}{RT}\right)\right]$$

Il se peut qu'à une température donnée l'augmentation de la mobilité des molécules due à la montée en température soit contrariée par l'avancement de la réaction chimique, c'est alors que la viscosité atteint son minimum. Cette température est ce qu'on appelle la température critique  $T_c$ . Cette température critique et la température correspondant au point de gel  $T_{gel}$  peuvent être utilisées pour la caractérisation du comportement rhéo-chimique de l'adhésif PMUF.

En TMA, la température de gel n'est pas forcément facile à mesurer. Par définition, la viscosité au point de gel est infinie, ce qui se traduit par une vitesse nulle de la variation dimensionnelle de la couche d'adhésif:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(h_m - h_b)}{dt} = \frac{dh_m}{dt} - \frac{dh_b}{dt} = 0$$

où  $\frac{dh}{dt}$  : vitesse de la variation dimensionnelle de la couche d'adhésif  
 $\frac{dh_m}{dt}$  : idem du joint (bois + adhésif)  
 $\frac{dh_b}{dt}$  : idem des plaques de bois

En approchant du point de gel, la vitesse de la variation dimensionnelle de la couche d'adhésif devient trop faible pour être mesurée précisément en raison de la variabilité du bois. Ainsi, la précision de la température au point de gel ne peut pas être assurée.

En revanche, la mesure de la température critique peut être effectuée convenablement. Car en dessous de cette température critique, la variation dimensionnelle de la couche d'adhésif est importante et l'influence du bois est insignifiante. Cette température critique représente l'équilibre de l'effet de la montée en température et de celui de l'avancement de la réaction de polycondensation. Au delà de la température critique, la viscosité augmente rapidement et par conséquent l'écoulement de l'adhésif devient difficile. Pour cette raison, nous pouvons considérer que cette température correspond au début de la gélification.

## II.2. Evolution de la viscosité de l'adhésif PMUF

### II.2.1. Influence du durcisseur

La figure 40 présente l'évolution de la viscosité de la résine PMUF contenant différentes proportions de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Les trois courbes (a, b et c) sont quasiment superposées. Pour expliquer l'évolution de la température critique, nous avons déplacé verticalement la courbe "b" d'un facteur 10 et la courbe "c" d'un facteur 100.

Sur cette figure, nous constatons que la baisse de la viscosité varie d'une manière discontinue: un épaulement apparaît sur les courbes viscosité-température. Plusieurs phénomènes peut être à l'origine de la présence de cet épaulement.

Grosso modo, on peut dire que plus la proportion de durcisseur est importante, moins marqué est l'épaulement et plus basse est la température correspondant à son apparition. Ainsi, il est évident que ce phénomène est lié, d'une certaine manière, à la réaction de polycondensation.

L'accroissement de la taille des molécules pourrait être en premier lieu à l'origine de cet épaulement. Cet accroissement ralentit la vitesse de diminution de la viscosité et permet de distinguer le comportement rhéologique d'un système de bas poids moléculaire de celui d'un système dont le poids moléculaire est relativement élevé.

Des changements physiques pourraient influencer également la variation de la viscosité. En effet, la couche d'adhésif n'a pas une structure homogène. Les molécules les plus éloignées de la surface du bois ont une mobilité plus importante, c'est donc elles qui déborderont du joint en premier. Celles qui restent sont toujours moins mobiles.

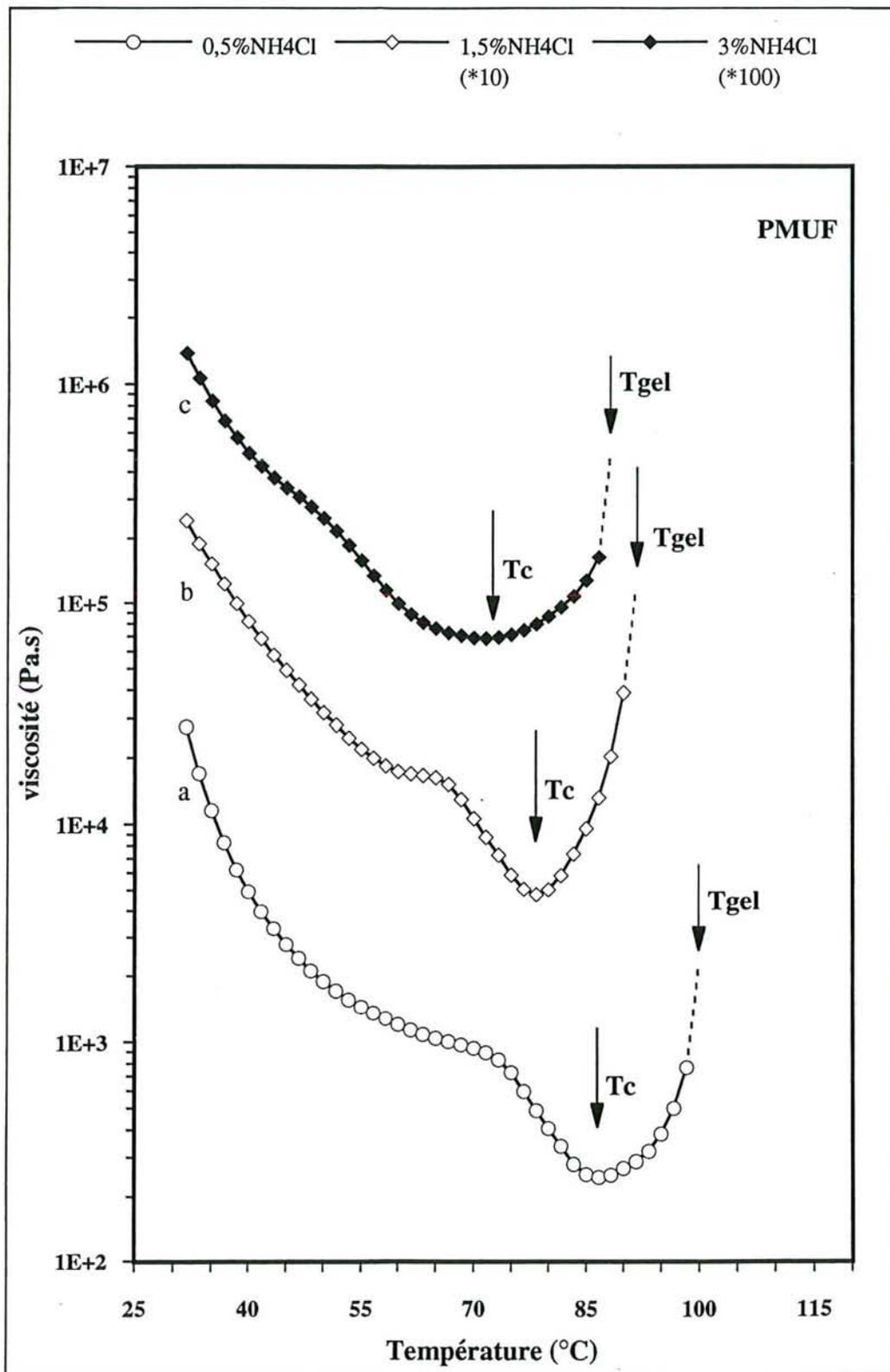


Figure 40. Influence de la proportion de durcisseur sur l'évolution de la viscosité de la résine PMUF

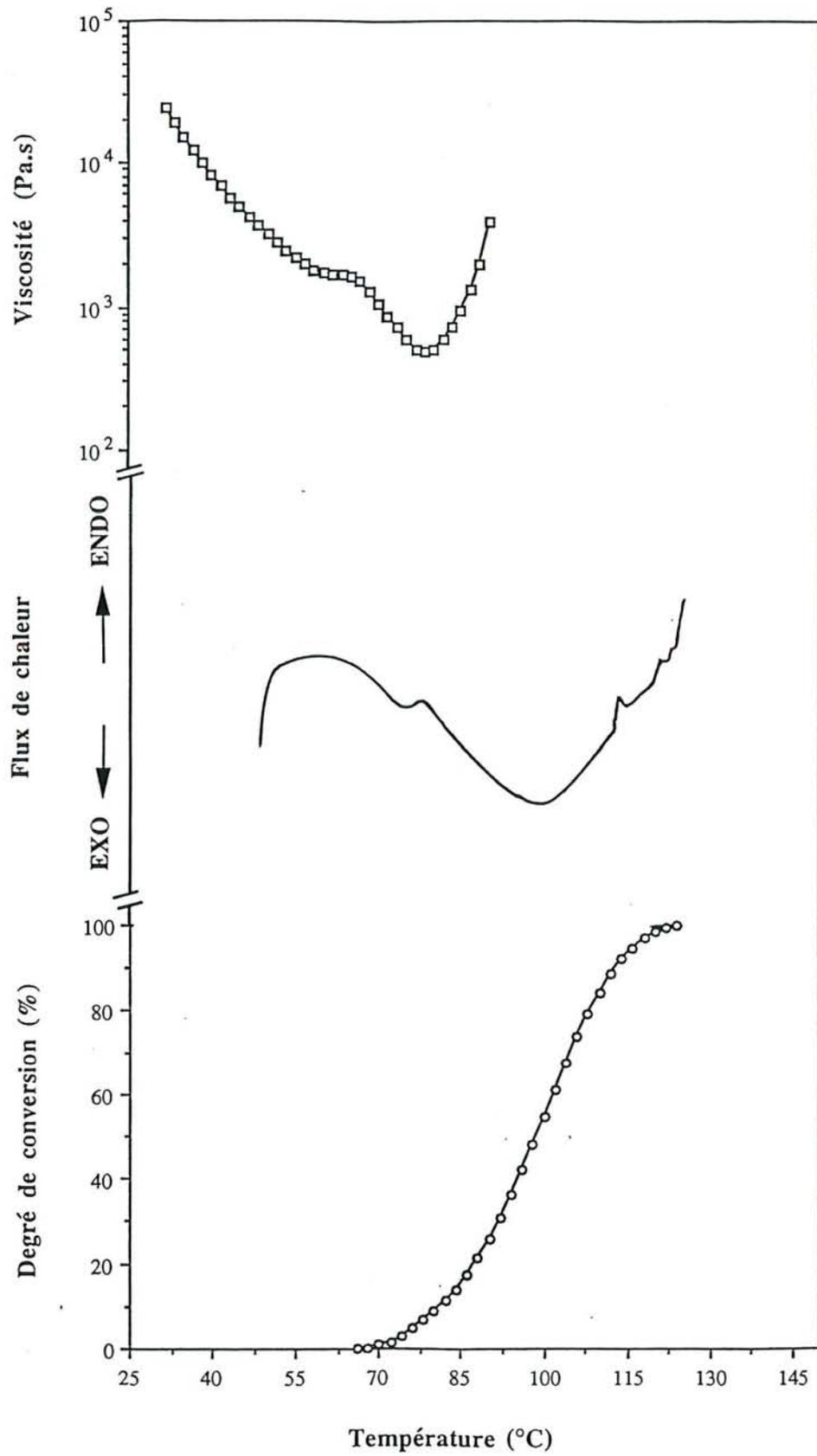


Figure 41. Comparaison de la viscosité, du flux de chaleur et du degré de conversion de la résine PMUF

Une autre cause possible de cet épaulement est l'expansion du volume de la couche d'adhésif lors de la montée en température, ceci entraîne une surévaluation de la viscosité.

La baisse significative de la viscosité après l'épaulement pourrait être expliquée par la production d'eau et le dégagement de chaleur du à la réaction de polycondensation. L'augmentation de la teneur en eau peut produire un effet lubrifiant ou plastifiant favorisant le mouvement des molécules.

Par ailleurs, le dégagement de chaleur provoque un dépassement de la consigne de température. Cet apport de chaleur avantage également la baisse de la viscosité.

Quant à la température critique  $T_c$ , la figure 40 montre qu'elle diminue avec l'augmentation de la proportion de durcisseur. Avec un pourcentage de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 0,5, 1,5 puis de 3%, les températures critiques  $T_c$  sont respectivement de 87, 76 et 71°C. Ces résultats proviennent de la valeur moyenne d'au moins trois expériences. Cette baisse de la température critique révèle la rapidité de la réaction de polycondensation en présence d'une proportion de durcisseur plus importante.

La température  $T_{\text{gel}}$  correspondant au point de gel se trouve environ 10 à 15°C au dessus de la température critique.

En comparant les courbes de la viscosité, de la DSC et du degré de conversion (Figure 41), on remarque que la gélification de l'adhésif PMUF a lieu durant l'apparition du premier pic exothermique. Le degré de conversion à la température critique est de moins de 10%, et celui correspondant au point de gel est de 20 à 30% environ. Ainsi, on peut conclure que la gélification a lieu lors de la polycondensation des précondensats mélamine-formaldéhyde. Cette gélification, à son tour, empêche la polycondensation entre les précondensats UF.

## II.2.2. Influence de la charge

L'influence de la charge sur l'évolution de la viscosité et de la température critique est présentée dans la figure 42. Comme dans la figure 40, les deux courbes supérieures sont respectivement déplacées verticalement par un facteur 10 et 100.

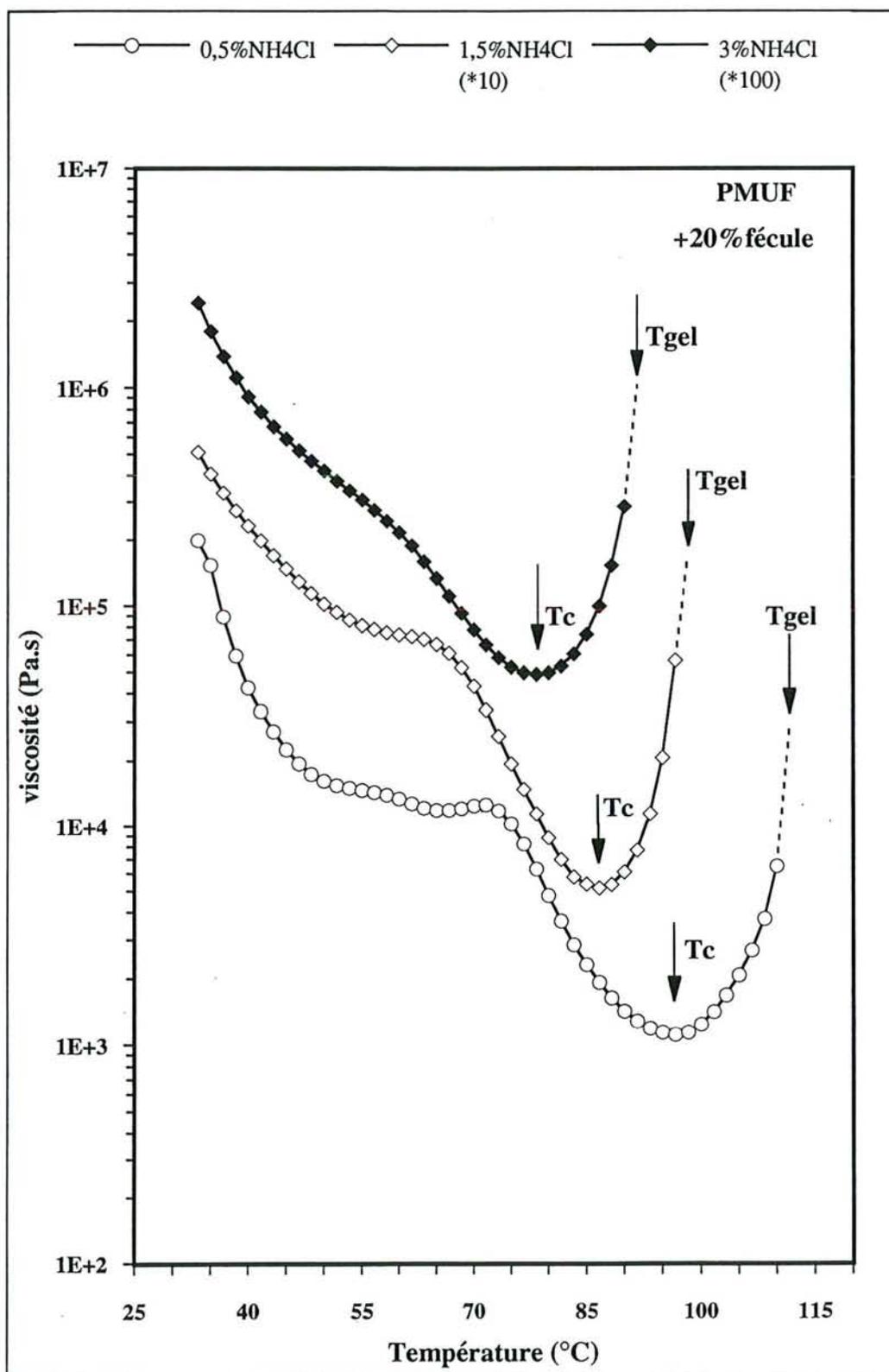


Figure 42. Evolution de la viscosité de la résine PMUF en présence de 20% de féculé

De la figure 42, il ressort que l'adjonction d'une charge (fécule) augmente la température critique. Pour les échantillons contenant 20% de fécule et 0,5, 1,5 et 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , les températures critiques sont respectivement de 96, 85 et 80°C (contre 87, 76, et 71°C sans charge).

Les résultats obtenus en DSC montrent que la charge a peu d'influence sur la réaction de polycondensation dans une capsule en aluminium (en absence de bois). En revanche, l'augmentation de la température critique révèle le rôle retardateur important joué par la fécule sur la réaction en présence du bois.

L'effet retardateur, concernant l'évolution de la viscosité, devrait être dû à la modification du milieu réactionnel dans la couche d'adhésif, en l'occurrence la distribution des poids moléculaires. En effet, la charge empêche la pénétration des molécules dans le bois et par conséquent conduit à une couche d'adhésif dans laquelle la proportion des molécules à bas poids moléculaire est importante. Ainsi le poids moléculaire moyen dans la couche d'adhésif, à une température donnée, reste toujours inférieur à celui d'un adhésif sans charge. Pour que l'avancement de la réaction puisse contrecarrer l'influence de la montée en température, un adhésif chargé doit réagir plus longtemps qu'un adhésif sans charge. Ceci se traduit par une augmentation de la température critique.

L'influence de la proportion du durcisseur et de la charge sur la température critique de l'adhésif PMUF est résumée dans la figure 43. Pour chaque condition expérimentale, les valeurs moyennes sont représentées par des barres d'erreur (écart type).

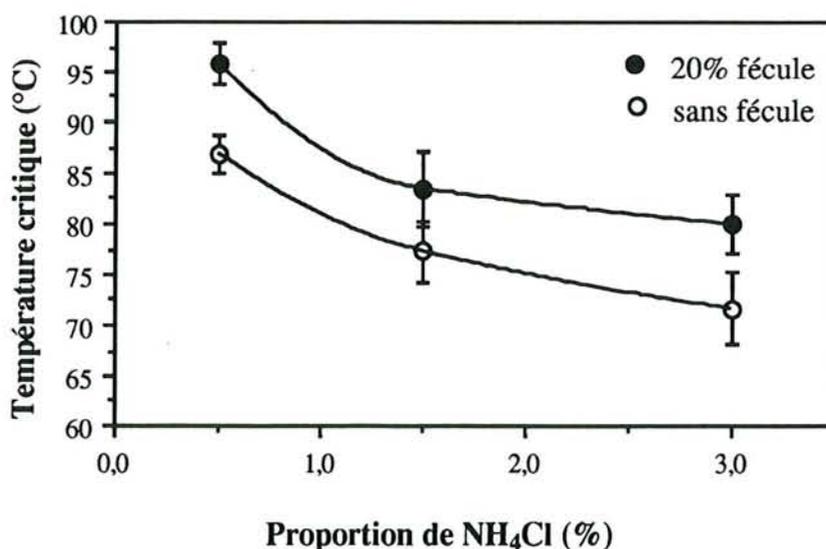


Figure 43. Influence de la proportion de durcisseur et de la charge sur la température critique de la résine PMUF

### II.2.3. Influence de l'humidité du bois

Dans les expériences citées précédemment, le bois utilisé est à l'état sec (2% d'humidité environ). En revanche, on utilise dans l'expérience suivante un bois humide dont la teneur en eau est d'environ 12%.

Du fait de la teneur élevée en eau du bois, après l'encollage et l'échauffement de l'échantillon, la pénétration de l'adhésif dans le bois humide est moins importante. L'accrochage mécanique entre l'adhésif et le bois humide devrait être plus faible que pour le bois sec.

La figure 44 présente l'évolution de la viscosité de l'adhésif PMUF contenant 1,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sur un bois humide.

La viscosité initiale est de l'ordre de  $10^3$  Pa.s. Quand l'échantillon est chauffé, la viscosité diminue rapidement: à  $50^\circ\text{C}$ , elle est inférieure à  $10^2$  Pa.s. Cette diminution rapide rend quasiment nulle la quantité d'adhésif dans le joint. Ceci a pour conséquence de mettre en contact direct les surfaces de bois.

En effet, on constate que pour un bois humide, l'épaisseur de la couche d'adhésif est inférieure à  $20\ \mu\text{m}$  lorsque la température atteint  $50^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, la viscosité de l'adhésif n'est plus mesurable par TMA.

## II.3. Comparaison des propriétés rhéologiques de différents adhésifs

Nous avons appliqué la méthode TMA à deux autres résines : MUF et UF.

Dans les mêmes conditions expérimentales (après 30 mn d'encollage sur un bois sec), les expériences réalisées sur ces deux adhésifs montrent que la mesure exacte de la température critique est particulièrement difficile en raison de leur faible viscosité. Au niveau de la rhéologie, ils se comportent comme l'adhésif PMUF sur un bois humide.

La viscosité initiale des adhésifs MUF et UF est de l'ordre de  $10^3$  Pa.s. La baisse de la viscosité en fonction de la température est très rapide avant l'apparition des premiers symptômes de la polycondensation. Cette diminution rapide de la viscosité ainsi que la pression constante auxquelles le joint est soumis entraînent un amincissement de son épaisseur ( $< 50\ \mu\text{m}$ ). Ceci provoque des erreurs importantes sur la mesure de la viscosité.

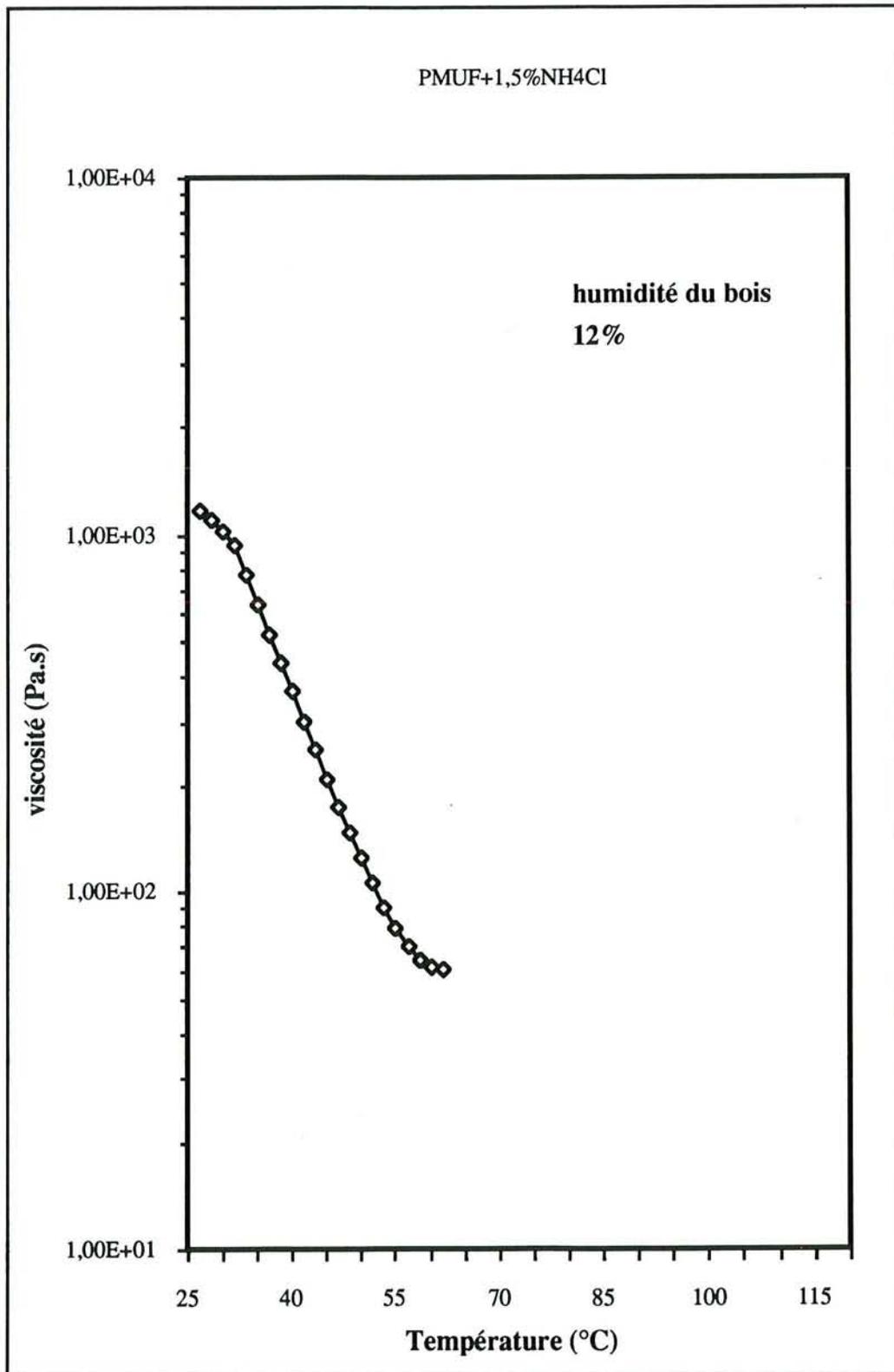


Figure 44. Evolution de la viscosité de l'adhésif PMUF (+1,5% NH<sub>4</sub>Cl) dans un joint (humidité du bois 12%)

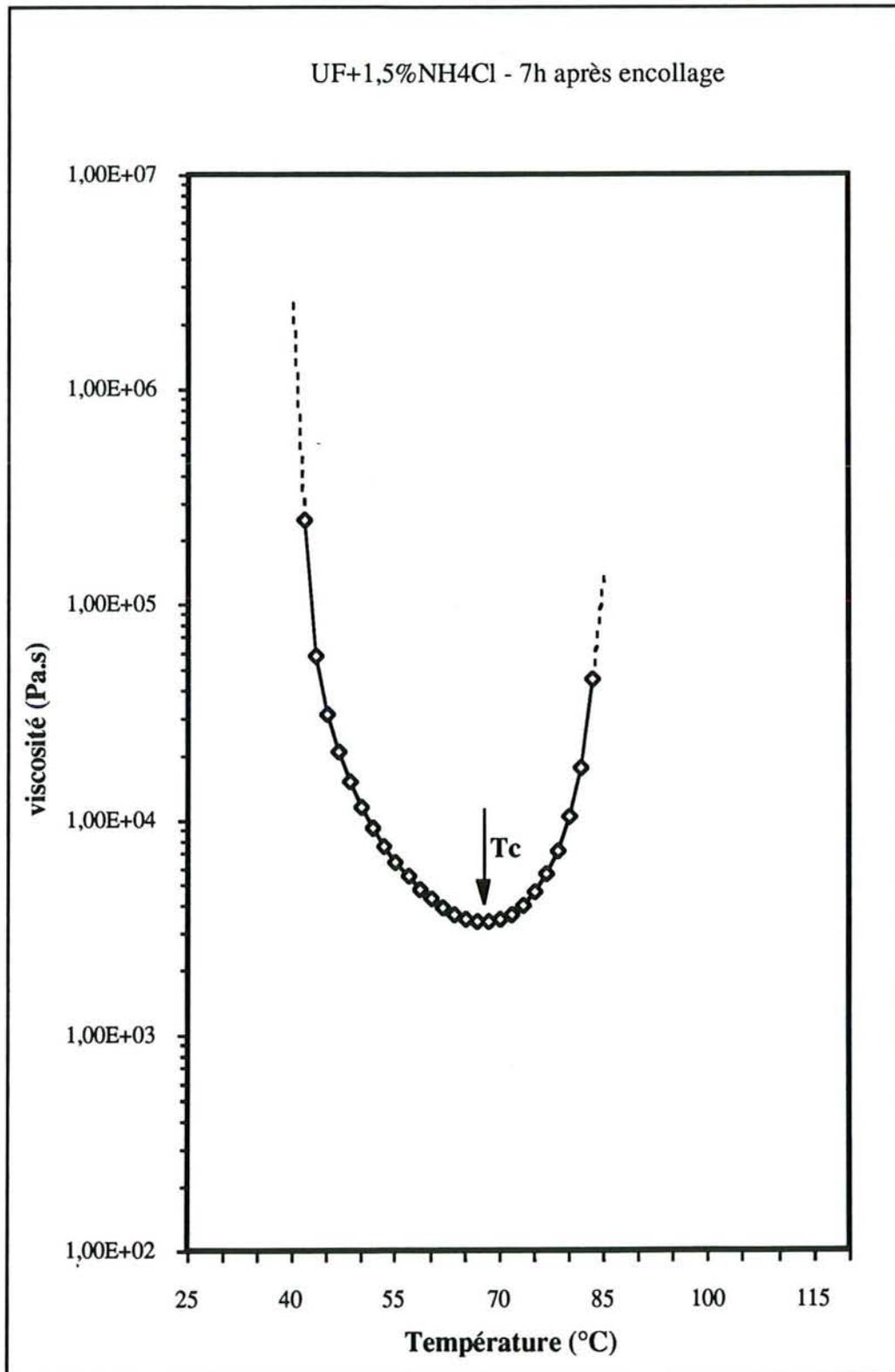


Figure 45. Evolution de la viscosité de la résine UF (+1,5% NH<sub>4</sub>Cl) après 7 heures d'encollage

Cette comparaison permet de conclure que dans les mêmes conditions expérimentales, les adhésifs MUF et UF ont une fluidité plus importante que l'adhésif PMUF.

Pour que la mesure en TMA (suivi de l'évolution de la viscosité en fonction de la température) soit possible, il est indispensable que la viscosité initiale des adhésifs UF et MUF soit suffisamment importante. Pour ce faire, on procède à l'encollage environ sept heures avant la mesure. La figure 45 représente l'évolution de la viscosité de la résine UF (contenant 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) après 7 heures d'encollage.

Dans ce cas, la viscosité à basse température ( $<40^\circ\text{C}$ ) est trop importante pour être mesurée. A partir de  $40^\circ\text{C}$ , on observe une diminution de la viscosité, ceci signifie que l'adhésif n'est pas encore totalement réticulé. La température critique est d'environ  $68^\circ\text{C}$ .

## II.4. Variations dimensionnelles de l'adhésif PMUF

Après gélification, la réaction de polycondensation continue en fonction de la température. Cette réaction peut être accompagnée d'une variation dimensionnelle de la couche adhésive. Dans la mesure où cette variation est importante, elle peut avoir une certaine influence sur les propriétés mécaniques finales de la résine et du produit collé.

La figure 46 représente la variation de l'épaisseur de la couche d'adhésif en fonction de la température. Avant gélification, c'est-à-dire à l'état liquide, l'épaisseur de la couche d'adhésif diminue rapidement car une partie de l'adhésif s'écoule hors du joint. En revanche, après gélification, on observe un gonflement et ensuite un retrait de la couche d'adhésif. Cette variation dimensionnelle est d'autant plus importante que la proportion de durcisseur est faible.

Avec 0,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , le gonflement commence à environ  $115^\circ\text{C}$  et s'achève à environ  $135^\circ\text{C}$ . Le taux de gonflement est de 60-80% , exprimé par la formule:

$$\frac{H_{\max} - H_0}{H_0}$$

Pour des pourcentages de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 1,5 ou 3%, le gonflement est inférieur à 15%. La température à laquelle le gonflement commence est d'environ  $90^\circ\text{C}$ .

En se référant aux thermogrammes DSC, nous constatons que le degré de conversion est de 35 à 40% au moment du gonflement. Ce phénomène peut être attribué à la production d'eau et à la formation de bulles de vapeur dans la structure de l'adhésif.

L'évaporation ultérieure de l'eau va entraîner, à son tour, un retrait de la couche adhésive.

La différence de l'amplitude du gonflement provient de la vitesse d'évaporation d'eau. Pour les échantillons contenant 1,5 et 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la réaction de polycondensation est assez rapide et produit des molécules d'eau à des températures relativement basses. L'eau produite et l'eau résiduelle peuvent s'évaporer du joint progressivement, ce qui évite en partie la formation de bulles à l'intérieur du joint.

Si la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est de 0,5%, une quantité importante d'eau est produite à des températures élevées ( $>115^\circ\text{C}$ ). L'évaporation de l'eau provoque une forte pression et par conséquent de nombreuses bulles peuvent se former, d'où l'importance du gonflement de la couche d'adhésif.

En l'absence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la couche d'adhésif commence à gonfler d'une manière remarquable à partir de  $130\text{-}135^\circ\text{C}$ . Son épaisseur passe par un maximum à  $150\text{-}155^\circ\text{C}$  et ensuite diminue brutalement. Ceci se manifeste par l'apparition d'un pic sur la courbe épaisseur - température. Le gonflement peut atteindre 200% , voire même 300%. A partir de  $160^\circ\text{C}$  environ, l'épaisseur devient presque constante.

En DSC, on a constaté qu'aucun phénomène exothermique ne se manifeste pour une résine PMUF sans ajout de durcisseur. Dans ce cas, la résine reste plus longtemps à l'état liquide. Il se peut que la réaction de polycondensation se déroule à une vitesse très faible et coïncide avec la dégradation thermique ( $>130^\circ\text{C}$ ). Ainsi, les bulles de vapeur d'eau peut conduire à une structure expansée dans la couche adhésive dont le degré de réticulation est très faible. Ceci a été observé sur le bord de l'échantillon. La résistance mécanique de cette structure est si faible qu'une petite pression (5 Pa) appliquée par la sonde peut l'écraser.

En ce qui concerne le retrait de la couche adhésive, il est difficile de le mesurer précisément en raison du retrait du bois au delà de  $100^\circ\text{C}$ .

La structure finale de l'adhésif peut avoir une influence sur les propriétés mécaniques des produits collés. Bien qu'une relation rigoureuse entre la variation dimensionnelle et les propriétés mécaniques ne puisse être établie, il est évident qu'une structure trop gonflée ne peut avoir une bonne résistance mécanique, ce qui est le cas de la résine PMUF seule (sans durcisseur).

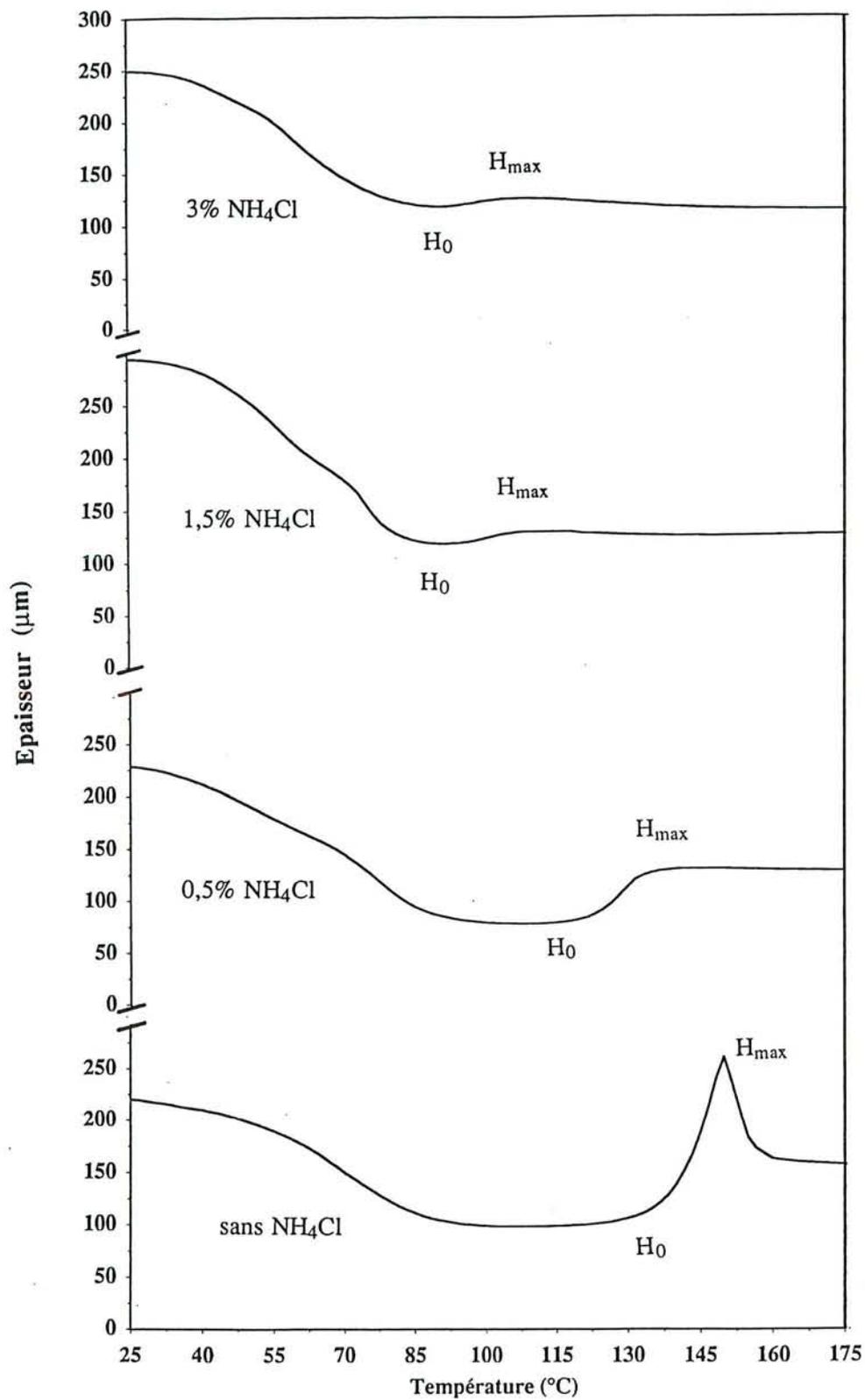


Figure 46. Variation de l'épaisseur de la couche adhésive PMUF en fonction de la température

## II.5. Conclusion

La fluidité d'une résine PMUF dans un joint peut être quantifiée par la mesure de l'évolution de la viscosité.

Après 30 mn d'encollage, l'ordre de grandeur de la viscosité de la PMUF est de  $10^4$  Pa.s. Suivant l'augmentation de la température, la viscosité diminue dans un premier temps. La vitesse de décroissance de la viscosité s'atténue lorsque la réaction de polycondensation se déclenche. A température critique, l'avancement de la réaction devient si important que cette vitesse de décroissance atteint une valeur nulle. Au delà de cette température, la viscosité augmente rapidement et tend vers une valeur infinie. Cette température critique baisse lorsque la proportion de durcisseur augmente.

L'ajout d'une charge peut modifier le comportement "rhéo-chimique" de la résine PMUF, ceci se traduit par la température critique plus élevée pour une résine chargée.

La teneur en eau du support bois peut influencer l'évolution de la viscosité de la PMUF. Après 30 minutes d'encollage sur un bois humide, la viscosité n'est que de l'ordre de  $10^3$  Pa.s. Lors de l'augmentation de la température, la décroissance de la viscosité est trop rapide pour être mesurée.

Une variation dimensionnelle accompagne le durcissement de la résine PMUF, celle-ci est due à l'évaporation de l'eau résiduelle et de l'eau produite par la réaction. Le gonflement de la couche d'adhésif est d'autant plus important que la proportion de durcisseur est faible.

# III. EVOLUTION DE LA RIGIDITE DE COMPOSITES MODELES BOIS - ADHESIF

## III.1. Evolution du module d'élasticité en fonction de la température programmée

### III.1.1. Observation générale

Dans cette étude, un composite bois-adhésif est constitué de deux lamelles de bois liées par une couche d'adhésif. Avant d'aborder les propriétés de ce composite, il est nécessaire d'examiner indépendamment les rôles respectifs de ces deux composants.

Les figures 47 et 48 représentent les thermogrammes DLTMA typiques d'une lamelle de bois (pin maritime) et d'un composite bois-adhésif (pin maritime, PMUF, 1,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Les courbes correspondant à l'évolution de leur module d'élasticité apparent sont présentées dans les figures 49 et 50.

La comparaison de ces quatre figures montre clairement que l'évolution du module d'élasticité du composite bois-adhésif dépend essentiellement du changement de l'adhésif qui passe, en fonction de la température et du temps, de l'état liquide à l'état solide.

Quant au module d'élasticité du bois, il décroît avec la montée de la température en raison du ramollissement de la lignine et des hémicelluloses (WOLOCOTT et al., 1990). Mais l'influence de cette variation du module d'élasticité du bois est faible devant celle de l'adhésif. En effet, de 25 à 200 °C, le module du bois ne baisse qu'environ de 20% (de 7000 MPa à 5600 MPa), tandis que celui de l'adhésif subit une augmentation importante, de pratiquement zéro à l'état liquide à une valeur de l'ordre de  $10^3$  MPa à l'état solide.

La figure 50 révèle l'existence de trois zones de température importantes dans le cas de l'évolution du module d'élasticité d'un composite bois-adhésif. Ces zones sont délimitées par deux températures caractéristiques,  $T_i$  et  $T_m$ .

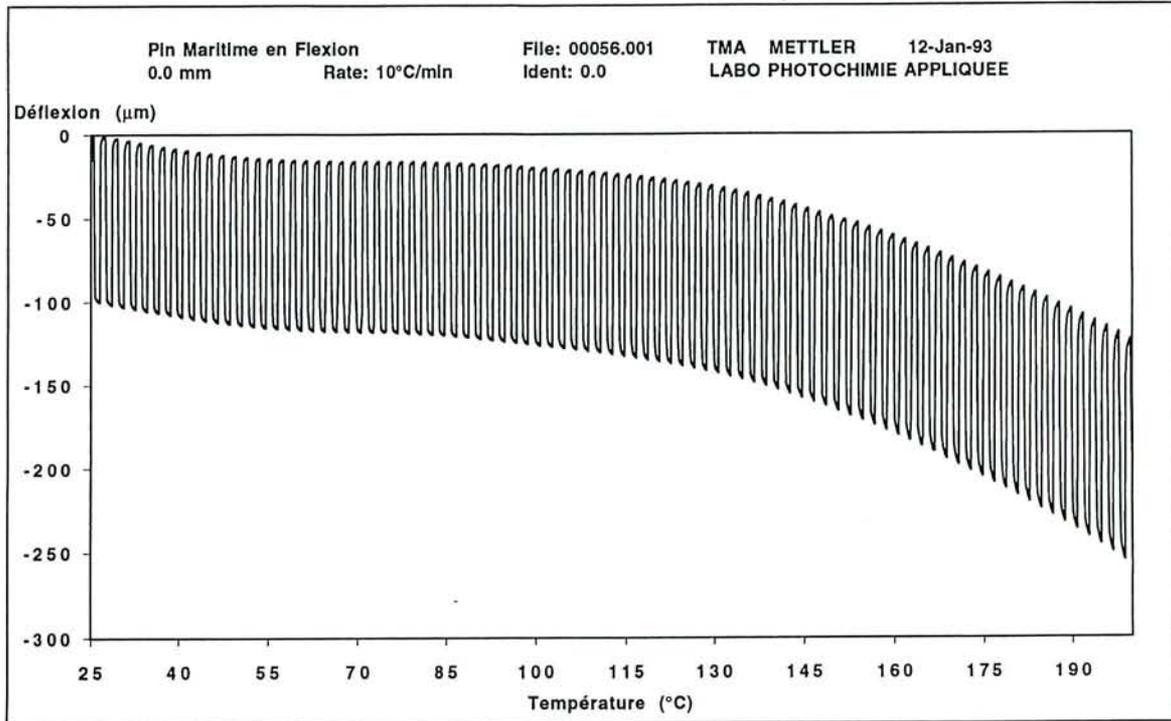


Figure 47. Thermogramme DLTMA d'une lamelle de bois de pin maritime sollicitée en flexion

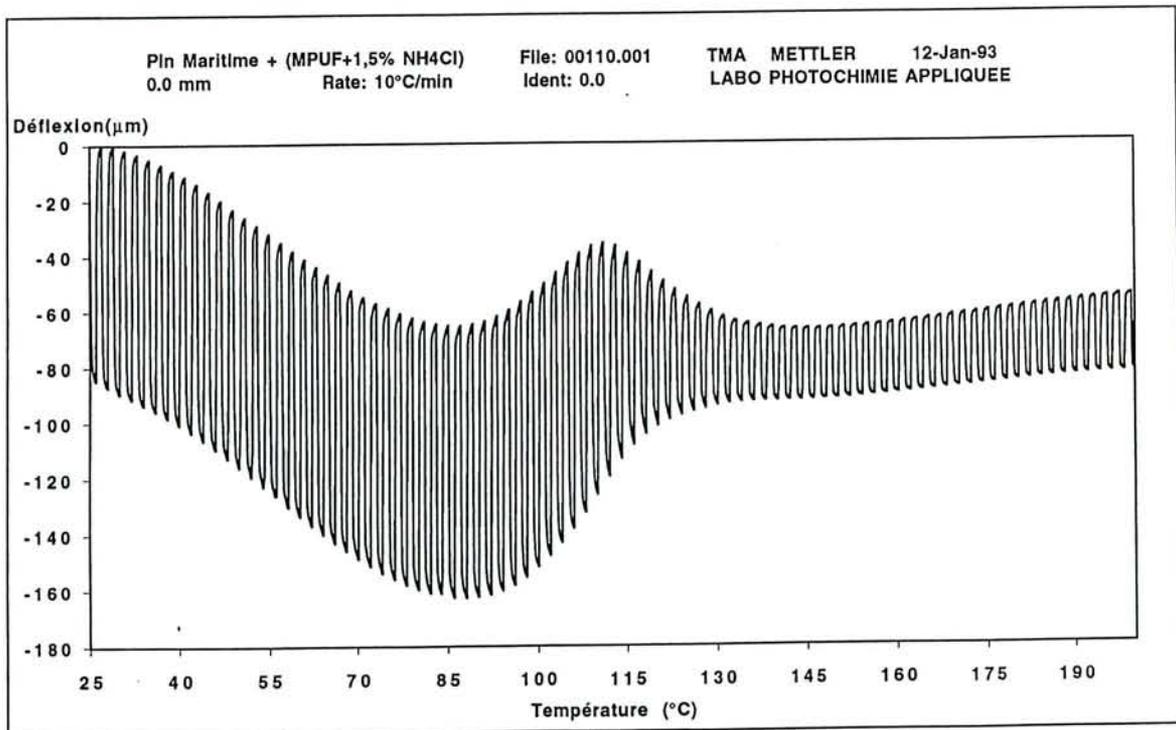


Figure 48. Thermogramme DLTMA typique d'un composite bois-PMUF sollicité en flexion

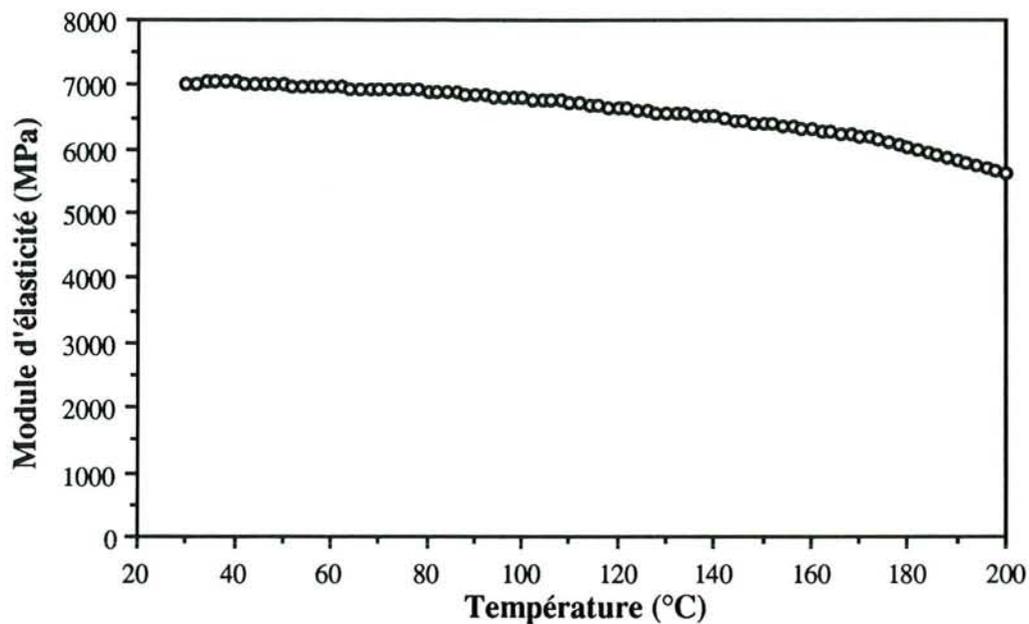


Figure 49. Evolution du module d'élasticité apparent d'une lamelle de bois de pin maritime en fonction de la température

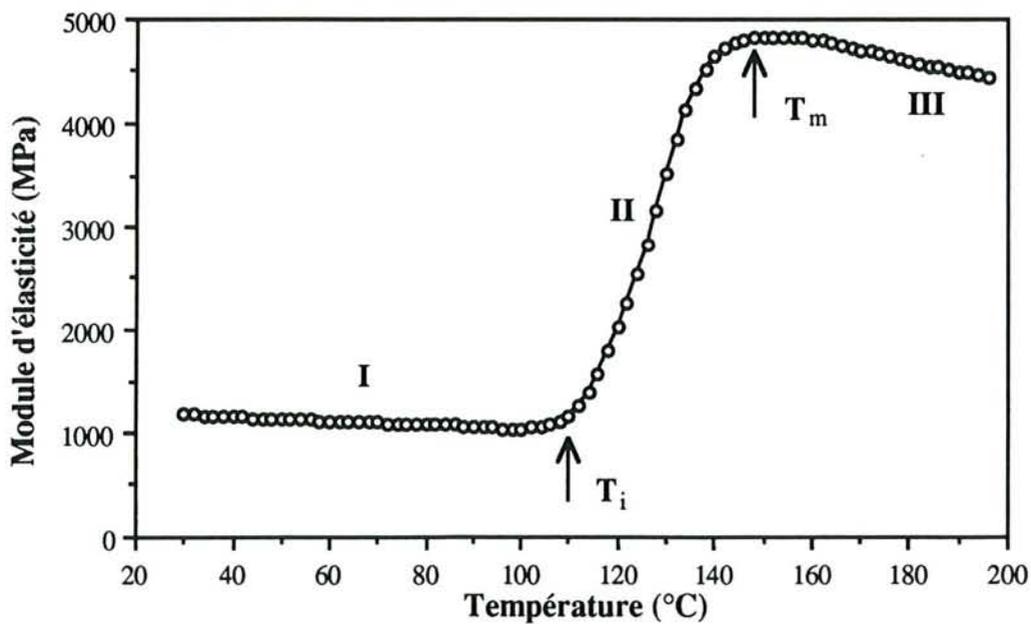


Figure 50. Evolution du module d'élasticité apparent d'un composite bois-PMUF en fonction de la température

La première zone est caractérisée par un module d'élasticité faible et pratiquement constant. La deuxième se traduit par une augmentation significative du module d'élasticité du composite et dans la troisième zone, ce module décroît. La transformation de l'adhésif de l'état liquide à l'état caoutchoutique puis à l'état vitreux peut être suivie par l'évolution du module d'élasticité.

Avant gélification, l'adhésif se comporte comme un liquide dont le module d'élasticité est pratiquement nul. Il ne peut transférer la contrainte d'une lamelle (inférieure) à l'autre (supérieure). Donc, la rigidité du composite est essentiellement celle de la lamelle inférieure. Ce qui est le cas dans la première zone.

La gélification marque la formation d'une structure tridimensionnelle, cette transformation de l'état liquide à l'état caoutchoutique augmente sensiblement le module d'élasticité de l'adhésif et par conséquent celui du composite. Pour cette raison, on peut considérer la température du début de la deuxième zone  $T_i$  comme étant la température de gélification  $T_{gel}$ .

La vitrification a l'apparence d'une transition du second ordre. La définition de la température de vitrification est délicate du fait que ce phénomène se produit dans un intervalle de température plus ou moins large et que cet intervalle varie suivant la caractéristique mesurée et la technique utilisée (NIELSEN, 1982).

Dans la pratique, la température de vitrification des polymères thermodurcissables est le plus souvent mesurée par des techniques dynamiques (DMA, TBA etc.). La vitrification se traduit par un pic sur la courbe de la "tangente de perte" (Annexe 1) et la température correspondant au pic est définie comme étant la température de vitrification. Ce pic se trouve toujours en dessous de la température où le module de conservation atteint son maximum.

Parallèlement, nous prenons dans cette étude, la température de vitrification des adhésifs aminoplastes  $T_v$  comme étant la température à laquelle la vitesse d'augmentation du module d'élasticité atteint son maximum. Au-delà de cette température, bien que le module d'élasticité puisse augmenter d'avantage et atteindre son maximum à la température  $T_m$ , sa vitesse d'augmentation devient de plus en plus faible entre  $T_v$  et  $T_m$ .

Pour obtenir la température correspondant à la vitrification, il suffit de calculer la première dérivée du module d'élasticité en fonction de la température.

L'augmentation du module d'élasticité du composite dans la deuxième zone est due essentiellement à la polycondensation de l'adhésif. Pourtant, certains changements physiques, notamment l'évaporation de l'eau qui rend le bois et l'adhésif plus rigides, peuvent également y contribuer.

La baisse du module d'élasticité dans la troisième zone est due à plusieurs changements chimiques et physiques du composite, tels que la dégradation thermique de l'adhésif, ainsi que la différence entre les coefficients de dilatation du bois et de l'adhésif. Pour des températures élevées, la baisse du module d'élasticité du bois peut également être responsable de ce phénomène.

Dans la discussion ci-dessus, on a parlé du module d'élasticité du composite bois-adhésif, dont la valeur absolue dépend du module de la résine d'une part et de celui du bois d'autre part. Afin de diminuer (pour ne pas dire éliminer) l'influence de la variabilité du bois et examiner raisonnablement le rôle de l'adhésif dans l'évolution du module d'élasticité du composite, on utilisera, par la suite, le terme module relatif ( $E_r$ ) qui est défini de la manière suivante:

$$E_r = \frac{E - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} \approx \frac{E - E_0}{E_{\max} - E_0}$$

avec

$E$	module d'élasticité à température "T"
$E_{\max}$	module d'élasticité maximum, de l'ordre de 5000 MPa
$E_{\min} (\approx E_0)$	module d'élasticité minimum, de l'ordre de 1000 MPa
$E_0$	module d'élasticité à température ambiante.

Ainsi, le module relatif  $E_r$  est proportionnel au module d'élasticité et sa valeur varie entre 0 et 1. Ce procédé de traitement des données expérimentales donne une courbe (Figure 51) dont l'allure générale est similaire à celle du module d'élasticité apparent. La première dérivée ( $dE_r/dT$  ou  $dE_r/dt$ ) est obtenue par la méthode des moindres carrés en utilisant une fonction quadratique sur chaque groupe de 5 points des données brutes de  $E_r$  (SAVITZKY et GOLAY, 1964).

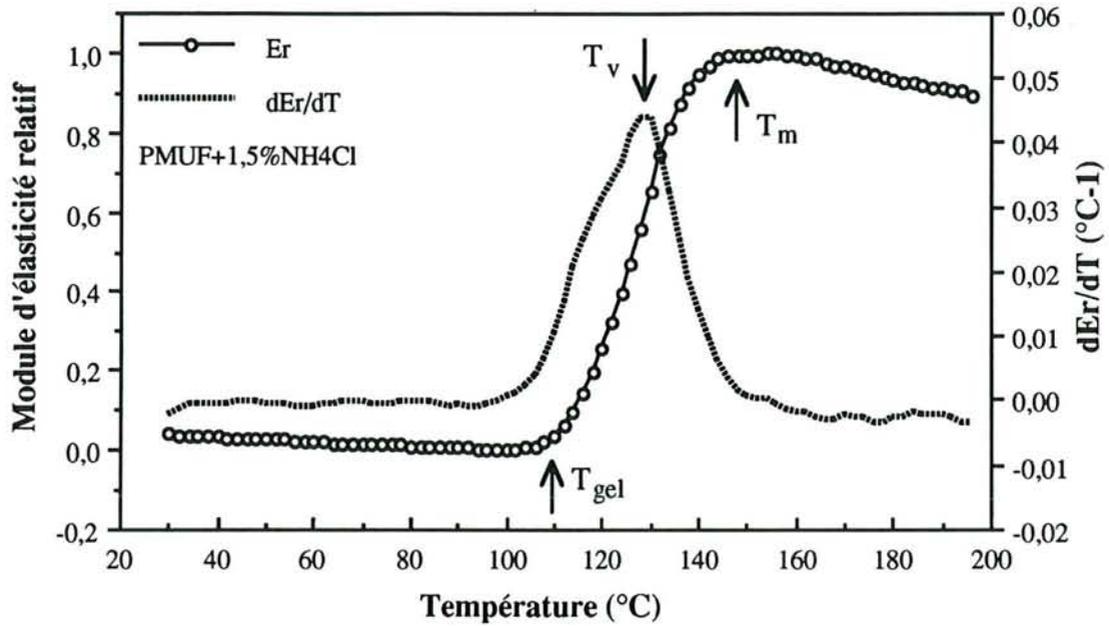


Figure 51. Evolution du module d'élasticité relatif et de sa première dérivée d'un composite modèle bois-PMUF

### III.1.2. Influence du durcisseur

#### III.1.2.1. Composite bois - UF

Pour ce composite (figures 52 et 53), le module relatif commence à augmenter au environ de 80°C. La température de vitrification est voisine de 90°C et la température où le module relatif atteint son maximum est d'environ 105°C.

La proportion de durcisseur n'a pas d'influence importante sur l'augmentation du module dans la deuxième zone. En revanche, dans la troisième on observe une baisse importante du module relatif pour les échantillons dont la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est de 1,5% et 3%. Ceci signifie que une proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  supérieure à 0,5% favorise la dégradation thermique de l'adhésif UF.

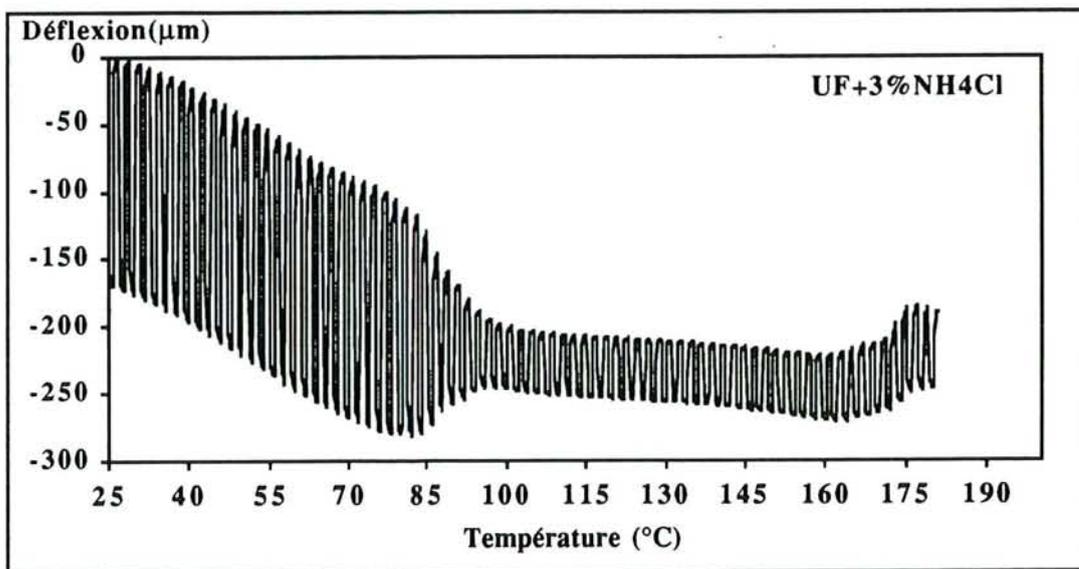
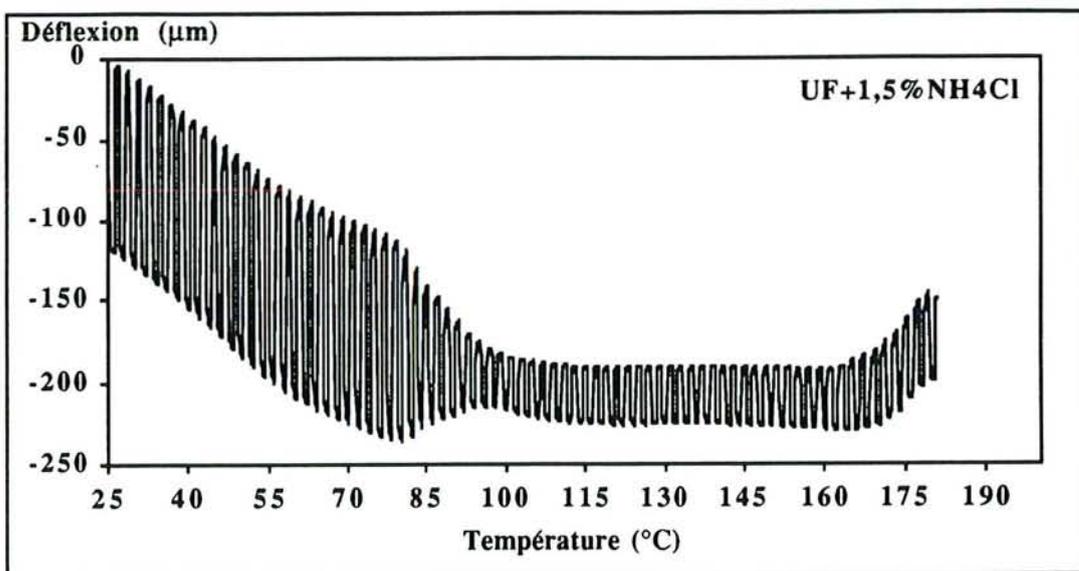
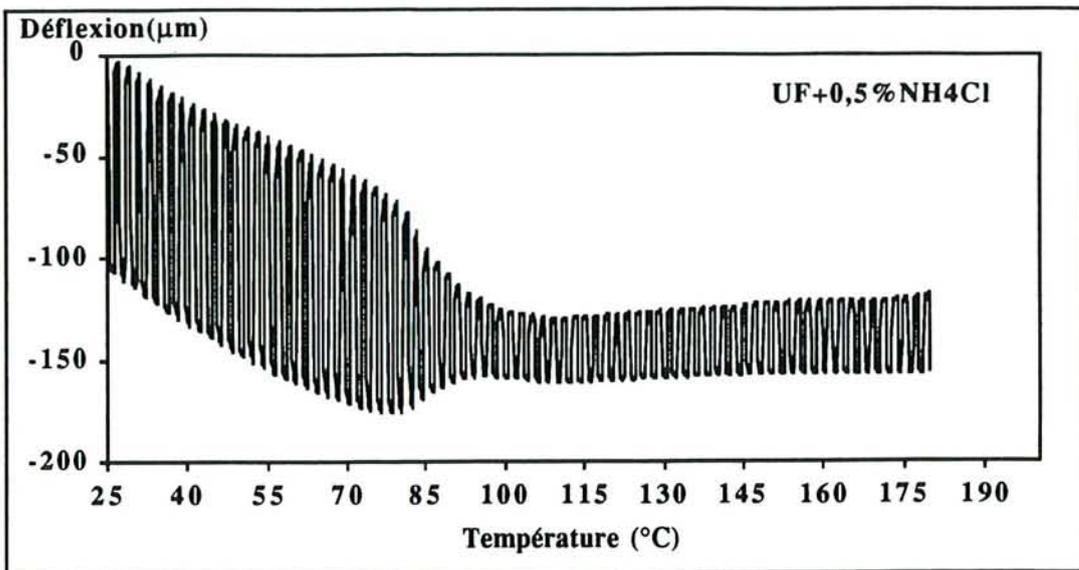


Figure 52. Thermogrammes DLTMA des composites bois-UF ( $F = 0,3 \pm 0,2$  N,  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ )

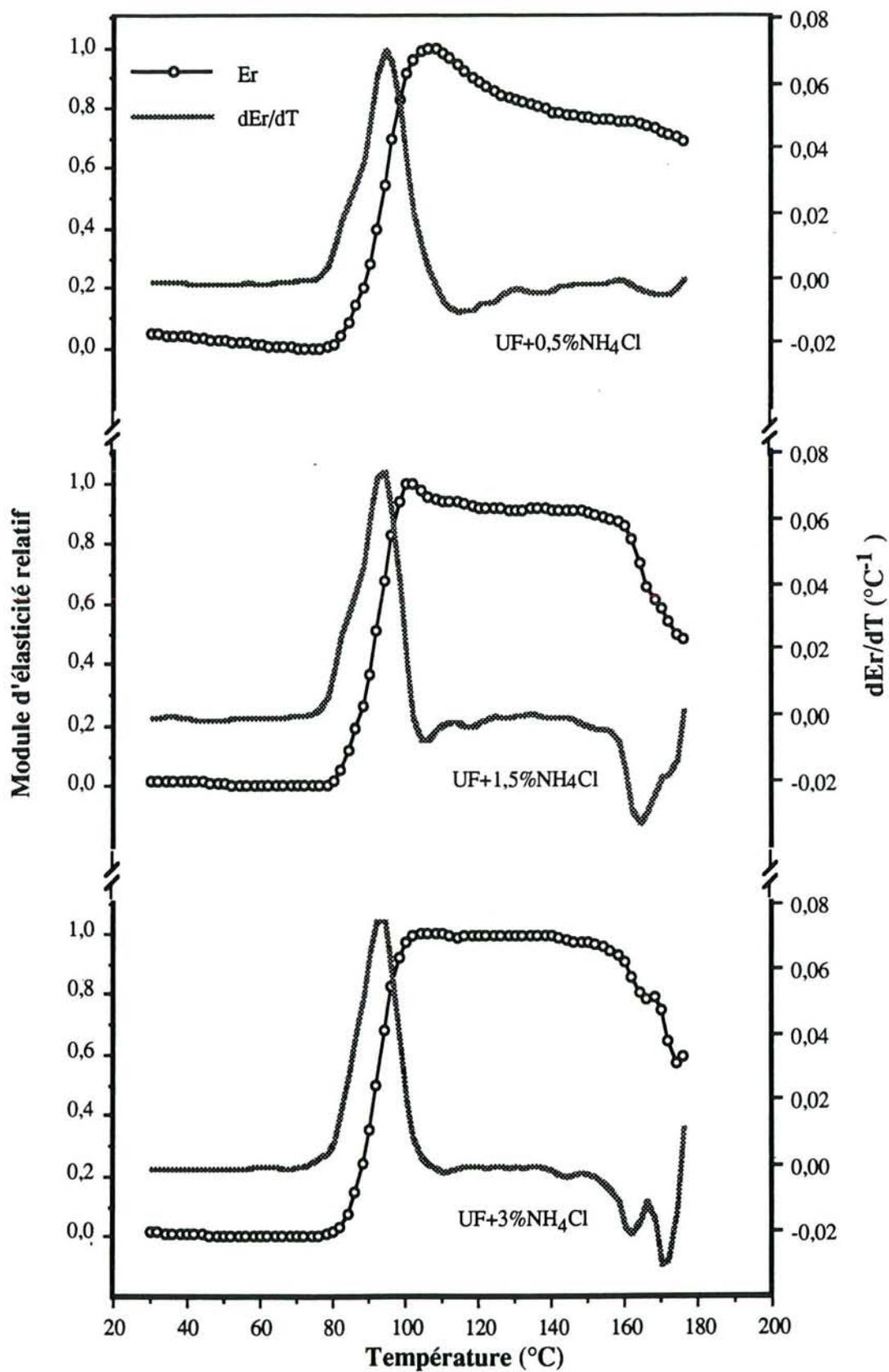


Figure 53. Evolution du module relatif du composite bois-UF en fonction de la température

### III.1.2.2. Composite bois - PMUF

Les thermogrammes DLTMA des composites bois-PMUF sont représentés dans la figure 54 et l'évolution du module relatif dans la figure 55.

La réaction de polycondensation de la résine PMUF nécessite des conditions plus rigoureuses que celle de l'UF. Ceci se traduit sur les courbes du module relatif (Figure 55) par les trois températures caractéristiques ( $T_{gel}$ ,  $T_v$ , et  $T_m$ ) plus élevées et par un pic plus large sur la courbe de la dérivée de ce module.

Contrairement au composite bois-UF, l'influence de la proportion de durcisseur sur le composite bois-PMUF est importante. Les trois températures caractéristiques baissent lorsque la proportion de durcisseur augmente. Ceci confirme que la réaction de polycondensation de l'adhésif est la cause principale de l'évolution de la rigidité d'un composite bois-adhésif.

Pour un pourcentage de  $NH_4Cl$  de 0,5%, l'augmentation du module relatif commence à environ 125°C et cette augmentation se poursuit jusqu'à 185°C. La température correspondant à la vitrification est d'environ 155°C.

Pour un pourcentage de 1,5% de  $NH_4Cl$ , ces trois températures caractéristiques se trouvent respectivement au voisinage de 105, 130 et 145°C, elles sont inférieures par rapport au cas précédent.

Avec 3% de  $NH_4Cl$ , le module relatif commence à augmenter à 100°C avec une vitesse plus rapide. Il atteint son maximum à 135°C et la vitrification de l'adhésif a lieu à une température voisine de 115°C.

En ce qui concerne la stabilité thermique, nous constatons que le composite bois-PMUF est plus résistant que le composite bois-UF. Pour des températures supérieures à 160°C, le module relatif du composite bois-PMUF dans la troisième zone ne baisse que d'une façon progressive. Ce qui indique que la résine PMUF peut rester à l'état vitreux sans avoir subi une dégradation thermique perceptible.

Dans le chapitre précédent, nous avons remarqué que la température de gélification  $T_{gel}$  est difficile à obtenir par mesure de la viscosité en raison de la variation dimensionnelle des plaques de bois. En DLTMA, cette variation a peu d'influence sur l'évolution du module d'élasticité et par conséquent,  $T_{gel}$  peut être mesurée précisément.

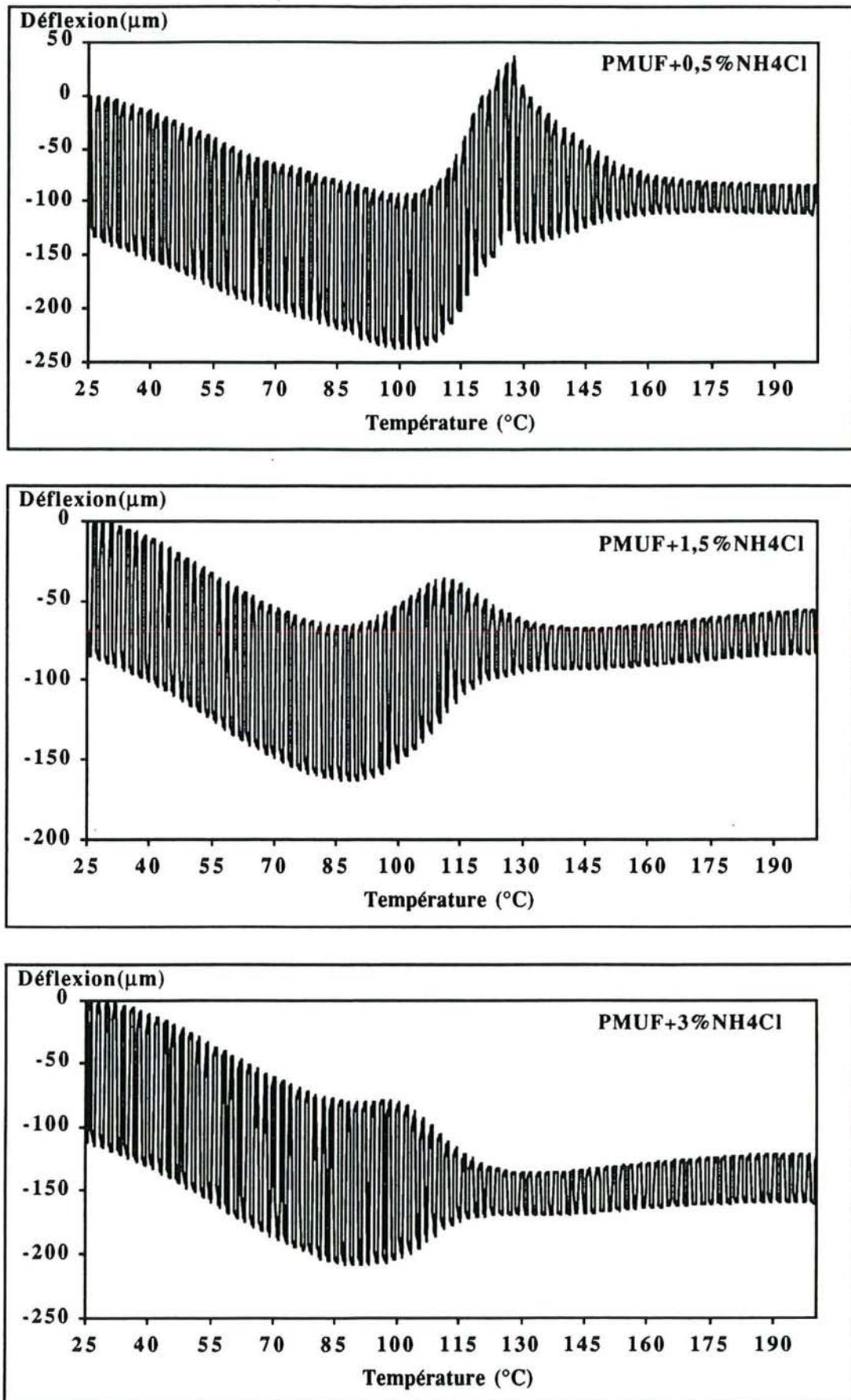


Figure 54. Thermogrammes DLTMA des composites bois-MPUF ( $F = 0,3 \pm 0,2$  N,  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ )

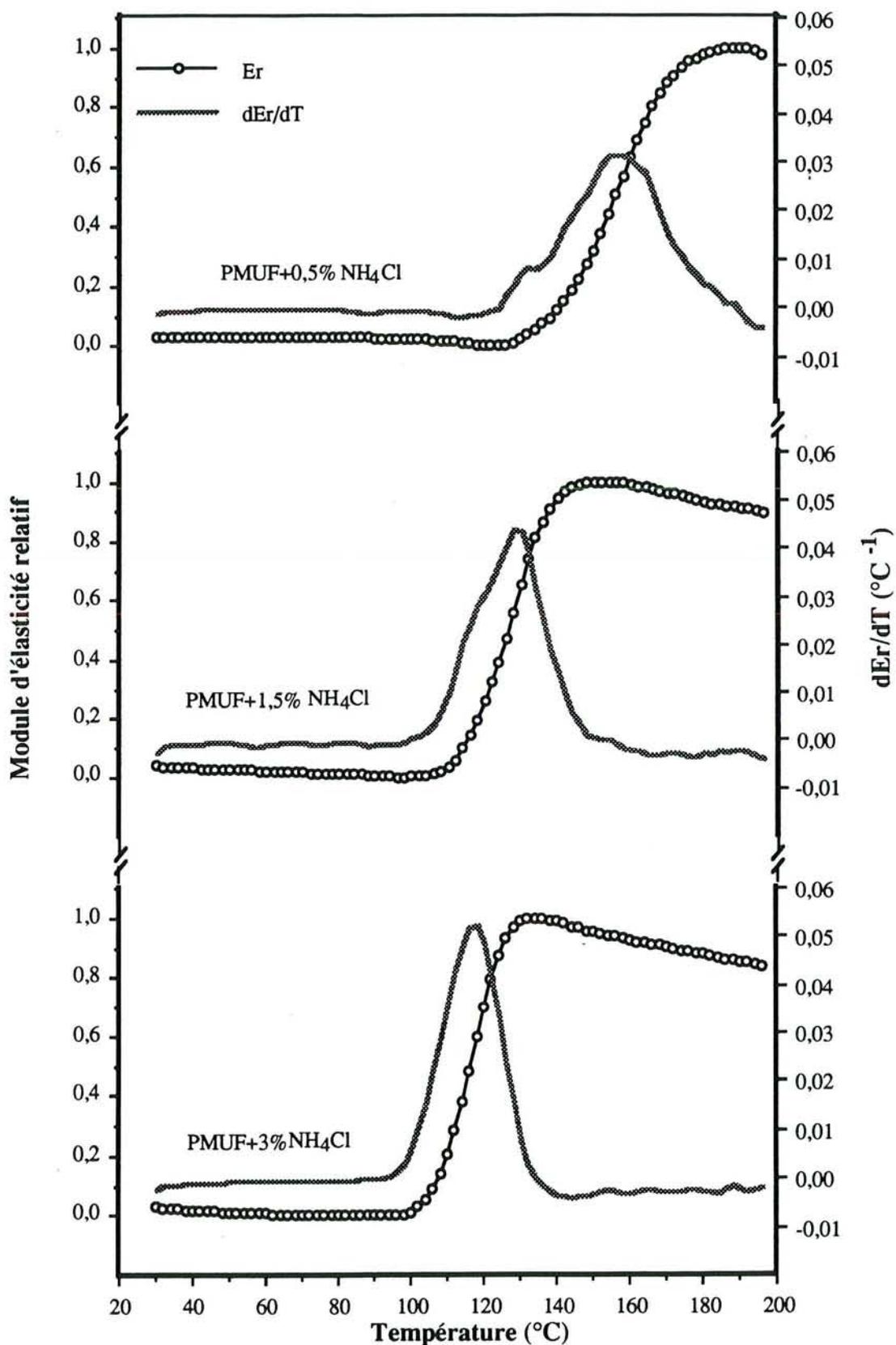


Figure 55. Evolution du module relatif du composite bois-PMUF en fonction de la température

### III.1.2.3. Composite bois - MUF

Les expériences en DSC montrent que la résine MUF est plus réactive que la PMUF, particulièrement dans le cas où la proportion de durcisseur est faible. L'observation des thermogrammes DLTMA (Figure 56) et des courbes du module relatif (Figure 57) permet d'aboutir à la même conclusion.

Avec des pourcentages de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 1,5 et 3%, les courbes du module relatif du composite bois-MUF sont similaires à celles du composite bois-PMUF. Par contre, pour une proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 0,5%, le module relatif du composite bois-MUF commence à augmenter à une température plus basse (environ  $120^\circ\text{C}$ ) et avec une vitesse nettement plus grande.

L'influence de la proportion de durcisseur sur les températures de gélification et de vitrification des trois résines aminoplastes est représentée dans le tableau 3 et les figures 58 et 59. Pour la mesure du module relatif, l'intervalle d'acquisition des données expérimentales est de  $2^\circ\text{C}$ . Donc, une erreur d'au moins  $\pm 2^\circ\text{C}$  doit être prise en compte pour les valeurs de  $T_{\text{gel}}$  et  $T_{\text{v}}$ .

Tableau 3. Températures de gélification et de vitrification de trois résines aminoplastes

	UF	PMUF			MUF		
	+ $\text{NH}_4\text{Cl}$ (%)	+ $\text{NH}_4\text{Cl}$ (%)			+ $\text{NH}_4\text{Cl}$ (%)		
	0,5 à 3	0,5	1,5	3	0,5	1,5	3
$T_{\text{gel}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	80	130	110	100	120	105	95
$T_{\text{v}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	90	155	128	118	135	120	112

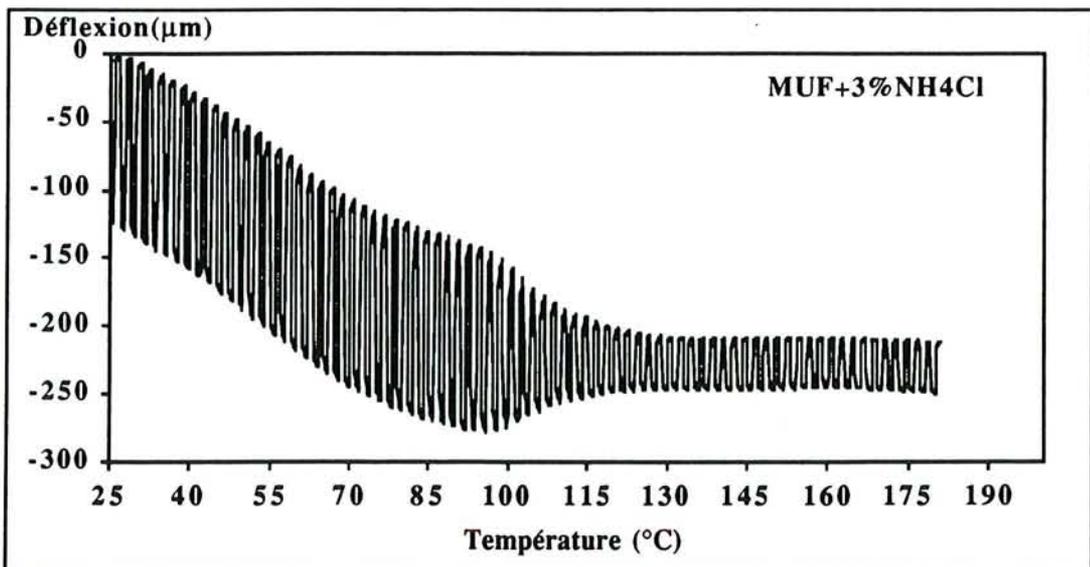
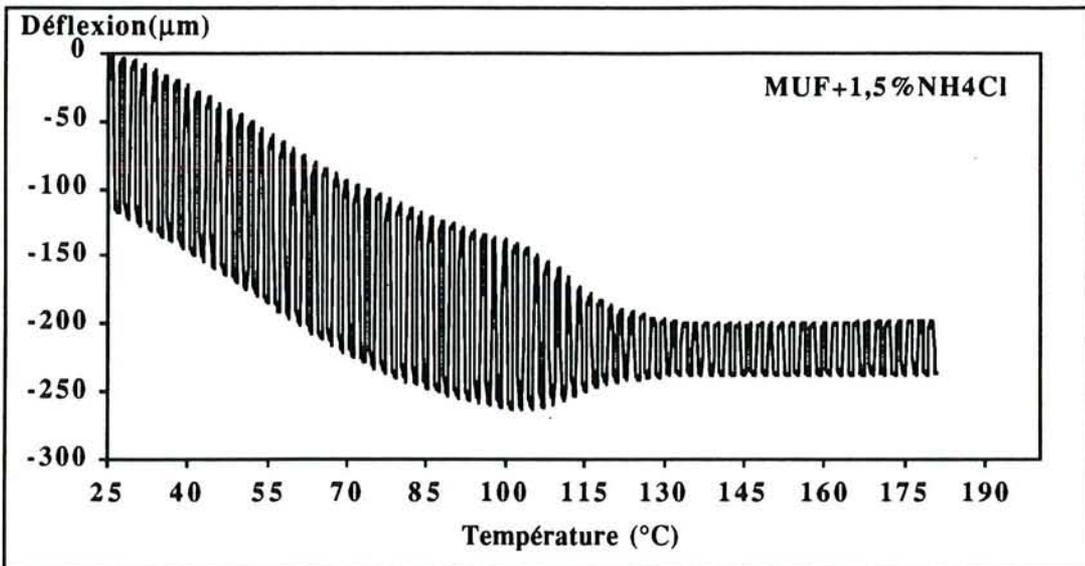
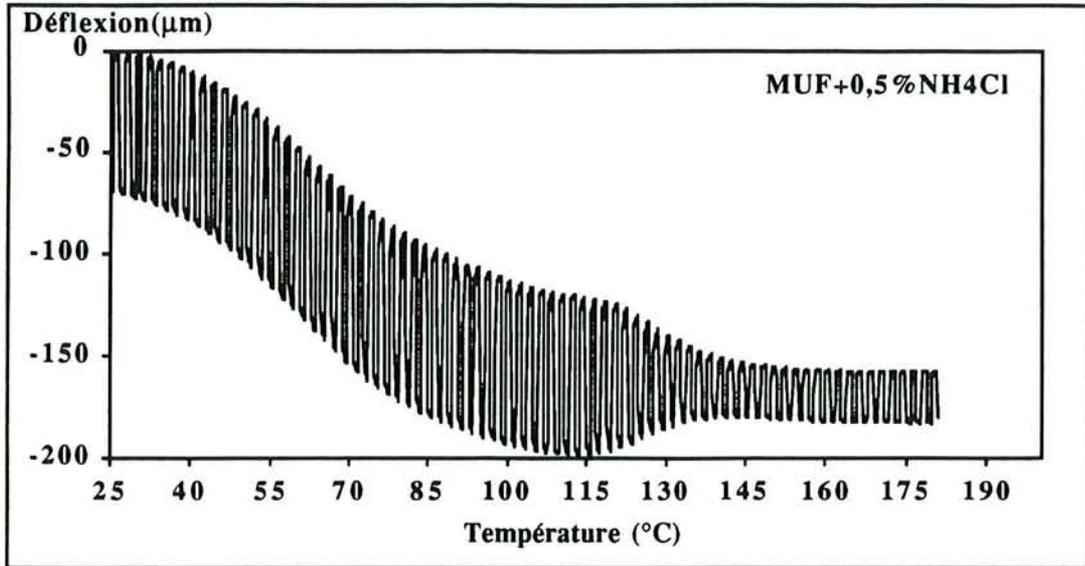


Figure 56. Thermogrammes DLTMA des composites bois-MUF ( $F = 0,3 \pm 0,2$  N,  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ )

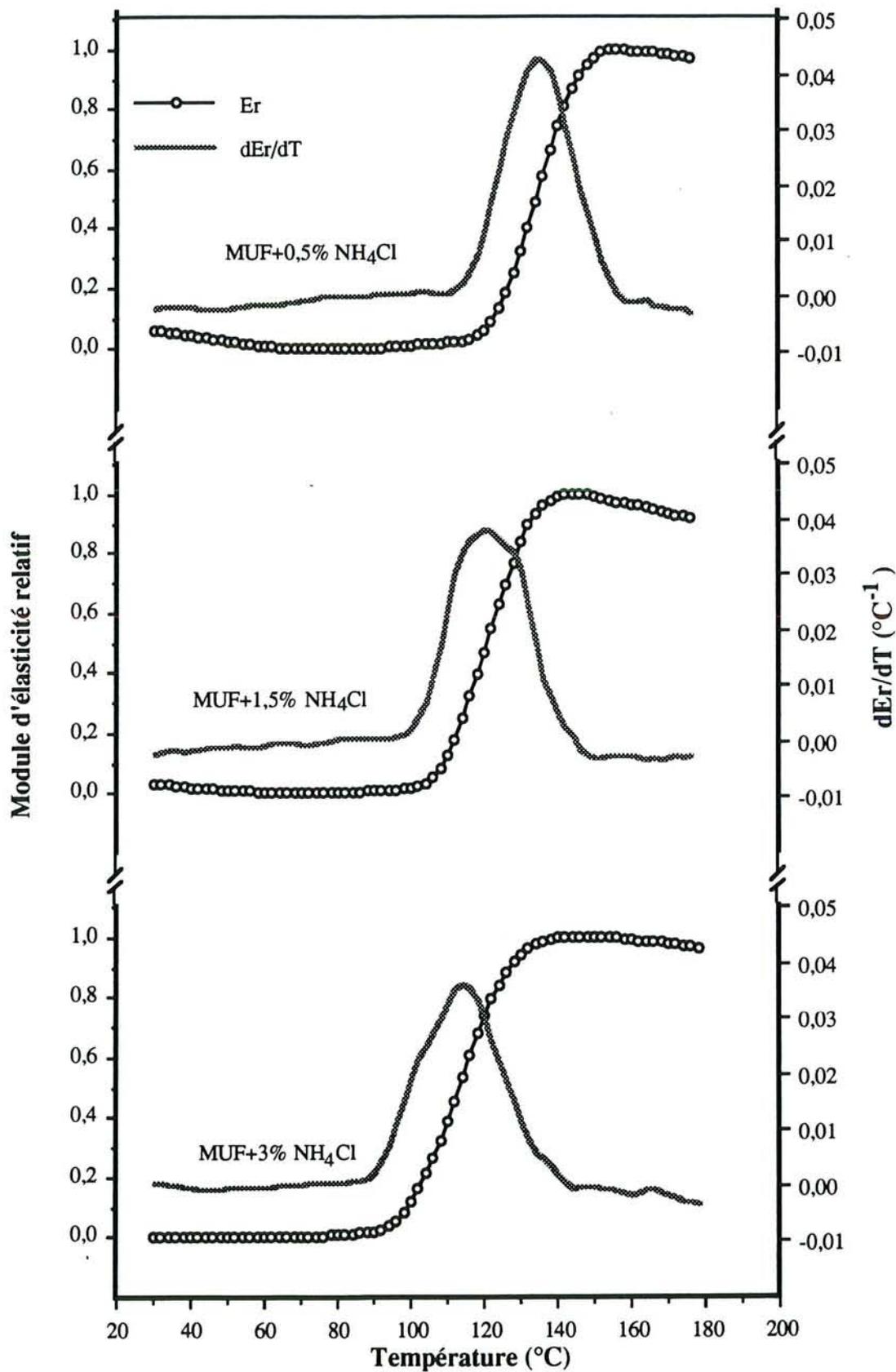


Figure 57. Evolution du module relatif du composite bois-MUF en fonction de la température

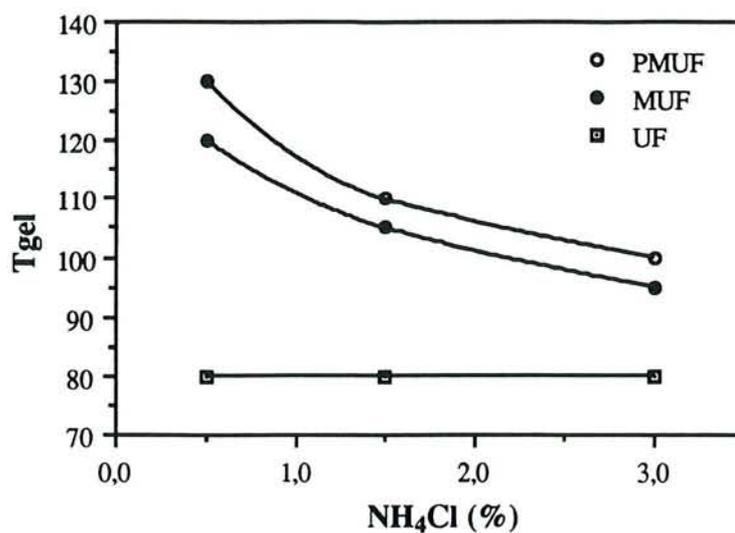


Figure 58. Influence de la proportion de NH<sub>4</sub>Cl sur la température de gélification de résines aminoplastes

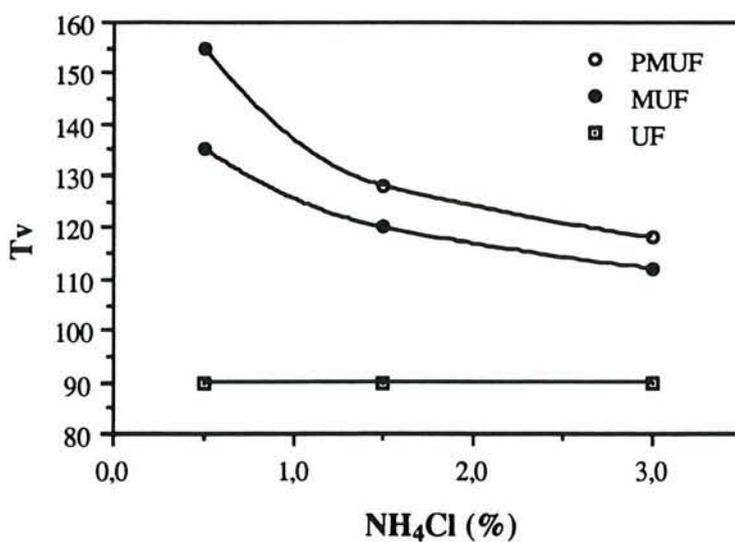


Figure 59. Influence de la proportion de NH<sub>4</sub>Cl sur la température de vitrification de résines aminoplastes

### III.1.3. Evolution de la rigidité en relation avec la réaction de polycondensation

Les figures 60 à 62 représentent le module relatif des trois composites bois-adhésif et le degré de conversion des trois résines UF, PMUF et MUF, avec chacun 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  comme durcisseur.

Ces figures révèlent un retard de l'augmentation du module relatif par rapport à celle du degré de conversion. Le module reste faible et pratiquement constant jusqu'à ce que le degré de conversion ait atteint 40-60%. La température où le degré de conversion est égal à 100% (DSC) et la température de vitrification (DLTMA) sont approximativement les mêmes.

Ce retard devrait être un phénomène évident, car l'avancement de la polycondensation apporte peu de contribution à l'augmentation de la rigidité du composite tant que l'adhésif reste à l'état liquide. Il faut attendre la poursuite de cette réaction jusqu'à la gélification de l'adhésif pour assister à une augmentation perceptible du module d'élasticité.

En plus, la présence du bois peut retarder la polycondensation en raison de la viscosité importante de la couche d'adhésif. ROH et al. (1990) ont montré que la vitesse de la polycondensation d'une résine PMF (phénol-mélanine-formaldéhyde) est plus faible dans un système ouvert (papier imprégné de résine) que dans un système fermé (ampoule). Ils attribuent cette faible vitesse à l'évaporation de l'eau qui joue un rôle de plastifiant dans la polycondensation de la résine PMF.

Par ailleurs, il faut noter que la rigidité d'un polymère dépend non seulement des liaisons chimiques entre ses motifs, mais également de sa structure moléculaire secondaire et de sa structure physique, telles que la conformation et l'arrangement des molécules, l'homogénéité de la densité et éventuellement la cristallinité (NIELSEN, 1982). Même si la réaction de polycondensation s'achève, la propriété mécanique d'un polymère peut encore évoluer en fonction de la température et du temps.

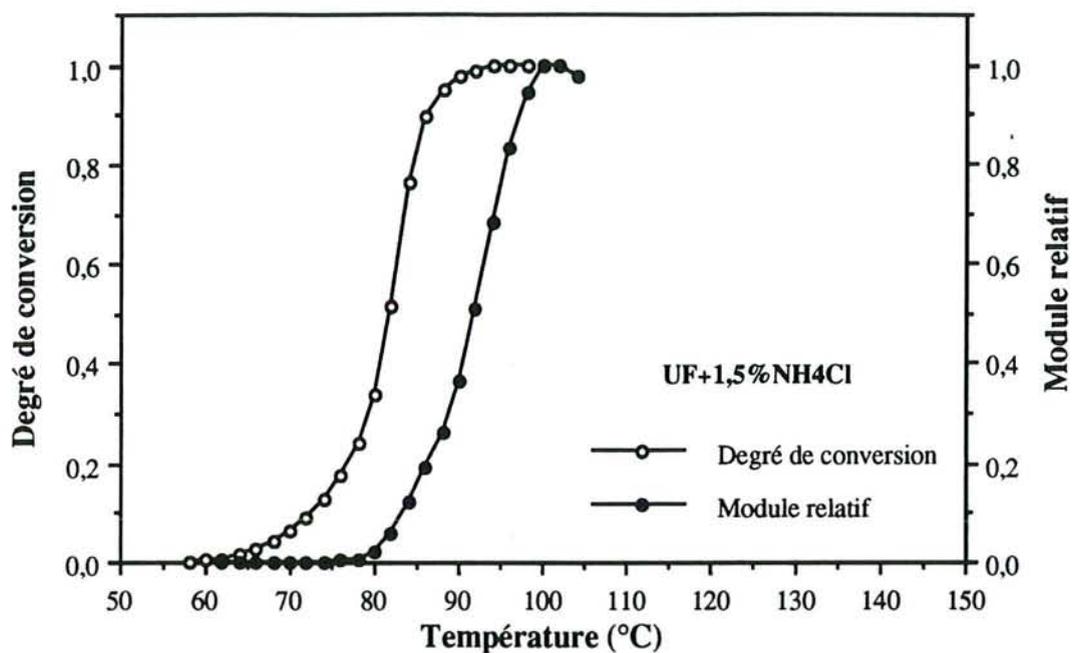


Figure 60. Comparaison du degré de conversion de la résine UF (DSC) et du module relatif du composite bois-UF (DLTMA)

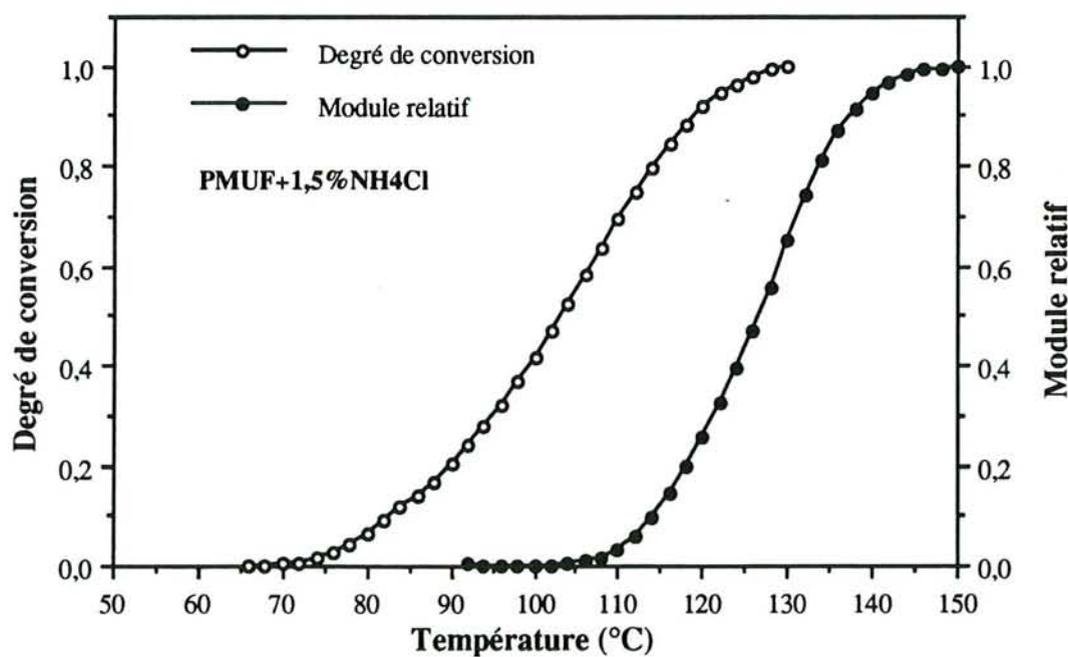


Figure 61. Comparaison du degré de conversion de la résine PMUF (DSC) et du module relatif du composite bois-PMUF (DLTMA)

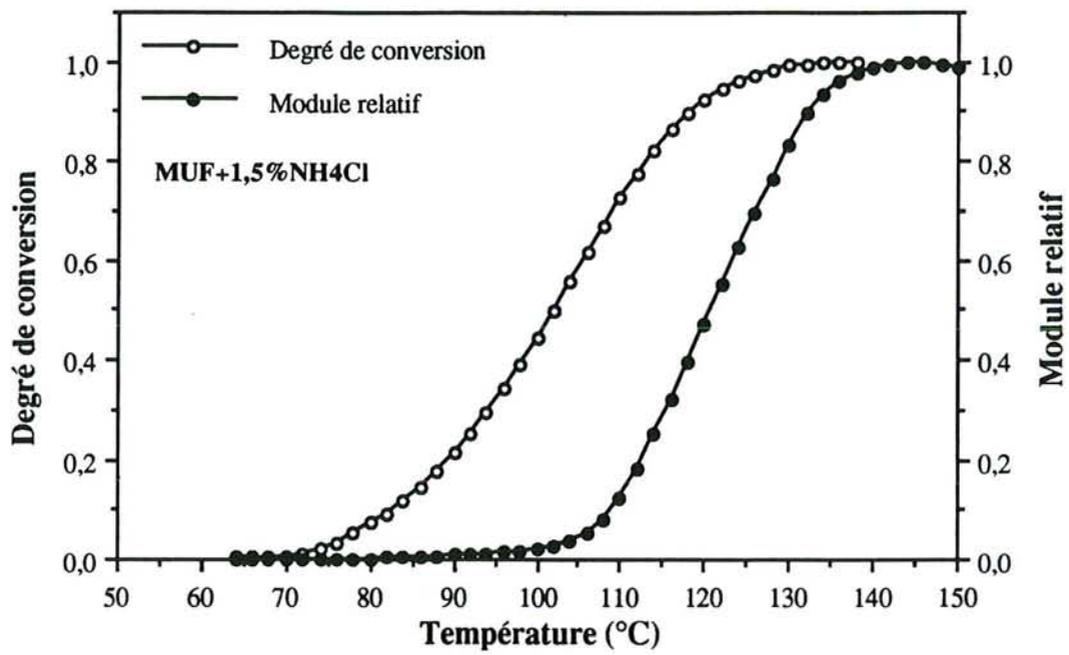


Figure 62. Comparaison du degré de conversion de la résine MUF (DSC) et du module relatif du composite bois-MUF (DLTMA)

## III.2. Evolution du module d'élasticité en fonction du temps - cas isotherme

### III.2.1. Observation générale

Les expériences réalisées à des températures croissantes (vitesse constante) offrent une approche simple et rapide pour étudier le comportement thermomécanique du composite bois-adhésif. Pourtant, les adhésifs aminoplastes sont souvent utilisés dans l'industrie à des températures constantes. Pour obtenir des informations comparables à celles d'un cas industriel, nous avons effectué des expériences en isotherme pour les composites bois-UF et bois-PMUF.

La figure 63 représente un thermogramme typique d'un composite bois-PMUF à 100°C. L'évolution du module d'élasticité apparent en fonction du temps est présentée dans la figure 64. Cette évolution passe par trois zones.

Dans la première zone, le module d'élasticité est très faible. Cette zone représente le temps nécessaire pour que la température du composite atteigne l'équilibre avec celle du four et pour que la réaction de polycondensation de l'adhésif se déroule jusqu'à gélification.

Dans la deuxième zone, on observe une augmentation pratiquement linéaire du module d'élasticité jusqu'à une valeur de 0,8 de ce module. Au delà de cette valeur (dans la troisième zone), la vitesse d'augmentation s'atténue et n'est plus linéaire avec le temps.

Cette observation révèle la complexité de l'évolution du module d'élasticité et un seul modèle général ne peut être établi pour expliquer la totalité du phénomène. Pourtant, la figure 64 montre que ce module évolue essentiellement dans la deuxième zone. Ainsi, pour décrire la sensibilité d'un composite vis-à-vis de la température, du type de résine et de la proportion de durcisseur, nous pouvons analyser la vitesse d'augmentation de son module d'élasticité dans la deuxième zone.

Pour minimiser l'influence de la variabilité du bois, nous utilisons également, comme dans les paragraphes précédents, le module d'élasticité relatif en ce qui concerne le comportement mécanique des composites bois-adhésif dans les discussions suivantes.

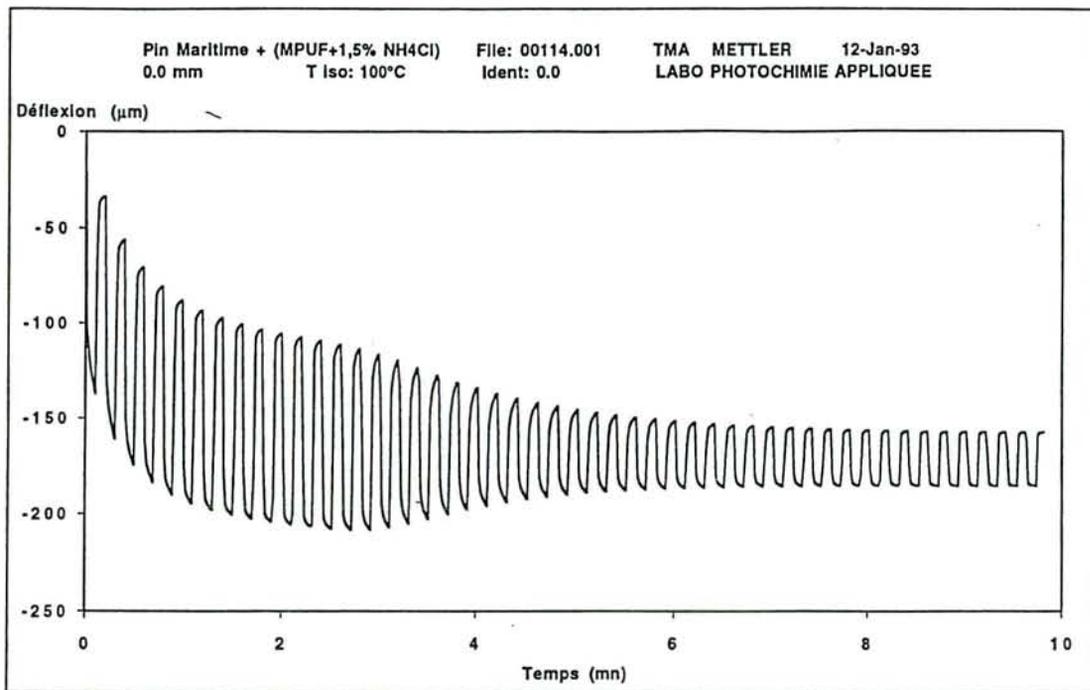


Figure 63. Thermogramme DLTMA typique d'un composite bois-PMUF sollicité en flexion à 100°C

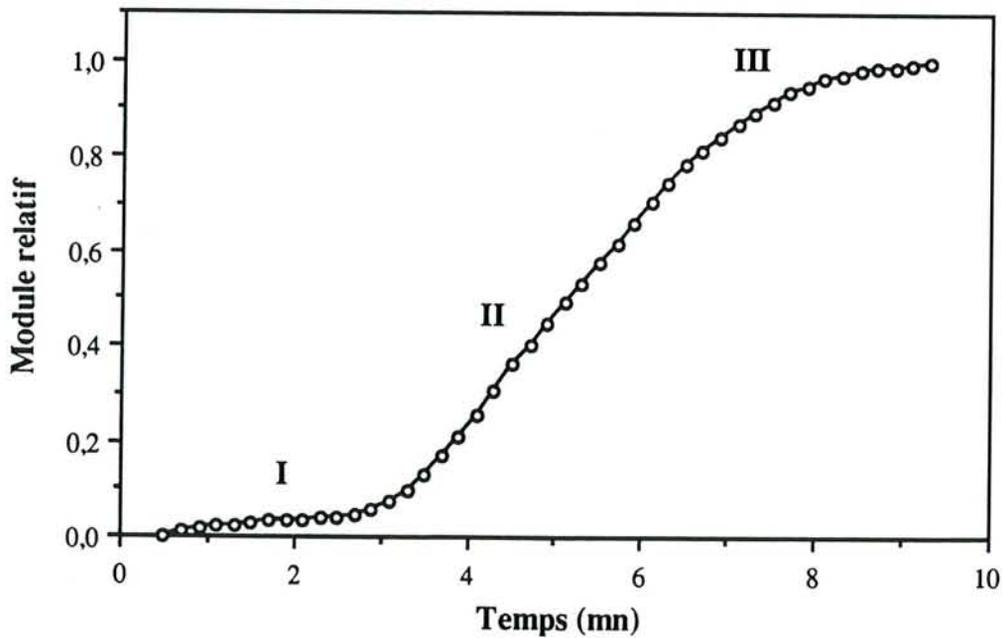


Figure 64. Evolution du module d'élasticité relatif d'un composite bois-PMUF en fonction du temps à 100°C

### III.2.2. Influence de la température

Les figures 65 et 66 représentent l'évolution du module relatif des composites bois-UF et bois-PMUF (1,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) à trois températures distinctes, à savoir 60, 80 et 100°C pour le premier et 80, 100, et 120°C pour le second. Les thermogrammes DLTMA sont présentés dans les figures 69 et 71.

A partir des figures 65 et 66, nous remarquons que plus élevée est la température, plus rapidement le module relatif augmente. A 100°C par exemple, le composite bois-PMUF atteint un module relatif de 0,8 après seulement 7 mn alors qu'à 80°C, il faut 17 mn.

Pour des valeurs de ce module comprises entre 0,2 et 0,8, supposons que la température de l'échantillon atteigne l'équilibre et que l'augmentation du module relatif est linéaire avec le temps, dans ce cas, la vitesse d'augmentation du module peut être exprimée approximativement par la pente de la ligne de régression linéaire. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4. Vitesse d'augmentation du module relatif des composites bois-UF et bois-PMUF (+1,5% $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) à différentes températures

Température (°C)	Vitesse d'augmentation du module relatif ( $\text{s}^{-1}$ )	
	UF	PMUF
60	0,127	-
80	0,472	0,096
100	1,667	0,237
120	-	0,406

D'après la figure 65 et le tableau ci-dessus, le composite bois-UF est très sensible au changement de la température. Pour une augmentation de 20°C, la vitesse d'augmentation du module est multipliée par un facteur quatre environ. Quant au composite bois-PMUF, ce facteur n'est environ que de deux.

Du point de vue de la cinétique chimique, les mécanismes de réaction pour la résine PMUF sont différents de ceux de la résine UF. Dans la résine PMUF, la polycondensation entre les précondensats MF pourrait avoir une faible énergie d'activation et

démarrer à basse température, ceci provoquerait une augmentation importante de la viscosité. Par conséquent, la polycondensation entre les précondensats UF pourrait être contrôlée par la diffusion des molécules, d'où l'insensibilité du composite bois-PMUF à l'augmentation de la température. L'augmentation de la viscosité conduit à une faible vitesse de la réaction de polycondensation, mais elle ne peut provoquer une croissance importante de la rigidité d'un composite que lorsque l'adhésif se gélifie.

Les hypothèses ci-dessus peuvent également expliquer le fait que la PMUF a une vie de stockage et une durée de vie en pot plus courtes que l'UF à température ambiante alors que le temps de pressage nécessaire à haute température est plus long.

La réaction de polycondensation de l'UF est plus exothermique ( $\Delta H_p \approx 85$  kJ/mol) que celle de la PMUF ( $\Delta H_p \approx 50$  kJ/mol). La chaleur dégagée provoque une accélération de cette réaction, ceci est plus prononcé pour la résine UF que pour la PMUF.

Se basant sur la mesure de l'évolution de la résistance mécanique (contrainte de rupture) des panneaux assemblés à l'aide d'une résine, certains chercheurs ont étudié la cinétique de la réaction de polycondensation des résines therm durcissables (BOLTON et HUMPHREY, 1977; HUMPHREY et BOLTON, 1979; HUMPHREY et BOLTON, 1985; HUMPHREY et ZAVALA, 1989; HUMPHREY et REN, 1989). Ils ont montré qu'au premier stade du pressage, la contrainte de rupture reste faible, même si la température au sein du panneau atteint l'équilibre avec celle de la presse. Ensuite, cette contrainte de rupture augmente linéairement avec le temps presque jusqu'à son maximum. Les paramètres cinétiques ont été déduits à partir des données expérimentales en supposant que l'augmentation linéaire de la contrainte de rupture est due à la réaction de polycondensation.

L'utilisation de la notion de paramètres cinétiques (énergie d'activation par exemple) est difficile à justifier, comme l'indiquent les auteurs cités ci-dessus, puisque la définition d'une concentration molaire dans le composite bois-adhésif est contestable. Par ailleurs, l'augmentation du module relatif n'est proportionnelle à l'avancement de la réaction de polycondensation que dans un intervalle de temps plus ou moins large. Pour ces raisons, nous pensons que les paramètres cinétiques obtenus par la mesure de l'évolution de la résistance mécanique ne fournissent que peu d'information sur la réaction de polycondensation de l'adhésif. Néanmoins, l'idée proposée par ces auteurs paraît intéressante, la relation entre l'évolution de la résistance mécanique et la réaction de polycondensation demeure un sujet qui mérite une étude approfondie.

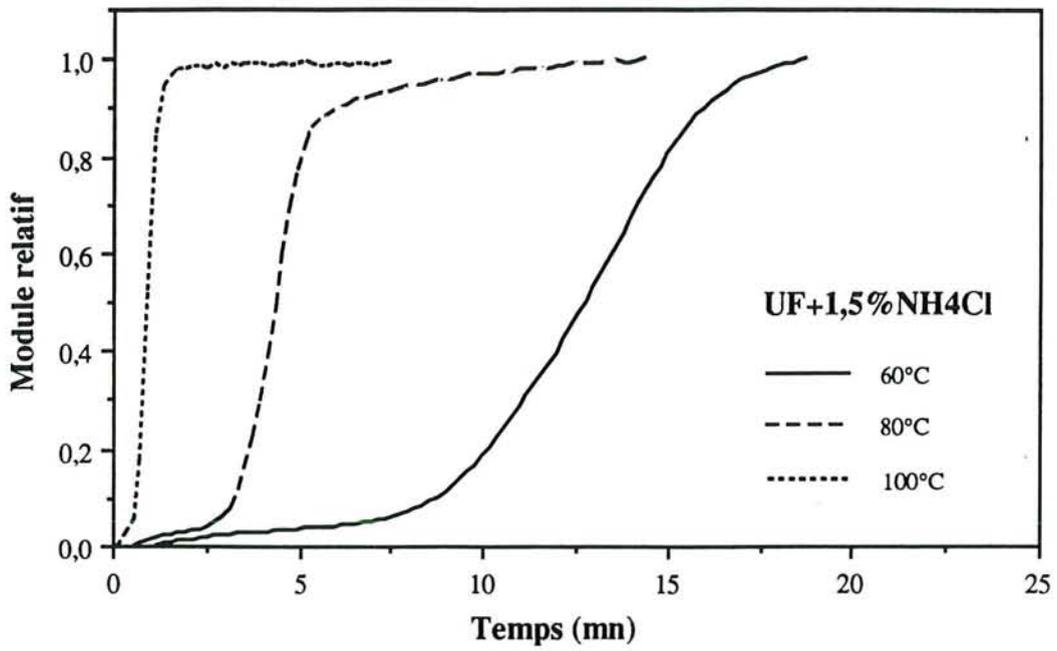


Figure 65. Evolution du module relatif du composite bois-UF en fonction du temps à trois températures distinctes

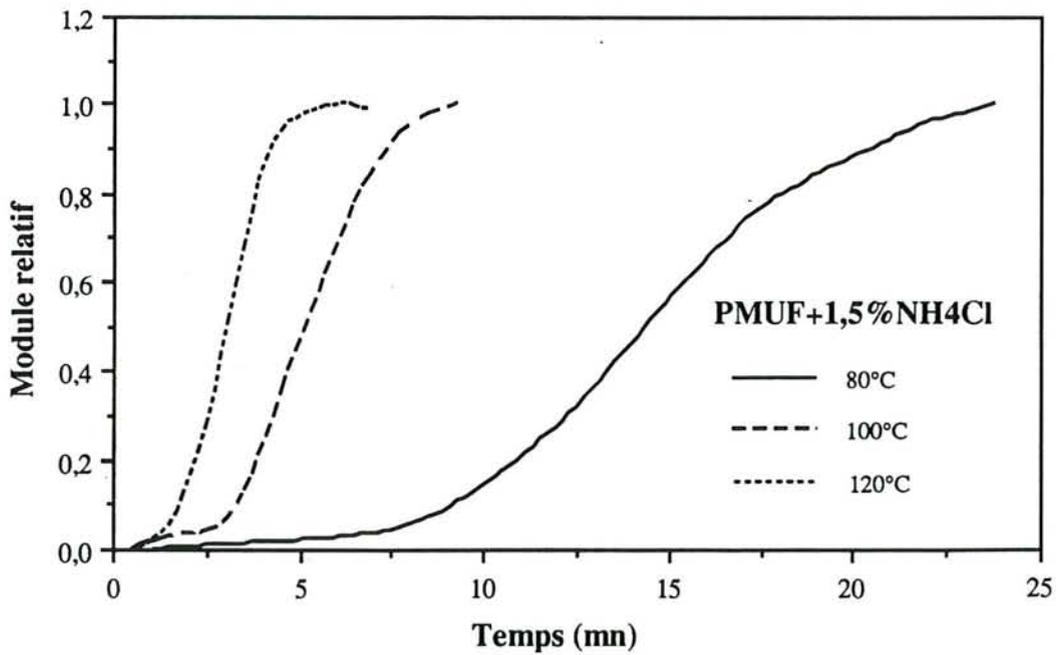


Figure 66. Evolution du module relatif du composite bois-PMUF en fonction du temps à trois températures distinctes

### III.2.3. Influence du durcisseur.

Pour le composite bois-UF, la proportion de durcisseur n'a pas d'influence sur l'évolution de son module relatif. Les thermogrammes DLTMA des échantillons contenant 0,5 et 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sont identiques à ceux qui contiennent 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Figure 69). Par contre, cette proportion joue un rôle important pour le composite bois-PMUF.

Les figures 67 et 68 représentent l'évolution du module relatif du composite bois-PMUF à 80 et 100°C avec trois proportions de durcisseur, celle du composite bois-UF sert de référence. Les thermogrammes DLTMA sont présentés dans les figures 70, 71 et 72.

Pour le composite bois-PMUF, à une proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 0,5%, la vitesse d'augmentation du module relatif est extrêmement faible. Il faut plus de 60 minutes à 80°C et 20 minutes à 100°C pour que le module atteigne une valeur de 0,8. À 1,5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la vitesse d'augmentation du module relatif est environ quatre fois plus rapide.

De 1,5 à 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , l'augmentation de cette vitesse n'est plus importante. Celle-ci n'augmente que de 50% à 80°C et 20% à 100°C, mais dans le cas de 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la première zone devient plus courte.

L'influence de la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sur les vitesses d'augmentation du module relatif du composite bois-PMUF sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5. Influence de la proportion de durcisseur sur la vitesse d'augmentation du module relatif du composite bois-PMUF à 80 et 100°C

NH <sub>4</sub> Cl (%)	Vitesse d'augmentation du module relatif (s <sup>-1</sup> )	
	80°C	100°C
0,5	0,025	0,049
1,5	0,096	0,237
3	0,151	0,283

Ces résultats montrent, encore une fois, l'importance de la proportion du durcisseur sur la réaction de polycondensation de l'adhésif PMUF.

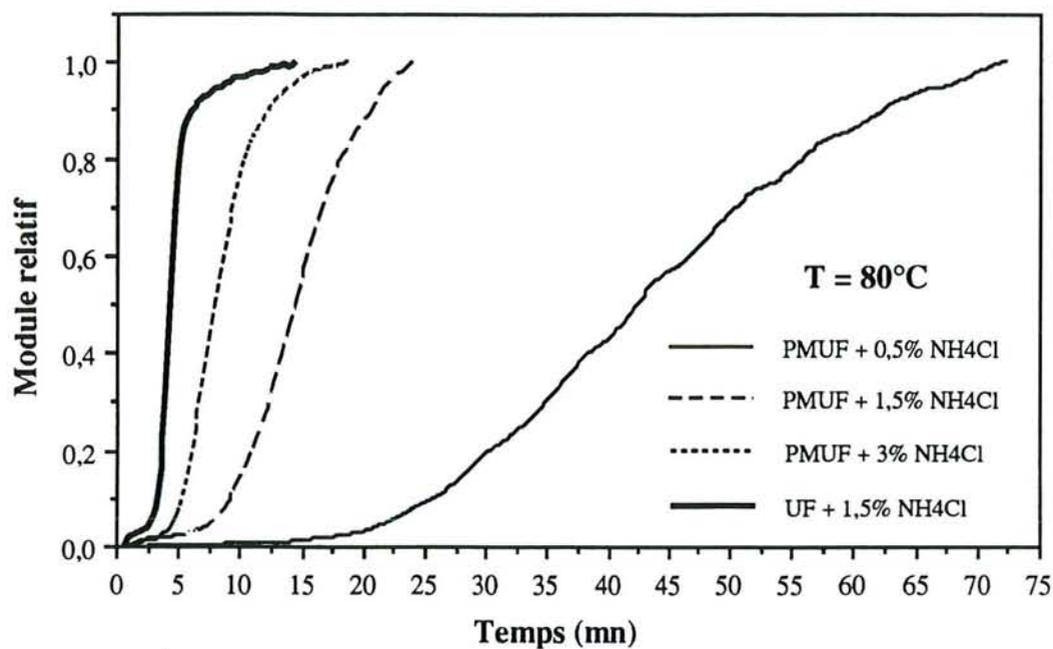


Figure 67. Influence de la proportion de durcisseur sur l'évolution du module relatif du composite bois-PMUF en fonction du temps à  $80^{\circ}\text{C}$

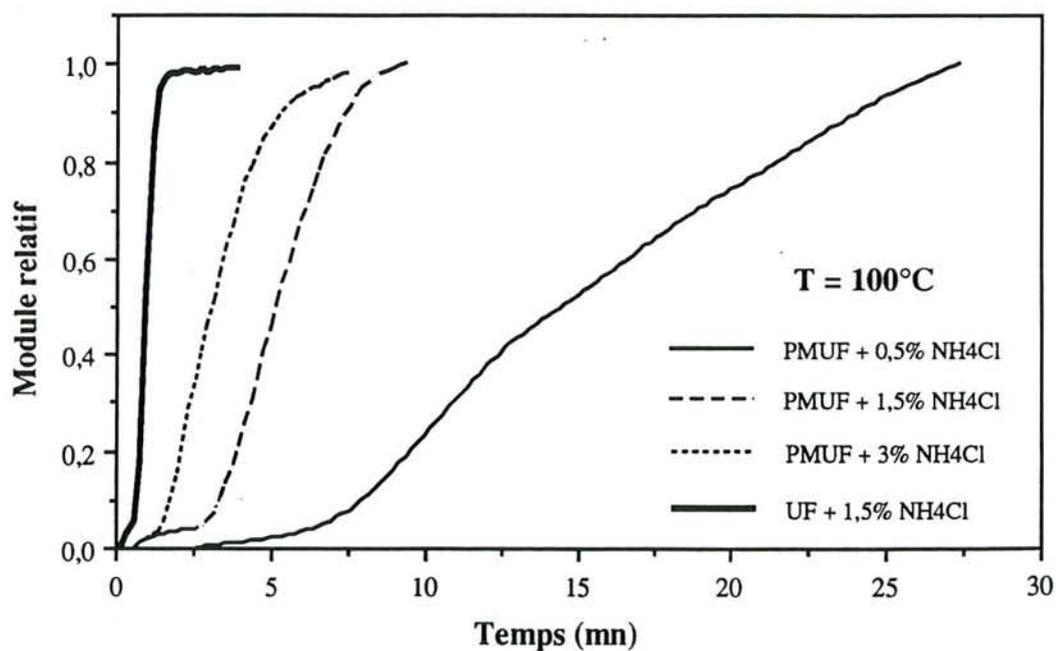


Figure 68. Influence de la proportion de durcisseur sur l'évolution du module relatif du composite bois-PMUF en fonction du temps à  $100^{\circ}\text{C}$

### III.3. Conclusion

L'augmentation du module d'élasticité apparent d'un composite bois-adhésif provient essentiellement de la polycondensation de l'adhésif. Mais il existe un retard de cette augmentation par rapport à l'avancement de la polycondensation. Certains changements physiques, notamment l'évaporation de l'eau, peuvent également y contribuer.

Le module d'élasticité d'un composite est faible tant que l'adhésif reste à l'état liquide. L'augmentation importante de ce module se manifeste lorsque l'adhésif se transforme de l'état liquide à l'état caoutchoutique puis à l'état vitreux et sa vitesse croît puis diminue en passant par un maximum.

Pour les composites bois-MUF et bois-PMUF, l'augmentation du module d'élasticité nécessite des températures plus élevées et des temps plus longs que pour le bois-UF. Ceci relève que les températures de gélification et de vitrification des résines MUF et PMUF sont supérieures à celles de l'UF.

La proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a une influence importante sur l'augmentation du module d'élasticité des composites bois-PMUF et bois-MUF. Plus cette proportion est élevée, plus le module augmente rapidement. Ceci signifie qu'une proportion importante de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  provoque une accélération de la polycondensation des résines PMUF et MUF se traduisant par la baisse de leurs températures de gélification et de vitrification.

La proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (entre 0,5 et 3%) n'a pas d'influence sur la polycondensation de la résine UF. Pour le composite bois-UF, une quantité importante de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ne favorise que la réaction de dégradation thermique de la résine UF et par conséquent conduit à une baisse importante du module d'élasticité à haute température.

Dans les expériences en isotherme, nous constatons que pour une même température, la vitesse d'augmentation du module d'élasticité du composite bois-UF est beaucoup plus rapide que celle du composite bois-PMUF.

Le composite bois-UF est très sensible au changement de la température, la vitesse d'augmentation du module à 100°C est quatre fois plus rapide que celle à 80°C. Pour le composite bois-PMUF, cette vitesse n'est que de deux fois plus importante lorsque la température passe de 80°C à 100°C.

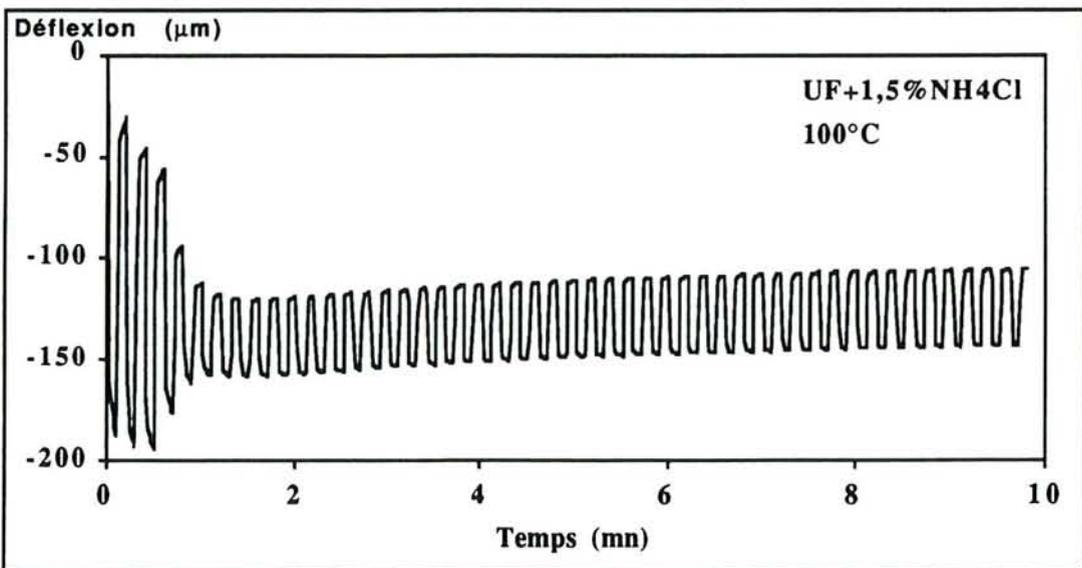
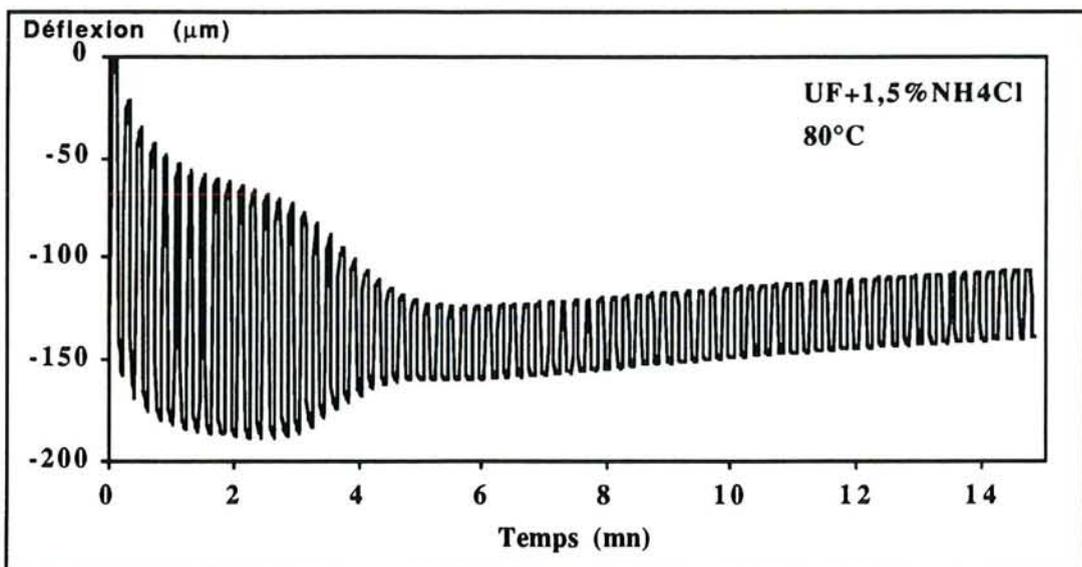
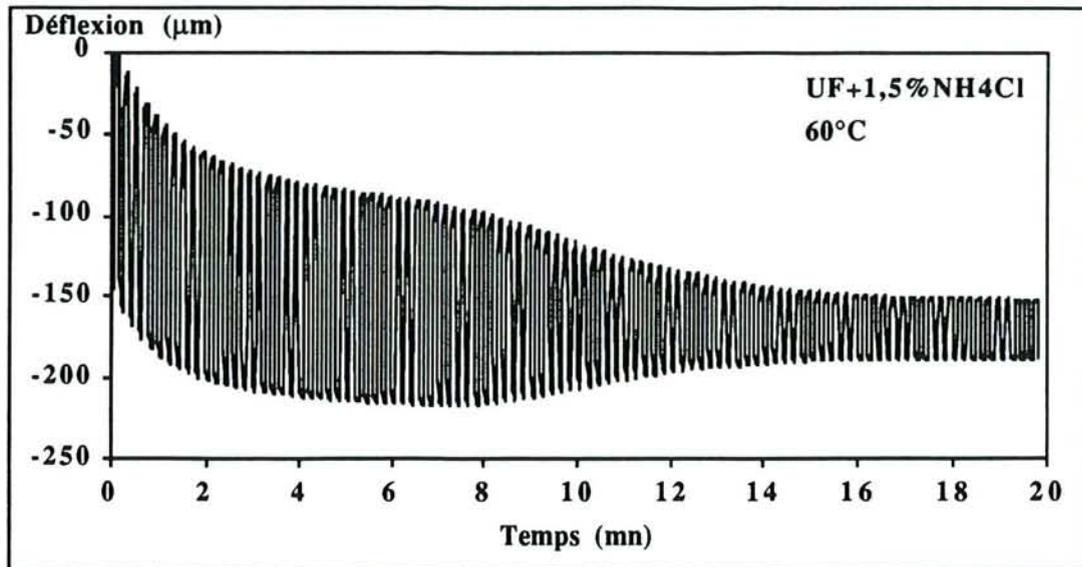


Figure 69. Thermogrammes DLTMA des composites bois-UF en isotherme ( $F = 0,3 \pm 0,2 \text{ N}$ )

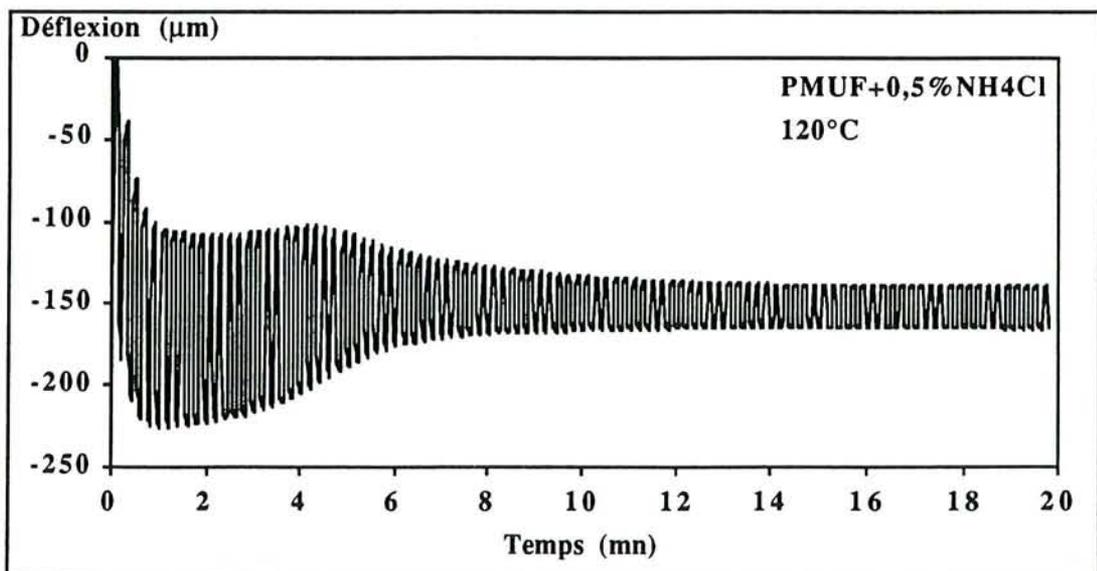
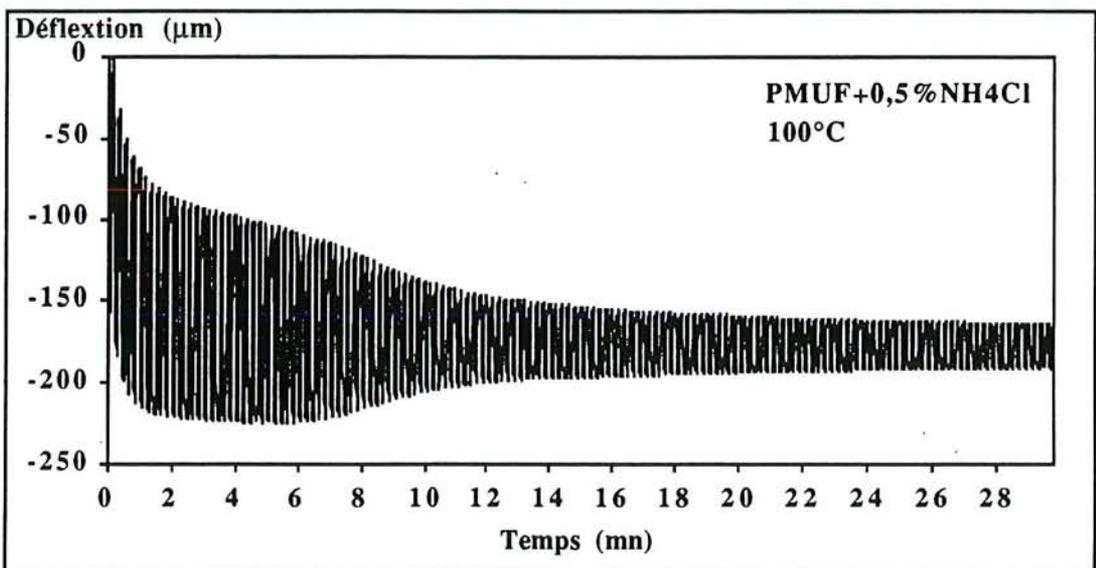
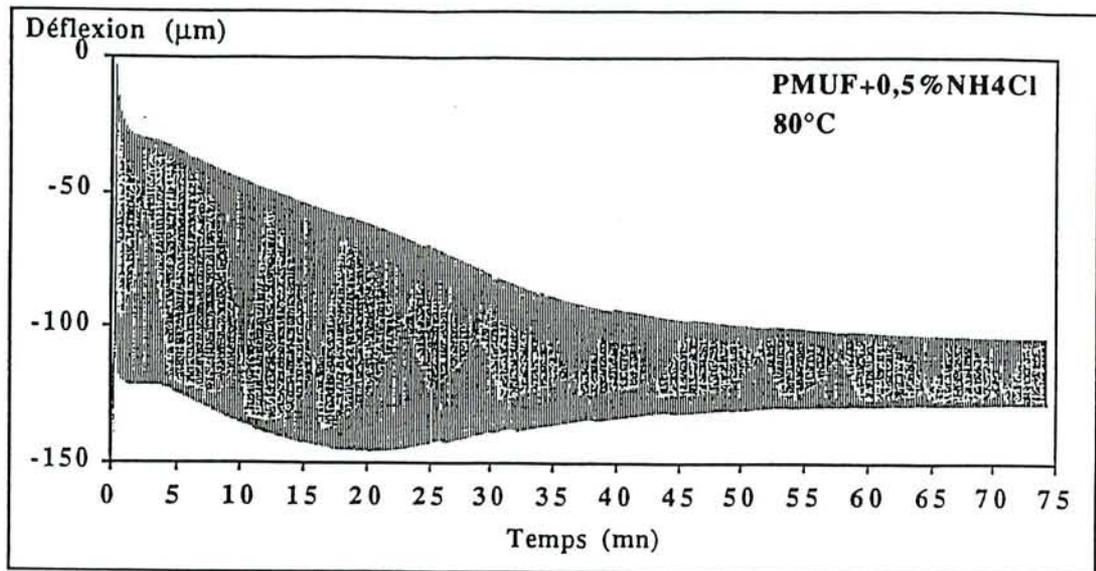


Figure 70. Thermogrammes DLTMA des composites bois-MPUF en isotherme (0,5%NH<sub>4</sub>Cl, F = 0,3 ± 0,2N)

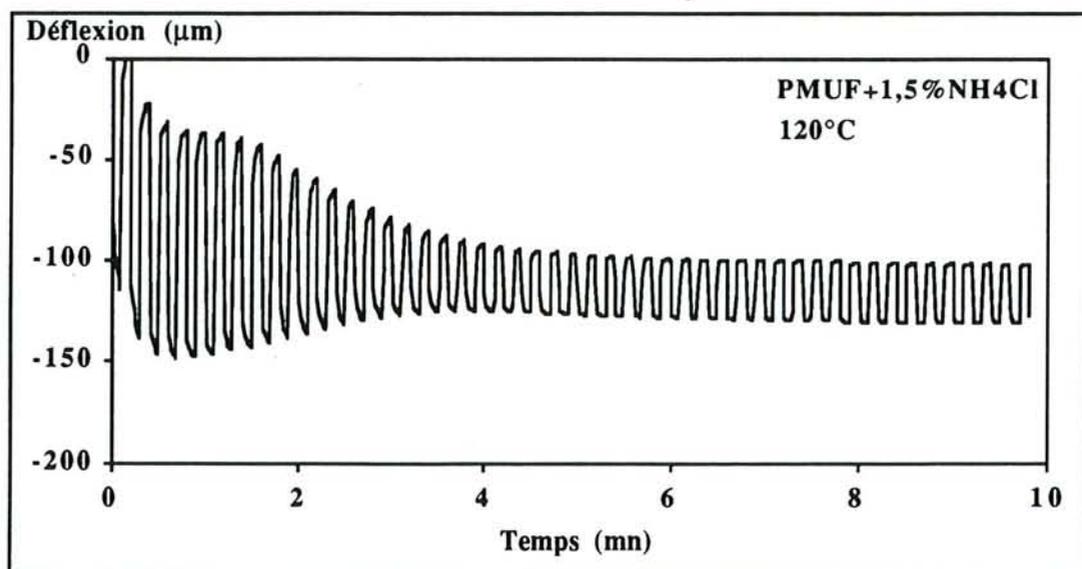
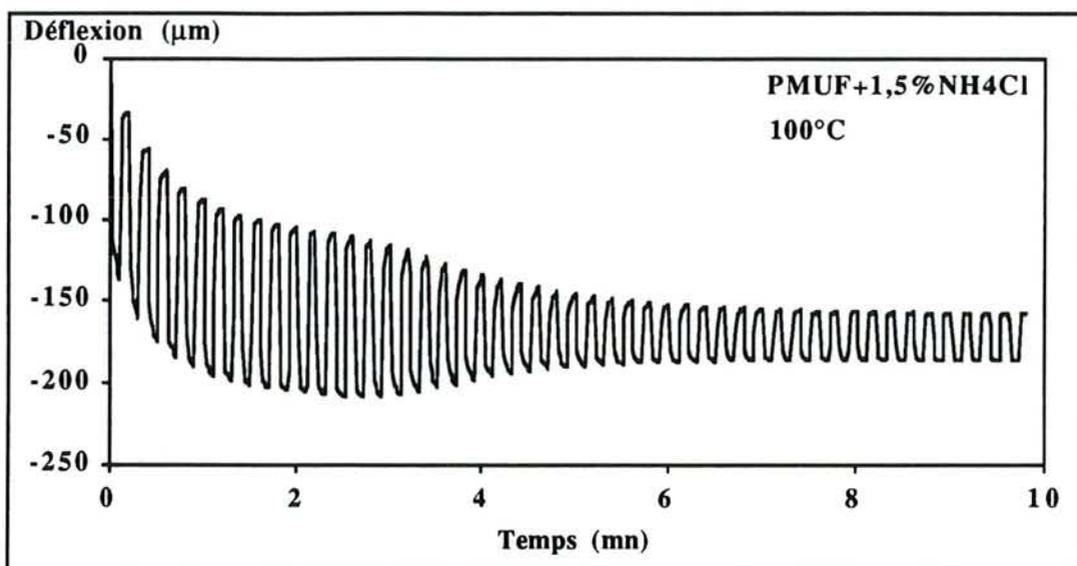
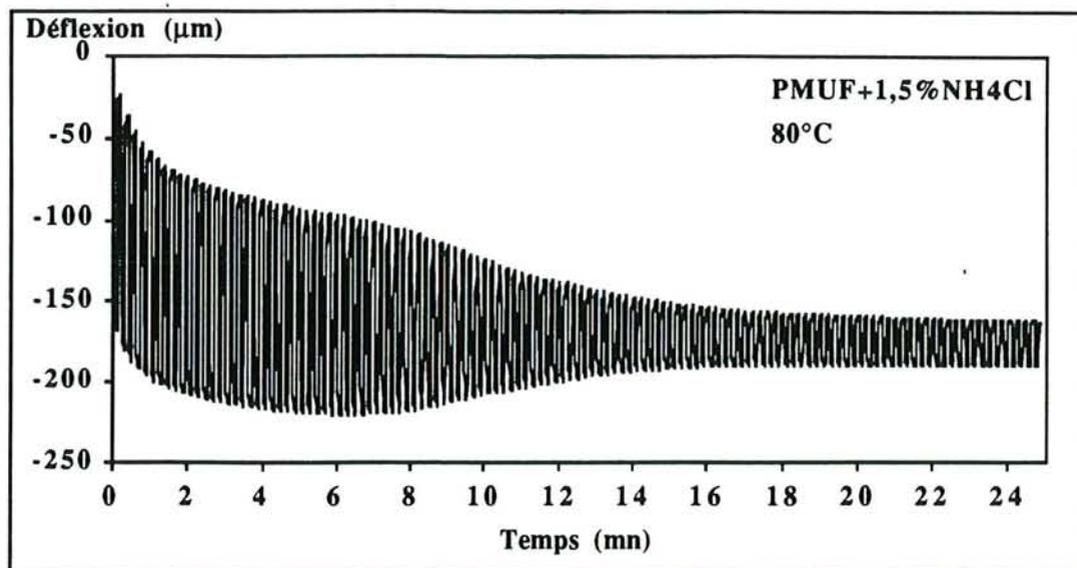


Figure 71. Thermogrammes DLTMA des composites bois-MPUF en isotherme (1,5%NH<sub>4</sub>Cl, F= 0,3 ± 0,2 N)

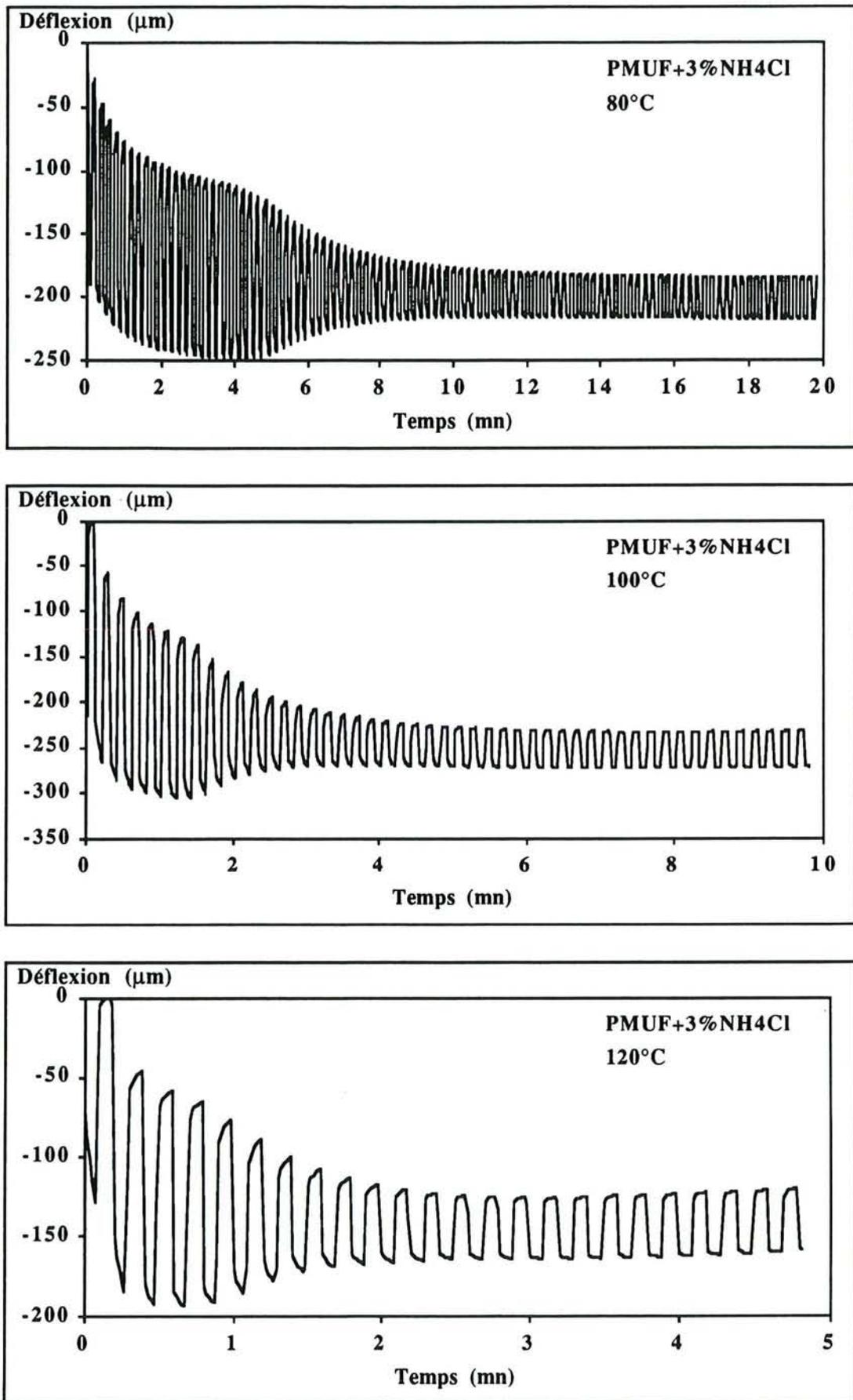


Figure 72. Thermogrammes DLTMA des composites bois-MPUF en isotherme (3%NH<sub>4</sub>Cl, F= 0,3 ± 0,2 N)

## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de ce travail était de caractériser par des analyses thermiques les réactions de polycondensation, les comportements rhéologique et mécanique d'adhésifs aminoplastes lors de leur durcissement, en présence ou non du matériau bois.

La résine est la matière dominante dans la formulation d'un adhésif, qui donne à ce dernier ses qualités d'adhésion et de cohésion. Aussi, dans un premier temps, nous avons cherché à approcher les mécanismes de la polycondensation de résines aminoplastes en absence de bois. A partir de mesures enthalpiques en DSC, nous avons pu mettre en évidence les différentes cinétiques de la polycondensation de trois résines commerciales (UF, MUF et PMUF) ainsi que l'influence du durcisseur ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) et de la teneur en eau.

Pour la résine UF, la polycondensation est caractérisée par un seul pic exothermique étroit sur ses thermogrammes DSC. Elle peut s'effectuer rapidement entre 70 et 100°C, sa vitesse ainsi que le degré de conversion de la résine ne dépendent pas de la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  comprise entre 0,5 et 3%, ni de la teneur en eau.

La polycondensation des deux résines MUF et PMUF est beaucoup plus complexe que celle de l'UF. Ceci se traduit par la présence de deux pics exothermiques larges et partiellement superposés dont l'importance et la position dépendent de la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de la teneur en eau. Le premier exotherme a été attribué à la polycondensation des précondensats mélamine-formaldéhyde et le deuxième à celle des précondensats urée-formaldéhyde.

L'enthalpie de polycondensation de la résine PMUF est inférieure à celle de l'UF et de la MUF. Ceci indique que le nombre de liaisons formées pendant le durcissement de la PMUF est moins important que celui des UF et MUF.

Avec une faible proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,5%), la PMUF ne peut former qu'une structure de faible degré de réticulation. L'évolution du degré de conversion en fonction de la température ou du temps des trois résines permet de démontrer que la vitesse de la polycondensation des résines MUF et PMUF est plus faible que celle de l'UF. Cette faible vitesse est due à la polycondensation des précondensats mélamine-formaldéhyde qui commence à des températures relativement basses et provoque une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel de telle façon que la diffusion des chaînes moléculaires des précondensats urée-formaldéhyde est limitée. Une quantité plus importante de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (entre 0,5 et 5%) permet d'accélérer les réactions de polycondensation des résines PMUF et MUF.

L'eau joue un rôle de fluidifiant dans les systèmes PMUF et MUF. Une teneur en eau très faible (échantillons séchés sous vide) peut retarder les réactions de

polycondensation des résines. En revanche, l'ajout d'une charge (féculé) ne semble pas avoir une influence significative sur la polycondensation.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à caractériser l'évolution de la viscosité de joints d'adhésif par la mesure en TMA.

Le comportement rhéologique de la résine PMUF est nettement différent de celui des UF et MUF. Ces deux dernières manifestent une fluidité importante après encollage et lors de la montée en température des joints. La caractérisation quantifiable de l'évolution de leur viscosité est donc difficile à réaliser en raison d'un débordement quasi total hors des échantillons.

L'ordre de grandeur de la viscosité de la résine PMUF après 30 mn d'encollage est de  $10^4$  Pa.s. Suivant la montée de la température du joint d'adhésif, la viscosité de la résine diminue dans un premier temps en raison de l'augmentation de la mobilité des molécules. La vitesse de décroissance de la viscosité s'atténue lorsque les réactions de polycondensation se déclenchent. A une certaine température, appelée température critique, l'avancement de la polycondensation devient si important que cette vitesse atteint une valeur nulle. Au delà de la température critique, la viscosité augmente rapidement et tend vers une valeur infinie. Cette température critique baisse lorsque la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  augmente.

L'ajout d'une charge peut modifier le comportement "rhéo-chimique" de la résine MUF. La température critique est plus élevée pour une résine chargée.

La teneur en eau du support bois peut influencer également l'évolution de la viscosité de la PMUF. Après 30 mn d'encollage sur un bois humide, la viscosité n'est que de l'ordre de  $10^3$  Pa.s. Lors de l'augmentation de la température, la diminution de la viscosité est trop rapide pour que l'on puisse suivre le comportement rhéo-chimique de la résine.

Une variation dimensionnelle accompagne le durcissement de la résine PMUF, celle-ci est due à l'évaporation de l'eau résiduelle et de l'eau produite par la polycondensation. Le gonflement du joint d'adhésif est d'autant plus important que la proportion de durcisseur est faible.

Enfin, nous avons effectué des mesures sur l'évolution de la résistance mécanique de composites modèles bois-adhésif, en particulier leur module d'élasticité apparent. Ceci permet d'établir une relation entre les réactions chimiques des résines et les propriétés mécaniques des produits collés.

L'augmentation du module d'élasticité apparent d'un composite bois-adhésif provient essentiellement de la polycondensation de la résine. Mais il existe un retard de cette augmentation par rapport à l'avancement de la polycondensation. Malgré celui-ci, le module d'élasticité d'un composite est faible tant que la résine reste à l'état liquide. L'augmentation importante de ce module se manifeste lorsqu'elle passe de l'état liquide à l'état caoutchoutique puis à l'état vitreux. Certains changements physiques, notamment l'évaporation de l'eau, peuvent également y contribuer.

Pour les composites bois-MUF et bois-PMUF, l'augmentation du module d'élasticité nécessite des températures plus élevées et des temps plus longs que pour le système bois-UF. Ceci démontre que les températures de gélification et de vitrification des résines MUF et PMUF sont supérieures à celles de l'UF.

La proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a une influence importante sur l'augmentation du module d'élasticité des composites bois-PMUF et bois-MUF. Plus cette proportion est élevée, plus le module augmente rapidement. Ceci confirme qu'une proportion importante de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  provoque une accélération de la polycondensation des résines PMUF et MUF qui se traduit par la baisse de leurs températures de gélification et de vitrification.

Pour le composite bois-UF, une quantité importante de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ne favorise que la réaction de dégradation thermique de la résine UF et par conséquent conduit à une baisse importante du module d'élasticité à haute température.

Dans les expériences en isotherme, nous constatons que pour une même température, la vitesse d'augmentation du module d'élasticité du composite bois-UF est beaucoup plus rapide que celle du composite bois-PMUF. Le composite bois-UF est très sensible au changement de la température, la vitesse d'augmentation du module à  $100^\circ\text{C}$  est quatre fois plus rapide que celle à  $80^\circ\text{C}$ . Pour le composite bois-PMUF, cette vitesse n'est que de deux fois plus importante lorsque la température passe de  $80^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

Ce travail a été une première approche de l'étude des propriétés rhéologique et mécanique d'adhésifs aminoplastes au cours du durcissement en présence de bois. L'ensemble des résultats obtenus par la TMA permet de montrer que cette méthode est une technique prospective dans l'étude du collage du bois.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- ABE, I.; AKIMOTO, N. 1976.  
"The inhibitory effect of Kapur wood extractives on the curing reaction of the resol";  
*Mokuzai Gakkaishi* 22(3): 191-196
- AFANAS'EV, N. V. et al. 1975.  
"Characteristics of the viscous properties of reactive oligomers",  
*Tr. Mosk. Khim.-Teknol. Inst.* 86: 174-177
- ALLEN, K. W. 1987.  
"A review of contemporary view of theory of adhesion";  
*Journal of Adhesion* 21: 261-277
- APPLICATION METTLER  
"Détermination du E-module (module de YOUNG) par le système thermo-analytique";  
*Application Mettler, No. 3502.*
- ARONHIME, M. T. 1984.  
"The transformation of liquid to amorphous solid"; *Journal of coating technology*  
56(718): 35-47
- ARONHIME, M. T., GILLHAM, J. K. 1986.  
"TTT cure diagram of thermosetting polymeric system";  
*Advances in Polymer Science* 78: 83-113
- BARTLETT, C. J. 1978.  
"Use of the parallel plate plastometer to characterize glass-reinforced resin: I. Flow model"; *J. elastomers and plastics* 10: 369-376
- BLAINE, R. L.  
"Melt viscosity of thermosets"; *Application Brief, N° TA-61*, Du Pont Instruments.
- BLOECHEL, D. P. 1978.  
"Use of the parallel plate plastometer to characterize glass-reinforced resin: II. Experimental results for B-stage epoxy materials";  
*J. elastomers and plastics* 10: 377-385
- BLOMQUIST, R. F. et al., (Eds.) 1983.  
*Adhesive bonding of wood and other structural materials*, The Pennsylvania State University.
- BOLTON, A. J. ; HUMPHREY, P. E. 1977.  
"Measurement of the tensile strength development of urea-formaldehyde resin wood bonds during pressing at elevated temperatures";  
*J. the institute of wood science*, 75: 11-14
- BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. J. 1956.  
*J. Am. Chem. Soc.* 79: 41-46
- BOUTON, J. 1990.  
"Viscosimétrie, rhéométrie: quelle méthode de mesure, quand et pourquoi l'utiliser?";  
*Double liaison. Chimie des peintures* 37(413-414): 27-33
- BRAUN, D.; RITZERT, H. J. 1985.  
"Cocondensation of urea, melamine and formaldehyde -I: Influence of reaction parameters"; *Angewandte Makromolekulare Chemie* 135: 193-210

- BRAUN, D.; RITZERT, H. J. 1988.  
"Cocondensation of urea, melamine and formaldehyde -II: Model reactions";  
*Angewandte makromolekulare Chemie*; 156: 1-20
- BRAUN, D; RITZERT, H. J. 1987.  
"Analysis of urea-formaldehyde-melamine resins";  
*Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 328(1-2): 74-75
- CESSNA, L. C. Jr.; JABLONER, H. 1974.  
"A new class of easily mouldable highly stable thermosetting resins";  
*J. elastomers and plastics* 6: 103-113.
- CHABERT, B. 1969.  
"Etude par analyse thermique de la polycondensation des résines urée-formol";  
*Bull. ITF*. 23(142): 385-394
- CHAN, L. C., NAE, H. N., GILLHAM, J. K. 1984.  
"TTT diagram of high  $T_g$  epoxy systems : competition between cure and thermal degradation"; *J. Appl. Poly. Sci.* 29: 3307-27
- CHEN, C.M. 1970.  
"Effect of extractive removal on adhesion and wettability of some tropical wood";  
*Forest Products Journal* 20(1): 36-41
- CHOW S. 1973.  
"Softening temperature and durability of wood adhesive";  
*Holzforschung* 27(2): 64-68.
- CHOW, S. 1969.  
"A kinetic study of the polymerisation of phenol-formaldehyde resin in the presence of cellulosic materials."; *Wood Science* 1(4): 215-221
- CHOW, S. 1971.  
"Infrared spectral characteristics and surface inactivation of wood at high temperatures."; *Wood Science and Technology* 5: 27-39
- CHOW, S.; STEINER, P. R. 1975.  
"Catalytic, exothermic reaction of urea-formaldehyde resin";  
*Holzforschung* 29(1): 4-10
- CHRISTIANSEN, A. W. 1990.  
"How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives, Part 1";  
*Wood and Fibre Science* 22(4): 441-459
- COLLETT, B. M. 1972.  
"A review of surface and interfacial adhesion in wood science and related fields"; *Wood Science and Technology* 6: 1-42
- DE JONG, J. I.; DE JONGE, J.; EDEN, H. A. K. 1953.  
"The formation of trimethylourea"; *Rec. Trav. Chim.* 72: 88-90
- DELOLLIS, N. J. 1969.  
"Theory of adhesion - Mechanism of bond failure and mechanism of bond improvement, part II"; *Adhesives Age* (1): 25-29
- DIENES, G. J.; KLEMM, H. F. 1946.  
"Theory and application of the parallel plate plastometer";  
*J. of Applied Physics* 17: 458-471

DUCHANOIS, G. 1984.

"Rôle mécanique de la pénétration dans les assemblages de bois collé";  
*Le Bois National (octobre)*: 21-26

EBDON, J. R.; HUNT, B. J.; O'ROURKE, W. T. S. 1987

"Characterisation of separated melamine-formaldehyde adducts (methylolmelamines) and adduct mixtures by h.p.l.c. and by n.m.r. and u.v. spectroscopy";  
*British Polymer Journal 19(2)*: 197-203

EBDON, J. R.; HUNT, B. J.; O'ROURKE, W. T. S.; PARKIN, J. 1988.

"Characterisation of some melamine-formaldehyde condensates and some cured resins by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  n.m.r. spectroscopy";  
*British Polymer Journal 20(4)*: 327-334

EBEWELL, R. O. et al. 1991.

"Polyamine-modified urea-formaldehyde resin. 1: Synthesis, Structure and properties."; *Journal of Applied Polymer Science 47*: 2997-3012

ELBEZ, G. 1978.

"Etude de la Mouillabilité du bois"; *Holzforschung 32(3)*: 82-92

ELBEZ, G. 1986.

"Evolution des techniques de collage et des adhésifs dans l'industrie du bois"; *1 ère semaine internationale de l'adhésion et de l'assemblage, Bordeaux*: 141-155

ELBEZ, G. 1991.

*Le collage du bois*; Cahier du Centre Technique du Bois et de L'ameublement.

ELBEZ, G.; SCHAMBOURG, F. 1985.

"Collage du bois séché à haute température"; Etude R 397, CTBA.

ELLIS, S. C. ; STEINER, P. R. 1992.

"Some effects of the chemical and physical characteristics of powdered PF resin on their adhesive performance"; *Forest Products Journal 42(1)*: 8-14

ELLIS, S. C.; STEINER, P. R. 1991.

"Characterization of chemical properties and flow parameters of powdered PF resins"; *Wood and Fibre Science 23(1)*: 85-97

FENGEL, D.; WEGENER, G. 1984.

*Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York.

FILIPOVIC J. M. 1985.

"An investigation of curing melamine/alkyd resin mixture with DSC"; *Thermochimica Acta 93*: 207-10

FILIPOVIC J. M. 1989.

"Kinetics of the curing processes of alkyd-melamine resin systems"; *Thermochimica. Acta 149*: 341-348

FREEMAN, H. G.; KREIBICH, R. E., 1968

"Measurement of glue line viscosity"; *Forest Products Journal, 18(8)*: 15-17

FREEMAN, H. G.; WANGAARD, F. F. 1960.

"Effect of wettability of wood on glue line behavior of two urea resin"; *Forest Products Journal 10(6)*: 311-315

- FROELICH, D.  
"Viscoélasticité des polymères", dans: *Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires*, vol. 2; pp. 29-86.
- GEIMER, P. L. et al. 1990.  
"Resin characterization. Proceeding"; *24 th International Particleboard Symposium*, Maloney T. M. Ed.; Washington State University, Pullman, WA, pp. 65-83
- GENT, A. N.; HAMED, G. R. 1983.  
Fundamentals of Adhesion, dans: *Adhesive bonding of wood and other structural materials*; BLOMQUIST, R. F. et al., Eds; pp. 49-84
- GORDON, S. E. 1969.  
"A study of polyimides using thermomechanical analysis"; dans: *Thermal analysis*, Robert F. Ed. pp. 667-682.
- GOTO, K. 1976.  
"Flow properties of thermosetting resin: Measurement of viscosity coefficient by parallel plate plastometer"; *Kogakuin Daigaku Kenkyu Hokoku 41*: 26-31
- GOUARRAZE, G.; GROSSOORD, J. L. 1983.  
*Initiation à la Rhéologie*. Lavoisier, pp. 99-101
- GUITARD, D. 1987.  
*Mécanique du matériau bois et composites*, collection NABLA, CEPAD, pp 95
- HEISEL, E. 1984.  
"Etude cinétique de la polymérisation de colles urée-formol";  
Mémoire de DEA, Université de Nancy 1.
- HEISEL, E. 1987.  
"Approche des mécanismes de réticulation des colles urée-formol en présence du matériau bois"; Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université de Nancy 1
- HIGUCHI, M. 1991a.  
"Curing behavior and polymeric structure of melamine-urea-formaldehyde resin adhesive-I"; *Mokuzai Gakkaishi 37(11)*: 1041-1049
- HIGUCHI, M. 1991b.  
"Curing behavior and polymeric structure of melamine-urea-formaldehyde resin adhesive-II"; *Mokuzai Gakkaishi 37(11)*: 1050-1055
- HIGUCHI, M. 1992.  
"Curing behavior and polymeric structure of melamine-urea-formaldehyde resin adhesive-III"; *Mokuzai Gakkaishi 38(4)*: 374-381
- HIGUCHI, M. et al. 1990.  
"Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives.- I";  
*Mokuzai Gakkaishi, 36(3)*: 186-192
- HILLIS, W. E. 1985.  
"High temperature and chemical effects on wood stability. part 1";  
*Wood Science Technology 18*: 281-293.
- HORA DE CARVALHO, L. 1990  
"Caractérisation physico-chimique de la surface du chêne pédoncule"; Mémoire de DEA, Université de NANCY 1

- HOVAKEEMIAN, G. et al. 1989.  
"Water soluble sulfonated amino-formaldehyde resins, 4: MF resin- synthesis and properties."; *Journal of Applied Polymer Science* 38(4): 727-739
- HSE, C. Y. 1968.  
"Gluability of southern pine earlywood and latewood";  
*Forest Products Journal* 18(12): 32-36
- HUMPHREY, P. E.; BOLTON, A. J. 1979.  
"Urea-formaldehyde resin bond strength development with reference to wood particleboard manufacture"; *Holzforschung*,33(4): 129-133
- HUMPHREY, P. E.; BOLTON, A. J. 1985.  
"Development of bond strength as resin cure and resultant effects on wood-based composites during pressing"; *Proceeding, wood adhesives*: 75-81
- HUMPHREY, P. E.; REN, S. 1989.  
"Bonding kinetics of thermosetting adhesive systems used in wood based composites";  
*Journal of adhesive science and Technology*, 35: 397-413
- HUMPHREY, P. E.; ZAVALA, D. 1989.  
"A technique to evaluate the bonding reactivity of thermosetting adhesives";  
*Journal of Test Evaluation* 17(6): 323-328
- IFJU, G.; LABOSKY, P. 1972  
*Tappi*, 55: 524
- INOUE, M.; MICHIHARU, K.; ITO, H. 1956.  
"Urea resins: I. Molecular weight and viscosity; II. Relation of density and viscosity to the concentration of solutions";  
*Nagoya Municipal Research Centre Report, No. 14.*
- JANE, F. W. 1970  
"The Structure of Wood"; A & C. Black ed., London.
- JOHNS, W. E. 1989  
"The chemical bonding of wood"; dans: *Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Vol.2*, PIZZI, A, Ed.; Marcel Dekker, New York
- JOHNS, W.E., NIAZI, K. A. 1980.  
"Effect of PH and buffering capacity of wood on the gelation time of urea-formaldehyde resin."; *Wood and Fiber* 12(4): 255-263
- KAMKE, F. A. 1988.  
"Gas pressure and temperature in the mat during flakeboard manufacture",  
*Forest Products Journal* 38(3): 41-43
- KAUMAN, W. G. 1983.  
"Thermodynamique de l'eau dans le bois"; dans: *Le matériau bois*, A.R.BO.LOR.
- KAY, R.; WESTWOOD, A. R. 1975.  
"DSC investigation on condensation polymers-I: Analysis of the curing process";  
*European Polymer Journal* 11(1): 25-30
- KIM, M. G. et al. 1992.  
"Polymer solution properties of a phenol-formaldehyde resol resin by gel permeation chromatography, intrinsic viscosity, static light scattering, and vapor pressure osmometric methods"; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31(3): 973-979

- KINLOCH, A. J. 1987.  
*Adhesion and Adhesives Science and Technology*; Chapman and Hall, London
- KINSSINGER, H. E. 1956.  
"Variation of peak temperature with heating rate in DTA";  
*Journal of research of the national bureau of standards* 57(4): 217-221
- KINSSINGER, H. E. 1957.  
"Reaction kinetics in DTA"; *Analytical chemistry* 29(11): 1702-1706
- KREIBICH, R. E. 1976.  
"Preliminary experiments with MUF wood adhesives";  
*Adhesives age* 19(10): 27-29.
- KUMAR, A. 1987.  
"Molecular weight distribution in the polymerisation of melamine and formaldehyde using a functional group approach"; *Polymer* 28(1): 155-164
- KUMAR, A.; CHANDRA, R. 1987.  
"Modelling of polymerisation of melamine and formaldehyde using a functional group approach"; *Polymer engineering and Science* 27(13): 925-933
- KUMAR, A.; KATIYA, V. 1990.  
"Modelling and experimental investigation of melamine-formaldehyde polymerisation";  
*Macromolecules* 23: 3729-3736
- KUO, M. L., ARGANBRIGHT, D. G. 1980  
*Holzforschung* 34: 17
- LAMBERT, F. 1986.  
"Qualification des adhésifs polymérisables"; *1 ère semaine internationale de l'adhésion et de l'assemblage, Bordeaux*, 465-483
- LINA, C., FESQUET, F. 1985.  
"Viscoélasticité et composites";  
*Journées d'études sur les matériaux composites. Metravib. INSCIR Rouen*, (mars)
- MACHO, E.; ALEGRIA, A.; COLMENERO, J. 1987.  
"Determining viscosity temperature behavior of four amorphous thermoplastics using a parallel plate technique"; *Polymer engineering and Science* 27(11): 810-815
- MANLEY T. R. et al. 1986.  
"The use of pressurized differential thermal analysis to study the kinetics of curing of melamine resins"; *JOCCA*. (5): 129-130
- MARIAN, J. E., STUMBO, D. A.; MAXEY, C. W. 1958.  
"Surface texture of wood as related to glue joint strength"; *Forest Products Journal* 8(12): 345-351
- MARRA, A. A. 1992.  
*Technology of wood bonding*, Van Nostrand Reinhold; New York.

- MARRA, G. G. 1980.  
"The role of adhesion and adhesives in the wood products industry"; *USDA, Proceeding of 1980 Symposium: Wood adhesive - research, application and needs*: 1-6.
- MARSHALL, D. I. 1953.  
"Viscosity changes in thermosetting resins";  
*Industrial and Engineering chemistry*, 45(12): 2748-2752
- MARSHALL, D. I. 1955.  
"Measuring viscosity of thermosetting resin by parallel plate plastometry";  
*ASTM Bulletin 204*: 40-44
- MASSON, D. 1992.  
*Les colles, cours de l'ESSTIB*
- MEYER, B. 1979.  
*Urea-Formaldehyde Resins*. Addison-Wesley Publishing Company Inc. pp. 103.
- MIZUMACHI, H. 1973  
"Activation energy of curing reaction of urea resin in the presence of wood";  
*Wood Science 6(1)*: 14-18
- MIZUMACHI, H. 1975  
"Activation energy of curing reaction of phenolic resin in the presence of woods"; *Wood Science 7(3)*: 256-259
- MYERS, G. E.; KOUTSKY, J. A. 1990.  
"Formaldehyde liberation and cure behavior of urea-formaldehyde resin";  
*Holzforschung 44(2)*: 117-126
- MYERS G. E. 1988.  
"New technology and materials for bonding wood products"; *Adhesives Age 10*: 31-36
- NAKAMURA, Y.; TAMURA, K. 1962.  
"Differential thermal analysis of urea-formaldehyde";  
*Iwate Univ., Jap., Kogakubu Res. Rep. 15*: 115-126
- NASTKE, R. et al. 1986  
"The initial stage of the reaction of melamine with formaldehyde"; *Journal of macromolecular Science. Part A: Chemistry 23(5)*: 579-596
- NIELSEN, L. E. 1982.  
*Mechanical properties of polymers and composites, vol. 1*: pp147.
- O'NEILI, M. J. 1964.  
*Anal. Chem.* 36: 1238
- OKA, S. 1960.  
"The principles of rheometry"; dans: *Rheology, Vol. 3*, ERICH, F. R. Ed., Academic Press
- OZAWA, T. 1965.  
"A new method of analyzing thermogravimetric data".  
*Bull. Chem. Sc. Jpn*, 38: 1881-1886.

- OZAWA, T. 1970.  
"Kinetics analysis of derivatives curves in thermal analysis"  
*J. Therm. Anal.*, 2: 301-324
- PASCAULT, J.-P. 1989.  
"Chimie et mise en oeuvre des mélanges réactifs"; dans: *Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires*, vol. 7.: pp 9-142.
- PILLAR W. 1966.  
"Determining curing properties of an adhesive in contact with wood";  
*Forest Products Journal* 16(6): 29-37.
- PIZZI, A. 1990.  
"A molecular mechanics approach to the adhesion of urea-formaldehyde resins to cellulose. Part 1. Crystalline cellulose"; *Journal of Adhesion Science and Technology* 4(7): 573-588
- PIZZI, A. 1991.  
"An assessment of the future industrial prospects for panel adhesives from renewable natural materials"; *Holzforschung und Holzverwertung* 4: 83-86
- PIZZI, A. 1992.  
"A brief, no-mathematical review of adhesion theories as regards their application to wood"; *Holzforschung und Holzverwertung* (1): 6-10
- PIZZI, A.; EATON, N. J. 1987.  
"A conformational analysis approach to phenol-formaldehyde resins adhesion to wood cellulose"; *Journal of Adhesion Science and Technology* 1(3): 191-200
- PLOMLEY, K. F. et al. 1976.  
"The influence of wood extractives on the glue wood bond. part 1";  
*Holzforschung* 30: 14-19.
- PRICE, H. L.; BURKS, H. D.; DALAL, S. K. 1978.  
"Rapid viscosity measurements of powdered thermosetting resin"; *Proceeding of the annual conference reinforced plastics/ composites*, Institute, Society of the plastics Industry, 33: 1-6
- PRIME, R. B. 1981.  
"Thermosets"; dans: *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, TURI, E. A. Ed.; Academic Press, pp. 435-569.
- PRIME, R. B. 1985.  
"Creep compliance measurements by thermomechanical analysis-parallel plate plastometry"; *Journal of Thermal Analysis* 30: 1001-1011
- PROSZYK, S.; OLSZEWSKI, J. 1987.  
"Propriétés rhéologiques des colles urée chargées aux hautes températures"; 8<sup>ème</sup> *Symposium sur la fabrication et l'emploi des colles à bois*, Université de Zvolen, Tchécoslovaquie, CTBA TRAD 2975.
- QUIVORON, C. 1972.  
"Viscosité des solutions macromoléculaires diluées"; dans: *Chimie Macromoléculaire*, vol. 2.; CHAMPETIER, G. et al, Eds. pp. 212-259.
- RADOVANOVIC, B. C. 1991.  
"Formation and thermal decomposition studies of thermostable aminoplastics";  
*Thermochimica Acta* 186(1): 171-177.

RAMIAN, M.V. TROUGHTON, G. E. 1970.  
*Wood Science*. 3(2): 120-125

RAYNER, C. A. A. 1965.

"Synthetic organic adhesives"; dans: *Adhesion and adhesives, Vol 1*; R. Houwink et G. Salomon Eds.; Elsevier, pp337-352

RICE, J. T. 1965.

"Effect of urea-formaldehyde resin viscosity on plywood bond durability";  
*Forest Products Journal* 15(3): 107-112

RICE, J. T., 1983.

The bonding process, dans: *Adhesive bonding of wood and other structural materials*;  
BLOMQUIST, R. F. et al., Eds; pp: 195-229

RIEDL, B.; VOHL, M. J.; CALVE, L. 1990.

"Molecular size and solvation of low molecular weight poly(ethylene oxide) and phenol-formaldehyde resols in different solvents"; *Journal of applied Polymer Science* 39(2): 341-353

RIESEN, R.; SOMMERAUER, H. 1983.

"Curing of reaction moulding resins studied by thermoanalytical methods";  
*American Laboratory* 15(1): 30-37

ROQUES, M. et al. 1987.

"Porosité et surface spécifique de bois bruts et collés";  
*Actes du 2<sup>ème</sup> colloque "Sciences et Industries du Bois, Nancy, 22-24 Avril.*

ROZUMEK, O. 1986.

"Etude de la mouillabilité d'un matériau cellulosique: le bois. Relation mouillabilité-adhésion"; Thèse de 3<sup>o</sup> cycle, Université de Haute Alsace.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. 1964

"Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures",  
*Analytical Chemistry*, 36(8): 1627-1639

SLAY, J. R. et al. 1980.

"Catalytic effects of extractives from pressure-refined hardwood fibre on the gel time of urea-formaldehyde resin", *Forest Products Journal* 30(3): 22-23

SO, S.; RUDIN A 1990.

"Analysis of the formation and curing reactions of resole phenolics";  
*Journal of applied Polymer Science* 41(1-2): 205-232

STEINER, P. R.; WARREN, S. R. 1981.

"Rheology of wood adhesive cure by torsional braid analysis";  
*Holzforschung*, 35: 273-278

STEINER, P. R.; WARREN, S. R. 1987.

"Behavior of UF wood adhesive during early stage of cure";  
*Forest Products Journal* 37(1): 20-22.

SULLIVAN, J. D.; HARRISON, W. L. 1965.

"Rate of viscosity change for a urea-formaldehyde resin";  
*Forest Products Journal* 15(11): 480-484

TANAKA, S. 1992.

"Theory of power-compensated DSC"; *Thermochimica Acta*, 210: 67-76

- TOMITA, B. 1977.  
"Melamine-Formaldehyde resin: Molecular species distribution of methylolmelamine and some kinetics of methylolation"; *Journal of Polymer Science: Polymer chemistry Edition 15*: 2347-2365
- TOMITA, B.; HIROSE, Y. 1976.  
"Urea-formaldehyde resins: NMR study on base catalysed reaction of formaldehyde with urea in deuterium oxide"; *Journal of Polymer Science 14*: 387-401
- TONG, H. M. 1985.  
"Lamination flow modelling using a thermomechanical analyzer"; *Polymer Materials Science and Engineering 53*: 835-838
- TRENARD, Y. 1984.  
"Comparaison et interprétation des courbes obtenues par porosimétrie au mercure sur diverses essences de bois"; *Holzforschung 34*: 139-146
- TROUGHTON, G. E.; CHOW, S. 1968.  
*J. Inst. Wood Sci.*, 21: 29-34
- TROUGHTON, G. E.; CHOW, S. 1975.  
"Effect of fortifier addition on the curing reaction of UF adhesives"; *Holzforschung 29(6)*: 214-217
- TROUGHTON, G.E. 1969.  
"Accelerated ageing of glue-wood bonds"; *Wood Science 1(3)*: 172-176
- TSOU, C. T. 1990.  
"Etude de la cinétique de réticulation et d'hydrolyse des adhésifs urée-formol";  
Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1
- VAN KREVELEN, E. W. 1976.  
*Properties of Polymers*, ELSEVIER, pp375-391
- VOYUTSKII, S. S. 1957  
*Rubber Chem. Tech.*, 30: 531
- WAAGE, S. K. 1989.  
"Thermal analysis of extended phenol-formaldehyde";  
*Wood and pulping chemistry, TAPPI proceeding*: 33-37.
- WAKE, W. C. 1982.  
*Adhesion and the Formulation of Adhesive, 2nd edition*; Applied Science Publishers, New York.
- WANG, X., GILLHAM, J. K. 1991.  
"Cure/properties diagram of thermosetting systems";  
*Polymeric Materials Science and Engineering*: 65: 347-348
- WARD, R. J., COTE, W. A. Jr.; DAY, A. C. 1964.  
"The wood substrate coating interface"; *J. Paint Technol. and Eng. (official Digest)*. 36(477): 1091-1098.
- WATSON, E. S. et al. 1964.  
*Anal. Chem.* 36: 1233

WEILL, A.

"Les propriétés d'écoulement"; dans: *Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires*, vol. 2. pp. 87-122.

WELLONS J.D. et al. 1977.

"Durability of exterior siding plywood with Southeast Asian hardwood veneers"; *Forest Products Journal* 27(2): 38-44

WELLONS, J. D. 1983.

"The adherents and their preparation for bonding"; dans: *Adhesive bonding of wood and other structural materials*;: BLOMQUIST, R. F. et al., Eds; pp. 85-134

WILLIAMS, L. L. 1991.

"Amino resins and plastics"; dans: *Encyclopaedia of Chemical Technology*, vol. 2: HOWE-GRANT, M., Ed.; John Wiley & Sons, pp604-637

WISANRAKKIT, G.; GILLHAM, J. K.; ENNS, J. B. 1987.

"Modelling reaction kinetics of an amine-cured epoxy system at constant heating rate"; *Polymeric Materials Science and Engineering*: 87-91

WOLOCOTT, M. P., KAMKE, F. A., DILLARD, D. A. 1990.

"Fundamentals of flakeboard manufacture: viscoelastic behavior of wood component"; *Wood and Fiber Science*, 22(4): 345-361

YIN, S. 1991.

"Examen de l'encollage réalisé actuellement et influences de paramètres de fabrication sur les propriétés du Triply"; *Rapport à la Société ISOROY*, (février, 1991)

## **ANNEXES**

# I. Comportement Rhéologique des Matériaux

## I.1 Propriété d'écoulement

### I.1.1. Définition de la viscosité

La viscosité est la mesure de la friction d'un fluide. La force de friction peut être définie comme étant la force requise pour mouvoir un objet frottant sur un autre. La viscosité peut être considérée comme étant la friction interne résultant du mouvement d'une couche du fluide par rapport à une autre couche. Une matière très visqueuse, qui possède une très grande friction interne, s'écoulera plus difficilement qu'une matière moins visqueuse. Les coefficients de viscosité sont des grandeurs physiques qui jouent un rôle essentiel en rhéologie. Leur connaissance suffit parfois à caractériser de façon précise le comportement rhéologique du matériau. On définit différents coefficients de viscosité.

#### - Viscosité dynamique

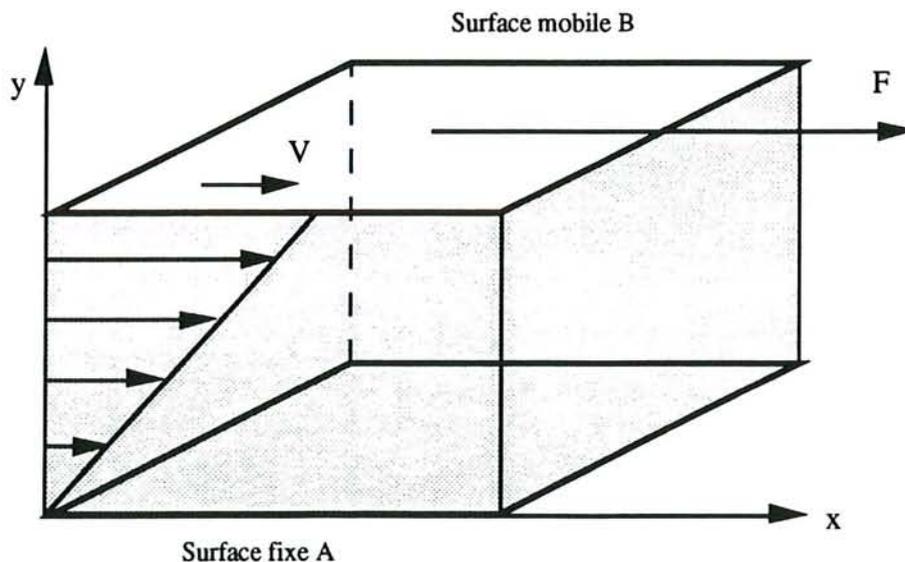


Figure A1. Répartition de la vitesse d'un liquide mis en mouvement entre deux surfaces planes parallèles

Considérons un volume de liquide délimité par deux surfaces planes A et B; l'une fixe, la seconde mobile, sous l'action d'une force  $F$ , d'un mouvement de translation de vitesse uniforme  $V$ . Dans l'hypothèse d'un écoulement laminaire, qui s'établit lorsque la vitesse d'écoulement n'est pas trop importante, il est possible d'admettre que les couches

élémentaires du liquide glissent les unes par rapport aux autres, avec des vitesses bien déterminées. Les couches élémentaires adjacentes aux surfaces A et B, ont des vitesses respectivement nulle et égale à V.

La relation entre F et A s'appelle contrainte de cisaillement  $\tau$ :

$$\tau = \frac{F}{A}$$

La relation entre V et Y s'appelle vitesse de cisaillement  $\dot{\epsilon}$ :

$$\dot{\epsilon} = \frac{V}{Y}$$

ou plus généralement:

$$\dot{\epsilon} = \frac{dV}{dY}$$

La viscosité dynamique est définie par la relation:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\epsilon}}$$

Elle est appelée également viscosité apparente ou tout simplement viscosité dans usage courant. Son unité est la Poise (P) dans le système CSG, et le Pa.s dans le système MKSA.

Il est clair que  $\eta$  est une fonction de la température T et de la pression P extérieures, mais aussi en général de la contrainte de cisaillement  $\tau$  ou, encore selon un point de vue tout à fait équivalent, de la vitesse de cisaillement  $\dot{\epsilon}$  :

$$\eta = F [ T, P, \tau ] = G [ T, P, \dot{\epsilon} ]$$

#### - Viscosité cinématique

Ce coefficient est défini par la relation:  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$

où  $\rho$  est la masse volumique du matériau.

Son unité est le  $\text{cm}^2/\text{s}$ , encore appelée stoke dans le système CGS, le  $\text{m}^2/\text{s}$  dans le système MKSA.

### - Viscosité relative, spécifique et intrinsèque

Dans l'étude des solutions, afin de déterminer les influences respectives du soluté et du solvant dans le comportement rhéologique, on utilise fréquemment les coefficients de viscosité suivants:

-viscosité relative:  $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s}$

-viscosité spécifique:  $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_{rel} - 1$

-viscosité intrinsèque:  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]$

où  $\eta$  et  $\eta_s$  représentent respectivement la viscosité dynamique de la solution et du solvant,  $c$  représente la concentration de la solution.

$\eta_{rel}$  et  $\eta_{sp}$  sont des grandeurs sans dimension,  $[\eta]$  est homogène à l'inverse d'une concentration.

## I.1.2. Classement des matières selon leur comportement rhéologique

Pour caractériser le comportement rhéologique d'une substance, on reporte la vitesse et la contrainte de cisaillement sur le diagramme  $\tau - \dot{\epsilon}$ , qu'on appelle un " rhéogramme".

### I.1.2.1. Liquides Newtoniens

Il existe certains liquides pour lesquelles la viscosité  $\eta$  ne dépend pas de la contrainte de cisaillement  $t$  : ces corps sont appelés newtoniens. Leur équation rhéologique est:

$$\tau = \eta \dot{\epsilon}$$

### I.1.2.2. Les liquides non newtoniens

Pour ces liquides, le rapport de la contrainte de cisaillement  $\tau$  par la vitesse de déformation varie avec  $\dot{\epsilon}$ .

#### - Les corps fluidifiants ou pseudoplastiques

Ce sont des fluides dont la viscosité diminue avec la contrainte de cisaillement ou la vitesse de déformation.

On peut utiliser une loi de puissance pour décrire le comportement de ces liquides.

$$\tau = k \dot{\epsilon}^n$$

$n$  est un exposant à déterminer mais toujours inférieur à 1 et qui traduit l'écart avec le comportement newtonien pour lequel  $n=1$ .  $K$  est un coefficient également à déterminer.

Les rhéogrammes de nombreux corps fluidifiants possèdent une ou deux régions où la viscosité apparente est indépendante de  $\dot{\epsilon}$ , dite première et deuxième région newtoniennes, ce dont ne rend pas compte la loi de puissance.

On a souvent un comportement newtonien pour les très faibles valeurs de  $\dot{\epsilon}$  ( $<10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) et pour de grands cisaillements ( $>10^8 \text{ s}^{-1}$ )

La plupart des adhésifs et peintures à bois sont des liquides fluidifiants.

#### - Matières Plastiques

Au repos, les matières plastiques sont sous forme de gel. Une certaine force initiale est nécessaire pour les fluidifier. En deçà de cette force, ces matières se comportent comme des solides. Au-delà du seuil d'écoulement, la viscosité diminue avec le cisaillement. L'équation rhéologique d'état peut être écrite comme:

$$\tau = \tau_c + k \dot{\epsilon}^n$$

où  $\tau_c$  est le seuil d'écoulement et  $n$  inférieur à 1.

### - Liquides "dilatants" ou "épaississants"

Ce sont des liquides dont la viscosité augmente avec la contrainte de cisaillement ou la vitesse de déformation. L'équation d'état empirique d'un liquide dilatant est:

$$\tau = k \dot{\varepsilon}^n \quad \text{avec } n > 1$$

### - Thixotropie

Certains liquides peuvent avoir un écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs, la viscosité apparente n'est plus fixée pour une valeur donnée de la contrainte ou la vitesse de déformation, mais dépend également du temps.

## I.2. Viscoélasticité

L'application d'une sollicitation sinusoïdale sur un matériau viscoélastique linéaire fait apparaître un retard de la déformation sur la contrainte:

$$\tau = \tau_0 \cos(\omega t + \delta) \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\omega t)$$

avec  $\tau_0$ ,  $\varepsilon_0$ : amplitude maximale de la contrainte, de la déformation,

$\omega$ : pulsation,

$\delta$ : déphasage de la contrainte par rapport à la déformation.

Par utilisation du formalisme des nombres complexes, on fait correspondre aux grandeurs réelles  $\tau$  et  $\varepsilon$  les grandeurs complexes:

$$\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i(\omega t)}$$

Cette différence de phase  $\delta$ , appelée angle de perte, nulle pour le solide élastique de HOOKE, atteint  $90^\circ$  pour le liquide de newton. Pour les corps viscoélastiques, elle dépend de la fréquence.

Le rapport  $\tau^*/\varepsilon^*$  conduit à définir le module complexe:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\varepsilon^*} = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = G' + i G''$$

$G'$  est appelé le module de conservation,  $G''$  le module de perte. Le rapport  $G''/G'$  est appelé tangente de perte:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}$$

Une autre grandeur complexe est fréquemment utilisée, il s'agit de la viscosité complexe définie par la relation:

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\varepsilon}^*} = -\frac{i}{\omega} \frac{\tau^*}{\varepsilon^*} = -\frac{i}{\omega} G^*$$

Introduisant les parties réelle et imaginaire de  $\eta^*$

$$\eta^* = \eta' - i \eta''$$

il vient:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \qquad \eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

La partie réelle  $\eta'$  est souvent appelée, improprement d'ailleurs, la viscosité dynamique (à ne pas confondre avec la viscosité dynamique en régime permanent).

### Référence

GOUARRAZE, G.; GROSSOORD, J. L. 1983.  
*Initiation à la Rhéologie*; Lavoisier, Paris

## II. Principe du Plastomètre à Plaques Parallèles

La mesure de la viscosité par le Plastomètre à Plaques Parallèles (PPP) consiste à compresser par une force constante  $F$  un liquide très visqueux ( $10^2$  à  $10^8$  Pa.s) entre deux plaques circulaires (Figure A2).

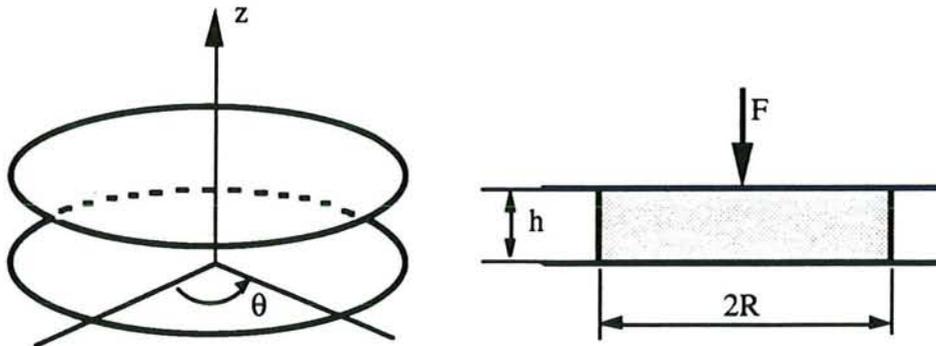


Figure A2. Schéma du plastomètre à plaques parallèles

L'écoulement d'un liquide newtonien incompressible est décrit par l'équation de NAVIER-STOKES:

$$-\text{grad } p + \eta \Delta \vec{v} + \vec{F}_m - \rho \vec{\gamma} = 0, \quad (1)$$

où

- $p$ : pression hydrostatique
- $\eta$ : viscosité
- $\vec{F}_m$ : force de masse (gravité en général)
- $\rho$ : masse volumique
- $\vec{v}$ : vecteur vitesse
- $\vec{\gamma}$ : accélération

Dans le cas du plastomètre à plaques parallèles, les conditions de mesure permettent de faire les hypothèses suivantes:

1. La force de masse peut être considérée comme nulle;
2. L'écoulement est extrêmement lent et quasi-stationnaire, par conséquent la force d'inertie est négligeable;
3. Le matériau est en contact intime avec les plaques, donc il n'y a pas de mouvement relatif du matériau à la surface des plaques;

4. L'épaisseur du matériau (i.e. distance entre les deux plaques)  $h$  est si faible par rapport à son rayon  $R$  ( $>10h$ ) que l'écoulement peut être considéré comme axisymétrique purement radial.

En ignorant les forces de masse et d'inertie, les équations d'écoulement en coordonnées cylindriques (Figure A2) s'écrivent:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \eta \Delta \vartheta_r \quad , \quad (2)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} = \eta \Delta \vartheta_\theta \quad , \quad (3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \Delta \vartheta_z \quad . \quad (4)$$

En tenant compte de la symétrie,  $\vartheta_\theta = 0$ , l'équation (3) est donc superflue. D'après l'hypothèse 4, nous pouvons négliger  $\vartheta_z$  ainsi que ses dérivées et l'équation (4) perd sa signification. La pression  $p$  ne dépend donc que de  $r$ , ce qui permet d'écrire l'équation (2) sous la forme:

$$\frac{dp}{dr} = \eta \frac{\partial^2 \vartheta_r}{\partial z^2} \quad . \quad (5)$$

En intégrant deux fois (5) par rapport à  $z$ , il vient:

$$\frac{1}{2} \frac{dp}{dr} z^2 + c_1 z = \eta \vartheta_r + c_2 \quad , \quad (6)$$

où  $c_1$  et  $c_2$  sont des fonctions de  $r$ . A l'aide des conditions aux limites:  $\vartheta_r = 0$  pour  $z = 0$  ou  $h$ , on obtient:

$$c_1 = -\frac{1}{2} \frac{dp}{dr} h \quad \text{et} \quad c_2 = 0.$$

Il en résulte:

$$\vartheta_r = \frac{1}{2\eta} \frac{dp}{dr} z(z-h) \quad . \quad (7)$$

Considérons le bilan des débits d'un cylindre de rayon  $r$ , le débit de sortie et celui d'entrée sont respectivement:

$$Q_s = \int_0^h \vartheta_r \, 2\pi r \, dz \quad ; \quad Q_e = -\pi r^2 \frac{dh}{dt} \quad ,$$

où  $-\frac{dh}{dt}$  est la vitesse de déplacement de la plaques supérieure ( $z=h$ ) par rapport à la plaques inférieure ( $z=0$ ) qui est fixée.

L'équilibre des débits nous donne:

$$-r \frac{dh}{dt} = 2 \int_0^h \vartheta_r dz . \quad (8)$$

En insérant (7) dans (8), il suit:

$$\frac{dp}{dr} = \frac{6\eta}{h^3} \frac{dh}{dt} r . \quad (9)$$

Une intégration de (9) par rapport à  $r$  nous donne:

$$p = \frac{3\eta}{h^3} \frac{dh}{dt} r^2 + c_3 , \quad (10)$$

où  $c_3$  est une constante d'intégration. La pression  $p$  à la borne extérieure, i. e.  $r = R$ , doit être en équilibre avec la pression atmosphérique  $p_0$ , ce qui permet d'obtenir:

$$c_3 = p_0 - \frac{3\eta}{h^3} \frac{dh}{dt} R^2 .$$

Ainsi, l'équation (10) devient:

$$p = -\frac{3\eta}{h^3} \frac{dh}{dt} (R^2 - r^2) + p_0 . \quad (11)$$

La force totale exercée dans la direction positive de  $z$  est:

$$\int_0^R p \, 2\pi r dr ,$$

et la force totale exercée dans la direction négative de  $z$  est:

$$F + \int_0^R p_0 \, 2\pi r dr .$$

Ces deux forces doivent être équilibrées, i. e.

$$F + \int_0^R p_0 \, 2\pi r dr = -\int_0^R \frac{3\eta}{h^3} \frac{dh}{dt} (R^2 - r^2) \, 2\pi r dr + \int_0^R p_0 \, 2\pi r dr ,$$

d'où

$$F = -2\pi \frac{3\eta}{h^3} \frac{dh}{dt} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr . \quad (12)$$

Il existe deux cas pour la mesure de la viscosité en PPP (Figure 19).

Cas 1: L'espace entre les deux plaques est rempli de l'échantillon. Donc, l'aire et par conséquent le rayon R de l'échantillon sous la force F sont constants et égaux à ceux des plaques. L'épaisseur de l'échantillon h est considérablement petite par rapport au diamètre ( $D = 2R > 20h$ ).

Cas 2: L'épaisseur de l'échantillon h est faible comme dans le cas 1, son diamètre est toujours plus petit que celui des plaques. Donc, le volume V ( $=\pi R^2 h$ ) compris entre les plaques est constant.

Pour le cas 1, on a:

$$F = -\frac{3\pi\eta R^4}{2h^3} \frac{dh}{dt}, \quad (13)$$

$$\eta = -\frac{2Fh^3}{3\pi R^4} \left(\frac{dh}{dt}\right)^{-1}. \quad (14)$$

Dans le deuxième cas, on a:

$$F = -\frac{3\eta V^2}{2\pi h^5} \frac{dh}{dt}, \quad (15)$$

$$\eta = -\frac{2\pi F h^5}{3V^2} \left(\frac{dh}{dt}\right)^{-1}. \quad (16)$$

#### Références:

AGASSANT, J.-F.; AVENAS, P.; SERGENT, J.-Ph. 1986.  
*La Mise en Forme des Matières Plastiques*; Lavoisier, Paris, p36

DIENES, G. J.; KLEMM, H. F. 1946.  
"Theory and Application of the Parallel Plate Plastmeter";  
*Journal of Applied Physics* 17: 458-471

LEIDER, P. J.; BIRD, R. B. 1974.  
"Squeezing Flow between Parallel Disks. I. Theoretical Analysis";  
*Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 13(4): 336-341

OKA, S. 1960.  
"The Principles of Rheometry", dans: *Rheology, Vol. 3*, ERICH, F. R. Ed., Academic Press, pp73-76

## Résumé

Le durcissement de trois résines aminoplastes commerciales (UF, MUF et PMUF) en présence ou non du matériau bois a été étudié par des analyses calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et thermomécanique (TMA).

Les mesures enthalpiques en DSC montrent que la polycondensation de la résine UF suit une cinétique rapide qui ne dépend pas de la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans le domaine étudié compris entre 0,5 et 3%. La polycondensation des résines PMUF et MUF s'effectue en deux étapes, sa vitesse est relativement faible et s'accélère avec la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La résine PMUF a une fluidité moins importante que les UF et MUF après encollage et lors de la montée en température des joints d'adhésif, ceci est démontré par la mesure de la viscosité en TMA. Les influences de la charge (fécule) et de l'humidité du support bois sur la viscosité de la PMUF ont été également étudiées.

L'évolution du module d'élasticité de composites modèles bois-adhésif révèle que la rigidité d'un composite n'augmente sensiblement que lorsque l'adhésif se gélifie. Les températures de gélification et de vitrification des résines MUF et de PMUF sont supérieures à celles de l'UF. Une quantité plus importante de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  peut abaisser ces deux températures caractéristiques pour les résines MUF et PMUF, tandis que pour l'UF, une proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  égale ou supérieure à 1,5% ne favorise que la dégradation thermique.

### Mots clés:

Adhésif - Polycondensation - Viscosité - Module d'élasticité - Bois - Collage - DSC - TMA



# UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur YIN Suzhou

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I  
en SCIENCES DU BOIS

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 15 AVR. 1994 n° 128

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



## Résumé

Le durcissement de trois résines aminoplastes commerciales (UF, MUF et PMUF) en présence ou non du matériau bois a été étudié par des analyses calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et thermomécanique (TMA).

Les mesures enthalpiques en DSC montrent que la polycondensation de la résine UF suit une cinétique rapide qui ne dépend pas de la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans le domaine étudié compris entre 0,5 et 3%. La polycondensation des résines PMUF et MUF s'effectue en deux étapes, sa vitesse est relativement faible et s'accélère avec la proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La résine PMUF a une fluidité moins importante que les UF et MUF après encollage et lors de la montée en température des joints d'adhésif, ceci est démontré par la mesure de la viscosité en TMA. Les influences de la charge (fécule) et de l'humidité du support bois sur la viscosité de la PMUF ont été également étudiées.

L'évolution du module d'élasticité de composites modèles bois-adhésif révèle que la rigidité d'un composite n'augmente sensiblement que lorsque l'adhésif se gélifie. Les températures de gélification et de vitrification des résines MUF et de PMUF sont supérieures à celles de l'UF. Une quantité plus importante de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  peut abaisser ces deux températures caractéristiques pour les résines MUF et PMUF, tandis que pour l'UF, une proportion de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  égale ou supérieure à 1,5% ne favorise que la dégradation thermique.

### Mots clés:

Adhésif - Polycondensation - Viscosité - Module d'élasticité - Bois - Collage - DSC - TMA