



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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Thèse en co-tutelle

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur des Universités Henri Poincaré de Nancy et Technikon de Pretoria
Doctor of the Universities Henri-Poincaré Nancy and Technikon Pretoria

en Sciences et Technologies Industrielles et Technologies des Polymères
in Industrial Science and Technology and Polymer Technology

Sandrine GARNIER

RHEOLOGIE DES TANNINS POLYFLAVANOÏDES INDUSTRIELS ET DES ADHESIFS TANNIN - ALDEHYDE

*RHEOLOGY OF INDUSTRIAL FLAVONOID TANNINS
AND OF TANNIN-ALDEHYDE ADHESIVES*

Soutenue publiquement le 29 Avril 2002
devant la commission d'examen :

Président : Pr. Xavier DEGLISE
Rapporteur : Pr. Elisabeth BORREDON
Examineurs : Pr. Antoine GASET
Pr. Lazlo HALAZ
Pr. Antonio PIZZI
Patricia TRUTER
Olof VORSTER

BIBLIOTHEQUE SCIENCES NANCY 1



D 095 153911 0

Université Henri Poincaré
UHP, Nancy 1
24 rue Lionnois
54000 NANCY
France

Ecole Nationale Supérieure des
Technologies et Industries du Bois
ENSTIB - B.P. 1041
88051 Epinal Cedex 9
France

Technikon Pretoria
Institut of Polymer Technology
CSIR - PO Box 395
Pretoria 0001
South Africa

SUMMARY

Polyflavonoid tannin extracts have been produced and used industrially for many applications since the end of the 19th century. Among these uses are the early one as dyes for silk, and their predominant use to-day as tanning agents for the manufacture of leather as well as their use as wood adhesives. Considering the relevance of their rheological characteristics on their main fields of industrial application the literature is almost completely devoid of rheological studies on these materials.

Recently, a study on the rheology of pine bark tannin extracts has been presented*. Although interesting and valuable information was indeed obtained on the effects of pH and concentration, this study was however limited only to pine bark tannin extract obtained under conditions rather distant from the almost standard conditions used for commercial extraction of these tannins and at concentrations mostly lower than those used in their industrial applications mentioned above.

In this dissertation, the rheological characteristics of industrial and commercial polyflavonoid tannin extracts and tannin-aldehyde adhesive are investigated and compared through two complementary analytical techniques : rheometry and thermomechanical analyse.

Commercial, industrially produced mimosa, quebracho, pine and pecan polyflavonoid tannin extracts water solutions of different concentrations were examined by rheometry by measuring dynamic moduli both as a function of strain amplitude and at varying frequency. In general the water solutions of these materials have been found to behave in general mainly as viscous liquids at the concentrations that are generally used for their main industrial applications. Clear indications of viscoelastic response are also noticeable, among these the cross-over of the storage and loss moduli curves at the lower concentrations of the range investigated, with some differences being noticeable between each tannin and the others, pine and quebracho tannin extracts showing the more marked viscoelastic behaviour.

*Kim S.R., Sarathchandra K., Mainwaring D.E. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 56 905 & 915

Other than pH dependence (and related structural considerations), the parameters which were found to be of interest as regards the noticeable viscoelastic behaviour of the tannin extracts were the existence in the solutions of labile microstructures which can be broken by applied shear. This is supported by the well-known thixotropic behaviour of concentrated, commercial polyflavonoid tannin extracts water solutions. Such microstructures appear to be due or (i) to the known colloidal interactions of these materials already reported, or (ii) to other types of secondary interactions between tannin oligomers and particularly between tannin and carbohydrate oligomers. The latter is supported by the dependence of this effect from both the average molecular masses of the tannin and of the carbohydrate oligomers.

In the next step, the gelling and hardening reactions of different, commercial polyflavonoid tannin extracts of the prorobitenedin/profisetinidin, procyanidin and prodelphinidin types with formaldehyde have been studied by parallel plates rheometry. Methods to determine the rheological characteristics of tannin-formaldehyde polycondensation reactions both before and after the gel point were developed first on the best known commercial tannin extract, here namely the reaction of mimosa tannin extract with 5% paraformaldehyde.

The gel point was determined by three different methods, namely by the crossover point of storage and loss moduli, by the extrapolation to ∞ of the zero shear viscosity, and by determining the point at which the value of $\tan \delta$ is constant whatever is the frequency used in the measurement. The results obtained were critically compared. The activation energy was calculated at different stages in the tannin-aldehyde polycondensation reaction. Mathematical expressions defining the degree of conversion for tannin-aldehyde reactions before, at and after the gel point as a function of different moduli were developed and checked with the experimental data obtained. Good correlation was achieved using a second order kinetic law to model the rate constants of the different stages of the reaction before the gel point, whereas after the gel point the system was modeled both using a diffusion-controlled model and a second order kinetic law. The applied results obtained indicated that although a certain element of diffusion control is present a second order, diffusion-independent kinetic is more valid under the experimental conditions used. This indicates that the rheometry approach to polycondensation networks is mostly limited by the capability of the equipment to the region after the gel point where diffusion control does not play a predominant role as yet.

7

The method developed on mimosa with 5% paraformaldehyde was then applied to other systems using different concentrations of hardener and different tannins extracts. Good correspondence of the gel time values obtained by the two different methods $G' = G''$ and $1/\eta_0 \rightarrow 0$ was observed for all the different types of natural and modified tannin extracts. The pH presents the predominant effect on both activation energies and gel times while the proportion of paraformaldehyde hardener has a much lesser effect on these parameters. The viscoelastic properties of the different tannins / formaldehyde gels were measured. The gel stiffness S , relaxation coefficient n and relaxation time λ have been calculated and their dependence on proportion of formaldehyde hardener, on temperature and on the type of tannin have been determined. The gel stiffness S appears to be influenced considerably by the proportion of formaldehyde hardener. Its value decreases as the percentage hardener increases : this is due to early network immobilization and the lower level of cross-linking resulting from it. The influence on S of the temperature is not very pronounced. The relaxation coefficient n appears to mainly depend from the reactivity of the tannin used, the faster for whatever reason the reactivity is the higher being the value of n . This appears to be valid exclusively in tannin extracts where the colloidal state is still present while it is not valid in extracts where the colloidal state has been eliminated by, for example, solvent extraction.

TTT and CHT curing diagrams for tannin-based adhesives were built by following by thermomechanical analysis (TMA) the in-situ hardening directly in a wood joint and the curve trends observed are similar to what already observed for synthetic polycondensation resins on lignocellulosic substrates. The reactivity of the tannin with formaldehyde and any factor influencing it are first and foremost among the parameters which influence the relative position of vitrification and gel curves on the diagrams : thus, the inherently higher reactivity of the A-ring of the tannin, such as in procyanidins vs. prorobinetinidins, and the pH of the tannin solution. The percentage formaldehyde hardener has some influence in CHT diagrams, especially for the slower reacting tannins, but practically no influence in TTT diagrams within the 4%-10% formaldehyde range used. As in the case of synthetic polycondensation adhesive resins, regression equations relating the internal bond strength of a wood particleboard prepared under controlled conditions with the inverse of the minimum deflection obtained by constant heating rate TMA of a wood joint during resins cure have been obtained for the two types of tannins of lower reactivity (proisetinidins / prorobinetinidins) but not for the faster reacting procyanidin and prodelphinidin tannins.

REMERCIEMENTS

A M. Pizzi, pour m'avoir offert la possibilité de faire cette thèse, pour ses judicieux conseils, sa confiance, son ouverture d'esprit, sa sympathie et pour son soutien lors de mon entrée dans la vie professionnelle industrielle.

A M. Vorster et toute l'équipe du CPT, Centre for Polymer Technology de Pretoria, pour leur accueil très chaleureux en Afrique du Sud et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

A M. Déglise et son équipe, pour m'avoir accueillie au LERMAB, Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois à l'Université Henri-Poincaré de Nancy.

A M. Haláz, pour son aide et son accueil à l'Université Technique de Budapest.

Aux membres du jury, pour leur temps, patience et attention au cours de la lecture de la thèse et de la soutenance.

A mes parents, mes deux frères et mes amis qui, quelle que soit l'humeur du jour, m'ont soutenue (parfois supportée !) pendant ces trois longues années de thèse !

A tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont contribué, par leur sympathie et leur savoir, au bon déroulement de mon doctorat.

Un grand merci à tous.

ACKNOWLEDGMENTS

To M. Pizzi, for giving me the opportunity to undertake this thesis, for his judicious advice, for his trust, his understanding and his support while I was starting my industrial career.

To M. Vorster his team, for the pleasure of working with them at the CPT, Centre for Polymer Technology in Pretoria and for their warm and friendly hospitality in South Africa.

To M. Déglise and his team, for their kind reception in the LERMAB, Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois at the University Henri-Poincaré in Nancy.

To M. Haláz, for his help during my stay at the Technical University of Budapest.

To the jury members, for their time, patience and attention during the reading and the presentation of the thesis.

To my parents, my two brothers and my friends who were always there to support me (sometimes endure me !) during those long three years of the thesis !

To all who contributed directly or indirectly, by their kindness or by their knowledge to the successful culmination of this doctorate.

A big thank you.

SOMMAIRE

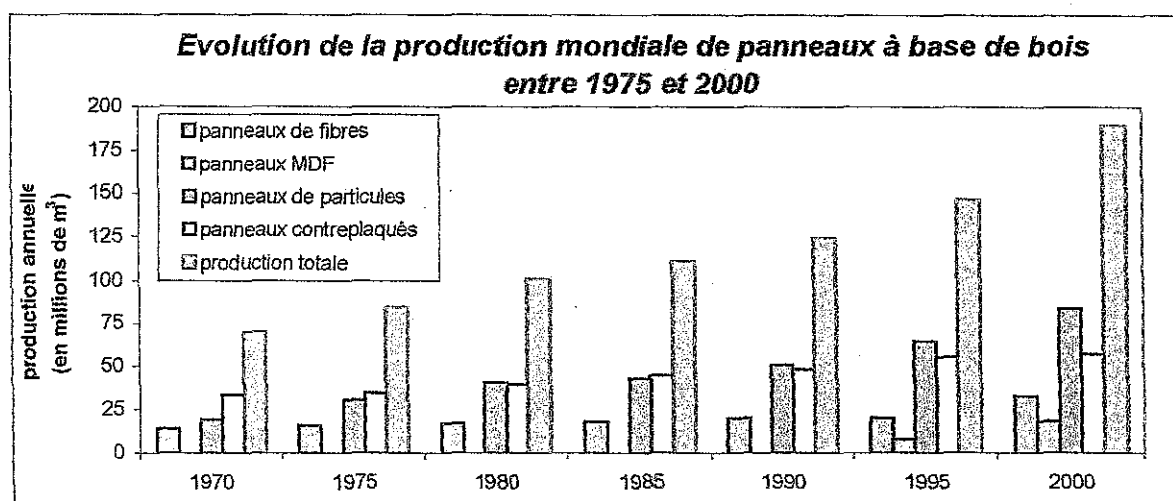
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 :	3
LES TANNINS, ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Introduction	5
1.2. Chimie des tannins condensés	6
1.2.1. Généralités	6
1.2.2. Monoflavanoïdes	6
1.2.3. Biflavanoïdes	11
1.2.4. Triflavanoïdes, tétraflavanoïdes et tannins condensés	13
1.3. Chimie des adhésifs à base de tannins	18
1.3.1. Généralités	18
1.3.2. Polycondensation des tannins avec les aldéhydes	18
1.3.2.1. Influence du pH	19
1.3.2.2. Ajout de sels métalliques	21
1.3.2.3. Aldéhydes et dérivés	22
1.3.3. Autocondensation des tannins	27
1.3.3.1. Autocondensation acide	27
1.3.3.2. Autocondensation basique	29
1.3.3.3. Autocondensation induite	31
1.3.4. Sulfatation des tannins	34
Références bibliographiques	36
CHAPITRE 2 :	40
RHEOLOGIE DES TANNINS EN SOLUTION AQUEUSE	
2.1. Résultats et discussion	42
2.1.1. Composantes viscoélastiques fonction de l'amplitude de déformation	42

2.1.2. Composantes viscoélastiques fonction de la fréquence	46
2.2. Conclusion	52
Références bibliographiques	53
 CHAPITRE 3 :	 55
RHEOLOGIE DES ADHESIFS A BASE DE TANNINS	
3.1. Résultats et discussion	57
3.1.1. Etude du tannin de référence	57
3.1.1.1. Modélisation de la viscosité en fonction du temps	58
3.1.1.2. Evolution de l'énergie d'activation	63
3.1.1.3. Détermination du point de gel	67
3.1.1.4. Propriétés viscoélastiques du gel	73
3.1.1.5. Calcul du degré de conversion	76
3.1.1.6. Constantes cinétiques	85
3.1.2. Influence de la concentration en paraformaldéhyde	95
3.1.2.1. Sur le point de gel	95
3.1.2.2. Sur les propriétés viscoélastiques du gel	96
3.1.2.3. Sur l'évolution de l'énergie d'activation	97
3.1.2.4. Sur les constantes cinétiques	99
3.1.3. Influence de la nature du tannin	102
3.1.3.1. Sur le point de gel	102
3.1.3.2. Sur les propriétés viscoélastiques du gel	106
3.1.3.3. Sur l'évolution de l'énergie d'activation	107
3.1.3.4. Sur les constantes cinétiques	110
3.2. Conclusion	113
Références bibliographiques	114
 CHAPITRE 4 :	 118
ANALYSE THERMOMECHANIQUE DES ADHESIFS	
A BASE DE TANNINS	
4.1. Résultats et discussion	120
4.2.1. Caractérisation par TMA des réseaux de polycondensation et autocondensation	120

4.2.2. Corrélation entre les résultats TMA et la force de cohésion interne des panneaux de particules	130
4.2.3. Diagrammes CHT et TTT	132
4.2. Conclusion	149
Références bibliographiques	150
CHAPITRE 5 :	152
MATERIEL ET METHODES	
5.1. Rhéologie	154
5.1.1. Définitions	154
5.1.2. Méthodes	157
5.1.3. Systèmes étudiés	158
5.2. Analyse Thermomécanique	160
5.2.1. L'analyseur thermomécanique	160
5.2.1.1. Description de l'appareil	160
5.2.1.2. Charge d'application	161
5.2.1.3. Mesure de la déflexion	162
5.2.2. Exploitation des données expérimentales	163
5.2.2.1. Calcul du module élastique	164
5.2.2.2. Caractérisation des réseaux d'enchevêtrement	166
5.2.2.3. Corrélation entre données théoriques et expérimentales	167
5.2.3. Systèmes étudiés	169
5.2.3.1. Le bois	169
5.2.3.2. Les résines tannins - formaldéhyde	170
Références bibliographiques	171
CONCLUSION GENERALE	173
INDEX DES NOTATIONS ET SYMBOLES	175
LISTE DES PUBLICATIONS	177
ANNEXES	

INTRODUCTION

En constante progression, la production de panneaux à base de bois (incluant les panneaux de particules, panneaux de fibres, contreplaqués, lamellés-collés, MDF...) a atteint en 2000 : 5.6 millions de m³ pour la France, 44.1 millions de m³ pour la CEE et 190 millions de m³ sur le plan mondial*. Les panneaux de particules représentent 45% du marché suivis des panneaux contreplaqués avec environ 30% puis des panneaux de fibre 17% et enfin les panneaux MDF, en plein développement, avec 10% de parts du marché.



*source : Food & Agriculture Organization of the United Nations, <http://apps.fao.org>

Pour expliquer cette progression, plusieurs arguments en faveur des panneaux de particules peuvent être avancés : le premier est le coût, en effet, les panneaux de particules sont fabriqués à partir de matières premières qui ne sont plus intéressantes pour les autres industries, telles que bois rond, branches, bois d'éclaircie, mais également résidus en provenance des scieries ou industries d'ameublement, et bois recyclé.

Toutefois, leur coût réduit n'est pas le seul avantage des panneaux de particules. Du fait que le bois est réduit en petites particules qui sont par la suite assemblées par collage, les variations de qualité qui sont présentes naturellement dans le bois massif sont fortement réduites. Les panneaux de particules ont une composition homogène, d'où des propriétés mécaniques isotropes, ainsi la résistance à la flexion et le retrait ou gonflement sont identiques dans le sens de la longueur et de la largeur. Enfin les panneaux de particules présentent comme tous les panneaux à base de bois, l'avantage non-négligeable que, grâce aux nouvelles techniques de pressage et de sciage, les dimensions et formes possibles sont quasi illimitées.

Développées au début du siècle, les résines synthétiques phénoplastes et aminoplastes sont les colles qui ont été jusqu'à présent traditionnellement utilisées dans la fabrication des panneaux de particules. L'utilisation de ces résines soulève toutefois quelques problèmes : (i) un problème environnemental lié à l'émission de formaldéhyde relativement importante des panneaux de particules fabriqués à partir des résines phénol-formaldéhyde et urée-formaldéhyde et (ii) un problème économique lié aux fluctuations des prix du phénol et de l'urée. Les prix des résines phénoplastes sont en effet sujets aux fluctuations et caprices du marché de l'industrie pétrochimique : la production de phénol étant liée à l'offre de biphénol A et caprolactum (utilisé également dans la fabrication du nylon). De même, seuls 5% de la production mondiale d'urée, dérivé du gaz naturel, sont utilisés pour la fabrication d'adhésifs, la production de fertilisants représente 90% du marché, par conséquent les prix de l'urée dépendent fortement de la demande sur la plan agricole.

Les adhésifs à base de tannins condensés constituent une alternative très intéressante aux résines synthétiques PF et UF et sont déjà utilisés avec succès dans de nombreux pays, notamment en Afrique du Sud, au Zimbabwe, en Australie, en Nouvelle-Zélande et au Brésil pour les tannins de mimosa (*Accacia mearnsii*), en Argentine pour les tannins de quebracho (*Schinopsis balansae*) et au Chili pour les tannins de pin (*Pinus radiata*). Les avantages sont d'une part, écologiques : les tannins sont des polyphénols polymériques naturels, non-toxiques, 5 à 50 fois plus réactifs que les phénols et qui requièrent donc nettement moins de durcisseur d'où l'obtention de panneaux de particules à très faible émission de formaldéhyde. Mais les avantages sont aussi économiques : les adhésifs sont produits directement à partir des solutions aqueuses d'extraits de tannins, due à la nature polymérique des tannins polyflavanoïdes condensés, aucune pré-réaction n'est nécessaire d'où leur relativement faible coût de production, tout en permettant l'utilisation et la valorisation des extraits de bois, et l'obtention de panneaux ayant une durée de vie en extérieur plus longue et nécessitant des temps de pressage plus courts.

Au-delà de l'intérêt scientifique fondamental, l'étude de la rhéologie des tannins polyflavanoïdes industriels et des adhésifs tannin-aldéhyde représente donc un enjeu économique et écologique important. Une meilleure compréhension des processus physiques et rhéologiques, ainsi que des réactions chimiques intervenant au cours du durcissement de ces résines est capital pour l'utilisation des adhésifs à base de tannins dans la fabrication des panneaux de particules.

Au cours de ce travail, deux techniques ont été utilisées : la rhéologie et l'analyse thermomécanique. Après une succincte revue bibliographique des précédents travaux sur les tannins polyflavanoïdes condensés, on s'est, dans un premier temps, intéressé au comportement rhéologique des extraits industriels de tannin en solutions aqueuses. Puis, dans un second temps, l'étude a été étendue aux solutions d'extraits de tannins en présence d'un durcisseur : le formaldéhyde. L'énergie d'activation ainsi que le degré d'avancement et les constantes cinétiques de la réaction de polycondensation des tannins avec le formaldéhyde ont ainsi pu être calculés. Enfin, par analyse thermomécanique on a pu suivre le durcissement des adhésifs à base de tannin en présence d'un substrat ligno-cellulosique : le bois et construire les diagrammes CHT et TTT de la réaction de polycondensation des tannins avec le formaldéhyde.

LES TANNINS

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1

LES TANNINS

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

1.2. Chimie des tannins condensés

1.2.1. Généralités

1.2.2. Monoflavanoïdes

1.2.3. Biflavanoïdes

1.2.4. Triflavanoïdes, tétraflavanoïdes et tannins condensés

1.3. Chimie des adhésifs à base de tannins

1.3.1. Généralités

1.3.2. Polycondensation des tannins avec les aldéhydes

1.3.2.1. Influence du pH

1.3.2.2. Ajout de sels métalliques

1.3.2.3. Aldéhydes et dérivés

1.3.3. Autocondensation des tannins

1.3.3.1. Autocondensation acide

1.3.3.2. Autocondensation basique

1.3.3.3. Autocondensation induite

1.3.4. Sulfatation des tannins

Références bibliographiques

1.1. Introduction

Les tannins naturels sont par définition des substances polyphénoliques végétales, malencontreusement, le mot "tannin" a depuis toujours été utilisé pour définir deux familles bien différentes de produits chimiques de nature phénolique : les tannins hydrolysables et les tannins condensés. Les premiers, les tannins hydrolysables, regroupent deux sous-familles : les gallotannins qui libèrent par hydrolyse l'acide gallique (figure 1.1) et ses dérivés galloylés ; et les éllagitannins qui libèrent par hydrolyse l'acide gallique, ainsi que l'acide éllagique (figure 1.2), l'acide chébulique (figure 1.3), l'acide valonique (figure 1.4), etc...

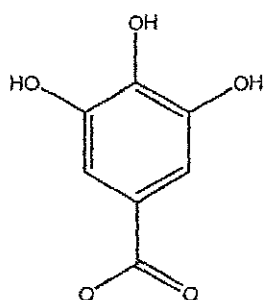


Figure 1.1 : Acide gallique

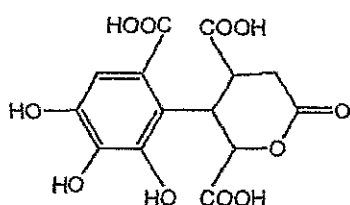


Figure 1.3 : Acide chébulique

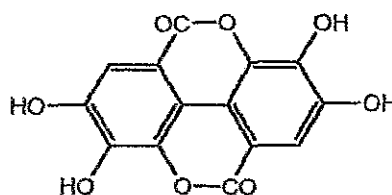


Figure 1.2 : Acide éllagique

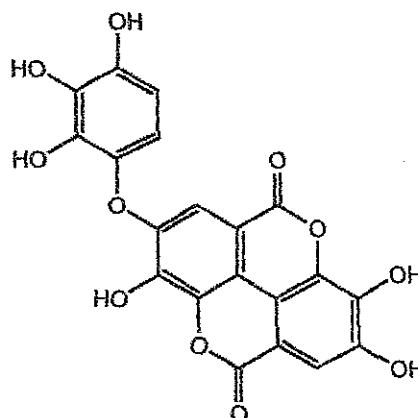


Figure 1.4 : Acide valonique

Les tannins hydrolysables peuvent être utilisés, et ont déjà été utilisés avec succès comme substituts du phénol dans la fabrication de résines phénol-formaldéhyde. Leur utilisation dans de telles résines ne pose maintenant plus aucune difficulté. L'intérêt, tant chimique qu'industriel apparaît cependant être limité par d'une part leur faible degré de polymérisation et leur faible niveau de substitution phénolique et d'autre part, par leur faible nucléophilie et une capacité de production limitée.

Les tannins condensés qui constituent plus de 90% de la production mondiale de tannins commerciaux ($\pm$ 350 000 tonnes par an) se sont révélés, quant à eux, bien plus intéressants pour la préparation d'adhésifs et de résines, tant du point de vue chimique que du point de vue économique.

La richesse de certains bois et écorces en tannins condensés a très vite conduit à une exploitation commerciale à large échelle (afforestation, extraction industrielle) essentiellement tournée vers l'industrie du tannage du cuir. La production de tannin pour cette utilisation bien particulière connût son zénith dans les années 1948 à 1950 et a depuis progressivement décliné. C'est ce déclin, associé aux différentes crises énergétiques de l'époque provoquant des difficultés d'approvisionnement ainsi qu'une augmentation du prix des produits phénoliques synthétiques qui a permis de stimuler la recherche, aussi bien fondamentale, qu'appliquée sur une utilisation plus large des tannins condensés comme source de produits phénoliques.

1.2. Chimie des tannins condensés

1.2.1. Généralités

Les tannins condensés sont constitués d'unités flavanoïdes présentant différents degrés de condensation, ils sont invariablement associés à leurs précurseurs (flavanes-3-ol, flavanes-3,4-diol), à d'autres flavanoïdes analogues [1-3], à des carbohydrates, ainsi qu'à des traces d'amino et d'imino acides [4]. Les monoflavanoïdes et les acides azotés sont présents en concentration toutefois trop faible pour influencer les caractéristiques chimiques ou physiques de ces tannins.

Il est à noter, par ailleurs, que des carbohydrates simples (hexoses, pentoses et disaccharides) ainsi que des glucuronates complexes (gommes hydrocolloïdales) sont souvent présents en quantités suffisamment élevées pour, respectivement, augmenter ou diminuer la viscosité. Une variation importante de leur pourcentage altérerait les propriétés physiques des tannins et ce, quel que soit le degré de condensation de ces tannins.

1.2.2. Monoflavanoïdes

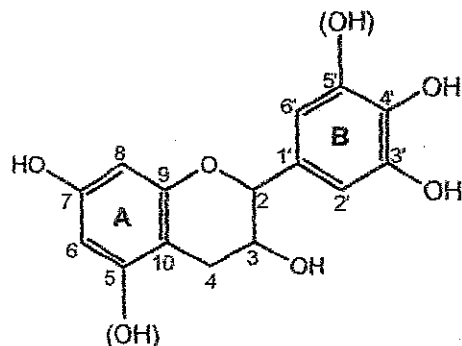


Figure 1.5 : Structure d'un monoflavanoïde

De par leur relative simplicité, les monoflavanoïdes (figure 1.5) sont les constituants les plus étudiés des tannins commerciaux. Ils sont constitués, entre autre, de flavanes-3,4-diol (figures 1.6 et 1.7), flavanes-3-ol (catéchines : figures 1.8, 1.9, 1.10 et 1.11), dihydroflavonols (figures 1.12 et 1.13), flavanols (figures 1.14, 1.15, 1.16, et 1.17), flavanones (figure 1.18), chalcones (figures 1.19 et 1.20), et coumaranes-3-ones (figure 1.21) [1-3].

- Flavanes-3,4-diol :

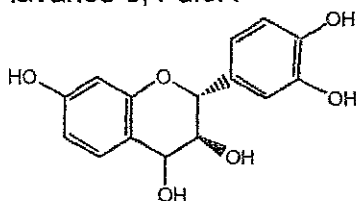


Figure 1.6 :
(+)-leucosifétinidine

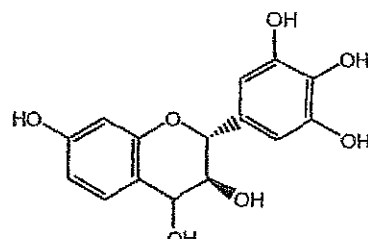


Figure 1.7 :
(+)-leucorobinétinidine

- Flavanes-3-ol :

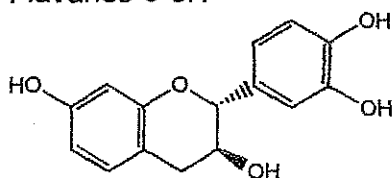


Figure 1.8 :
(-)-fisétinidol

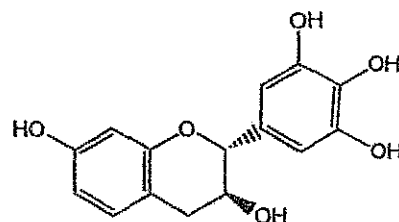


Figure 1.9 :
(-)-robinétinidol

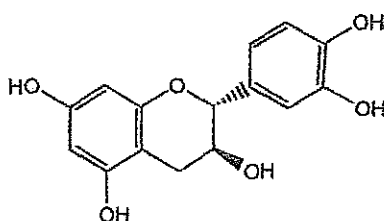


Figure 1.10 : (+)-catéchine

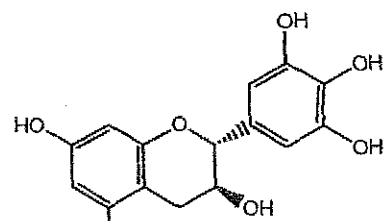


Figure 1.11 : (+)-gallocatéchine

- Dihydroflavonols :

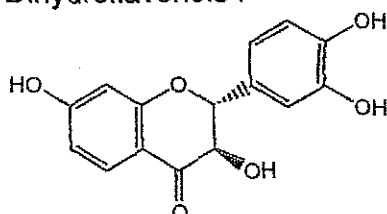


Figure 1.12 : (+)-fustine

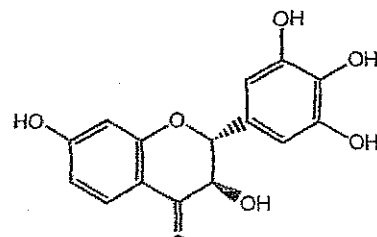


Figure 1.13 : (+)-dihydrorobinéine

- Flavonols :

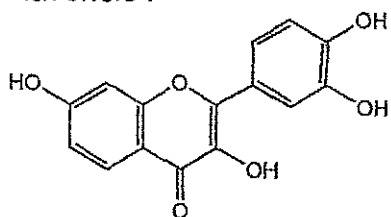


Figure 1.14 : fisétine

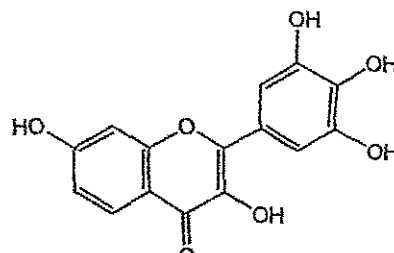


Figure 1.15 : robinétine

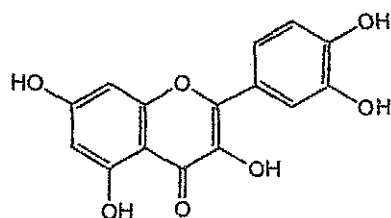


Figure 1.16 : quercétine

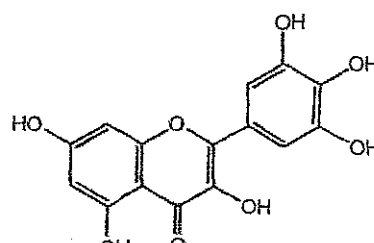


Figure 1.17 : myricétine

- Flavanone :

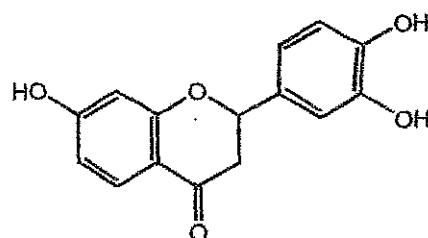


Figure 1.18 : (±)-butine

- Chalcones :

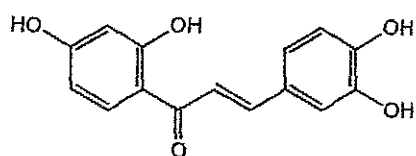


Figure 1.19 : butéine

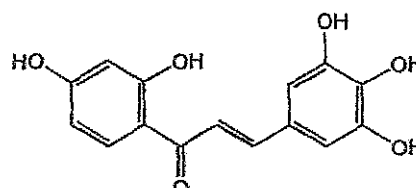


Figure 1.20 : robtétine

- Coumaran-3-one :

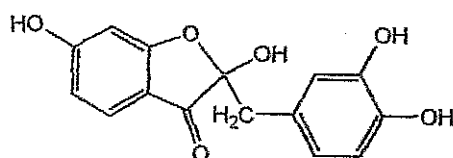


Figure 1.21 : 2,3',4',6-tetrahydroxy-2-benzylcoumaranone

Les monoflavanoïdes extraits de l'écorce de mimosa (*Acacia mearnsii*) sont souvent cités à titre d'exemple pour la composition chimique des monoflavanoïdes présents dans les tannins condensés. Les monoflavanoïdes extraits de l'écorce de mimosa ont en effet la particularité de présenter les quatre combinaisons possibles entre le noyau A (type résorcinol ou type phloroglucinol) et le noyau B (type catéchol ou type pyrogallol), (figures 1.22, 1.23, 1.24 et 1.25).

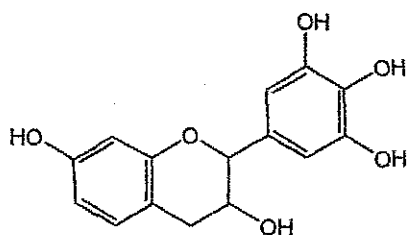


Figure 1.22 : robinétidine
résorcinol-pyrogallol

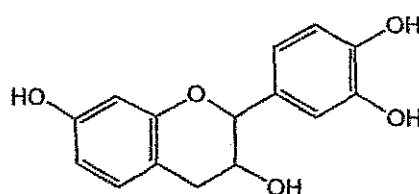


Figure 1.23 : fisétinidine
résorcinol-catéchol

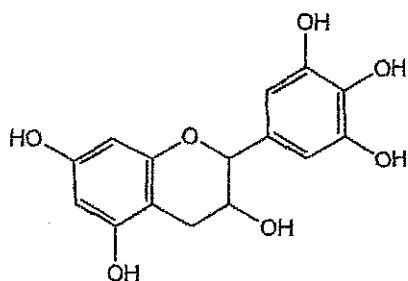


Figure 1.24 : gallocatéchine
phloroglucinol-pyrogallol

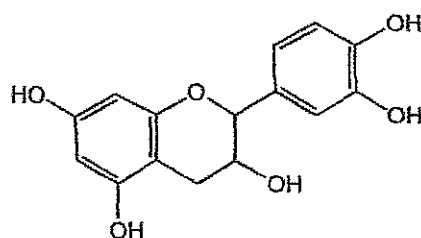


Figure 1.25 : catéchine
phloroglucinol-catéchol

Bien qu'il soit possible d'observer ces quatre combinaisons, toutes n'ont pas la même importance. Le premier constituant, appelé robinétidine, est le plus important, 70% des tannins de mimosa. Il est composé d'un noyau A de type résorcinol et d'un noyau B de type pyrogallol (figure 1.22). Le second, appelé fisétinidine, représente environ 25% des tannins de l'écorce de mimosa. Il est formé d'un noyau A de type résorcinol et d'un noyau B de type catéchol (figure 1.23). Les deux autres flavanoïdes, de moindre importance, et dont la présence résulte de réactions photosynthétiques au niveau de l'écorce, sont des monoflavanoïdes de type phloroglucinol-pyrogallol (figure 1.24) et de type phloroglucinol-catéchol (figure 1.25).

Ces quatre produits constituent 65 à 80% des extraits de l'écorce de mimosa. Les autres constituants, appelés "non-tannins" [5], sont des carbohydrates (majoritairement), des gommes hydrocolloïdales, ainsi que des amino et imino acides.

Parmi les carbohydrates, le (+)-pinitol (figure 1.26) et le sucrose (figure 1.27) dominent, avec également, en plus faible proportion, le glucose [5]. Le pourcentage des gommés hydrocolloïdales varie de 3 à 6%, mais malgré leur faible concentration, elles contribuent de manière très significative à la viscosité des solutions de tannins, comme nous pourrions le constater au cours de cette étude.

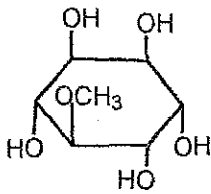


Figure 1.26 : (+)-pinitol

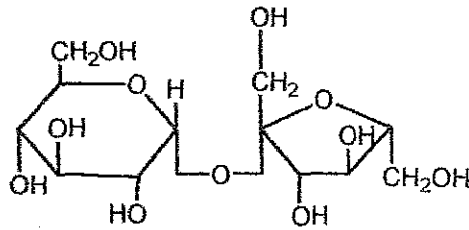


Figure 1.27 : sucrose

Les composés azotés des extraits de l'écorce de mimosa sont surtout des imino acides : acide (+)-L-pipecolique (figure 1.28), acide (+)-L-4-hydroxy-trans-pipecolique (figure 1.29) et L-proline (figure 1.30), ainsi que de faibles quantités d'acides aminés (arginine, alanine, acide aspartique, acide glutamique et sérine) qui représentent environ 3% des extraits de l'écorce de mimosa.

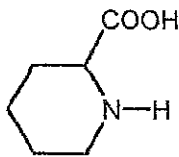


Figure 1.28 :
Acide (+)-pipecolique

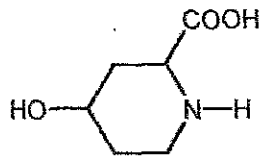


Figure 1.29 :
Acide (+)-L-4-hydroxy-trans-pipecolique

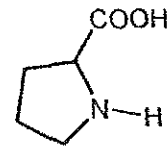
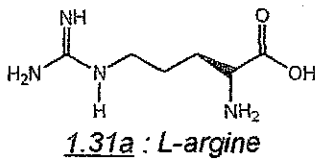


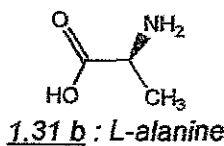
Figure 1.30 :
L-proline

et

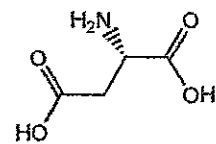
Figures 1.31 :
AMINO ACIDES



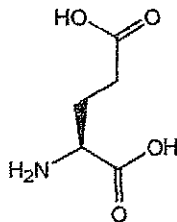
1.31a : L-arginine



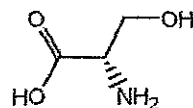
1.31 b : L-alanine



1.31 c :
acide L-aspartique



1.31d : acide L-glutamique



1.31e : L-sérine

Une étude par RMN C^{13} [6] a permis, d'après la position et l'intensité relative des bandes des spectres RMN de comparer les différences structurales des unités monoflavanoïdes de différents tannins et notamment de déterminer les proportions relatives d'unités fisétinidine/robinétidine et catéchine/gallocatéchine :

- Mimosa : Comme il a été vu précédemment, c'est le type fisétinidine (cycle A résorcinol et cycle B catéchol) / robinétidine (cycle A résorcinol et cycle B pyrogallol) qui prédomine pour les tannins de mimosa, avec une assez grande proportion de noyau B de type pyrogallol.
- Quebracho : Les tannins de quebracho, également de type fisétinidine / robinétidine présentent toutefois une proportion d'unités catéchine et épicatechine plus forte que les extraits de mimosa, avec une proportion de cycle B de type catéchol nettement plus importante que la proportion de cycle B de type pyrogallol.
- Pin : Les tannins de pin sont exclusivement de type catéchine / gallocatéchine. Le cycle A est toujours de type phloroglucinol, alors que pour le cycle B, la proportion relative entre noyaux B de type pyrogallol et catéchol est intermédiaire entre le cas des tannins de mimosa et pécan et le cas des tannins de quebracho.
- Pécan : Les tannins de pécan sont également majoritairement constitués de cycles A de type phloroglucinol, avec toutefois un caractère plus mixte que les tannins de pin. Quant aux cycles B, ils sont en très grande majorité de type pyrogallol (proportion de cycle B pyrogallol, plus importante encore que dans le cas des tannins de mimosa).

REMARQUE : Les tannins composés d'unités fisétinidine / robinétidine sont appelés profisétinidine et prorobinétidine, et, les tannins composés d'unités catéchine / gallocatéchine respectivement procyanidines et prodelphinidines.

1.2.3. Biflavanoïdes

Parmi les monoflavanoïdes présentés dans le paragraphe précédent, il semblerait que seuls les flavanes-3,4-diol et flavanes-3-ol participent à la formation des tannins polymériques [5]. Ce qui peut s'expliquer très logiquement par le fait que tous les autres composés possèdent un groupe carbonyle en C4 (hétérocycle), fonction qui amoindrit fortement le caractère nucléophile des cycles A, occupe une des positions de l'hétérocycle habituellement utilisée lors de la condensation naturelle et donc élimine toute possibilité d'autocondensation de biflavanoïdes ou de polyflavanoïdes de degrés de polymérisation supérieur.

L'autocondensation des tannins est favorisée par d'une part, la présence de groupements hydroxyles en position *méta* sur le noyau A des flavanes-3,4-diols qui augmente fortement la nucléophilie des sites C6 et C8 ; et d'autre part, par la présence d'un atome d'oxygène hétérocyclique sur le noyau C qui favorise la formation en C4 d'un ion benzylcarbonium stabilisé par la délocalisation de la charge sur le noyau aromatique vicinal.

C'est la (+)-catéchine (figure 1.10) et la (+)-gallocatéchine (figure 1.11) qui possèdent les sites les plus nucléophiles tandis que la (+)-leucofisétinidine (figure 1.6) et la (+)-leucorobinétinidine (figure 1.7) présentent une structure qui favorise l'existence d'ions benzylcarbonium et permet ainsi une substitution nucléophile.

La relative accessibilité et/ou réactivité des flavanoïdes a été étudiée par bromation sélective dans la pyridine de modèles des familles du phloroglucinol et du résorcinol. Comme l'ont constaté Roux et ses collaborateurs [5], on observe la bromation préférentielle de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine en C8, et c'est uniquement lorsque ce site est occupé que la substitution commence en C6. Le noyau B est particulièrement non réactif, à moins d'un excès de réactif de bromation : on observe alors un faible degré de substitution en C6'. La figure 1.32 illustre la séquence de bromation de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine : C8 > C6 >> C6'.

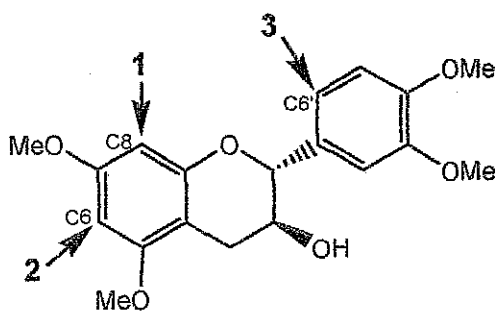


Figure 1.32

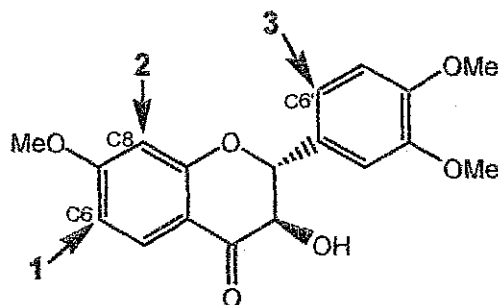


Figure 1.33

Cependant pour le résorcinol équivalent, la (-)-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient C6 > C8 >> C6' (figure 1.33). La substitution préférentielle des sites C8 et C6 des flavanoïdes respectivement de type phloroglucinol et résorcinol est vraisemblablement liée à la plus grande accessibilité de ces sites.

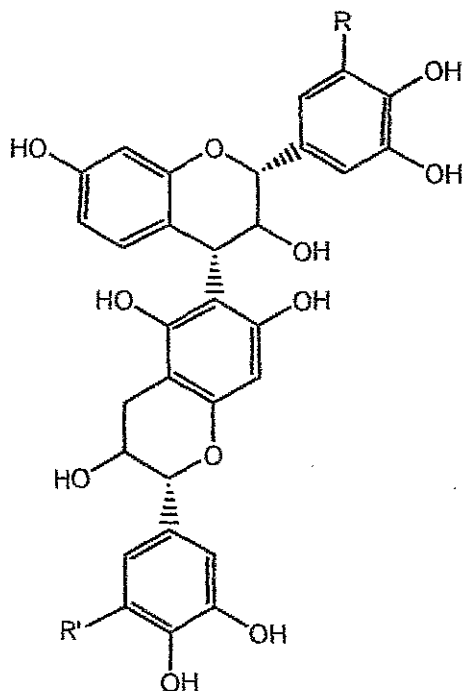
Logiquement donc, d'après cette étude, l'attaque sur les catéchines devrait avoir lieu sur les deux sites C6 et C8 et non pas uniquement en C8 comme l'indiquent certains auteurs [7]. Le fait que le site C8 soit légèrement plus réactif que le site C6 (C8 plus accessible que C6) n'exclut pas que ce dernier puisse réagir, comme le prouvent les différents types de biflavanoïdes qui ont été isolés. Une confirmation de l'existence de la liaison C4→C6 a ainsi été apportée par Roux pour les leucofisétinidines et les trans-5-décoxy-leucoanthocyanidines des extraits de mimosa (figures 1.34, 1.35 et 1.36) [8,9].

Figure 1.34, 1.35 et 1.36 :

(1.34) $R = R' = H$

(1.35) $R = OH$ et $R' = H$

(1.36) $R = R' = OH$



Les biflavanoïdes (figures 1.34, 1.35 et 1.36) de l'extrait de mimosa (*Acacia mearnsii*) sont également accompagnés de leurs précurseurs apparents : (+)-leucofisetidine, (+)-leucorobinétidine, (+)-catéchine et (+)-gallocatéchine, mais également de produits oligomères analogues [1].

1.2.4. Triflavanoïdes, tétraflavanoïdes et tannins condensés

En 1975 Roux [5] présente l'autocondensation des flavanoïdes comme étant dans un premier temps, la formation de l'unité terminale : formation d'une liaison de type $C4 \rightarrow C8$ entre les molécules possédant un cycle A de type résorcinol et les molécules possédant un noyau A de type phloroglucinol. L'autocondensation se poursuit ensuite par la formation de liaisons $C4 \rightarrow C6$ entre unités résorcinols.

Si l'existence de ces liaisons $C4 \rightarrow C6$ est établie, des doutes subsistent quant au positionnement des unités flavanoïdes possédant un cycle A de type phloroglucinol en tant qu'unités terminales et également quant au fait que la liaison $C4 \rightarrow C8$ soit la seule voie possible de condensation de l'unité phloroglucinol.

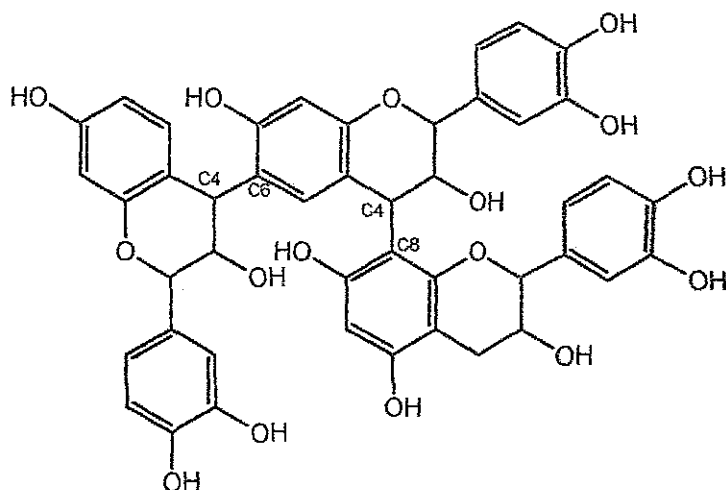


Figure 1.37 : Triflavanoïde selon le modèle de Roux [5]
Unité terminale C4→C8

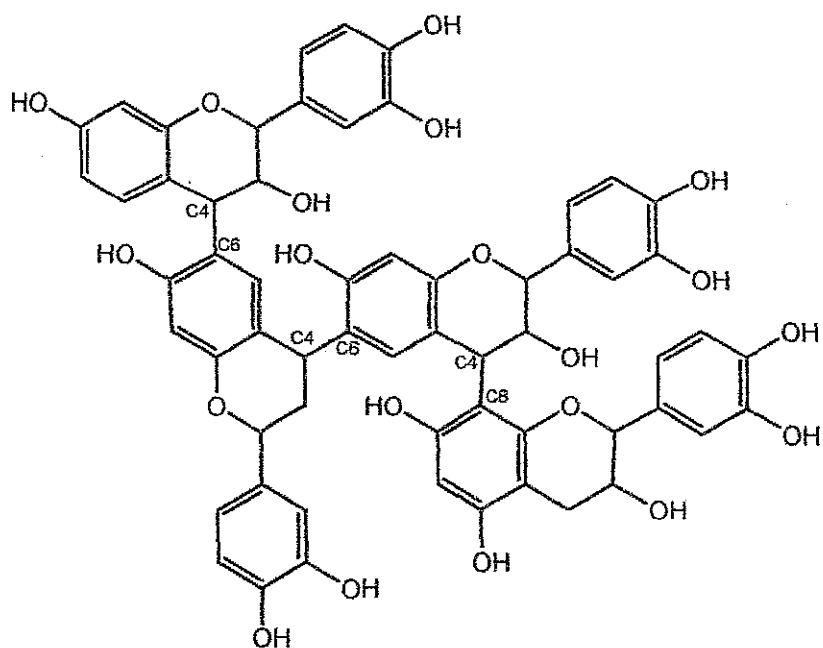


Figure 1.38 : Tétraflavanoïde selon le modèle de Roux [5]
Unité terminale C4→C8 puis autocondensation en C4→C6

Les mécanismes d'autocondensation des tri- et tétraflavanoïdes (respectivement figures 1.37 et 1.38) présentés précédemment ont été ébranlés en 1977 par une étude de la réactivité des adhésifs à base de tannins, et plus particulièrement, des tannins de mimosa vis-à-vis du formaldéhyde [10].

Le postulat selon lequel toutes les structures présentent une unité flavanoïde terminale avec un noyau A de type phloroglucinol libre de réagir avec le formaldéhyde, donne lieu à quelques discussions. En effet, si l'on considère que l'unité terminale est une unité flavanoïde possédant un cycle A de type phloroglucinol, la réaction de condensation initiale, par addition de formaldéhyde, entre deux macromolécules devrait alors faire intervenir ces deux même noyaux phloroglucinol puisqu'il a été démontré que les flavanoïdes dont le noyau A est de type phloroglucinol sont 10 à 15 fois plus réactifs vis-à-vis du formaldéhyde que les flavanoïdes possédant un noyau A de type résorcinol [11]. Suivant un tel schéma, la viscosité des mélanges tannins-formaldéhyde devrait donc voir au cours du temps sa valeur augmenter très fortement et très rapidement puis suivre une augmentation beaucoup plus lente. Or ce n'est pas ce qui est observé dans l'étude de Pizzi [10]. En fait, dans cette étude, la viscosité en fonction du temps peut être représentée par des courbes exponentielles, sans aucune indication d'une rupture de pente en début de réaction qui indiquerait un changement de l'espèce réagissant avec le formaldéhyde.

Indépendamment de cette étude appliquée, l'utilisation de la RMN haute résolution à hautes températures, à partir de triflavanoïdes synthétisés [12] a permis de proposer une structure plus probable pour les triflavanoïdes et de définir la position des flavanoïdes possédant un noyau A de type phloroglucinol.

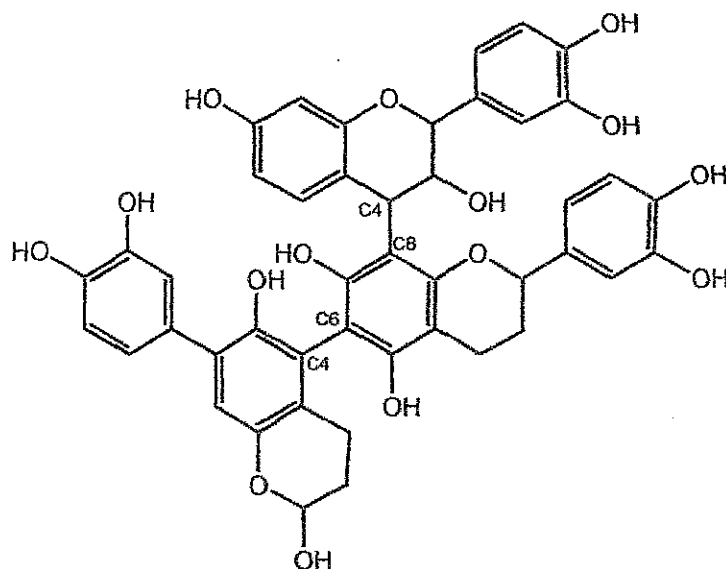


Figure 1.39 : Triflavanoïde selon le modèle de Botha [12]

D'après la structure présentée figure 1.39, il apparaît qu'aucun site réactif vis-à-vis du formaldéhyde n'est disponible sur les noyaux A de type phloroglucinol. Les sites en C6 et C8 sont utilisés simultanément dans des liaisons interflavanoïdes de type C4→C6 et C4→C8, ce qui nous permet d'envisager la formation de tannins polymères branchés plutôt que linéaires.

Bien que les données jusqu'alors disponibles ne nous permettaient pas de dire si les macromolécules présentes dans les tannins étaient effectivement branchées ou linéaires, plusieurs hypothèses structurales ont été émises :

- Les macromolécules de tannins sont branchées, avec des noyaux A de type phloroglucinol liés en C4, C6 et C8 à d'autres flavanoïdes (figure 1.39).
- Les tannins condensés sont linéaires, macromolécules similaires aux figures 1.37 et 1.38, dont les noyaux A de type phloroglucinol ne sont plus terminaux mais reliés en C6 et C8 à d'autres unités flavanoïdes possédant des noyaux de type résorcinol, devenant ainsi elles-mêmes unités terminales.
- Les tannins condensés sont linéaires, avec des molécules possédant un noyau A de type phloroglucinol lié en C6 et C8 à des chaînes de flavanoïdes composées d'unités possédant un noyau A de type résorcinol, reliées par des liaisons C4→C6.

Rappelons que toute cette discussion n'est bien sûr valable que pour les tannins de mimosa, quebracho et pécan. Les tannins de pin, n'étant constitués que de noyau A de type phloroglucinol se condensent en C4→C8 (figure 1.40).

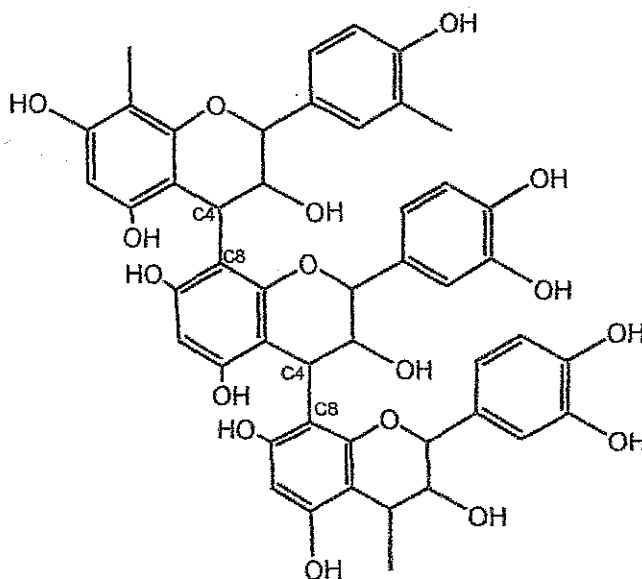


Figure 1.40 : Tannin de pin

Des études par RMN C^{13} [6,13] ont, par la suite, été entreprises et ont permis de compléter les connaissances sur la structure des tannins condensés : proportion relative d'unités fisétinidine/robinétidine par rapport aux unités catéchine/gallocatéchine, type et structure des liaisons flavanoïdes, branchement ou linéarité des polymères...

On retiendra que :

- les liaisons interflavanoïdes dans les tannins de mimosa sont majoritairement en C4-C6 avec un faible pourcentage de liaisons C4-C8, de l'ordre de 13-15%.

- (ii) les tannins de quebracho présentent également une majorité de liaisons interflavanoïdes C4-C6 mais la proportion de liaisons C4-C8 est plus importante que dans le cas des tannins de mimosa : de l'ordre de 20%.
- (iii) une importante proportion de site C6 libres a pu être observée sur les spectres des tannins de pécan et pin, ce qui confirme que dans ces deux tannins procyanidines et prodelphinidines, les liaisons flavanoïdes C4-C8 sont majoritaires.

Comme nous le montre le tableau (1.1) ci-dessous, les degrés de polymérisation moyens des tannins naturels de mimosa, quebracho, pin et pécan ont pu également être calculés à partir des rapports d'intensité des spectres RMN C^{13} [13].

	DPn	Mn
mimosa	4.90	1343-1406
quebracho	6.74	1846
pin	5.94	1722
pécan	5.50	1683

Tableau 1.1 : Degré de polymérisation moyen en nombre et masse moléculaire moyenne en nombre calculés à partir des données RMN C^{13} [13].

Récemment une étude par spectrométrie de masse MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption / Ionisation Time-of-Flight) [14] sur les tannins de mimosa et quebracho est venu compléter ou confirmer les données obtenues par RMN C^{13} sur la structure et les propriétés de ces deux tannins.

Bien qu'étant tous deux constitués de cycle A résorcinol, les tannins de mimosa et quebracho ont des comportements qui diffèrent et notamment :

- (i) Les tannins de mimosa sont composés majoritairement de prorobinétidines alors que les tannins de quebracho sont en majorité profisetinidines.
- (ii) Comme le prouve le grand nombre d'unités angulaires qui ont pu être observées par MALDI-TOF les tannins de mimosa sont fortement branchés alors que les tannins de quebracho sont quasiment totalement linéaires.
- (iii) De par cette structure linéaire, la liaison interflavanoïde est plus facilement hydrolysable dans les tannins de quebracho et composés profisetinidines que dans les tannins de mimosa. Ce qui confirme que le tannin de quebracho est sujet à une réaction polymérisation / dépolymérisation, équilibre déjà observé précédemment par RMN [15]. Dans les tannins de mimosa, la liaison interflavanoïde n'étant pas hydrolysable, l'équilibre polymérisation / dépolymérisation n'est pas présent.
- (iv) Il est également intéressant de noter que les degrés moyens de polymérisation obtenus par spectrométrie de masse MALDI-TOF confortent les valeurs obtenues par RMN C^{13} : 6.25 et 5.4 par MALDI-TOF pour 6.74 et 4.9 par RMN C^{13} pour respectivement les tannins de mimosa et quebracho.

1.3. Chimie des adhésifs à base de tannins

1.3.1. Généralités

Les tannins polyflavanoïdes sont des matériaux polyphénoliques naturels qui peuvent être durcis (i) par réaction de polycondensation avec les aldéhydes, (ii) par réaction d'autocondensation, mais aussi comme il a été étudié plus récemment [15] (iii) par des réactions mettant le plus souvent en jeu à la fois un mécanisme de polycondensation et un mécanisme d'autocondensation. C'est pour ces multiples possibilités que depuis maintenant une vingtaine d'années les tannins polyflavanoïdes sont utilisés, à grande échelle, comme adhésifs-thermoset dans l'industrie des produits bois.

1.3.2. Polycondensation des tannins avec les aldéhydes

Les tannins, étant de nature phénolique, réagissent de la même manière que les phénols, tant en milieu acide qu'en milieu alcalin, mais ce sont les réactions catalysées par des bases faibles qui sont le plus couramment utilisées pour les applications industrielles. L'augmentation de l'alcalinité du milieu augmente progressivement la nucléophilie du phénol, en particulier pour des pH supérieurs à pH 3 où des ions phénates se forment [16]. Sous l'effet des groupements hydroxyles vicinaux qui provoquent une activation de la globalité du noyau B, sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A, les sites nucléophiles présents sur le noyau B de n'importe quel flavanoïde tendent à être moins réactifs que ceux du noyau A.

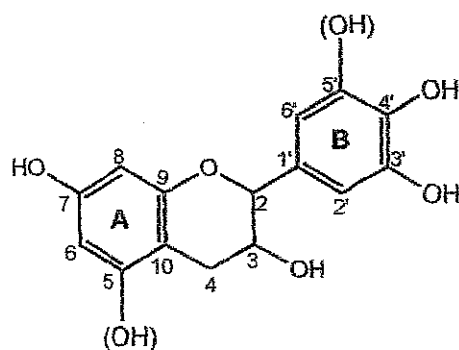


Figure 1.5 : Structure d'une unité flavanoïde

Le formaldéhyde réagit avec les tannins lors d'une polycondensation qui fait intervenir des ponts de type méthylène entre les sites réactifs des flavanoïdes, principalement des noyaux A. Comme il a été vu dans le paragraphe précédent, dans les molécules de tannins condensés, seul subsiste un site hautement réactif, l'autre étant engagé dans une liaison interflavanoïde. Les flavanoïdes ayant un noyau A de type résorcinol (tannins de mimosa) montrent une réactivité vis-à-vis du formaldéhyde comparable ou légèrement inférieure à celle du résorcinol [17]. De même, les flavanoïdes ayant un noyau A de type phloroglucinol (tannins de pin) se comportent vis-à-vis du formaldéhyde, comme le phloroglucinol [11]. Quant aux noyaux B de type pyrogallol ou catéchol, ils ne réagissent avec le formaldéhyde que lorsqu'il y a formation d'anions, à des pH relativement élevés ($\text{pH} \approx 10$) [5]. A de tels pH, la réactivité des noyaux A vis-à-vis du formaldéhyde est alors très élevée, et par conséquent la durée de conservation de tels adhésifs tannin-formaldéhyde est trop faible pour une utilisation industrielle [17].

Seuls les noyaux A semblent donc intervenir dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques et avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont également capable de réagir avec le formaldéhyde. Ainsi lors d'une étude sur la réactivité vis-à-vis du formaldéhyde, de molécules modèles (résorcinol, phloroglucinol et phénol), à température ambiante, Pizzi [10] a pu observer la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de trimères résorcinol-pyrogallol-formaldéhyde.

Avec l'avancement de la réaction de polycondensation des tannins avec le formaldéhyde, l'encombrement stérique devient le facteur limitant la réaction. Les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir un pont de type méthylène [17], d'où une polycondensation incomplète et les faiblesses ou fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tannins-formaldéhyde. Afin de palier à ce problème, des agents de réticulation telles que des résines phénoliques ou aminoplastes à fort degré de polymérisation ont été utilisées, elles permettent l'établissement de liaisons entre des sites trop distants pour être reliés par un pont de type méthylène [18] et [19].

1.3.2.1. Influence du pH

La réaction tannins-formaldéhyde est fortement dépendante du pH. Il a été démontré que c'est entre pH 4.0 et pH 4.5 que la réactivité des tannins de mimosa avec le formaldéhyde est la plus faible [16,20-22] et entre pH 3.3 et pH 3.9 pour les tannins de pin.

A pH neutre, les sites en C6 et C8 des unités monomères semblent être les plus réactifs avec le formaldéhyde ; la réactivité des sites C2' et C6' des noyaux B de type catéchol ou pyrogallol étant nettement plus faible.

C'est à des pH supérieurs à pH 8 que la consommation de formaldéhyde est la plus importante, lorsque la réaction sur le noyau B est plus rapide, due à une plus forte activation des sites non-substitués du noyau B.

Des études sur la catéchine [21] ont montré qu'à température ambiante, et pour une échelle de pH entre 1 et 10, seul le noyau A participe à la réaction avec le formaldéhyde. Par contre à partir de pH 10, les deux noyaux, A et B, prennent part à la réaction de polymérisation.

Il est important de noter que les adhésifs à base de tannins présentent l'avantage de pouvoir durcir, en présence de formaldéhyde, à des températures bien plus basses que des résines phénoliques en milieu alcalin [23].

La figure (1.41) schématise l'évolution du temps de gel d'un adhésif tannins de mimosa - formaldéhyde en fonction du pH, à 100°C [16,24]. La courbe A représente la réactivité vis-à-vis des phénols des différentes espèces chimiques formées à partir du formaldéhyde. La réactivité des différentes espèces phénoliques vis-à-vis du formaldéhyde correspond à la courbe B. La courbe C, en pointillés, est le temps de gel représentation de la vitesse globale de la réaction, et résultante des deux premières courbes A et B. Afin d'éviter toute confusion, il est important de souligner que cette figure n'est pas quantitative mais qualitative.

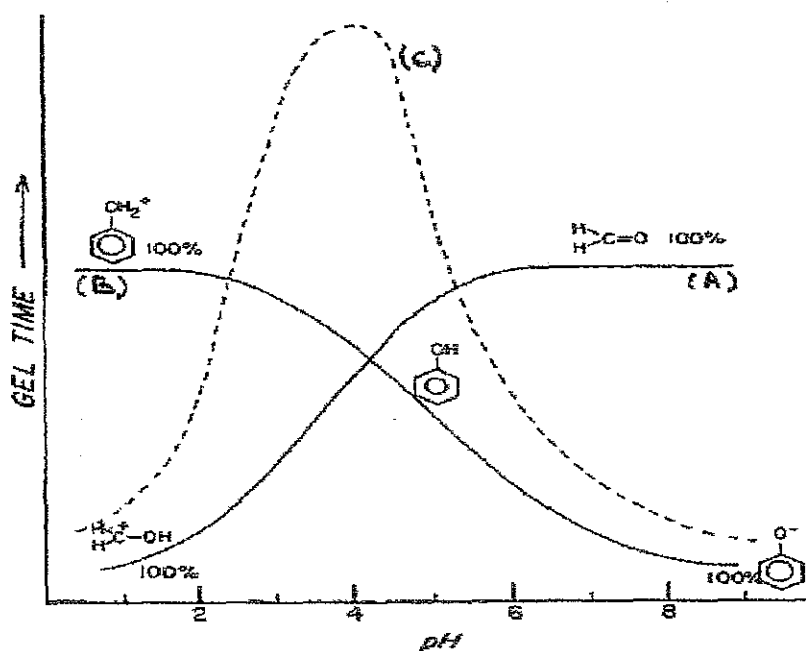


Figure 1.41 : Représentation qualitative de la réactivité des espèces phénoliques et du formaldéhyde en fonction du pH, courbe A et B.

Temps de gel d'une résine tannin-formaldéhyde en fonction du pH, courbe C [16,24].

Comme le montre la figure (1.41), les temps de gel à pH 2 et à pH 8 sont comparables et suggèrent que les adhésifs à base de tannins peuvent être utilisés, aussi bien à pH acide qu'à pH alcalin. Dans la pratique, ce n'est pas le cas, à des pH inférieurs à pH 4, la dégradation de la cellulose devient un paramètre important [25]. Dans le cas de la cellulose pure, dans le papier par exemple, la dégradation de la cellulose dépend fortement de l'acidité du milieu. Dans le cas du bois, l'effet de l'acidité sur la cellulose est, dans une certaine mesure, atténué par la présence de lignine, stable vis-à-vis des acides.

Il a été prouvé par Herzberg [26], et par Herrick et Conca [27] que la dégradation du bois est significative à des pH aussi bas que pH 2 et que cela affecte de façon majeure les propriétés structurales des produits à base de bois et notamment les panneaux de particules. Par conséquent, les adhésifs pour le bois à base de tannins, mais également les résines synthétiques, ne sont généralement pas utilisés à d'aussi bas pH.

D'un autre côté, si le pH de l'extrait en solution est supérieur à pH 8, les tannins sont sujets à une rapide oxydation en présence d'air, ce qui entraîne une coloration encore plus foncée des résines et donc également des panneaux de particules.

L'hydroxyde de sodium est la base la plus adaptée pour ajuster le pH des adhésifs à base de tannins. Comme il a été démontré par Parrish [28], avec le carbonate et le bicarbonate de sodium, on observe deux inconvénients majeurs : d'une part les liaisons obtenues sont plus faibles et d'autre part, il y a formation d'un excès de mousse dans le mélange tannins-formaldéhyde.

1.3.2.2. Ajout de sels métalliques

En 1959, Plomley [20] a constaté que l'addition de sels d'ions métalliques permettait de réduire le temps de gel des adhésifs tannins-formaldéhyde. Ses résultats dans le cas des tannins de mimosa, ont montré que l'ajout de 5% d'acétate de manganèse au mélange tannins-formaldéhyde améliore la qualité des panneaux de type plywood formés à partir de cet adhésif.

Hillis et Urbach [21,22] ont par la suite, étudié plus en détails la nature chimique de la réaction entre les tannins et le formaldéhyde et se sont penchés sur les effets de ses sels d'ions métalliques sur la réaction de polycondensation. Ils ont ainsi montré que bien que le noyau B catéchique, tout comme le catéchol, ne réagissaient pas avec le formaldéhyde à des pH inférieurs à 10 ; l'addition d'acétate de zinc dans le mélange réactionnel pouvait favoriser la réactivité des noyaux B vis-à-vis du formaldéhyde, même à de faibles pH, l'échelle optimale de pH étant située entre 4.5 et 5.5. La présence d'acétate de zinc dans le milieu réactionnel et donc par conséquent la participation du noyau B à la réaction de polycondensation permet donc une meilleure réticulation du système tannin-formaldéhyde, sans avoir recours aux résines synthétiques fortifiantes comme les phénoliques ou les aminoplastes.

Toutefois, Pizzi [17] a démontré par la suite que l'addition d'acétate de zinc dans des proportions économiquement raisonnables (5 à 10%) ne permettait pas d'obtenir des réseaux aussi denses qu'avec les tannins fortifiés par des résines synthétiques. Les ions métalliques n'agissant en fait, qu'en simple accélérateur de la réaction des flavanoïdes avec le formaldéhyde.

1.3.2.3. Aldéhydes et dérivés

Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement le plus utilisé lors de la préparation et du durcissement d'adhésifs à base de tannins. Il est habituellement additionné aux tannins en solution, au pH désiré, soit sous forme de formaline liquide, soit sous forme de paraformaldéhyde (polyoxyméthylène $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$), capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin.

L'hexaméthylène ou hexamine de formule brute $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, forme anhydre du formaldéhyde, peut également être utilisé. La particularité de l'hexamine réside dans le fait qu'elle ne se décompose en formaldéhyde (et donc qu'elle n'atteint la réactivité du formaldéhyde) que sous l'effet de la chaleur (à partir de 65°C) [29], ce qui permet de (i) contrôler les réactions plus facilement à température moyennement élevée et (ii) d'avoir une durée de vie en pot infinie pour les mélanges tannins-hexamine [10].

Instable en milieu moyennement acide, l'hexamine devient plus stable lorsque le pH augmente [30]. Toutefois, en milieu alcalin, la libération de formaldéhyde n'est pas aussi rapide et quantitative qu'en milieu acide. Alors qu'en milieu acide l'hexamine (soluble dans l'eau jusqu'à 50% en masse) se décompose en 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniaque, en milieu alcalin seules 3 molécules de formaldéhyde sont libérées, accompagnées par la formation de triméthylamine.

De plus, il a été reporté que les réseaux formés en milieu acide, avec l'hexamine comme durcisseur, ne résistent pas à l'eau bouillante [31], contrairement aux réseaux formés avec la formaline ou le paraformaldéhyde. L'ammoniaque libéré lors de la décomposition de l'hexamine serait responsable de cette faiblesse du réseau [31]. En milieu alcalin, par contre, il a été montré [32] et [10], qu'il était possible d'obtenir avec l'hexamine des liaisons aussi solides qu'avec le paraformaldéhyde. En effet, en milieu alcalin, la décomposition de l'hexamine s'accompagne de la formation non pas d'ammoniaque, mais de triméthylamine, causant ainsi moins de dommages au réseau formé.

Il est intéressant de noter que la réaction du formaldéhyde avec les tannins peut également être contrôlée par addition d'alcool dans le mélange réactionnel. Une partie du formaldéhyde est alors stabilisée par formation d'hémiacétals, par exemple $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ si c'est le méthanol qui est utilisé [11]. Au cours du durcissement de l'adhésif, lorsque la température augmente, l'alcool et le formaldéhyde se libèrent des hémiacétals à une vitesse quasi constante, permettant ainsi un apport progressif de formaldéhyde pour la réaction de condensation.

Ce mécanisme présente donc le double avantage de (i) augmenter la durée de vie en pot de l'adhésif, à température ambiante et de (ii) minimiser la quantité de formaldéhyde qui se volatilise avant d'atteindre la température de réticulation.

Partant du fait que les réactifs sont parfois trop éloignés les uns des autres pour que des ponts de type méthylène puissent s'établir et créer un réseau de réticulation optimum, d'autres aldéhydes, à caractère difonctionnel ont été utilisés comme substitut du formaldéhyde. Parmi ces aldéhydes, l'un des plus fréquemment employé est le furfural (figure 1.48). Considéré au départ comme inapproprié, du fait de sa réaction très lente avec les phénols [33], le furfural se révèle être, lorsqu'il est utilisé conjointement avec le formaldéhyde, un agent de réticulation efficace et un excellent plastifiant pour les adhésifs à base de tannins [18].

Le glutaraldéhyde (figure 1.47) a, quant à lui, prouvé qu'il pouvait réagir avec les tannins en formant un précipité, mais la réaction de précipitation s'avère beaucoup plus lente que dans le cas du formaldéhyde.

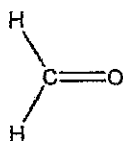


Figure 1.42 :
formaldéhyde

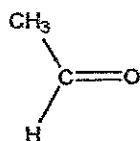


Figure 1.43 :
acétaldéhyde

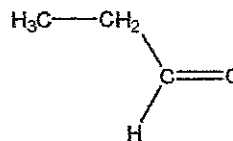


Figure 1.44 :
propionaldéhyde

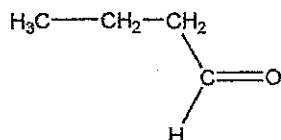


Figure 1.45 :
n-butyraldéhyde

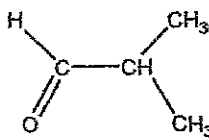


Figure 1.46 :
iso-butyraldéhyde

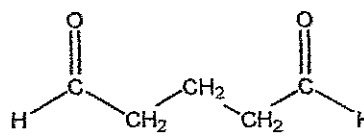


Figure 1.47
glutaraldéhyde

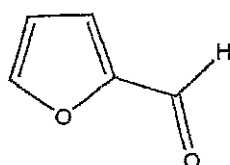


Figure 1.48 :
furfural

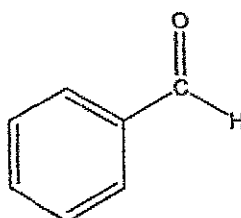


Figure 1.49 :
benzaldéhyde

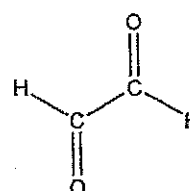
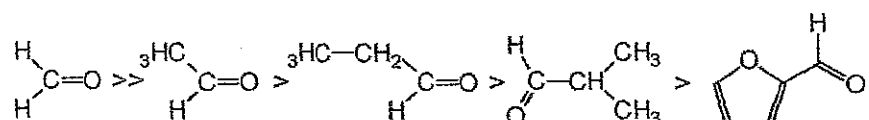


Figure 1.50 :
glyoxal

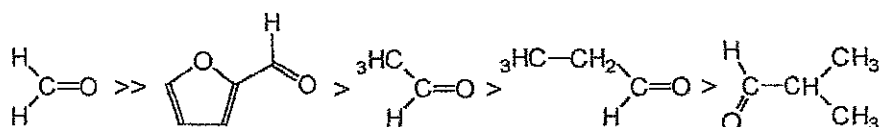
Une étude a été menée par Rossouw et Pizzi [34] sur les cinétiques de réaction des différents aldéhydes tels que : formaldéhyde (figure 1.42), acétaldéhyde (figure 1.43), propionaldéhyde (figure 1.44), n-butyraldéhyde (figure 1.45), iso-butyraldéhyde (figure 1.46) et furfural (figure 1.48) avec les (i) les tannins condensés de type résorcinol et phloroglucinol et (ii) des molécules modèles telles que : le résorcinol, le phloroglucinol et le catéchol. Bien que ne faisant pas partie de cette étude, il a été montré que les tannins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde (figure 1.49) et le glyoxal (figure 1.50) [35].

D'importantes différences ont été observées dans les vitesses de réaction des tannins de type résorcinol et phloroglucinol avec les différents aldéhydes.

Dans le cas des tannins de type phloroglucinol, les vitesses de réaction avec les différents aldéhydes peuvent se classer ainsi :



Alors que pour les flavanoïdes de type résorcinol, l'échelle de réactivité est la suivante :



La plus grande différence entre ces deux échelles de réactivité réside dans la position du furfural. Si la réactivité du furfural vis-à-vis des réactifs phénoliques et des flavanoïdes possédant un noyau A de type résorcinol est importante, elle est néanmoins fortement limitée par des problèmes d'encombrement stérique dans le cas des flavanoïdes ayant un noyau A de type phloroglucinol. Comme le montrent les figures 1.51 et 1.52, dans le cas des flavanoïdes de type résorcinol, l'attaque de l'aldéhyde a lieu en C8 (figure 1.51), site considérablement moins encombré stériquement que le site C6 des flavanoïdes de type phloroglucinol (figure 1.52).

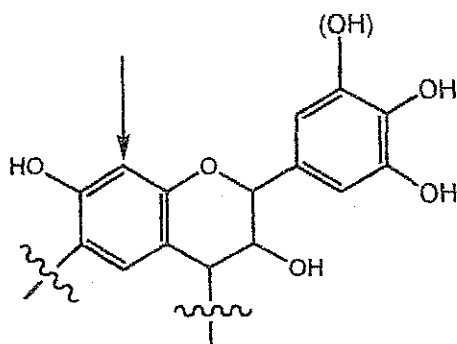


Figure 1.51

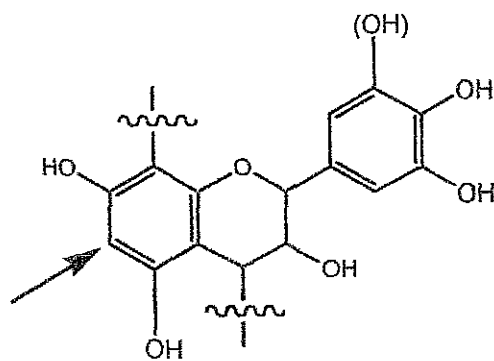


Figure 1.52

Il est intéressant de noter qu'un comportement similaire est observé lorsque le phloroglucinol et le résorcinol sont utilisés comme molécules modèles dans ces réactions. La position du furfural dans l'échelle de réactivité vis-à-vis de ces deux phénols est également dépendante des considérations stériques, et sa réactivité est, là encore, plus importante dans le cas du résorcinol que dans le cas du phloroglucinol [35].

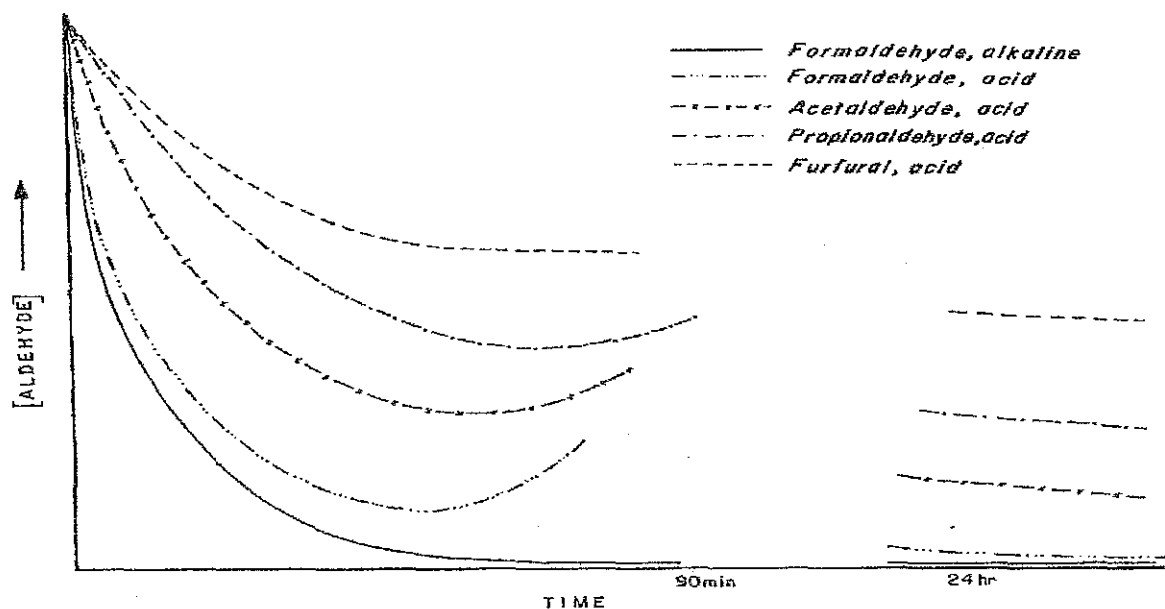


Figure 1.53 : Evolution au cours du temps, de la concentration de différents aldéhydes dans un mélange aldéhyde/tannins de mimosa [16]

Sans pour autant rentrer dans les considérations mathématiques des cinétiques de réaction des aldéhydes avec les tannins condensés, la variation de concentration en aldéhyde en fonction du temps, représentée figure (1.53), montre clairement que deux réactions compétitives coexistent :

- (1) La réaction de l'aldéhyde avec le tannin et avec les produits de faible poids moléculaire issus de la réaction aldéhyde-tannin. C'est cette réaction qui est à l'origine de la consommation d'aldéhyde.
- (2) La libération d'aldéhyde, prêt à réagir à nouveau. Réaction qui est due à la transformation des ponts de type méthylène-éther $-CH_2-O-CH_2-$ initialement formés et relativement instables en ponts de type méthylène $-CH_2-$.

Il est intéressant de noter que les ponts de type méthylène-éther $-CH_2-O-CH_2-$ ont déjà été isolés lors de la réaction phénol-formaldéhyde [36], mais l'existence de telles liaisons lors de la réaction avec des produits phénoliques plus réactifs, comme le résorcinol ou le phloroglucinol n'est qu'une supposition. Bien qu'il soit établi que les ponts de type méthylène-éther ont tendance à se recombinaison et à libérer du formaldéhyde, dans le cas des tannins condensés, ce processus n'a jamais pu être mis en évidence. L'analyse des produits des réactions résorcinol-formaldéhyde et phloroglucinol-formaldéhyde n'a montré aucune différence entre les produits obtenus en milieu acide et ceux obtenus en milieu alcalin [10,17]. La figure (1.53) nous donne peut-être les premières indications quant à l'existence de ces ponts de type méthylène-éther lors de la réaction du résorcinol, du phloroglucinol et des noyaux A de flavanoïdes avec les aldéhydes.

La vitesse à laquelle ces ponts méthylène-éther se forment, puis disparaissent, explique bien évidemment la difficulté à les isoler, de même que le fait que les produits de la réaction sont identiques tant en milieu acide qu'en milieu alcalin. De plus, dans le cas des résines phénoliques, les éthers formés lors de la réaction phénol-formaldéhyde se décomposent plus aisément à des températures supérieures à 130°C, alors que la réactivité du résorcinol, du phloroglucinol et des noyaux A des flavanoïdes vis-à-vis du formaldéhyde favorise la formation et la décomposition de ponts de type méthylène-éther à des températures bien plus faibles (25°C).

L'augmentation de la masse moléculaire de l'aldéhyde, et donc de son encombrement stérique, provoque une diminution du nombre d'éthers formés ainsi que de leur vitesse de formation [35]. La figure (1.53) indique clairement cette tendance. La pente de la portion de courbe qui correspond à la libération d'aldéhyde diminue lorsqu'on passe du formaldéhyde à des aldéhydes stériquement plus encombrés. Outre l'encombrement stérique, la stabilité de l'éther formé joue également un rôle important au niveau de la libération de formaldéhyde. Comme on peut le constater sur la figure II, le furfural, qui forme un éther particulièrement stable, est l'aldéhyde qui présente la plus faible pente pour la portion de courbe correspondant à la libération de formaldéhyde.

Il est toutefois bien évidemment impossible d'exclure le fait que le formaldéhyde libéré pendant la réaction puisse avoir d'autres origines que la modification du pont de type méthylène-éther en pont de type méthylène, ce qui par conséquent laisse le sujet ouvert à toute discussion.

Dans la pratique, en fait seuls deux aldéhydes sont utilisés dans la préparation d'adhésifs à base de tannins : le formaldéhyde et le furfural. Les autres aldéhydes sont quant à eux utilisés ponctuellement, combinés avec le formaldéhyde, lorsque certaines propriétés bien particulières sont recherchées.

Remplacer 10 à 30% du formaldéhyde par du n-butyraldéhyde, qui est hydrophobe grâce à sa chaîne carbonée insaturée, permet d'augmenter la résistance des adhésifs tannins-formaldéhyde vis-à-vis de l'eau en modifiant la structure du réseau formé, et évite ainsi l'utilisation d'agents tels que des cires cosmétiques [35].

Notons toutefois que les adhésifs à base de tannins préparés avec d'autres aldéhydes que le formaldéhyde (ou préparés avec du formaldéhyde et une forte proportion d'autres aldéhydes) peuvent parfois donner un réseau malheureusement plus faible que celui obtenu avec le formaldéhyde seul ou mélangé au furfural [10] et [35].

1.3.3. Autocondensation des tannins

1.3.3.1. Autocondensation acide

A chaud et en présence d'acides minéraux forts, les tannins sont susceptibles de réagir de deux manières différentes. Une des réactions dégrade les polymères et mène à la formation de catéchine et d'anthocyanidines comme l'illustre le biflavanoïde typique (X) de la figure 1.54 [5,16].

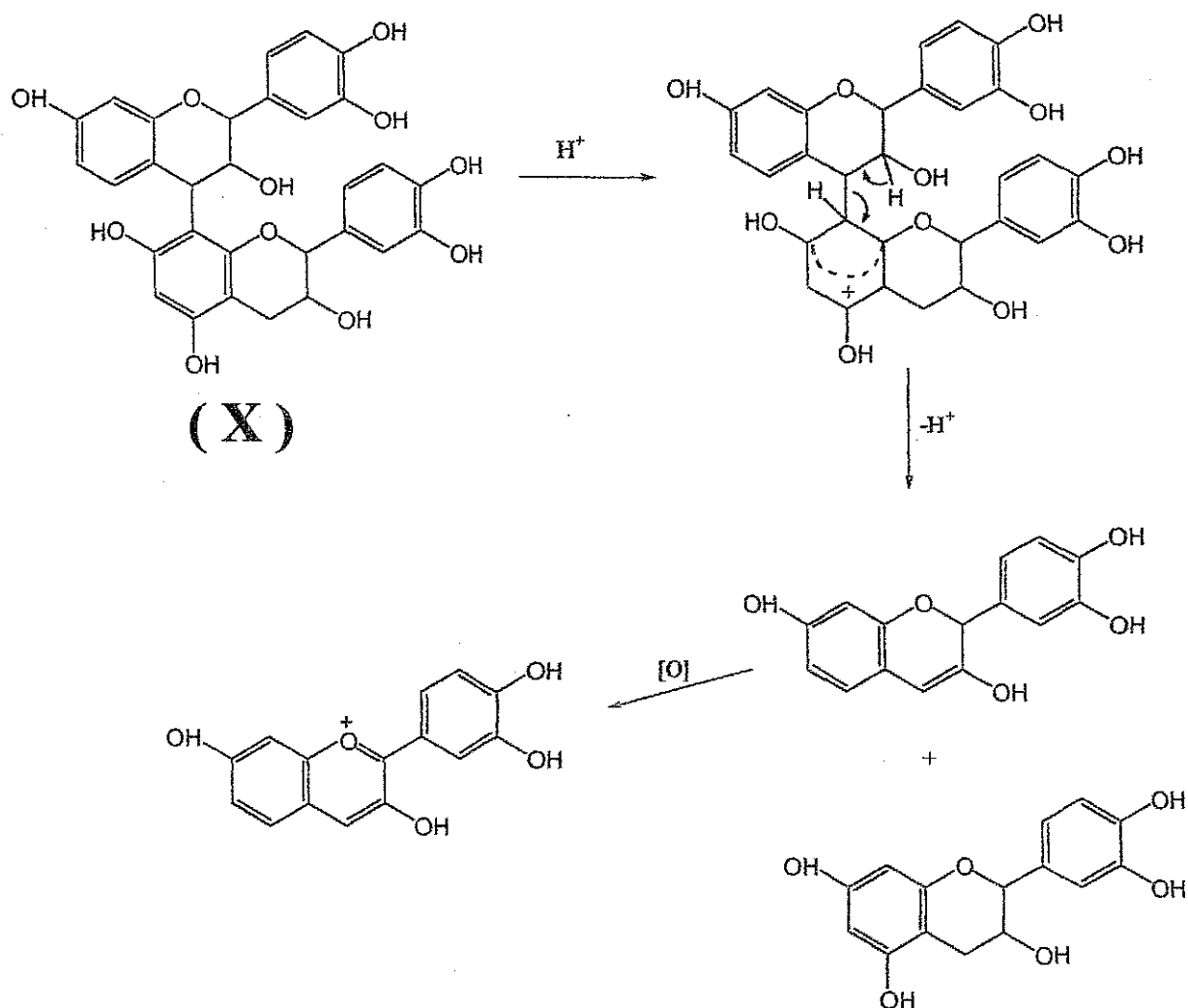


Figure 1.54 : Réaction de dégradation en milieu acide :
formation de catéchine et d'anthocyanidines [5,16]

La seconde réaction est une condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther) [5]. Les ions p-hydroxybenzylcarbonium (Y, figure 1.55) se condensent alors avec les sites nucléophiles d'autres unités de tannin pour former les "phlobaphènes" ou "tannins rouges" [36-40]. Notons que d'autres modes de condensation ne sont par ailleurs pas à exclure en présence d'oxygène, comme par exemple, le réarrangement de deux radicaux libres situés sur des noyaux B de type catéchol [24].

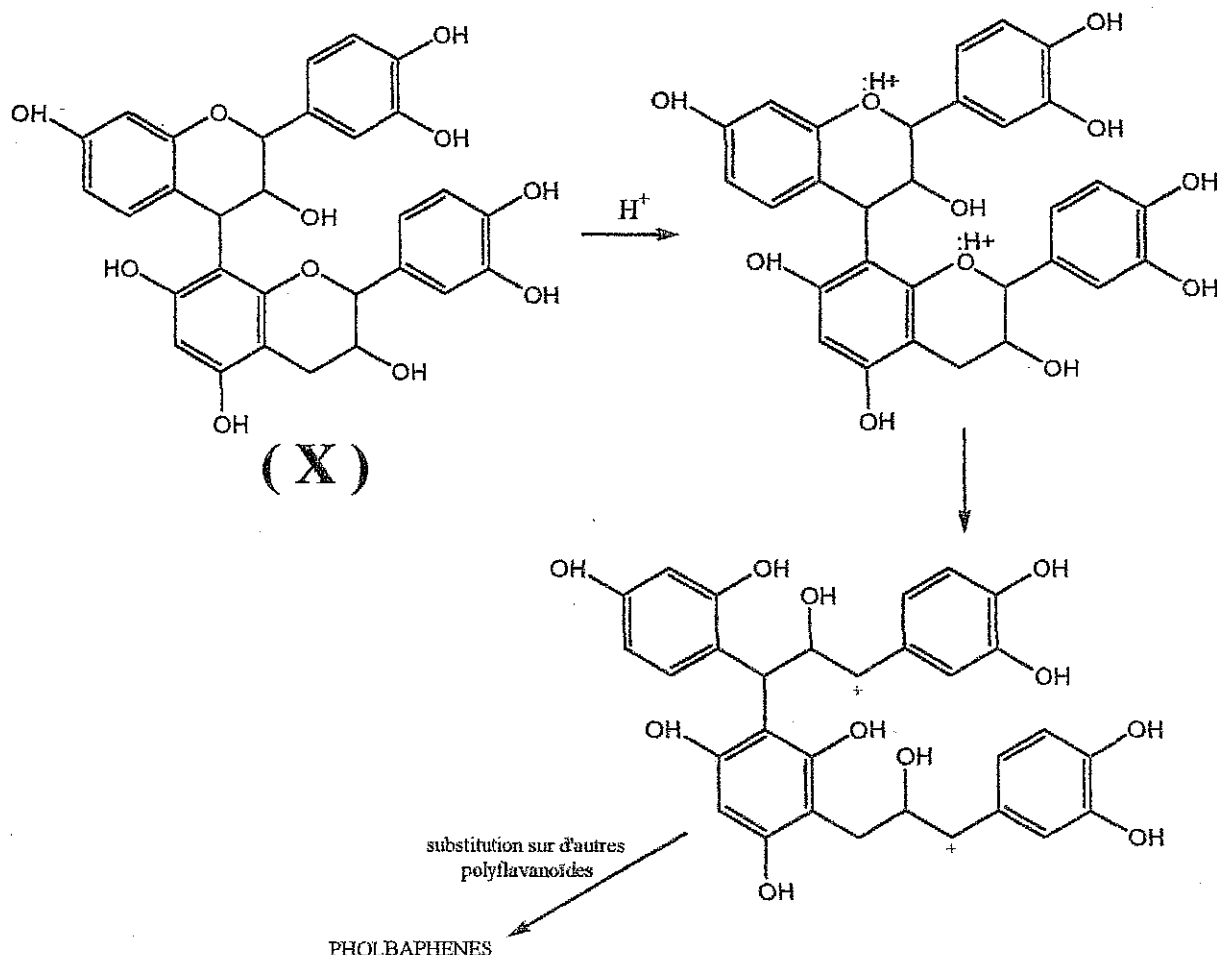


Figure 1.55 : Autocondensation acide
Réaction de condensation : formation de phlobaphènes

En milieu alcoolique, par exemple, la préférence va à l'hydrolyse et à la formation d'anthocyanidines, bien que la réaction de condensation ne soit pas à exclure totalement. Par contre, en milieu aqueux, c'est la formation de phlobaphènes ou de condensats insolubles qui prédomine. En milieu alcoolique absolu, par exemple éthanol, n- et iso-propanol, une étherification partielle du groupement 3-hydroxyle est possible en présence d'acide minéral, et conduit à une forte production d'anthocyanidine et de son successeur 3-O-alkyl [41], rendant dans ces conditions l'hydrolyse de la liaison interflavanoïde plus facile [5].

1.3.3.2. Autocondensation basique

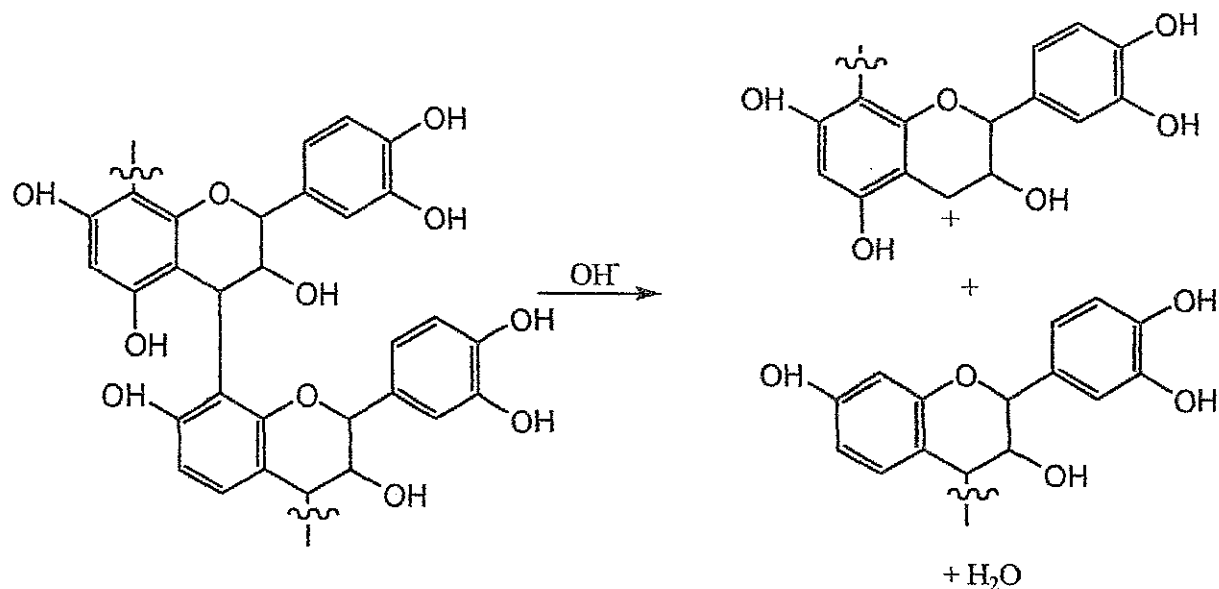


Figure 1.56 : Autocondensation alcaline, rupture de la liaison interflavanoïde C4-C8 [42,43]

En milieu alcalin, les tannins sont également susceptibles de réagir de deux manières différentes. La première réaction, représentée sur la figure 1.56, est la rupture de la liaison interflavanoïde C4→C8. Cette réaction intervient dans les tannins de pin et de noix de pécan mais pas ou très peu dans le tannin de mimosa [44].

Comme le montre la figure 1.57, le carbocation ainsi formé peut mener à une autocondensation.

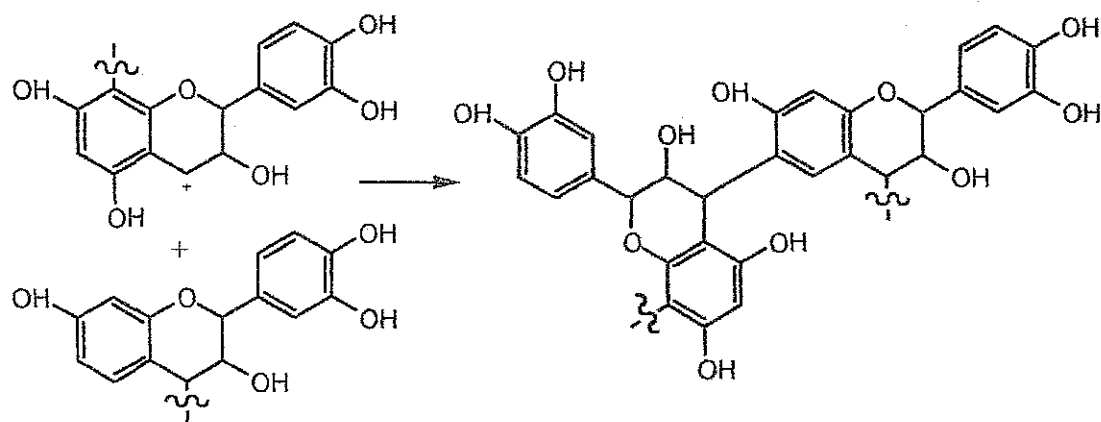


Figure 1.57 : Autocondensation alcaline : autocondensation finale [42,43]

Le seconde réaction est une autocondensation partielle due à l'augmentation de réactivité provoquée par l'ouverture de l'hétérocycle. Comme l'ont montré Ohara et Hemingway [45], en milieu alcalin, la catéchine monomère en solution s'autocondense par un mécanisme de réarrangement catéchinique (figure 1.58).

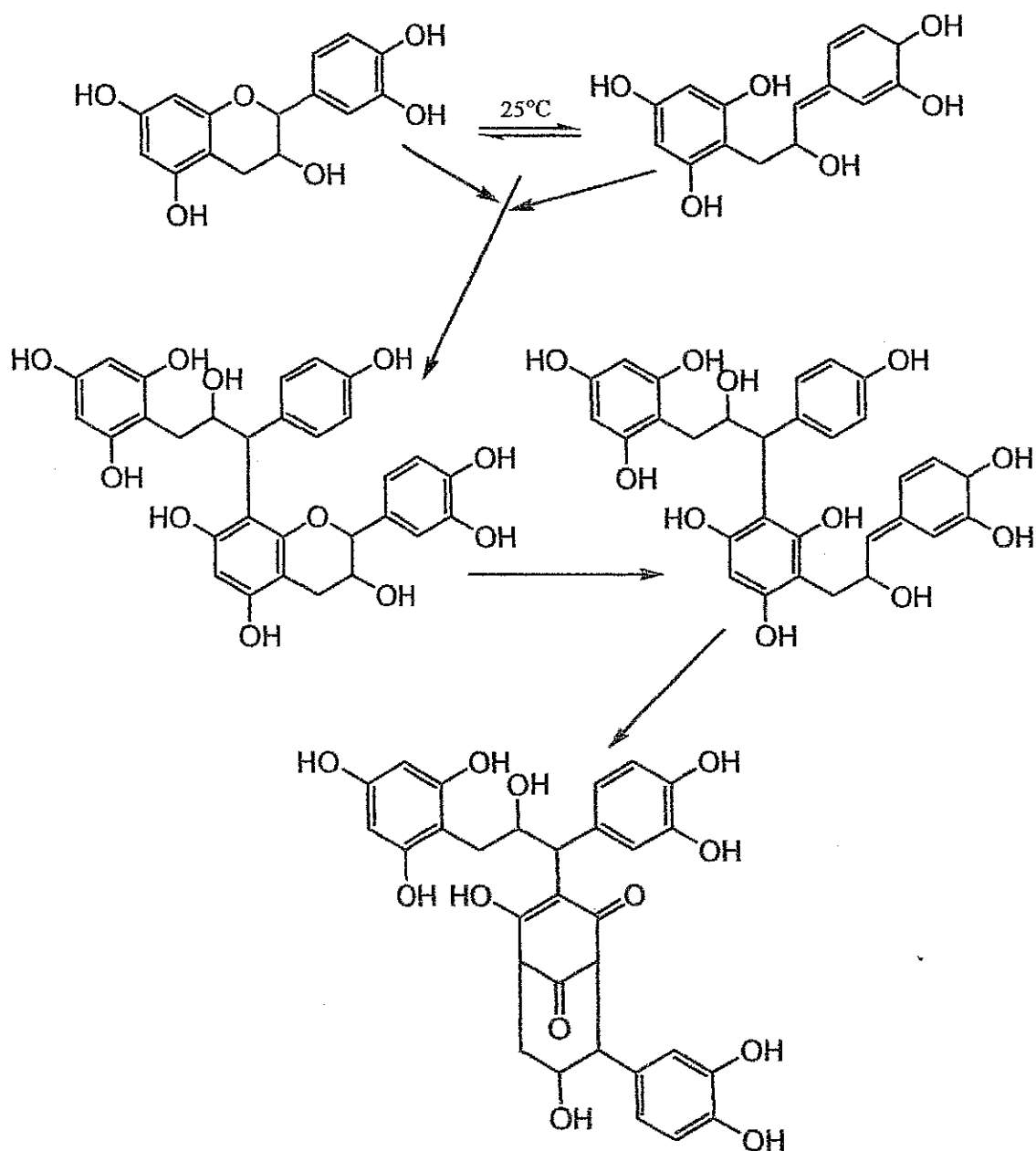


Figure 1.58 : Réarrangement catéchinique [45]

1.3.3.3. Autocondensation induite

Une étude de Meikleham &all [46] a démontré que les tannins de pécan autocondensent et durcissent en présence de faibles quantités de SiO_2 et à des pH élevés. Des effets similaires ont été observés en présence également de faibles quantités d'acide borique et de AlCl_3 . Comme le montre la figure 1.59, le mécanisme du durcissement des tannins par autocondensation est basé sur le caractère acide de Lewis des additifs. L'acide de Lewis vient réagir avec les électrons libres de l'atome d'oxygène de l'éther du noyau pyranne, et favoriser ainsi la réaction d'ouverture de l'hétérocycle en milieu basique (figure 1.58).

Contrairement aux composés modèles (exclusivement monoflavanoïdes), dans les tannins condensés de pécan l'unité répétitive est un maillon d'une longue chaîne d'unités flavanoïdes et est donc particulièrement encombrée stériquement. La rotation autour des liaisons C4-C10 et C4-C3 nécessaire au réarrangement catéchinique (figure 1.58) n'a pas lieu et le site réactif C2 libérée par l'ouverture de l'hétérocycle est donc disponible pour une réaction en C6 ou C8 sur une unité flavanoïde voisine. Sous l'influence d'un acide de Lewis tel que SiO_2 , cette réaction se propage jusqu'à la formation d'un gel puis d'un réseau tridimensionnel.

Par RMN ^{29}Si , il a été démontré [46] que la proportion de Si qui suite au durcissement des tannins et donc à l'immobilisation du réseau n'a pas pu réagir, reste attaché aux unités flavanoïdes sous forme de Si à l'état de coordination V. La proportion de Si ayant participé à la réaction d'autocondensation et provoqué le durcissement des tannins revient à l'état de SiO_2 et se détache des unités flavanoïdes.

En ce qui concerne les autres espèces de tannins condensés, l'étude a permis de démontrer que la préférence des tannins procyanidine / prodelphinidine en milieu basique pour une rupture de la liaison interflavanoïde C4-C8 plutôt que pour l'ouverture de l'hétérocycle se justifie dans le cas des tannins de pin (procyanidine), mais pas de pécan (prodelphinidine). De même, l'hypothèse selon laquelle les tannins profisetinidine / prorobinetidine ont à des pH élevés une tendance plus marquée pour l'ouverture de l'hétérocycle plutôt que pour la rupture de la liaison interflavanoïde C4-C8 se confirme dans le cas des tannins de mimosa (prorobinetidine), mais pas dans le cas des tannins de quebracho (profisetinidine).

Contrairement aux tannins de pin et quebracho, en milieu alcalin et en l'absence de catalyseur tel que SiO_2 les tannins de pécan et mimosa, s'autocondensent comme le démontre l'augmentation de la viscosité i.e. l'augmentation de la masse moléculaire des tannins de pécan à température ambiante. Vis-à-vis des tannins de pécan et mimosa, les acides de Lewis tel que SiO_2 agissent comme accélérateur ou amplificateur de la réaction d'ouverture de l'hétérocycle et permettent ainsi le gel puis le durcissement des solutions de tannins. Alors que pour les tannins de pin et quebracho, les acides de Lewis, et SiO_2 agissent en minimisant la réaction de rupture de la liaison interflavanoïde C4-C8 en faveur de la réaction d'ouverture de l'hétérocycle.

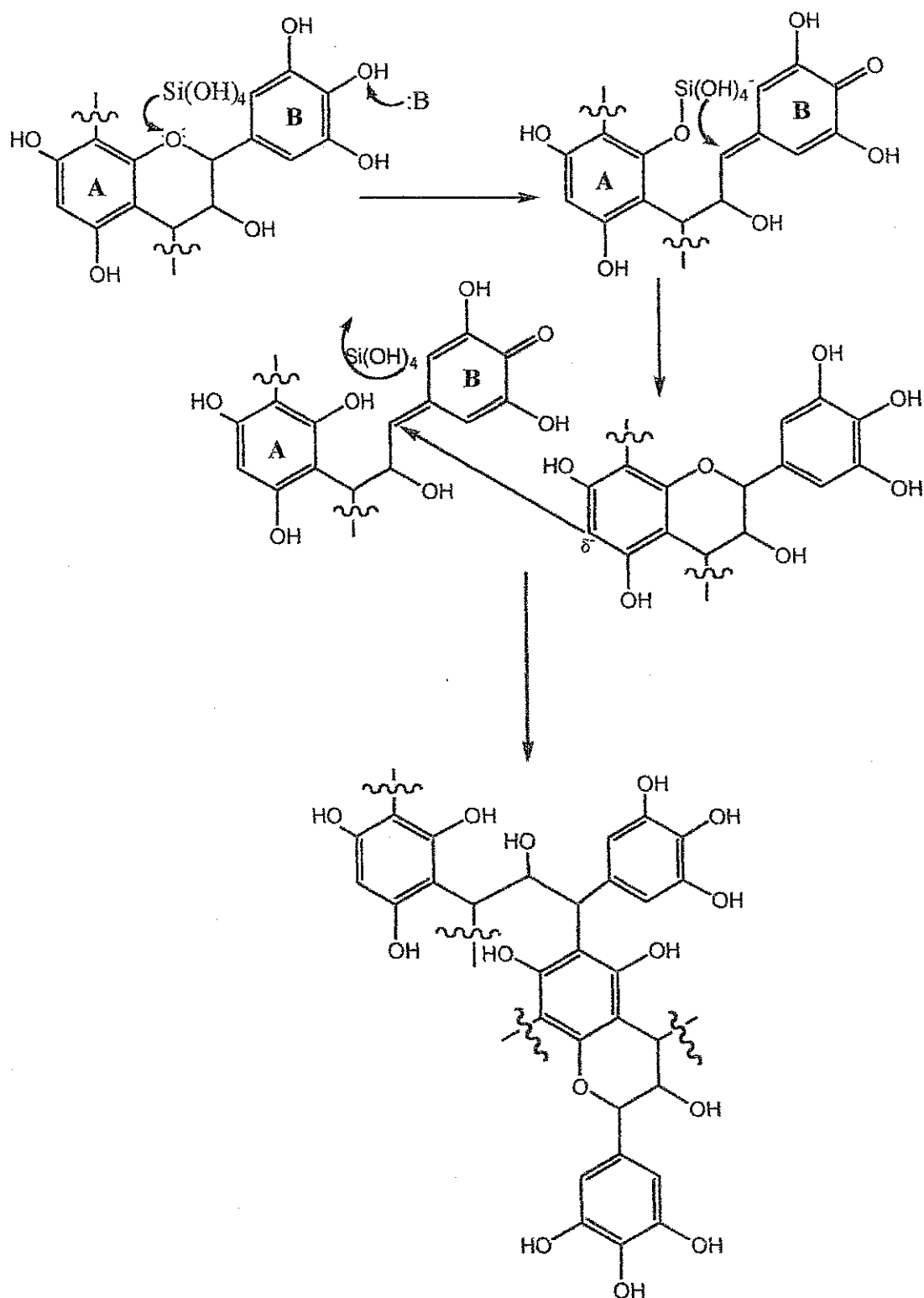


Figure 1.59 : Mécanisme de la réaction d'autocondensation et de durcissement des tannins induite par les acides de Lewis tels que SiO_2 , AlCl_3 et H_3BO_3 [46].

Il est intéressant de noter que tout composé se comportant comme un acide de Lewis : acide borique, AlCl_3 , SiO_2 ... permet de geler et durcir les solutions de tannins, et que, de plus, ce n'est pas la nature de l'acide qui détermine le temps de gel mais sa force : plus l'acide sera faible, plus le temps de gel sera court [46].

Il a également été démontré que la réaction d'autocondensation des tannins pouvait être catalysée par la cellulose et par des substrats ligno-cellulosiques [47]. Bien que le mécanisme de l'autocondensation induite par la cellulose diffère de celui de l'autocondensation induite par les acides de Lewis, le principe de la réaction est le même : en milieu alcalin, la cellulose favorise la réaction d'ouverture de l'hétérocycle au dépend de la réaction de rupture de la liaison interflavanoïde et du réarrangement catéchinique.

Dans le cas d'une résine phénol-formaldéhyde, une étude [48-49] a montré que la réaction de polycondensation est catalysée par les substrats cellulotiques de la manière suivante : les forces secondaires qui lient les oligomères phénoliques au substrat, affaiblissent les liaisons inter-phénoliques d'où leur rupture plus facile. Pour les tannins le mécanisme est similaire. On notera que les effets de la cellulose sur la réaction d'autocondensation en milieu alcalin des tannins sont plus marqués pour les tannins procyanidine / prodelphinidine tel que le pin et le pécan que pour les tannins profisetidine / prorobinetidine tels que le mimosa et le quebracho.

Lorsque la réaction d'autocondensation est catalysée à la fois par un acide de Lewis tel que SiO_2 et par la cellulose, les résultats sont excellents pour les tannins de mimosa, mais pas pour des tannins plus réactifs comme le pécan et le pin où l'accélération est trop intense et par conséquent les propriétés mécaniques des résines durcies ne sont plus satisfaisantes [47].

Pour conclure, l'autocondensation des tannins en milieu basique catalysée soit par des acides de Lewis, soit par des substrats cellulotiques permet de préparer des résines adaptées pour le collage de bois d'intérieur. Résines totalement naturelles, qui ne contiennent aucun aldéhyde et ne sont donc pas toxiques pour l'environnement. Toutefois, contrairement aux résines obtenues par polycondensation des tannins et du formaldéhyde, les résines naturelles durcies par autocondensation des tannins ne possèdent pas les propriétés nécessaires pour une utilisation en extérieur, et ne résistent pas à l'humidité et aux intempéries.

1.3.4. Sulfatation des tannins

La réaction de sulfatation des tannins par sulfate ou bi-sulfate de sodium est l'une des réactions les plus anciennes et des plus utiles de la chimie des flavanoïdes, en particulier pour la préparation des adhésifs à base de tannins [50].

D'une manière générale, par sulfatation, on réduit la viscosité des tannins et on augmente leur solubilité. Ces deux effets peuvent s'expliquer par :

1. L'élimination du groupement éther hétérocyclique qui fonctionne comme un repoussant vis-à-vis des molécules d'eau (les extraits de tannins en solution sont, en effet, reconnus comme étant des suspensions hydrocolloïdales et non pas des solutions pures [51]).
2. L'introduction d'un groupement sulfonique ainsi que d'un groupement hydroxyle supplémentaire, tous deux hydrophiles.
3. Une diminution de l'encombrement stérique, des liaisons hydrogène intermoléculaires, et de la rigidité du polymère.
4. L'hydrolyse acide des gommages hydrocolloïdales [52] ainsi que des liaisons interflavanoïdes.

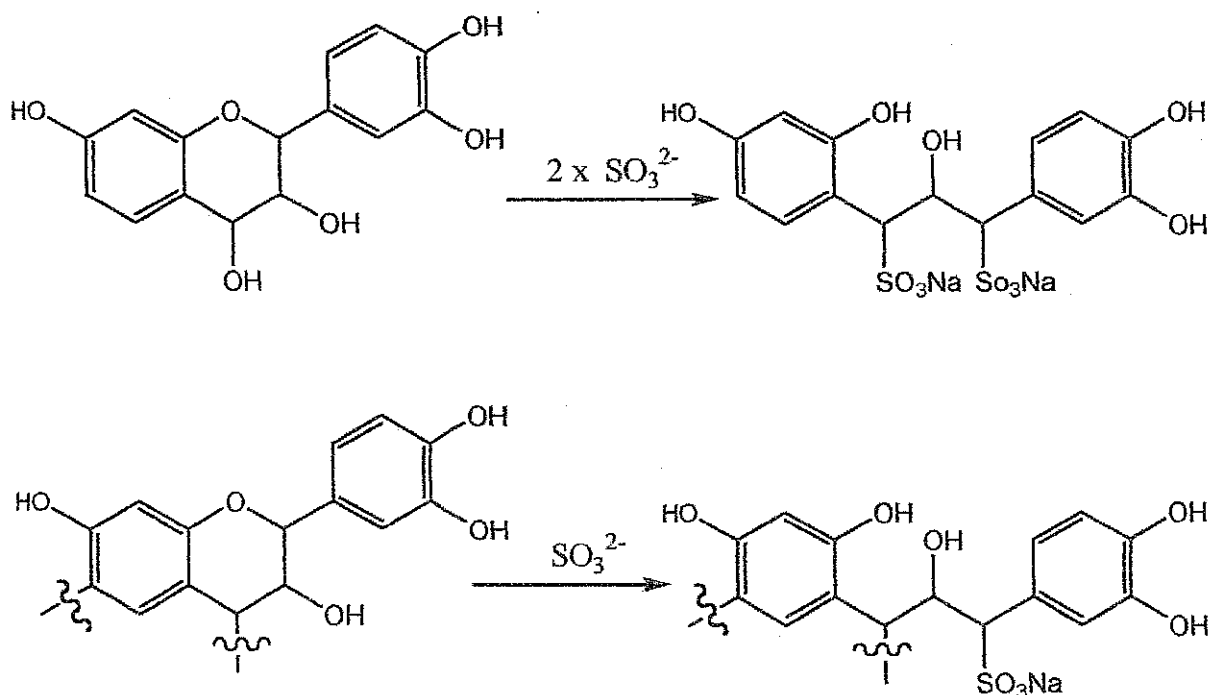


Figure 1.60 : Réaction de sulfatation des tannins condensés

Le principal avantage de la réaction de sulfatation est de permettre une concentration plus importante de tannins phénoliques dans les adhésifs, due d'une part à une viscosité plus basse et d'autre part à une meilleure solubilité. La sulfatation des tannins augmente également le pouvoir de rétention d'eau des résines tannins, d'où un temps de séchage plus important des films adhésifs et donc des temps d'assemblage plus longs.

L'inconvénient majeur de la présence des groupements sulfonates est de réduire la résistance vis-à-vis de l'eau de certains adhésifs à base de tannins d'où une détérioration de l'adhésif en l'absence de réseau d'enchevêtrement adéquate [53,54]. Dans le cas des résines fortifiées par des résines phénoliques ou dans le cas des résines de tannins greffés où le degré d'enchevêtrement du réseau tannin-formaldéhyde est suffisamment élevé, la sulfatation n'affectera pas les performances de l'adhésif, même pour des degrés de sulfatation importants.

Pour résumer, dans les tannins sulfatés, le noyau flavanoïde A (résorcinol ou phloroglucinol) est passé au cours de l'ouverture de l'hétérocycle d'un équivalent méthoxy-phénol à un hydroxy-phénol beaucoup plus nucléophile d'où une réactivité accrue vis-à-vis du formaldéhyde [55]. La viscosité des solutions de tannins sulfatés étant plus basse, les molécules sont également plus mobiles et donc les noyaux flavanoïdes plus accessibles pour une réaction avec le formaldéhyde. La combinaison de ces deux facteurs aboutit à des réseaux d'enchevêtrement plus forts pour les résines tannins sulfatés – formaldéhyde, que pour les adhésifs à base de tannins non-sulfatés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ROUX D.G. (1972)
Phytochemistry 11 (4), 1219-1230
- [2] DREWES S.E. & ROUX D.G. (1963)
Biochem. J. 87, 167
- [3] ROUX D.G. & PAULUS E. (1961)
Biochem. J. 78, 785-789
- [4] SAAYMAN H.M. & ROUX D.G. (1965)
Biochem. J. 97 (3), 794-801
- [5] ROUX D.G., FERREIRA D., HUNDT H.K.L., MALAN E. (1975)
Appl. Polym. Symp. 28 (Proc. Cellul. Conf. 8th 1974, Vol 1), p°335-53
- [6] PIZZI A. & STEPHANOU A. (1993)
J. Polym. Sci. 50, 2105-2113
- [7] DREWES S.E., ROUX D.G., EGGERS S.H., FEENY J. (1967a)
J. Chem. Soc. C, 1217
- [8] DREWES S.E., ROUX D.G., EGGERS S.H., FEENY J. (1967b)
J. Chem. Soc. C, 1302
- [9] ENGEL D.W., HATTINGH M., HUNDT H.K.L., ROUX D.G. (1978)
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 16, 695-696
- [10] PIZZI A. (1977)
Chemistry and technology of cold setting and thermosetting wattle tannin based wood adhesives
PhD thesis, University of the Orange Free State, South Africa
- [11] SCHARFETTER H., PIZZI A., ROSSOUW D.T. (1977)
IUFRO Conference on wood gluing, Merida, Venezuela
- [12] BOTHA J.J., FERREIRA D., ROUX D.G. (1978)
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 16, 700-702
- [13] THOMPSON D. & PIZZI A. (1995)
J. Appl. Polym. Sci., 55, 107-112

- [14] PASCH H., PIZZI A., RHODE K. (2001)
J. Appl. Poly. Sci. to be published
- [15] GARCIA R. (1998)
Développement de résines thermodurcissables et de haute performance à base de tannins : une étude fondamentale
Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy, France
- [16] PIZZI A. (1983)
Wood Adhesives, Chemistry and Technology
A. Pizzi Ed., Marcel Dekker, New York
- [17] PIZZI A. (1978)
J. Appl. Polym. Sci. 22 (8), 2397-2399
- [18] PIZZI A. & SCHARFETTER H.O. (1978)
J. Appl. Polym. Sci. 22 (6), 1745-1746
- [19] PIZZI A. & ROUX D.G. (1978)
J. Appl. Polym. Sci. 22 (8), 1945-1954
- [20] PLOMLEY K.F. (1959)
Australia Forest Products Technological Paper 46, 16-19
- [21] HILLIS W.E. & URBACH G. (1959a)
J. Appl. Chem. 9, 474-482
- [22] HILLIS W.E. & URBACH G. (1959a)
J. Appl. Chem. 9, 665-673
- [23] KNOWLES E. & WHITE T.
"The use of mimosa and quebracho tannins in adhesive manufacture", *booklet*
- [24] PIZZI A. (1980)
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C18 (2), 247-315
- [25] VENTER J.S.M. (1968)
CSIR Timber Research Unit, Progress Report
- [26] HERZBERG W.J. (1960)
Australian J. Appl. Sci. 11, 462
- [27] HERRICK F.W. & CONCA R.J. (1960)
Forest Product Journal 10 (7), 361
- [28] PARRISH J.R. (1958)
Journal of the South African Forestry Association 32, 26

- [29] WALKER J.F. (1964)
Formaldehyde, 3rd Edition
Reinhold Publishing Corporation N.Y.
- [30] SAAYMAN H.M. (1971)
Leather Industries Research Institute Publication p°466
- [31] Mc LEAN H. & GARDNER J.A.F. (1952)
Pulp. Pap. Mag. 53 (9), 111-114
- [32] HERRICK F.W. & BOCK L.H. (1958)
Forest Products Journal 8, 269-274
- [33] PLOMLEY K.F. (1964)
Australian J. Appl. Sci. 15 (3), 171-182
- [34] ROSSOUW D.T. & PIZZI A. (1980)
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 18 (25), 3323-3343
- [35] ROSSOUW D.T. (1979)
Reaction kinetics of phenols and tannins with aldehydes
M.Sc. thesis, University of South Africa, Pretoria, South Africa
- [36] MEGSON N.J.L. (1958)
Phenolic Resins Chemistry
Butterworths, London
- [37] BROWN R. & CUMMINGS W. (1958)
J. Chem. Soc. p°4302
- [38] FREUDENBERG K. & DE LAMA J.M.A. (1958)
Annalen 612, 78
- [39] BROWN R., CUMMINGS W., NEWBOULD J. (1961)
J. Chem. Soc. p°3677
- [40] BOTHA J.J., FERREIRA D., ROUX D.G. (1976)
"Unit for flavonoid chemistry", *CSIR Report*, Bloemfontein, South Africa
- [41] ROUX D.G. & BILL M.C. (1959)
Nature 183, 42
- [42] HEMINGWAY R.W. (1989)
Reactions at the interflavonoid bond of procyanidins
Chemistry and significance of condensed tannins, p°265-283
Plenum Press, New York

- [43] HEMINGWAY R.W., LAKS P.E., MCGRAW G.W., KREIBICH R.E. (1986)
Wood Adhesives : Status and Needs
Forest Products Research Society, Madison, Wisconsin
- [44] PIZZI A. & STEPHANOU A. (1993)
Holzforschung und Holzverwertung 45 (2), 30-33
- [45] OHARA S. & HEMINGWAY R.W. (1991)
J. Wood Chem. Technol. 11 (2), 195-208
- [46] MEIKLEHAM N., PIZZI A., STEPHANOU A. (1994)
J. Appl. Polym. Sci. 54, 1827-1845
- [47] PIZZI A., MEIKLEHAM N., STEPHANOU A. (1995)
J. Appl. Polym. Sci. 55, 929-933
- [48] PIZZI A., MTSWENI B., PARSONS W. (1994)
J. Appl. Polym. Sci. 52, 1847
- [49] PIZZI A. & DE SOUSA G. (1992)
Chem. Phys. 164, 203
- [50] RICHTZENHAIN H. & ALFREDSSON B. (1956)
Chem. Ber. 89, 378
- [51] ROUX D.G. (1965)
Wattle tannin and mimosa extract
Leather Industries Research Institute, Grahamstown, South Africa
- [52] PIZZI A. (1978)
Forest Products Journal 28, 12
- [53] DALTON L.K. (1950)
Australian J. Appl. Sci. 1, 54
- [54] DALTON L.K. (1953)
Australian J. Appl. Sci. 1, 54
- [55] PIZZI A. (1979)
Colloid. Polym. Sci. 257, 37

**RHEOLOGIE
DES TANNINS EN SOLUTION AQUEUSE**

7

Chapitre 2
RHEOLOGIE
DES TANNINS EN SOLUTION AQUEUSE

2.1. Résultats et discussion

2.1.1. Composantes viscoélastiques fonction de l'amplitude de déformation

2.1.2. Composantes viscoélastiques fonction de la fréquence

2.2. Conclusion

Références bibliographiques

2.1. RESULTATS ET DISCUSSION

Une étude sur la rhéologie des tannins de pin en solution aqueuse a été présentée récemment par Kim & Mainwaring [1-3]. Bien que des informations très intéressantes aient été obtenues, entre autre sur l'influence du pH et la concentration des solutions, l'étude était limitée au cas du tannin de pin uniquement et pour des conditions expérimentales relativement distantes de l'extraction industrielle des tannins commerciaux [4-6].

Dans les solutions de tannin de pin obtenues par extraction par hydroxyde de sodium à hautes températures, le comportement rhéologique est dominé par l'excès de carbohydrates et gommés hydrocolloïdales dû à la méthode d'extraction, masquant dans certains cas le comportement rhéologique du tannin en lui-même. De plus, du fait de la présence en excès des gommés hydrocolloïdales, les concentrations des solutions d'extrait de tannin de pin utilisées dans cette étude étaient largement supérieures aux concentrations habituellement utilisées pour les applications industrielles des tannins.

L'étude suivante [7] est basée sur des extraits de tannins commerciaux : pin, pécan, mimosa et quebracho, les concentrations des solutions aqueuses de tannins étudiées sont à l'échelle des concentrations utilisées pour les applications industrielles des tannins.

2.1.1. Composantes viscoélastiques fonction de l'amplitude de déformation

Dans un premier temps, afin d'examiner la sensibilité des molécules et agglomérats de molécules de tannins vis-à-vis de faibles déformations en cisaillement et de manière à définir la région de viscoélasticité linéaire, les modules dynamiques : G' module de conservation et G'' module de perte, des différents extraits de tannins ont été mesurés en fonction de l'amplitude de la déformation de cisaillement, pour une fréquence d'oscillation constante. Les variations de G' et G'' les modules élastique et visqueux au cours du balayage en déformation de 5% à 5000%, à fréquence $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ sont représentées figures (2.1), (2.2), (2.3) et (2.4) pour les solutions aqueuses des tannins de mimosa, quebracho, pin et pécan, à des concentrations variant de 20%, 30%, 40% et 50%.

Sur ces figures on constate que pour toutes les solutions de tannins étudiées en général $G'' > G'$, les solutions d'extraits de tannins polyflavanoïdes industriels démontrent donc un comportement de liquide visqueux, et ce même pour la concentration la plus élevée : 50%. Ce qui indique que les extraits de tannins commerciaux sont composés en majorité d'oligomères relativement courts (faible degré de polymérisation) qui ne présentent pas l'enchevêtrement et l'élasticité des polymères de plus haut poids moléculaire.

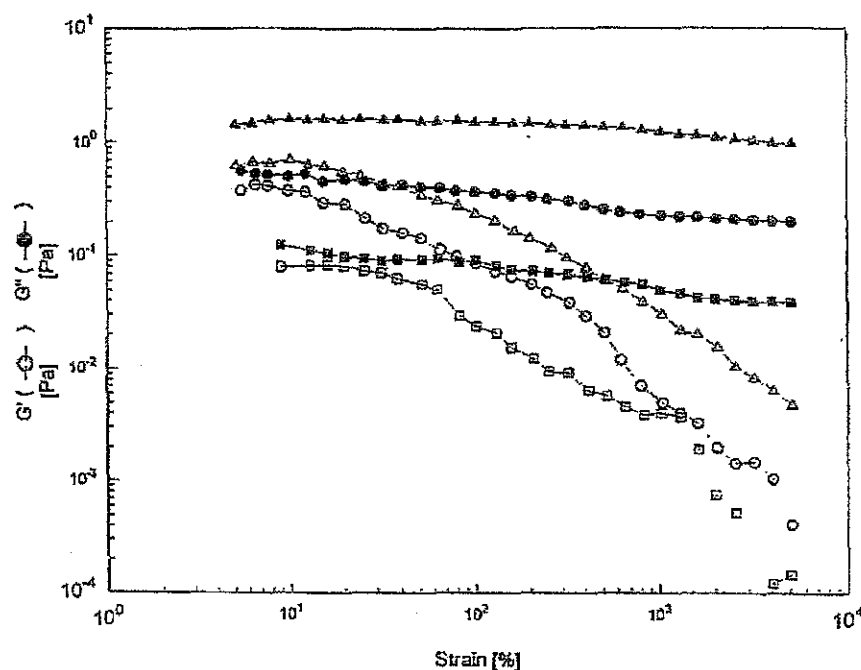


Figure 2.1 : Variations au cours du balayage en déformation à fréquence $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ des modules élastiques et visqueux G' ($\square$) et G'' ($\bullet$) des solutions aqueuses d'extrait de tannin de mimosa pour des concentrations de 30% ($\blacksquare$), 40% ($\bullet$) et 50% ($\blacktriangle$)

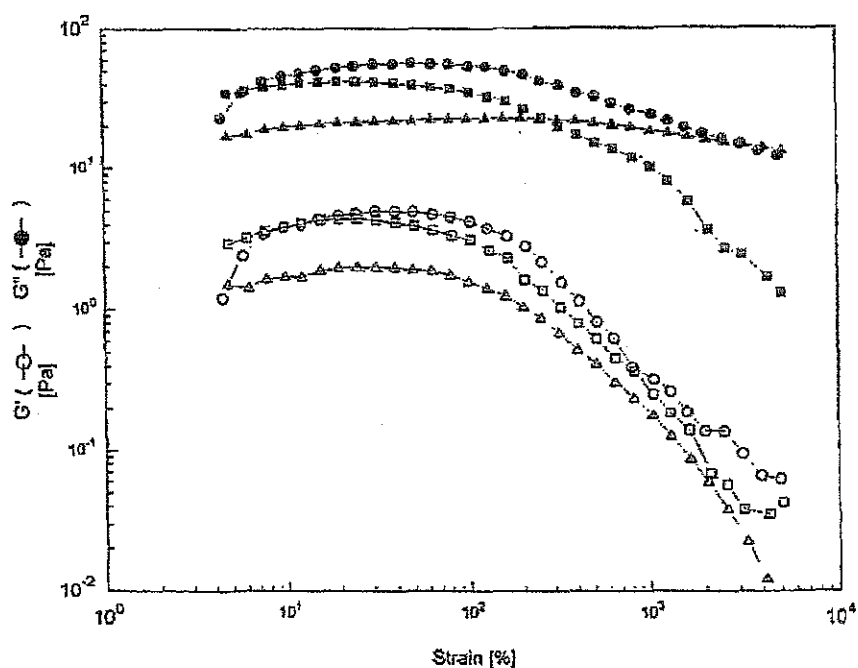


Figure 2.2 : Variations au cours du balayage en déformation à fréquence $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ des modules élastiques et visqueux G' ($\square$) et G'' ($\bullet$) des solutions aqueuses d'extrait de tannin de quebracho pour des concentrations de 30% ($\blacksquare$), 40% ($\bullet$) et 50% ($\blacktriangle$)

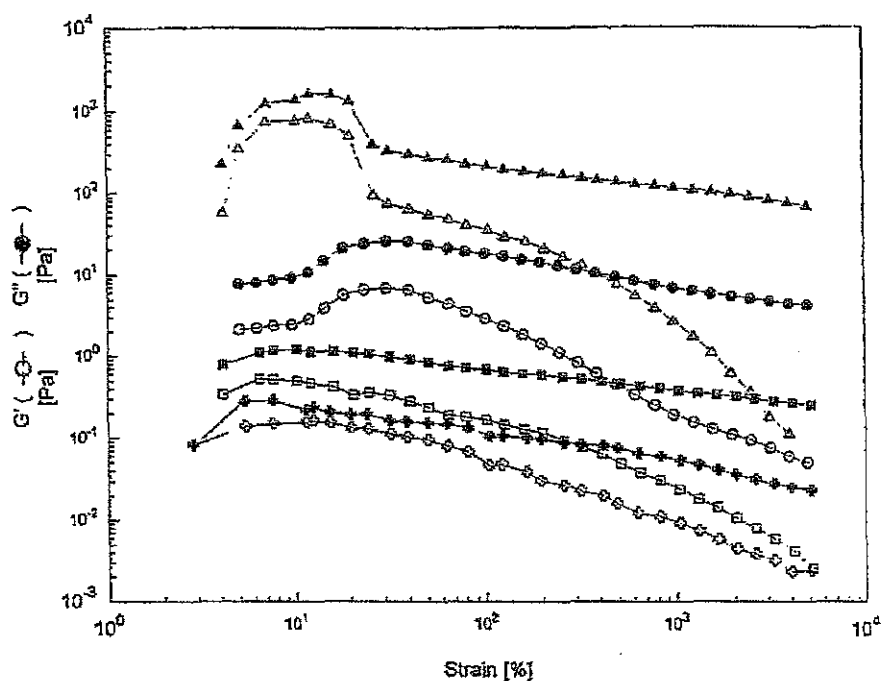


Figure 2.3 : Variations au cours du balayage en déformation à fréquence $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ des modules élastiques et visqueux G' ($\circ$) et G'' ($\bullet$) des solutions aqueuses d'extrait de tannin de pin pour des concentrations de 20% ($+$), 30% ($\blacksquare$), 40% ($\bullet$) et 50% ($\blacktriangle$)

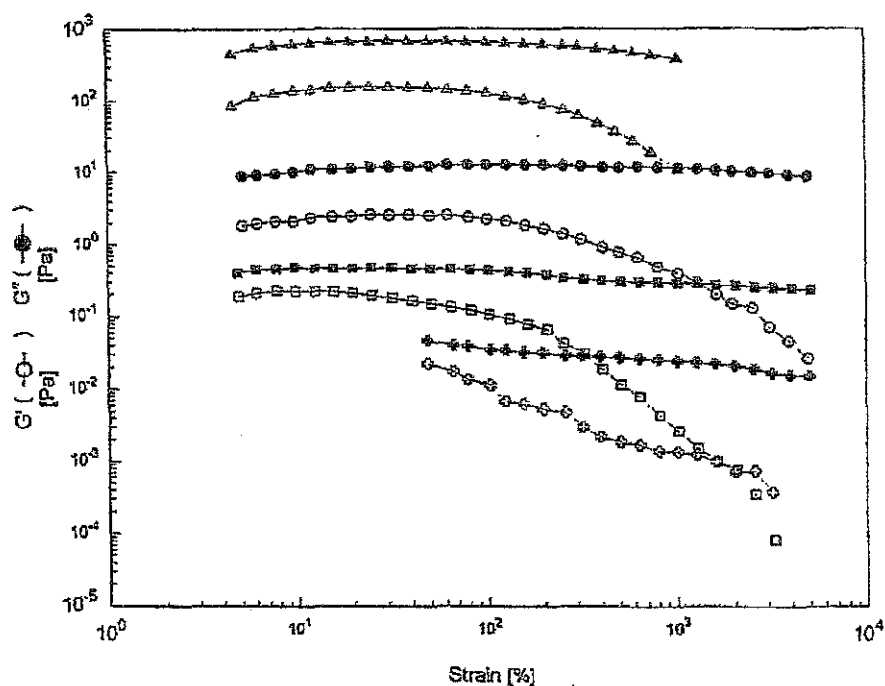


Figure 2.4 : Variations au cours du balayage en déformation à fréquence $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ des modules élastiques et visqueux G' ($\circ$) et G'' ($\bullet$) des solutions aqueuses d'extrait de tannin de pécan pour des concentrations de 20% ($+$), 30% ($\blacksquare$), 40% ($\bullet$) et 50% ($\blacktriangle$)

Les résultats observés par rhéologie viennent appuyer les valeurs des degrés de polymérisation et masses moléculaires moyennes des quatre extraits de tannins qui ont été quantifiés par d'autres techniques [8-9] et en particulier pour le degré moyen de polymérisation en nombre (DP_n) qui est de 4.9, 6.7, 5.9 et 5.5 pour respectivement les tannins de mimosa, quebracho, pin et pécan.

Considérant d'une part les valeurs du degré moyen de polymérisation en masse (DP_w) qui sont 8.8, 12.3, 10.9 et 9.5 pour respectivement les tannins de mimosa, quebracho, pin et pécan [8], et d'autre part, le grand nombre de groupements -OH qui sont présents sur ces molécules, la formation d'enchevêtrements dans les fractions de haut poids moléculaire des extraits de tannins est tout à fait possible.

Sur les figures (2.1), (2.2), (2.3) et (2.4) on constate également que pour de faibles déformations, les composantes viscoélastiques sont quasi indépendantes de l'amplitude de la déformation appliquée, comme le montrent les courbes de G' et de G'' parallèles à l'axe des abscisses. Cette région définit la zone de viscoélasticité linéaire. Au-delà de la zone de viscoélasticité linéaire, lorsque la déformation appliquée augmente, G' le module élastique décroît, et de manière bien plus marquée que G'' le module visqueux.

Comme nous le montre par exemple la figure (2.4) pour le tannin de pécan, la décroissance du module élastique est plus importante pour les solutions de faible concentration : la pente des courbes des modules élastiques $G' = f(\text{déformation})$ est plus importante à 20% et 30% qu'à 40% et 50%. De même, plus la concentration des solutions de tannins est élevée, plus la limite de la zone de viscoélasticité linéaire (c.a.d. le point à partir duquel G' décroît lorsqu'on augmente la déformation) est élevée.

Bien que ces solutions aqueuses d'extraits de tannins aient un comportement purement visqueux $G' < G''$, des observations ci-dessus, on peut en déduire que :

- (i) il existe au sein de ces solutions des microstructures basées sur des interactions colloïdales, ce qui est en accord avec les études précédentes qui ont démontré l'importance des interactions colloïdales dans les extraits de tannins [1-3, 10-15].
- (ii) ces microstructures sont labiles et sont particulièrement sensibles à la déformation appliquée, d'où l'existence sur les courbes de G' et G'' d'un seuil de déformation critique. Au-delà de ce seuil, la déformation appliquée est trop importante, les microstructures sont donc rompues d'où une décroissance des modules et en particulier du module élastique. Ce phénomène peut être relié au caractère thixotrope déjà observé pour des solutions aqueuses concentrées d'extraits de tannins commerciaux [4,10,12].

Les solutions aqueuses des extraits de tannins ayant été étudiées à pH naturel entre 4.2 et 5.1, aucun point d'intersection $G' = G''$ n'a pu être observé et aucune des courbes obtenues ne correspond au cas $G' > G''$, il semble que ce comportement rhéologique soit caractéristique des solutions beaucoup plus alcalines [3].

Il est également intéressant de noter les différences de comportement entre les quatre extraits de tannins étudiés. Bien que ces variations soient principalement basées sur des différences de viscosité, on constate également que la limite de viscoélasticité linéaire varie en fonction de la masse moléculaire de chacun des tannins : le module élastique commence à décroître plus tôt pour des tannins de faible masse moléculaire et inversement, plus la masse moléculaire du tannin est importante, plus la limite de viscoélasticité linéaire est élevée.

La principale différence est observée pour les solutions de l'extrait de tannin de pin : les courbes des composantes viscoélastiques G' et G'' présentent, en effet, deux plateaux. L'existence de cette seconde transition à de plus faibles pourcentages de déformation semble indiquer la présence d'un autre type de microstructure labile. Des forces associatives secondaires entre les oligomères des tannins et les sucres oligomériques dérivés de la dégradation des hémicelluloses ont déjà été mises en évidence [2,4,10,12]. Par le passé, ces forces secondaires ont souvent conduit à définir des masses moléculaires incorrectes, infiniment trop élevées dues à la formation de polymères ioniques entre les oligomères des tannins et des carbohydrates.

Cette seconde transition est particulièrement évidente dans le cas de l'extrait du tannin de pin (figure 2.3). Cependant à partir des données expérimentales disponibles, il est difficile de conclure si les interactions entre les oligomères des tannins et des carbohydrates sont présentes uniquement dans le cas du tannin de pin ou bien si ce phénomène se produit également pour les autres extraits de tannins. La diminution du module élastique peut en effet traduire deux effets, sans qu'il soit possible de les distinguer l'un de l'autre : la destruction des microstructures labiles et la réduction des forces secondaires associatives entre les oligomères des tannins et des carbohydrates. Sous l'effet de déformations de cisaillement croissantes, les forces associatives secondaires diminuent et donc le système se comporte comme un ensemble composé de fractions de masse moléculaire moyenne plus faible, d'où la décroissance des courbes des composantes viscoélastiques observée sur les figures ci-dessus.

2.1.2. Composantes viscoélastiques fonction de la fréquence de déformation

Les figures (2.5), (2.6), (2.7) et (2.8) représentent les variations des composantes viscoélastiques G' et G'' en fonction de la fréquence, pour une amplitude de déformation constante $\gamma = 10\%$. Plus la pente de la courbe des modules est faible, plus les solutions d'extraits de tannins se rapprochent d'un comportement rhéologique de type newtonien. Pour les quatre extraits de tannins étudiés à des concentrations variant de 20% à 50%, le module élastique G' augmente avec la fréquence et est inférieur au module visqueux G'' . Comme il a été déjà noté sur les courbes de balayage en déformation, les extraits de tannins en solution aqueuse se comportent comme un liquide visqueux. Lorsque les interactions avec les carbohydrates sont minimisées voir éliminées, la possibilité d'interactions moléculaires ou d'enchevêtrements est très réduite, d'où un module élastique relativement faible, même pour les concentrations élevées.

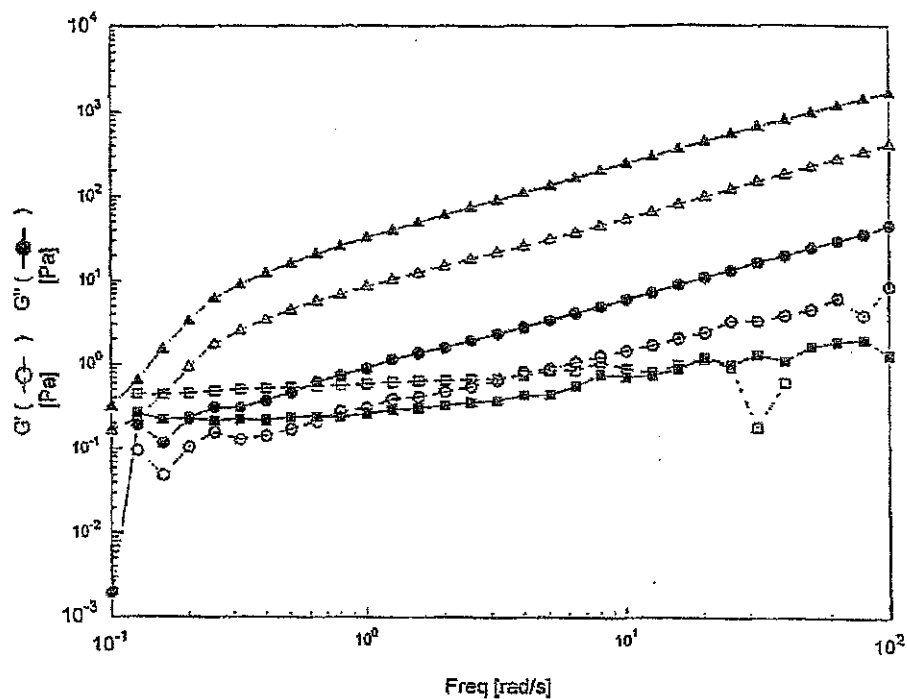


Figure 2.5 : Variations au cours du balayage en fréquence à amplitude de déformation constante $\gamma = 10\%$ des modules élastiques et visqueux G' ($\circ$) et G'' ($\bullet$) des solutions aqueuses d'extrait de tannin de mimosa pour des concentrations de 30% ($\blacksquare$), 40% ($\bullet$) et 50% ($\blacktriangle$)

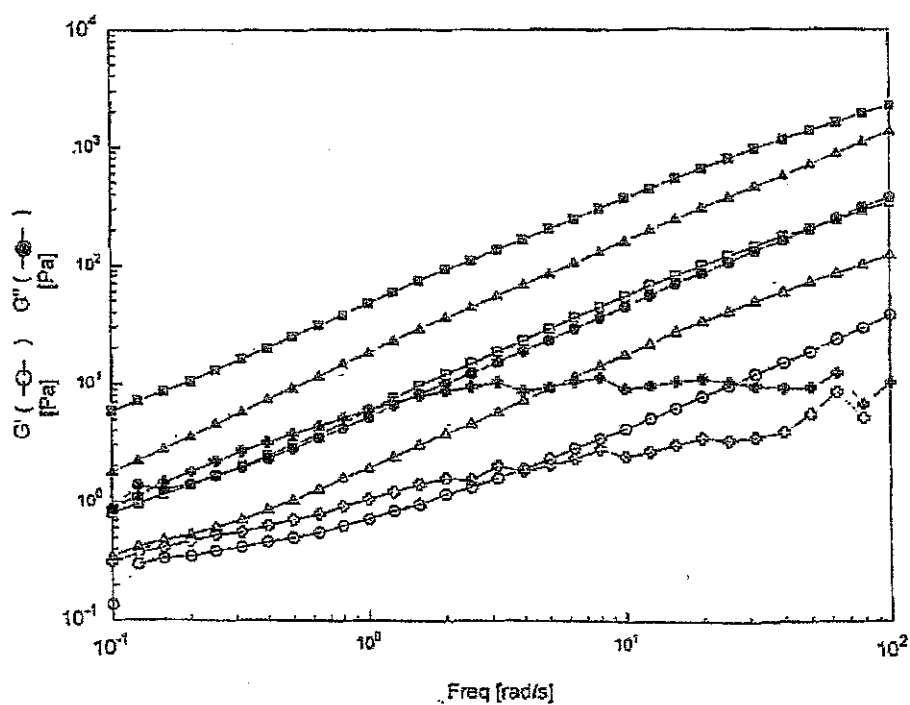


Figure 2.6 : Variations au cours du balayage en fréquence à amplitude de déformation constante $\gamma = 10\%$ des modules élastiques et visqueux G' ($\circ$) et G'' ($\bullet$) des solutions aqueuses d'extrait de tannin de quebracho pour des concentrations de 20% ($\oplus$), 30% ($\blacksquare$), 40% ($\bullet$) et 50% ($\blacktriangle$)

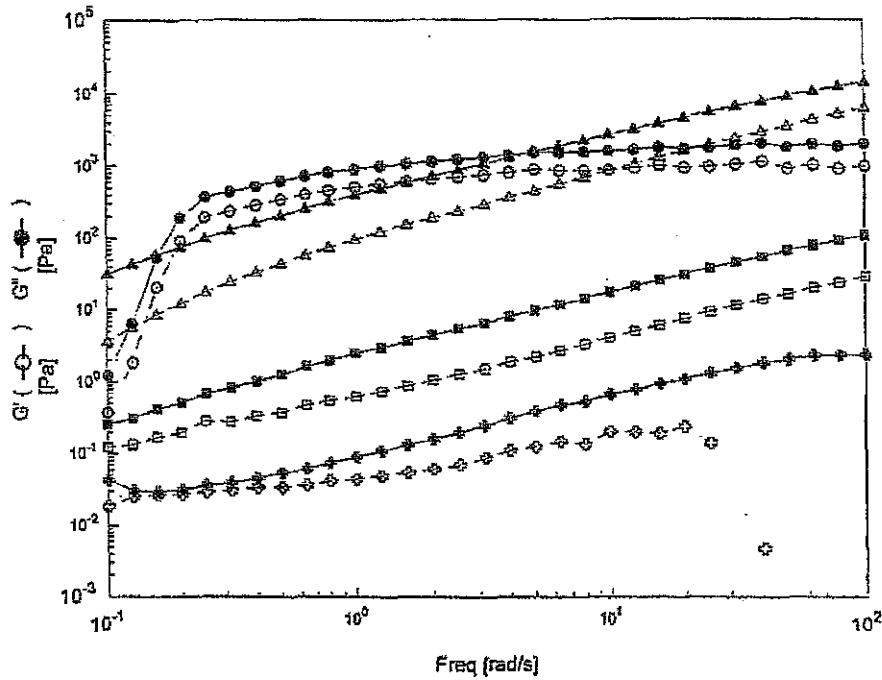


Figure 2.7 : Variations au cours du balayage en fréquence à amplitude de déformation constante $\gamma = 10\%$ des modules élastiques et visqueux G' ($\circ$) et G'' ($\bullet$) des solutions aqueuses d'extrait de tannin de pin pour des concentrations de 20% ($+$), 30% ($\square$), 40% ($\odot$) et 50% ($\blacktriangle$)

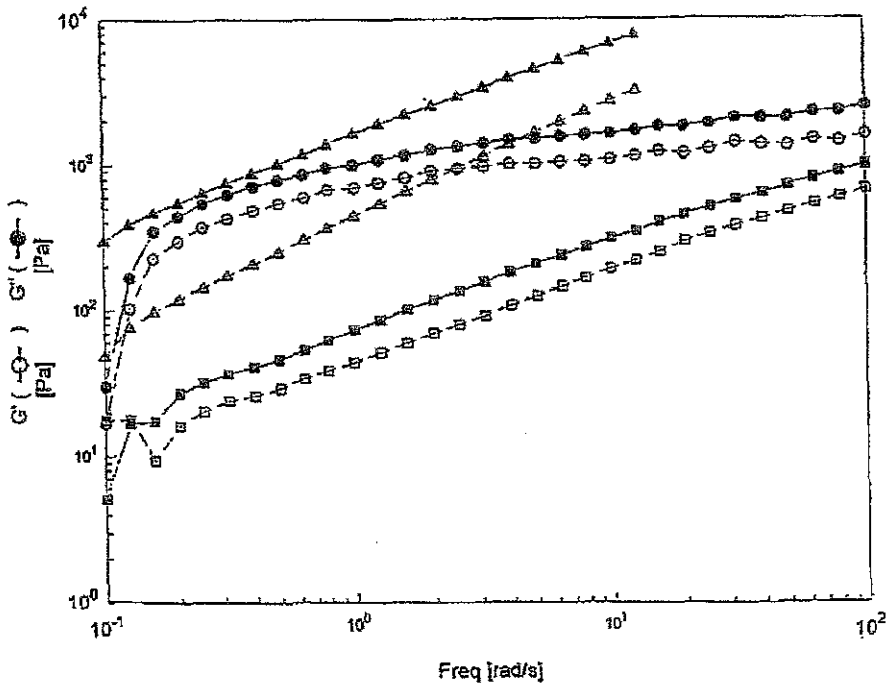


Figure 2.8 : Variations au cours du balayage en fréquence à amplitude de déformation constante $\gamma = 10\%$ des modules élastiques et visqueux G' ($\circ$) et G'' ($\bullet$) des solutions aqueuses d'extrait de tannin de pécan pour des concentrations de 30% ($\square$), 40% ($\odot$) et 50% ($\blacktriangle$)

Si on compare le comportement rhéologique des quatre extraits de tannins pour une même concentration, par exemple 40% (figure 2.9), on constate que les valeurs des deux modules G' et G'' varient considérablement d'un tannin à l'autre :

$$\text{pécan} \approx \text{pin} \gg \text{quebracho} > \text{mimosa}$$

Les extraits de tannins de pécan et pin ont un comportement rhéologique très similaire, des valeurs de G' et G'' relativement élevées par rapport aux deux autres extraits de tannins et un plateau à fréquence élevée où G' et G'' sont quasi indépendants de la fréquence.

Les tannins de mimosa et quebracho présentent des valeurs de G' et G'' beaucoup plus faibles, et contrairement au cas des tannins de pin et pécan, les deux modules sont fortement dépendants de la fréquence : à fréquence de déformation croissante correspondent des modules élastiques et visqueux croissants également. Pour le tannin de mimosa (figure 2.5) qui des quatre extraits de tannins commerciaux étudiés présente les valeurs de G' et G'' les plus faibles, la plus basse concentration qui a pu être étudiée est 30%, les solutions aqueuses à 20% étant trop visqueuses pour obtenir à l'aide des plateaux parallèles du rhéomètre des courbes de G' et G'' stables. On notera aussi que pour les faibles concentrations, 30% pour l'extrait de mimosa et 20% pour l'extrait de quebracho, le point $G' = G''$ est défini, les courbes de G' et G'' se croisent à des valeurs de fréquence élevées.

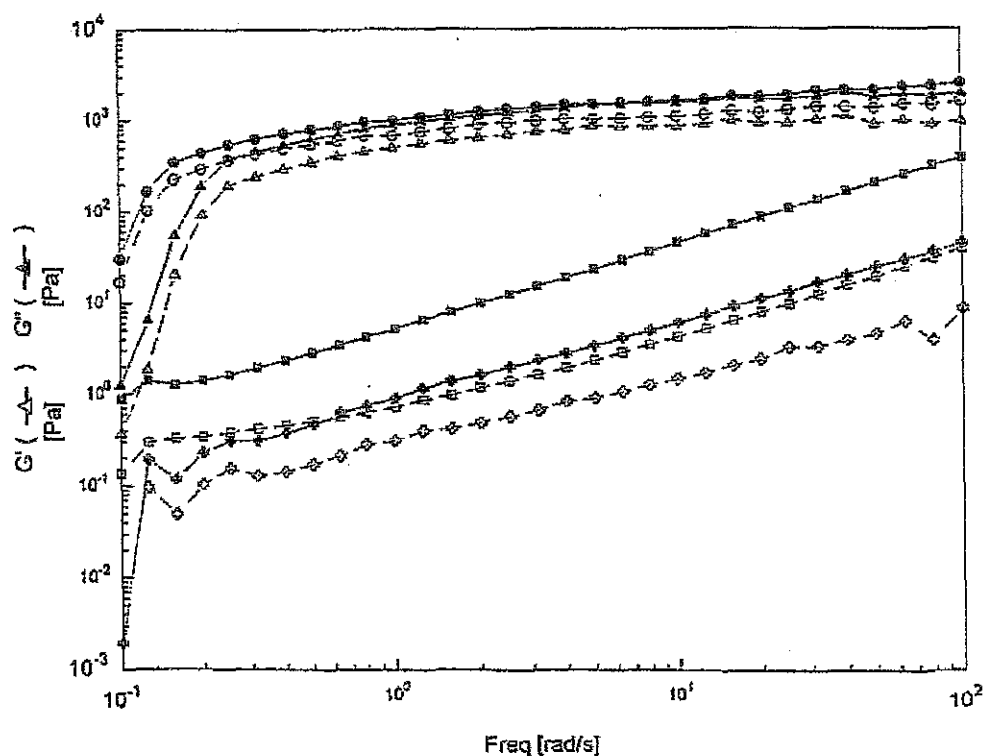


Figure 2.9 : Comparaison des variations au cours du balayage en fréquence à amplitude de déformation constante $\gamma = 10\%$ des modules élastiques et visqueux G' (○) et G'' (●) des solutions aqueuses à une concentration de 40% pour les extraits de tannins de mimosa (+), quebracho (■), pécan (●) et pin (▲)

Le cas de solutions aqueuses de l'extrait de tannin de quebracho est également intéressant (figure 2.6). Logiquement on s'attend à observer des modules élastique et visqueux plus importants pour des concentrations plus élevées des solutions aqueuses, or pour l'extrait de tannin de quebracho naturel ce n'est pas la cas. Pour de faibles fréquences les valeurs de G' et G'' sont plus élevées pour les solutions à 30% que pour les solutions à respectivement 50%, 40% et 20%, alors qu'à hautes fréquences l'ordre des courbes des modules est le suivant : $30\% > 50\% > 20\% > 40\%$. Ce comportement rhéologique inhabituel, des deux solutions de faible concentration : 20% et 30% est dû à la formation d'agglomérats. Expérimentalement on constate que lorsqu'on dépose un échantillon de solution aqueuse d'extrait de tannin de quebracho sur le plateau du rhéomètre, il y a formation quasi immédiate d'agglomérats avant même le début de l'analyse. En fait, on mesure les propriétés rhéologiques de ces agglomérats (localement très concentrés) et non pas les propriétés d'une solution aqueuse homogène d'où des valeurs de G' et G'' supérieures à la normale.

Ce phénomène confirme à nouveau, qu'en plus des effets du pH [3], la réponse viscoélastique des solutions aqueuses d'extraits de tannins est fortement dépendante des associations moléculaires : associations entre molécules de tannins et également associations entre les oligomères de tannins et les carbohydrates présents dans les extraits formant ainsi des microstructures labiles de masse moléculaire "apparente" plus élevée.

La figure (2.10) présente un exemple du comportement rhéologique d'un carbohydrate polymérique : la gomme arabique étudiée selon les mêmes conditions que les solutions aqueuses d'extraits de tannins et à des concentrations identiques : 20%, 30%, 40% et 50%. On remarque que pour les deux concentrations les plus élevées : 40% et 50%, ce sont les propriétés élastiques qui prédominent, $G' > G''$, la structure formée par les interactions moléculaires entre oligomères de carbohydrate est suffisamment stable et solide, d'où une réponse élastique quelle que soit la fréquence de la déformation appliquée. Pour de plus faibles concentrations : 20% et 30%, on observe des points d'intersection $G' = G''$. A basses fréquences la réponse aux déformations appliquées est élastique $G' > G''$, mais lorsque la fréquence de déformation augmente, le réseau temporaire formé par les interactions colloïdales n'est plus assez fort, et donc c'est le caractère visqueux des solutions aqueuses de gomme arabique qui prédomine $G'' > G'$.

Les carbohydrates présents dans les extraits de tannins sont donc en grande partie responsable du caractère viscoélastique des solutions aqueuses des extraits tannins. Un tannin pur, sans carbohydrate, sans interactions colloïdales donc sans la possibilité de créer des microstructures labiles se comporterait comme un liquide 100% visqueux [13-15] et non pas comme un composé viscoélastique comme le montrent les figures obtenues au cours de cette étude.

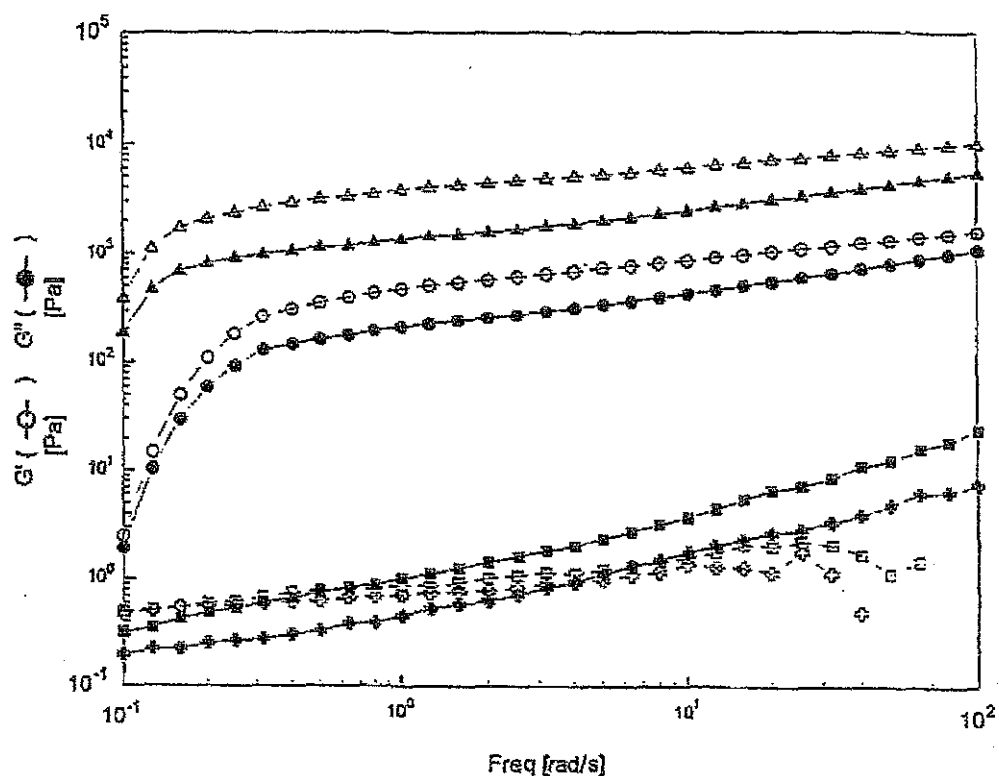


Figure 2.10 : Variations au cours du balayage en fréquence à amplitude de déformation constante $\gamma = 10\%$ des modules élastiques et visqueux G' (○) et G'' (●) des solutions aqueuses de carbohydrate polymérique : la gomme arabique, pour des concentrations de 20% (+), 30% (■), 40% (●) et 50% (▲)

2.2. CONCLUSION

Les solutions aqueuses des extraits de tannins commerciaux de pin, pécan, quebracho et mimosa obtenus par extraction industrielle, ont été étudiées par rhéologie. Les composantes dynamiques G' , module élastique (ou module de conservation) et G'' module visqueux (ou module de perte) ont été mesurés en fonction de l'amplitude de déformation et en fonction de la fréquence de la sollicitation.

Aux concentrations habituellement utilisées lors des applications industrielles de ces extraits de tannins, le comportement rhéologique des solutions aqueuses est principalement celui d'un liquide visqueux. On note également un caractère viscoélastique avec entre autre, la présence d'un point d'intersection des courbes des modules élastique et visqueux $G' = G''$ pour les solutions aqueuses faiblement concentrées des extraits de tannins de mimosa et quebracho.

Indépendamment du pH, le paramètre qui influence le comportement viscoélastique des solutions aqueuses d'extraits de tannins est la présence dans ces solutions de microstructures labiles. Ces microstructures sont sensibles aux fortes déformations de cisaillement, ce qui confirme le caractère thixotrope déjà observé précédemment pour les solutions aqueuses concentrées de tannins polyflavanoïdes commerciaux. D'après les données expérimentales disponibles, il semble que ces microstructures sont dues à d'une part des interactions colloïdales et d'autre part à des forces associatives secondaires entre les oligomères des tannins et des carbohydrates présents dans les extraits.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] KIM S.R., SARATHCHANDRA K., MAINWARING D.E. (1995)
J. Appl. Polym. Sci. 56, 905-913
- [2] KIM S.R., SARATHCHANDRA K., MAINWARING D.E. (1995)
J. Appl. Polym. Sci. 56, 915-924
- [3] KIM S.R. & MAINWARING D.E. (1996)
Holzforschung 50, 42-48
- [4] PIZZI A. (1983)
Wood adhesives, chemistry and technology
A Pizzi Ed., Marcel dekker, New York
- [5] PIZZI A. (1994)
Advanced wood adhesives technology
A Pizzi Ed., Marcel dekker, New York
- [6] PIZZI A. (2000)
Wood Science and Technology 34, 277-316
- [7] GARNIER S., PIZZI A., VORSTER O.C., HALASZ L. (2001)
J. Appl. Polym. Sci. 81, 1632-1642
- [8] FETCHAL M. & RIEDL B. (1993)
Holzforschung 47, 349
- [9] THOMPSON D. & PIZZI A. (1995)
J. Appl. Polym. Sci. 55, 107-112
- [10] PIZZI A. (1978)
Forest Products Journal 28(12), 42
- [11] PIZZI A., MEIKLEHAM N., STEPHANOU A. (1995)
J. Appl. Polym. Sci. 55, 929-933
- [12] PIZZI A. & VOGEL M.C. (1983)
J. Macromol. Sci., Chem. Ed. A19(2), 369

- [13] MASSON E., MERLIN A., PIZZI A. (1996)
J. Appl. Polym. Sci., 60, 263-269
- [14] MASSON E., PIZZI A., MERLIN A. (1997)
J. Appl. Polym. Sci., 64, 243-265
- [15] MASSON E., PIZZI A., MERLIN A. (1996)
J. Appl. Polym. Sci., 60, 1655-1664

RHEOLOGIE DES ADHESIFS A BASE DE TANNINS

Chapitre 3
RHEOLOGIE
DES ADHESIFS A BASE DE TANNINS

3.1. Résultats et discussion

3.1.1. Etude du tannin de référence

- 3.1.1.1. Modélisation de la viscosité en fonction du temps
- 3.1.1.2. Evolution de l'énergie d'activation
- 3.1.1.3. Détermination du point de gel
- 3.1.1.4. Propriétés viscoélastiques du gel
- 3.1.1.5. Calcul du degré de conversion
- 3.1.1.6. Constantes cinétiques

3.1.2. Influence de la concentration en paraformaldéhyde

- 3.1.2.1. Sur le point de gel
- 3.1.2.2. Sur les propriétés viscoélastiques du gel
- 3.1.2.3. Sur l'évolution de l'énergie d'activation
- 3.1.2.4. Sur les constantes cinétiques

3.1.3. Influence de la nature du tannin

- 3.1.3.1. Sur le point de gel
- 3.1.3.2. Sur les propriétés viscoélastiques du gel
- 3.1.3.3. Sur l'évolution de l'énergie d'activation
- 3.1.3.4. Sur les constantes cinétiques

3.2. Conclusion

Références bibliographiques

3.1. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1.1. Etude du tannin de référence

Au cours du durcissement des résines tannins-paraformaldéhyde, les variations des modules élastiques et visqueux, ainsi que de la viscosité complexe, sont mesurées en fonction du temps. L'amplitude de la déformation appliquée est de 5%, suffisamment faible pour ne pas détruire le gel ou le réseau réticulé qui se forment au fur et à mesure du durcissement des adhésifs. Comme il est expliqué plus en détails dans le chapitre intitulé "Matériel et méthodes", pour chaque tannin, les mesures ont été répétées pour quatre à cinq températures et cinq fréquences différentes : 2, 4, 6, 8 et 10 rad/s, soit pour chaque mélange collant, une série de 20 à 25 courbes (cf. courbes en annexes).

Les paramètres viscoélastiques G' , G'' , G^* , et η^* variant avec la fréquence de la déformation appliquée, on utilise les valeurs extrapolées à fréquence nulle des paramètres viscoélastiques. La figure (3.1) est un exemple d'extrapolation de la viscosité à fréquence nulle. Les mesures étant reproduites à cinq fréquences de sollicitation différentes, $\omega = 2, 4, 6, 8$ et 10 rad/s, pour une même température, à un instant t défini correspondent, donc, cinq valeurs de la viscosité. Comme nous le montre la figure (3.1), ces cinq viscosités sont portées en ordonnées, en fonction en abscisses, des cinq fréquences. La viscosité à cisaillement nul, ou à fréquence nulle, η_0^* , est définie par l'ordonnée à l'origine, 8981 Pa.s dans l'exemple choisi ici.

De la même façon, on calcule, tout au long de la réaction de polycondensation, les modules élastique, visqueux et complexe à fréquence nulle : G_0' , G_0'' et G_0^* .

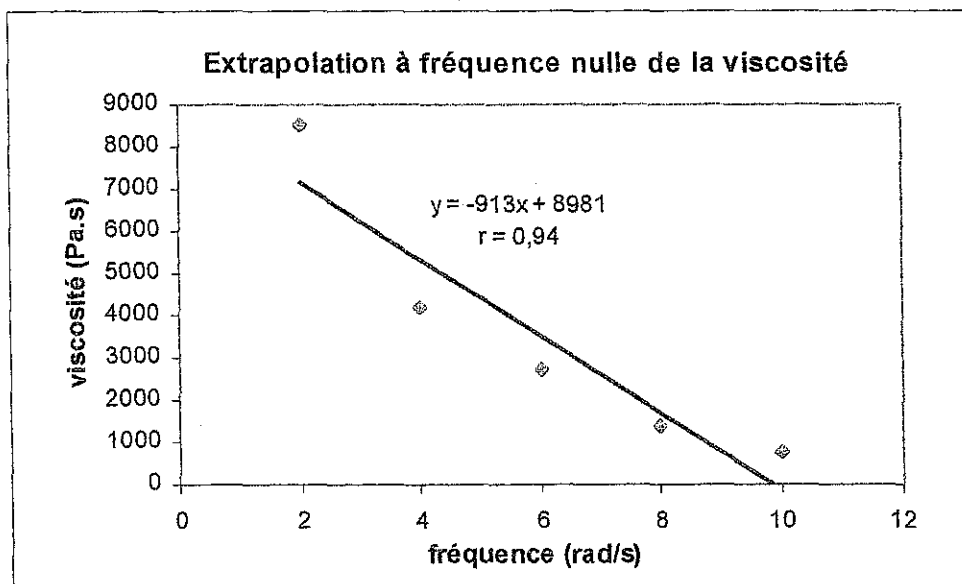


Figure 3.1 : Extrapolation à fréquence nulle de la viscosité, exemple du tannin de mimosa + 5% HCHO, à 70°C.

Par souci de clarté, les explications théoriques et approfondies sur les méthodes de calcul ainsi que les discussions sur l'interprétation des résultats se feront sur un seul tannin. L'étude comparative, sur l'ensemble des espèces de tannins : pin, pécan, quebracho naturel et modifié fera l'objet du paragraphe suivant. Dans ce paragraphe, c'est le tannin de mimosa qui a été choisi comme tannin de référence. Le tannin de mimosa est en effet un des tannins qui a été le plus étudié jusqu'à présent, et donc celui sur lequel nous disposons le plus d'informations concernant sa structure, sa réactivité, et le plus de résultats, obtenus par des techniques complémentaires telles que la RMN ou les rayons X [1-8].

3.1.1.1. Modélisation de la viscosité en fonction du temps

La viscosimétrie est l'une des méthodes les plus répandues pour étudier les différentes étapes des procédés de durcissement de polymères. Cette méthode permet en effet d'apporter des informations significatives pour l'utilisation industrielle de ces polymères. C'est pour cette raison que de nombreux travaux de recherche ont été conduits dans ce domaine, portant principalement sur les mécanismes de variation de la viscosité lors des premières étapes du durcissement d'un polymère. Des formules empiriques de type exponentielles ont ainsi été suggérées pour décrire l'augmentation de la viscosité au cours du processus de gélification [9-11] :

$$\eta = \eta_0 \exp(\theta t) \quad (3.1)$$

η_0 étant la valeur initiale de la viscosité du système réactionnel
et θ une constante numérique.

Les formules de ce type permettent de prédire avec suffisamment de précision la viscosité des systèmes réactifs et sont donc utilisées essentiellement à des fins pratiques. Dans l'équation (3.1), on constate qu'à toute valeur finie du temps t correspond une valeur finie également de la viscosité. Une des limitations de cette équation est donc qu'elle ne permet pas l'existence du point de gel, défini par Flory [12] comme étant l'instant t où la viscosité du milieu tend vers l'infini, $\eta \rightarrow \infty$. Connaissant le polymère étudié, il est toutefois possible de pallier à cette limitation plutôt formelle en définissant le point de gel à une certaine valeur de la viscosité, par exemple $\eta = 10^3$ ou 10^4 Pa.s, le temps de gel devenant ainsi le temps nécessaire pour atteindre cette viscosité.

Une autre approche, plus rigoureuse, consiste à corréler les calculs de l'augmentation de la viscosité à la croissance de la masse moléculaire au cours du durcissement. C'est cette approche qui a été choisie dans le cas de notre étude sur le durcissement des résines tannins – formaldéhyde.

Dans le cas de polymères linéaires, la viscosité peut être reliée à la masse moléculaire par le biais de l'équation (3.2) [13] :

$$\eta = cM^a \quad (3.2)$$

c est une constante qui dépend de la température et de la nature du polymère,
 a est le coefficient qui a pour valeurs universelles :

$$a = 1 \text{ pour } M < M_c$$

$$a = 3,4 \text{ pour } M > M_c$$

M étant la masse moléculaire moyenne du polymère et M_c la masse moléculaire critique (ou limite), au-delà de laquelle, on assiste à une modification du caractère des liaisons intra-moléculaires du polymère.

Dans le cas de polymères non linéaires, de par la formation de structures moléculaires branchées complexes lors du durcissement du matériau, il est plus difficile d'établir une connexion entre les caractéristiques rhéologiques et moléculaires du polymère. A ce sujet, des études ont été réalisées sur la formation des réseaux d'oligomères de polyuréthanes [14-16] et de siloxanes [17-18]. Il en ressort que d'une façon générale, l'équation reliant la viscosité aux propriétés moléculaires du polymère suit le même schéma que l'équation (3.2) avec simplement un plus grand nombre de constantes qui décrivent l'influence de la température sur la viscosité et sur la masse moléculaire de l'oligomère.

De la même manière, la dépendance de la viscosité vis à vis du degré de polymérisation peut être représentée sur un graphe en coordonnées log-log par deux portions linéaires (figure 3.2).

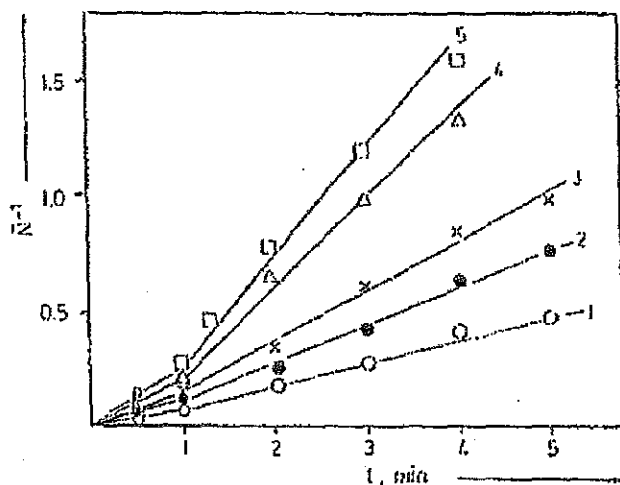


Figure 3.2 : Représentation graphique en coordonnées log-log de l'évolution du degré moyen de polymérisation en fonction du temps, au cours de réactions de formation de polyuréthanes à différentes températures : 60°C (1), 70°C (2), 80°C (3), 90°C (4) et 100°C (5) [19].

Comme nous le montre la figure (3.2), dans le cas de polyuréthanes [16] il a été constaté que la pente de ces deux portions linéaires varie de 1 à 4,6. Si la valeur de $a = 1$ est caractéristique d'un polymère de faible masse moléculaire, la valeur de 4,6 est largement supérieure à la valeur "universelle" de ce coefficient qui est de 3,4. De telles valeurs pour le coefficient a ne correspondent pas à des polymères linéaires mais sont caractéristiques de macromolécules branchées.

D'une façon générale ce qui détermine l'augmentation de la viscosité au cours d'un durcissement de polymère, c'est d'une part une série de phénomènes physico-chimiques qui accompagnent la réaction chimique et d'autre part les changements qui interviennent au niveau de la structure moléculaire de ce polymère.

Lors d'un processus de polycondensation tridimensionnelle, comme c'est le cas pour la réaction de polycondensation des tannins avec le formaldéhyde, les principales étapes de la formation du réseau réticulé covalent peuvent être observées à partir du profil de l'augmentation de la viscosité. L'évolution de la viscosité peut être représentée sur un graphe en coordonnées log-log (figure 3.3), chaque section linéaire correspondant à une étape différente du processus de gélification [20].

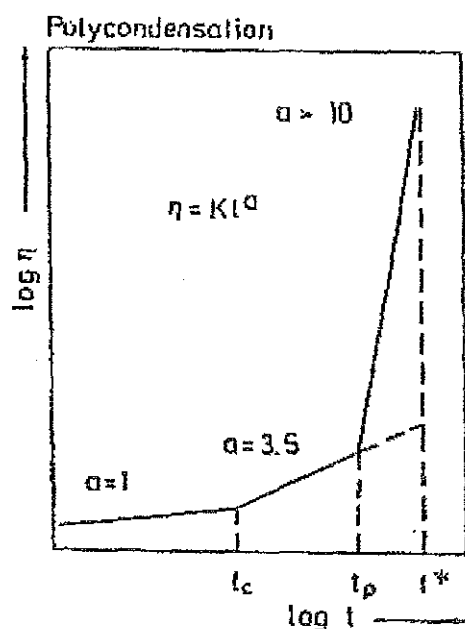


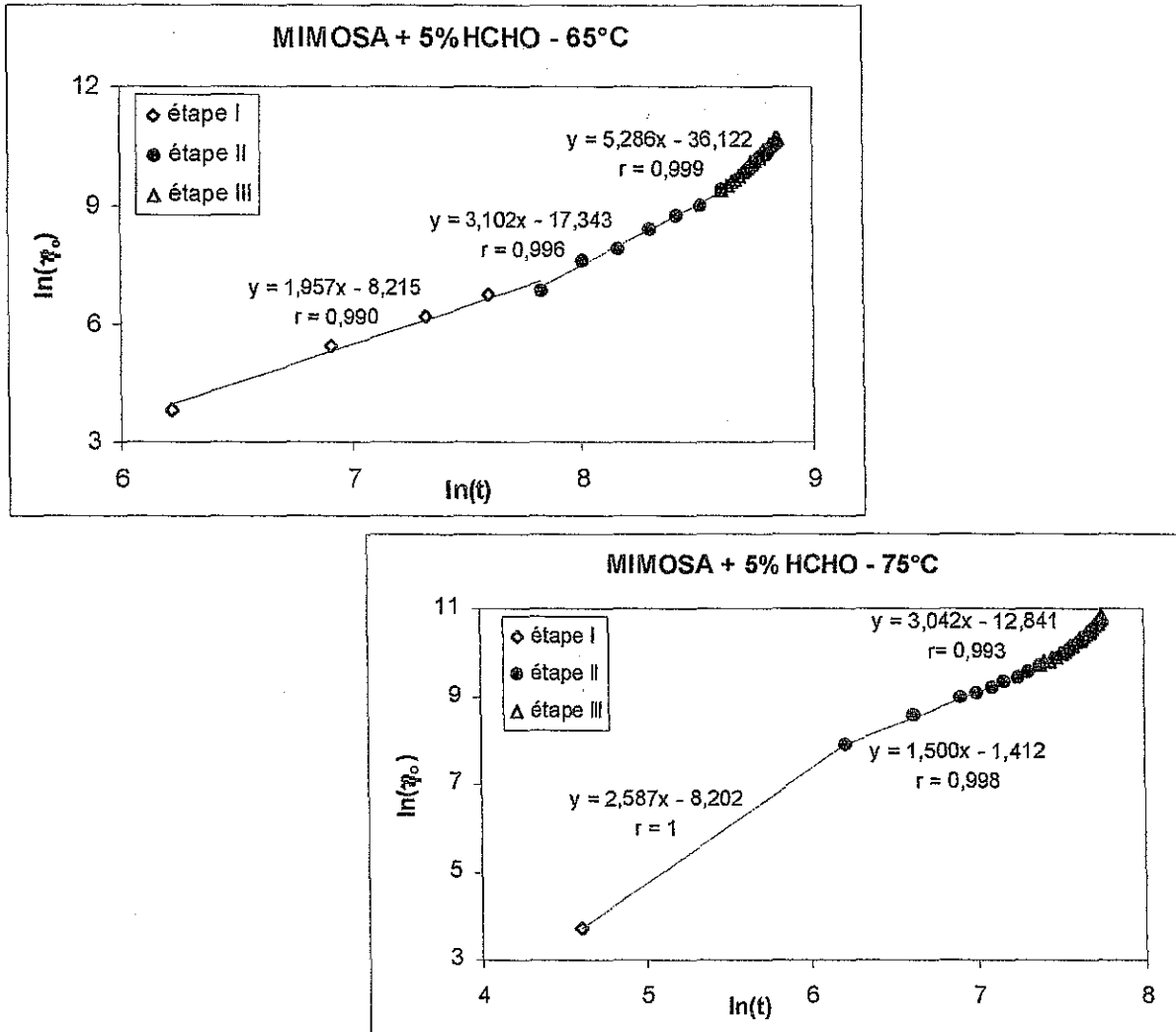
Figure 3.3 : Représentation graphique en coordonnées log-log des variations de la viscosité au cours des différentes étapes d'une réaction de polycondensation [19].

Comme nous pouvons le constater figure (3.3), lors des étapes initiales de la gélification, la pente, indicateur de la dépendance de la viscosité vis à vis du temps, augmente de ~ 1 ($t < t_c$) à $\sim 3,4$ ($t > t_c$). La variation croissante de la pente résulte d'une augmentation des interactions moléculaires dans le système, conséquence de l'augmentation de la masse moléculaire du polymère. Cette explication logique a été confirmée, dans le cadre d'un processus de polycondensation de polyuréthanes, la dépendance de la viscosité vis à vis du temps reflète la dépendance de la viscosité vis à vis de la masse moléculaire et le temps de réaction t_c correspond à l'instant où le polymère atteint la masse moléculaire critique M_c [21-22].

Si le processus de durcissement était idéalement homogène, l'équation de variation de la viscosité devrait être identique jusqu'à l'achèvement du réseau réticulé covalent. Lors d'études sur la polymérisation [21, 23] et sur la polycondensation linéaire [24-26] il a été démontré que le cas "idéal" où la viscosité suit la même équation jusqu'à des degrés de conversion élevés correspond au cas où à la fois les effets de gel et les problèmes ou limitations liés à la diffusion sont inexistants. La viscosité hypothétique qui résulterait de cette situation "idéale" est représentée en pointillés figure (3.3).

Lors de réels processus de durcissement, à partir d'un certain temps t_p critique, la viscosité augmente très fortement suivant des coefficients de pente élevés ($\alpha > 10$). Le rapport entre les temps t_c et t_p dépend de la structure des réactifs et de la composition du milieu réactionnel.

Dans notre cas, l'évolution de la viscosité à cisaillement nul η_0 du mélange tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, déterminée par extrapolation à fréquence nulle des données expérimentales à $\omega = 2, 4, 6, 8$ et 10 rad.s^{-1} , a été tracée en fonction du temps, pour chacune des températures étudiées.



Figures 3.4. (a) et (b) : Représentation graphique en coordonnées log-log de l'évolution de la viscosité du mélange tannin de mimosa + 5% HCHO au cours de la réaction de durcissement à 65°C (a) et à 75°C (b). Détermination du coefficient a, pente des portions linéaires.

L'exemple des figures (3.4.a) et (3.4.b) représente sur un graphe log-log l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour le tannin de mimosa à une température de respectivement 65°C et 75°C. On constate que de la même façon que pour les polyuréthanes, les variations de la viscosité à cisaillement nul du mélange tannin – formaldéhyde en fonction du temps peuvent être modélisées par plusieurs segments linéaires, correspondant aux différentes étapes successives du durcissement. Ces portions linéaires sont définies par une équation de type $y = ax + b$, le tableau (3.1), permet de comparer les coefficients a et b obtenus pour la résine tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, aux cinq températures étudiées : 65°C, 70°C, 75°C, 80°C et 85°C.

mimosa + 5% HCHO $\log(\eta_0)$ v/s $\log(t)$ $y = ax + b$					
température	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
étape I					
a	1.957	3.007	2.587	1.513	0.880
b	-8.215	-13.869	-8.202	-2.692	+1.513
étape II					
a	3.102	1.861	1.500	2.710	3.490
b	-17.343	-5.969	-1.412	-9.565	-12.147
étape III					
a	5.286	4.472	3.042	3.854	2.311
b	-36.122	-26.633	-12.841	-17.365	-4.843

Tableau 3.1 : tannin de mimosa + 5% HCHO, coefficients a et b caractéristiques de chacune des 3 portions linéaires de la représentation graphique $\ln(\eta_0)$ - $\ln(t)$.

Dans ce tableau, plusieurs points importants sont à noter :

- Augmenter la température de la réaction diminue le coefficient a, en particulier pour la troisième étape où la tendance est très nette : la pente a passe de 5.286 à 2.311 lorsque la température augmente de 65 à 85°C. Sur le plan physique, une diminution de la pente à hautes températures, signifie qu'à basse température, la viscosité du mélange et donc la masse moléculaire du polymère augmentent plus rapidement qu'à température élevée. Ce phénomène s'explique par les problèmes de diffusion très présents après le point de gel. Lorsque le système passe de l'état enchevêtré à l'état réticulé, les molécules n'ayant pas encore réagi s'immobilisent, prisonnières du réseau formé. Plus la température de la réaction est élevée, plus l'immobilisation des molécules n'ayant encore pas réagi est rapide, et donc plus les problèmes de diffusion sont importants, d'où une pente a plus faible.

- Abstraction faite de la valeur de a à 65°C, un effet similaire de la température sur la pente a de l'étape I peut être observé. D'une valeur de 3.007 à 70°C, le coefficient a est de 0.880 lorsque la température de réaction atteint 85°C. A températures de réaction plus hautes, les valeurs obtenues sont proches de 1, la valeur 1 étant caractéristique de polymères de faible masse moléculaire, principalement sous forme d'oligomères, avec encore très peu de chaînes linéaires formées. Lorsque la température de la réaction diminue, la pente a prend des valeurs supérieures à 1, ce qui laisse supposer qu'à basses températures, les polymères présents dans le mélange réactionnel lors de l'étape I sont non plus sous forme d'oligomères, mais majoritairement sous formes de chaînes linéaires, plus ou moins longues.

• Il est également très intéressant de noter que le schéma observé à 65°C (figure 3.4.a), avec une augmentation continue de la pente a (1.957 pour l'étape I, 3.102 pour l'étape II et 5.286 pour l'étape III), n'est pas respecté pour chacune des températures étudiées. A 70°C et 75°C (figure 3.4.b), au cours de l'étape II, on assiste à un ralentissement de l'augmentation de la viscosité à cisaillement nul. On reviendra plus en détail sur ce ralentissement dans le paragraphe 3.1.2.6. qui traite de la cinétique de la réaction tannin – paraformaldéhyde, mais on peut d'ores et déjà avancer quelques hypothèses pour essayer d'expliquer le phénomène observé :

(i) Au fur et à mesure de l'avancement de l'étape de formation de polymères linéaires, il devient de plus en plus difficile pour un monomère de trouver des terminaisons libres de réagir pour former une chaîne linéaire. On assiste temporairement à des problèmes de contrôle diffusionnel, d'où un ralentissement dans la progression de la viscosité et donc une pente a plus faible pour l'étape II que pour l'étape I. Le redémarrage de la réaction, qui se traduit par une pente a plus élevée dans l'étape III, correspond à un changement du type de réaction. Le monomère va réagir directement sur les chaînes de polymères, et non plus exclusivement aux extrémités, conduisant ainsi à la formation de polymères branchés, non réticulés.

(ii) Ce phénomène peut également être la conséquence de deux réactions en compétition : d'une part, la réaction de polycondensation du tannin et du paraformaldéhyde et d'autre part, la réaction de réarrangement des ponts de type méthylène-éther $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ en ponts de type méthylène $-\text{CH}_2-$. La première étape du réarrangement correspond au cassage et à la rupture des ponts de type méthylène-éther, réaction antagoniste à la réaction de polycondensation, d'où un ralentissement de la réaction globale et un coefficient a plus faible dans l'étape II que dans l'étape I. La seconde étape du réarrangement correspond à la consommation du formaldéhyde libéré lors du cassage des ponts méthylène-éther, réaction qui va dans le même sens cette fois, que la réaction de polycondensation. D'où un redémarrage de la réaction globale, qui se traduit par une augmentation plus marquée de la viscosité à cisaillement nul, et donc une pente a plus élevée à nouveau dans l'étape III.

3.1.1.2. Evolution de l'énergie d'activation

La viscosité à cisaillement nul du système étudié, tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, dépend de la température à laquelle la réaction a lieu. La figure ci-dessous (figure 3.5) représente les variations de la viscosité en fonction du temps, pour cinq températures différentes : 65°C, 70°C, 75°C, 80°C et 85°C et montre une très nette influence de la température sur les courbes $\eta_0=f(\text{temps})$.

La réaction de polycondensation du tannin de mimosa avec le paraformaldéhyde est d'autant plus rapide que la température est élevée. Le temps nécessaire pour atteindre une valeur fixe de la viscosité est donc plus important pour les réactions à faibles températures, que pour celles à hautes températures.

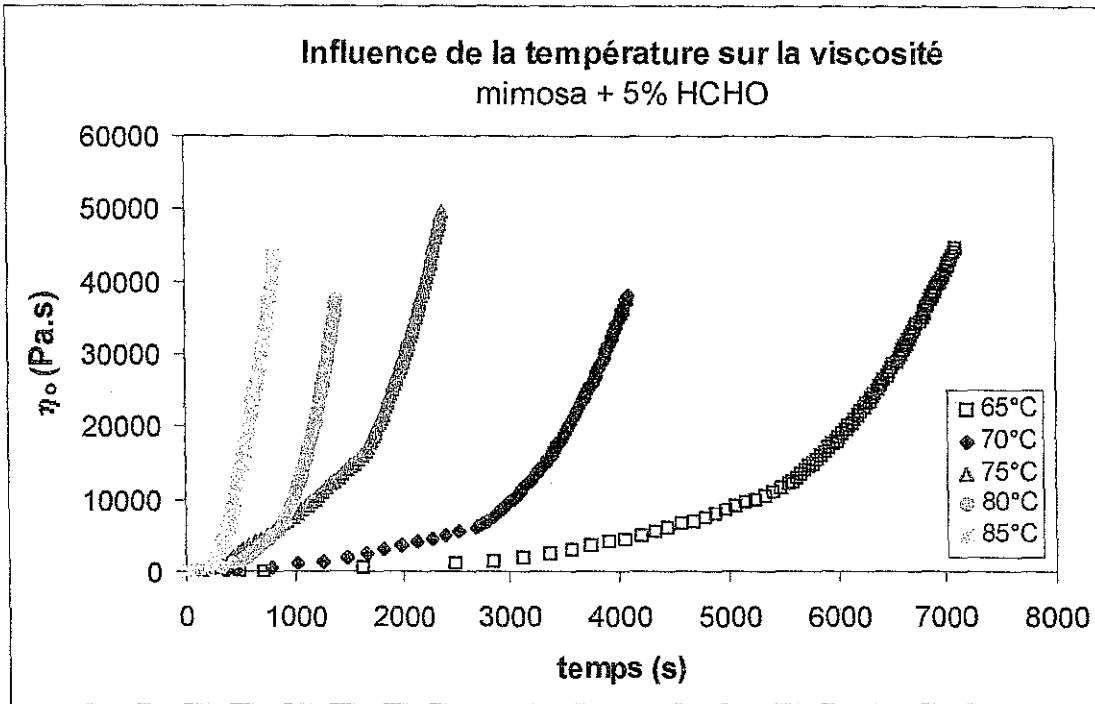


Figure 3.5 : influence de la température sur la viscosité dans le cas du système tannin de mimosa + 5% paraformaldéhyde.

Lorsque le processus de durcissement n'est pas sous contrôle diffusionnel, la vitesse de réaction peut être représentée par une équation d'Arrhenius [27-28] :

$$\frac{dp}{dt} = kg(p) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)g(p) \quad (3.3)$$

avec p degré de conversion, k constant cinétique, $g(p)$ fonction représentant la dépendance du degré de conversion vis-à-vis de la température, k_0 facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, E énergie d'activation, R constante des gaz parfaits, T température.

Si l'on intègre l'équation (3.3) en considérant les conditions initiales $p = 0$ à temps $t = 0$, on obtient l'équation suivante :

$$\ln t = \frac{E}{RT} + \left[\ln \int_0^p \frac{dp}{g(p)} \right] - \ln k_0 \quad (3.4)$$

A un degré de conversion p défini, le terme entre crochet est constant et l'équation (3.4) peut s'exprimer ainsi :

$$\ln t = A + \frac{E}{RT} \quad (3.5)$$

avec A constante d'Arrhenius

A un degré de conversion p défini correspond une masse moléculaire définie, et donc par conséquent une viscosité à cisaillement nul définie (équation 3.2). L'équation (3.4) peut donc être simplifiée en équation (3.5) le terme entre crochets étant constant pour une viscosité à cisaillement nul définie, de la même façon que pour un degré de conversion p défini.

A partir des équations linéaires établies dans le paragraphe précédent, qui relient le logarithme de la viscosité à cisaillement nul au logarithme du temps, il est possible de calculer avec précision pour chacune des températures, le temps nécessaire à la réaction pour atteindre une certaine valeur fixe de la viscosité (donc une valeur définie du degré de conversion).

Pour atteindre une viscosité de 20000 Pa.s, par exemple, la réaction met 6103s, 3544s, 1775s, 1190s et 591s, pour des températures de réaction de respectivement 65°C, 70°C, 75°C, 80°C et 85°C. Les temps de réaction ainsi obtenus nous permettent de calculer l'énergie d'activation instantanée de la réaction de polycondensation. Sur un graphique, les logarithmes des temps de réaction sont reportés en fonction de l'inverse de la température, la pente résultant de cette droite permet de calculer l'énergie d'activation (figure 3.6). Ainsi, dans l'exemple ci-dessous, l'énergie d'activation est 115.8 kJ.mol⁻¹.

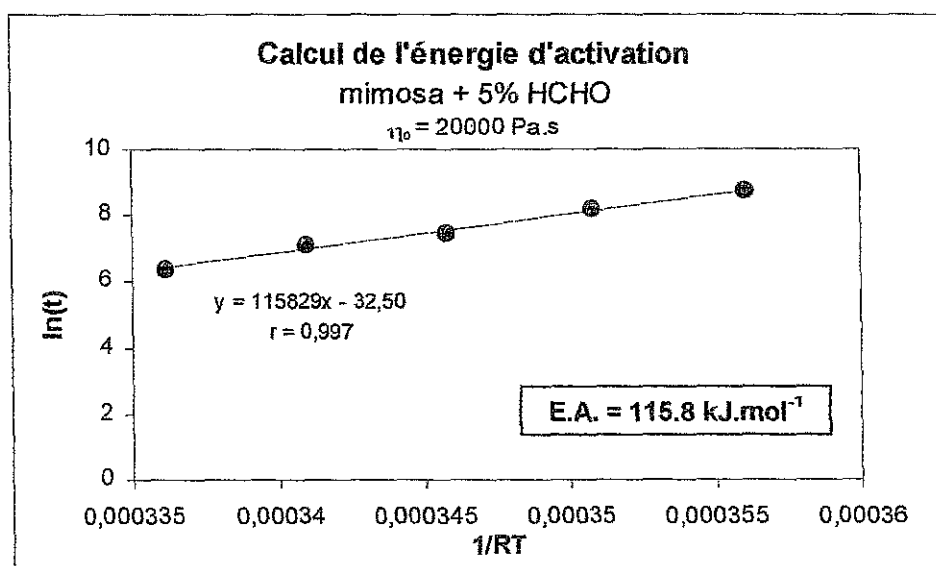


Figure 3.6 : Calcul de l'énergie d'activation du système tannin de mimosa + 5% HCHO pour une viscosité à cisaillement nul de 20000 Pa.s.

Ces opérations peuvent être répétées pour des valeurs successives de la viscosité à cisaillement nul, sur une échelle allant de 50 Pa.s à 40000 Pa.s et couvrir ainsi l'ensemble de la réaction de polycondensation, depuis la formation des chaînes linéaires jusqu'à la formation du réseau réticulé. Sur la figure (3.7) il est possible de suivre l'évolution de l'énergie d'activation au fur et à mesure de l'augmentation de la viscosité donc, de l'avancement de la réaction de polymérisation du tannin de mimosa avec le paraformaldéhyde.

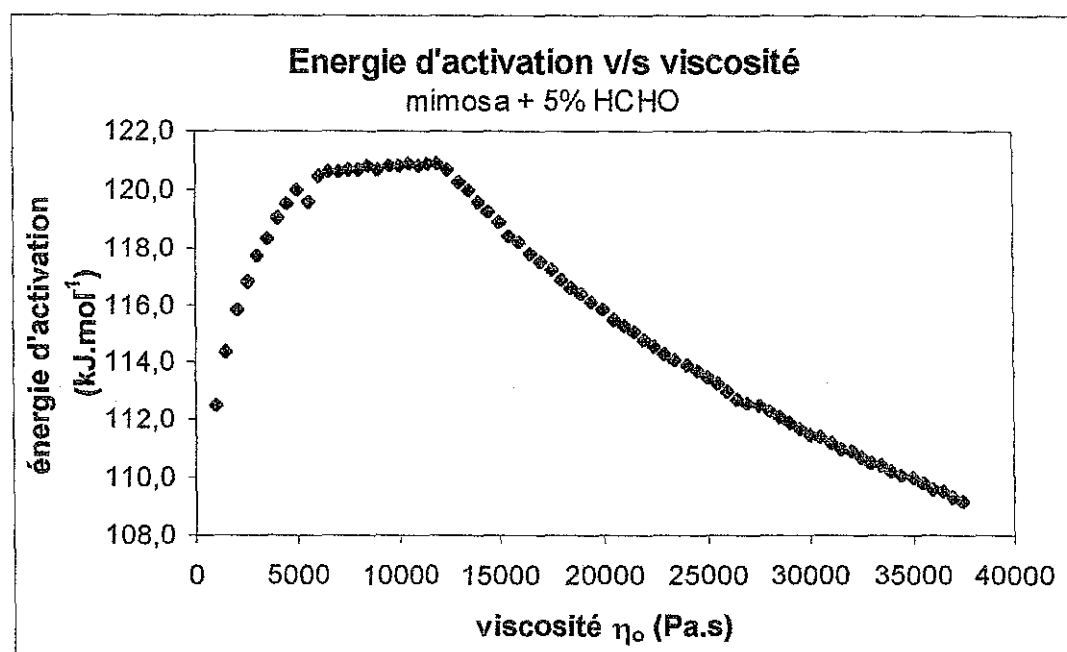


Figure 3.7 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la viscosité à cisaillement nul, cas du tannin de mimosa + 5% HCHO.

Sur ce graphique (figure 3.7), trois phases se distinguent :

(i) Lors de la première phase, en début de réaction, pour de faibles viscosités, l'énergie d'activation augmente. Pour une augmentation de 0 à environ 6000 Pa.s de la viscosité, l'énergie d'activation passe de 112 à 121 kJ.mol⁻¹, soit une augmentation de 8%. Comme nous l'avons souligné précédemment, l'augmentation de la viscosité est la conséquence d'une augmentation de la masse moléculaire. Au fur et à mesure que le polymère s'accroît, les problèmes de diffusion se font de plus en plus présents. Le nombre de collisions entre les monomères et les extrémités réactives des chaînes de polymère décroît, la formation de polymères linéaires devient de plus en plus difficile, d'où une énergie d'activation de plus en plus haute.

(ii) On observe ensuite un plateau à 121 kJ.mol⁻¹, pour une viscosité allant de 6000 Pa.s à environ 13000 Pa.s. Sur le plan moléculaire, ce plateau peut s'expliquer par un changement du type de réaction. On ne va plus former uniquement des polymères linéaires, mais des polymères branchés. Le nombre de sites réactifs avec lesquels les monomères sont susceptibles de réagir, est plus important que dans la phase 1, puisque pour former des polymères branchés, les monomères vont réagir à la fois avec les sites réactifs situés aux extrémités des chaînes linéaires et avec ceux situés sur les chaînes linéaires de polymère. La réaction n'est donc plus contrôlée par les problèmes de diffusion et ne présente donc plus une énergie d'activation croissante.

(iii) Sachant que petit à petit, les polymères branchés vont former un gel, puis un réseau réticulé covalent, on s'attend donc qu'au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la mobilité des molécules soit de plus en plus réduite et que la réaction nécessite une énergie d'activation de plus en plus grande. Or, à partir de 13000 Pa.s, l'énergie d'activation du système diminue.

L'explication vient du fait que par la méthode utilisée ici, les calculs de l'énergie d'activation sont basés uniquement sur la viscosité, donc sur la partie en solution du système. La figure (3.7) est une représentation de l'évolution de l'énergie d'activation de la fraction liquide du système tannin – paraformaldéhyde et non pas de l'ensemble du système liquide + solide. A 13000 Pa.s, on commence à former un gel, la partie en solution du système diminue, donc logiquement l'énergie d'activation correspondante diminue également. Le point de rupture du plateau, à 13000 Pa.s correspond à l'apparition de la toute première fraction de gel dans le milieu.

3.1.1.3. Détermination du point de gel

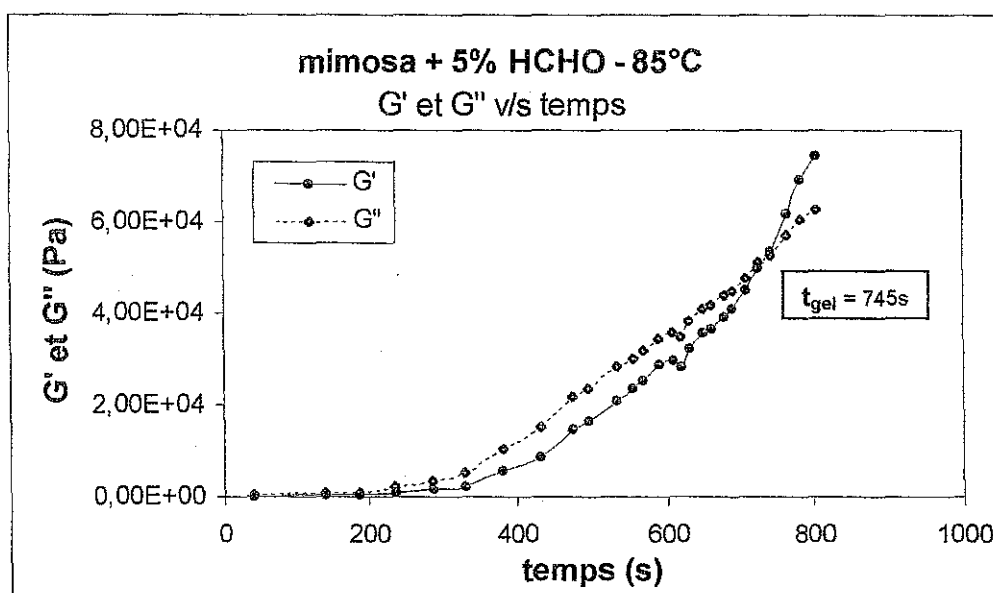
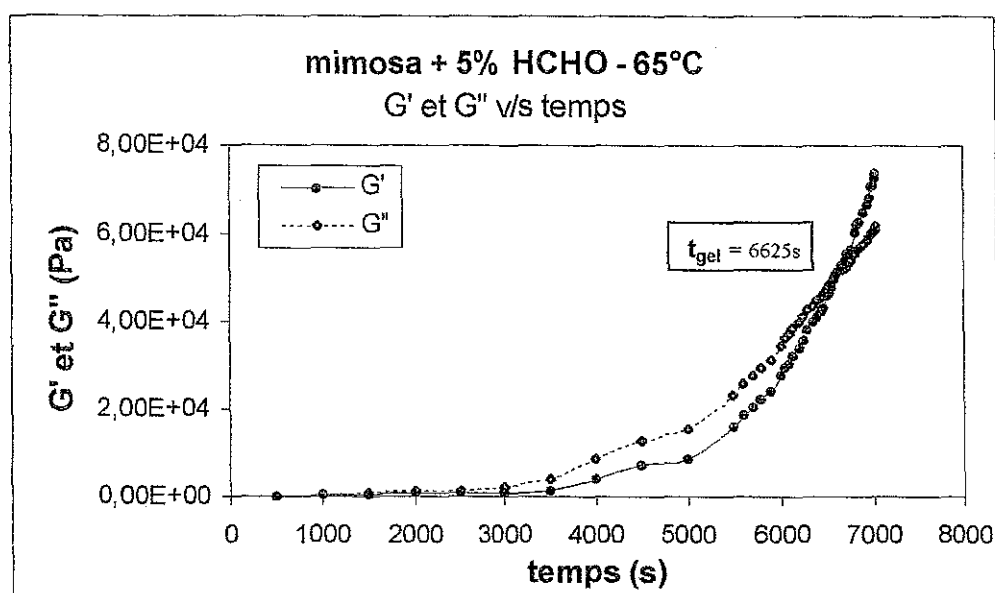
Le temps de gel ou point de gel (indiqué par la suite comme t_{gel} sur les graphiques) est l'une des plus importantes caractéristiques cinétiques du durcissement d'un polymère.

D'un point de vue physique, le point de gel correspond à l'instant t où le système réactif perd ses propriétés d'écoulement. Bien évidemment, plus la vitesse de cisaillement (essai statique) ou la fréquence (essai dynamique) est élevée, plus le système réactif perd ses propriétés d'écoulement rapidement. Le point de gel dépend de l'amplitude de la déformation imposée au matériau lors des mesures. Il est donc important de noter que l'erreur commise sur la mesure du temps de gel est fonction des conditions des expériences rhéologiques effectuées [19].

Pour une détermination précise et rigoureuse du point de gel par rhéologie, il est nécessaire de répéter la même expérience pour plusieurs fréquences (essais dynamiques) ou plusieurs vitesses de cisaillement (essais statiques), et d'extrapoler ensuite les valeurs de la quantité mesurée (viscosité ou modules G' et G'') à fréquence (ou vitesse de cisaillement) nulle, comme il a été expliqué précédemment dans la partie expérimentale.

Dans notre étude, trois méthodes différentes ont été utilisées pour calculer le temps de gel à partir des données expérimentales :

- La première méthode situe le point de gel à l'égalité des deux composantes dynamiques, G' et G'' , modules élastique et visqueux. Afin de s'affranchir de la dépendance de G' et G'' vis-à-vis de la fréquence, dans cette méthode ce sont les valeurs extrapolées à fréquence nulle G'_0 et G''_0 des composantes viscoélastiques qui sont utilisées. Sur les figures (3.8.a) et (3.8.b), un exemple est donné pour le tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, à des températures de respectivement 65°C et 85°C. C'est l'abscisse du point de croisement des courbes $G'=f(t)$ et $G''=f(t)$ qui définit le temps de gel, qui est ici de 6625 secondes à 65°C et de 745 secondes à 85°C.



Figures 3.8.(a) et (b) : Calcul des temps de gel suivant la 1^{ère} méthode : $G_o' = G_o''$ du tannin de mimosa + 5% HCHO, à 65°C (a) et 85°C (b).

Le tableau présenté ci-dessous (tableau 3.2) donne les temps de gel calculés suivant cette première méthode pour les cinq températures étudiées :

calcul des temps de gel : $G_o' = G_o''$ mimosa + 5% HCHO				
65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
6625 s	3730 s	2275 s	1285 s	745 s

Tableau 3.2 : Temps de gel du tannin de mimosa + 5% HCHO, calculés pour les cinq températures étudiées suivant la 1^{ère} méthode : $G_o' = G_o''$.

• Le point de gel, d'après la théorie de gélation de Flory [12] est caractérisé par l'image d'une macromolécule dans un système réactif dont la masse moléculaire est infinie, $M_w \rightarrow \infty$, condition qui correspond à une viscosité du mélange infinie également. La seconde méthode, illustrée figure (3.9) pour une résine tannin de mimosa + 5% de formaldéhyde à 70°C, consiste à extrapoler à l'infini les valeurs de la viscosité à cisaillement nul ($\eta_0 \rightarrow \infty$ ou comme sur le graphe, pour des questions pratiques, $1/\eta_0 \rightarrow 0$). Bien entendu, les valeurs de la viscosité à cisaillement nul utilisées dans cette méthode sont celles obtenues par extrapolation à fréquence nulle des grandeurs mesurées aux fréquences 2, 4, 6, 8 et 10 rad/s.

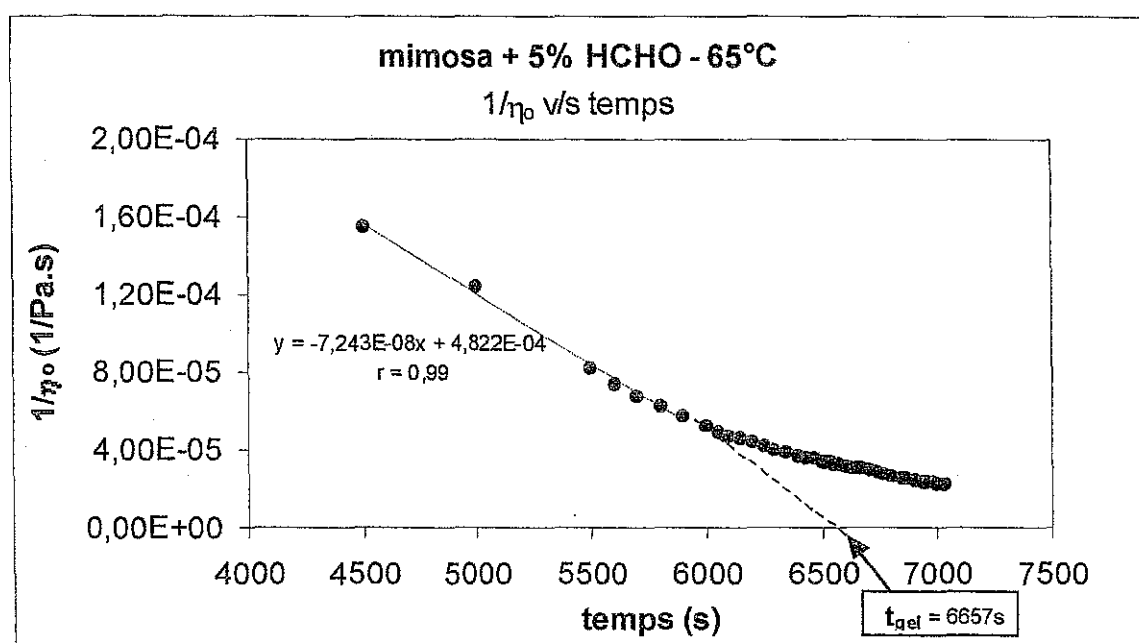


Figure 3.9 : Calcul du point de gel, 2^{ème} méthode : $1/\eta_0 \rightarrow 0$, tannin de mimosa + 5% HCHO, à 65°C.

Comme nous le montre cet exemple (figure 3.9), graphiquement, le point de gel est défini par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses. Dans le cas d'une résine tannin de mimosa + 5% paraformaldéhyde à 65°C, le temps de gel ainsi calculé, est de 6657 secondes. Les temps de gel pour les quatre autres températures étudiées ont également été calculés par la deuxième méthode et sont reportés dans le tableau ci-dessous (3.3):

calcul des temps de gel : $1/\eta_0 \rightarrow 0$
mimosa + 5% HCHO

65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
6657 s	3680 s	2250 s	1275 s	760 s

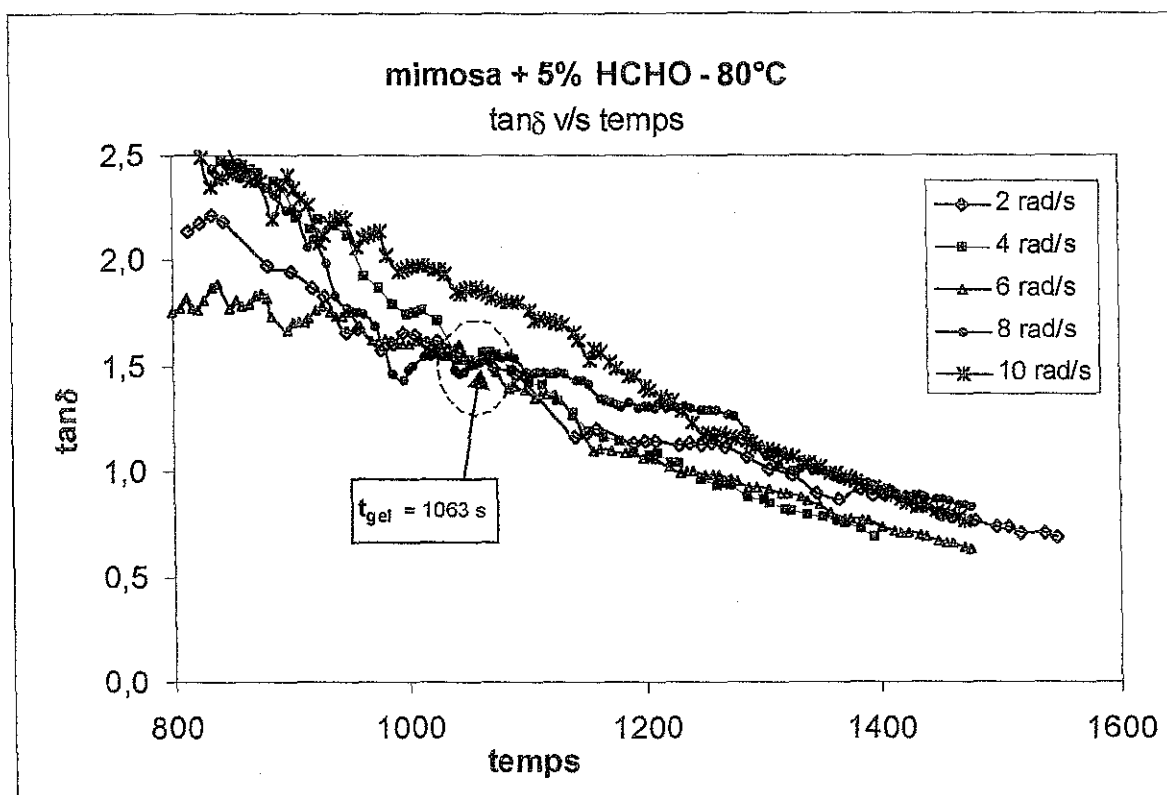
Tableau 3.3 : Temps de gel du tannin de mimosa + 5% HCHO, calculés pour les cinq températures étudiées suivant la 2^{ème} méthode : $1/\eta_0 \rightarrow 0$.

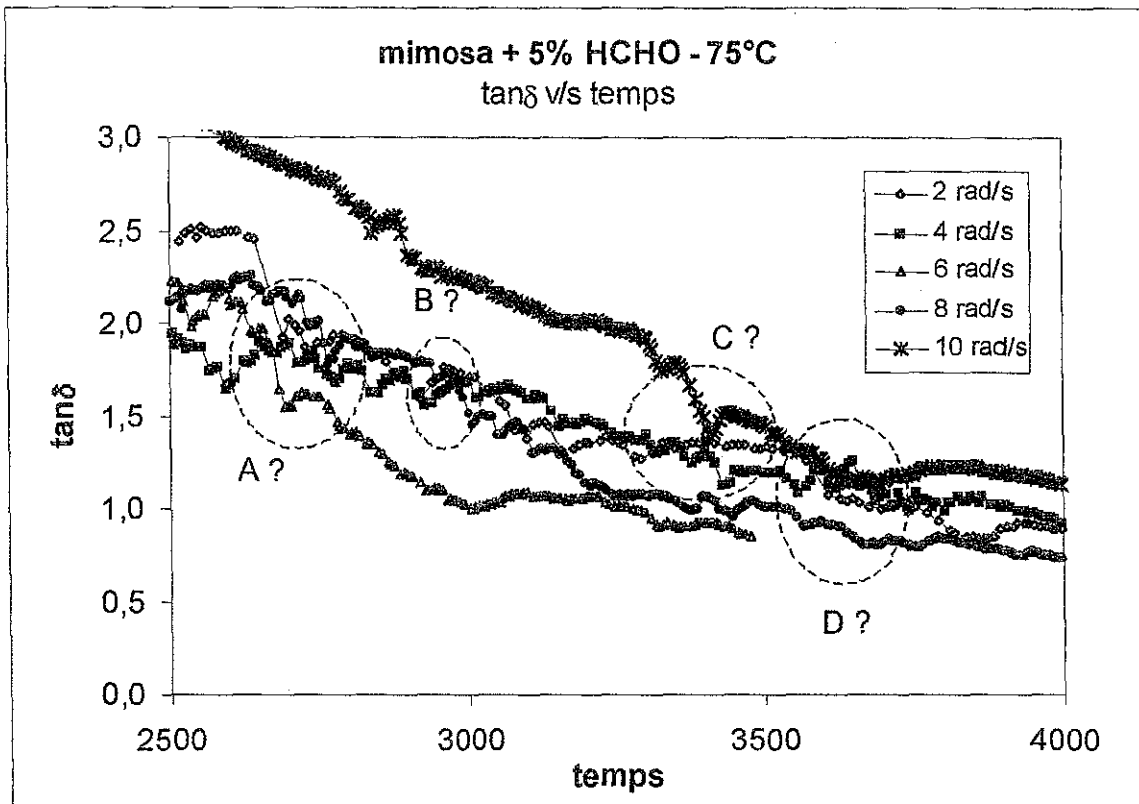
• La troisième méthode part du principe que le point de gel ne dépend que de la température et qu'il est donc indépendant de la fréquence à laquelle les mesures sont effectuées [29]. Graphiquement, si pour les cinq fréquences utilisées lors des mesures, on trace les variations de $\tan\delta$ en fonction du temps (rappel : $\tan\delta = G''/G'$), le point de gel est défini comme le point d'intersection de ces cinq courbes. Le point où la valeur de $\tan\delta$ est constante, quelle que soit la fréquence des mesures.

Si d'un point de vue théorique cette méthode est acceptée, sur le plan pratique, dans le cas des tannins, elle est difficilement applicable comme nous le montrent les figures 3.10 (a) et (b) :

(i) Dans le meilleur des cas, pour le mélange tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde à 80°C (figure 3.10.a) sur les cinq courbes représentant les cinq fréquences utilisées lors des mesures, quatre courbes se coupent en un point unique et bien défini. En faisant abstraction des résultats à la fréquence la plus élevée : 10 rad/s, il est donc possible de définir le temps de gel à 80°C, comme étant de 1063 secondes.

(ii) Par contre, à 75°C (figure 3.10.b), on constate que la situation est nettement plus complexe. Les points d'intersection sont multiples et au plus, ce sont seulement trois des cinq courbes de fréquences qui se coupent. A priori, le point de gel peut se trouver en A, en B, en C ou même en D. Il n'y a aucune information qui permette d'opter préférentiellement pour l'un ou l'autre de ces points. Face à cette situation, on comprend alors qu'il est très difficile dans le cas des tannins, de définir avec précision le point de gel par cette méthode. Par la suite, pour les autres espèces de tannin, nous avons donc choisi de ne pas utiliser la méthode $\tan\delta \neq f(\omega)$ pour calculer les points de gel et de se concentrer uniquement sur les deux autres méthodes décrites précédemment : $G_o' = G_o''$ et $\eta_o \rightarrow \infty$.





Figures 3.10. (a) et (b) : Calcul du point de gel, 3^{ème} méthode : $\tan \delta \neq f(\omega)$, tannin de mimosa + 5% HCHO, à 80°C (a) et à 75°C (b).

Les valeurs du temps de gel obtenues par la méthode de l'égalité des composantes dynamiques $G_o' = G_o''$ (1^{ère} méthode) sont comparables à celles obtenues par la méthode d'extrapolation de la viscosité à l'infini $\eta_o \rightarrow \infty$ (2^{ème} méthode). Les écarts entre les valeurs obtenues par les deux méthodes sont de l'ordre de quelques pourcents seulement (tableau 3.4) : l'écart minimum observé étant de 0,5% à 65°C et le maximum de 2% à 85°C.

Comparaison des deux méthodes de calcul du temps de gel
mimosa + 5% HCHO

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
1 ^{ère} méthode	6625 s	3730 s	2275 s	1285 s	745 s
2 ^{ème} méthode	6657 s	3680 s	2250 s	1275 s	760 s
écart	0,5%	1,4%	1,2%	0,8%	2%

Tableau 3.4 : Ecart entre les deux méthodes de calcul du temps de gel dans le cas du tannin de mimosa + 5% HCHO.

Par la suite, pour les calculs des propriétés physico-chimiques du gel et les calculs du degré d'avancement, c'est le temps de gel calculé par la méthode de l'égalité des modules élastiques et visqueux $G_o' = G_o''$ qui a été choisi.

Il est également intéressant de noter la très nette influence de la température sur les temps de gel (tableau 3.4). Très logiquement, le temps de gel est inversement proportionnel à la température : à de faibles températures correspondent de longs temps de gel, et à des températures plus élevées correspondent des temps de gel plus courts. Si sur un graphe on porte le logarithme des temps de gel en ordonnées et l'inverse de la température en abscisse (figure 3.11), alors on constate que la relation qui lie t_{gel} et $1/T$ est une équation linéaire. La pente de cette droite nous permet de définir l'énergie d'activation au point de gel du système tannin de mimosa + 5% paraformaldéhyde.

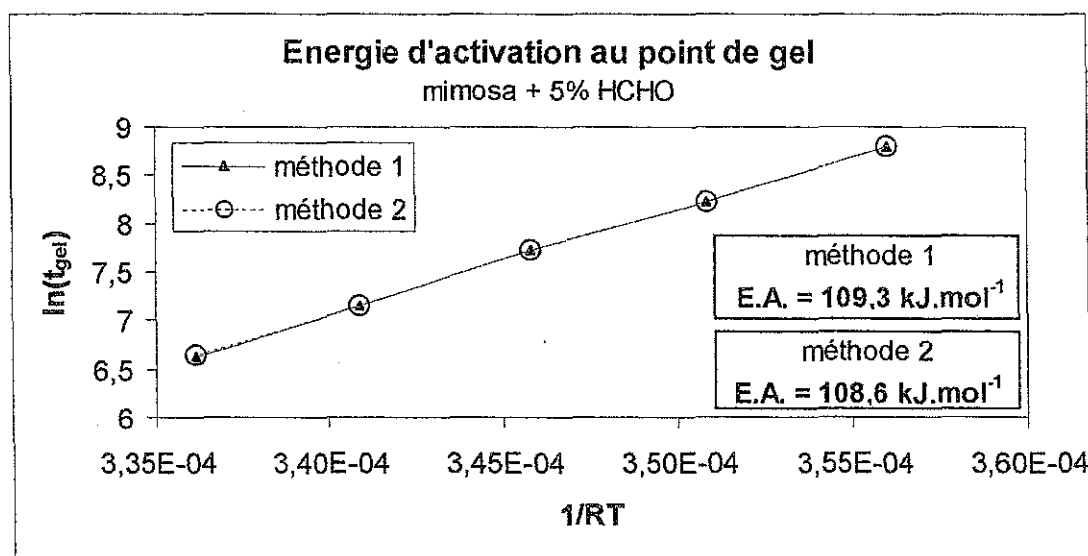


Figure 3.11 : Calcul de l'énergie d'activation du système mimosa + 5% HCHO à partir des temps de gel à 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, et 85°C.

L'écart entre les valeurs de l'énergie d'activation déterminées à partir des temps de gel calculés par la première et la seconde méthode est très faible. L'énergie d'activation est de respectivement 109,3 et 108,6 kJ.mol⁻¹ dans le premier et le deuxième cas. Dans une étude précédente de Rossow et Pizzi [30], les énergies d'activation des systèmes résorcinol - formaldéhyde et tannin de mimosa - formaldéhyde, de rapport molaire 1:3 et 1:3.6, ont été calculées. A une température de 25°C, la première phase de la réaction de polycondensation entre le résorcinol et le formaldéhyde, nécessite une énergie d'activation de 86,5 kJ mol⁻¹ et la formation de polymères de plus haut poids moléculaire 97 kJ mol⁻¹. Bien que, pour la réaction du tannin de mimosa avec le formaldéhyde, seule l'énergie d'activation de la première étape ait été calculée : 89.9 kJ mol⁻¹, au vu de ces trois valeurs, on peut raisonnablement estimer l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la seconde étape de la réaction entre 95 et 105 kJ mol⁻¹.

L'énergie d'activation déterminée dans notre étude par rhéologie est légèrement supérieure à celle obtenue par titration. Cet écart peut s'expliquer par la différence de température. En effet, dans l'étude de référence, la température de réaction est de 25°C, alors que dans notre cas, nous travaillons sur une échelle de température de 65°C à 85°C. A températures plus élevées, les problèmes de diffusion, liés à la croissance du polymère, sont plus importants et donc l'énergie d'activation de la réaction de polycondensation du tannin avec le formaldéhyde est plus grande.

3.1.1.4. Propriétés viscoélastiques du gel

Lors du durcissement d'un adhésif, le mélange réactionnel passe par différents états : d'un état visqueux, à un état élastique et voire même à un état vitrifié. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la transition de l'état liquide à l'état solide s'effectue au point de gel. Au point de gel, le polymère ne se comporte déjà plus comme un liquide et il n'a pas non plus, encore les propriétés d'un solide, c'est un matériau viscoélastique appelé gel critique [31].

Les propriétés de relaxation d'un gel critique ont été étudiées par Chambon et Winters [32-34] et sont définies par l'équation (3.6) :

$$G(t) = St^{-n} \quad (3.6)$$

S étant la rigidité du gel et n le coefficient de relaxation critique.

Le comportement viscoélastique du gel critique défini par l'équation (3.6) est fonction de deux paramètres : le coefficient de relaxation n et la rigidité S. En fonction des valeurs que prennent ces deux paramètres, le gel critique est plus fragile ou plus rigide. Le coefficient de relaxation dépend des caractéristiques moléculaires et structurales qui peuvent affecter le développement du polymère, telles que, par exemple, le poids moléculaire du précurseur, le rapport stœchiométrique entre les réactifs, la quantité et le poids moléculaire du solvant...

Winter, Izuka et De Rosa se sont penchés sur les interactions entre la rigidité S du gel critique et le coefficient de relaxation n [35-36]. Ils ont pu mettre en évidence que le gel critique est fragile lorsque la valeur de la rigidité est basse et le coefficient de relaxation élevé ($n \rightarrow 1$), et vice et versa, lorsque la rigidité est élevée et le coefficient de relaxation faible ($n \rightarrow 0$), le gel critique est rigide. L'expression mathématique qui découle de ces observations expérimentales et qui relie la rigidité d'un gel critique S et le coefficient de relaxation n est présentée par l'équation (3.7).

$$S = G_0 \lambda_0^n \quad (3.7)$$

G_0 étant le module de plateau du polymère, module du réseau réticulé covalent final et λ_0 le temps de relaxation maximal de la molécule précurseur, également défini comme le temps de relaxation au point de gel (intersection $G'_0 = G''_0$) [27,28].

Le temps de relaxation λ_0 est une indication sur la distance qui sépare deux nœuds consécutifs sur une chaîne de polymère. De faibles valeurs du temps de relaxation correspondent à une forte proportion d'oligomères à chaînes linéaires courtes et inversement, de plus fortes valeurs de λ_0 indiquent une proportion plus importante de chaînes longues.

Expérimentalement, on calcule le temps de relaxation λ_0 au point de gel à partir de la viscosité à cisaillement nul η_0 égale au produit $G_0\lambda_0$ [27,28]. Le rhéomètre étant limité par une valeur maximale du couple de torsion (cf. chapitre précédent pour les explications détaillées sur le principe et le fonctionnement du rhéomètre), la valeur maximale mesurée pour le module élastique G'_∞ correspond à la valeur limite du couple de torsion, valeur imposée par l'appareil. G'_∞ n'est donc pas nécessairement la valeur du module de plateau.

Dans la plupart des cas, le module de plateau, module du réseau totalement réticulé, est très probablement supérieur à G'_∞ mais dans les conditions expérimentales utilisées pour cette étude, les caractéristiques techniques du rhéomètre ne nous permettent pas de mesurer ce module de plateau. C'est pourquoi dans notre cas, pour le calcul du temps de relaxation λ_0 la méthode à partir des données expérimentales de la viscosité à cisaillement nul η_0 est préférée à la méthode décrite par l'équation (3.7).

La rigidité du gel critique S et le coefficient de relaxation n , sont déterminés graphiquement, comme nous le montre la figure (3.12), dans le cas du mélange collant tannin de mimosa + 5% paraformaldéhyde à 85°C.

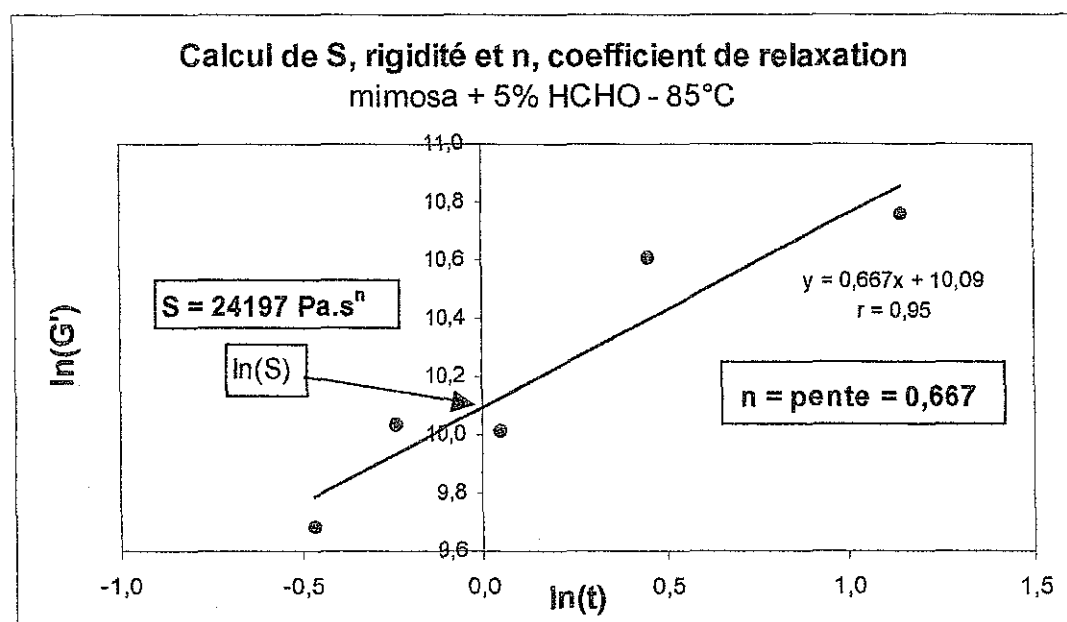


Figure 3.12 : Détermination graphique de la rigidité S du gel critique et du coefficient de relaxation n , cas du tannin de mimosa + 5% HCHO, à 85°C.

En abscisse, sont portés les cinq temps correspondant aux cinq fréquences : 2, 4, 6, 8 et 10 rad/s utilisées pour nos mesures et en ordonnée, les valeurs du module élastique G' à ces cinq fréquences. On constate qu'il est possible de modéliser l'évolution de $\ln(G')$ en fonction de $\ln(t)$ par une équation linéaire avec un très bon coefficient de corrélation de 95%. Pour chacune des températures étudiées, les équations linéaires qui relient les logarithmes du module élastique du temps sont ainsi calculées. La rigidité du gel critique est ensuite déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de chacune des droites et le coefficient de relaxation à partir de la pente. Le tableau (3.5) permet de comparer la rigidité du gel S , le coefficient de relaxation du gel n et le temps de relaxation au point de gel λ_0 pour le tannin de mimosa + 5% paraformaldéhyde, à cinq températures différentes : 65°C, 70°C, 75°C, 80°C et 85°C.

Propriétés viscoélastiques du gel mimosa + 5% HCHO					
	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
S	26397	25235	26239	21616	24197
n	0,565	0,364	0,724	0,402	0,667
λ_0	0,624	0,656	0,677	0,662	0,633

Tableau 3.5 : Propriétés viscoélastiques des gels de tannin de mimosa + 5% HCHO, pour 5 températures différentes : S rigidité du gel (en Pa.sⁿ), n coefficient de relaxation et λ_0 temps de relaxation au point de gel (en s).

On pourrait s'attendre à des variations plus importantes de S , la rigidité du gel et de λ_0 , le temps de relaxation au point de gel, avec la température. A température de réaction plus élevée, les molécules sont, à priori, immobilisées plus rapidement, on devrait donc former des chaînes de polymère plus courtes, et observer ainsi des valeurs plus faibles pour λ_0 à hautes températures. Expérimentalement, comme le montre le tableau (3.5), la tendance n'est pas aussi claire, le temps de relaxation au point de gel est quasiment constant, la moyenne étant de $\lambda_0 = 0,650 \pm 0,040$ s. Le problème se pose également pour la rigidité du gel, bien que l'écart entre S minimale et S maximale soit plus important que dans le cas du temps de relaxation λ_0 (de l'ordre de 19% pour S et 8,5% pour λ_0). Il semble difficile d'établir une relation entre les variations de la température et les variations de la rigidité. Pour essayer d'expliquer ces résultats, plusieurs questions se posent : (i) la technique est-elle suffisamment sensible pour détecter de très faibles variations de S et λ_0 ? (ii) les variations de température sont-elles trop faibles pour observer une variation de S et λ_0 ? A ce stade, il est difficile de répondre à ces questions, il semble plus opportun de discuter ce point sur un échantillon plus large de résultats, calculés pour d'autres quantités de paraformaldéhyde et également pour les autres espèces de tannin (paragraphes 3.1.2. et 3.1.3.).

3.1.1.5. Calcul du degré de conversion

Pour les calculs du degré de conversion, on distinguera trois étapes : (i) avant le point de gel, (ii) au point de gel et (iii) après le point de gel, chacune des étapes correspondant à une méthode de calcul propre.

a) Avant le point de gel

Avant le point de gel, le degré de conversion de la réaction de polycondensation tannin – formaldéhyde est calculé à partir de la viscosité. Lors de la première étape de la réaction de polycondensation, le mélange réactionnel se trouve en effet majoritairement sous forme liquide. La viscosité semble donc être la grandeur la plus adaptée pour suivre l'avancement de la réaction.

Comme nous l'avons vu précédemment déjà (cf. paragraphe 3.1.1.1. intitulé "Modélisation de la viscosité en fonction du temps"), la viscosité d'un polymère dépend de sa masse moléculaire et la relation qui relie ces deux propriétés dans le cas de polymères linéaires et homodisperses est donnée par l'équation (3.2) :

$$\eta = cMn^a \quad (3.2)$$

Mn étant la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère, c une constante et a une constante égale à 1 ou 3,4 (respectivement, avant et après la masse moléculaire critique).

Dans le cas de polymères polydisperses et branchés, d'autres coefficients sont introduits [37], mais globalement la forme initiale de l'équation (3.2) n'est pas modifiée. Il est ainsi possible de faire intervenir dans l'équation (3.2) l'influence de la concentration du polymère. Au cours du durcissement, la concentration du polymère dans le système réactionnel augmente. Pearson [38] a montré que la viscosité à cisaillement nul peut alors être représentée par l'équation suivante (équation 3.8) :

$$\eta_0 = c \cdot C^b (Mn \cdot C)^a \quad (3.8)$$

avec C la concentration du polymère et b constante ($b \approx 1,25$)

Au point de gel, expérimentalement, on obtient généralement une valeur finie de la viscosité à cisaillement nul. Si l'on considère la viscosité à cisaillement nul à un temps t quelconque η_0 et la viscosité à cisaillement nul au point de gel $(\eta_0)_g$, le rapport de ces deux viscosités, d'après l'équation (3.8) nous donne :

$$\frac{\eta_0}{(\eta_0)_g} = \left(\frac{c}{c_g} \right)^{a+b} \left(\frac{Mn}{Mn_g} \right)^a \quad (3.9)$$

l'indice g indiquant la viscosité à cisaillement nul, la concentration et la masse moléculaire moyenne en nombre au point de gel.

La concentration du polymère étant une grandeur directement proportionnelle au degré de conversion de la réaction de polycondensation, dans l'équation (3.9), il est possible de remplacer le rapport C/C_g par le rapport p/p_g , comme il est indiqué dans l'équation (3.10) :

$$\frac{\eta_o}{(\eta_o)_g} = \left(\frac{p}{p_g} \right)^{a+b} \left(\frac{Mn}{Mn_g} \right)^a \quad (3.10)$$

De plus, la théorie de Flory définit la masse moléculaire en nombre en fonction de la masse moléculaire de l'unité répétitive, du rapport molaire des deux réactifs et du degré de conversion de la réaction de polycondensation par l'équation (3.11) [39] :

$$Mn = Mo \frac{1+r}{1-r-2rp} \quad (3.11)$$

avec Mo la masse moléculaire de l'unité répétitive, r le rapport molaire et p le degré de conversion de la réaction de polycondensation.

A partir des équations (3.10) et (3.11), il est ensuite très simple d'établir une relation directe entre la viscosité à cisaillement nul et le degré de conversion (équation 3.12). C'est cette équation qui a été utilisée dans notre étude pour le calcul du degré de conversion avant le point de gel.

$$\frac{\eta_o}{(\eta_o)_g} = \left(\frac{p}{p_g} \right)^{a+b} \left(\frac{1+r-2rp_g}{1+r-2rp} \right)^a \quad (3.12)$$

avec a et b constantes, r le rapport molaire et p le degré de conversion de la réaction de polycondensation, l'indice g faisant référence aux valeurs au point de gel de chacune des grandeurs.

A partir de l'équation (3.12) il est possible de déterminer le degré de conversion à un temps t quelconque ($t \leq t_{gel}$). La seule inconnue dans l'équation est le degré de conversion p , tous les autres éléments nécessaires à la résolution numérique de cette équation sont disponibles, soit expérimentalement, soit par calcul : les valeurs de la viscosité à cisaillement nul sont mesurées expérimentalement, le rapport molaire est défini également puisque les concentrations des solutions de tannins sont fixées (cf. chapitre 5, intitulé "Matériel et méthodes"). Le degré de conversion au point de gel peut, donc, être calculé par la formule de Durand-Burneau [40,41] comme nous allons l'expliquer plus en détail dans le paragraphe qui suit.

b) Au point de gel

Pour une réaction de polycondensation, schématisée ici par $A + B \longrightarrow AB$, le degré de conversion au point de gel est défini par l'équation de Durand-Bruneau [40,41] qui fait intervenir la fonctionnalité de chacun des réactifs ainsi que le rapport molaire entre ces deux composés, équation (3.13) :

$$p_g = \frac{1}{\sqrt{r(f_A - 1)(f_B - 1)}} \quad (3.13)$$

r étant le rapport molaire N_A/N_B (pour B en excès, $N_B > N_A$),
 f_A et f_B les fonctionnalités des composés A et B.

Le tableau (3.6) regroupe les éléments nécessaires au calcul du degré de conversion au point de gel dans le cas de la réaction du tannin de mimosa avec 5% de paraformaldéhyde.

Degré de conversion au point de gel mimosa + 5% HCHO		
tannin de mimosa	DP _n	4,9
	fonctionnalité	5,9
paraformaldéhyde	fonctionnalité	2
r rapport molaire		0,949
p _g degré de conversion au point de gel		0,464

Tableau 3.6 : Calcul du degré de conversion au point de gel, cas du tannin de mimosa + 5% HCHO.

c) Après le point de gel

Une méthode de calcul pour le degré de conversion au-delà du point de gel a été proposée dans une récente étude sur le durcissement des résines phénol-formaldéhyde et urée-formaldéhyde [42].

Dans un premier temps, cette méthode part du principe que le module d'équilibre G_0' (déterminé, rappelons le, par extrapolation à fréquence nulle des valeurs du module élastique G') est proportionnel à la densité du réseau formé. Or la densité du réseau est fonction de l'avancement de la réaction. On peut donc en déduire qu'il existe une relation de proportionnalité entre les variations du degré de conversion et les variations du module d'équilibre (équation 3.14).

$$\frac{p - p_g}{1 - p_g} \propto \frac{G - G_g}{G_\infty - G_g} \quad (3.14)$$

l'indice g correspond aux valeurs du degré de conversion et du module d'équilibre au point de gel, et l'indice ∞ correspond au module d'équilibre infini ($p_\infty = 1$).

Dans un second temps, il est supposé que chaque point de jonction ou nœud du réseau est formé à partir de trois chaînes, d'où la présence de l'exposant $1/3$ dans l'équation finale proposée dans cette méthode [42], équation (3.15) :

$$p = p_g + (1 - p_g) \left(\frac{G - G_g}{G_\infty - G_g} \right)^{1/3} \quad (3.15)$$

Dans le cas des réactions de polycondensation des tannins avec le paraformaldéhyde, l'équation (3.15) soulève plusieurs problèmes qui demandent une réflexion et une discussion plus approfondies.

(i) Le premier point d'interrogation concerne le coefficient $1/3$. Dans l'étude de référence [42], le coefficient $1/3$ est justifié par l'hypothèse que les nœuds du réseau tridimensionnel sont formés par trois branches ou chaînes. Dans le cas des réactions de polycondensation des tannins avec le paraformaldéhyde, cette configuration n'est valable que si l'on considère que le tannin monomère est une unité flavanoïde avec effectivement trois sites réactifs disponibles (figure 3.13).

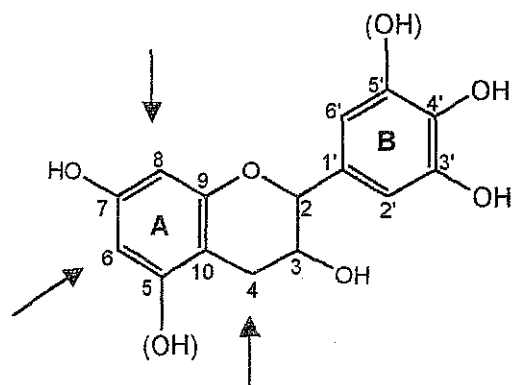


Figure 3.13 : Unité flavanoïde d'un tannin condensé

Le problème qui se pose lorsque le monomère est défini comme une unité flavanoïde, c'est que ce modèle ne prend pas en compte l'existence des liaisons interflavanoïdes de type $C4 \rightarrow C6$ et $C4 \rightarrow C8$. Si comme dans le tableau (3.5) pour le calcul du degré de conversion au point de gel, c'est le tannin oligomère ($DP_n 5,9$) qui est défini comme monomère, les liaisons interflavanoïdes sont effectivement prises en considération mais par contre, la configuration de nœud à trois branches n'est plus concevable. En effet, dans le cas d'un macromonomère, au niveau des unités flavanoïdes, sur les trois sites réactifs, deux sites sont engagés dans les liaisons interflavanoïdes et donc indisponibles pour une réaction avec le paraformaldéhyde, ce qui rend donc impossible la formation d'un nœud à trois branches.

(ii) Le deuxième point qui nécessite quelques précisions concerne G_{∞} le module "à l'infini". Qu'entend-t-on exactement par "infini" ? D'après l'équation (3.15), G_{∞} correspond à un degré de conversion de 1, donc à une réaction totale. Dans ce contexte, G_{∞} est donc défini comme le module du réseau covalent final, totalement réticulé.

Ce qui pose problème, c'est qu'expérimentalement, il ne nous est pas possible de mesurer le module du réseau final totalement réticulé. Le rhéomètre a été conçu pour des mesures dans une plage du couple de torsion bien définie de 0,1 à 200 g.cm (cf. chapitre 5, "Matériel et méthodes", pour plus de précisions sur le principe de fonctionnement du rhéomètre). Dans les applications numériques de l'équation (3.15) c'est en fait la valeur maximale que le rhéomètre permet de mesurer, c'est-à-dire la valeur qui correspond à la limite supérieure de l'échelle du couple de torsion qui est utilisée pour G_{∞} .

Si l'appareil nous permettait de mesurer réellement le module du réseau final totalement réticulé, les valeurs de G_{∞} seraient supérieures à celles mesurées actuellement. Dans l'équation (3.15), mathématiquement, si le module infini G_{∞} augmente, le degré de conversion p diminue. Les degrés de conversion obtenus à partir des données expérimentales avec dans les calculs G_{∞} module maximal et non module du réseau final totalement réticulé, sont donc surévalués.

(iii) Le troisième point qui porte à discussion et soulève quelques interrogations est l'utilisation du module d'équilibre G_0' dans l'équation (3.15). Quelles sont les raisons qui justifient ce choix de G_0' la valeur extrapolée à fréquence nulle du module élastique ? Les valeurs extrapolées à fréquence nulle G_0^* et G_0'' des modules complexe et visqueux peuvent-elles être utilisées dans l'équation (3.15) en remplacement de G_0' ? Quel est le module le plus à même de représenter l'évolution de la réaction de polymérisation après le point de gel ?

Par définition, au point de gel $G_0' = G_0''$, et au-delà de ce point, c'est le module élastique qui prédomine sur le module visqueux $G_0' > G_0''$. Sur le plan moléculaire, après le point de gel, la réaction qui prédomine c'est la formation d'un réseau réticulé tridimensionnel, le milieu réactionnel est donc caractérisé par une fraction solide de plus en plus importante au détriment d'une fraction liquide, de plus en plus faible. A priori, il est donc plus judicieux de considérer dans l'équation (3.15) G_0' , la valeur extrapolée du module élastique plutôt que G_0'' , la valeur extrapolée du module visqueux.

Les concentrations utilisées dans cette étude pour les solutions de tannins sont de l'ordre de 35 à 50% (pourcentage en masse). La quantité de solvant est donc très importante, et on peut s'interroger sur les effets du solvant sur la réaction de polycondensation. Au-delà du point de gel, certes c'est la fraction solide qui est majoritaire, mais est-il pour autant correct de négliger la fraction liquide encore présente dans le milieu ? Le module complexe G^* défini par $G^* = G' + iG''$, est une valeur composite qui prend en considération à la fois la partie solide et la partie liquide du milieu. Utiliser G_0^* la valeur extrapolée à fréquence nulle du module complexe dans l'équation (3.15) ne serait-il pas un meilleur compromis ?

Pour répondre à ces questions, dans notre cas de référence : le mélange tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, nous avons résolu l'équation (3.15) avec et sans le coefficient $1/3$, et en prenant pour G les valeurs extrapolées à fréquence nulle de tour à tour les modules élastique, visqueux et complexe. Les résultats sont présentés par les figures 3.14 (a), (b), (c), (d) et (e) pour cinq températures différentes : 65°C, 70°C, 75°C, 80°C et 85°C.

Sur ces figures, les degrés de conversion avant le point de gel, calculés à partir de la viscosité à cisaillement nul (équation 3.12) sont notés p et représentés par $\text{---} \times \text{---}$. Les degrés de conversion calculés à partir des modules extrapolés à fréquence nulle (équation 3.15) sont notés p' , p'' et p^* et représentés par $\text{---} \circ \text{---}$, $\text{---} \square \text{---}$ et $\text{---} \Delta \text{---}$ pour respectivement le module élastique G_o' , le module visqueux G_o'' et le module complexe G_o^* . Les symboles vides ($\circ$, $\square$, Δ) correspondent au calcul avec le coefficient $1/3$ et les symboles pleins ($\bullet$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$) aux calculs sans le coefficient $1/3$.

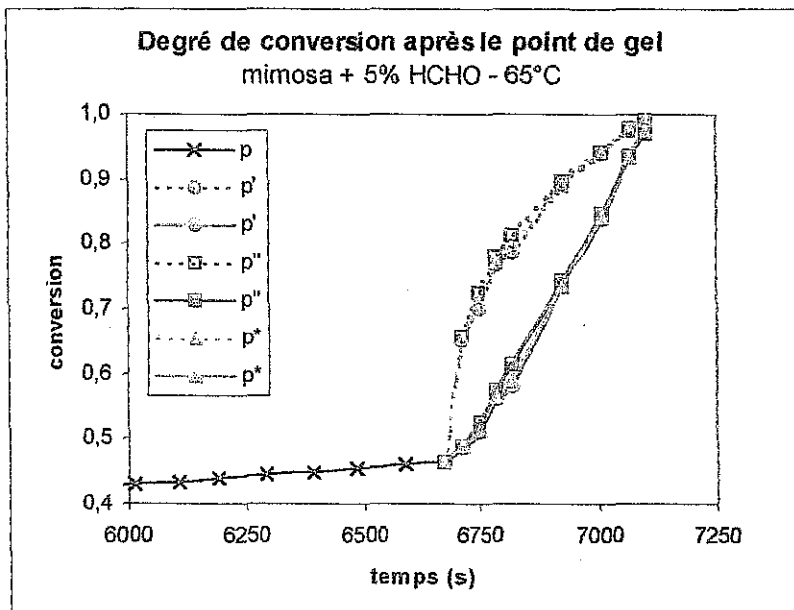
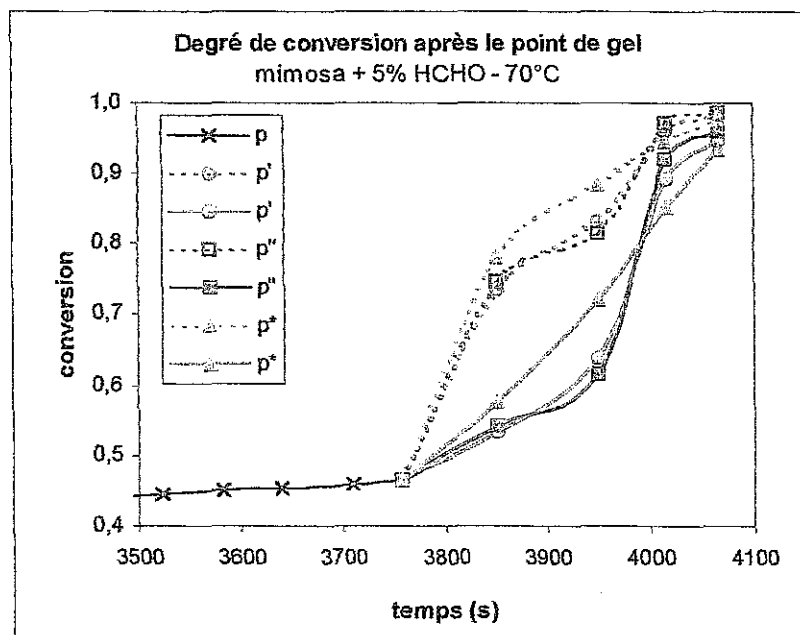


Figure (3.14.a)

Figure (3.14.b)



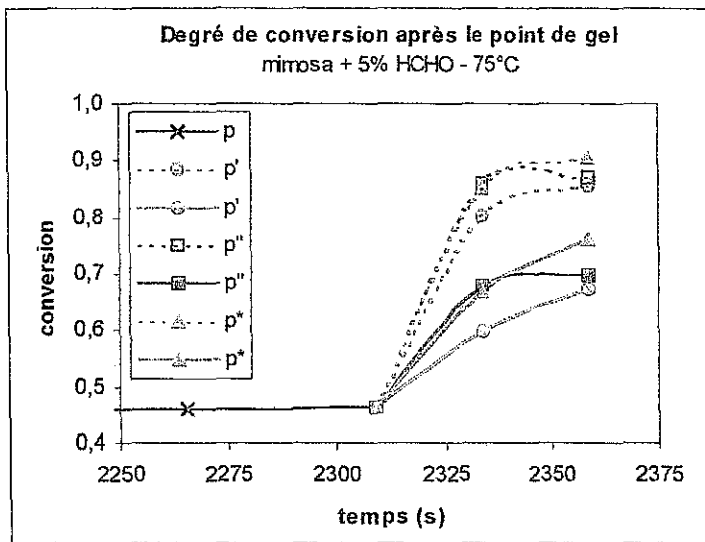


Figure (3.14.c)

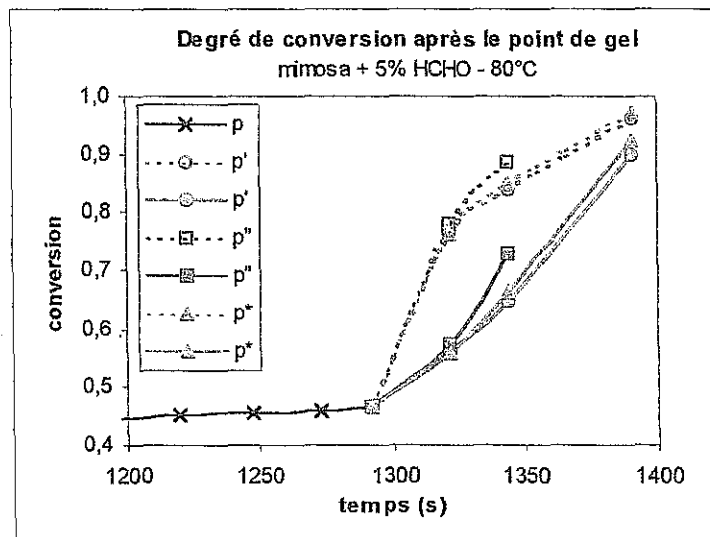


Figure (3.14.d)

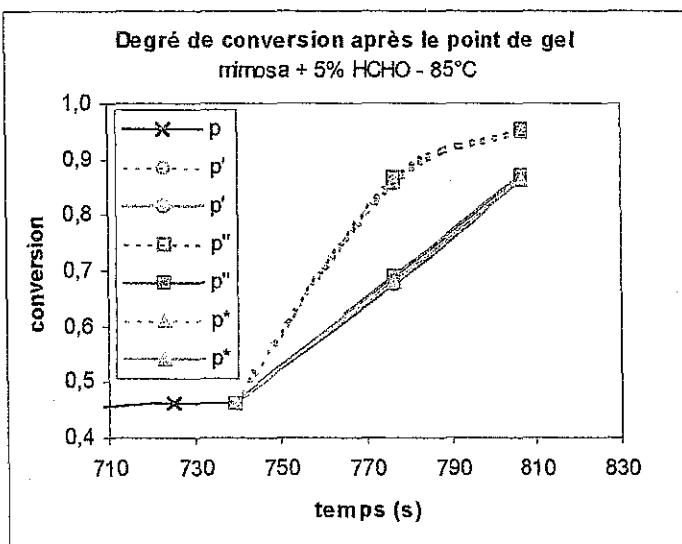


Figure (3.14.e)

Figures 3.14 : Calcul du degré de conversion après le point de gel par différentes méthodes de calcul, pour le tannin de mimosa + 5% HCHO, à cinq températures 65°C (a), 70°C (b), 75°C (c), 80°C (d) et 85°C (e).

Une remarque concernant le nombre de points de la courbe degré de conversion v/s temps après le point de gel : à 65°C, les données expérimentales nous permettent de calculer jusqu'à huit points après le point de gel, mais deux points seulement à 85°C. A température élevée, la réaction est plus rapide, donc la limite du couple de torsion imposée par le rhéomètre est atteinte plus rapidement d'où un nombre de données expérimentales plus limité.

Il est également intéressant de constater que les écarts entre les degrés de conversion calculés à partir des valeurs extrapolées à fréquence nulle des trois modules : élastique, visqueux et complexe p' , p'' et p^* sont minimales. Sur la figure (3.14.b) qui correspond à un durcissement à 70°C, les trois courbes p' , p'' et p^* v/s temps sont plus distinctes que pour les autres températures. La courbe de p^* v/s temps, degré de conversion calculé à partir du module complexe, module qui par définition prend en compte à la fois les propriétés visqueuses et élastiques du milieu, apparaît alors clairement comme la représentation graphique lissée des courbes de p' et p'' . C'est pourquoi, par la suite, pour l'étude des autres espèces de tannins, nous avons choisi d'utiliser le module complexe, comme module de référence pour les calculs du degré de conversion après le point de gel.

Les courbes en pointillés, sont calculées avec le coefficient $1/3$ et les courbes en trait plein sans le coefficient $1/3$. Déjà remise en cause par les propriétés structurales des tannins, l'utilisation du coefficient $1/3$ dans l'équation (3.15) semble également fort improbable au vu des résultats expérimentaux présentés figures (3.14). Pour un durcissement à 75°C (figure 3.14.c), par exemple, immédiatement après le point de gel, l'équation (3.12) avec l'exposant $1/3$ prévoit une augmentation du degré de conversion de 0,464 au point de gel à 0,853 25 secondes plus tard. Une augmentation de 85% du degré de conversion en un temps si court, n'est pas concevable à ce stade du durcissement. En effet, après le point de gel, on forme un réseau tridimensionnel, par conséquent la diffusion des réactifs dans le mélange réactionnel est ralentie. On s'attend donc à observer une pente beaucoup plus faible pour la courbe du degré de conversion en fonction du temps et non pas une droite quasiment verticale comme le montrent, par exemple, les courbes en pointillés des figures 3.14 (a), (b) et (c). Les courbes en trait plein qui représentent le degré de conversion calculé à partir de l'équation (3.15) sans l'exposant $1/3$ en fonction du temps, semblent plus réalistes : augmentation plus modérée du degré de conversion après le point de gel, puis ralentissement lié aux problèmes de diffusion rencontrés dans le milieu réactionnel (ralentissement observé pour les cas où le nombre de points expérimentaux après le point de gel est suffisant, figures 3.14 (b) et (c) par exemple).

Dans le cas des réactions de polycondensation tannin – paraformaldéhyde, c'est donc l'équation (3.16) qui a finalement été retenue pour le calcul du degré de conversion après le point de gel :

$$p = p_g + (1 - p_g) \left(\frac{G_o^* - G_{o,g}^*}{G_{o,\infty}^* - G_{o,g}^*} \right) \quad (3.16)$$

les indices g et ∞ se référant respectivement aux grandeurs au point de gel, et aux grandeurs infinies de G_o^* le module complexe extrapolé à fréquence nulle.

La remarque concernant G_{∞} dans l'équation (3.15) est à prendre également en considération dans l'équation (3.16) pour $G^*_{0,\infty}$. Expérimentalement, les valeurs de $G^*_{0,\infty}$ utilisées dans les calculs du degré de conversion, sont les valeurs maximales de G^*_0 , les limitations du rhéomètre ne nous permettant pas de mesurer le module complexe du réseau final totalement réticulé. Comme il a été expliqué précédemment, les degrés de conversion ainsi calculés sont surévalués. Il est donc important de toujours garder à l'esprit que les valeurs du degré de conversion calculées par cette méthode sont des valeurs relatives, que le dernier point mesuré ne correspond pas au réseau final totalement réticulé et qu'au delà des limites des mesures expérimentales, la réaction se poursuit.

La figure (3.15) permet de mieux visualiser les limitations de la méthode que nous utilisons pour suivre le durcissement des résines tannin - paraformaldéhyde. La première partie de la courbe, en trait plein, représente les points calculés à partir de grandeurs mesurées expérimentalement. Par contre, le rhéomètre ne permet pas de mesurer les grandeurs nécessaires aux calculs des points de la deuxième partie de la courbe, représentée en pointillés. Pour cette dernière partie, on se trouve malheureusement hors des limites du couple de torsion de l'appareil.

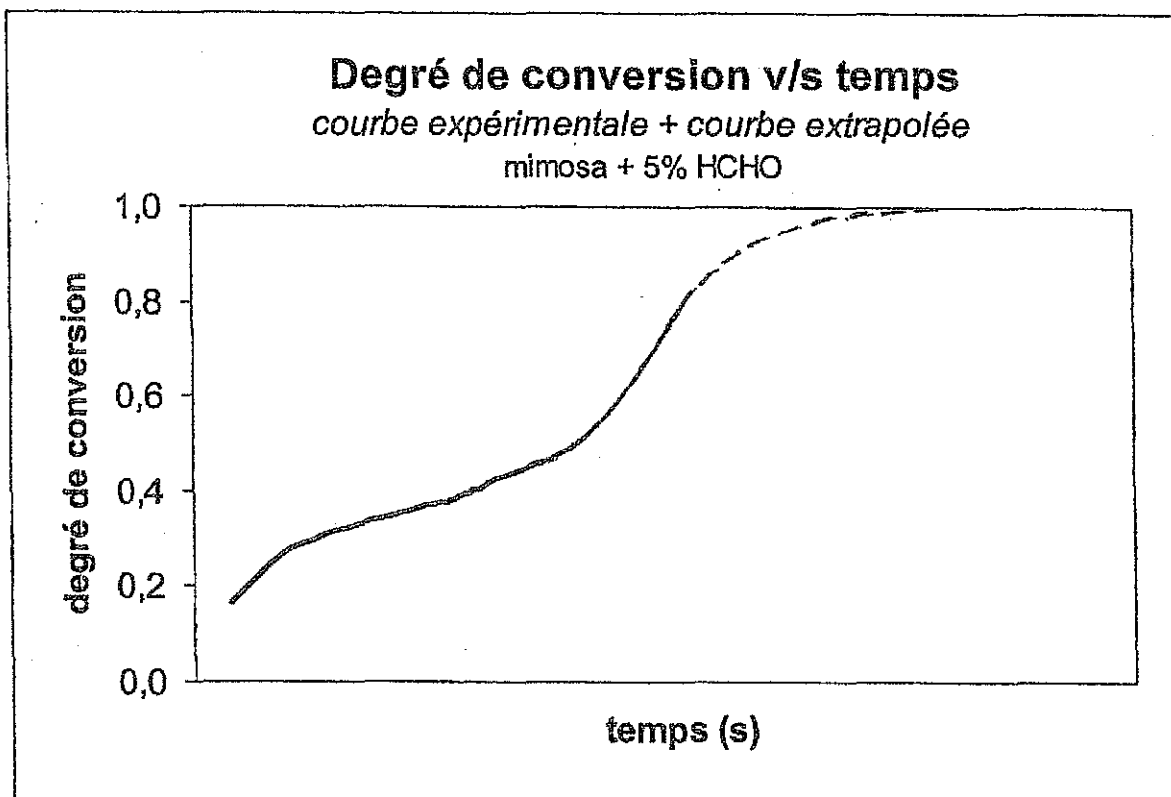
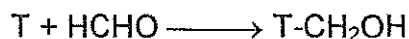


Figure 3.15 : Représentation graphique des limitations de la méthode utilisée pour le calcul du degré de conversion après le point de gel, avec en trait plein la courbe expérimentale, et en trait pointillés la courbe théorique.

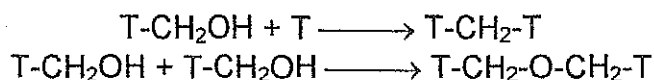
3.1.1.6. Constantes cinétiques

La réaction de polycondensation des tannins avec le paraformaldéhyde peut être schématisée par trois phases :

- Phase 1 :



- Phase 2 :



- Phase 3 :

formation d'un réseau réticulé tridimensionnel

Il est à souligner qu'au cours du durcissement des résines tannin – paraformaldéhyde, ces trois phases ne se déroulent pas successivement et indépendamment l'une de l'autre. En effet, avant le point de gel, les phases 1 et 2 coexistent et après le point de gel, ce sont les phases 2 et 3 qui coexistent. Pour les calculs cinétiques, la première étape, avant le point de gel (phases 1 et 2) est caractérisée par une cinétique du type second ordre. Par contre, après le point de gel (phase 2 et 3), c'est un modèle de diffusion qui définit la cinétique de cette dernière étape.

Dans ce paragraphe, dans un premier temps, les modèles utilisés pour les calculs des constantes cinétiques de réaction sont exposés, puis dans un second temps, les résultats expérimentaux du mélange collant tannin de mimosa – 5% paraformaldéhyde sont présentés et discutés en détails.

a) Avant le point de gel

Dans la démonstration qui suit, le modèle considéré est une réaction de polymérisation de type $A + B \longrightarrow AB$, avec B le réactif en excès (le paraformaldéhyde dans notre cas). Le rapport molaire r est défini par l'équation (3.17) :

$$r = \frac{N_{o,A}}{N_{o,B}} \quad (3.17)$$

On travaille à volume constant, donc dans le calcul du rapport molaire, les valeurs $N_{o,A}$ et $N_{o,B}$, peuvent être remplacées par les concentrations initiales $[A_o]$ et $[B_o]$, équation (3.18) :

$$r = \frac{[A_o]}{[B_o]} \quad (3.18)$$

Si p est le degré de conversion de la réaction de polycondensation à un instant t quelconque, alors les concentrations $[A]$ et $[B]$ à l'instant t sont définies par les équations (3.19) et (3.20) :

$$[A] = [A_o](1 - p) \quad (3.19)$$

$$[B] = [B_0](1 - rp) = [A_0] \left(\frac{1 - rp}{r} \right) \quad (3.20)$$

L'équation cinétique d'une réaction de type second ordre est donnée par l'équation (3.21) :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (3.21)$$

avec k la constante cinétique de la réaction de polycondensation

Utiliser les relations (3.19) et (3.20) dans l'équation (3.21) permet d'obtenir une équation différentielle avec comme uniques variables, le temps t et le degré de conversion p , équation (3.22) :

$$\frac{dp}{dt} = k[A_0] \frac{(1-p)(1-rp)}{r} \quad (3.22)$$

L'équation suivante (équation 3.23) est obtenue par intégration, entre les temps t_1 et t_2 , de l'équation différentielle (3.22) :

$$t_2 - t_1 = \frac{r}{k[A_0](1-r)} \left[\ln \left(\frac{1-rp_2}{1-p_2} \right) - \ln \left(\frac{1-rp_1}{1-p_1} \right) \right] \quad (3.23)$$

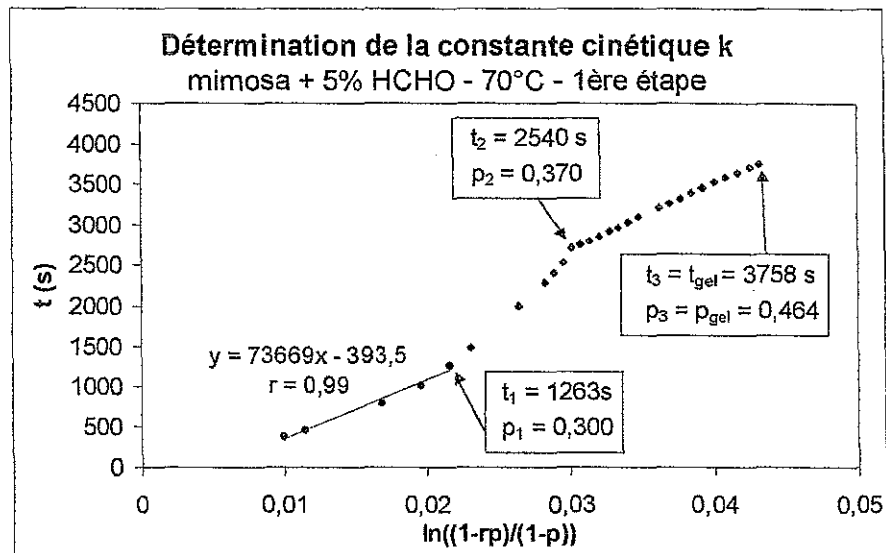
Les degrés de conversion ayant été calculés à partir des variations de la viscosité à cisaillement nul, pour différents temps t de réaction, la valeur de la constante cinétique k , peut être déterminée graphiquement à partir de la courbe $t = f(p)$. Pour chaque température étudiée, les variations du temps ont été portées en ordonnée et la différence $\ln \left(\frac{1-rp_2}{1-p_2} \right) - \ln \left(\frac{1-rp_1}{1-p_1} \right)$ en abscisse, la constante cinétique k est ensuite calculée à partir de la pente (équation 3.24) :

$$k = \frac{r}{\text{slope} * [A_0](1-r)} \quad (3.24)$$

Les figures 3.16 (a), (b) et (c) illustrent la méthode graphique de détermination de la constante cinétique k décrite ci-dessus. Le cas représenté dans cet exemple, est celui du durcissement d'un mélange mimosa + 5% de paraformaldéhyde à 70°C. Pour la majorité des températures étudiées, la réaction de polymérisation avant le point de gel peut être modélisée par trois étapes successives, avec pour chacune des étapes une réaction de type second ordre. La figure (3.16.a) correspond à la première étape (conditions initiales, à $t = 0$, $p = 0$, d'où une équation simplifiée pour l'axe des abscisses $\ln \left(\frac{1-rp}{1-p} \right)$). Les figures (3.16.b) et (3.16.c) correspondent respectivement à la deuxième et la troisième étape.

Figure 3.16.a :
1^{ère} étape

pende = 73669
d'où
 $k_1 = 4,25E-04 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$



Détermination de la constante cinétique k
mimosa + 5% HCHO - 70°C - 2^{ème} étape

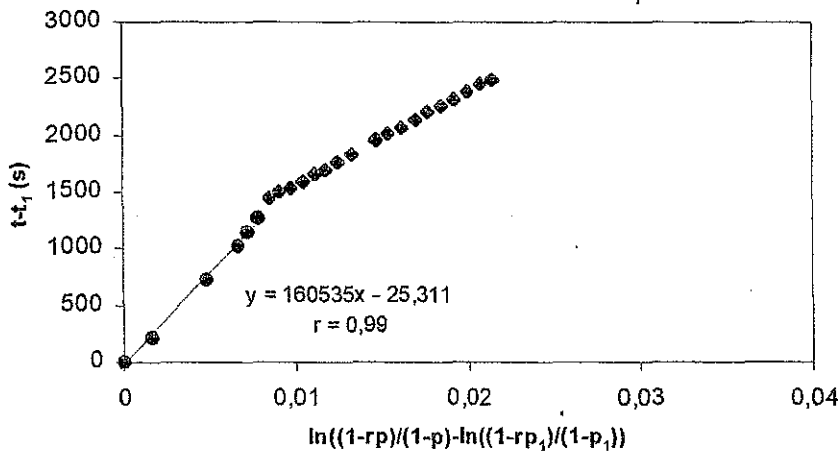
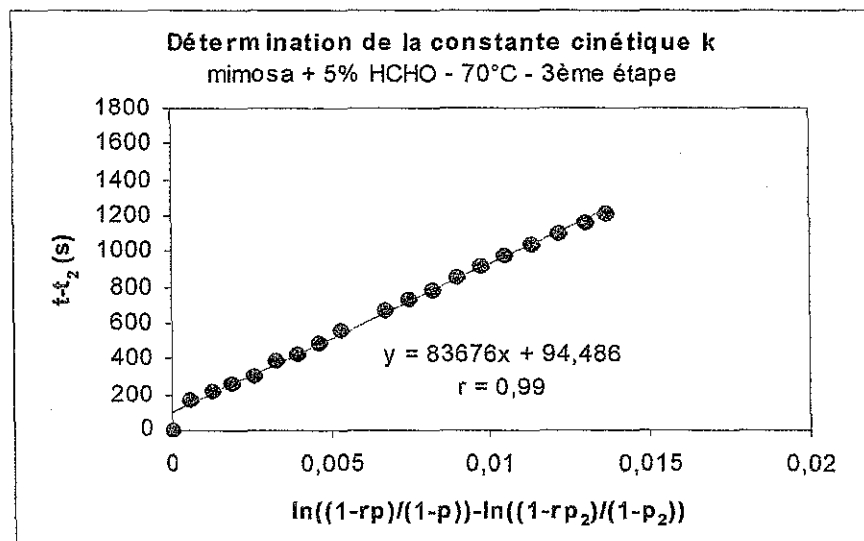


Figure 3.16.b :
2^{ème} étape

pende = 160535
d'où
 $k_2 = 1,95E-04 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Figure 3.16.c :
3^{ème} étape

pende = 83676
d'où
 $k_3 = 3,73E-04 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$



Figures 3.16 (a), (b) et (c) : Détermination graphique des constantes cinétiques k des trois réactions successives de type second ordre qui caractérisent la polycondensation avant le point de gel du tannin de mimosa avec 5% HCHO à 70°C.

Sur l'exemple choisi, le durcissement du tannin de mimosa + 5% paraformaldéhyde à 70°C, on observe dans un premier temps un ralentissement de la réaction de polycondensation à un degré de conversion p_1 de 0,300 puis dans un second temps, à une reprise de la réaction à partir du degré de conversion p_2 de 0,370. Au cours de ces trois étapes, la constante cinétique passe de 4,25E-04 à 1,95E-04 et 3,73E-04 l.mol⁻¹.s⁻¹. Les calculs des constantes cinétiques des réactions de type second ordre qui caractérisent la polycondensation avant le point de gel ont été répétés pour chacune des températures étudiées : 65°C, 70°C, 75°C, 80°C et 85°C. Les résultats sont donnés dans le tableau (3.7). L'énergie d'activation des systèmes, également indiquée dans le tableau (3.7) a été déterminée graphiquement par la pente de la droite $\ln(k) = f(1/RT)$.

**Constantes cinétiques k et énergies d'activation
des réactions de type second ordre
mimosa + 5% HCHO**

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C	énergie d'activation
k_1	1,50E-04	4,25E-04	9,48E-04	7,82E-04	1,23E-03	97,4
k_2	/	1,95E-04	2,96E-04	/	1,87E-03	158,6 *
k_3	2,57E-04	3,73E-04	4,49E-04	1,00E-03	1,09E-03	78,0

*EA calculée à partir de seulement 3 valeurs expérimentales

Tableau 3.7 : Constantes cinétiques k (l.mol⁻¹.s⁻¹) et énergies d'activation (kJ.mol⁻¹) des trois réactions successives de type second ordre qui caractérisent la polycondensation avant le point de gel du tannin de mimosa + 5% paraformaldéhyde.

Le ralentissement observé à 70°C, sur les figures 3.16 (a), (b) et (c) se confirme avec les résultats à 75°C et 85°C (tableau 3.7). De la même façon que pour le ralentissement observé dans l'évolution au cours du temps de la viscosité à cisaillement (paragraphe 3.1.1.1.) deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer une diminution temporaire de la vitesse de polycondensation :

(i) Un problème périodique de diffusion perturbe et ralentit la réaction. Plus la réaction de formation de polymères linéaires avance, plus la probabilité de collision entre un monomère et une des deux extrémités réactives des chaînes linéaires est faible. A partir d'un certain seuil, la réaction de polycondensation évolue vers la formation de polymères branchés, la probabilité de collision entre un monomère et un site réactif (situé cette fois, soit sur les chaînes, soit en bout des chaînes) est alors plus importante, d'où un redémarrage de la vitesse globale de la réaction. Les énergies d'activation calculées tableau (3.7) viennent appuyer cette hypothèse de problèmes temporaires de diffusion. En effet, lorsque la réaction devient plus difficile (problèmes de diffusion), le système possède une énergie d'activation plus élevée passant de 97,4 à 158,6 kJ.mol⁻¹. Puis lorsque la formation de polymères branchés vient s'ajouter à celle de polymères linéaires, le système voit son énergie d'activation diminuer à nouveau : E.A. = 78,0 kJ.mol⁻¹ dans la dernière étape avant le point de gel.

(ii) Présence dans le milieu réactionnel de deux réactions en compétition : la réaction de polycondensation du tannin de mimosa avec le paraformaldéhyde et la réaction de réarrangement des ponts de type méthylène-éther $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ en ponts de type méthylène $-\text{CH}_2-$. La réaction de réarrangement des ponts de type méthylène-éther passe, dans un premier temps, par une phase de rupture des liaisons $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ avec libération de formaldéhyde. Comme le confirment les résultats du tableau (3.7), à ce stade, l'énergie d'activation du système est très élevée : $E.A. = 158,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, puisqu'elle correspond à la somme de l'énergie nécessaire à la réaction de polycondensation et de l'énergie utilisée pour rompre les ponts méthylène-éther. Dans un second temps, le formaldéhyde libéré lors de la rupture des ponts méthylène-éther participe à la réaction de polycondensation. La quantité de formaldéhyde dans le système étant plus importante, la probabilité de collision entre les sites réactifs des tannins et du formaldéhyde est plus forte et donc on assiste à un redémarrage de la réaction globale, qui d'un point de vue énergétique, se traduit par une énergie d'activation plus faible à nouveau lors de la dernière étape avant le point de gel : $E.A. = 78,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

b) Après le point de gel

Au delà du point de gel, un réseau tridimensionnel se forme, ralentissant ainsi la diffusion des réactifs dans le mélange réactionnel. La cinétique de la réaction de polycondensation des tannins avec le paraformaldéhyde peut alors être modélisée par une équation de diffusion, dans notre cas, l'équation de diffusion de Jander [43,44].

On considère une sphérule d'un corps A, de rayon R_0 , le rayon de la sphère B constituée par le réactif non consommé à l'instant t est appelé R_1 (figure 3.17 ci-contre).

On pose x , l'épaisseur définie par $x = R_0 - R_1$

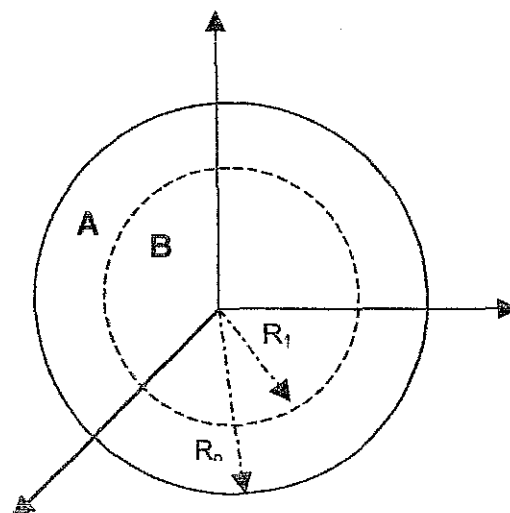


Figure 3.17 : Représentation schématique du modèle de diffusion de Jander

Dans le modèle de Jander, on admet que l'épaisseur x augmente avec une vitesse proportionnelle à $1/x$, équation (3.25) :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{x} \quad (3.25)$$

avec D le coefficient de diffusion du milieu

A $t = 0$, par définition, il n'y a pas encore eu de réaction, donc aucun réactif n'a été consommé, $R_1 = R_0$ et par conséquent $x = 0$. En tenant compte de ces conditions initiales, $x = 0$ à $t = 0$, par intégration de l'équation (3.25) on obtient l'équation (3.26) :

$$x^2 = 2Dt \quad (3.26)$$

A l'instant t , le volume de réactif non transformé (sphère B, figure 18) peut être exprimé de deux façons différentes (équations 3.27 et 3.28) :

$$V_B = \frac{4}{3} \pi R_1^3 = \frac{4}{3} \pi (R_0 - x)^3 \quad (3.27)$$

$$V_B = \frac{4}{3} \pi R_0^3 (1-p) \quad (3.28)$$

avec p le degré de conversion de la réaction

L'égalité des équations (3.27) et (3.28) nous permet d'établir l'équation suivante qui relie x , l'épaisseur et p , le degré de conversion (équation 3.29) :

$$x = R_0 [1 - (1-p)^{1/3}] \quad (3.29)$$

Pour obtenir l'équation de Jander, qui modélise la cinétique de la réaction de diffusion, sous sa forme utilisée dans notre étude, la valeur de x , ainsi calculée, est reportée dans l'équation (3.26) :

$$t = \frac{1}{k} [1 - (1-p)^{1/3}]^2 \quad (3.30)$$

avec k la constante cinétique de la réaction (s^{-1}) définie par $k = 2D/R_0^2$

Au delà du point de gel, la constante cinétique de la réaction de diffusion peut donc être déterminée graphiquement, en portant en ordonnée le temps t et en abscisse $[1 - (1-p)^{1/3}]^2$, comme nous le montre l'exemple des figures 3.18 (a) et (b), pour le durcissement du tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, à respectivement 65°C et 75°C.

L'insuffisance de points expérimentaux après le point de gel est un problème majeur pour les calculs des constantes cinétiques. Comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, après le point de gel, les limites supérieures du couple de torsion du rhéomètre sont très rapidement atteintes et par conséquent les calculs des constantes cinétiques des réactions de diffusion sont basés sur très peu de points expérimentaux. Dans le meilleur des cas, pour le durcissement à 65°C du mélange collant : tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde (figure 3.18.a), on dispose d'un nombre de points expérimentaux suffisamment élevé pour permettre de distinguer deux étapes de diffusion. Alors que pour ce même mélange collant, à température plus élevée, 75°C par exemple (figure 3.18.b), seule une étape apparaît, conséquence d'un nombre de points expérimentaux très faible (seulement trois points disponibles).

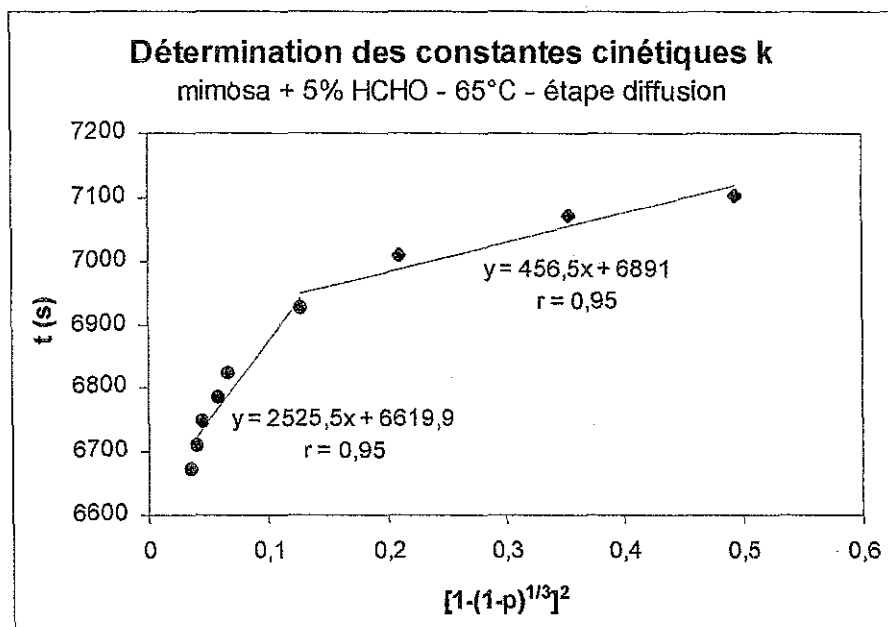


Figure 3.18.a :

1^{ère} étape diffusion
 $k_4 = 3,96E-04 \text{ s}^{-1}$

2^{ème} étape diffusion
 $k_5 = 2,19E-03 \text{ s}^{-1}$

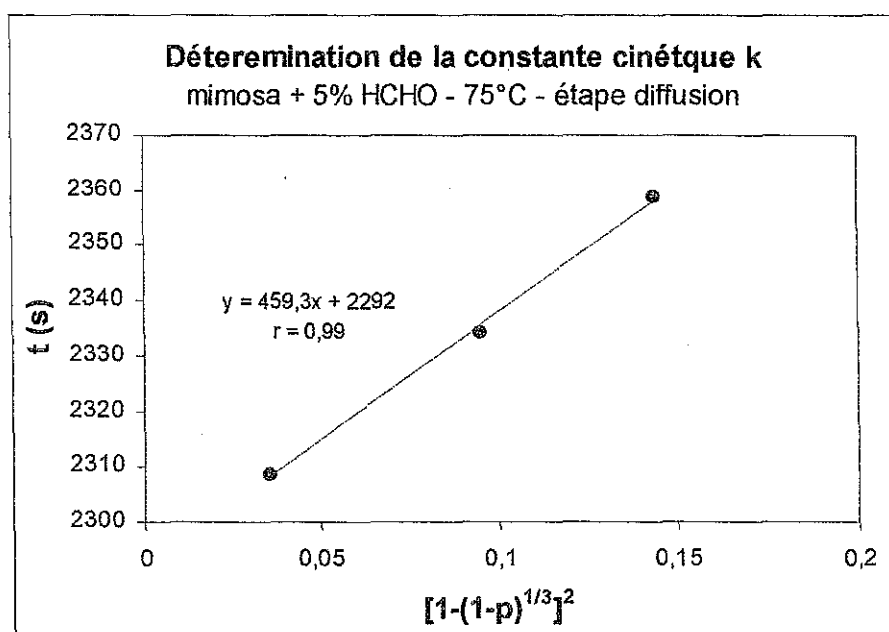


Figure 3.18.b :

une seule étape
de diffusion

$k_5 = 2,18E-03 \text{ s}^{-1}$

Figures 3.18 (a) et (b) : Détermination graphique des constantes cinétiques k des réactions de diffusion qui caractérisent la polycondensation après le point de gel du tannin de mimosa + 5% HCHO, à 65°C (a) et à 75°C (b).

REMARQUE :

Concernant la notation des constantes cinétiques, avant le point de gel, trois constantes ont été définies pour les étapes de type réaction du second ordre : k_1 , k_2 et k_3 . Pour des raisons de continuité et d'homogénéité, après le point de gel, les constantes k des étapes de diffusion sont notées k_4 et k_5 .

Les calculs des constantes cinétiques des étapes de diffusion au delà du point de gel ont été effectués pour chacune des températures étudiées : 65°C, 70°C, 75°C, 80°C et 85°C. Le tableau (3.8) permet de comparer les valeurs obtenues aux différentes températures ainsi que l'énergie d'activation du système. De la même façon que pour les réactions de type second ordre, l'énergie d'activation du système a été déterminée graphiquement, à partir de la pente de la courbe $\ln(k) = f(1/RT)$.

**Constantes cinétiques k et énergies d'activation
des réactions de diffusion
mimosa + 5% HCHO**

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C	énergie d'activation
K₄	3,96E-04	4,57E-04	/	1,14E-03	/	72,8 *
K₅	2,19E-03	2,07E-03	2,18E-03	5,22E-03	3,12E-03	19,1 **

*EA calculée à partir de seulement 3 valeurs expérimentales

**EA calculée en excluant la valeur de k₅ à 80°C

***Tableau 3.8 :** Constantes cinétiques k (s⁻¹) et énergies d'activation (KJ.mol⁻¹) des réactions de diffusion qui caractérisent la polycondensation au delà du point de gel du tannin de mimosa + 5% paraformaldéhyde.*

Pour une réaction qui rencontre des problèmes de diffusion on s'attend à observer un ralentissement et donc des constantes cinétiques de plus en plus faibles, de même qu'une énergie d'activation de plus en plus élevée (réaction de plus en plus difficile de part les problèmes de diffusion). Or les résultats expérimentaux du tableau (3.8) suivent la tendance inverse : constantes cinétiques croissantes, k₅ > k₄ et énergies d'activation décroissantes, E.A. étape 5 < E.A. étape 4. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs approches peuvent être proposées :

(i) Dans un premier temps, on pourrait penser qu'il s'agit ici d'une erreur expérimentale. Mais les résultats des autres tannins (données présentées dans le paragraphe suivant), confirment la tendance, pour chacun des cas étudiés, les constantes de cinétiques des réactions de diffusion après le point de gel sont croissantes, k₄ < k₅ et pour même, pour les quelques cas où il est possible de distinguer trois étapes de diffusion, k₄ < k₅ < k₆.

(ii) Contrairement aux essais TMA, où l'adhésif est en contact direct avec le bois, et où le solvant est très rapidement absorbé par le bois, ici, c'est l'adhésif seul qui est étudié, et le solvant est présent tout au long de la réaction, l'huile de silicone disposée sur le pourtour des plateaux parallèles empêchant son évaporation. Après le point de gel, il n'y a donc, non pas formation d'un film de polymère comme au cours des essais TMA, mais formation dans le solvant de sphères microscopiques de tannin durci. Les propriétés viscoélastiques mesurées sont alors celles d'une suspension de sphères de tannin durci dans l'eau. Dans un tel système, les problèmes de diffusion sont considérablement réduits, ce expliquerait donc qu'au lieu du ralentissement escompté, c'est une accélération de la réaction de polycondensation qui est observée.

(iii) Le phénomène observé est un artéfact de la méthode de calcul du degré de conversion. Comme il a été souligné précédemment, le nombre de points expérimentaux au-delà du point de gel est insuffisant et par conséquent, les degrés de conversion après le point de gel sont surévalués : à un instant t , la méthode de calcul (équation 3.16) prédit un degré de conversion de, par exemple, $p = 0,95$ alors qu'en réalité, le degré de conversion est bien plus faible, peut-être 0,7 ou même 0,6. Or les problèmes de diffusion sont bien moins importants immédiatement après le point de gel à $p = 0,6$ que pour une réaction presque totale à $p = 0,95$. Il est donc peut-être nécessaire de s'interroger sur le bien-fondé du modèle cinétique choisi pour décrire l'étape au delà du point de gel : étape de diffusion déjà ou encore étape du deuxième ordre ?

La méthode de calcul, utilisée jusqu'à présent, considère que la réaction est totale lorsque le rhéomètre atteint la limite du couple de torsion, et que, par conséquent, les quelques points expérimentaux obtenus après le point de gel correspondent à l'étape de diffusion, caractéristique du resserrement du réseau tridimensionnel. Si on tient compte que les degrés de conversion au-delà du point de gel sont surévalués, alors il est plus probable que les dernières mesures avant la limite imposée par le rhéomètre, correspondent à l'accroissement du réseau tridimensionnel, étape qui précède le resserrement du réseau. Et dans ce cas, il est peut-être plus judicieux de considérer un modèle de type deuxième ordre pour décrire la réaction immédiatement après le point de gel, comme nous le montre la figure (3.19) :

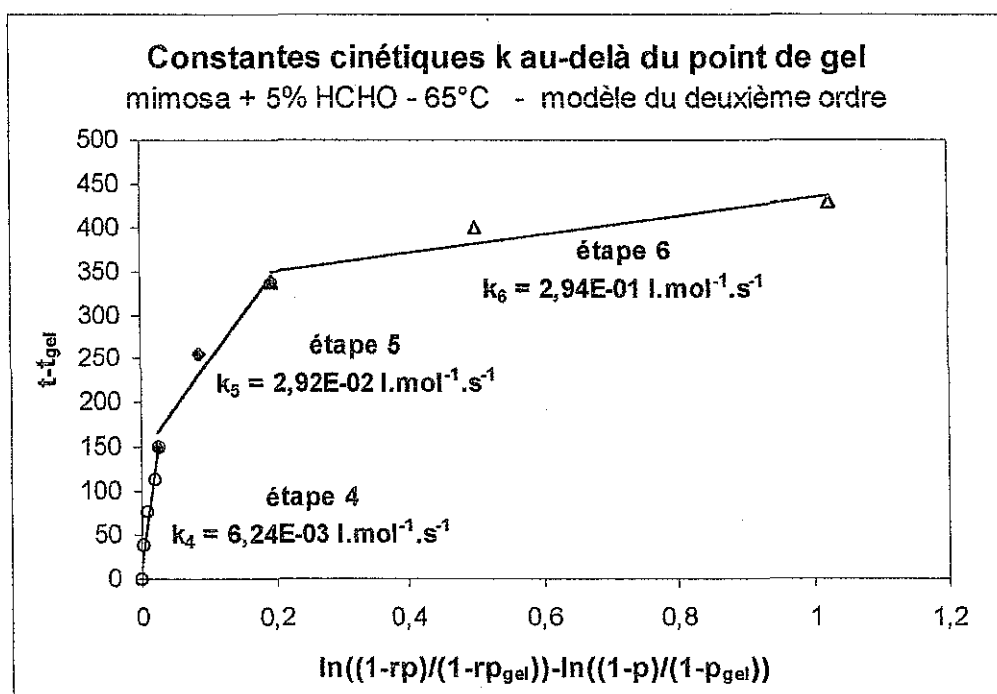


Figure 3.19 : Détermination graphique, par un modèle du deuxième ordre, des constantes cinétiques au-delà du point de gel du système tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde à 65°C.

Les calculs des constantes cinétiques selon un modèle de deuxième ordre ont été reproduits pour chaque température, puis les énergies d'activation de chacune des étapes a été calculée à partir des courbes $\ln(k) = f(1/RT)$, comme décrit précédemment déjà. Les résultats sont présentés dans le tableau (3.9) :

Constantes cinétiques k et énergies d'activation au-delà du point de gel, modèle du second ordre mimosa + 5% HCHO						
	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C	énergie d'activation
K ₄	6,24E-03	1,37E-02	6,71E-02	3,23E-02	1,20E-01	136,5
K ₅	2,92E-02	1,22E-01	/	2,66E-01	/	136,8 *
K ₆	2,94E-01	/	/	/	/	/

*EA calculée à partir de seulement 3 valeurs expérimentales

Tableau 3.9 : Constantes cinétiques k ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et énergies d'activation (kJ.mol^{-1}) au-delà du point de gel, calculées suivant un modèle du second ordre, pour la polycondensation du tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde.

Dans le tableau (3.9) on constate que de l'évolution des constantes cinétiques calculées à partir d'un modèle du second ordre est la même que pour le modèle de diffusion de Jander. Les constantes cinétiques augmentent avec l'avancement de la polycondensation. La réaction est dans une phase d'accélération, $k_4 < k_5 < k_6$. Ce qui confirme l'hypothèse, que les points expérimentaux disponibles au-delà du point de gel, correspondent, plus vraisemblablement, à une étape de la réaction où les problèmes de diffusion sont encore mineurs. L'étape suivante, où les problèmes de diffusion deviennent réellement critiques, est située au-delà des limites expérimentales du rhéomètre (cf. figure 3.15 pour l'illustration graphique des courbes expérimentale et extrapolée).

Bien qu'il eût été plus facile pour la suite des calculs, de choisir dès maintenant entre l'un ou l'autre des modèles : second ordre ou diffusion, pour les étapes après le point de gel, nous avons préféré conserver les deux possibilités pour les autres tannins et discuter chacune d'entre-elles au cas par cas, pour chaque tannin. En effet, même si à ce stade de la discussion, on peut penser que pour le tannin de mimosa le modèle du second ordre est le plus approprié pour décrire la réaction immédiatement après le point de gel, qu'en sera-t-il pour des tannins plus réactifs tels que les tannins de pin ou pécan ? La réaction étant plus rapide, les problèmes de diffusion se rencontreront vraisemblablement plus tôt, et donc, peut-être que pour ces deux tannins, c'est le modèle de diffusion qui sera le plus adapté. C'est pourquoi, pour chaque tannin étudié, les tableaux de résultats présenteront les constantes cinétiques au-delà du point de gel : k_4 , k_5 et k_6 , calculées selon les deux modèles possibles : second ordre et diffusion.

3.1.2. Influence de la concentration en paraformaldéhyde

L'influence de la concentration en paraformaldéhyde a été étudiée pour le tannin de référence, le tannin de mimosa. Les mesures expérimentales, puis les calculs ont ainsi été reproduits pour trois concentrations de paraformaldéhyde : 5, 8 et 12%.

3.1.2.1. Sur le point de gel

Comme nous le montre la figure (3.20), une augmentation de la concentration en paraformaldéhyde dans le mélange réactionnel, se traduit par des temps de gel plus courts. Notons, également, que les écarts entre les temps de gel des systèmes avec 5% et avec 12% de paraformaldéhyde sont plus importants à température élevée qu'à basse température.

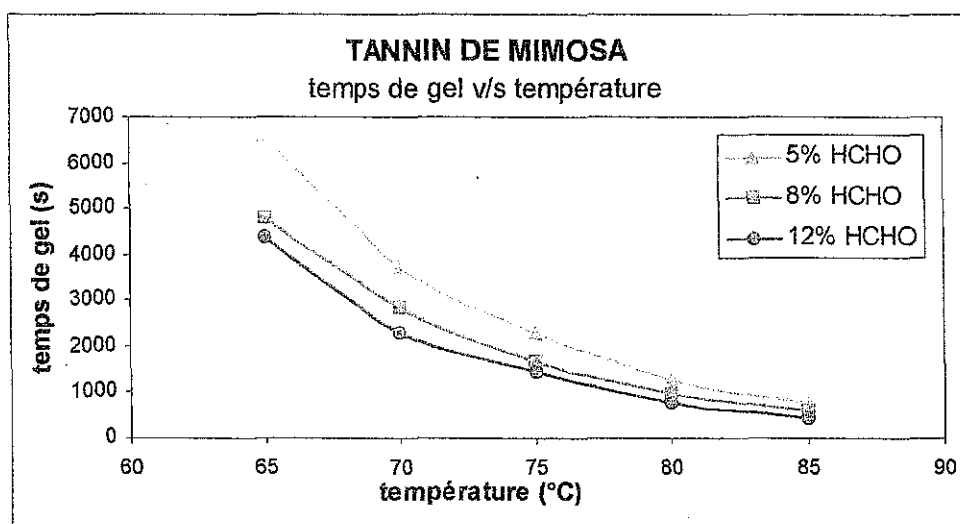


Figure 3.20 : Influence de la concentration en paraformaldéhyde sur les temps de gel, calculés à partir de la méthode $G' = G''$, sur le tannin de mimosa.

La même tendance est observée pour les temps de gel calculés à partir de la méthode $1/\eta_0 \rightarrow 0$ (tableau 3.10). Dans le tableau (3.10), on notera, également, l'influence de la concentration en paraformaldéhyde sur l'énergie d'activation au point de gel. Avec 5% de paraformaldéhyde dans le mélange réactionnel, l'énergie d'activation au point de gel est de $108,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et, de $120,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec 12% de paraformaldéhyde. Plus la concentration en paraformaldéhyde est élevée, plus la réaction est rapide (i.e. temps de gel plus courts) et donc plus les problèmes de diffusion sont importants. Ce qui explique, que l'énergie d'activation au point de gel augmente proportionnellement avec la concentration de paraformaldéhyde du milieu réactionnel.

Influence de la concentration en HCHO sur les temps de gel
tannin de mimosa

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C	énergie d'activation
5% HCHO	6657 s	3680 s	2250 s	1275 s	760 s	108,6 kJ.mol ⁻¹
8% HCHO	5071 s	2852 s	1869 s	947 s	522 s	113,5 kJ.mol ⁻¹
12% HCHO	4573 s	2400 s	1533 s	738 s	410 s	120,6 kJ.mol ⁻¹

Tableau 3.10 : Comparaison des temps de gel du tannin de mimosa, calculés à partir de la méthode $1/\eta_0 \rightarrow 0$, ainsi que des énergies d'activation au point de gel, pour différentes concentrations de paraformaldéhyde.

3.1.2.2. Sur les propriétés viscoélastiques du gel

Les calculs sur le tannin de référence, tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, nous ont montré qu'il est très difficile d'établir une relation claire entre la température et les propriétés viscoélastiques du gel. Les résultats à 8 et 12% de paraformaldéhyde, présentés dans le tableau (3.11), confirment cette première observation. A priori, il semble que sur la plage de température étudiée, S , la rigidité du gel, n , le coefficient de relaxation, et λ_0 , le temps de relaxation ne varient pas proportionnellement à la température.

L'influence de la concentration en paraformaldéhyde semble, par contre, plus prononcée, comme nous le montre les valeurs moyennes de S , n et λ_0 , calculées dans le tableau (3.11). La rigidité moyenne du gel passe de 24737 à 15954 et 14527 Pa.sⁿ lorsque la concentration en paraformaldéhyde dans le mélange réactionnel augmente de 5 à 8 puis 12%. Egalement observée par T.M.A. (cf. chapitre suivant) ce phénomène peut s'expliquer ainsi : en augmentant la concentration de paraformaldéhyde dans le milieu réactionnel, on augmente la vitesse de la réaction de polycondensation, d'où une immobilisation plus rapide du système et donc, par conséquent, une densité de réticulation plus faible et des valeurs décroissantes de S , la rigidité du gel.

λ_0 , le temps de relaxation, caractéristique de la distance qui sépare deux nœuds consécutifs sur une chaîne de polymère, est également dépendant de la concentration de paraformaldéhyde. A 12% de paraformaldéhyde, la croissance linéaire du polymère (étape initiale) est plus rapide qu'à 5%, d'où des chaînes de polymère, au point de gel, plus longues en moyenne pour un système avec 12% de HCHO, et donc des valeurs plus élevées du temps de relaxation λ_0 (tableau 3.11).

Influence de la concentration en HCHO sur les propriétés viscoélastiques du gel tannin de mimosa

		65°C	70°C	75°C	80°C	85°C	valeurs moyennes*
S rigidité du gel	5% HCHO	26397	25235	26239	21616	24197	24737
	8% HCHO	20952	12679	18431	10324	17384	15964
	12% HCHO	(26957)	12621	17567	15988	11929	14527
n coefficient de relaxation	5% HCHO	0,565	0,364	0,724	0,402	0,667	0,544
	8% HCHO	0,418	0,787	(1,142)	(1,532)	0,250	0,485
	12% HCHO	(0,258)	0,562	0,594	0,420	0,649	0,556
λ_0 temps de relaxation	5% HCHO	0,624	0,656	0,677	0,662	0,633	0,650
	8% HCHO	0,737	0,648	(0,385)	(0,318)	0,665	0,683
	12% HCHO	0,774	0,756	0,660	0,624	0,642	0,691

*les valeurs indiquées entre parenthèses dans le tableau n'ont pas été prises en compte pour le calcul des valeurs moyennes

Tableau 3.11 : Comparaison des propriétés viscoélastiques au point gel, dans le cas du tannin de mimosa, à différentes températures, et pour des concentrations de 5, 8 et 12% de paraformaldéhyde.

3.1.2.3. Sur l'évolution de l'énergie d'activation

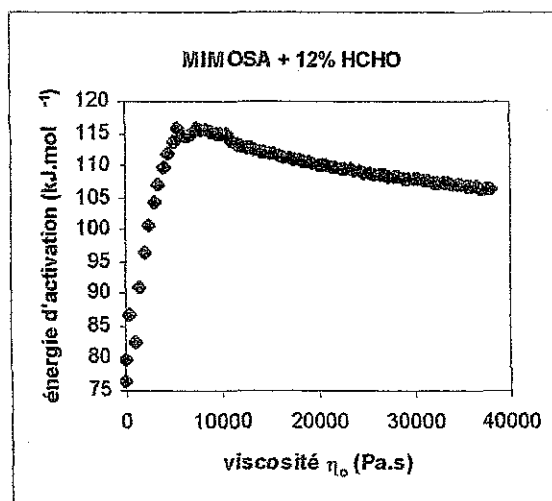
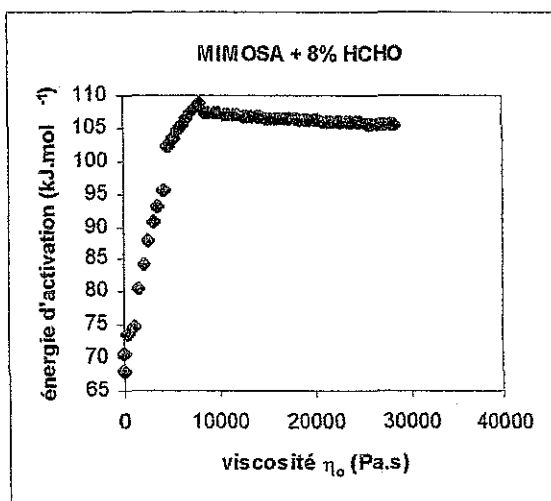
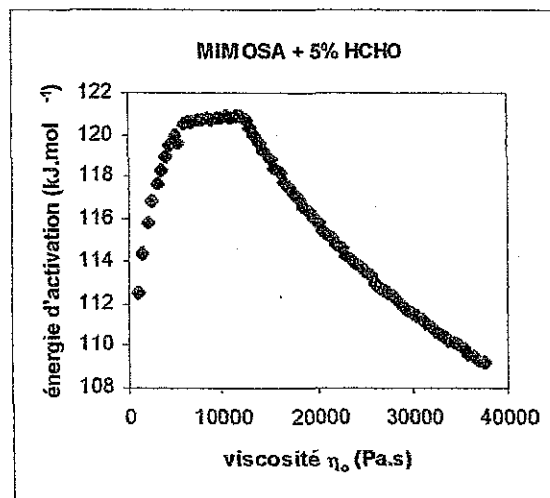
Comme expliqué précédemment (paragraphe 3.1.1.2.), l'énergie d'activation instantanée de la réaction de polycondensation peut être calculée à partir des courbes expérimentales, représentant les variations de la viscosité à cisaillement nul en fonction du temps, à 65°C, 70°C, 75°C, 80°C et 85°C.

Les figures 3.21 (a), (b) et (c) permettent de suivre l'évolution de l'énergie d'activation, au fur et à mesure de l'augmentation de la viscosité (donc par extension, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction) pour le tannin de mimosa + 5%, 8% et 12% de paraformaldéhyde. Comme le rappelle la figure (3.21.a), pour le tannin de référence, le tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, trois phases se distinguent : formation, dans un premier temps, de polymères linéaires, puis, dans un second temps, de polymères branchés, et enfin, formation d'un gel suivi d'un réseau réticulé covalent.

Au cours de l'accroissement linéaire des polymères, dû à des problèmes de diffusion, et, un nombre de collisions entre les monomères et les extrémités réactives des chaînes de polymère décroissant, la réaction est de plus en plus difficile, d'où une énergie d'activation croissante.

Lors de la deuxième étape, qui correspond au plateau observé pour le tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde entre 10000 et 20000 Pa.s, on forme à la fois des polymères linéaires et branchés, d'où un nombre plus important de collisions possibles et donc une énergie d'activation moins importante.

Le point de rupture du plateau correspond à l'apparition de la toute première fraction de gel dans le milieu. Au delà de ce point, la partie liquide présente dans le milieu réactionnel diminue, immobilisation du système, formation d'un gel, et d'où une énergie d'activation, liée à la fraction liquide, qui décroît.



Figures 3.21 (a), (b) et (c) : Evolution de l'énergie d'activation au cours de la réaction de polycondensation du tannin de mimosa + 5% (a), 8% (b) et 12% (c) de paraformaldéhyde.

D'après les figures 3.21 (a), (b) et (c) on constate qu'augmenter la concentration de paraformaldéhyde dans le milieu réactionnel, d'une part, augmente les problèmes de diffusion, et, d'autre part, accélère la réaction de polycondensation et donc immobilise le système plus rapidement.

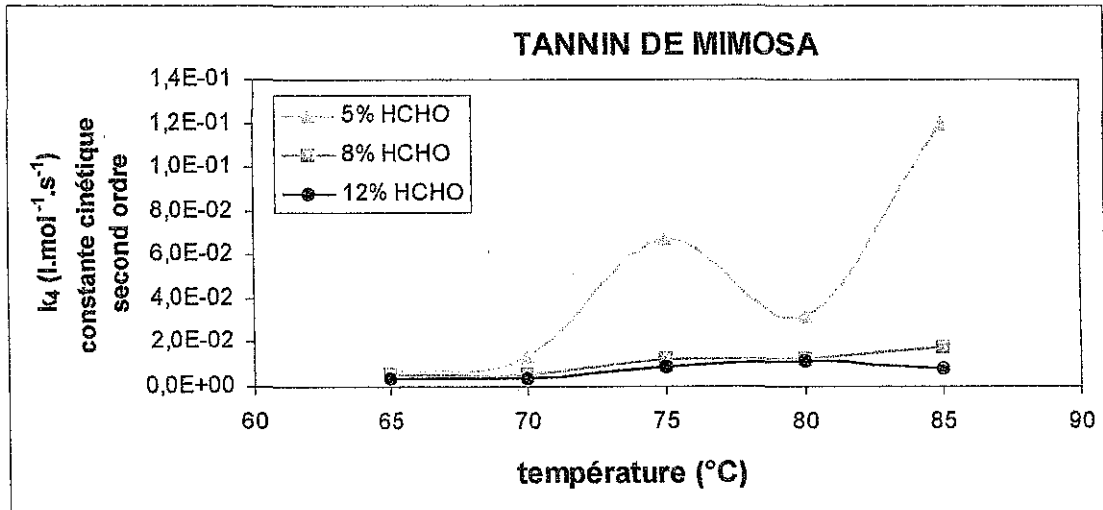
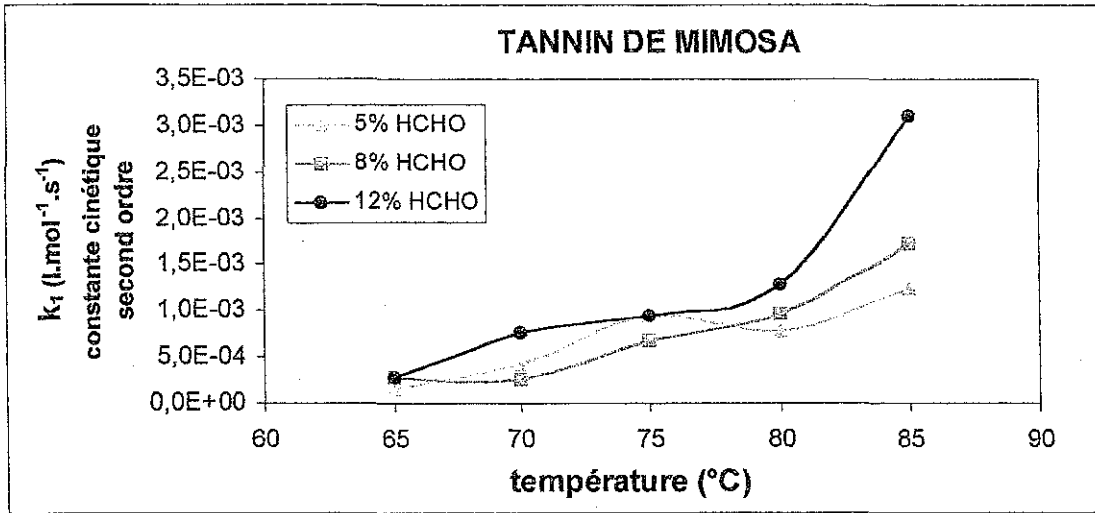
Ainsi, la pente de la première étape, caractéristique des problèmes de diffusion rencontrés au cours de l'accroissement linéaire des polymères, augmente avec l'augmentation de la concentration de paraformaldéhyde, passant de 0,002 à 0,006 et 0,007 pour respectivement, 5, 8 et 12% de paraformaldéhyde. De la même façon, lorsqu'on augmente la concentration de paraformaldéhyde, les problèmes de diffusion au cours de la deuxième étape, sont plus importants comme le montre clairement la comparaison entre les pentes à 5% et 8% de paraformaldéhyde, figures 3.21 (a) et (b), de $6,1E-05$ dans le premier cas et $1,8E-03$ dans le second. Le système s'immobilise donc plus rapidement. Dans le cas extrême d'une concentration de 12%, il est difficile de distinguer la formation des polymères linéaires et branchés, il semble que le système s'immobilise déjà au cours de la première étape, cad de l'accroissement linéaire du polymère. La première fraction de gel, symbolisé par le point de rupture de la courbe, au-delà duquel l'énergie d'activation décroît, apparaît plus tôt également comme le confirme les figures ci-dessus : à environ 15000 Pa.s pour une concentration de 5% de paraformaldéhyde, environ 10000 Pa.s pour 8% et 7000 Pa.s pour 12%.

3.1.2.4. Sur les constantes cinétiques

D'un point de vue cinétique, la réaction de polycondensation peut être caractérisée par plusieurs étapes avant et après le point de gel, comme nous l'avons vu précédemment. Les figures 3.22 (a) et (b), représentent les variations des constantes cinétiques, calculées à partir d'un modèle de réaction de type second ordre, pour le tannin de mimosa + 5%, 8% et 12% de paraformaldéhyde. La figure (3.23) représente, quant à elle, les variations de la constante cinétique immédiatement après le point de gel, calculée, cette fois, selon le modèle de diffusion de Jander (cf. paragraphe 3.2.1.6.).

Avant le point de gel, l'exemple choisi figure (3.22.a) est celui de la toute première étape de la réaction qui correspond à l'accroissement linéaire du polymère, caractérisé par la constante cinétique k_1 . On constate que la réaction est d'autant plus rapide que la concentration en paraformaldéhyde est élevée, de même que, plus la température est élevée, plus l'accélération est importante. Sur le plan moléculaire, augmenter la concentration en paraformaldéhyde, signifie plus de sites réactifs disponibles, donc une plus grande probabilité de collisions possibles, d'où l'effet observé : une accélération de la réaction de polycondensation.

REMARQUE : Il est important de noter que les courbes des constantes cinétiques k_2 et k_3 , les deux autres étapes avant le point de gel, suivent exactement la même tendance que la courbe de k_1 (les courbes ne sont pas présentées ici, par souci de synthèse, mais tous les résultats numériques sont disponibles en annexe).



Figures 3.22 (a) et (b) : Influence de la concentration en paraformaldéhyde sur les constantes cinétiques du second ordre, de la réaction de polycondensation du tannin de mimosa : figure (a) première étape et figure (b) étape immédiatement après le point de gel.

Si, pour l'étape après le point de gel, on utilise un modèle de type second ordre pour calculer les constantes cinétiques, on constate que la tendance est inversée. Plus la concentration en paraformaldéhyde dans le système est élevée, plus les constantes cinétiques sont faibles. La réaction est beaucoup plus rapide avec 5% de paraformaldéhyde qu'avec respectivement 8% et 12%. En effet, à forte concentration de paraformaldéhyde, on immobilise le système plus rapidement, d'où des problèmes de mobilité des réactifs. Et, plus la concentration est élevée, plus les problèmes de diffusion sont importants et donc moins la réaction est rapide, comme on peut l'observer sur la figure (3.22.b).

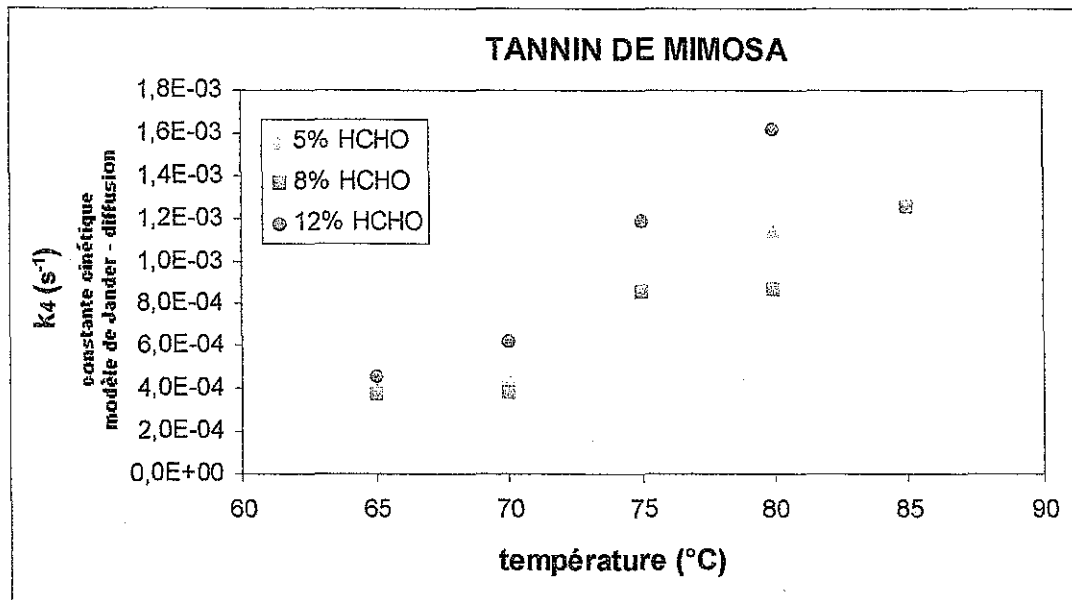


Figure 3.23 : Influence de la concentration en paraformaldéhyde sur la constante cinétique de diffusion, modèle de Jander, de l'étape immédiatement après le point de gel, de la réaction de polycondensation du tannin de mimosa.

Lorsque c'est l'équation de diffusion de Jander qui est utilisée pour calculer les constantes cinétiques au-delà du point de gel, la situation est nettement moins claire, comme on peut le constater figure (3.23).

Si, dans un premier temps, on compare les courbes représentatives des systèmes à 5% et 8% de paraformaldéhyde, il semble que la tendance observée figure (3.22.b) se confirme. Dû à des problèmes de diffusion et de mobilité des réactifs, l'augmentation de la concentration en paraformaldéhyde réduit la vitesse de réaction.

Toutefois, on peut émettre quelques réserves sur la courbe du système tannin de mimosa + 5% de paraformaldéhyde, construite à partir de seulement trois points. Et donc, dans un second temps, considérer les courbes représentatives des systèmes à 8% et 12% de paraformaldéhyde. Dans ce second cas de figure, il semble que plus la concentration en paraformaldéhyde est élevée, plus la réaction est rapide.

Ce deuxième point de vue, paraît physiquement improbable, mais les résultats expérimentaux pour l'étape suivante, constante cinétique k_5 , ne permettent, malheureusement pas de trancher en faveur de l'une ou l'autre des deux possibilités énoncées ci-dessus, et le doute subsiste concernant les calculs à partir du modèle de Jander.

3.1.3. Influence de la nature du tannin

L'étude porte sur les tannins de mimosa (*Accacia mearnsii*), de pin (*Pinus radiata*), de pécan (*Carya illinoensis*), de quebracho naturel (*Schinopsis balansae*) et sur les tannins de quebracho modifiés : tannin QS, extrait par solvant et tannin modifié fintan, intermédiaire adhésif - bois.

3.1.3.1. Sur le point de gel

Comme pour le tannin de mimosa, les temps de gel ont été déterminés pour une gamme de quatre ou cinq températures et par deux méthodes de calcul différentes : l'une basée sur les composantes dynamiques, les modules élastique et visqueux, le point de gel étant défini par $G'_0 = G''_0$, et l'autre, basée sur la viscosité à cisaillement nul, le point de gel étant déterminé, dans ce cas, par extrapolation : $1/\eta_0 \rightarrow 0$.

Bien qu'il eût été très intéressant de pouvoir comparer directement les temps de gel des différents tannins, à température constante, pour des raisons pratiques, comme le montre la figure (3.24), il n'a pas été possible de travailler sur une seule et unique gamme de températures.

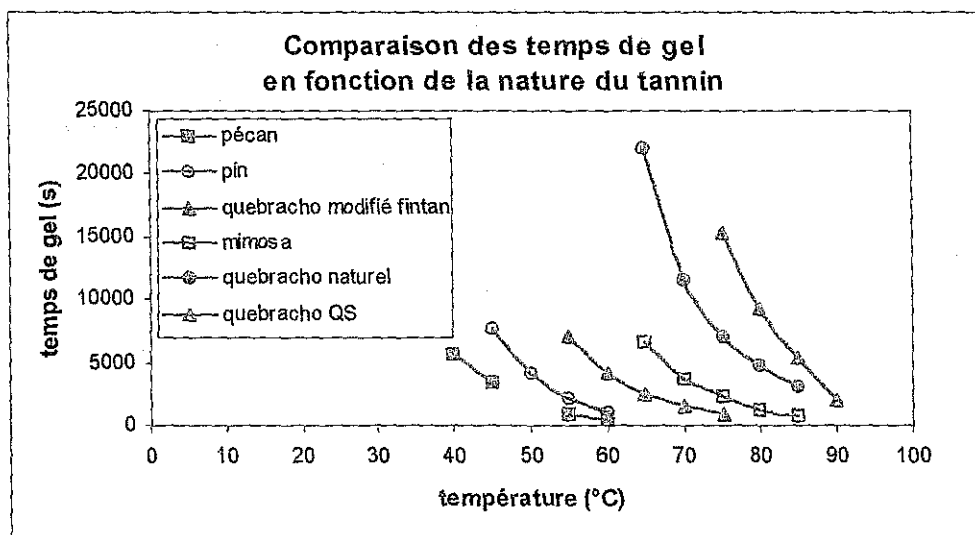


Figure 3.24 : Evolution avec la température des temps de gel calculés à partir de $G'_0 = G''_0$ pour différents tannins.

Les tannins les plus réactifs ont été étudiés à basse température et vice et versa, les tannins les moins réactifs à haute température. Ceci s'explique par la durée des expériences. Ainsi, pour suivre le durcissement d'un tannin très réactif comme le pécan ou le pin, il est nécessaire de choisir une gamme de températures suffisamment basses pour que la réaction ne soit pas trop rapide et que le rhéomètre puisse mesurer un nombre suffisant de points pour construire les courbes G' et $G'' = f(t)$.

Pour les tannins les moins réactifs, comme le quebracho naturel et le quebracho QS, le problème est inversé, une température trop basse conduit à des réactions beaucoup trop longues (temps de réaction > 5 ou 6h). Il est donc préférable dans ce cas de travailler à des températures plus élevées et d'optimiser la durée de l'expérience pour éviter qu'au cours du temps, le matériau ne subisse de trop grandes transformations physiques ou chimiques.

Les tableaux (3.12) et (3.13) présentent, pour chaque tannin, et à différentes températures, les temps de gel obtenus par les deux méthodes de calcul définies précédemment, ainsi que l'énergie d'activation du système au point de gel, calculée à partir de la pente des courbes $t_{gel} = f(1/RT)$ (cf. paragraphe 3.1.1.3.).

Comparaison des temps de gel de différents tannins
méthode de calcul : $G'_o = G''_o$

température (°C)	pécan	pin	mimosa	quebracho naturel	quebracho QS	quebracho modifié fintan
40	5765					
45	3325	7695				
50		4105				
55	865	2105				7045
60	410	1050				4205
65			6625	22105		2535
70			3730	11575		1570
75			2275	7105	15230	965
80			1285	4805	9280	
85			745	3135	5415	
90					2045	
énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	109,3	116,9	114,8	96,4*	137,5	94,1

*énergie d'activation calculée sans les résultats à 65°C

Tableau 3.12 : Evolution des temps de gel, calculés à partir de $G'_o = G''_o$, en fonction de la nature du tannin, de la température, et énergies d'activation au point de gel.

On observe une très bonne corrélation entre les deux méthodes de calcul. Les temps de gel obtenus à partir du point de croisement des courbes G' et G'' sont très similaires à ceux obtenus par extrapolation à l'infini de la viscosité à cisaillement nul.

Les temps de gel des différents tannins ont également été déterminés par une méthode plus classique, par agitation manuelle de 5 g de mélange collant, dans un tube à essai, à 100°C, et pour une concentration de paraformaldéhyde de 4% et les résultats expérimentaux confirment la tendance observée en rhéologie :

pécan < *pin* < *quebracho modifié fintan* < *mimosa* < *quebracho naturel* < *quebracho QS*
58 s 74 s 207 s 368 s 1444 s 2314 s

Comparaison des temps de gel de différents tannins
méthode de calcul : $1/\eta_0 \rightarrow 0$

température (°C)	pécan	pin	mimosa	quebracho naturel	quebracho QS	quebracho modifié fintan
40	5767					
45	3380	7770				
50		4046				
55	889	2087				7020
60	402	1070				4173
65			6657	25159		2572
70			3680	11335		1553
75			2250	7016	15321	948
80			1275	4939	9335	
85			760	2246	5601	
90					2159	
énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	108,6	116,3	115,2	107,4*	133,9	94,7

*énergie d'activation calculée sans les résultats à 65°C

Tableau 3.13 : Evolution des temps de gel, calculés à partir de $1/\eta_0 \rightarrow 0$, en fonction de la nature du tannin, de la température, et énergies d'activation au point de gel.

D'un point de vue énergie d'activation, si toutes les mesures avaient été effectuées sur une même échelle de température, au vu de la réactivité de chacun des tannins, on pourrait s'attendre à observer la tendance suivante :

$$E.A._{\text{pécan}} < E.A._{\text{pin}} < E.A._{\text{quebracho modifié fintan}} < E.A._{\text{mimosa}} < E.A._{\text{quebracho naturel}} < E.A._{\text{quebracho QS}}$$

Les tannins de pin et pécan ont été étudiés à des températures identiques, et, l'énergie d'activation du système au point de gel est, effectivement, plus importante dans le cas du tannin de pin que pour le tannin de pécan. Par contre, bien que très proches d'un point de vue numérique, les énergies d'activation des tannins de pécan et de pin ne peuvent pas être comparées directement avec l'énergie d'activation du tannin de mimosa. Il est, en effet, absolument nécessaire de tenir compte de la différence de température à laquelle les mesures ont été effectuées. Les tannins de pécan et de pin, étant très réactifs, ont été étudiés sur une échelle de température assez basses, de 40°C à 60°C, d'où des énergies d'activation relativement élevées, alors que le tannin de mimosa a, quant à lui, été étudié entre 65°C et 85°C.

Les tannins de mimosa et quebracho ont, également, été étudiés à des températures identiques, pourtant les résultats des tableaux (3.12) et (3.13) ne suivent pas la tendance attendue : bien que le tannin de mimosa soit plus réactif que le tannin de quebracho, à température identique, on constate que l'énergie d'activation du quebracho est inférieure à celle du mimosa. Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses peuvent être avancées :

(i) Le degré de polymérisation du tannin de quebracho est de 6,9 alors que pour le tannin de mimosa, le DP_n est de 4,5 [8]. Au cours de la réaction de polycondensation des tannins avec le paraformaldéhyde, le tannin de quebracho étant un polymère plus gros, il s'immobilise donc plus vite et plus tôt, d'où une énergie d'activation du système au point de gel plus faible que pour le tannin de mimosa. Bien que logique, cette hypothèse est controversée par le fait que pour le tannin de quebracho, il a été établi que parallèlement à la réaction de polycondensation, on assiste à une réaction de dépolymérisation [45], donc le système n'est pas immobilisé plus rapidement comme suggéré ci-dessus.

(ii) Le tannin de quebracho contient une quantité de sucres plus importante que le tannin de mimosa, d'où un état colloïdal plus marqué pour le quebracho que pour le mimosa [46-48]. Or, il a été démontré qu'un ajout de gomme arabique à une résine phénolique accélère la réaction de condensation du phénol avec le formaldéhyde [49]. Pour des conditions expérimentales identiques, en présence de gomme arabique, cad en situation colloïdale, le temps de gel de la résine phénolique est presque deux fois plus court que pour une résine seule, respectivement, 29 et 50 minutes. Pour le tannin de quebracho, la situation est comparable à ce qui a été observé sur les résines phénoliques. Le tannin se trouve sous forme de solution micellaire. Au cours de la réaction, les molécules de paraformaldéhyde migrent à l'intérieur des micelles. Au sein des micelles, la concentration en paraformaldéhyde est donc localement très élevée, et par conséquent, la réaction de polycondensation est plus rapide et l'énergie d'activation du système plus faible.

En ce qui concerne le tannin de quebracho QS, au cours de l'extraction par solvant, tous les sucres sont enlevés du système, il n'y a donc pas d'effet colloïdal dans le tannin QS en solution, d'où une réaction beaucoup plus lente et une énergie d'activation est plus élevée que pour le tannin de quebracho naturel et même le tannin de mimosa, comme le montrent les résultats des tableaux (3.12) et (3.13).

Le tannin de quebracho modifié fintan, a subi, quant à lui, une sulfatation. Ce traitement chimique initial réduit la viscosité du système, mais, n'élimine pas complètement les sucres présents dans le milieu [47]. Avec un degré de polymérisation de 11, le tannin de quebracho modifié fintan en solution, a donc un état colloïdal très marqué, d'où une plus grande réactivité et donc, à température identique, 75°C par exemple, des temps de gel plus courts et globalement, une énergie d'activation plus faible que les tannins de quebracho naturel ou QS.

Une dernière remarque sur les tableaux (3.12) et (3.13), quelque soit la méthode utilisée pour déterminer les temps de gel, les énergies d'activation, calculées à partir de ces temps de gel, sont quasiment identiques d'une méthode à l'autre, sauf pour le tannin de quebracho naturel, où l'écart est plus conséquent : 96,4 kJ.mol⁻¹ dans le tableau (3.12), méthode $G'_0 = G''_0$, et 107,4 kJ.mol⁻¹ dans le tableau (3.13), méthode $1/\eta_0 \rightarrow 0$. Une explication pour ce cas particulier, est peut être que la deuxième méthode de calcul des temps de gel est beaucoup plus sensible aux variations de la viscosité que la première méthode, et, compte tenu de la très forte quantité de sucres présents dans le système, la viscosité du tannin de quebracho naturel en solution est assez variable.

3.1.3.2. Sur les propriétés viscoélastiques du gel

S, la rigidité du gel, n , le coefficient de relaxation et λ_o , le temps de relaxation, ont été déterminés pour chaque tannin et pour différentes températures. Le tableau (3.14) présente uniquement les valeurs moyennes, calculées sur l'ensemble des températures étudiées, mais les tableaux de résultats détaillés sont disponibles en annexe.

Propriétés viscoélastiques des gels						
	pécan	pin	mimosa	quebracho naturel	quebracho QS	quebracho modifié fintan
S rigidité du gel	199	2185	24737	24289	25094	16662
n coefficient de relaxation	1,294	1,246	0,544	0,445	0,720	0,872
λ_o temps de relaxation	0,715	0,566	0,650	0,678	0,658	0,610

Tableau 3.14 : Comparaison des propriétés viscoélastiques des gels, formés au cours de la réaction de polycondensation avec le formaldéhyde, de différents tannins, avec S en Pa.sⁿ et λ_o en s.

D'après le tableau (3.14), l'évolution de S, la rigidité des gels est très claire : plus la réaction est rapide, moins le gel est rigide. Plus la réaction est rapide, plus les problèmes de diffusion sont importants, et moins les molécules de paraformaldéhyde sont mobiles, d'où il a moins d'enchevêtrements dans le mélange, et donc par conséquent le gel formé est moins rigide.

Comme nous allons le voir dans le chapitre qui suit, cette tendance est également observée par TMA mais avec des écarts entre les différents tannins plus modérés. Il semble que par rhéologie, la méthode de calcul accentue les écarts entre la rigidité des gels des différentes espèces de tannin. Ainsi, alors que par rhéologie, la rigidité d'un gel formé à partir du tannin de pécan est 125 fois plus faible que dans le cas du tannin de mimosa, dans la pratique, au contact du substrat bois, le tannin de pécan permet une meilleure dissipation de l'énergie dans le joint de colle, et donc les propriétés mécaniques des panneaux formés avec le tannin de pécan sont comparables à celle des panneaux utilisant un mélange collant à base du tannin de mimosa.

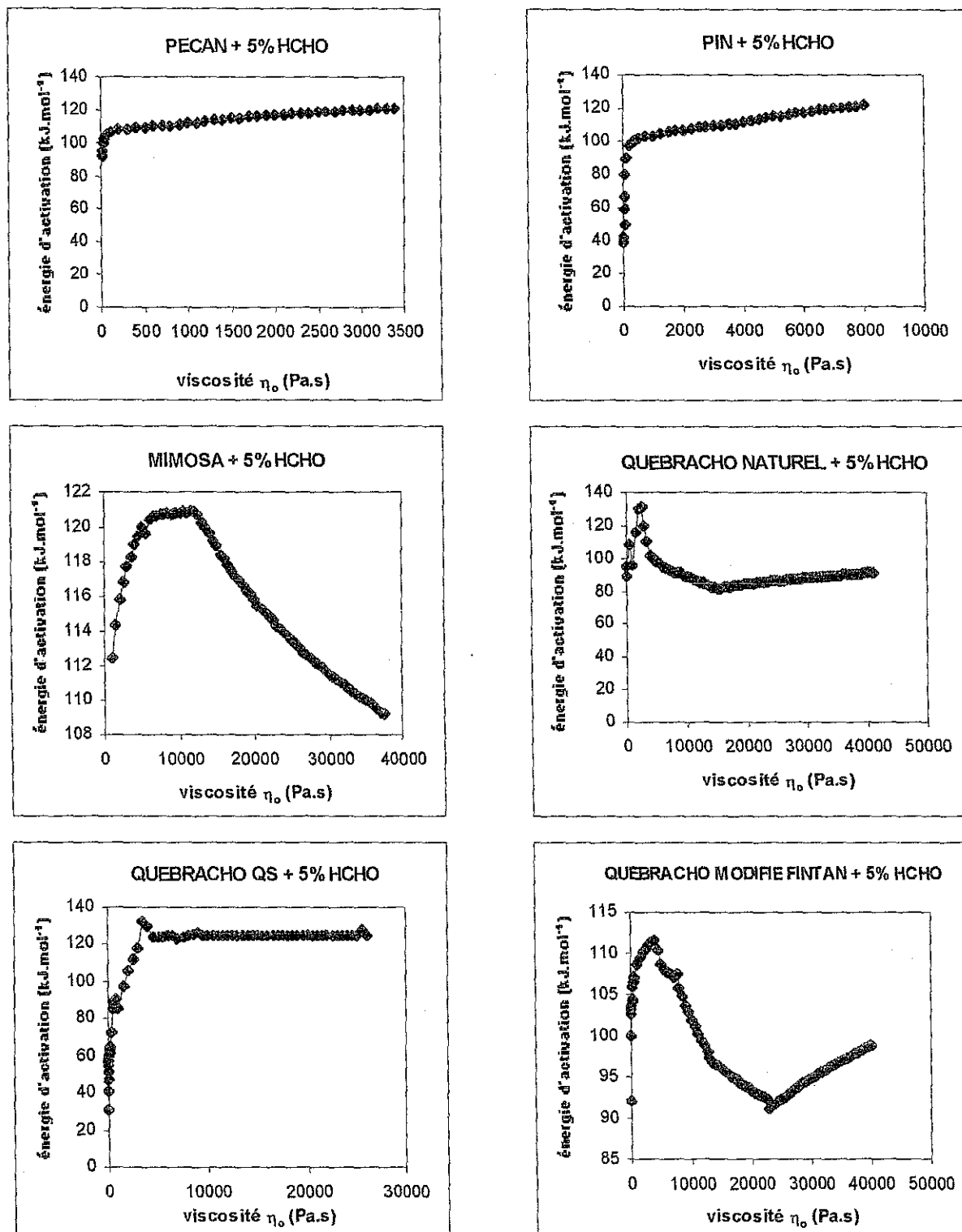
Le coefficient de relaxation dépend également de la vitesse de réaction. Dans le tableau (3.14), on constate que plus la réaction est rapide, plus n , le coefficient de relaxation est élevé. Cette tendance se confirme pour tous les tannins où l'état colloïdal est présent, état colloïdal dû soit aux sucres présents dans le système, soit à la nature du tannin lui-même. Le tannin de quebracho QS, fait exception à cette règle, puisque, comme nous l'avons déjà souligné, les sucres ont été détruits lors de l'extraction par solvant et le système en solution n'est pas colloïdal.

Les variations de λ_0 , le temps de relaxation, caractéristique de la distance qui sépare deux nœuds consécutifs d'une chaîne de polymère, sont faibles, à l'exception de deux cas extrêmes : les tannins de pécan et de pin. Si on regarde un peu plus en détails les valeurs de λ_0 pour les tannins de mimosa et les tannins de quebracho naturel, et modifié fintan, il semble que le temps de relaxation soit inversement proportionnel à la vitesse de réaction. $\lambda_0 = 0,610$ pour le plus réactif des trois tannins, le quebracho modifié fintan et $\lambda_0 = 0,678$ pour le moins réactif, le quebracho naturel. On forme donc une plus forte proportion de chaînes longues avec une faible vitesse de réaction qu'avec une réaction rapide. Mais, encore une fois, les variations observées sont très faibles. Le tannin de pin, avec un temps de relaxation encore plus faible, et donc, une proportion de chaînes longues plus faible que pour le tannin de quebracho modifié fintan, semble suivre la même tendance. Mais, l'écart observé entre le temps de relaxation des tannins de pécan et de pin soulève quelques interrogations. La réactivité du tannin de pécan est du même ordre de grandeur que celle du tannin de pin, on s'attend donc à observer des temps de relaxation comparables pour les deux tannins, or expérimentalement la situation est totalement différente. Une explication possible est que, plus la réaction est rapide, plus l'erreur expérimentale est importante. Par conséquent, les résultats, tant du tannin de pin, que du tannin de pécan, de loin les deux tannins les plus réactifs de la série, doivent être considérés avec une certaine réserve due à une marge d'erreur relativement importante.

3.1.3.3. Sur l'évolution de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation instantanée, déterminée à partir des courbes logarithmiques de la viscosité à cisaillement nul en fonction du temps, à différentes températures (cf. paragraphe 3.1.1.2.), permet de suivre la réaction de polymérisation.

La courbe de l'énergie d'activation du tannin de mimosa, déjà commentée dans le paragraphe sur le tannin de référence, est donnée ici comme élément de comparaison pour les autres espèces de tannin (figure 3.25.c). Pour mémoire, dans le cas du tannin de mimosa, les trois étapes observées au cours des variations de l'énergie d'activation avec la viscosité à cisaillement nul, correspondent, dans un premier temps, à un accroissement linéaire des chaînes de polymère (E.A. croissante), puis, à la formation de polymères branchés (E.A. constante), et enfin à la formation d'un gel, et donc à la diminution de la proportion liquide dans le milieu (E.A. décroissante).



Pour les tannins de pécan et pin, le schéma est différent, comme on peut le constater sur les figures 3.25 (a) et (b). On ne distingue que deux étapes, une augmentation très rapide de l'énergie d'activation puis un plateau entre 100 et 120 kJ.mol^{-1} , quasiment constant. Notons également la différence au niveau de l'axe des abscisses, alors que pour le tannin de mimosa, en fin de réaction, on atteint des viscosités à cisaillement nul de l'ordre de 40000 Pa.s, pour le tannin de pécan et de pin, les viscosités atteintes sont beaucoup plus faibles, respectivement, 3500 Pa.s et 8000 Pa.s. Ce qui signifie que la réaction est immobilisée beaucoup plus tôt pour les tannins de pécan et de pin que pour le tannin de mimosa, et donc c'est pourquoi, seules les deux premières étapes sont observées sur ces deux figures.

Pour les trois tannins de quebracho, naturel (figure 3.25.d), QS (figure 3.25.e) et modifié fintan (figure 3.25.f), la situation est très intéressante. Prenons, dans un premier temps, le cas du tannin de quebracho naturel. On observe bien la première étape, avec une forte augmentation de l'énergie d'activation qui correspond à l'accroissement linéaire des polymères, et à une réaction de plus en plus difficile, de par des problèmes diffusionnels de plus en plus importants. Puis on observe une brutale diminution de l'énergie d'activation, qui confirme la tendance, déjà observée par d'autres techniques [46], le tannin de quebracho se dépolymérise. La première conséquence de la dépolymérisation est la rupture des chaînes de polymères, d'où une diminution très brutale de l'énergie d'activation du système. Par conséquent, les chaînes de polymères sont plus petites, et donc plus mobiles, d'où moins de problèmes de diffusion, et une réaction de polycondensation qui redémarre. Cette fois, les deux réactions antagonistes : dépolymérisation et polycondensation sont en concurrence, d'où une diminution de l'énergie d'activation de moins en moins importante lorsqu'on s'approche du point de gel. Sur la courbe, le point de gel est situé au niveau de l'inflexion, pour une viscosité à cisaillement nul d'environ 15000 Pa.s. Au-delà du point de gel, le réseau réticulé se forme, d'où des problèmes de diffusion à nouveau importants, et donc une énergie d'activation plus élevée.

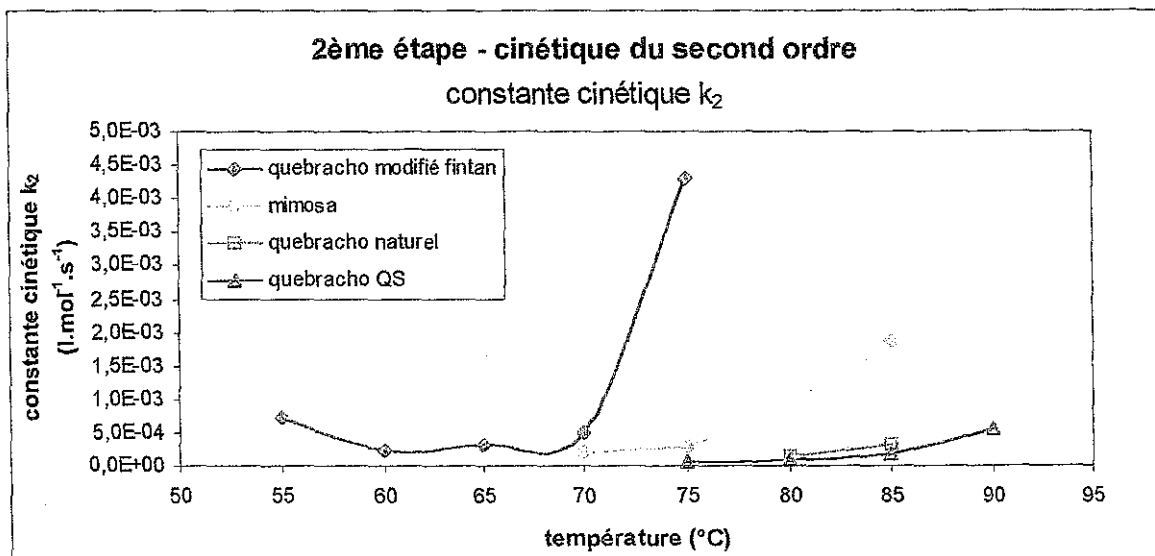
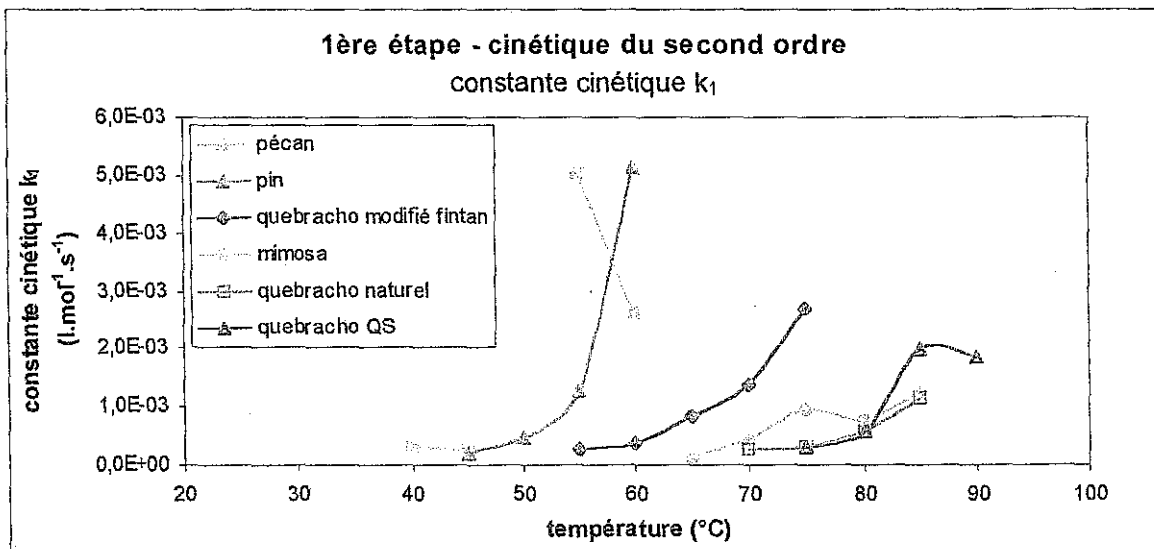
La courbe du tannin modifié fintan suit la même tendance, mais des variations nettement plus accentuées. Le traitement chimique initial que subit le tannin modifié fintan, abaisse la viscosité, et réduit la taille des polymères. Les polymères étant plus petits, ils sont donc plus mobiles, et, par conséquent, il y a moins de problèmes de diffusion, et la dépolymérisation du tannin de quebracho modifié fintan est plus forte, plus extrême, que dans le cas du tannin de quebracho naturel, comme on peut le constater sur la figure (3.25.f).

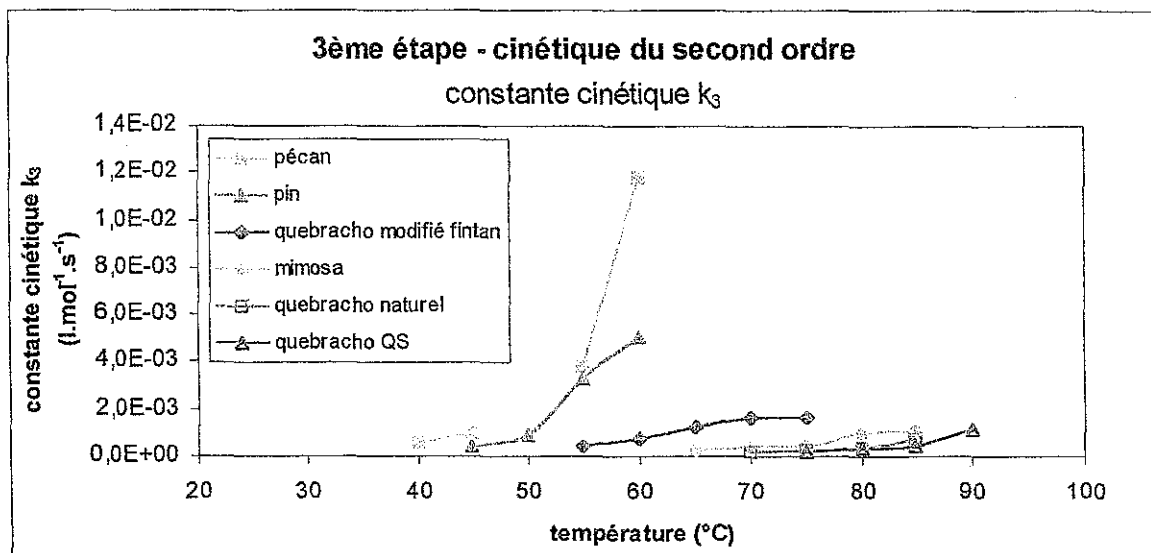
Dans le cas du tannin de quebracho QS, avec extraction par solvant, on a éliminé tous les sucres, on travaille avec un tannin pur. C'est pourquoi, d'une part, l'énergie d'activation au départ est nettement plus basse, de l'ordre de 30 / 40 kJ.mol^{-1} pour le QS, et de l'ordre de 90 kJ.mol^{-1} pour le tannin de quebracho naturel, et, d'autre part, que la dépolymérisation observée à environ 5000 Pa.s est si faible comparé au deux autres espèces de tannin de quebracho.

3.1.3.4. Sur les constantes cinétiques

Les constantes cinétiques des différentes étapes de la réaction de polycondensation des tannins avec le paraformaldéhyde, ont été calculées suivant la même méthode que celle décrite pour le tannin de mimosa (cf. paragraphe 3.1.1.6). En ce qui concerne les étapes avant le point de gel, caractérisées par des réactions du second ordre, les figures 3.26 (a), (b) et (c) confirment ce qui avait été observé sur les courbes des temps de gel : les tannins les plus rapides sont les tannins de pécan, de pin, puis de quebracho modifié, et les moins rapides, les tannins de quebracho naturel et quebracho QS.

REMARQUE : Les résultats des calculs des constantes cinétiques sont présentés ici sous forme graphique, mais toutes les données numériques disponibles en annexe.



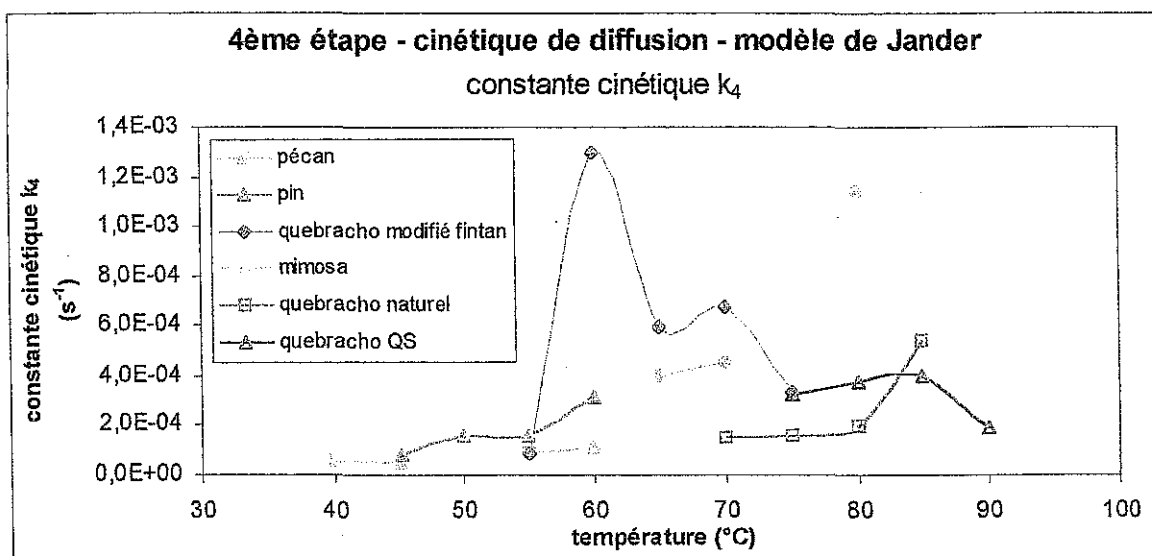
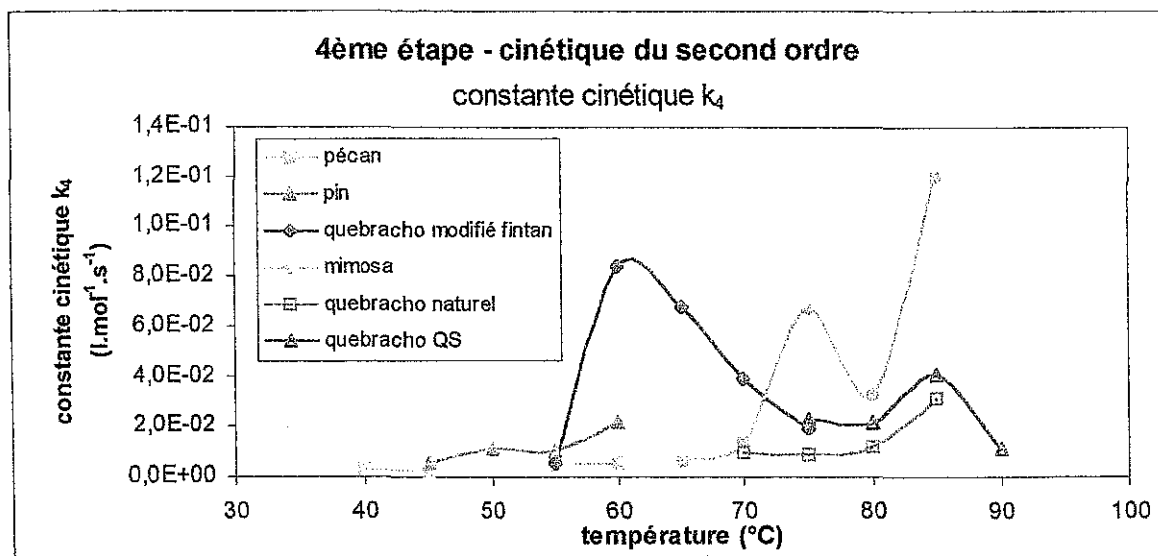


Figures 3.26 (a), (b) et (c) : Comparaison des constantes cinétiques k_1 (a), k_2 (b) et k_3 (c), à différentes températures, et pour différents tannins : pécan, pin, mimosa, quebracho naturel, QS et modifié fintan.

Il est intéressant de noter que l'étape 2, caractéristique d'un ralentissement de la réaction de polycondensation, avec $k_2 < k_3 < k_1$, comme observé dans le cas du tannin de référence, le tannin de mimosa, n'est présente que pour les tannins de quebracho naturel, QS et modifié fintan. Pour les tannins de pécan et pin, plus réactifs, pas de ralentissement, donc pas de constante cinétique k_2 : deux étapes seulement caractérisent la réaction avant le point de gel, et au lieu d'un ralentissement, c'est une accélération qui est observée, avec $k_1 < k_3$.

Après le point de gel, les constantes cinétiques sont calculées à partir de deux modèles différents, un modèle du second ordre (figure 3.27.a) et un modèle de diffusion (figure 3.27.b). On constate que, par rapport aux figures 3.26 (a), (b) et (c), l'échelle des constantes cinétiques est bouleversée. Ainsi, le tannin de pécan plus rapide que le tannin de pin avant le point de gel, est plus lent après le point de gel, conséquence directe, de problèmes de diffusion plus importants, liés à une immobilisation plus rapide du réseau pour le tannin de pécan que pour le tannin de pin.

De la même façon, le tannin de quebracho QS plus lent que le tannin de quebracho naturel avant le point de gel, est, cette fois, plus rapide au-delà du point de gel. L'absence de sucre, dans le tannin QS, permet une meilleure mobilité des molécules réactives que dans le cas du tannin de quebracho naturel, avec toutefois une petite irrégularité à température élevée : 90°C (figures 3.27 (a) et (b)), pour le tannin de quebracho QS, probablement une erreur expérimentale. Par contre, pour le tannin de quebracho modifié fintan, les résultats expérimentaux, après le point de gel, sont très irréguliers et plutôt atypiques comme le montre la pente négative de la courbe $k_4 = f(T)$, à partir de 60°C (figure 3.27.a).



Figures 3.27 (a) et (b) : Comparaison des constantes cinétiques k_4 calculées à partir d'un modèle du second ordre (a) et de diffusion (b), à différentes températures, et pour différents tannins : pécan, pin, mimosa, quebracho naturel, QS et modifié fintan.

On retiendra, également, que bien qu'on ne puisse comparer quantitativement les constantes cinétiques k_4 du modèle de diffusion et les constantes cinétiques k_4 du modèle du second ordre (dû à des unités différentes : $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le second ordre et s^{-1} pour le modèle de Jander), l'évolution qualitative, au-delà du point de gel, des constantes cinétiques en fonction de la température est la même pour les deux méthodes de calcul. Les écarts entre les constantes cinétiques des différents tannins sont, toutefois, plus marqués pour les résultats basés sur le modèle de diffusion de Jander que pour ceux basés sur un modèle du second ordre.

3.2. CONCLUSION

Cette étude rhéologique, sur la réaction de polycondensation des tannins avec le paraformaldéhyde, a permis de :

- ✓ suivre l'énergie d'activation instantanée de la réaction de polycondensation, et, de mettre en évidence tous les modifications physico-chimiques qui se produisent au cours du durcissement comme, les changements du type de réaction (de la formation d'un polymère linéaire à la formation d'un polymère branché, ou encore, de la formation d'un gel à un réseau tridimensionnel), le ralentissement de la réaction suite à des problèmes de diffusion périodiques...
- ✓ définir les temps de gel et les propriétés viscoélastiques du gel, telles que la rigidité du gel ou la longueur des chaînes de polymères à travers le temps de relaxation et le coefficient de relaxation
- ✓ calculer le degré de conversion de la réaction, et, de modéliser la cinétique de chacune des étapes du durcissement : avant le point de gel, au point de gel et après le point de gel
- ✓ déterminer l'influence de la concentration en paraformaldéhyde, sur la vitesse de la réaction (temps de gel, énergie d'activation et constantes cinétiques), ou sur les propriétés viscoélastiques du gel
- ✓ comparer le comportement rhéologique de plusieurs espèces de tannins, comparer la réactivité des différents tannins avec le paraformaldéhyde, et, notamment, avec le tannin de quebracho, étudier l'influence des sucres et autres carbohydrates présents dans les solutions de tannin, sur la réaction de polycondensation avec le paraformaldéhyde

On retiendra aussi que, la rhéologie est une technique très sensible aux variations de la viscosité, et, donc, particulièrement adaptée pour étudier les premières phases du durcissement d'un adhésif tannin-paraformaldéhyde : de l'accroissement des polymères linéaires jusqu'à la formation d'un gel, mais, qu'au-delà du point de gel, pour l'étape qui correspond à l'accroissement du réseau tridimensionnel, les calculs sont plus délicats du fait des limites expérimentales imposées par l'appareil.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] PLOMLEY K.F. (1964)
Australian J. Appl. Sci. 15 (3), 171-182
- [2] ROUX D.G. (1965)
"Modern applications of mimosa extract"
Leather industries research institute publication, p°34-41,
Grahamstown, South Africa
- [3] ROUX D.G. (1972)
Phytochemistry 11 (4), 1219-1230
- [4] PIZZI A. (1977)
Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives
Ph.D. Thesis, University of the Orange Free State, South Africa
- [5] PIZZI A. (1978)
Forest Product Journal 28 (12), 42-47
- [6] PIZZI A. (1983)
Wood adhesives, chemistry and technology
A Pizzi Ed., Marcel dekker, New York
- [7] MEIKLEHAM N., PIZZI A., STEPHANOU A. (1994)
J. Appl. Polym. Sci. 54, 1827-1845
- [8] THOMPSON D. & PIZZI A. (1995)
J. Appl. Polym. Sci. 55, 107-112
- [9] KAMAL M.R. & SOUROUR S. (1973)
Polym. Eng. Sci. 13, 59
- [10] WHITE R.P. (1974)
Polym. Eng. Sci. 14, 50
- [11] ROLLER M.B. (1975)
Polym. Eng. Sci. 15, 406
- [12] FLORY P.J. (1953)
Principle of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York

- [13] VINOGRADOV G.V. & MALKIN Y.A. (1980)
Rheology of polymers, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York
- [14] LIPSHITZ S.D. & MACOSKO C.W. (1976)
Polym. Eng. Sci. 16, 803
- [15] LIPSHITZ S.D. & MACOSKO C.W. (1977)
J. Appl. Polym. Sci. 21, 2029
- [16] MALKIN A.Y., BEGHISHEV V.P., KULICHIKHIN S.G., KOZHINA V.A. (1983)
Vysokomolek soed 25, A (9), 1948
- [17] VALLES F.M., MACOSKO C.W., HICKEY W.J. (1979)
Amer. Chem. Soc., Polymer Prep. 20 (2), 153
- [18] NARODITSKAYA E.Y., KHODZHAIEVA I.D., KULICHIKHIN S.G., POZDNYAKOU V.Y., YUNITSKII I.N., KIREEV V.V., MALKIN A.Y. (1985)
Vysokomolek soed 27, B (9), 713
- [19] MALKIN A.Y. & KULICHIKHIN S.G. (1991)
Adv. Polym. Sci. 101, 217-256
- [20] KULICHIKHIN S.G. (1983)
Rheokinetics of curing processes of epoxy oligomers, Minsk , p°88
- [21] MALKIN A.Y., KULICHIKHIN S.G., KOZHINA V.A., BOLOTINA, L.M. (1987)
Vysokomolek soed 29, A (2), 418
- [22] KULICHIKHIN S.G., DEMINA G.I., BOKAREVA E.Z., MALKIN A.Y. (1980)
Plastmassy 1, 57
- [23] KULICHIKHIN S.G., KOZHINA V.A., BOLOTINA L.M., MALKIN A.Y. (1982)
Vysokomolek soed 24, B (4), 309
- [24] KULICHIKHIN S.G., IVANOVA S.L., KORCHAGINA M.A., MALKIN A.Y. (1980)
Vysokomolek soed 22, A (1), 165
- [25] KULICHIKHIN S.G. & MALKIN A.Y. (1980)
Vysokomolek soed 22, A (9), 2093
- [26] MALKIN A.Y. & KULICHIKHIN S.G. (1980)
Proc. 8th Intern. Cong. Rheol., Napoli, Italy
Rheology, p°407, Plenum Press, New York

- [27] HALASZ L., VORSTER O., PIZZI A., VAN ALPHEN J. (2000)
J. Appl. Polym. Sci. 75 (10), 1296-1302
- [28] HALASZ L., VORSTER O., PIZZI A., GUASI K. (2001)
J. Appl. Polym. Sci. 80 (6), 898-902
- [29] WINTER H.H. & MOURS M. (1997)
Adv. Polym. Sci. 134, 164-231
- [30] ROSSOUW D.T., PIZZI A., MCGILLIVRAY (1980)
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 18, 3323-3343
- [31] VILGIS T.A., WINTER H.H. (1988)
Coll. Polym. Sci. 266, 494
- [32] CHAMBON F. & WINTER H.H. (1985)
Polymer Bull. 13, 499
- [33] WINTER H.H. & CHAMBON F. (1986)
J. Rheol. 30, 367
- [34] CHAMBON F. & WINTER H.H. (1987)
J. Rheol. 31, 683
- [35] WINTER H.H., IZUKA A., DE ROSA M.E. (1994)
Polymer Gels and Networks 2, 239
- [36] DE ROSA M.E., MOURS M., WINTER H.H. (1997)
Polymer Gels and Networks 5, 69
- [37] BRIEDIS I.P. (1987)
Encyclopedia of Engineering Materials, Marcel Dekker, New York
Volume I, "Polymer Science and Technology", p°605-641
- [38] PEARSON D.S. (1987)
Rubber Chemistry and Technology 60, 439
- [39] ODIAN G. (1991 version anglaise – 1994 version française)
Principles of polymerization 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
La polymérisation. Principes et Applications., Polytechnica, Paris
- [40] DURAND D. & BRUNEAU C.M. (1982a)
Polymer 23,69

- [41] DURAND D. & BRUNEAU C.M. (1982b)
Makromol. Chem. 183,1021
- b- [42] HALASZ L., VORSTER O., PIZZI A., GUASI K. (2000)
"Curing process of urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde wood adhesives"
17-21 July 2000, 14 PAC, Warsaw
- [43] FEVRE A. & MURAT M. (1975)
J. Thermal. Anal. 7, 429-443
- [44] CARTER R.E. (1961)
J. Chem. Phys. 34 (6), 2010-2015
- [45] PASCH H., PIZZI A., RODE K. (2001)
J. Appl. Polym. Sci. (to be published)
- [46] PIZZI A. & STEPHANOU A. (1993)
J. Appl. Polym. Sci. 50, 2105-2113
- [47] PIZZI A. & STEPHANOU A. (1994a)
J. Appl. Polym. Sci. 51, 2109-2124
- [48] PIZZI A. & STEPHANOU A. (1994b)
J. Appl. Polym. Sci. 51, 2125-2130
- [49] GAY K. & PIZZI A. (1996)
Holz. Roh. Werkstoff. 54 (4), 278

ANALYSE THERMOMECHANIQUE DES ADHESIFS A BASE DE TANNINS

Chapitre 4

T.M.A.

ANALYSE THERMOMECHANIQUE DES ADHESIFS A BASE DE TANNINS

4.1. Résultats et discussion

- 4.1.1. Caractérisation par TMA des réseaux de polycondensation et autocondensation
- 4.1.2. Corrélation entre les résultats TMA et la force de cohésion interne des panneaux de particules
- 4.1.3. Diagrammes CHT et TTT

4.2. Conclusion

Références bibliographiques

4.1. Résultats et discussion

4.1.1. Caractérisation par TMA des réseaux de polycondensation et autocondensation

La première remarque importante au sujet de la caractérisation du durcissement des résines tannins-formaldéhyde par TMA concerne l'inhérente et parfois extrême variabilité observée pour les courbes du module élastique et de sa dérivée. Pour un même système tannin-durcisseur, la valeur du module du réseau final présente une certaine constante et reproductibilité, mais l'allure des courbes du module en fonction de la température ou du temps varie fortement d'un essai à l'autre. Pour les courbes de la dérivée le nombre de pics est constant pour un système tannin-durcisseur donné, les pics apparaissent également à des températures identiques, mais les hauteurs relatives de ces pics sont complètement variables.

A première vue, les résultats sont très variables, l'augmentation du module élastique dans le joint de colle est irrégulière et il semble donc que le durcissement des résines tannin-formaldéhyde est irrégulier. Pourtant sur l'ensemble de l'étude, des courbes d'allures similaires voir identiques ont pu être observées, les résultats bien que variables sont consistants. Il apparaît que la forte variabilité observée sur les courbes TMA du durcissement des adhésifs à base de tannins est en fait due au chevauchement de plusieurs effets différents liés à la complexité des systèmes étudiés [1,2].

Pour comprendre et expliquer l'irrégularité des courbes TMA, il est nécessaire de faire un petit rappel sur le processus de durcissement des résines tannin-formaldéhyde et des phénomènes qui conduisent à l'augmentation du module élastique. Lorsque les tannins réagissent avec un durcisseur, dans notre étude le formaldéhyde, deux processus se superposent et sont à l'origine de l'augmentation du module élastique :

(i) L'avancement de la réaction de polycondensation entre le tannin et le durcisseur (et dans le cas d'une réaction avec les tannins seuls, l'avancement de la réaction d'autocondensation qui implique le même noyau phénolique). Cette étape est en soit déjà complexe puisqu'il existe entre deux et quatre noyaux phénoliques différents dans les tannins capables de réagir avec le durcisseur.

Par exemple, dans le cas du tannin de pin (figure 4.1), un noyau A très réactif, basé sur la structure du phloroglucinol côtoie un noyau B moins réactif, basé sur la structure du catéchol. Ces deux noyaux phénoliques, de structure et de réactivité totalement différente vont réagir à des températures différentes et feront donc apparaître des plateaux ou points d'inflexion sur la courbe du module à des instants différents (de même que la série de pic de la courbe de la première dérivée sera différente).

Dans le cas du tannin de quebracho (figure 4.2), deux structures sont possibles pour le noyau A : majoritairement structure résorcinol mais aussi structure phloroglucinol, de plus le noyau B peut être soit de type pyrogallol, soit de type catéchol. Tous ces noyaux ont des réactivités différentes vis à vis du durcisseur, au fur et à mesure que la température du système augmente, l'avancement de la réaction de chacun des noyaux, du plus réactif au moins réactif, avec le durcisseur se traduit par une succession de plateaux dans la courbe du module élastique (et de pics dans la courbe de la première dérivée). Succession différente de celle observée pour un autre tannin comme par exemple le tannin de pin.

(ii) La progression initiale de la réaction de polycondensation (et autocondensation également) à basse température conduit à la formation, dans un premier temps, de polymères linéaires. La longueur moyenne de ces chaînes linéaires de polymères augmente alors jusqu'à atteindre une valeur critique (valeur critique qui varie en fonction de la température du système et de la concentration). Au-delà de ce seuil critique, des réseaux d'enchevêtrement se forment, ce qui se traduit, à nouveau, par des plateaux sur la courbe du module élastique et une série de pics sur la courbe de la première dérivée.

Ce second mécanisme (ii) vient en superposition avec la réaction de polycondensation (ou autocondensation) décrite ci-dessus (i). La formation des réseaux d'enchevêtrement (ii) n'est pas un mécanisme totalement indépendant, il est même fortement influencé par le mécanisme de polycondensation décrit en (i), et vice et versa.

La température d'apparition des plateaux du module élastique engendrés par le réseau d'enchevêtrement varie également. Elle est fonction de l'avancement de la réaction de polycondensation, élément déterminant de la longueur des chaînes de polymères mais elle est également liée à la quantité d'eau présente dans le système et donc à la mobilité des polymères dans l'eau.

Il y a donc un étroit équilibre entre la température à laquelle le réseau d'enchevêtrement se forme et la longueur des chaînes de polymères :

- ✓ plus la température est élevée, plus la proportion d'eau dans le système est faible et donc plus le matériau est « sec » d'où un réseau d'enchevêtrement qui se forment pour des petites chaînes de polymère.
- ✓ à basse température, la quantité d'eau dans le système est plus importante, d'où une meilleure mobilité des polymères, le réseau d'enchevêtrement se forme donc à une longueur critique plus élevée et par conséquent un degré de polycondensation plus important.

Ce sont donc d'une part, la complexité et variabilité naturelles des tannins polyflavanoïdes et, d'autre part, la superposition de deux effets : la réaction de polycondensation (ou autocondensation) de chacun des noyaux du tannin et la formation d'un réseau d'enchevêtrement dû à l'accroissement des chaînes linéaires de polymères, qui sont à l'origine de l'apparente irrégularité des courbes TMA obtenues pour les systèmes tannins – formaldéhyde.

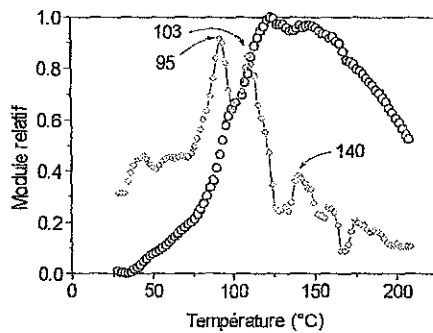


Figure 4.1 :
Variation du module relatif (o),
et de sa dérivée (∅), d'une résine
tannins de pin / paraformaldéhyde.

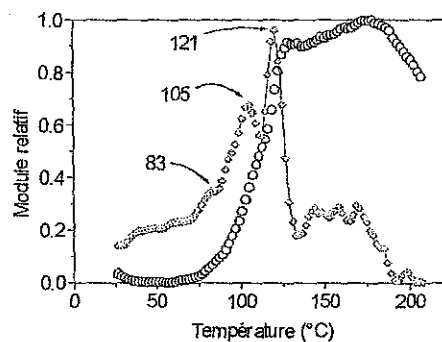


Figure 4.2 :
Variation du module relatif (o), et de
sa dérivée (∅), d'une résine tannins de
quebracho fintan / paraformaldéhyde

Le premier plateau (qui parfois apparaît juste sous forme d'un pic) de la courbe du module est, en général, seulement dû à l'enchevêtrement de polymères linéaires. La diminution du module observée juste après est, en général, la conséquence directe de l'augmentation de la mobilité des polymères, liée à l'augmentation de la température. Dès que le réseau de polycondensation est suffisamment fort pour contre-balancer cet effet, le module augmente à nouveau pour un plateau plus important.

Si on reprend l'exemple du tannin de pin, deux cas extrêmes peuvent se présenter :

- (i) Le noyau phénolique A réagit rapidement et linéairement ce qui se traduit par un premier plateau assez élevé sur la courbe du module, dû au réseau d'enchevêtrement qui s'est formé très rapidement. Le second plateau, d'intensité plus faible (faible pourcentage du module final) par rapport au précédent plateau du module, est lié à l'étape de réticulation de la réaction de polycondensation (figure 4.3).
- (ii) De part la complexité des tannins et de part le nombre et la variété des sites réactifs, l'accroissement linéaire dû à la réaction de polycondensation peut être nettement moins important, et donc, dans ce cas, la formation du réseau réticulé tridimensionnel commencera plus tôt, c.a.d. pour un degré d'avancement de la réaction de polycondensation plus faible. Sur la courbe du module, le plateau lié à l'apparition du réseau d'enchevêtrement apparaîtra donc à des températures plus faibles ou dans certains cas extrêmes n'apparaîtra pas du tout si la longueur critique des polymères à ces faibles températures et à ces concentrations n'est pas atteinte. L'allure générale de la courbe du module sera donc une première augmentation très faible du module, suivie d'un plateau d'intensité beaucoup plus élevée qui représente l'étape de réticulation.

A ces deux types de courbe du module correspondent bien évidemment deux courbes dérivées d'allure bien différente : dans le premier cas, on peut s'attendre à observer deux pics d'amplitude comparable, alors que dans le second cas, le premier pic sera nettement inférieur au deuxième pic, voir même juste un renflement du deuxième pic très intense.

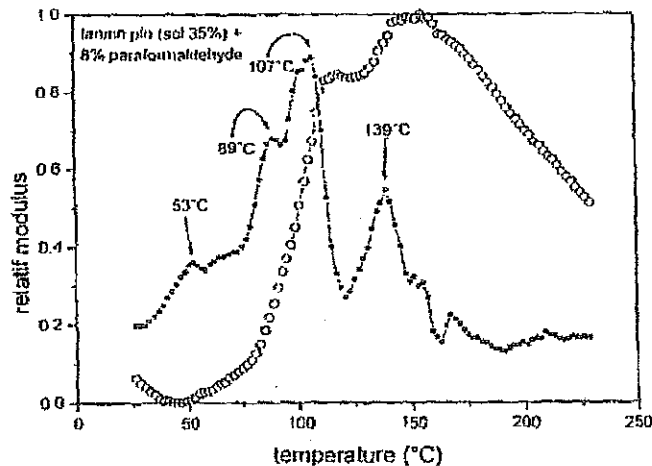


Figure 4.3 : Courbe TMA représentant le module relatif (-o-) et sa première dérivée (-●-) en fonction de la température pour une résine tannins de pin – paraformaldéhyde.

Il est important de souligner que malgré des allures très différentes pour les courbes du module, le module du réseau réticulé final est une valeur constante, c'est une donnée qui, dans la limite des erreurs expérimentales, est reproductible par TMA.

Comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, pour les résines synthétiques, le tout premier point de l'augmentation du module représente le point de gel, et le point d'inflexion (ou pic de la courbe de la première dérivée du module) correspond à la température de vitrification. Comme le prouvent les deux exemples ci-dessus pour le tannin de pin (figures 4.1 et 4.3), le concept utilisé pour définir le point de gel et la température de vitrification de résines synthétiques perd toute signification dans le cas de systèmes plus complexes comme les tannins polyflavanoïdes.

Quel est le point qui correspond réellement à la température de vitrification sur la courbe du module de systèmes aussi complexes ?

- ✓ Est-ce le point d'inflexion juste avant la première augmentation du module, lorsque le polymère atteint la longueur de chaîne critique pour la formation du réseau d'enchevêtrement ?
- ✓ Est-ce le point d'inflexion qui précède la seconde augmentation du module liée à la formation du réseau réticulé tridimensionnel ?

De cette discussion on retiendra donc que dans le cas des tannins polyflavanoïdes, la présence de plusieurs types de noyaux phénoliques différents, très réactifs, contribue à la formation d'un réseau d'enchevêtrement initial souvent très important, par conséquent, tous les plateaux du module (ou pics de la première dérivée) sont à prendre en considération.

tannin pin seul pH 4,5	56(5)	-	74(13)	81(17)	95(25)	107(18)	121(10)	128(6)	140(-)
tannin pin seul pH 9,5	55(9)	-	74(18)	82(18)	95(16)	107(19)	119(11)	131(-)	140(-)
tannin pin + HCHO pH 4,5	55(5)	66(11)	-	86(21)	95(23)	103(18)	122(12)	-	140(4)
tannin pin + HCHO pH 4,5	-	69(25)	79(25)	-	93(21)	103(18)	123(16)	131(-)	140(-)

Tableau 4.1 : Température (en °C) et intensité relative des pics de la première dérivée des courbes TMA du module de systèmes tannin de pin seul et tannin de pin en présence de paraformaldéhyde [2].

Lorsque l'on compare les courbes TMA du tannin de pin seul et d'un adhésif tannin de pin – paraformaldéhyde (tableau 4.1), on constate que :

- (1) L'intensité du module relatif prend des valeurs différentes dans les deux cas et varie au cours des différentes étapes du durcissement (les pics de la première dérivée sont, par conséquent, également différents selon que le système étudié est le tannin de pin seul ou le tannin de pin en présence de paraformaldéhyde).
- (2) Au cours de la réaction avec le paraformaldéhyde, les pics de la première dérivée à 74 et 128°C qui existent dans le cas de la réaction d'autocondensation du tannin de pin seul, ont disparu dans le cas de la réaction de polycondensation et un nouveau pic est apparu entre 66 et 69°C (figure 4.3).

On peut donc en conclure que le pic à 66-69°C caractérise la réaction de polycondensation entre le tannin de pin et le paraformaldéhyde, de même que l'augmentation d'intensité observée pour les pics à 106 et 148°C.

On a également pu observer [2] que le pic à 66-69°C est de plus faible intensité à pH 4.5 qu'à pH 7.2 (tableau 4.1), du à une réaction du tannin de pin avec le paraformaldéhyde beaucoup plus lente à bas pH. Notons toutefois, qu'il est difficile de conclure uniquement sur les variations observées pour le pic à 68°C puisque à cette température les effets de l'humidité et du substrat : le bois, sont très présents.

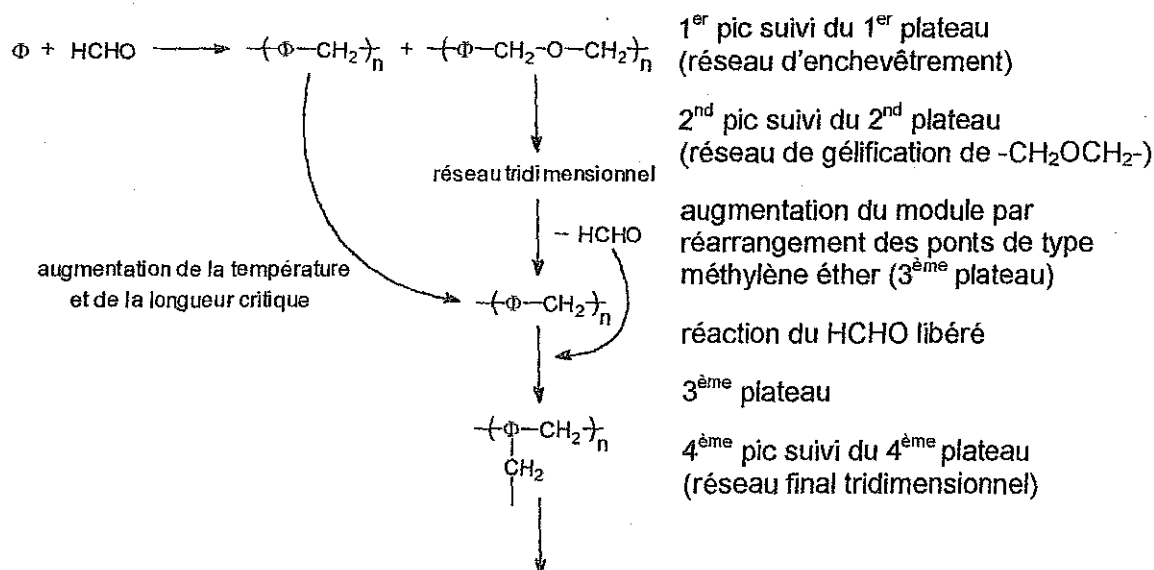
Le pic à 106°C est le pic (ou épaulement dans le cas de la courbe du module relatif) qui jusqu'à présent était lissé dans le cas des courbes TMA de résines synthétiques. Il est clair, que dans des systèmes aussi complexes que les tannins, où des noyaux phénoliques de différente réactivité coexistent sur une même molécule, ce pic est à prendre définitivement en considération.

La méthodologie TMA traditionnelle des résines synthétiques n'est plus applicable (méthodologie établie sur une évolution du module en une seule étape). Lorsque l'augmentation du module se fait en quatre étapes, le début de l'augmentation du module ne correspond plus au point de gélification mais plutôt à un point de pseudo-gélification dû à la formation d'un réseau d'enchevêtrement. De même, le premier point d'inflexion de la courbe du module ne représente pas la température de vitrification, mais plus probablement le début d'une immobilisation des macromolécules, le début d'un réseau d'enchevêtrement.

De même un tel système tannin - paraformaldéhyde, ne peut présenter quatre températures de gélification et quatre températures de vitrification. Ainsi les pics de la première dérivée du module représentent plutôt

- (i) une rigidification du réseau due à l'enchevêtrement de polymères linéaires (forces secondaires) pour le premier pic (lorsqu'il est observable),
- (ii) le début de la formation d'un réseau tridimensionnel (liaisons covalentes) à partir des sites les plus réactifs (noyaux A de type résorcinol ou phloroglucinol dans le cas des tannins) pour le second pic,
- (iii) les pics suivants caractérisent les durcissements successifs du réseau dus à la réaction des autres sites des plus réactifs au moins réactifs,
- (iv) au-delà de 130-135°C on peut considérer que la série de pics successifs de faible intensité caractérise les réarrangements internes du réseau réticulé tridimensionnel.

La figure (4.4) propose le schéma réactionnel de la polycondensation des tannins de pin avec la paraformaldéhyde défini à partir des observations et interprétations ci-dessus des courbes TMA.



diminution du module due à une dégradation de l'adhésif et/ou du substrat et apparition sur les courbes TMA de pics mineurs attribuables à des espèces phénoliques peu réactives

Figure 4.4 : Proposition de schéma réactionnel des tannins de pin (et du phloroglucinol) avec le paraformaldéhyde

Dans le tableau (4.1), on note également que la réaction d'autocondensation et la réaction de polycondensation avec la paraformaldéhyde sont deux réactions compétitives : en présence de paraformaldéhyde, les pics correspondants à la réaction d'autocondensation sont d'intensité nettement plus faible. Les deux réactions sont en compétition pour les mêmes sites réactifs.

Sur les courbes TMA, lorsque c'est la réaction de polycondensation qui prédomine, comme par exemple à pH élevé, cela se traduit par l'apparition du réseau d'enchevêtrement plus tôt et à des températures plus basses. Mais il est important de noter que dans les conditions normales de durcissement des résines tannins – paraformaldéhyde, la réaction d'autocondensation est toujours présente et contribue pour un pourcentage non négligeable à la résistance finale du réseau réticulé tridimensionnel qui s'est formé.

Au cours de cette étude, on s'est dans un premier temps intéressé au durcissement des adhésifs tannins - paraformaldéhyde en mode non-isotherme. Chaque tannin a été étudié pour quatre concentrations de paraformaldéhyde différentes : 2%, 4%, 8% et 10%, sur une plage de température de 25°C à 250°C, avec une montée en température de 10°C par minute : méthode TMA standard utilisée également pour les résines synthétiques RF, PF, UF et MF [3].

Comme il a été expliqué plus en détails dans la partie expérimentale, paragraphe précédent, chaque test a été reproduit au minimum cinq fois, les résultats donnés dans le tableau (4.2) sont les valeurs moyennes calculées à partir des déflexions minimales de chacun des cinq essais, l'ensemble des données étant disponible en annexe.

déflexions minimales (en μm)

	+ 2% HCHO	+ 4% HCHO	+ 8% HCHO	+ 10% HCHO
mimosa	16.1	15.8	15.7	14.4
quebracho naturel	28.8	28.0	30.2	27.4
quebracho modifié QS	29.3	32.5	30.1	33.9
quebracho modifié fintan	26.8	22.1	18.3	17.4
pin	22.1	21.9	23.3	21.6
pécan	20.9	21.0	21.0	20.8

Tableau 4.2 : Déflexions minimales obtenues par TMA pour différents tannins et différentes concentrations de paraformaldéhyde.

A partir du tableau (4.2) et de la figure (4.5) ci-dessous, on peut distinguer deux effets : (i) l'influence de la concentration en paraformaldéhyde et (ii) l'influence de la nature du tannin.

Seules les réactions avec les tannins de mimosa et de quebracho modifié fintan semblent influencées par les variations de la concentration en paraformaldéhyde dans le milieu réactionnel. Pour les tannins de pin et pécan ainsi que de quebracho naturel et modifié QS, le module élastique du réseau tridimensionnel qui se forme est constant quelle que soit la concentration en paraformaldéhyde. Ces différences de comportement s'expliquent par des réactivités différentes : les tannins de pin et pécan respectivement procyanidine et prorobinétidine ont des noyaux A de type phloroglucinol. D'où une réaction de polycondensation très rapide, une immobilisation précoce des molécules de paraformaldéhyde et par conséquent un effet limité de la concentration du durcisseur.

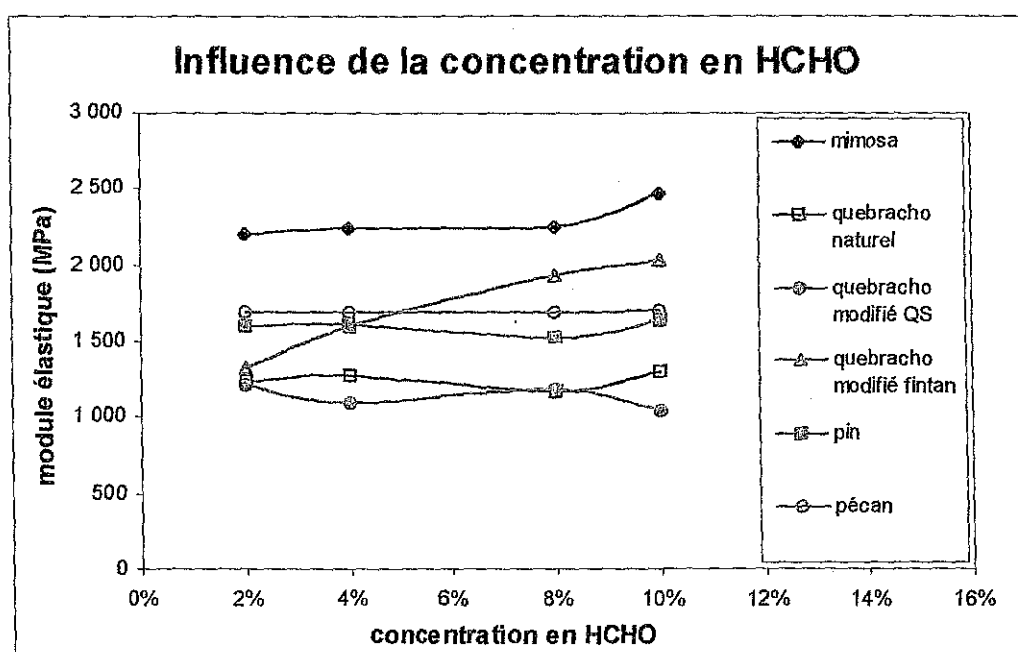


Figure 4.5 : Influence de la concentration en paraformaldéhyde sur le module élastique du réseau réticulé formé au cours du durcissement TMA des adhésifs à base de tannins

Dans le cas d'un tannin moins réactif, noyau A de type résorcinol, comme le tannin de mimosa, la réaction de polycondensation est plus lente. Les molécules de paraformaldéhyde restent donc mobiles plus longtemps, pouvant ainsi réagir avec les sites réactifs des tannins. La diffusion des espèces réactives n'étant plus un problème dans le cas du tannin de mimosa, une augmentation de la concentration de durcisseur se traduit par un réseau réticulé tridimensionnel plus dense d'où une diminution de la déflexion minimale mesurée par TMA et une augmentation du module élastique comme le montre la figure (4.5).

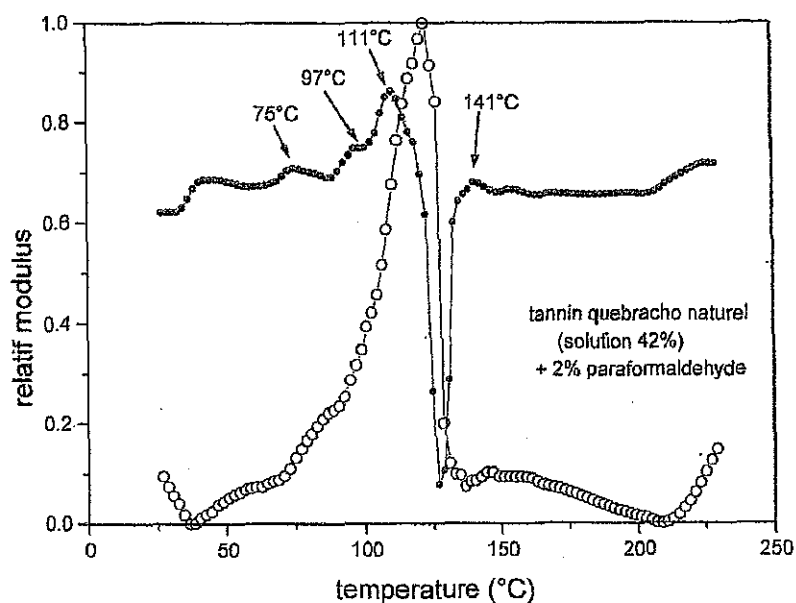
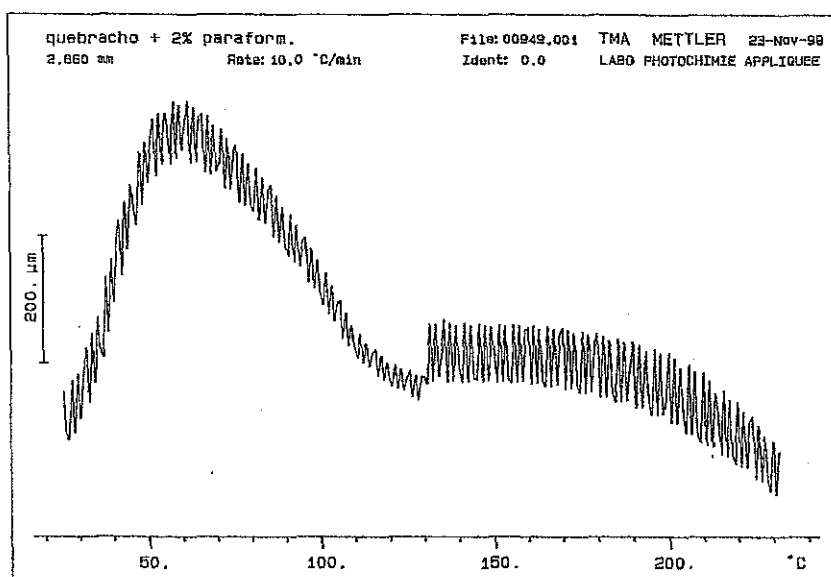
De la même façon, la différence observée entre le module élastique du tannin de mimosa et des tannins de pin et pécan, pour une même concentration de paraformaldéhyde peut s'expliquer par les problèmes de diffusion. La réaction étant plus lente avec les noyaux A de type résorcinol du tannin de mimosa qu'avec les noyaux A de type phloroglucinol des tannins de pin et pécan, les problèmes de diffusion des espèces réactives dans le milieu réactionnel apparaissent plus tard, laissant donc plus de temps pour la formation des ponts méthylène d'où au final, un réseau plus dense et des valeurs de module élastique plus élevées.

Pour les tannins de quebracho : naturel, modifié QS et modifié fintan, une récente étude par spectrométrie de masse MALDI-TOF [4] a permis de relier les propriétés intrinsèques de ces tannins à leur structure. Par RMN C^{13} [5,6], on savait déjà que le degré moyen de polymérisation en nombre du tannin commercial de quebracho naturel était 6,74. Par spectrométrie de masse MALDI-TOF [4], on a pu définir que le polymère est constitué, entre autre, d'heptamères, d'octamères, de nonamères et même de décamères. Ce qui explique que d'une part le tannin de quebracho naturel n'est pas facilement soluble dans l'eau, et que, d'autre part les déflexions minimales mesurées par TMA au cours du durcissement des tannins de quebracho avec le paraformaldéhyde sont si élevées. Les tannins de mimosa et quebracho ayant tous deux des noyaux A de type résorcinol, on aurait pu s'attendre à des résultats TMA comparables. Or comme on le constate aussi bien dans le tableau (4.2) que sur la figure (4.4), le réseau formé à partir du tannin de quebracho naturel est nettement moins dense que celui formé à partir du tannin de mimosa. Les chaînes de quebracho naturel étant longues, la mobilité des molécules est réduite, d'où des problèmes de diffusion, un réseau qui s'immobilise très tôt et donc de faibles valeurs du module élastique.

Comme le montre la figure (4.5), les résultats des tannins de quebracho modifiés QS sont comparables à ceux des tannins de quebracho naturel. Les tannins de quebracho modifiés QS sont des tannins purifiés par solvants, c'est-à-dire des tannins de quebracho dans lesquels tous les carbohydrates ont été éliminés. Comme l'a confirmé l'étude par spectrométrie de masse MALDI-TOF [4], le traitement n'agit que sur les carbohydrates, la structure même du polymère n'est pas modifiée : tout comme dans l'extrait commercial de quebracho naturel, dans l'extrait de quebracho modifié QS, on retrouve une quantité importante d'heptamères, d'octamères, de nonamères et de décamères. Ce explique que les problèmes de diffusion sont aussi importants dans les deux tannins et que les modules élastiques mesurés par TMA sont si faibles.

Par contre, il a été démontré [4] que dans le tannin de quebracho modifié fintan qui a subi un traitement acide/base [5] pour obtenir un intermédiaire plus adapté pour les adhésifs, la plus longue chaîne est un pentamère et la proportion de trimères, tétramères et produits de dégradation : composés d'unités flavanoïdes simples reliées à des noyaux A, est beaucoup plus importante. Le traitement acide/base a donc induit un certain degré de dépolymérisation et d'hydrolyse de la liaison interflavanoïde. Les chaînes étant plus petites sont plus mobiles, d'où moins de problèmes de diffusion et un effet plus marqué de la concentration en paraformaldéhyde sur les résultats TMA.

De précédentes études [4, 7-9] ont montré que la liaison interflavanoïde dans le tannin de quebracho profisetinidine / prorobinétidine est particulièrement labile et par conséquent que ce tannin est sujet à une réaction de dépolymérisation. Par TMA, on a pu observer une forte augmentation de la déflexion entre 110°C et 130°C, d'où une chute brutale du module élastique, caractéristique de la réaction de dépolymérisation du tannin de quebracho. Il est également intéressant de noter que la réaction de dépolymérisation a pu être observée aussi bien pour le tannin de quebracho naturel comme nous le montrent les figures (4.6) et (4.7) que pour les tannins de quebracho modifiés QS et fintan.



Figures 4.6 et 4.7 : Dépolymérisation du tannin de quebracho naturel thermogramme TMA (figure 4.6) et courbe du module relatif associée (figure 4.7)

4.1.2. Corrélation entre les résultats TMA et la force de cohésion interne des panneaux de particules

Parallèlement aux essais TMA, des panneaux de particules, mono-couche, de dimensions 350 x 310 x 14 mm ont été fabriqués en laboratoire. Les mêmes résines tannin – paraformaldéhyde ont été utilisées et ajoutées aux particules de bois à une concentration de 14% (pourcentage en masse de l'extrait sec de la résine par rapport à la masse sèche des particules de bois). Afin d'assurer le durcissement complet de la résine, les panneaux ont été pressés sous une pression maximum de 28 kg/cm² suivie d'un cycle de pression descendant, à 195°C et pour un temps de pressage de 8 minutes. Après refroidissement, les panneaux ont été légèrement poncés et découpés en carrés de 50 x 50 cm, les bordures des panneaux ont été éliminées et seuls les morceaux ayant une densité comprise entre 0.695 et 0.705 g/cm³ ont été retenus pour les mesures de la force de cohésion interne par les tests en traction. Les résultats obtenus pour les tannins de mimosa, quebracho modifié fintan et pécan sont présentés dans le tableau (4.3).

	concentration en paraformaldéhyde			
	4%	6%	8%	10%
tannin de mimosa				
IB sec (MPa)	0.46	0.57	0.68	0.79
TMA f (µm)	16.1	15.8	15.7	14.4
tannin de quebracho modifié fintan				
IB sec (MPa)	0.37	0.46	0.54	0.63
TMA f (µm)	26.8	22.1	18.3	17.4
tannin de pécan				
IB sec (MPa)	0.37	0.45	0.61	0.78
TMA f (µm)	20.9	21.0	21.0	20.8

Tableau 4.3 : Forces de cohésion interne (IB = Internal Bond strength) mesurées sur des panneaux de particules secs, fabriqués à partir des résines tannin – paraformaldéhyde pour différentes concentrations de paraformaldéhyde, et déflexions minimales mesurées par TMA (TMA f) correspondant à ces mêmes résines.

Le tableau (4.3) montre que dans le cas des tannins profisetidine / prorobinetidine de réactivité plus lente : mimosa et quebracho modifié fintan, il est possible d'obtenir une équation de corrélation entre les déflexions minimales mesurées par TMA pour différentes concentrations en paraformaldéhyde et les forces de cohésion interne des panneaux de particules fabriqués à partir de ces mêmes résines tannin – paraformaldéhyde. Par contre, pour les tannins prodélphinidine / procyanidine plus réactifs comme par exemple ici le tannin de pécan, augmenter la concentration de paraformaldéhyde améliore les propriétés mécaniques des panneaux de particules, force de cohésion interne croissante, mais n'a pas d'influence sur les résultats de la déflexion minimale mesurée par TMA (figure 4.8).

Cette apparente insensibilité des résultats TMA pour la concentration de durcisseur s'explique par le fait que la réaction des tannins de pin et pécan avec le paraformaldéhyde est très rapide et que l'on a donc une immobilisation précoce du réseau. Par conséquent, les équations de corrélation entre la force de cohésion interne et la déflexion mesurée par TMA ne sont pas possibles dans le cas des tannins prodéphinidine / procyanidine.

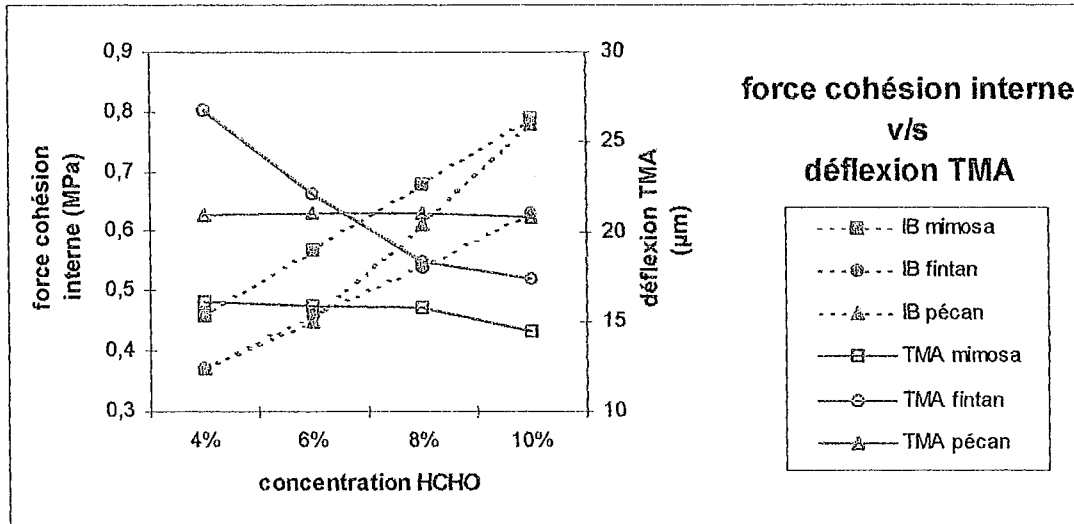


Figure 4.8 : Influence de la concentration du durcisseur sur les forces de cohésion interne des panneaux de particules et sur les déflexions minimales mesurées par TMA

Selon le même principe que pour les réactions de polycondensation des résines synthétiques [10-12], des équations de régression ont été calculées pour les tannins de mimosa et quebracho modifié fintan à partir des valeurs du tableau (4.3), reliant la force de cohésion interne des panneaux de particules et la déflexion minimale mesurée par TMA sur un joint de colle [13].

$$IB = 38.35 \left(\frac{1}{f} - 1.852 \right) \quad (4.1)$$

pour le tannin de mimosa, avec IB la force de cohésion interne exprimée en MPa, f la déflexion minimale mesurée par TMA en μm, et un coefficient de corrélation $r = 0.88$; et, pour le tannin de quebracho modifié fintan, un coefficient de corrélation $r = 0.98$ et une équation :

$$IB = 11.81 \left(\frac{1}{f} - 0.075 \right) \quad (4.2)$$

Ces deux équations (4.1) et (4.2) sont valables pour des concentrations de paraformaldéhyde comprises entre 4% et 10%, pourcentage en masse par rapport à l'extrait sec de tannin. Ce qui veut dire qu'à partir de ces deux équations, le durcissement d'un adhésif à base de tannin peut être suivi *in situ* par des mesures TMA en flexion trois points sur un joint de colle de 21 x 6 x 14 mm et que ces résultats TMA permettent de prévoir la force de cohésion interne d'un panneau de particule fabriqué avec ce même adhésif (à concentration de résine, conditions de pressage et densité de panneau bien entendu identiques aux conditions décrites plus haut).

4.1.3. Diagrammes CHT et TTT

Le concept de diagramme TTT time-temperature-transformation qui représente les temps de gélification et de vitrification en fonction de la température de durcissement isotherme est très intéressant et utile pour comprendre le comportement des résines thermodurcissables en mode isotherme [14]. Dans les diagrammes TTT, la courbe de vitrification en forme de S et la courbe de gélification partagent le diagramme de la température fonction du temps en quatre zones qui correspondent à des états bien distincts : état liquide, état caoutchoutique, état vitreux gelé et vitreux non-gelé (figure 4.9). De façon analogue au diagramme isotherme TTT, le diagramme CHT continuous-heating-transformation (figure 4.9) présente les temps et températures nécessaires pour atteindre des états similaires au cours de durcissements non-isothermes c.a.d. avec augmentation continue de la température et pour des vitesses de montée en température constantes [15].

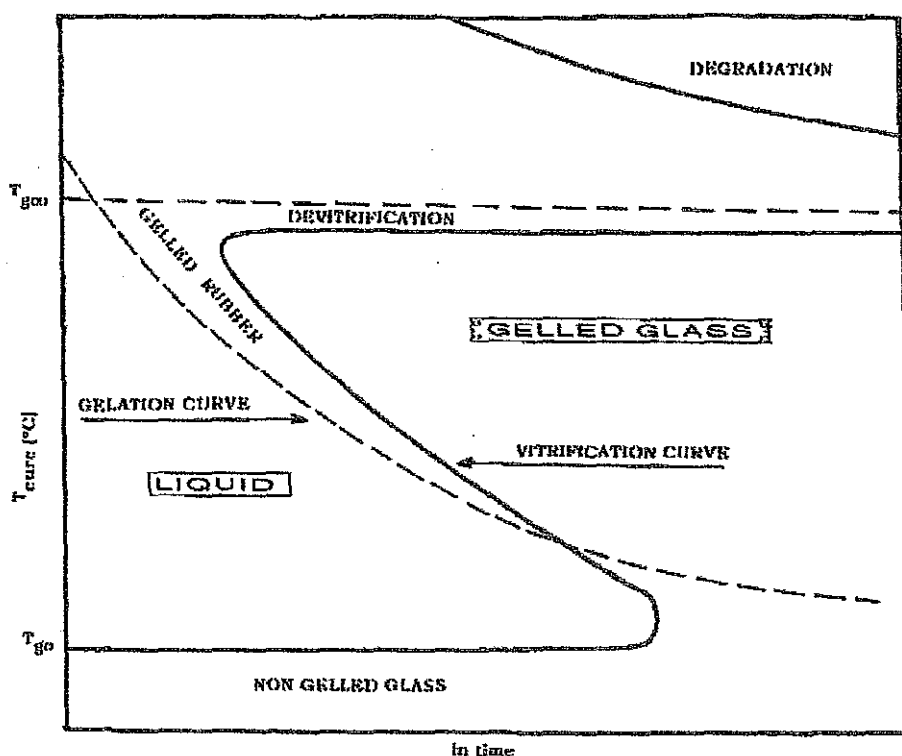


Figure 4.9 : Diagrammes TTT et CHT, cas général d'une résine époxy sur un substrat en fibre de verre [14,15]

Les éléments les plus caractéristiques des diagrammes TTT et CHT sont les courbes de gélification et vitrification. La forme en S de la courbe de vitrification définit la région où la vitesse de réaction est considérablement réduite dû à un contrôle diffusionnel plus important dans la zone de transition vitreuse. Afin de minimiser les effets de l'interaction du substrat avec la résine, les premiers diagrammes TTT et CHT quantitatifs (figure 4.9) ont été construits pour le durcissement de résines époxy sur un substrat en fibre de verre [14,15].

Deux études plus récentes [16,17] sur le durcissement des résines PF, UF, MUF et PRF sur le bois, ont montré que la présence d'un substrat ligno-cellulosique, et le fait que les résines sont en solutions aqueuses conduisent à des diagrammes CHT et TTT assez différents de ceux obtenus pour une résine époxy en l'absence d'eau et sur un substrat non-réactif comme le verre.

Les premières différences se situent dans la partie inférieure de l'échelle de températures. Dans le diagramme TTT (et CHT) classique d'une résine époxy (résine non aqueuse) à basses températures, le diagramme est caractérisé par : (i) l'intersection des courbes de gélification et de vitrification, avec la courbe de gélification qui tend vers temps = ∞ , (ii) le coude de la courbe de vitrification vers des temps plus courts et (iii) par son orientation parallèle à l'axe des abscisses du diagramme. Dans le cas des systèmes aqueux, résines PRF, il a été démontré que la tendance est différente [17] :

- ✓ Les deux courbes gélification et vitrification tendent asymptotiquement vers l'infini : temps $t = \infty$. A 0°C l'eau gèle, la mobilité de la résine en solution aqueuse est donc sérieusement réduite, ce qui explique que pour ces systèmes aqueux, la courbe de vitrification tend asymptotiquement vers l'infini et ne présente pas le coude jusqu'alors observé dans les diagrammes TTT et CHT d'une résine époxy.
- ✓ De même le phénomène $Tg_0 = \text{constante}$ à basse température n'est plus valable dans le cas des systèmes aqueux. Tg_0 pour les résines PRF a lieu à $t = \infty$ et correspond au point de gèle théorique de l'eau. Par conséquent, la région qui représente l'état vitreux non-gelé sur les diagrammes TTT et CHT est considérablement différente pour les systèmes en solution aqueuse que pour les systèmes sans solvant comme les résines époxy.
- ✓ Le point d'intersection des courbes de gélification et de vitrification est également observé pour les résines aqueuses PRF, mais il a lieu à des temps beaucoup plus longs que dans le cas des diagrammes TTT et CHT classiques d'une résine époxy. Les courbes de gélification et de vitrification tendant toutes deux vers une température asymptotique de 0°C à temps $t = \infty$ et étant de plus très rapprochées l'une de l'autre, la position du point d'intersection est un point qui peut porter à discussion. Si ce point d'intersection n'est pas une erreur expérimentale, mais bien réel alors il existe une seconde phase vitreuse non-gelée pour des temps de réaction très longs, phase qui normalement apparaît seulement après le passage à l'état liquide de la phase vitreuse non-gelée présente à des températures $\leq 0^\circ\text{C}$. L'existence de cette phase supplémentaire n'est remise en cause puisque ce phénomène est en accord avec les diagrammes TTT et CHT publiés précédemment pour des résines époxy [14,15]. Ce qui est remis en question c'est l'existence d'une phase liquide entre les deux domaines correspondant à un état vitreux non-gelé.

On retiendra donc la présence d'un solvant, dans le cas présent l'eau, complique considérablement le diagramme, et que le diagramme peut traduire à la fois le comportement du système solvant + polymère que le comportement du solvant seul indépendamment du polymère.

Figure 1

D'un point de vue appliqué, ces résultats sont intéressants puisqu'ils décrivent les changements qui interviennent au niveau du comportement rhéologique d'un adhésif thermodurcissable au cours de son durcissement *in-situ* dans un joint bois - bois.

Pourquoi le diagramme CHT des résines aqueuses sur des substrats ligno-cellulosiques diffère de la forme classique du diagramme CHT des résines époxy sur fibre de verre, quelles sont les explications physiques pour ces différences majeures ? Lors de l'application sur le bois de résines aqueuses PF ou UF, on assiste à une séparation partielle entre la résine et l'eau : l'eau est absorbée par le bois, ce qui conduit à une augmentation assez importante de la concentration et de la viscosité de la résine dans le joint bois - bois. Plus la température de réaction est élevée, plus ce phénomène est important, et donc plus la réaction de polycondensation sera rapide. La formation de fragments de réseau tridimensionnel réticulé commence donc plus tôt, et la phase de formation de chaînes de polymères linéaires est, par conséquent, très réduite. Ce qui se traduit sur le diagramme CHT par une phase caoutchoutique gelée. A températures encore plus élevées, la perte d'eau est encore plus importante ce qui conduit à un état vitreux gelé. Les deux phases caoutchoutique gelée et vitreuse gelée ainsi obtenues, pour des temps très courts et à hautes températures, se rapportent à des fragments de réseaux tridimensionnels.

Il est clair que sur les diagrammes CHT, pour un même état (ou une même phase), il y a des régions différentes qui correspondent à des matériaux aux propriétés bien différentes. Un état vitreux gelé ou une phase caoutchoutique obtenus à hautes températures et pour des temps très courts par une immobilisation précoce (par conséquent partielle) du réseau présentent une densité de réticulation plus faible (ce qui est confirmé par un module élastique maximum plus faible au niveau des mesures TMA). Alors qu'un état vitreux gelé obtenu à basse température et pour des temps de réaction plus longs forme un réseau plus resserré et plus fort, d'où une densité de réticulation plus élevée. Ce phénomène est lié au fait qu'à basse température, le polymère reste mobile plus longtemps ce qui permet une meilleure répartition spatiale et une utilisation plus efficace des volumes vides disponibles.

Dans la zone des températures élevées, les diagrammes TTT obtenus expérimentalement pour les résines PRF et MUF en présence du substrat ligno-cellulosique se présentent sous une forme différente que les diagrammes CHT de ces deux même résines aqueuses [17]. Pour comprendre la tendance observée, il est nécessaire de s'intéresser à ce qui se passe au niveau du substrat : le bois de hêtre. Lorsqu'on analyse un échantillon de bois seul (c.a.d. sans la résine) à différentes températures, on peut constater sur les courbes TMA qu'aucune dégradation majeure ne survient avant 180°C comme le montre la relative stabilité des courbes du module élastique en fonction du temps (figure 4.11). Une légère dégradation se produit à 200°C, mais après un certain temps, la courbe du module se stabilise à nouveau à une valeur constante comparable aux valeurs des plateaux obtenus à des températures plus basses. Les dégradations sont plus prononcées à 220°C et 240°C et le phénomène est de plus en plus marqué pour les températures plus élevées.

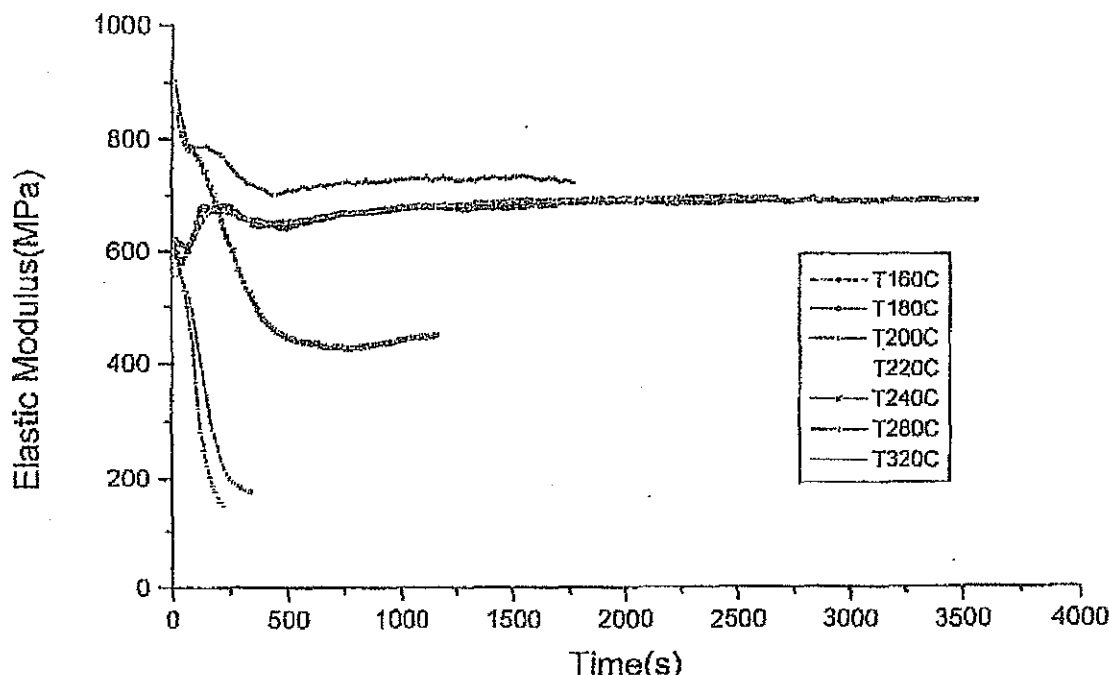


Figure 4.11 : Variations du module élastique d'un échantillon de bois de hêtre en fonction du temps, pour des températures isothermes comprises entre 160°C et 320°C

Dans le diagramme TTT, à des températures supérieures à 200°C, les effets liés à la dégradation du substrat auront donc une influence sur les courbes de gélification et vitrification. C'est pour cette raison que les courbes ont été tracées en pointillés sur le diagramme TTT présenté dans la figure (4.12). A des températures inférieures à 200°C, la tendance des courbes est due uniquement à la résine. Pour cette partie supérieure de l'échelle de températures, le coude vers des temps plus longs et des températures plus stables de la courbe de vitrification déjà observé dans le diagramme TTT d'une résine époxy (figure 4.10) est observable également dans le cas des résines aqueuses PF, UF, MUF et PRF. Ce qui indique que dans cette région, ce sont les problèmes de diffusion qui empêchent des degrés de conversion plus élevés, et c'est également la diffusion qui est le paramètre déterminant qui définit la vitesse de réaction des résines.

Dans le cas du diagramme TTT des résines aqueuses au contact d'un substrat ligno-cellulosique, ce qui diffère du diagramme TTT d'une résine époxy c'est que toutes les courbes : gel, pseudo-gel, enchevêtrement, début et fin de vitrification suivent la même tendance. Ce qui semble plus logique : si la courbe de vitrification est affectée par des problèmes de diffusion, on peut s'attendre à ce que les courbes de gel et pseudo-gel soient également influencées par ces problèmes de diffusion, comme le confirment les résultats expérimentaux obtenus pour les résines PRF et MUF [17].

A partir des données expérimentales disponibles et du fait de la limitation imposée par la dégradation du substrat bois à température élevée, il est difficile de d'affirmer qu'à temps $t = \infty$, la courbe de gélification et la courbe de vitrification tendent asymptotiquement vers la même valeur de température, ceci reste donc une hypothèse.

Par contre, la forme asymptotique des courbes, coude dirigé vers la droite (figure 4.12), contrairement aux données du diagramme TTT d'une résine époxy où la courbe de vitrification tend vers une valeur $T_{g\infty}$ (figure 4.10), est justifiée et vérifiée. Ce coude ne peut pas être attribué à la dégradation du substrat bois puisqu'il a été observé également à 150°C pour des résines PRF très réactives [17], température à laquelle le bois n'est pas encore sujet à des dégradations majeures. Cette tendance inverse du schéma observé dans le diagramme TTT d'une résine époxy (figure 4.10) peut être attribuée à la re-mobilisation de l'eau contenue dans le substrat. Comme il a démontré dans de précédentes études [18], à de tels degrés de conversion, l'eau absorbée dans le bois est re-mobilisée et migre du substrat vers la couche de résine réduisant ainsi temporairement les problèmes de diffusion, d'où le premier coude observé sur les courbes du diagramme TTT des résines aqueuses en présence d'un substrat ligno-cellulosique (figure ci-dessous).

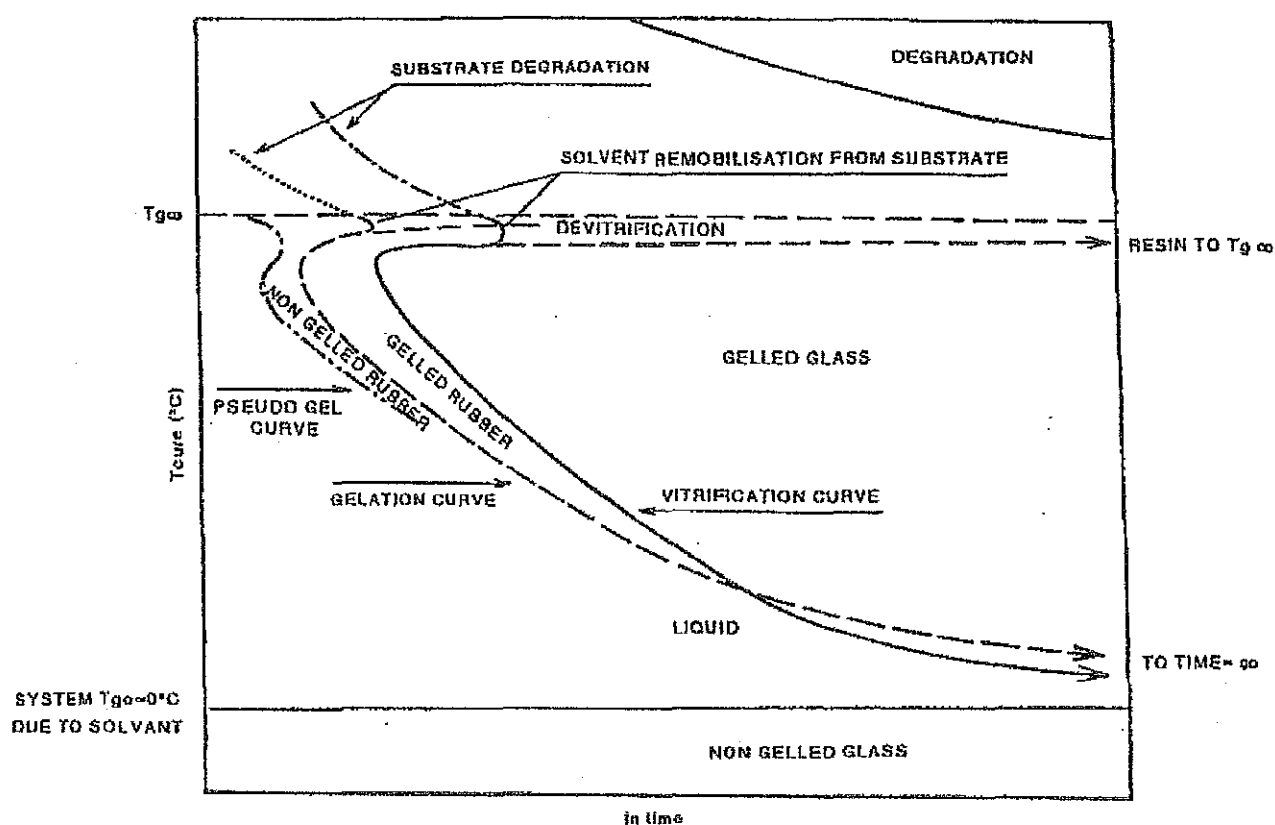


Figure 4.12 : Diagramme TTT des résines de polycondensation aqueuses PF, UF, MUF et PRF en présence d'un substrat réactif : le bois de hêtre [16].

La courbe de dévitrification (ou dégradation de la résine) n'a pas pu être obtenue à partir des données expérimentales TMA. En effet, à partir de 200°C-220°C, les changements dus à la résine deviennent négligeables par rapport aux modifications que subit le substrat, à ce stade c'est donc uniquement la dégradation du bois qui prédomine les mesures, d'où les courbes en pointillés sur la figure (4.12).

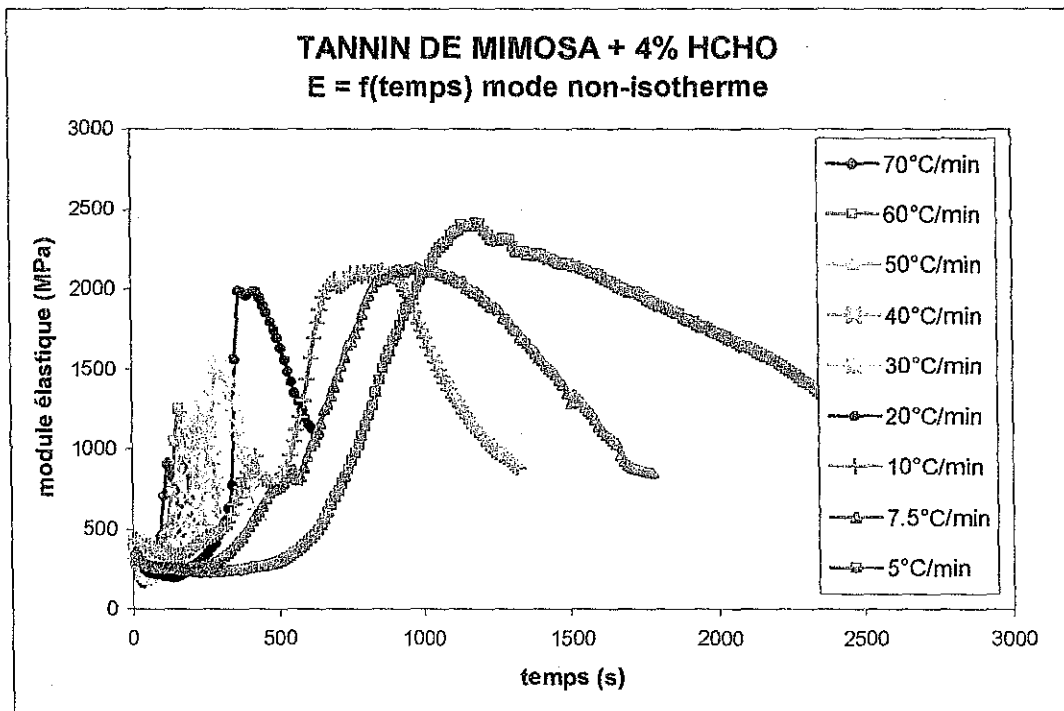
Les diagrammes CHT et TTT des tannins polyflavanoïdes ont été construits suivant la même technique que celle utilisée pour les résines PF, UF, MUF et PRF en présence d'un substrat ligno-cellulosique [19]. Les échantillons bois - adhésif ont été testés par analyse thermomécanique en flexion trois points :

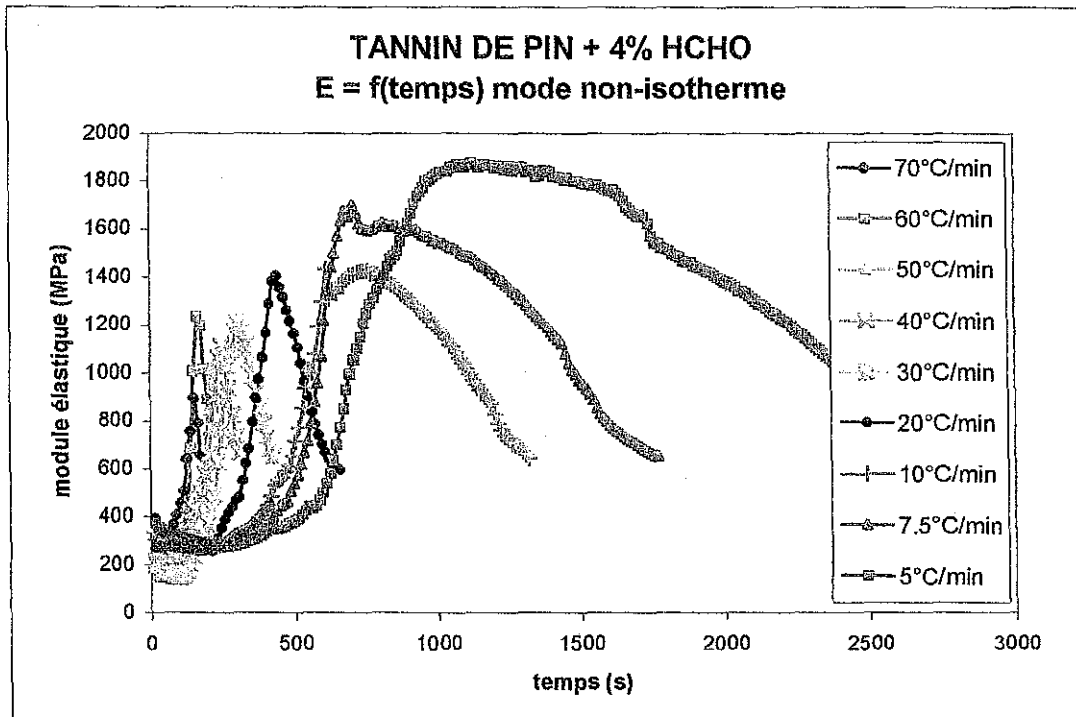
- (1) en mode non-isotherme pour les diagrammes CHT, entre 20 et 450°C, à des vitesses de montée en température de : 5, 7.5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60 et 70 °C/min
- (2) en mode isotherme pour les diagrammes TTT à 25, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 et 220°C

Comme nous le montrent les figures (4.13) et (4.14) pour les diagrammes CHT, les résultats sont donnés sous forme d'une série de courbes en mode non-isotherme du module élastique en fonction soit du temps, soit de la température. Les tannins de mimosa et pin ont été choisis comme illustration, les courbes des autres tannins sont disponibles en annexe.

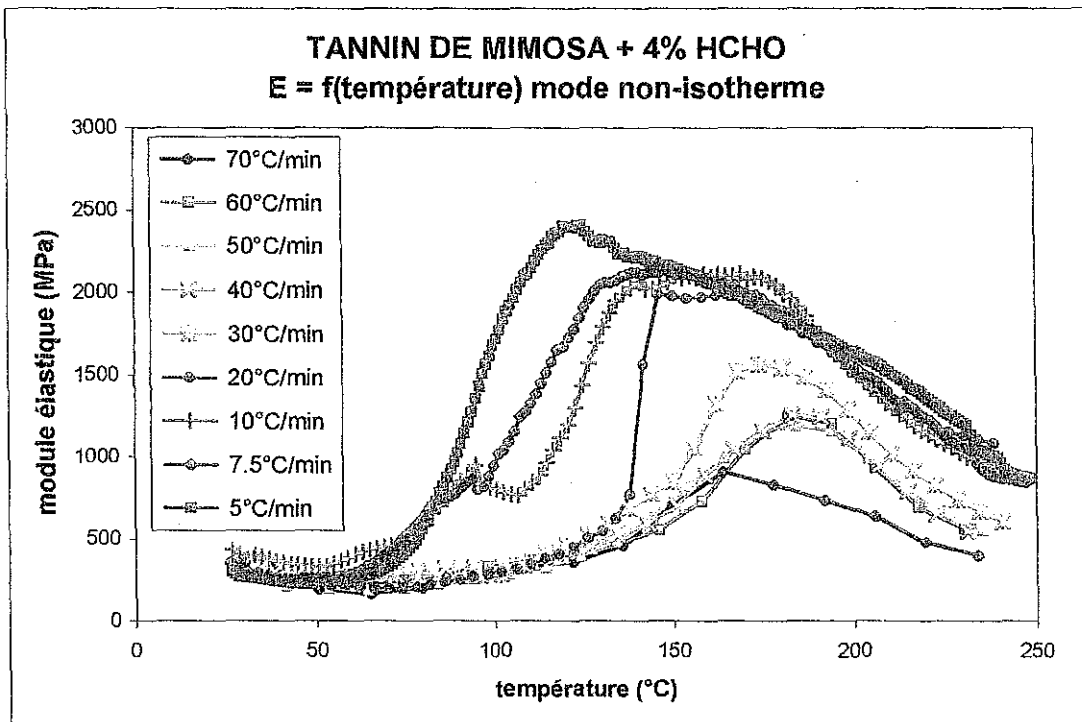
On note que plus la réaction est lente, plus la valeur maximale du module élastique sera élevée (figure 4.13), par exemple, pour une réaction à 5°C/min, le module élastique maximum est de l'ordre de 2500 MPa, alors que pour le même système tannin – paraformaldéhyde lorsque la réaction a lieu à 70°C/min, le module élastique maximum atteint tout au plus 900 MPa.

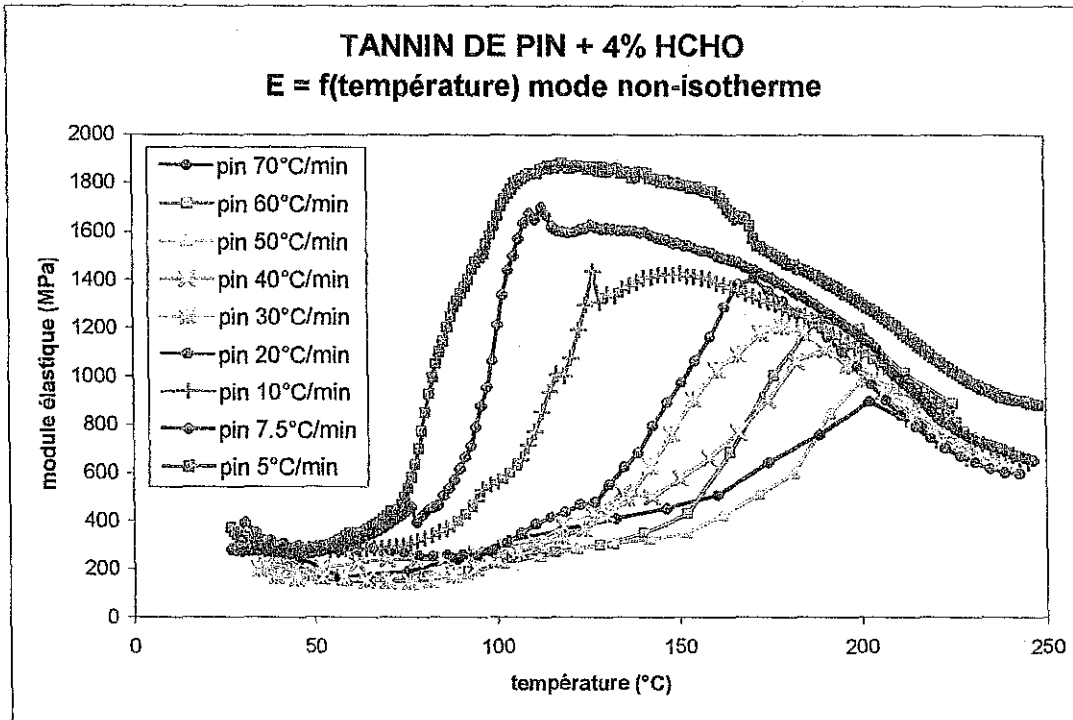
Plus la réaction est lente, plus le temps nécessaire pour atteindre le module élastique maximum sera long (figure 4.14), le maximum de la courbe du module a lieu à une température identique, mais la vitesse de montée en température étant plus lente, le temps nécessaire pour atteindre cette température sera plus long.





Figures 4.13 et 4.14 : Evolution des modules élastiques in situ des joints bois - tannin de mimosa et tannin de pin + 4% HCHO pour des vitesses de montée en température comprises entre 5 et 70°C/min, en fonction du temps (figures 4.13 ci-dessus) et en fonction de la température (figures 4.14 ci-dessous).

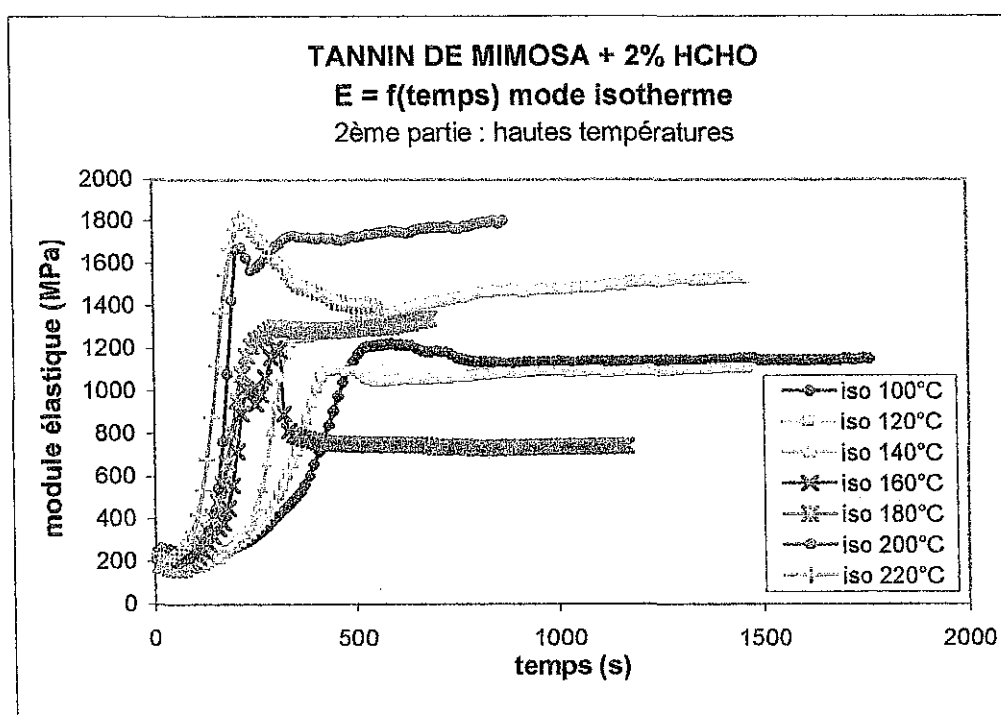
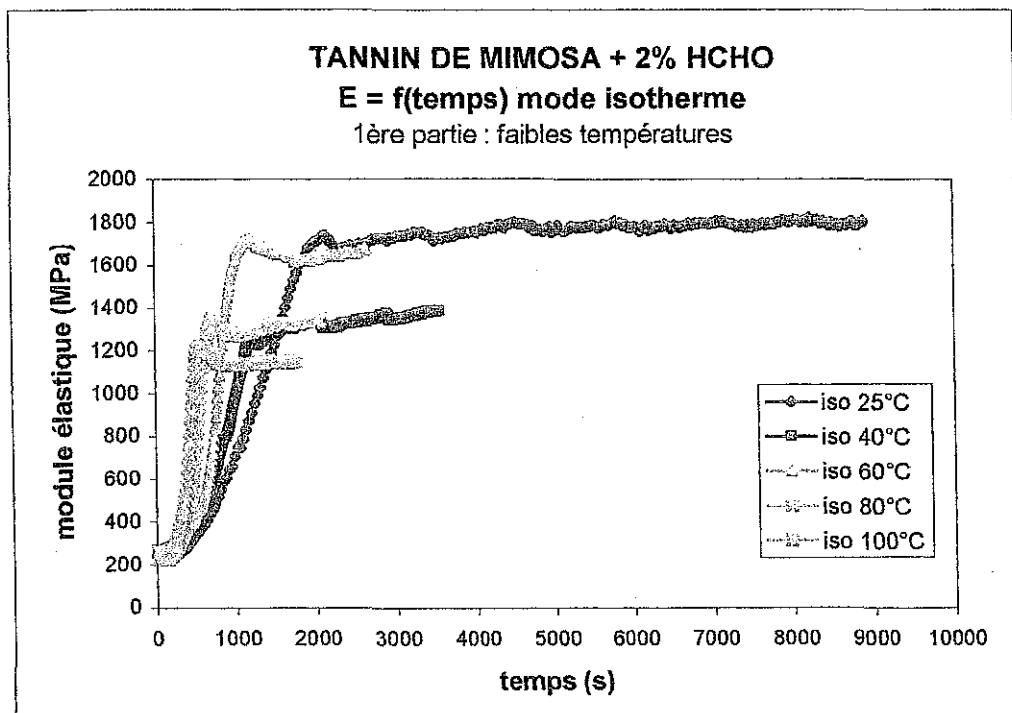




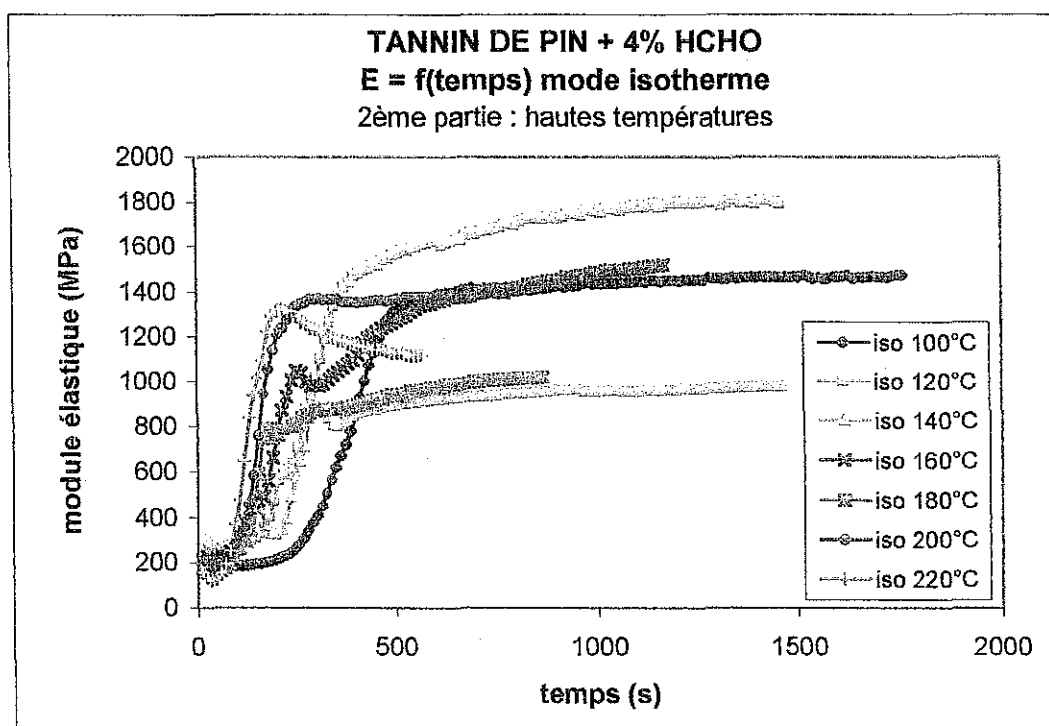
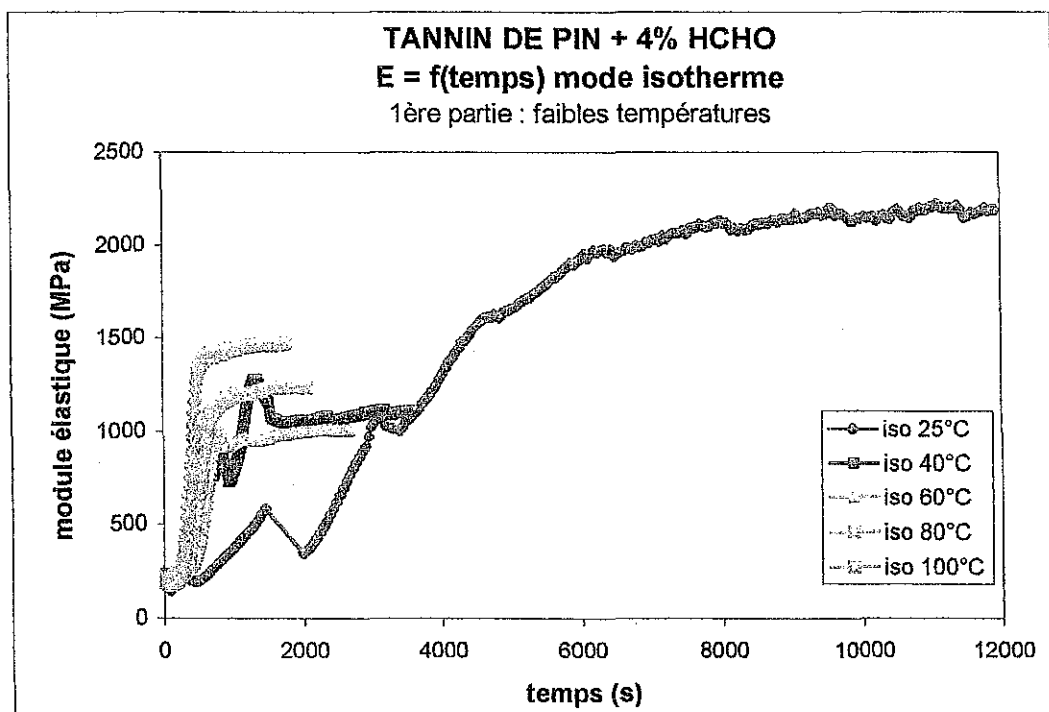
Pour les diagrammes TTT, les résultats sont donnés sous forme de série de courbes $E = f(\text{temps})$, module élastique en fonction du temps. La différence entre l'échelle de temps des réactions à 25°C et 220°C est telle que pour des raisons pratiques de lisibilité on a choisi de présenter les résultats en deux graphes, une première figure pour les faibles températures et donc les longs temps de réaction (figures 4.15 et 4.16 (a)), et une deuxième figure pour les températures élevées et donc des temps de réaction plus courts (figures 4.15 et 4.16 (b)).

Pour chacune des courbes du module élastique les temps et températures de gel, pseudo-gel, début et fin de vitrification ont été identifiés en tenant compte des observations du paragraphe précédent. Les diagrammes CHT et TTT ont ensuite été construits en suivant l'approximation de Pascault et Williams [20] selon laquelle : $T_{\text{durcissement}} = T_g$.

Quatre extraits de tannin ont été utilisés pour cette étude : les tannins de mimosa, pin, pécan et quebracho modifié fintan en solution à des concentrations de respectivement 50, 35, 36 et 45% en poids. Dans un premier temps, on a étudié l'influence de la concentration en durcisseur sur les diagrammes CHT et TTT en faisant varier la concentration de paraformaldéhyde dans les résines à base de tannin. Puis, pour deux extraits : les tannins de mimosa et de pin, le pH a été modifié, les adhésifs ont d'abord été testés à pH naturel 4.2 pour le mimosa et 4.8 pour le pin, puis testés à pH 7 et pH 9 afin d'étudier l'influence du pH sur les diagrammes CHT et TTT.



Figures 4.15 (a) et (b): Evolution du module élastique in situ un joint bois - tannin de mimosa + 2% HCHO en mode isotherme pour des températures constantes comprises entre 20 et 100°C (a) et entre 100 et 220°C (b)



Figures 4.16 (a) et (b): Evolution du module élastique in situ un joint bois - tannin de pin + 4% HCHO en mode isotherme pour des températures constantes comprises entre 20 et 100°C (a) et entre 100 et 220°C (b)

Tout comme pour le durcissement des résines aqueuses PF, UF, MUF et PRF sur le bois [16,17], à hautes températures, les diagrammes CHT et TTT des adhésifs à base de tannin diffèrent de l'allure observée pour les diagrammes CHT et TTT classiques d'une résine époxy sur un substrat non réactif [14,15].

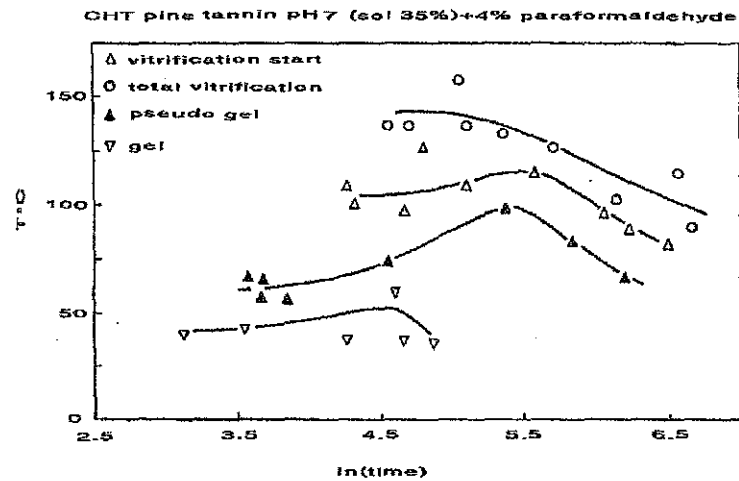
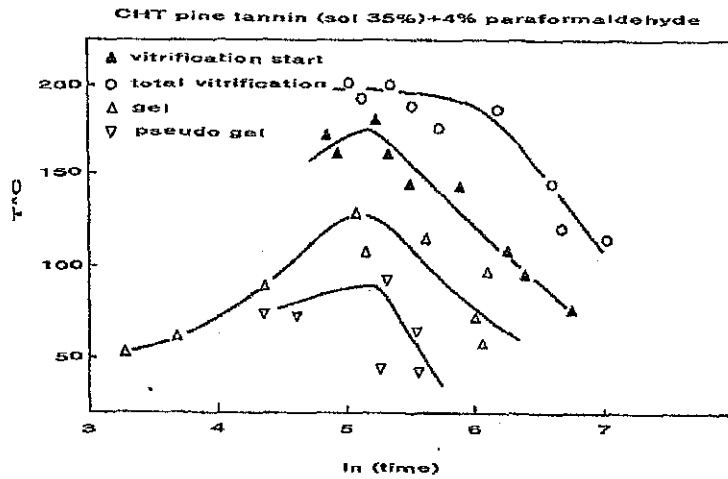
Par contre, dans le cas des résines tannin – formaldéhyde, la situation est plus compliquée que pour les résines synthétiques. Bien que différentes structures de tannins correspondent à des diagrammes CHT et TTT d'allure comparable, il semble que la position relative des courbes de vitrification et de gélification soit fortement variable. Par conséquent, les diagrammes TTT et CHT quantitatifs d'un adhésif à base de tannin ne peuvent pas être généralisés à tous les autres tannins polyflavanoïdes.

Pour les adhésifs à base de tannin, un diagramme TTT ou CHT quantitatif n'est valable que pour :

- (1) une structure chimique du noyau A bien définie, noyau A de type résorcinol (tannins de mimosa et quebracho) ou noyau A de type phloroglucinol (tannins de pin et pécan),
- (2) une concentration de durcisseur : le paraformaldéhyde, bien définie, ce qui correspond, dans une certaine mesure, à l'effet du rapport molaire dans les résines synthétiques,
- (3) un pH bien défini, le pH étant un paramètre beaucoup plus sensible dans le cas des résines tannin – formaldéhyde que pour les adhésifs thermodurcissables synthétiques.

Les parties correspondant aux températures élevées des diagrammes CHT du tannin extrait de l'écorce de pin, tannin de type procyanidine, sont représentées figures 26 et 27, pour des pH de respectivement 4.8 (pH naturel) et pH 7. La comparaison de ces deux figures démontre clairement l'influence très marquée du pH sur la réaction de polycondensation d'un tannin polyflavanoïde avec le paraformaldéhyde. Par exemple, le maximum de la courbe de gélification a lieu à 99°C à pH 7 et 134°C à pH 4.8, dans ce dernier cas (figure 4.17), la courbe de gélification change de direction à $\ln(\text{temps}) = 5$, alors qu'à pH plus élevé, le changement de direction se produit plus tôt, à $\ln(\text{temps}) = 5.4$. La même tendance, température plus basse à pH plus réactif, se retrouve de façon identique sinon plus marquée pour les courbes de vitrification.

A pH identique, le tannin de mimosa est un tannin de réactivité beaucoup plus lente que le tannin de pin. La comparaison des figures (4.17) et (4.19) illustre ce point, et démontre également que le diagramme CHT dépend d'un second paramètre : la concentration en durcisseur, c.a.d. ici de la quantité de paraformaldéhyde ajoutée dans les solutions de tannin. Dans les figures (4.17) et (4.19), les tannins de pin et mimosa sont à pH identique, pH naturel pour lequel le tannin de pin est plus réactif que le tannin de mimosa. Toutefois, avec une concentration de paraformaldéhyde deux fois plus importante le diagramme CHT obtenu pour le tannin de mimosa + 8% HCHO est quasiment identique à celui obtenu pour le tannin de pin + 4% HCHO, avec des températures pour les courbes de gélification et vitrification légèrement inférieures la réaction dans le cas du tannin de mimosa + 8% HCHO semble même être sensiblement plus rapide que pour le tannin de pin + 4% HCHO.



Figures 4.17 et 4.18 : Détails de la zone à températures élevées du diagramme CHT d'un adhésif tannin de pin + 4% HCHO en poids, à pH naturel 4.8 (4.26) et pH 7 (4.27)

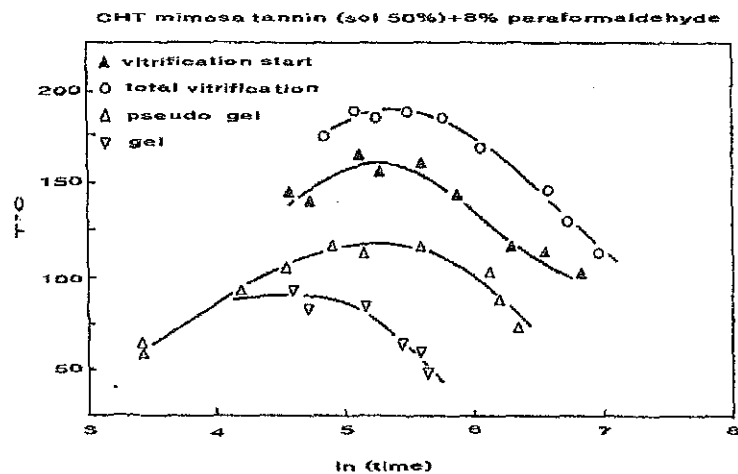
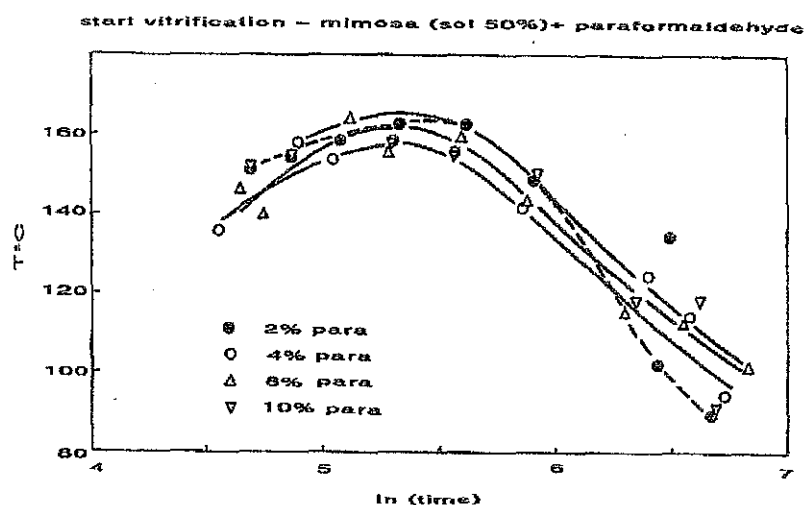
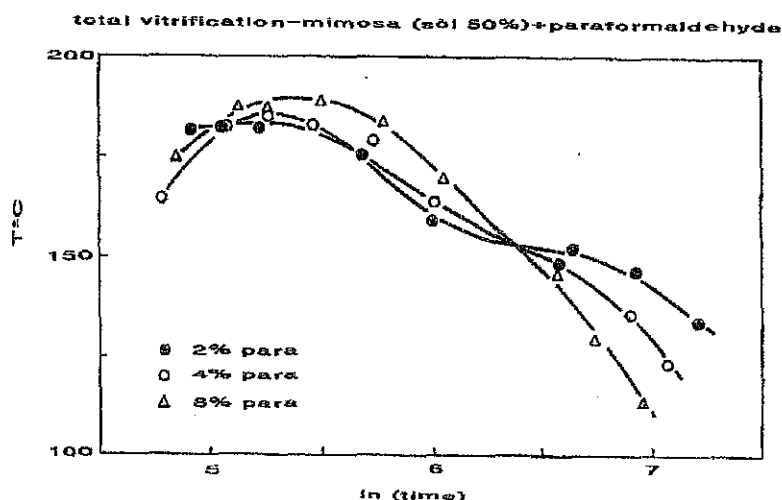
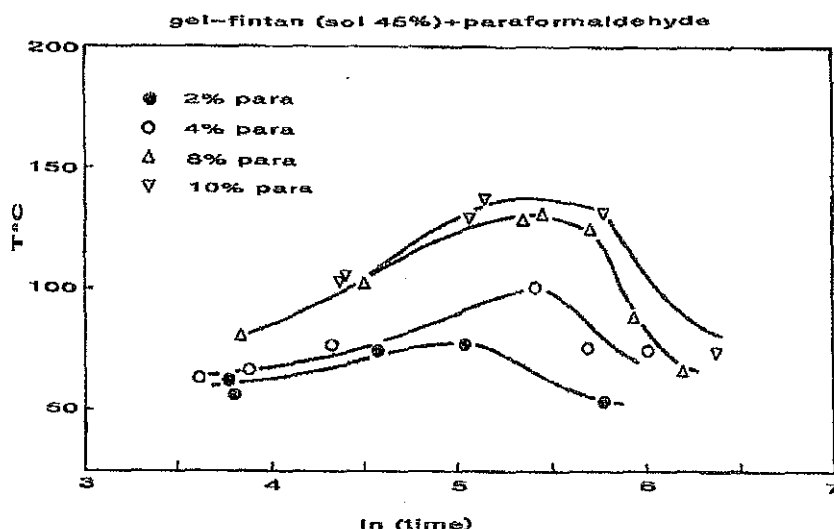


Figure 4.19 : Détails de la zone à températures élevées du diagramme CHT d'un adhésif tannin de mimosa + 8% HCHO en poids, à pH naturel 4.2

Il est cependant nécessaire de souligner que l'influence de la concentration en paraformaldéhyde sur les diagrammes CHT n'a été observée que dans le cas des tannins de type profisetidine / prorobinetidine, c.a.d. les tannins de mimosa et quebracho de réactivité plus lente que les tannins de pin et pécane.

Les figures 4.20 (a) et (b) montrent que dans les diagrammes CHT des tannins de type profisetidine / prorobinetidine, les courbes de début de vitrification et de vitrification totale dépendent également de la concentration en paraformaldéhyde, mais de manière nettement moins marquée que la courbe de gélification (figure 4.20.c). Le pourcentage de paraformaldéhyde est un facteur qui a un effet dynamique, il contribue plus à la vitesse de formation du réseau qu'à la densité du réseau qui se forme. Pour les tannins plus réactifs de type prodéphinidine / procyanidine, le réseau est immobilisé très rapidement quelle que soit la quantité de paraformaldéhyde utilisée. Comme l'ont déjà montré les données TMA et les forces de cohésion interne mesurées sur les panneaux de particules préparés pour des résines à base du tannin de pécane (cf. paragraphe précédent), dans le cas des tannins de type prodéphinidine / procyanidine augmenter la concentration de durcisseur n'apporte pas d'amélioration au niveau de la résistance mécanique de la résine durcie.

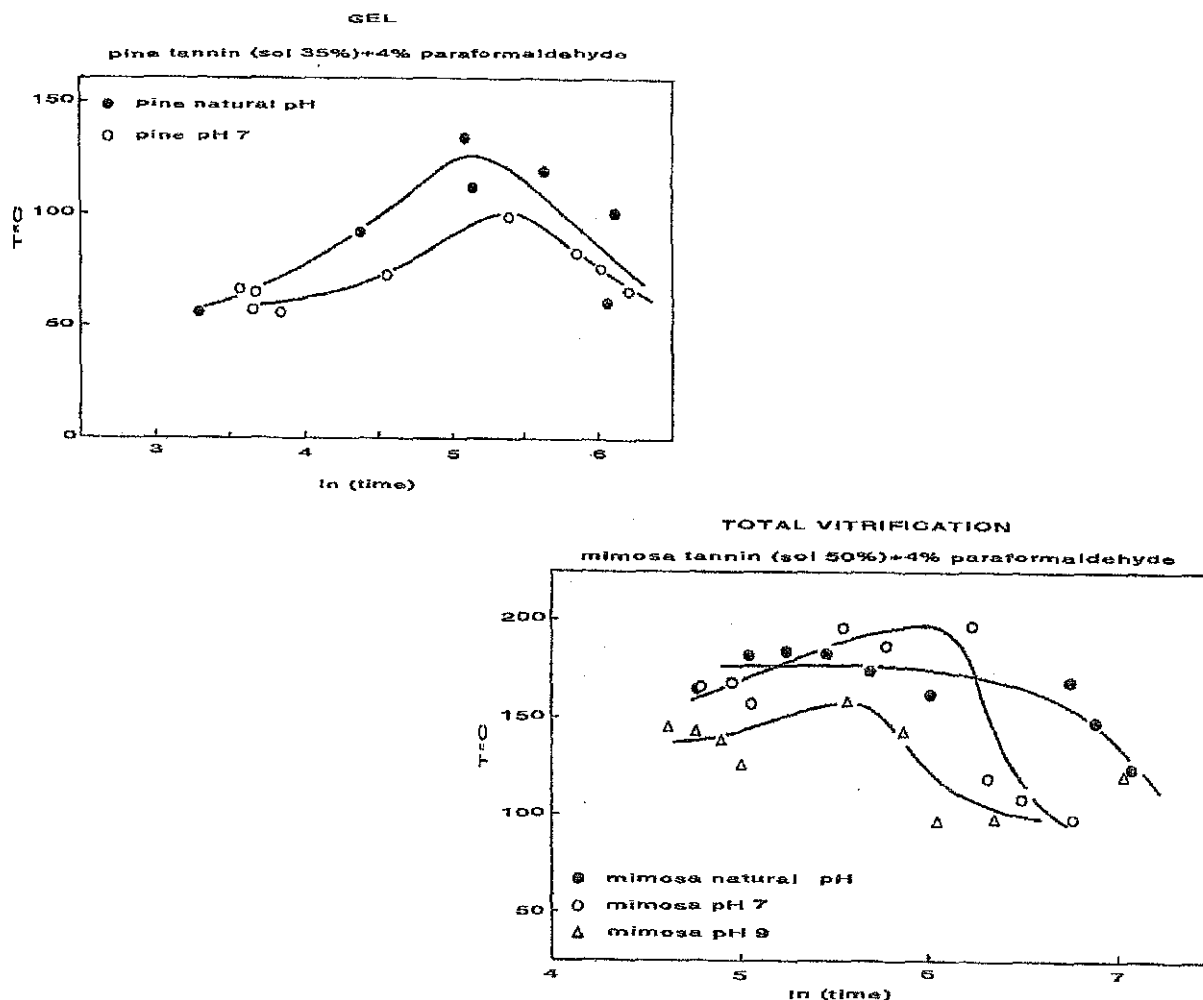




Figures 4.20 (a), (b) et (c) : Influence de la concentration en paraformaldéhyde sur la zone à températures élevées des diagrammes CHT des tannins de type profisetidine / prorobinetidine : courbes de vitrification totale (a), et de début de vitrification (b) pour le tannin de mimosa, courbe de gélification (c) pour le tannin de quebracho modifié fintan.

On remarque que l'ordre des courbes de gélification et du début de vitrification sur les figures 4.20 (b) et (c) est le même à faibles et hautes températures : 2 < 4 < 8 < 10% de paraformaldéhyde. Alors que cette séquence n'est valable qu'à températures élevées dans le cas de la courbe de vitrification totale (figure 4.20.a). A faibles températures, l'ordre des courbes correspondant aux différentes concentrations de paraformaldéhyde est inversé, le point de croisement des ces courbes est situé à $\ln(\text{temps}) = 6.4$, pour une température de 155°C. Ces différences de comportement entre les zones à hautes et basses températures du diagramme CHT semblent indiquer qu'à température élevée un pourcentage plus important de durcisseur entraîne (i) soit une vitrification plus rapide à température égale, (ii) soit une température de vitrification plus basse à temps de réaction égal. Dans le cas des courbes de gélification, à température égale, lorsqu'on augmente la concentration de paraformaldéhyde, on obtient un temps de gel légèrement plus long. A première vue ce résultat peut paraître étrange, l'explication la plus probable pour ce phénomène vient du fait que le durcisseur est ajouté sous forme polymérisée : polyoxyméthylène (paraformaldéhyde) et que par conséquent il doit d'abord se dépolymériser avant de pouvoir réagir avec le tannin, d'où des temps de gel plus longs lorsque la quantité de durcisseur est plus importante.

Les figures 4.21 (a) et (b) démontrent l'influence du pH sur les courbes de vitrification totale et de gélification, à températures élevées, des diagrammes CHT des tannins de pin et mimosa pour une concentration en paraformaldéhyde constante : 4% HCHO en poids. Le pH influence la position relative des courbes sur le diagramme CHT, à pH élevé la réaction du tannin avec le paraformaldéhyde est plus rapide, et donc les courbes de gélification et de vitrification totale sont déplacées vers des températures plus faibles.



Figures 4.21 (a) et (b) : Influence du pH les diagrammes CHT des tannins
(a) comparaison des courbes de gélification à pH 4.8 et pH 7 pour le tannin de pin + 4% HCHO
(b) comparaison des courbes de vitrification totale à pH 4.8, pH 7 et pH 9 pour le tannin de mimosa + 4% HCHO

Le diagramme TTT obtenu pour le tannin de mimosa à pH naturel et pour une concentration en paraformaldéhyde de 4% (figure 4.22) présente les mêmes caractéristiques que le diagramme TTT des résines aqueuses PF, UF, MUF et PRF au contact d'un substrat ligno-cellulosique (figure 4.12) [16-17,19]. Les points importants à noter sont (i) les changements de direction des courbes de gel, pseudo-gel et vitrification à température élevée, avec un premier virage vers la droite caractéristique des problèmes de diffusion puis un second virage vers la gauche conséquence de la dégradation du substrat : le bois, pour des températures supérieures à 200°C, et (ii) le coude observé à 75°C sur la courbe de gélification en particulier. Déjà observé pour les résines synthétiques, ce coude peut être attribué à (1) une re-mobilisation de l'eau absorbée par le substrat, l'eau migre du substrat vers le joint de colle ce qui réduit temporairement les problèmes de diffusion, et (2) un réarrangement interne des fragments de réseau liés par des ponts de type méthylène-éther [1,21].

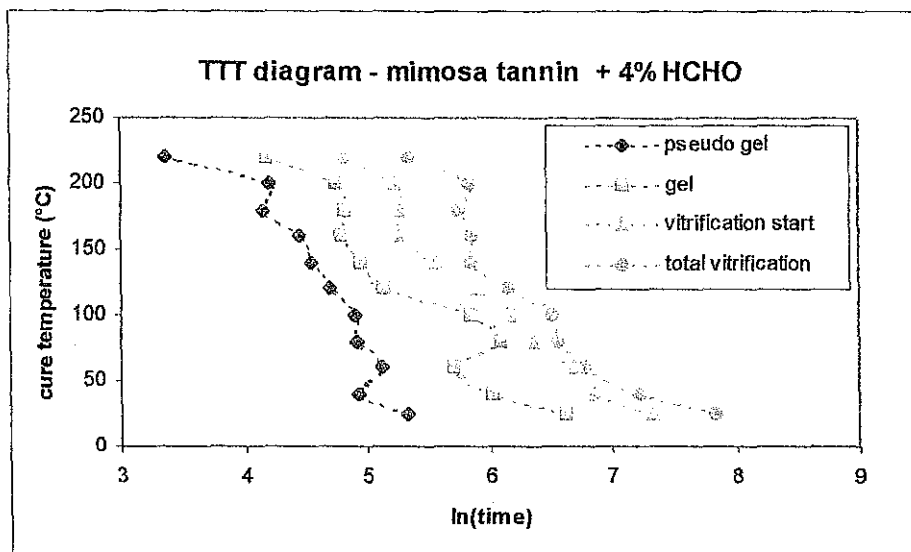


Figure 4.22 : Diagramme TTT du tannin de mimosa + 4% HCHO, à pH naturel 4.2

La figure (4.23) présente dans le cas du tannin de mimosa les points expérimentaux obtenus pour la courbe de vitrification totale du diagramme TTT lorsque le durcisseur, le paraformaldéhyde, est ajouté à différentes concentrations : 2, 4, 8 et 10%. Il apparaît clairement que pour les diagrammes TTT, l'influence de la concentration en paraformaldéhyde est encore moins marquée que pour les diagrammes CHT (figures 4.20 a, b et c). La concentration en durcisseur semble donc avoir une influence très limitée sur les diagrammes TTT des adhésifs tannin – paraformaldéhyde.

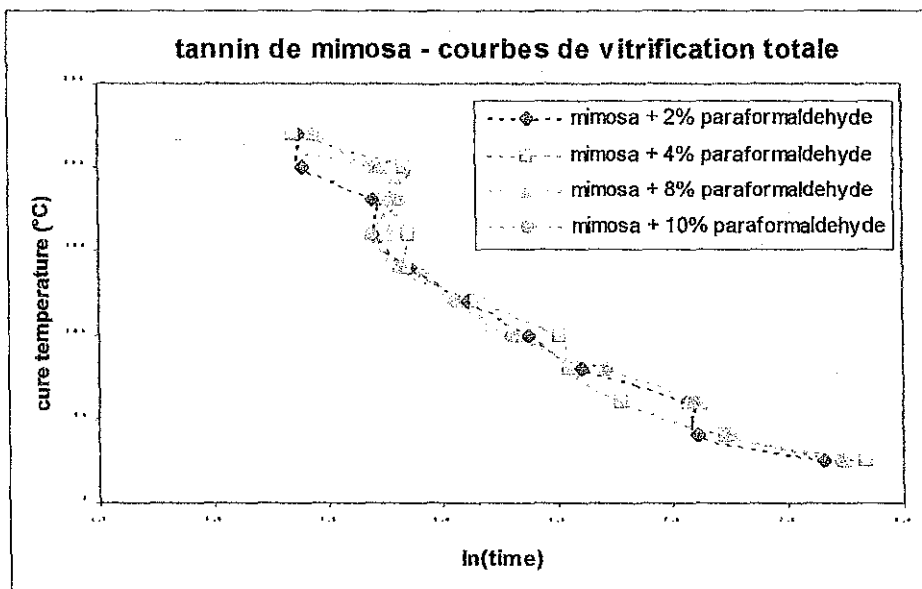


Figure 4.23 : Influence de la concentration en paraformaldéhyde sur la courbe de vitrification totale du diagramme TTT à hautes températures d'un adhésif à base de tannin de mimosa à pH naturel 4.2

4.2. Conclusion

Les diagrammes TTT et CHT des adhésifs à base de tannin peuvent être construits en suivant le durcissement de la résine directement *in situ* un joint de colle formé entre deux lamelles de bois de hêtre. L'allure des courbes obtenues est comparable aux résultats obtenus lors de précédentes études sur le durcissement de résines de polycondensation synthétiques sur un substrat ligno-cellulosique.

Les paramètres qui ont le plus d'influence sur la position relative des courbes de gélification et de vitrification sur les diagrammes TTT et CHT sont :

- ✓ la réactivité du tannin avec le formaldéhyde, en particulier, la nature chimique du noyau A du tannin : type résorcinol (tannins de mimosa et quebracho) ou type phloroglucinol (tannins de pin et pécan),
- ✓ le pH de la solution de tannin
- ✓ la concentration en durcisseur : le paraformaldéhyde, a une influence sur les diagrammes CHT, en particulier pour les tannins de réactivité plus lente tels que mimosa et quebracho modifié fintan. Par contre, sur les diagrammes TTT, dans la limite de l'échelle de concentrations utilisée dans la présente étude : 4 à 10% de HCHO, l'effet de la concentration en durcisseur est mineur.

Tout comme pour les résines de polycondensation synthétiques, des équations de régression corrélant la force de cohésion interne de panneaux de particules (préparés selon des conditions de température et pression bien définies) à l'inverse de la déflexion minimale mesurée par analyse thermomécanique au cours du durcissement à vitesse de montée en température constante d'un joint de colle, ont pu être obtenues pour les tannins de type profisétinidine / prorobinetidine, mais pas pour les tannins plus réactifs de type prodélphinidine / procyanidine.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] GARCIA R. & PIZZI A. (1998)
J. Appl. Polym. Sci., 70, 1083-1091
- [2] GARCIA R. & PIZZI A. (1998)
J. Appl. Polym. Sci., 70, 1093-1109
- [3] PIZZI A. (1997)
J. Appl. Polym. Sci., 63 (3), 603-617
- [4] PASCH H., PIZZI A., RODE K. (2001)
J. Appl. Polym. Sci. to be published
- [5] PIZZI A. & STEPHANOU A. (1994)
J. Appl. Polym. Sci., 51, 2109-2124
- [6] THOMPSON D. & PIZZI A. (1995)
J. Appl. Polym. Sci., 55, 107-112
- [7] MASSON E., MERLIN A., PIZZI A. (1996)
J. Appl. Polym. Sci., 60, 263-269
- [8] MASSON E., PIZZI A., MERLIN A. (1997)
J. Appl. Polym. Sci., 64, 243-265
- [9] MASSON E., PIZZI A., MERLIN A. (1996)
J. Appl. Polym. Sci., 60, 1655-1664
- [10] LAIGLE Y., KAMOUN C., PIZZI A. (1998)
Holz Roh Werkstoff 56 (3), 154
- [11] ZHAO C., GARNIER S., PIZZI A. (1998)
Holz Roh Werkstoff 56 (6), 402
- [12] KAMOUN C., PIZZI A. (2000)
Holz Roh Werkstoff 58 (4), 288-289
- [13] GARNIER S., HUANG Z., PIZZI A. (2001)
Holz Roh Werkstoff 59 (1 / 2), 46

- [14] ENNS J.B. & GILLHAM J.K. (1983)
J. Appl. Polym. Sci., 28, 2831-2846
- [15] WISANRAKKIT G., GILLHAM J.K., ENNS J.B. (1990)
J. Appl. Polym. Sci., 41, 1895-1912
- [16] PIZZI A., LU X., GARCIA R. (1999)
J. Appl. Polym. Sci., 71, 915-925
- [17] PIZZI A., ZHAO C., KAMOUN C., HEINRICH H. (2001)
J. Appl. Polym. Sci., 80, 2128-2139
- [18] NUNEZ L., FRAGA F., NUNEZ M.R., VILLANUEVA M. (1998)
J. Appl. Polym. Sci., 70, 1931-1938
- [19] GARNIER S. & PIZZI A. (2001)
J. Appl. Polym. Sci., 81, 3220-3230
- [20] PASCAULT J.P. & WILLIAMS R.J. (1990)
J. Polym. Sci. Phys. Ed., 28, 85
- [21] GARCIA R. & PIZZI A. (1998)
J. Appl. Polym. Sci. 70 (6), 1111-1119

The Research Group on Wood Adhesion – The Japan Wood Research Society
18th Symposium on wood adhesion, 30-31 october 1997, Tokyo, Japan

MATERIEL ET METHODES

Chapitre 5

MATERIEL ET METHODES

5.1. RHEOLOGIE

5.1.1. Définitions

5.1.2. Méthodes

5.1.3. Systèmes étudiés

5.2. ANALYSE THERMOMECHANIQUE

5.2.1. L'analyseur thermomécanique

5.2.1.1. Description de l'appareil

5.2.1.2. Charge d'application

5.2.1.3. Mesure de la déflexion

5.2.2. Exploitation des données expérimentales

5.2.2.1. Calcul du module élastique

5.2.2.2. Caractérisation des réseaux d'enchevêtrement

5.2.2.3. Corrélation entre données théoriques et expérimentales

5.2.3. Systèmes étudiés

5.2.3.1. Le bois

5.2.3.2. Les résines tannins-formaldéhyde

Références bibliographiques

5.1. RHEOLOGIE

5.1.1. Définitions

Rhéologie : La rhéologie est la science qui étudie la déformation et l'écoulement des matériaux, qu'ils se présentent sous forme liquide, solide ou fondue, en termes d'élasticité et de viscosité des matériaux.

Elasticité : L'élasticité est la capacité qu'a un matériau de stocker de l'énergie de déformation, qui peut s'exprimer plus simplement par sa capacité à reprendre sa forme initiale après avoir été déformé.

Viscosité : La viscosité est une mesure de la résistance d'un matériau à l'écoulement et reflète le taux de dissipation de l'énergie de déformation du matériau dans l'écoulement.

Viscoélasticité : Les matériaux répondent à une force appliquée ou à un déplacement en manifestant un comportement élastique ou visqueux ou une combinaison de ceux-ci, appelé comportement viscoélastique. La plupart des matériaux polymères sont viscoélastiques, leurs propriétés mécaniques étant fortement liées au temps et à la température.

Contrainte et Déformation : La contrainte est la répartition de forces sur une zone infinitésimale d'un corps. La déformation est une mesure de la modification de la forme d'un corps. La modification de la déformation avec le temps est la vitesse de cisaillement (pour des essais en cisaillement).

Loi de Hooke : La loi de Hooke décrit le comportement mécanique d'un solide idéal (cad purement élastique). Pour des essais en cisaillement, la loi de Hooke, qui relie la déformation appliquée, γ , et la contrainte résultante, τ , est donnée par l'équation (5.1) :

$$\tau = G\gamma \quad (5.1)$$

Le facteur de proportionnalité, G , est appelé le module, c'est une mesure de la raideur du matériau (cad sa capacité à résister à la déformation).

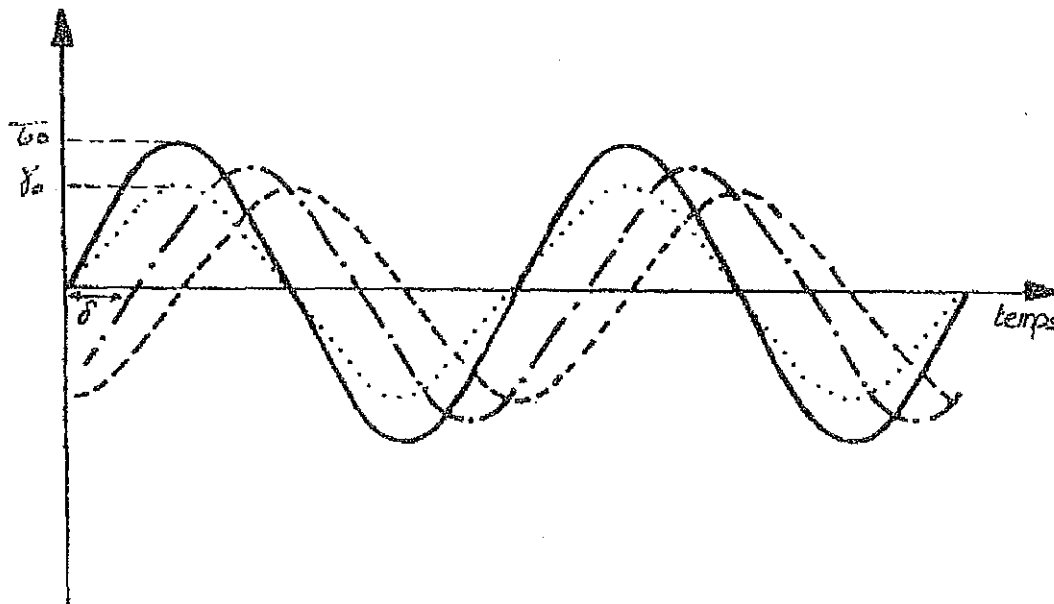
Loi de Newton : Newton a développé une relation similaire à la loi de Hooke pour les fluides visqueux idéaux. Pour des essais en cisaillement, la loi de Newton, qui relie la contrainte, τ , et la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$, est donnée par l'équation (5.2) :

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (5.2)$$

Ici, le facteur de proportionnalité η est le coefficient de viscosité. Un fluide est dit Newtonien si la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement. Les solutions polymères sont en général non-Newtonien, leur viscosité dépend de la vitesse de cisaillement.

Essais mécaniques dynamiques : La technique consiste à soumettre l'échantillon à une contrainte ou à une déformation sinusoïdales et à mesurer la réponse du matériau à cette sollicitation, les amplitudes de contrainte ou déformation pouvant être suffisamment faibles pour ne pas risquer de détruire la structure du matériau.

Si un matériau est purement élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte (loi de Hooke), les sinusoïdes de contrainte et de déformation sont en phase. Si le matériau a un comportement visqueux pur, la vitesse de déformation (gradient de vitesse) est proportionnelle à la contrainte (loi de Newton), les sinusoïdes sont déphasées de 90° (figure 5.1).



déformation appliquée : $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ ———> réponse en contrainte : $\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$
 déformation appliquée
 ——— réponse matériau élastique
 - - - - - réponse matériau visqueux
 - · - · - · réponse matériau viscoélastique

Figure 5.1 : Diagramme de la réponse en contrainte d'un matériau élastique, d'un matériau visqueux et d'un matériau viscoélastique à une déformation sinusoïdale.

Pour un matériau viscoélastique, l'angle de déphasage est intermédiaire, comme le montre la figure (5.1), $0 < \delta < 90^\circ$, et change avec ω , la fréquence de sollicitation. Les logiciels de rhéologie, permettent d'analyser ce comportement viscoélastique en séparant la composante élastique (en phase) de la composante visqueuse (hors phase). L'évolution de ces composantes peut être suivie en fonction de la fréquence, de l'amplitude, du temps et de la température. Les résultats peuvent être tracés sous plusieurs formes de paramètres viscoélastiques : G' , G'' , G^* , η' , η'' , η^* , δ , $\tan \delta$...

Le **module de conservation** (ou module élastique), G' , caractérise le comportement élastique d'un matériau viscoélastique, et est défini par :

$$G' = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cos \delta \quad (5.3)$$

Le **module de perte** (ou module visqueux), G'' , caractérise le comportement visqueux d'un matériau viscoélastique, et est défini par :

$$G'' = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \sin \delta \quad (5.4)$$

Le **module complexe**, G^* , est une mesure de la résistance générale d'un matériau à la déformation, et peut être calculé à partir de :

$$G^* = G' + iG'' \quad (5.5)$$

avec i l'unité imaginaire

Le rapport du module de perte au module de conservation est la tangente du déphasage δ entre la contrainte et la déformation (équation 5.6). Ce rapport est appelé **facteur de perte**, il mesure la capacité d'amortissement du matériau, le rapport entre énergie dissipée et énergie stockée.

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (5.6)$$

La viscosité dynamique est une mesure de la dépendance de la contrainte à la vitesse de cisaillement qui peut être calculée en divisant les contraintes élastique et visqueuse par la vitesse de déformation. Néanmoins, on utilise en général la **viscosité complexe** η^* , somme vectorielle des viscosités dynamiques élastique et visqueuse, et, mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement.

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{G^*}{\omega} \quad (5.7)$$

avec la partie réelle, $\eta' = \frac{G'}{\omega}$ et la partie imaginaire, $\eta'' = \frac{G''}{\omega}$

On notera que le facteur de perte, rapport entre les proportions élastique et visqueuse d'un matériau, peut, également, être calculé à partir des viscosités η' et η'' :

$$\frac{\eta''}{\eta'} = \tan \delta \quad (5.8)$$

5.1.2. Méthodes

Le rhéomètre utilisé au cours de cette étude, est un Rheometrics Scientific Controlled Stress Rheometer, RS-500 équipé de plateaux parallèles de diamètre 40 mm.

(i) Etude des tannins en solution aqueuse

Pour cette première partie, le gap (distance entre les plateaux parallèles) est fixé à 0,2 mm et le rhéomètre est équipé d'un système de couvercle pour maintenir une humidité constante entre les plateaux et empêcher ainsi l'évaporation au cours des mesures du solvant (dans notre cas, l'eau). Toutes les mesures ont été effectuées à température constante $20 \pm 1^\circ\text{C}$, la température entre les plateaux est maintenue constante par un bain à circulation d'eau.

Au cours de la première série de mesures, on applique une déformation de fréquence constante $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$, et d'amplitude variable : les composantes viscoélastiques G' et G'' sont mesurées en fonction de l'amplitude de déformation que l'on fait varier de façon croissante entre 5% et 5000%.

Pour les trois séries de mesures suivantes, l'amplitude de déformation est constante : respectivement 10%, 50% et 100% et la fréquence est variable. Les résultats sont obtenus sous forme de graphes des modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence, ω variant entre 0.1 et 100 rad.s^{-1} .

(ii) Etude des adhésifs à base de tannins

Dans cette seconde partie, le rhéomètre est équipé de plateaux parallèles chauffants de diamètre 40 mm et le gap est fixé à 0,3 mm. La présence des plateaux chauffants ne permet pas l'utilisation du couvercle pour une l'humidité constante utilisé au cours des expériences précédentes. Par conséquent, pour éviter l'évaporation du solvant, avant chaque série de mesures, dès que l'échantillon est en place entre les plateaux du rhéomètre, de l'huile de silicone est appliquée sur le pourtour des plateaux, à l'aide d'un pinceau fin.

Le durcissement des résines tannins-paraformaldéhyde est suivi en mode isotherme, à température constante. Pour chacun des températures étudiées, les variations des modules élastiques et visqueux, ainsi que de la viscosité complexe, sont mesurées en fonction du temps. L'amplitude de la déformation appliquée est de 5%, suffisamment faible pour ne pas détruire le gel ou le réseau réticulé qui se forment au fur et à mesure du durcissement des adhésifs. Pour chaque tannin, les mesures sont répétées pour quatre à cinq températures et cinq fréquences différentes : 2, 4, 6, 8 et 10 rad/s, soit pour chaque mélange collant, une série de 20 à 25 courbes.

5.1.3. Systèmes étudiés

(i) Etude des tannins en solution aqueuse

Des solutions de concentrations 20%, 30%, 40% et 50% de quatre tannins commerciaux différents ont été étudiées : mimosa, pin, pécan et quebracho naturel, ainsi que des solutions de gomme arabique à des concentrations identiques aux solutions de tannins.

(ii) Etude des adhésifs à base de tannins

Des solutions de six tannins commerciaux : mimosa, pin, pécan, quebracho naturel, quebracho QS et quebracho modifié fintan, ont été utilisées pour la préparation des mélanges collants. Le durcisseur, le formaldéhyde, HCHO, a été ajouté sous forme de paraformaldéhyde (Aldrich, 95%), et, à une concentration de 5% en masse.

- **MIMOSA** (*Accacia mearnsii*), origine : Tanac, Brésil
 - ✓ Tannin extrait du bois et de l'écorce de mimosa, extraction industrielle à contre-courant par de l'eau à 95°C
 - ✓ Extrait composé essentiellement de prorobinétinidines et profisetinidines
 - ✓ Utilisé en solution à 50%
- **PIN** (*Pinus radiata*), origine : Diteco, Chili
 - ✓ Tannin extrait de l'écorce de pin, extraction industrielle à contre-courant par de l'eau à 70°C et 2% de sulfite de sodium
 - ✓ Extrait composé exclusivement de procyanidines
 - ✓ Utilisé en solution à 35%
- **PECAN** (*Carya illinoensis*), origine : USA
 - ✓ Tannin extrait de l'écorce et des membranes des noix de pécan, extraction industrielle à contre-courant par de l'eau, 2 à 4% de sulfite de sodium et 0,4% de carbonate de sodium
 - ✓ Extrait composé en grande majorité de prodelphinidines et de procyanidines en très faibles proportions
 - ✓ Utilisé en solution à 36%
- **QUEBRACHO NATUREL** (*Schinopsis balansae*), origine : Indunor, Argentine
 - ✓ Tannin extrait du bois de cœur de quebracho, extraction industrielle à contre-courant par de l'eau à 70°C et 2% de sulfite de sodium
 - ✓ Extrait composé essentiellement de prorobinétinidines et profisetinidines
 - ✓ Utilisé en solution à 42%
- **QUEBRACHO QS**, origine : Indunor, Argentine
 - ✓ Tannin de quebracho extrait par solvant : éther/acétate d'éthyle, afin d'éliminer tous les sucres et autres carbohydrates, d'où un extrait en tannin très pur
 - ✓ Utilisé en solution à 45%

- **QUEBRACHO MODIFIE FINTAN**, origine : Indunor, Argentine
 - ✓ Tannin de quebracho modifié chimiquement pour une utilisation comme adhésif – bois : traitement en solution concentrée à 90°C par 3% d'anhydride maléique et 4 à 5% d'hydroxyde de sodium
 - ✓ Utilisé en solution à 45%

Les mélanges collants ont été préparés à des concentrations en poids de 50%, 35%, 36%, 42%, et 45% pour respectivement les tannins de mimosa, pin, pécan, quebracho naturel et quebracho QS et modifié fintan. Pour le calcul des concentrations molaires initiales de tannins, la méthode utilisée est la suivante :

Exemple pour une solution de tannin de pin à 35% :

1g de solution contient 0,65 g d'eau
0,35 g d'extrait sec de tannin de pécan

or l'extrait de tannin de pin est composé en moyenne de :
80% tannins polyflavanoïdes condensés
20% non-tannins (carbohydrates, gommages hydrocolloïdales, amino et imino acides)

donc 1g de solution se compose de 0,65 g eau
0,28 g tannins
0,07g non-tannins

sachant que la masse moléculaire moyenne du tannin de pin est de 1722 g.mol^{-1} , on peut en déduire que le nombre de moles de tannin présent dans la solution est de :

$$0,28 / 1722 = 1,63\text{E-}04 \text{ mol}$$

d'où une concentration molaire de :

$$1,63\text{E-}04 / 0,65\text{E-}03 = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$$

Les concentrations molaires initiales des autres tannins ont été calculées suivant la même méthode :

	concentration en poids	concentration molaire
MIMOSA <i>Mn = 1343 g.mol⁻¹, 80% tannins + 20% non-tannins</i>	50%	0,595 mol.l ⁻¹
PECAN <i>Mn = 1683 g.mol⁻¹, 95% tannins + 5% non-tannins</i>	36%	0,317 mol.l ⁻¹
PIN <i>Mn = 1722 g.mol⁻¹, 80% tannins + 20% non-tannins</i>	35%	0,250 mol.l ⁻¹
QUEBRACHO NATUREL <i>Mn = 1846 g.mol⁻¹, 80% tannins + 20% non-tannins</i>	42%	0,314 mol.l ⁻¹
QUEBRACHO QS <i>Mn = 1846 g.mol⁻¹, 80% tannins + 20% non-tannins</i>	45%	0,355 mol.l ⁻¹
QUEBRACHO MODIFIE FINTAN <i>Mn = 1931 g.mol⁻¹, 80% tannins + 20% non-tannins</i>	45%	0,339 mol.l ⁻¹

5.2. Analyse Thermomécanique

5.2.1. L'analyseur thermomécanique

Un analyseur thermomécanique permet de mesurer les variations dimensionnelles d'un échantillon placé dans un environnement thermique contrôlé. Suivant la méthode utilisée (compression, pénétration, traction ou flexion), et suivant la charge appliquée (statique ou dynamique), il est possible de déduire les comportements relatifs à la variation dimensionnelle. Celle-ci peut, en effet, traduire le coefficient d'expansion thermique, la température de transition vitreuse, ou de ramollissement, la viscosité, le module d'Young...

5.2.1.1. Description de l'appareil

L'appareil utilisé dans cette étude est un analyseur mécanique dynamique Mettler TMA 40, relié à un processeur TC11 et à un ordinateur, ce qui permet d'enregistrer le thermogramme obtenu pour un traitement ultérieur des données expérimentales. La figure (5.2) représente schématiquement cet appareil.

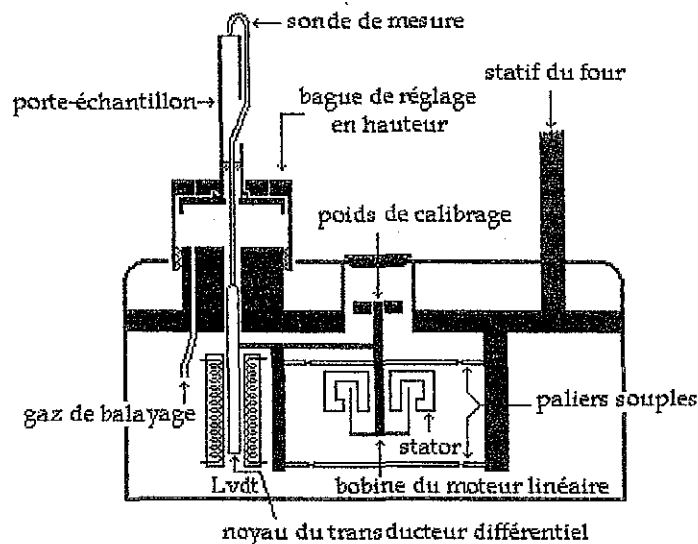


Figure 5.2 : Représentation schématique de l'appareil TMA

Grâce à une sonde de mesure, on suit la variation dimensionnelle de l'échantillon. Un transducteur différentiel convertit celle-ci en un signal électrique. Le noyau du transducteur est en effet directement relié à la sonde de mesure, chaque variation en longueur (en traction) ou en épaisseur (en compression, pénétration ou flexion) provoque ainsi un décalage du noyau par rapport à la bobine et génère alors un signal électrique proportionnel à la variation dimensionnelle.

L'ensemble sonde-support-échantillon est placé dans un four dont la température, programmable, peut varier de la température ambiante jusqu'à 1000°C. L'ensemble peut fonctionner soit à température constante, en mode isotherme, soit sur un gradient de température avec des vitesses de montée en température pouvant varier de 1°C/min jusqu'à 100°C/min. Au cours de la mesure, la sonde et le support sont élevés à la même température que l'échantillon étudié, ils subissent donc également des variations de leurs dimensions. Pour minimiser ce phénomène, la sonde et le support sont élaborés en quartz, matériau qui présente un faible coefficient d'expansion.

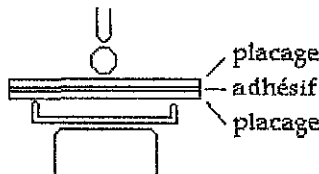
5.2.1.2. Charge d'application

Dans cette étude, nous avons utilisé l'analyseur thermomécanique en mode flexion avec une charge d'application dynamique de $0.3 \pm 0.2\text{N}$ de période 6 secondes.

La figure (5.3) représente les accessoires TMA pour les essais en flexion trois points :

- ✓ un porte-échantillon, appelé portée, qui place l'échantillon en porte à faux,
- ✓ un cylindre qui permet d'appliquer la contrainte uniformément sur toute la largeur de l'échantillon, et sur lequel vient reposer la sonde de mesure,
- ✓ l'échantillon à analyser constitué de deux plaquettes de bois de placage reliées par une couche de l'adhésif à étudier.

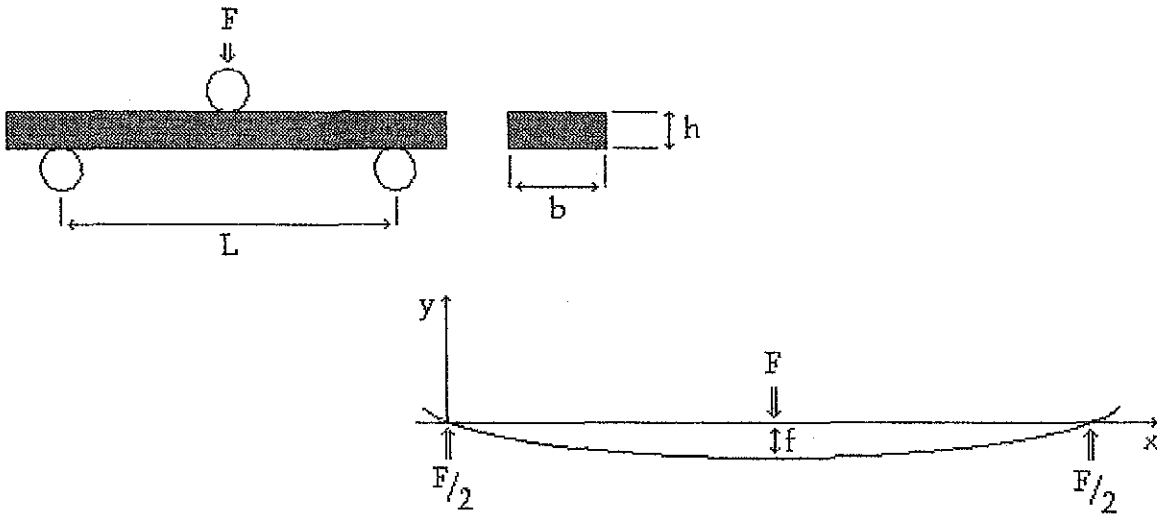
*Figure 5.3 :
Accessoires TMA
pour les mesures
en flexion trois points*



Les figures (5.4) et (5.5) schématisent les conditions auxquelles est soumis un échantillon lors d'une analyse TMA : une force F est appliquée par la sonde de mesure au milieu de la portée L . Cette force F provoque le fléchissement f de l'échantillon et l'application de deux forces de réaction $F/2$ au niveau des points de contact entre l'échantillon et le porte-échantillon.

Toutes les six secondes, la force permanente appliquée sur le composite (F_{stat} fixée dans cette étude à 0,3 N) est modifiée d'une composante dynamique (F_{dyn} ici 0,2 N). La charge totale appliquée passe donc toutes les six secondes de 0,1 N ($F_{\text{min}} = F_{\text{stat}} - F_{\text{dyn}}$) à 0,5 N ($F_{\text{max}} = F_{\text{stat}} + F_{\text{dyn}}$).

L'analyseur thermomécanique est capable d'enregistrer toutes les six secondes les modifications de la flèche (déflexion) Δf qu'engendre la différence des deux forces appliquées ΔF ($F_{\text{max}} - F_{\text{min}} = 2 * F_{\text{dyn}}$, soit, dans cette étude 0,4 N).



Figures 5.4 et 5.5 : Représentation schématique des forces s'appliquant sur un échantillon lors d'une analyse thermomécanique en flexion trois points.

L'échantillon à analyser est constitué de deux plaquettes de placage reliées par une couche d'adhésif initialement liquide. Au début de l'analyse, la plaquette supérieure est soumise à une contrainte qu'elle transmet à la couche d'adhésif. La cohésion de celle-ci est si faible que l'adhésif ne peut transmettre les contraintes auxquelles il est soumis. La plaquette supérieure et l'adhésif assument donc seuls les contraintes, la contribution de la plaquette inférieure et de la couche d'adhésif à la résistance mécanique peut-être considérée comme nulle. Lors de la montée en température, et par conséquent au fur et à mesure du durcissement de l'adhésif, ce dernier transmet de plus de plus de contraintes à la plaquette inférieure, tant et si bien qu'à la fin du durcissement l'échantillon se comporte comme un bois massif.

5.2.1.3. Mesure de la déflexion

Au cours de la montée en température, et par conséquent du durcissement de l'adhésif, c'est donc la modification de la flèche f , la déflexion engendrée par la variation de force ΔF qui est mesurée.

La figure (5.6) schématise la déflexion en fonction de la température : la force appliquée est minimale aux points A et C (moindre déformation), elle est par contre maximale au point B ; soit :

$$F_A = F_C = F_{\min} \quad (5.9)$$

et

$$F_B = F_{\max} = F_{\min} + \Delta F \quad (5.10)$$

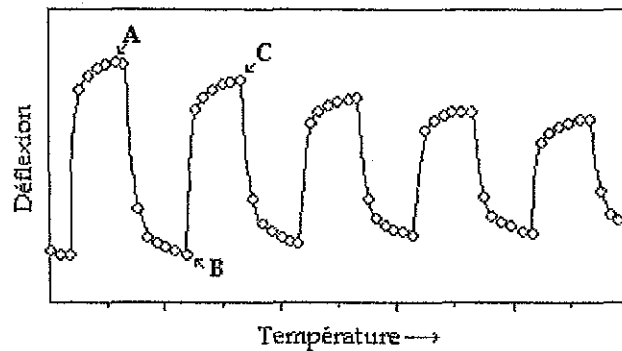


Figure 5.6 : Agrandissement schématisé d'un thermogramme TMA

Si on appelle f_A , f_B et f_C les flèches respectivement aux points A, B, et C, Δf la déflexion engendrée par ΔF au point B s'écrit alors :

$$\Delta f_B = \left| f_B - \frac{(f_A + f_C)}{2} \right| \quad (5.11)$$

Cependant, pour effectuer une mesure valable de la déflexion, il convient de prendre en compte la variation dimensionnelle, même minime, de la sonde de mesure et du support. Cette valeur qui doit être soustraite à la déformation de l'échantillon, ne dépend quasiment pas de la température et est égale à 3,15 μm (documentation Mettler, 1989).

$$\text{D'où :} \quad \Delta f_B = \left| f_B - \frac{(f_A + f_C)}{2} \right| - 3,15 \quad (\text{en } \mu\text{m}) \quad (5.12)$$

5.2.2. Exploitation des données expérimentales

L'analyseur TMA permet d'obtenir des fichiers expérimentaux au format texte (.TXT), listant les variations de l'épaisseur d'un échantillon c.a.d. la déflexion en fonction de la température et du temps.

Un programme écrit en Turbo Pascal (v.7.0, Borland Ed) par R. GARCIA [1] permet de constituer de nouveaux fichiers décrivant :

- ✓ le module d'élasticité relatif fonction de la température ou du temps
- ✓ l'évolution de la déflexion en fonction de la température ou du temps
- ✓ la déflexion minimale et la température lui correspondant.

Ces données expérimentales sont par la suite traitées à l'aide des logiciels Microsoft Excel et Origin pour obtenir dans un premier temps, les courbes du module élastique et de sa dérivée en fonction de la température et du temps, et, dans un second temps, pour construire les diagrammes CHT et TTT (chapitre 4, paragraphes 4.1.2. et 4.1.3.).

5.2.2.1. Calcul du module élastique

Pour les matériaux élastiques, le module d'élasticité s'écrit :

$$E = \frac{1}{4b} \frac{L^3}{h^3} \frac{\Delta F}{\Delta f} \quad (5.13)$$

avec: L : distance de portée (17 mm)
b : largeur de l'échantillon (6 mm)
h : épaisseur de l'échantillon.

Le composite bois-adhésif n'est cependant pas un matériau élastique, mais plutôt un matériau viscoélastique. L'évolution du module d'élasticité du composite bois-adhésif dépendant, en effet, essentiellement du changement d'état de l'adhésif qui passe, en fonction de la température et du temps, de l'état liquide à l'état solide, il est préférable de parler dans notre cas de module élastique apparent.

Cependant, le module d'élasticité apparent mesuré dépend toujours, d'une part du module de la résine étudiée et, d'autre part, de celui du support utilisé. Or la variabilité naturelle du bois matériau bois est un paramètre sur lequel nous n'avons aucun contrôle. C'est pourquoi, afin de minimiser au maximum l'influence de la variabilité naturelle du bois et examiner ainsi raisonnablement le rôle de l'adhésif dans l'évolution du module d'élasticité apparent, il est plus courant d'utiliser comme base de travail le module apparent relatif E_r [2], défini de la manière suivante :

$$E_r = \frac{E - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} \quad (5.14)$$

avec E : module d'élasticité apparent à une température "T" donnée
 $E_{\min}$: module d'élasticité apparent minimum
 $E_{\max}$: module d'élasticité apparent maximum

Lors de l'analyse d'un échantillon, ΔF , la charge appliquée et L, la distance de portée, sont fixés, Δf par les paramètres utilisés et L par l'appareillage. De plus, b et h, respectivement la largeur et l'épaisseur de l'échantillon, ne varient pas au cours de l'analyse.

Le module relatif à la température "T", peut alors s'exprimer ainsi :

$$E_r = \frac{\frac{1}{\Delta f(T)}}{\frac{1}{\Delta f_{\max}}} \frac{\frac{1}{\Delta f_{\min}}}{\frac{1}{\Delta f_{\min}}} \quad (5.15)$$

avec $\Delta f(T)$: déflexion à la température "T"
 $\Delta f_{\min}$: déflexion minimale
 $\Delta f_{\max}$: déflexion maximale

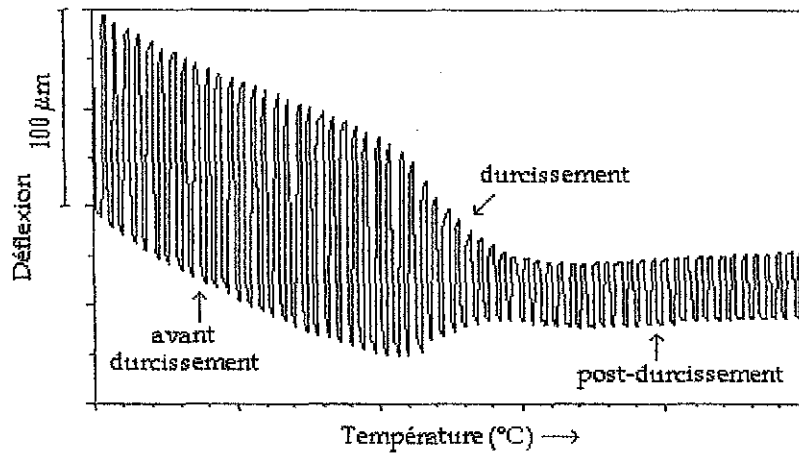


Figure 5.7 : Représentation schématique d'un thermogramme TMA en mode dynamique

Les figures (5.7) et (5.8) représentent respectivement un thermogramme TMA et l'allure du module relatif lui correspondant. Sur ces figures, nous pouvons observer trois parties bien distinctes :

- avant durcissement, une forte déflexion et un faible module relatif,
- le durcissement en lui-même avec une diminution de la déflexion et une augmentation du module relatif,
- une partie post durcissement avec une déflexion faible et un module relatif élevé.

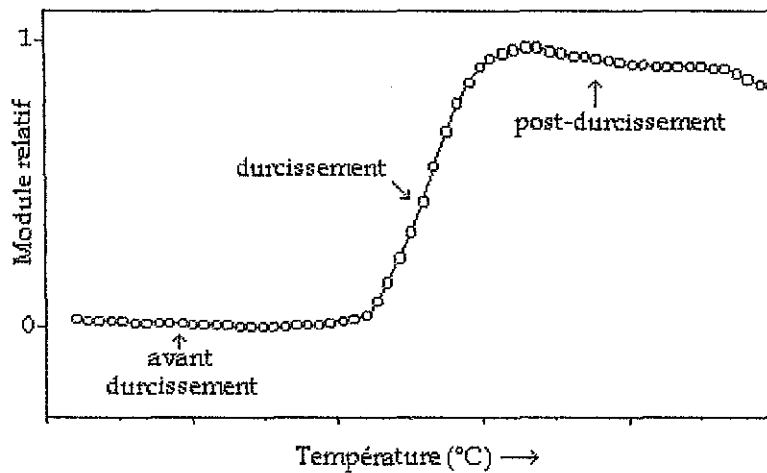


Figure 5.8 : Représentation schématique du module relatif d'un échantillon analysé en TMA

5.2.2.2. Caractérisation des réseaux d'enchevêtrement

Le point de gel pour des mesures par TMA a longtemps été défini à partir de courbes lissées du module élastique en fonction de la température, ne présentant qu'un seul point d'inflexion sur la courbe dérivée [2-4]. Comme le montre la figure (5.9), le point d'inflexion de la courbe lissée du module d'élasticité fonction de la température était attribué au point de gel et le pic de la première dérivée du module élastique au début de la réaction de vitrification [2-4].

Cependant, au cours de récentes études sur la polycondensation de résines phénoliques synthétiques avec le formaldéhyde [5], il est apparu que la courbe du module élastique en fonction de la température ne présente pas un mais deux, voire trois points d'inflexion.

Il a été démontré [5] que le concept selon lequel le point d'inflexion de la courbe dérivée du module définit le point de gel et le pic de la dérivée la température de vitrification n'est applicable qu'à des systèmes où la première augmentation du module est faible, c.a.d., à des résines où le réseau initial d'enchevêtrement est faible, voire inexistant. Pour tous les autres systèmes, où la réaction de polycondensation s'effectue en plusieurs étapes, toutes les différentes étapes doivent être prises en considération, et l'utilisation de courbes lissées conduit à des résultats erronés.

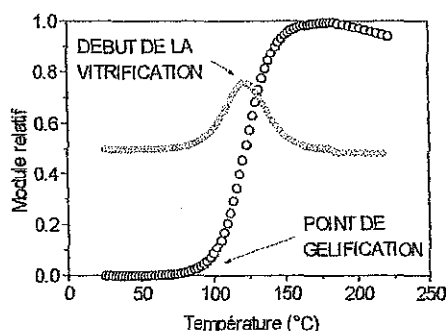


Figure 5.9 :

Représentation schématique du module relatif lissé (o) de résines phénoliques et de sa dérivée (◇).

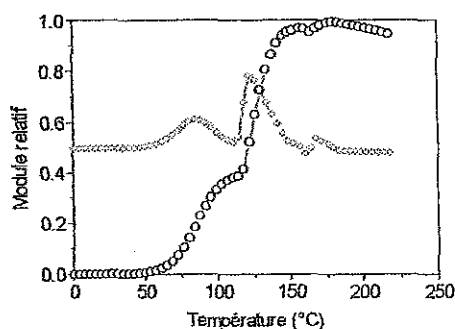


Figure 5.10 :

Représentation schématique du module relatif (o) de résines phénoliques et de sa dérivée (◇).

La figure (5.10) schématise l'évolution du module relatif d'un joint de colle lors de la polycondensation de résines phénoliques synthétiques [5]. On constate que le module élastique augmente en deux étapes, d'où deux pics bien distincts sur la courbe de la dérivée du module élastique.

Plus les résines phénoliques sont réactives, plus la réaction entre les monomères phénoliques et le formaldéhyde est rapide, donc plus (i) la température d'apparition du réseau d'enchevêtrement est faible et plus (ii) le module correspondant au premier pic de la dérivée est important comparé au module final du réseau réticulé.

La question qui se pose est alors la suivante : où se situe le point de gel ?

La première étape caractérise l'accroissement linéaire des polymères, le premier pic de la dérivée représente le point de départ de la formation d'un réseau d'enchevêtrement mettant en œuvre des forces secondaires intermoléculaires, réseau qui se traduit par un premier plateau sur la courbe du module élastique.

Le second pic de la courbe dérivée définit la température de vitrification, et le second plateau correspond au module élastique de la résine durcie, c.a.d. du réseau réticulé final.

La température et le point de gel sont donc obtenus à l'inflexion de la courbe dérivée, début de la seconde étape de l'accroissement du module élastique qui correspond à la formation du réseau covalent tridimensionnel.

5.2.2.3. Corrélation entre données théoriques et expérimentales

Il existe de nombreuses théories et modèles pour décrire la formation de réseaux de polymères [6]. Parmi celles-ci, on retiendra en particulier, les deux théories les plus utilisées dans le cas des réactions de polycondensation :

- ✓ la théorie de Carrothers [7] qui définit le degré critique de conversion au point de gel p_{gel} en fonction de $\bar{f}$, la fonctionnalité moyenne des monomères du système :

$$p_{gel} = \frac{2}{\bar{f}} \quad (5.16)$$

et

- ✓ la théorie de Flory-Stockmayer [8,9], démarche statistique qui repose sur les trois postulats (i) d'équiréactivité des sites réactifs, (ii) de réactivité indépendante de toute considération stérique et (iii) d'absence de réaction intramoléculaire et qui permet de prévoir le coefficient d'avancement de la réaction de polycondensation au point de gel :

$$\alpha = \frac{rp^2\rho}{[1 - rp^2(1 - \rho)]} \quad (5.17)$$

avec α le coefficient de branchement, $\alpha = 1/(f-1)$

$\bar{f}$ la fonctionnalité du monomère de plus haute fonctionnalité

p le degré de conversion

ρ le rapport des sites réactifs d'une unité branchée ayant réagis sur le nombre total de sites réactifs de l'unité de ramification

r le rapport molaire entre les sites réactifs des deux monomères

De récents travaux de mécanique moléculaire sur la formation de réseaux de polymères à la surface du bois ont été réalisés pour des finitions photo-polymérisables et ont permis d'établir la relation mathématique suivante [10,11] :

$$f = - km / \alpha E \quad (5.18)$$

où :

E est l'énergie d'interaction à la surface polymère / bois calculée par mécanique moléculaire (travail d'adhésion), par convention l'énergie d'attraction entre deux molécules est négative d'où le signe (-) en début d'équation

m est le nombre de degrés de liberté de segments de polymères entre deux noeuds de réticulation du réseau tridimensionnel,

α est le coefficient de branchement de Flory-Stockmayer

k est une constante dépendant des dimensions de l'échantillon utilisé

f est la déflexion minimale mesurée par TMA.

Il a été démontré par la suite que l'équation précédente, équation basée sur les théories de Flory-Stockmayer et de Carrothers, pouvait également être appliquée aux réactions de polycondensation des adhésifs pour le bois [12]. Des équations de régressions corrélant d'une part, le nombre de degrés de liberté m avec E l'énergie d'interaction à la surface polymère/bois, et plus intéressant encore m le nombre de degrés de liberté avec f la déflexion mesurée par analyse thermomécanique ont ainsi été calculées pour des résines phénol-formaldéhyde (PF), résorcinol-formaldéhyde (RF), mélamine-formaldéhyde (MF) et tannins-formaldéhyde (TF) [12,13].

$$m = 0,919\alpha f - 0,579 \quad (5.19)$$

$$E = km / (0,1081m + 0,683) \quad (5.20)$$

Plus qu'une simple relation mathématique, sur le plan pratique, l'équation $m = 0,919\alpha f - 0,579$ permet donc un lien direct entre les données expérimentales obtenues par analyse thermomécanique et les théories de Flory-Stockmayer et de Carrothers.

Les théories de Flory-Stockmayer et de Carrothers sont basées sur des postulats, et ne permettent qu'une approximation de la valeur numérique de l'avancement au point de gel, valeur sur-estimée dans le cas de la théorie de Carrothers et valeur sous-estimée dans le cas de la théorie de Flory-Stockmayer. L'équation présentée ci-dessus combine ces deux théories et permet de prédire l'avancement au point de gel avec plus précision [12].

A partir des variations de m , le nombre de degré de liberté des segments de polymère entre deux noeuds du réseau réticulé en fonction de la température il est possible de suivre l'avancement de la réaction de polycondensation depuis le point de gel jusqu'au réseau tridimensionnel durci (de faibles valeurs de m correspondant à un réseau compact et inversement plus les valeurs de m sont élevées, moins le réseau est compact) et de définir la température de transition vitreuse du système [12].

5.2.3. Systèmes étudiés

Les échantillons utilisés en TMA sont constitués de 40 mg d'adhésif uniformément étalé entre deux fines lamelles de bois de placage de dimensions 21 x 6 mm par 0,6 mm d'épaisseur.

Le composite bois-adhésif est testé immédiatement après application de la résine, pas de temps d'attente, ce qui permet de suivre sur les thermogrammes TMA la phase d'absorption par le bois de l'eau contenue dans la résine.

Pour chaque type d'adhésif, l'expérience est renouvelée de trois à cinq fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Les valeurs qui seront données dans les tableaux de résultats dans les paragraphes suivants sont donc des valeurs moyennes calculées sur les cinq essais.

5.2.3.1. Le bois

L'essence utilisée pour les essais TMA en mode flexion est le bois de hêtre, à une humidité relative de 8 à 12%. Le tableau ci-dessous (tableau 5.1) rassemble les principales propriétés du bois de hêtre.

PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANQUES DU BOIS DE HETRE

Masse volumique anhydre (g/cm ³)	0,64 ... 0,72
Masse volumique sec à l'air (g/cm ³)	0,70 ... 0,79
Retrait spécifique pour 1% de modification de l'humidité du bois (en %)	radial : 0,20 tangential : 0,41
Stabilité de dimension et de forme	faible
Conductivité thermique (W/mK)	0,16
Adaptation à l'humidité ambiante	rapide
Module d'élasticité en flexion (N/mm ²)	12300 ... 16400
Comportement au collage	collage sans difficulté mais tenir compte de la forte absorptivité, les variations d'humidité mettent sous contrainte les plans de collage

Tableau 5.1 : Propriétés physiques et mécaniques du bois de hêtre

5.2.3.2. Les résines tannins-formaldéhyde

Lors de l'analyse thermomécanique des adhésifs à base de tannins, cinq tannins ont été retenus, il s'agit des tannins de mimosa, pin, pécan, et des tannins de quebracho naturel, modifié QS et modifié fintan.

Les solutions de tannins sont constituées de tannins dissous dans de l'eau à des concentrations variant de 35 à 45% (en masse) et ont été utilisées à pH naturel pour la majorité et également à pH 7 et 9 pour les tannins de pin et mimosa (tableau 5.2).

Le durcisseur, le formaldéhyde HCHO a été ajouté sous forme de paraformaldéhyde (Aldrich, 95%) et à des concentrations variables : 2%, 4%, 6%, 8%, 10% et même dans le cas des solutions de tannin de mimosa 12%.

Principales caractéristiques des solutions de tannins

tannin	origine	composition	concentration	pH naturel
MIMOSA <i>Accacia mearnsii</i>	Tanac Brésil	prorobinétinidines + profisétinidines	50%	4.2*
PIN <i>Pinus Radiata</i>	Diteco Chili	procyanidines	35%	4.8*
PECAN <i>Carya illinoensis</i>	USA	prodelphinidines + procyanidines	40%	5.1
QUEBRACHO <i>Schinopsis balansae</i> - NATUREL - MODIFIE QS - MODIFIE FINTAN	Indunor Argentine	prorobinétinidines + profisétinidines	42% 45% 45%	5.1

*également testés à pH 7.0 et 9.0

Tableau 5.2 : Caractéristiques physico-chimiques [14] des solutions de tannins utilisées pour les mesures par analyse thermomécanique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] GARCIA R. (1998)
Développement de résines thermodurcissables et de haute performance à base de tannins : une étude fondamentale.
Doctorat de l'Université Henri-Poincaré, Nancy, France

- [2] YIN S. (1994)
Caractérisation par analyses thermiques de la polycondensation d'adhésifs aminoplastes et du durcissement de composites modèles bois-adhésifs.
Doctorat de l'Université Henri-Poincaré, Nancy, France

- [3] RIESEN R. & SOMMERSAUER H. (1983)
Analytical Laboratory 15, 30

- [4] HOFMANN K. & GLASSER W.G. (1990)
Thermochimica Acta 166, 169

- [5] GARCIA R. & PIZZI A. (1998)
J. Appl. Polym. Sci. 70 (6), 1111-1119
The Research Group on Wood Adhesion – The Japan Wood Research Society
18th Symposium on wood adhesion, 30-31 october 1997, Tokyo, Japan

- [6] DUSEK K. & KUCHANOV S.I. (1992)
Polymer Networks '91
VSP, Utrecht, The Netherlands

- [7] CARROTHERS W.H. (1940)
Collected Papers, InterScience, New York

- [8] FLORY P.J. (1953)
Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press

- [9] STOCKMAYER W.H. & WEIL L.L. (1945)
Advancing Fronts in Chemistry, Rheinhold, New York

- [10] PIZZI A., PROBST F., DEGLISE X. (1997)
J. Adhesion Sci. Technol. 11 (4), 573-589

- [11] PROBST F., LABORIE M.P., PIZZI A., MERLIN A., DEGLISE X. (1997)
Holzforschung 51 (5), 459-467

- [12] PIZZI A. (1997)
J. Appl. Polym. Sci., 63 (3), 603-617

- [13] PIZZI A., GARCIA R., DEGLISE X. (1998)
J. Appl. Polym. Sci., 67 (9), 1673-1678

- [14] PIZZI A. (1983)
Wood adhesives, Chemistry and Technology
A. Pizzi Ed., Marcel Dekker, New York

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'étudier la rhéologie des tannins polyflavanoïdes industriels, comprendre et caractériser les processus physiques, chimiques et rhéologiques qui interviennent au cours du durcissement des adhésifs tannin-aldéhyde.

L'étude du comportement rhéologique des extraits de tannin de mimosa, pin, pécan et quebracho naturel en solution aqueuse a constitué la première étape de ce travail. D'importants résultats ont ainsi été obtenus à partir des courbes des composantes dynamiques G' (module élastique) et G'' (module visqueux) en fonction soit de l'amplitude de déformation, soit de la fréquence de sollicitation :

- ✓ les extraits de tannins industriels en solution aqueuse se comportent principalement comme un liquide visqueux
- ✓ l'existence au sein des solutions aqueuses de tannins polyflavanoïdes de microstructures labiles a pu être mise en évidence
- ✓ le caractère labile et particulièrement sensible aux fortes déformations de cisaillement des microstructures confirme le caractère thixotrope des solutions concentrées de tannins polyflavanoïdes déjà observé précédemment
- ✓ des interactions colloïdales ainsi que des forces associatives secondaires entre les oligomères de tannins et les carbohydrates présents dans les extraits semblent être à l'origine des microstructures labiles

Au cours de la seconde étape, l'étude a été étendue aux adhésifs tannin-aldéhyde : solutions aqueuses d'extraits de tannin en présence de formaldéhyde. Le durcissement des adhésifs a été étudié à différentes températures, pour différentes concentrations de formaldéhyde, et pour différents extraits de tannin. Le tannin de mimosa a, dans un premier temps, servi de référence pour définir une méthodologie, puis, la démarche a été appliquée aux adhésifs à base des tannins de pin, pécan, quebracho naturel, modifié QS et modifié fintan. Ainsi, on a pu suivre par rhéologie l'avancement de la réaction de polycondensation des tannins avec le formaldéhyde, depuis la formation de segments linéaires à la formation de polymères branchés, de la formation d'un gel à la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé. La méthode, peut être appliquée à toute réaction de polycondensation et permet notamment :

- ✓ le calcul de l'énergie d'activation instantanée de la réaction de polycondensation
- ✓ le calcul des temps de gel et des propriétés viscoélastiques du gel, tels que rigidité du gel, temps de relaxation et coefficient de relaxation
- ✓ le calcul du degré de conversion de la réaction de polycondensation
- ✓ le calcul des constantes cinétiques des différentes étapes de la réaction de polycondensation

Dans une troisième étape on s'est intéressé au durcissement des adhésifs à base de tannins en présence d'un substrat ligno-cellulosique : le bois. L'analyse thermomécanique d'un composite « sandwich » : bois de hêtre — adhésif — bois de hêtre, permet de suivre le durcissement des résines tannin-aldéhyde *in-situ* le joint de colle. Les diagrammes CHT et TTT des adhésifs à base de tannins construits à partir de ces résultats expérimentaux sont d'allure similaire aux diagrammes CHT et TTT construits précédemment pour des résines synthétiques PF, UF et MUF en présence d'un substrat bois. Parmi les paramètres qui influencent la position relative des courbes de gélification et de vitrification sur les diagrammes CHT et TTT des adhésifs à base de tannins, on note :

- ✓ la réactivité du tannin avec le formaldéhyde, en particulier la nature chimique du noyau A du tannin : type résorcinol (tannins de mimosa et quebracho) ou type phloroglucinol (tannins de pin et pécan)
- ✓ le pH de la solution aqueuse de tannin
- ✓ la concentration en formaldéhyde, pour les diagrammes CHT uniquement et seulement dans le cas des tannins de réactivité plus lente tels que mimosa et quebracho modifié fintan, pour les diagrammes TTT l'effet de la concentration de durcisseur est mineur

On retiendra également pour les tannins de type prodéphinidine / procyanidine une application pratique des mesures TMA : l'équation de régression qui relie la force de cohésion interne de panneaux de particules (pressés selon un cycle de température et pression bien défini) à l'inverse de la déflexion minimale et qui permet ainsi de prédire les propriétés mécaniques des panneaux à partir de l'analyse thermomécanique d'un joint de colle.

Enfin pour conclure, on soulignera la complémentarité des deux techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude. Ce travail a permis de couvrir le comportement rhéologique des tannins polyflavanoïdes depuis leur extraction industrielle jusqu'à leur utilisation en tant qu'adhésifs dans la fabrication des panneaux de particules. La rhéologie est la technique la plus adaptée pour caractériser les extraits de tannins en solution aqueuse ainsi que les étapes du durcissement des résines tannin-aldéhyde avant le point de gel, au-delà du point de gel les calculs sont plus délicats dus aux limitations expérimentales imposées par l'appareil. L'analyse thermomécanique permet de suivre le durcissement jusqu'au réseau réticulé final et a le double avantage d'étudier les adhésifs *in situ* un joint de colle, donc de prendre en considération les interactions du polymère avec le substrat ligno-cellulosique, et de relier les données expérimentales avec l'application industrielle finale des adhésifs : la fabrication de panneaux de particules.

Ce travail ouvre d'autres perspectives, ainsi il serait intéressant d'étudier plus en détails le parallèle entre les deux techniques d'analyse, sur différents types d'adhésifs et différentes réactions de polymérisation et pourquoi pas par la suite envisager une équation corrélant les résultats expérimentaux obtenus par rhéologie à ceux obtenus par analyse thermomécanique.

INDEX DES NOTATIONS ET SYMBOLES

RHEOLOGIE

a, b, c	constantes
A	constante d'Arrhenius
[A], [B]	concentrations des deux réactifs à un temps t quelconque (mol.l^{-1})
$[A]_0$, $[B]_0$	concentrations initiale des deux réactifs à temps $t = 0$ (mol.l^{-1})
C	concentration (mol.l^{-1})
D	coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
DP _n	degré de polymérisation moyen en nombre du polymère
E	énergie d'activation (kJ.mol^{-1})
f_A , f_B	fonctionnalités des réactifs A et B
g(p)	fonction représentant la dépendance du degré de conversion vis-à-vis de la température
G'	module élastique ou module de conservation (Pa)
G''	module visqueux ou module de perte (Pa)
G*	module complexe, $G^* = G' + iG''$ (Pa)
G ₀	module extrapolé à fréquence zéro (Pa)
G _g	module au point de gel
G _∞	module correspondant à un degré de conversion $p_{\infty} = 1$
k	constante cinétique ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le modèle du second ordre, s^{-1} pour le modèle de Jander)
k ₀	facteur pré-exponentiel d'Arrhenius
M _n	masse moléculaire moyenne en nombre du polymère (g.mol^{-1})
M ₀	masse moléculaire de l'unité répétitive du polymère (g.mol^{-1})
M _c	masse moléculaire critique du polymère pour la formation d'un réseau d'enchevêtrement (g.mol^{-1})
n	coefficient de relaxation critique
N _{0,A} , N _{0,B}	nombre de mole des réactifs A et B, à un temps $t = 0$
N _A , N _B	nombre de mole des réactifs A et B, à un temps t quelconque
p	degré de conversion
p _g	degré de conversion au point de gel
r	rapport molaire entre les sites réactifs des composés A et B, $r = N_A/N_B$ avec $N_B > N_A$ soit le réactif B en excès
R	constante des gaz parfaits
R ₀	concentration de matière n'ayant pas réagi en début de réaction (mol.l^{-1})
S	rigidité du gel (Pa.s^n)
t	temps (s)

t_c	temps de réaction critique qui correspond à l'instant où le polymère atteint la masse moléculaire critique M_c
t_{gel}	temps de gel (s)
T	température (K)
x	épaisseur (m)
η	viscosité (Pa.s)
η_0	viscosité à cisaillement nul ou viscosité extrapolée à fréquence zéro (Pa.s)
η_g	viscosité au point de gel (Pa.s)
δ	déphasage de la contrainte par rapport à la déformation ou angle de perte (rad), $\tan\delta = G''/G'$
γ	déformation sinusoïdale appliquée en cisaillement $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$
γ_0	amplitude de la déformation sinusoïdale
τ	contrainte sinusoïdale $\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$
τ_0	amplitude de la contrainte sinusoïdale (MPa)
ω	fréquence (rad.s ⁻¹)
λ_0	temps de relaxation (s)
θ	constante

ANALYSE THERMOMECHANIQUE

b	largeur de l'échantillon TMA (mm)
E	énergie d'interaction à la surface polymère / bois calculée par mécanique moléculaire (kJ)
E	module élastique apparent (MPa)
E_r	module élastique relatif
f	déflexion minimale mesurée par TMA (μm)
Δf	déflexion mesurée par TMA (μm)
F	force appliquée (N)
$\bar{f}$	fonctionnalité moyenne des monomères du système
h	épaisseur de l'échantillon TMA (mm)
I.B.	force de cohésion interne des panneaux de particules (MPa)
k	constante
L	distance de portée (mm)
m	nombre de degrés de liberté de segments de polymère entre deux nœuds du réseau tridimensionnel
p	degré de conversion
p_{gel}	degré de conversion au point de gel
r	rapport molaire entre les sites réactifs des deux monomères
t	temps (s)
T	température (°C)
T_g	température de transition vitreuse (°C)
α	coefficient de branchement de Flory-Stockmayer
ρ	rapport des sites réactifs d'une unité branchée ayant réagis sur le nombre total de sites réactifs de l'unité de ramification

LISTE DES PUBLICATIONS

"Particleboard dry and wet I.B. forecasting by gel time and dry TMA bending in PF wood adhesives"

C. Zhao, A. Pizzi, S. Garnier

Holz Roh Werkstoff 56 (6), 402 (1998)

"Fast advancement and hardening acceleration of low-condensation alkaline PF resins by esters and copolymerised urea (Part I)"

C. Zhao, A. Pizzi, S. Garnier

J. Appl. Polym. Sci. 74 (2), 359-378 (1999)

"Fast advancement and hardening acceleration of low-condensation alkaline PF resins by esters and copolymerised urea (Part II). Esters during resin reaction and effect of guanidine salts"

C. Zhao, A. Pizzi, A. Kühn, S. Garnier

J. Appl. Polym. Sci. 77 (2), 249-259 (2000)

"Comparative rheological characteristics of industrial polyflavonoid tannin extracts"

S. Garnier, A. Pizzi, O.C. Vorster, L. Halasz

J. Appl. Polym. Sci. 81 (7), 1634-1642 (2001)

"CHT and TTT curing diagrams of polyflavonoid tannin resins"

S. Garnier and A. Pizzi

J. Appl. Polym. Sci. 81 (13), 3220-3230 (2001)

"Commercial tannin adhesives bonded particleboard dry IB forecasting by TMA bending"

S. Garnier, Z. Huang, A. Pizzi

Holz Roh Werkstoff 59 (1 / 2), 46 (2001)

"Rheology of polyflavonoid tannin – formaldehyde reactions before and after gelling. Part I – Methods"

S. Garnier, A. Pizzi, O.C. Vorster, L. Halasz

J. Appl. Polym. Sci. (à paraître)

"Rheology of polyflavonoid tannin – formaldehyde reactions before and after gelling. Part II – Hardener influence and comparison of different tannins"

S. Garnier, A. Pizzi, O.C. Vorster, L. Halasz

J. Appl. Polym. Sci. (à paraître)

ANNEXES

ANNEXES

RHEOLOGIE

(1) courbes G' et $G'' = f(t)$ et $\eta^* = f(t)$

→ série complète pour le tannin de mimosa + 5% HCHO

5 températures : 65, 70, 75, 80 et 85°C

5 fréquences : 2, 4, 6, 8 et 10 rad/s

→ quelques exemples à température et fréquence définies pour les tannins de pécan, pin, quebracho naturel, quebracho QS, quebracho modifié fintan

(2) tableaux de résultats pour les tannins de :

→ mimosa + 5% HCHO

→ mimosa + 8% HCHO

→ mimosa + 12% HCHO

→ pécan + 5% HCHO

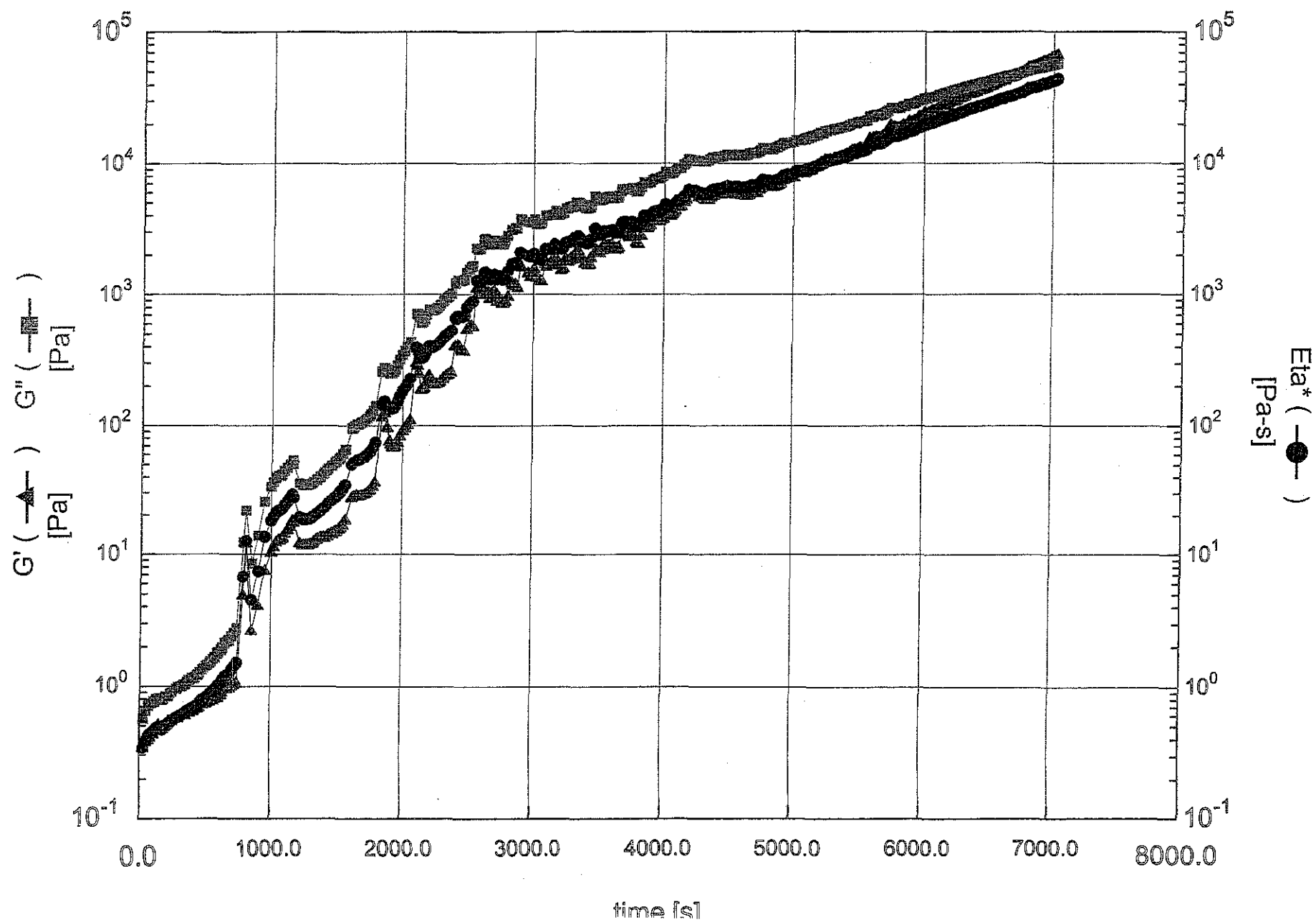
→ pin + 5% HCHO

→ quebracho naturel + 5% HCHO

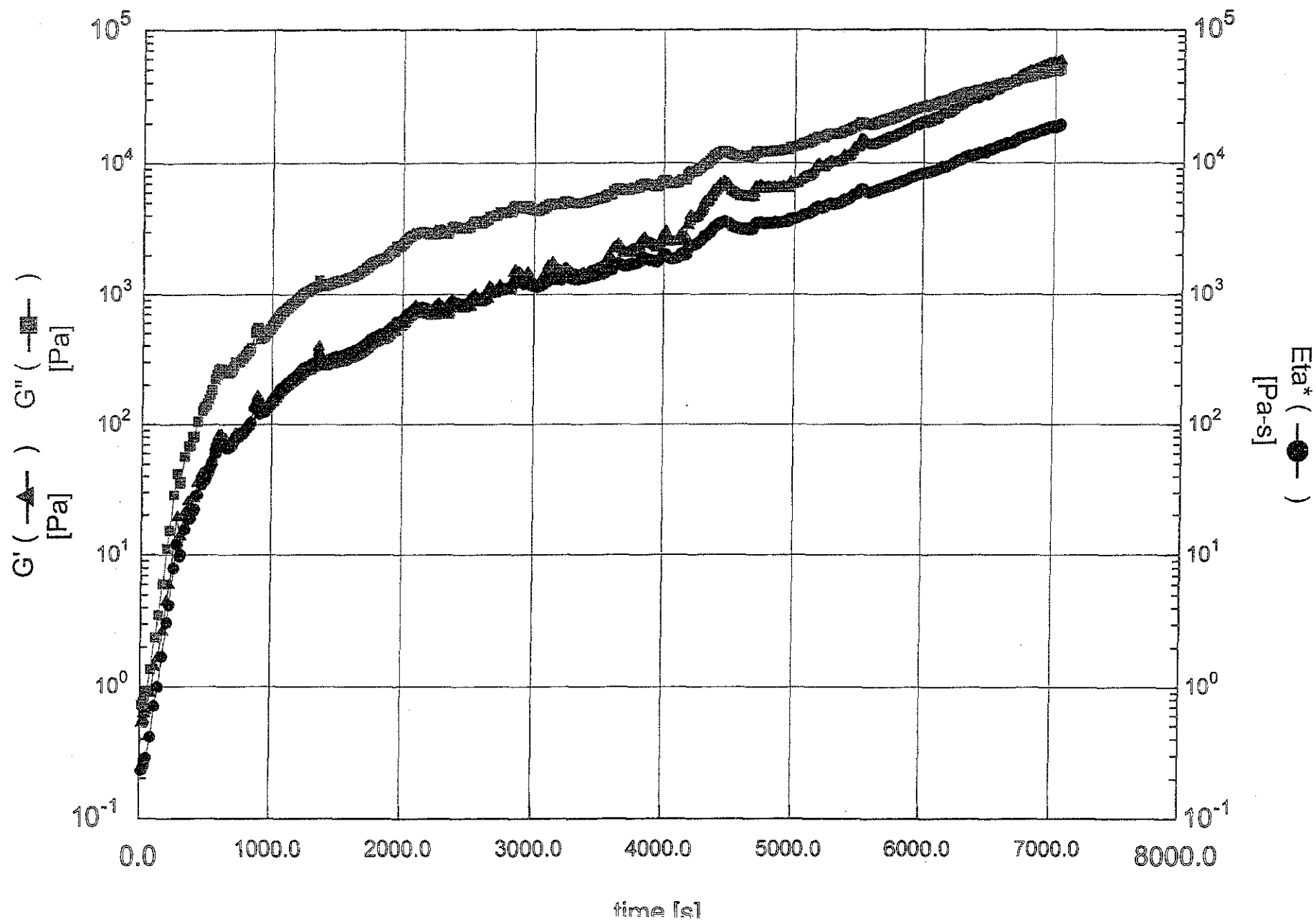
→ quebracho QS + 5% HCHO

→ quebracho modifié fintan + 5% HCHO

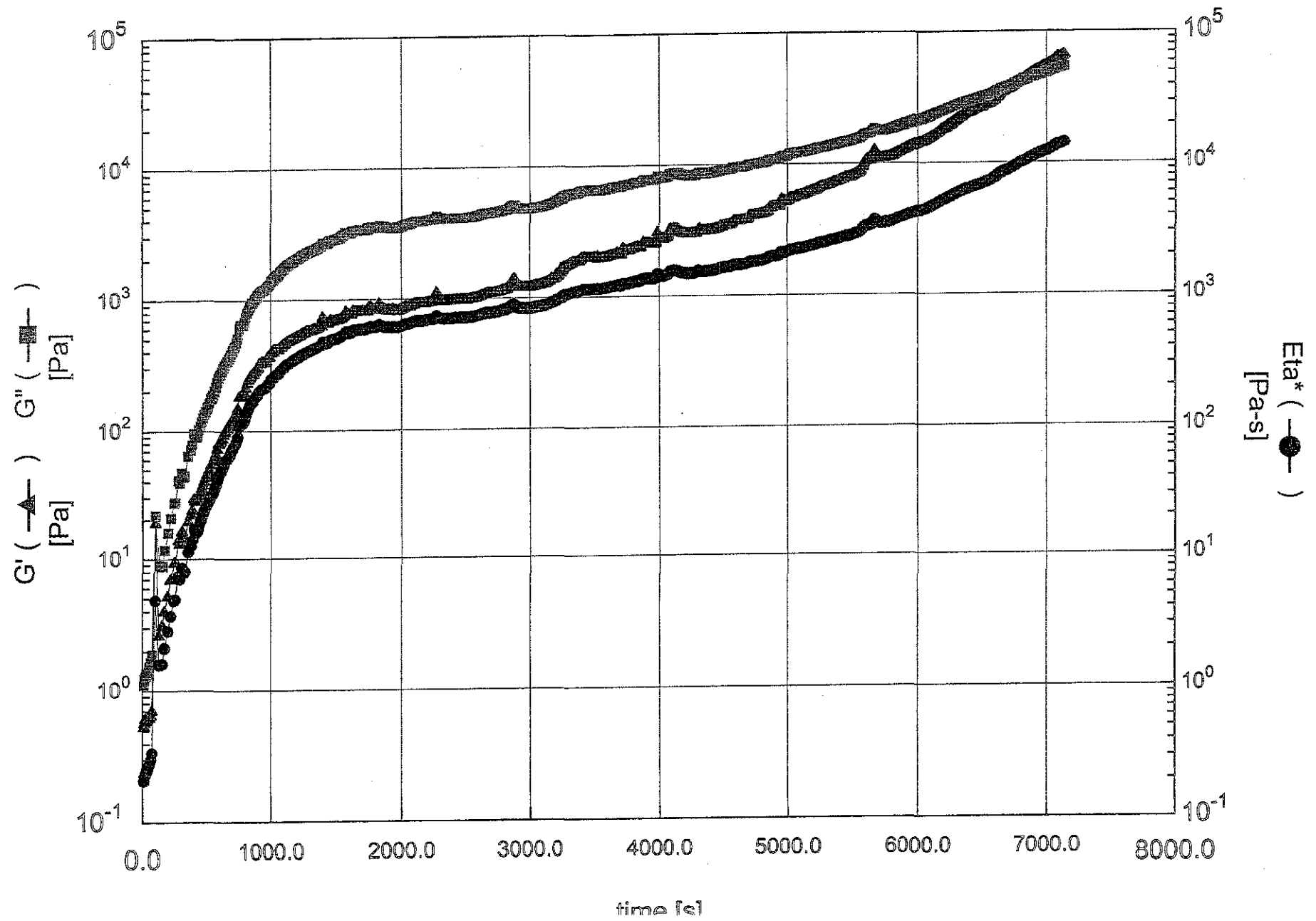
mimosa + 5% HCHO, 65°C, frequency = 2 rad/s



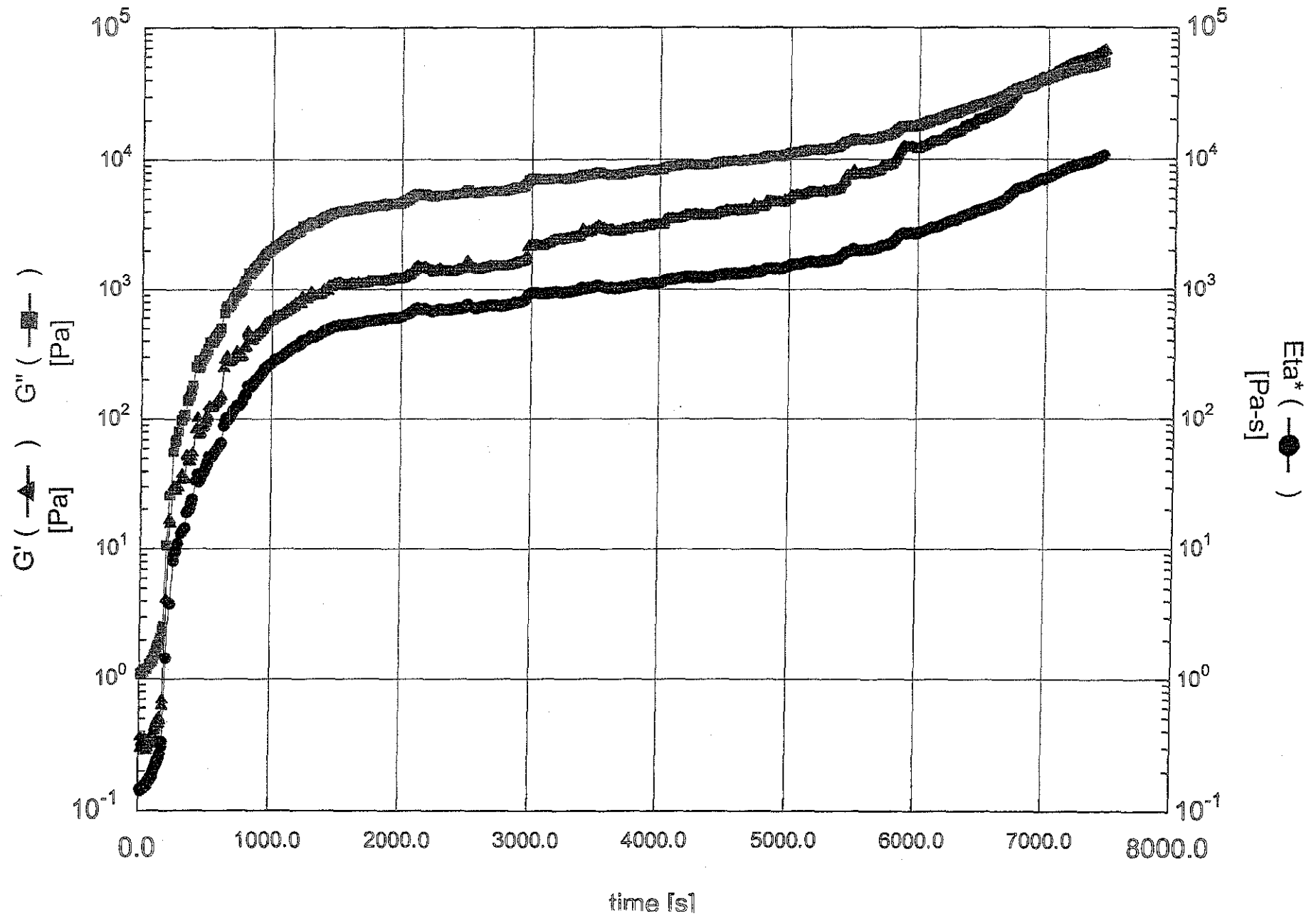
mimosa + 5% HCHO, 65°C, frequency = 4 rad/s



mimosa + 5% HCHO, 65°C, frequency = 6 rad/s

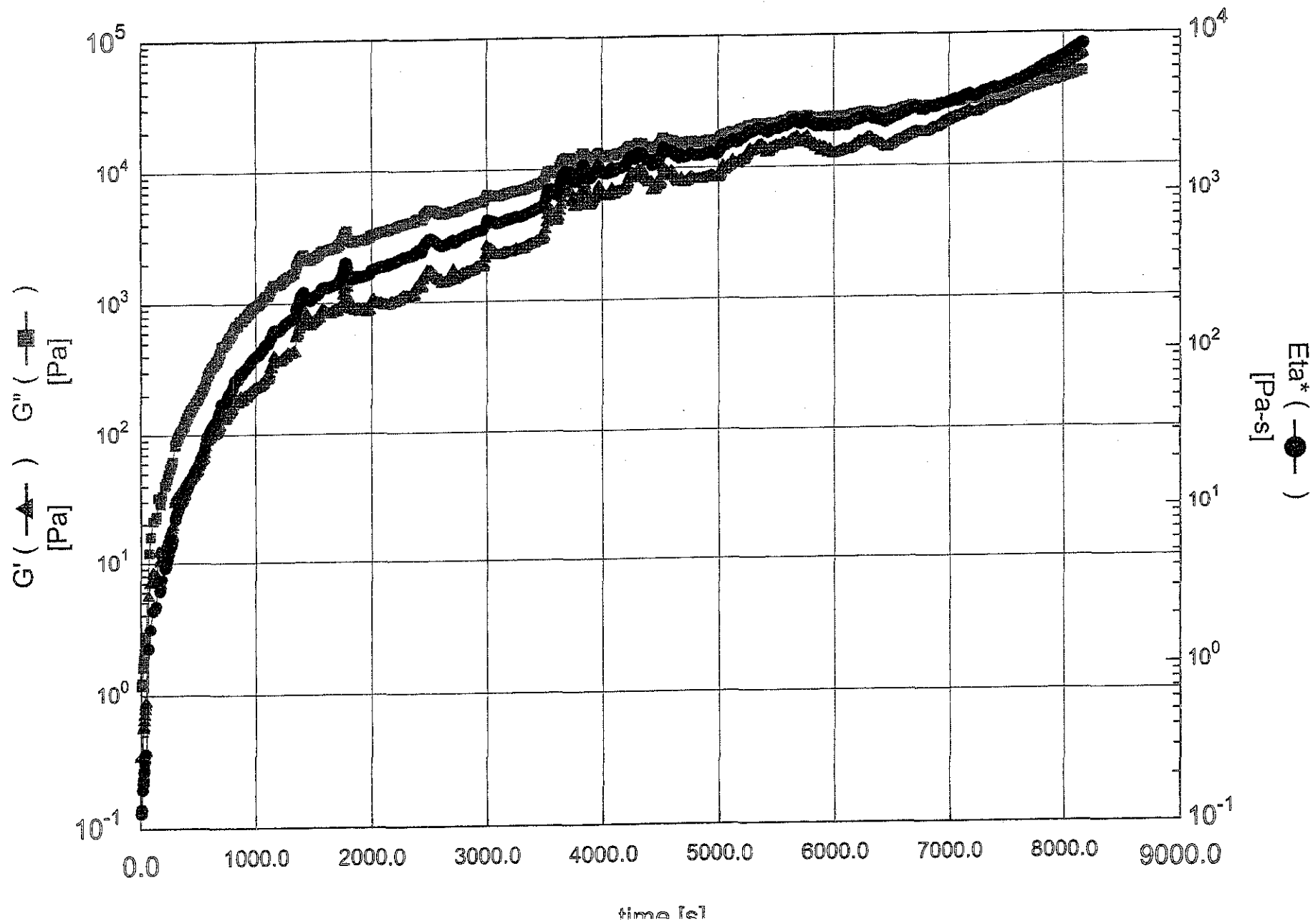


mimosa + 5% HCHO, 65°C, frequency = 8 rad/s

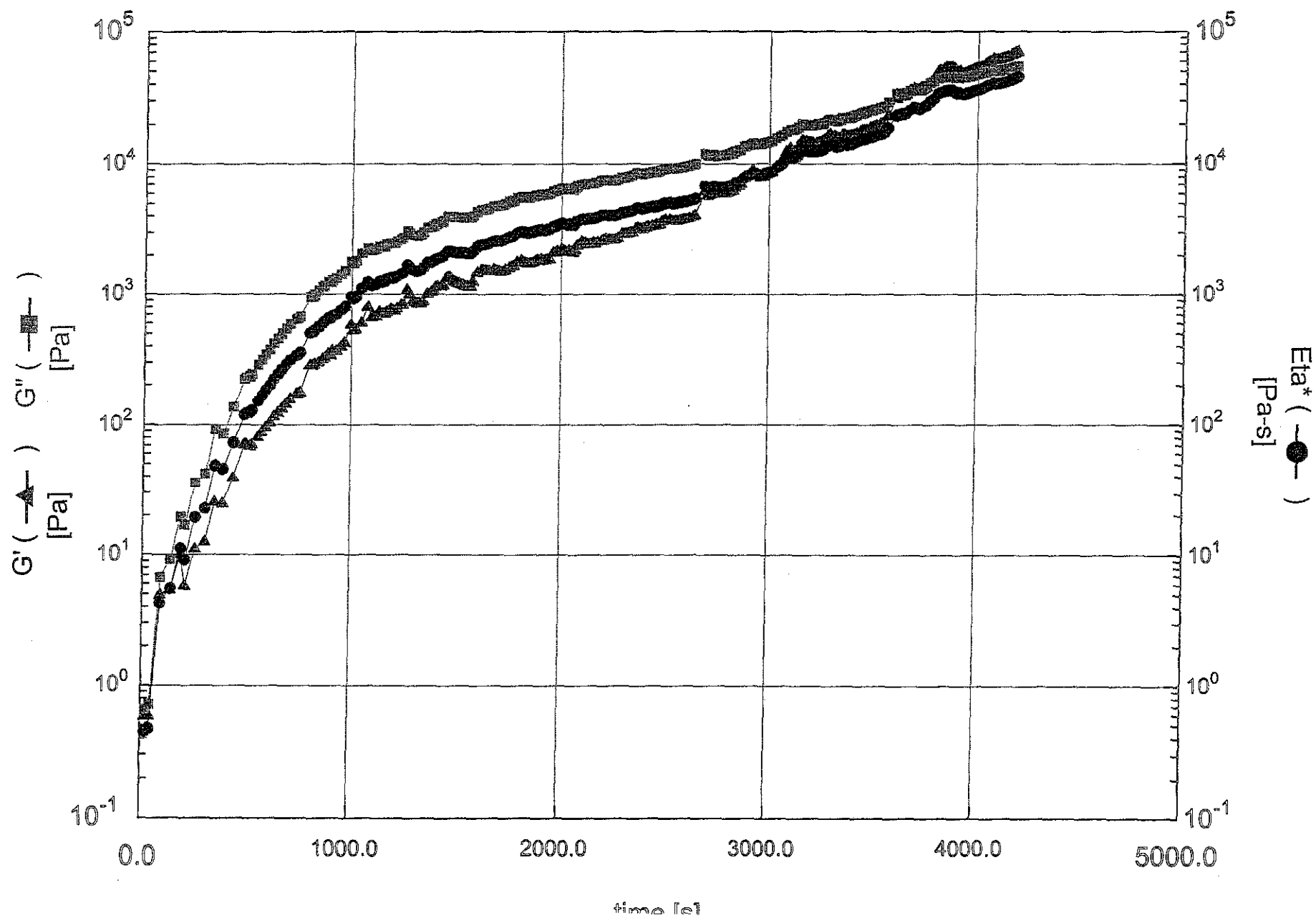


mimosa + 5% HCHO, 65°C, frequency = 10 rad/s

7

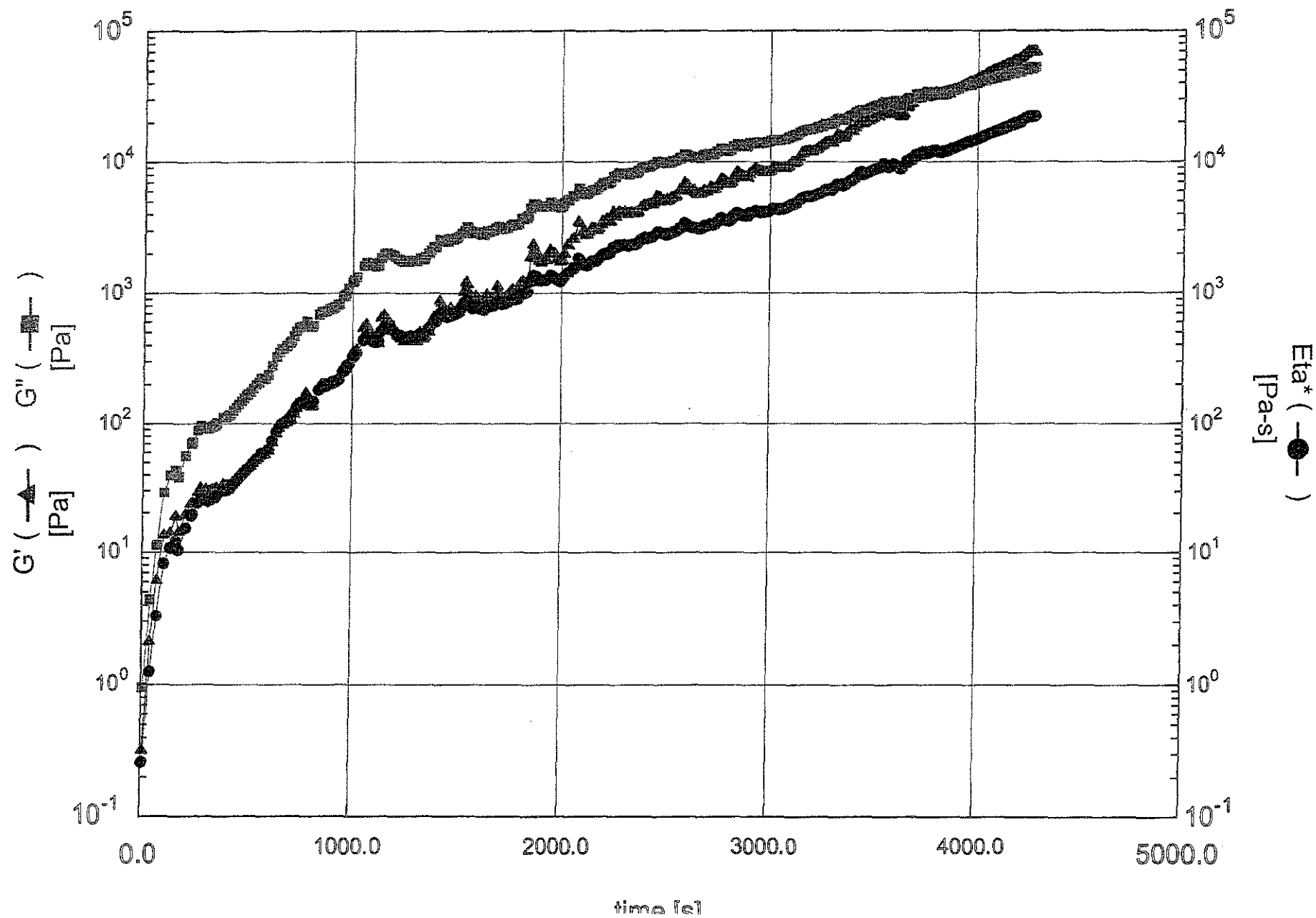


mimosa + 5% HCHO, 70°C, frequency = 2 rad/s

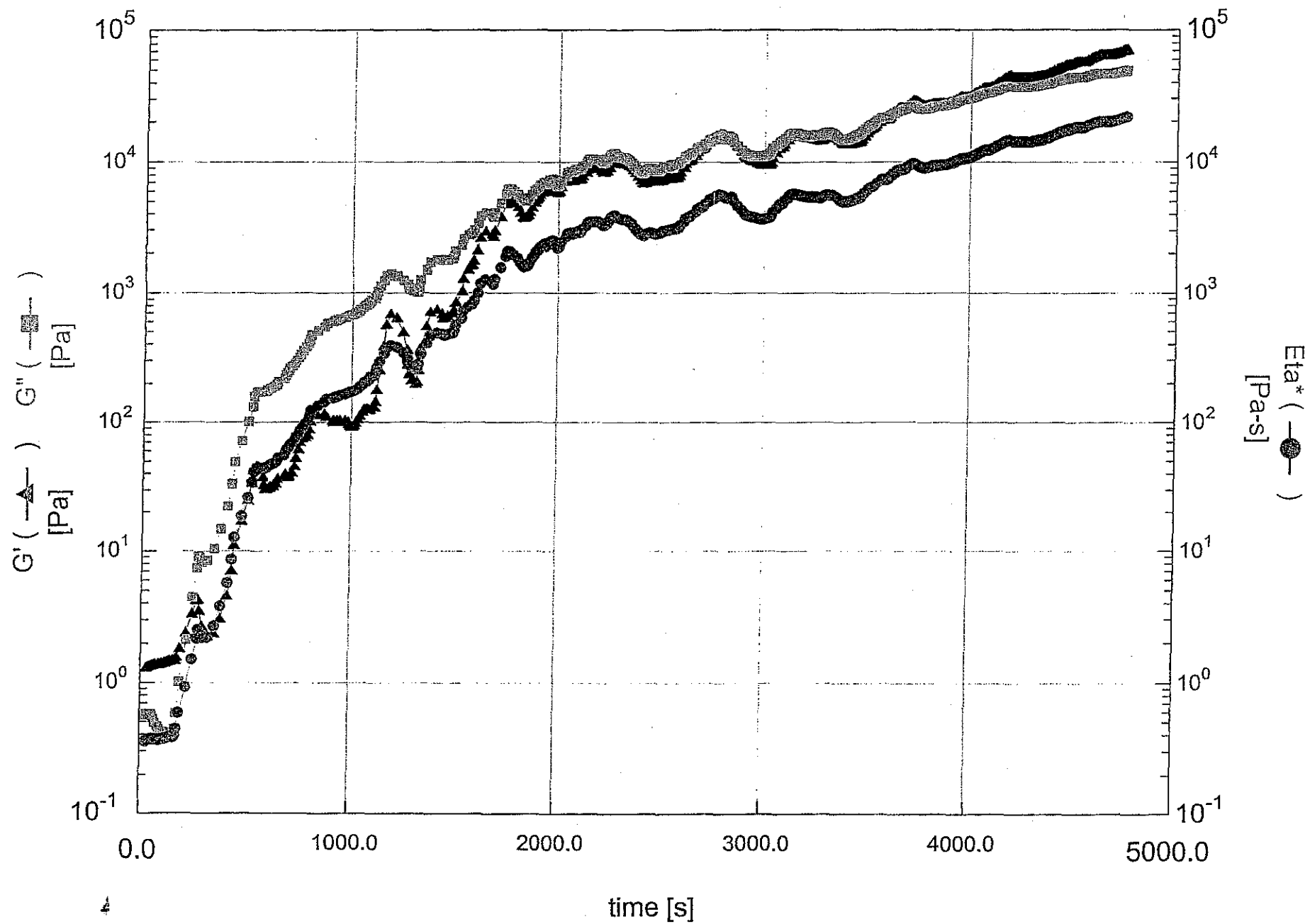


mimosa + 5% HCHO, 70°C, frequency = 4 rad/s

7

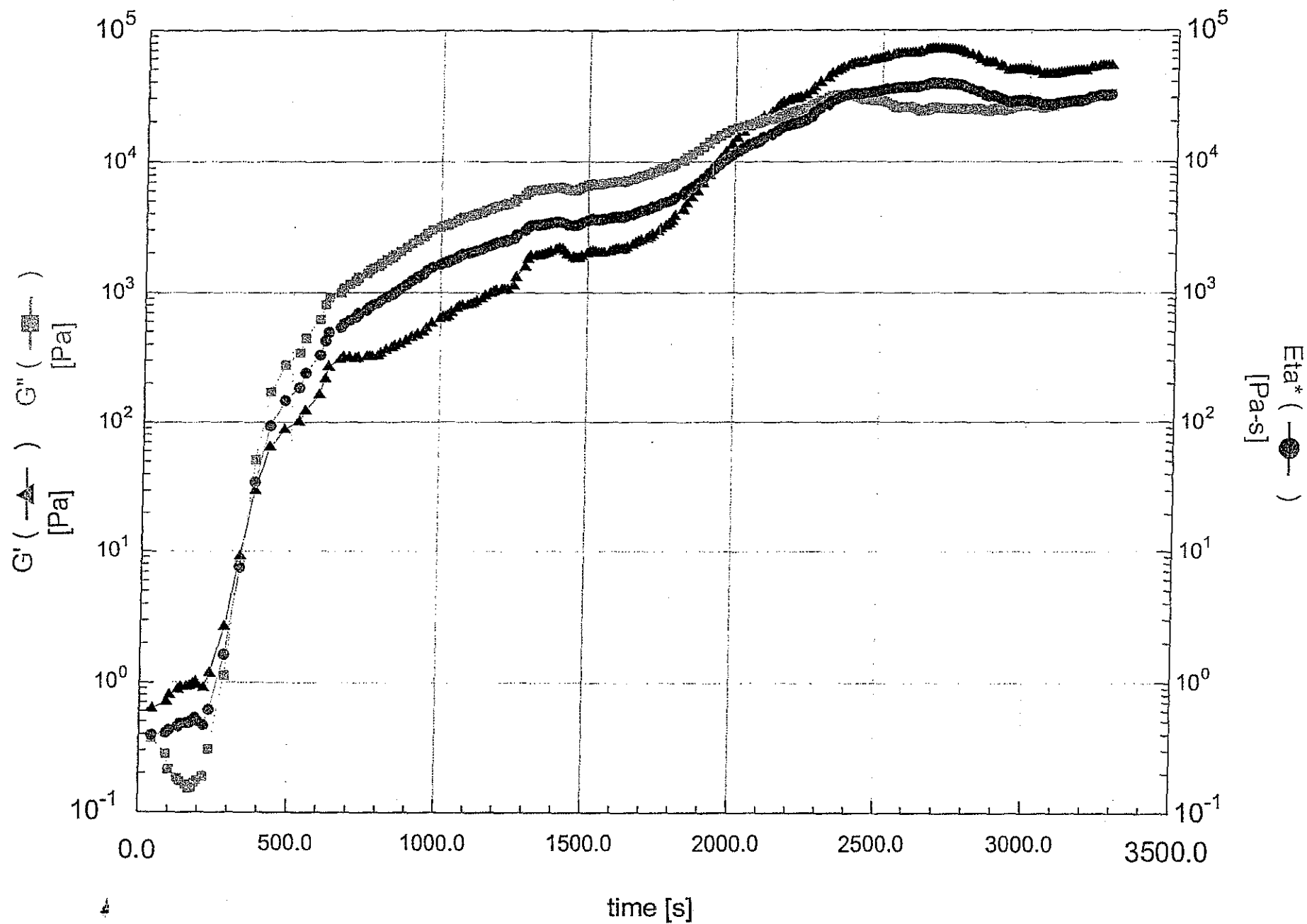


tannin de quebracho naturel + 5% HCHO, à 80°C et 4 rad/s

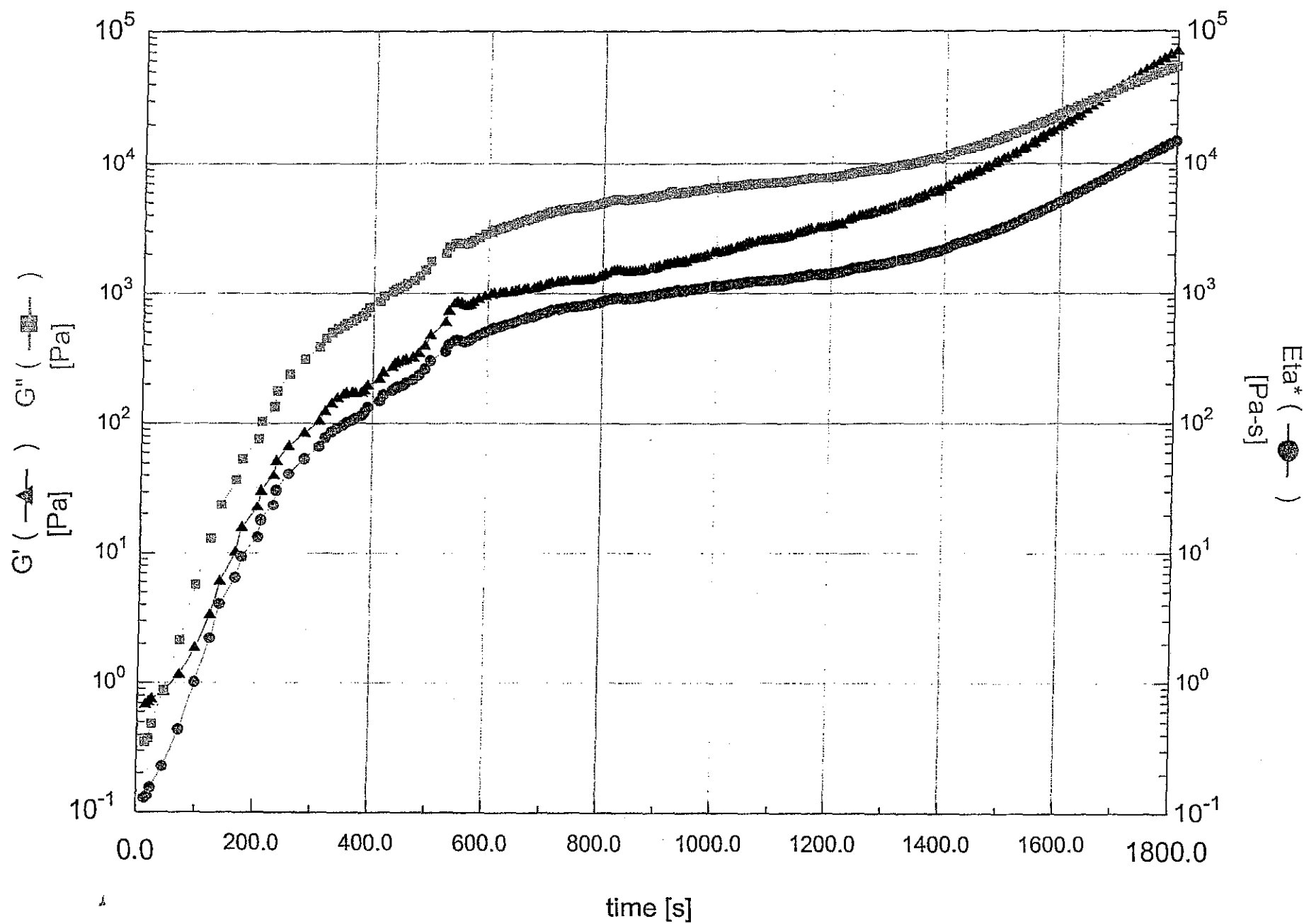


tannin de quebracho QS + 5% HCHO, à 90°C et 2 rad/s

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex



tannin de quebracho modifié fintan + 5% HCHO, à 70°C et 6 rad/s



TANNIN DE MIMOSA + 5% HCHO

$$f = 5,9$$

$$r = 0,949$$

$$p_g = 0,464$$

temps de gel

1ère méthode : $G_o' = G_o''$

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
t_g (s)	6625	3730	2275	1285	745
G_g (Pa)	51588	40028	65861	41924	53625
η_g (Pa.s)	32181	26241	44578	27744	33968

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
109.3

2ème méthode : $1/\eta \rightarrow 0$

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
t_g (s)	6657	3680	2250	1275	760
G_g (Pa)	52434	37984	62102	39487	60383
η_g (Pa.s)	32940	25219	42638	26701	36903

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
108.6

rigidité du gel S, coefficient de relaxation n et temps de relaxation λ_o

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
S (Pa.s^n)	26397	25235	26239	21616	24197
n	0.565	0.364	0.724	0.402	0.667
λ_o (s)	0.624	0.656	0.677	0.662	0.633

valeurs moyennes

24737

0.544

0.650

constantes cinétiques

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
modèle du second ordre					
avant le point de gel					
k_1 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1.50E-04	4.25E-04	9.48E-04	7.82E-04	1.23E-03
k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	/	1.95E-04	2.96E-04	/	1.87E-03
k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.57E-04	3.73E-04	4.49E-04	1.00E-03	1.09E-03
après le point de gel					
k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	6.24E-03	1.37E-02	6.71E-02	3.23E-02	1.20E-01
k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.92E-02	1.22E-01	/	2.66E-01	/
k_6 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.94E-01	/	/	/	/

énergie d'activation
calculée à partir des constantes
cinétiques (kJ.mol^{-1})

97.4

158,6 *

78.0

136.5

136,8 *

pas assez de données expérimentales

modèle de diffusion de Jander (après le point de gel uniquement)

k_4 (s^{-1})	3.96E-04	4.57E-04	/	1.14E-03	/
k_5 (s^{-1})	2.19E-03	2.07E-03	2.18E-03	5.22E-03	3.12E-03

72,8 *

19,1 **

*calculée avec 3 valeurs seulement

**calculée sans les données à 80°C

TANNIN DE MIMOSA + 8% HCHO

$$f = 5,9$$

$$r = 0,655$$

$$p_g = 0,558$$

temps de gel

1ère méthode : $G_0' = G_0''$

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
t_g (s)	4790	2825	1675	995	580
G_g (Pa)	36736	29712	41771	30463	23967
η_g (Pa.s)	27057	19248	16096	9674	15946

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
105.9

2ème méthode : $1/\eta \rightarrow 0$

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
t_g (s)	5071	2852	1869	947	522
G_g (Pa)	52467	33178	73717	21904	16155
η_g (Pa.s)	36804	20371	27064	7197	10617

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
113.5

rigidité du gel S, coefficient de relaxation n et temps de relaxation λ_0

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
S (Pa.s^n)	20952	12679	18431	10324	17384
n	0.418	0.787	1.142	1.532	0.250
λ_0 (s)	0.737	0.648	0.385	0.318	0.665

valeurs moyennes

15954

0,485*

0,683**

*calculée sans les données à 75°C et 80°C

**calculée sans les données à 65°C

constantes cinétiques

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
modèle du second ordre					
avant le point de gel					
k_1 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.82E-04	2.50E-04	6.74E-04	9.61E-04	1.71E-03
k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1.31E-04	/	3.26E-04	/	/
k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	3.71E-04	5.13E-04	8.86E-04	1.61E-03	2.61E-03
après le point de gel					
k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	5.16E-03	5.41E-03	1.22E-02	1.20E-02	1.73E-02
k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	3.90E-03	1.70E-02	/	8.79E-02	3.11E-01
k_6 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	4.07E-02	/	/	/	/

énergie d'activation
calculée à partir des constantes
cinétiques (kJ.mol^{-1})

99.3

89,4 *

101.2

*calculée avec 2 valeurs seulement

64.8

209,3 **

**calculée avec 4 valeurs seulement

pas assez de données expérimentales

modèle de diffusion de Jander (après le point de gel uniquement)

k_4 (s^{-1})	3.72E-04	3.86E-04	8.61E-04	8.64E-04	1.25E-03
k_5 (s^{-1})	1.69E-03	1.06E-03	/	5.29E-03	1.28E-02

65.0

113,2 **

**calculée avec 4 valeurs seulement

TANNIN DE MIMOSA + 12% HCHO

$$f = 5,9$$

$$r = 0,440$$

$$p_g = 0,681$$

temps de gel

1ère méthode : $G_0' = G_0''$

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
t_g (s)	4370	2290	1445	750	420
G_g (Pa)	38535	26742	36243	27520	26126
η_g (Pa.s)	29843	20223	23912	17182	16769

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
116.6

2ème méthode : $1/\eta \rightarrow 0$

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
t_g (s)	4573	2400	1533	738	410
G_g (Pa)	50932	36344	57593	24589	22466
η_g (Pa.s)	39465	26477	34214	16058	14819

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
120.6

rigidité du gel S, coefficient de relaxation n et temps de relaxation λ_0

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
S (Pa.s^n)	26957	12621	17567	15988	11929
n	0.258	0.562	0.594	0.420	0.649
λ_0 (s)	0.774	0.756	0.660	0.624	0.642

valeurs moyennes

14527*

*calculée sans les données à 65°C

0.556*

*calculée sans les données à 75°C et 80°C

0.691

constantes cinétiques

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
modèle du second ordre					
avant le point de gel					
k_1 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.72E-04	7.55E-04	9.38E-04	1.27E-03	3.11E-03
k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1.09E-04	2.79E-04	4.20E-04	1.13E-03	/
k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	3.56E-04	8.79E-04	1.42E-03	1.73E-03	2.67E-03
après le point de gel					
k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	3.50E-03	3.58E-03	8.50E-03	1.15E-02	7.83E-03
k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	8.87E-03	9.73E-03	2.61E-02	/	2.91E-02
k_6 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	/	4.64E-02	/	/	/

énergie d'activation
calculée à partir des constantes
cinétiques (kJ.mol^{-1})

108.5

147,3 *

*calculée avec 4 valeurs seulement

95.0

56.3

66,4 *

*calculée avec 4 valeurs seulement

not enough datas

modèle de diffusion de Jander (après le point de gel uniquement)

k_4 (s^{-1})	4.57E-04	6.18E-04	1.19E-03	1.62E-03	7.96E-04
k_5 (s^{-1})	1.16E-03	3.96E-03	3.54E-03	/	3.47E-03

88,3 **

**calculée sans les données à 85°C

42,8 *

*calculée avec 4 valeurs seulement

TANNIN DE PIN + 5% HCHO

$$f = 6,9$$

$$r = 0,958$$

$$p_g = 0,420$$

temps de gel

1ère méthode : $G_\alpha' = G_\alpha''$

	45°C	50°C	55°C	60°C
t_g (s)	7695	4105	2105	1050
G_g (Pa)	7053	10426	6632	4743
η_g (Pa.s)	4205	6158	3388	1755

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
116,9

2ème méthode : $1/\eta \rightarrow 0$

	45°C	50°C	55°C	60°C
t_g (s)	7770	4046	2087	1070
G_g (Pa)	7370	9338	6057	6563
η_g (Pa.s)	4312	5414	3141	2601

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
116,3

rigidité du gel S, coefficient de relaxation n et temps de relaxation λ_0

	45°C	50°C	55°C	60°C
S (Pa.s^n)	1720	3080	2362	1573
n	1.325	1.023	0.712	1.923
λ_0 (s)	0.596	0.591	0.511	0.370

valeurs moyennes

2185

1.246

0,566*

*calculée sans les données à 60°C

constantes cinétiques

	45°C	50°C	55°C	60°C
modèle du second ordre				
avant le point de gel				
k_1 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1.86E-04	4.72E-04	1.26E-03	5.12E-03
k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	/	/	/	/
k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	4.40E-04	9.44E-04	3.31E-03	5.00E-03
après le point de gel				
k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	5.28E-03	1.07E-02	1.05E-02	2.19E-02
k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1.65E-02	2.09E-01	3.86E-02	1.94E-01
k_6 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.10E-01	/	5.72E-01	/

énergie d'activation
calculée à partir des constantes
cinétiques (kJ.mol^{-1})

191,9

/

150,6

74,7

133,8 *

86,8 **

*calculée sans les données à 50°C

**calculée avec 2 valeurs seulement

modèle de diffusion de Jander (après le point de gel uniquement)

k_4 (s^{-1})	7.65E-05	1.55E-04	1.56E-04	3.10E-04
k_5 (s^{-1})	1.81E-04	/	4.33E-04	/
k_6 (s^{-1})	8.25E-04	1.67E-03	2.19E-03	2.88E-03

74,0

75,6 **

71,0

**calculée avec 2 valeurs seulement

TANNIN DE PECAN + 5% HCHO

$$f = 6,5$$

$$r = 0,911$$

$$p_g = 0,447$$

temps de gel

1ère méthode : $G_o' = G_o''$

	40°C	45°C	55°C	60°C
t_g (s)	5765	3325	865	410
G_g (Pa)	1645	866	1271	556
η_g (Pa.s)	1182	551	894	446

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
114,8 kJ.mol^{-1}

2ème méthode : $1/\eta \rightarrow 0$

	40°C	45°C	55°C	60°C
t_g (s)	5767	3380	889	402
G_g (Pa)	1651	972	1555	384
η_g (Pa.s)	1187	609	1033	311

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
115,2 kJ.mol^{-1}

rigidité du gel S, coefficient de relaxation n et temps de relaxation λ_o

	40°C	45°C	55°C	60°C
S (Pa.s^n)	324	170	167	133
n	1.299	1.023	1.727	1.126
λ_o (s)	0.719	0.636	0.703	0.802

valeurs moyennes

199

1.294

0.715

constantes cinétiques

	40°C	45°C	55°C	60°C
modèle du second ordre				
avant le point de gel				
k_1 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	3.22E-04	2.32E-04	5.02E-03	2.62E-03
k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	/	/	/	/
k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	5.49E-04	9.53E-04	3.82E-03	1.18E-02
après le point de gel				
k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.78E-03	2.24E-03	4.35E-03	5.46E-03
k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	8.14E-03	8.68E-03	3.22E-02	2.23E-02
k_6 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	4.42E-02	4.20E-02	3.94E-01	1.55E-01

énergie d'activation
calculée à partir des constantes
cinétiques (kJ.mol^{-1})

125,9 kJ.mol^{-1}

/

130,0 kJ.mol^{-1}

34,7 kJ.mol^{-1}

46,2 kJ.mol^{-1} * *calculée sans les données à 55°C

59,1 kJ.mol^{-1} * *calculée sans les données à 55°C

modèle de diffusion de Jander (après le point de gel uniquement)

k_4 (s^{-1})	5.71E-05	4.62E-05	8.99E-05	1.11E-04
k_5 (s^{-1})	1.43E-04	1.55E-04	5.46E-04	4.49E-04
k_6 (s^{-1})	4.76E-04	8.63E-04	2.92E-03	1.84E-03

34,4 kJ.mol^{-1}

52,3 kJ.mol^{-1} * *calculée sans les données à 55°C

55,5 kJ.mol^{-1} * *calculée sans les données à 55°C

TANNIN DE QUEBRACHO + 5% HCHO

$$f = 7,7$$

$$r = 0,987$$

$$p_g = 0,389$$

temps de gel

1ère méthode : $G_o' = G_o''$

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
t_g (s)	22105	11575	7105	4805	3135
G_g (Pa)	23362	51185	49223	41237	49271
η_g (Pa.s)	16580	51161	34858	30552	30720

énergie d'activation calculée

à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})

96,4 *

*calculée sans les données à 65°C

2ème méthode : $1/\eta \rightarrow 0$

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
t_g (s)	25159	11335	7016	4939	2646
G_g (Pa)	/	46065	43730	46500	22396
η_g (Pa.s)	/	29271	31978	33409	15844

énergie d'activation calculée

à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})

107,4 *

*calculée sans les données à 65°C

rigidité du gel S, coefficient de relaxation n et temps de relaxation λ_o

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
S (Pa.s^n)	15831	20232	32533	33223	19624
n	0.268	0.741	0.294	0.152	0.771
λ_o (s)	0.710	0.609	0.708	0.741	0.623

valeurs moyennes

24289

0.445

0.678

constantes cinétiques

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
modèle du second ordre					
avant le point de gel					
k_1 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)		2.75E-04	3.00E-04	5.64E-04	1.15E-03
k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)		/	/	1.38E-04	3.25E-04
k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)		1.25E-04	2.30E-04	3.66E-04	7.10E-04
après le point de gel					
k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)		9.24E-03	8.89E-03	1.13E-02	3.13E-02
k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)		4.27E-02	6.69E-02	4.52E-02	1.10E-01
k_6 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)		/	/	4.71E-01	5.13E-01

énergie d'activation

calculée à partir des constantes cinétiques (kJ.mol^{-1})

100.1

179,9 *

116.0

78.9

62,4 **

17,7 *

*calculée avec 2 valeurs seulement

**calculée sans les données à 80°C

*calculée avec 2 valeurs seulement

modèle de diffusion de Jander (après le point de gel uniquement)

	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C
k_4 (s^{-1})		1.51E-04	1.55E-04	1.95E-04	5.41E-04
k_5 (s^{-1})		4.03E-04	7.20E-04	5.18E-04	1.40E-03
k_6 (s^{-1})		/	/	2.31E-03	3.96E-03

82.2

82,6 **

113,2 *

**calculée sans les données à 80°C

*calculée avec 2 valeurs seulement

TANNIN DE QUEBRACHO QS + 5% HCHO

$$f = 7,7$$

$$r = 0,987$$

$$p_g = 0,389$$

temps de gel

1ère méthode : $G_o' = G_o''$

	75°C	80°C	85°C	90°C
t_g (s)	15230	9280	5415	2045
G_g (Pa)	51368	55956	32769	20271
η_g (Pa.s)	31273	38392	20738	14221

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
137.5

2ème méthode : $1/\eta \rightarrow 0$

	75°C	80°C	85°C	90°C
t_g (s)	15321	9335	5601	2159
G_g (Pa)	53178	59234	44909	29274
η_g (Pa.s)	32024	40362	24683	18522

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})
133.9

rigidité du gel S, coefficient de relaxation n et temps de relaxation λ_o

	75°C	80°C	85°C	90°C
S (Pa.s^n)	21401	22248	31634	1854
n	0.741	0.691	-0.077	2.069
λ_o (s)	0.609	0.686	0.633	0.702

valeurs moyennes
25094* *calculée sans les données à 90°C
0,720** **calculée sans les données à 85°C et 90°C
0.658

constantes cinétiques

	75°C	80°C	85°C	90°C
modèle du second ordre				
avant le point de gel				
k_1 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.85E-04	5.86E-04	1.97E-03	1.84E-03
k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	4.59E-05	9.81E-05	1.82E-04	5.54E-04
k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1.34E-04	3.38E-04	3.82E-04	1.15E-03
après le point de gel				
k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.32E-02	2.20E-02	4.01E-02	1.07E-02
k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	9.55E-02	7.52E-02	1.01E-01	3.25E-02
k_6 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	6.50E-01	5.22E-01	/	1.75E-01

énergie d'activation
calculée à partir des constantes
cinétiques (kJ.mol^{-1})

204,6 * *calculée sans les données à 80°C
169.7
137.8
33.8
81.1
95,1 ** **calculée avec 3 valeurs seulement

modèle de diffusion de Jander (après le point de gel uniquement)

	75°C	80°C	85°C	90°C
k_4 (s^{-1})	3.32E-04	3.78E-04	3.98E-04	1.87E-04
k_5 (s^{-1})	1.63E-03	9.75E-04	1.13E-03	4.86E-04
k_6 (s^{-1})	/	2.78E-03	/	1.57E-03

44,8 *** **calculée sans les données à 85°C
83,3 ** **calculée avec 3 valeurs seulement
60,8 **** **calculée avec 2 valeurs seulement

TANNIN DE QUEBRACHO MODIFIE FINTAN + 5% HCHO

$$f = 8,05$$

$$r = 0,994$$

$$p_g = 0,378$$

temps de gel

1ère méthode : $G_0' = G_0''$

	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C
t_g (s)	7045	4205	2535	1570	965
G_g (Pa)	44165	51417	45276	44291	35334
K_g (Pa.s)	25932	39085	23126	25734	21677

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})

94,1

2ème méthode : $1/K \propto 0$

	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C
t_g (s)	7020	4173	2572	1553	948
G_g (Pa)	43231	47325	51770	40733	33126
K_g (Pa.s)	25631	36882	25593	24143	20660

énergie d'activation calculée
à partir des temps de gel (kJ.mol^{-1})

94,7

rigidité du gel S, coefficient de relaxation n et temps de relaxation λ_0

	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C
S (Pa.s^n)	7076	18577	21886	15568	10617
n	1.885	0.727	1.020	0.821	1.065
λ_0 (s)	0.587	0.760	0.511	0.581	0.613

valeurs moyennes

16662* *calculée sans les données à 55°C

0.872

0.61

constantes cinétiques

	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C
modèle du second ordre					
avant le point de gel					
k_1 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.61E-04	3.69E-04	8.54E-04	1.37E-03	2.67E-03
k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	7.29E-04	2.48E-04	3.18E-04	5.03E-04	4.30E-03
k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	3.79E-04	7.42E-04	1.22E-03	1.68E-03	1.61E-03
après le point de gel					
k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	5.57E-03	8.38E-02	6.75E-02	3.92E-02	1.96E-02
k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1.45E-01	1.20E+00	2.15E+00	2.13E-01	1.33E-01

énergie d'activation
calculée à partir des constantes
cinétiques (kJ.mol^{-1})

112,9

172,5 * *calculée sans les données à 55°C

92,8 ** **calculée sans les données à 75°C

94,3 * *calculée sans les données à 55°C

144,6 *** ***calculée sans les données à 55°C et 65°C

modèle de diffusion de Jander (après le point de gel uniquement)

	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C
k_4 (s^{-1})	8.53E-05	1.30E-03	5.94E-04	6.69E-04	3.36E-04
k_5 (s^{-1})	4.85E-04	6.55E-03	4.03E-03	2.30E-03	1.42E-03

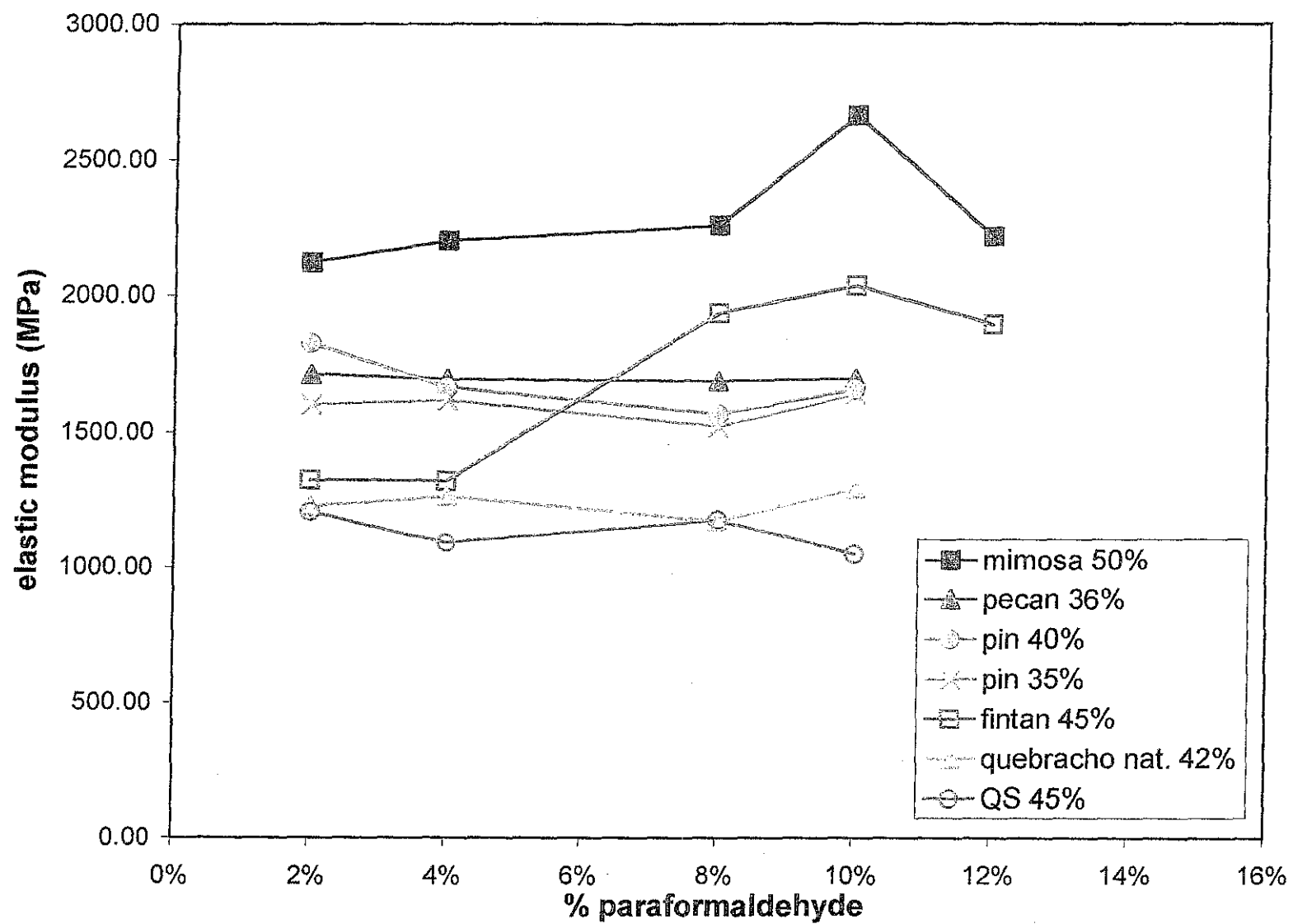
75,9 * *calculée sans les données à 55°C

99,1 * *calculée sans les données à 55°C

ANNEXES

T.M.A.

- (1) influence de la nature du tannin et effet de la concentration de paraformaldéhyde
→ courbes $E = f(\% \text{ HCHO})$
- (2) durcissement en mode non-isotherme ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
→ tableaux de résultats : tannins de mimosa, pécan, pin, quebracho naturel, QS et modifié fintan
- (3) diagrammes CHT et courbes $E = f(\text{température})$ /
→ $E = f(\text{temps})$ en mode non-isotherme
→ mimosa + 2%, 4%, 8% et 10% HCHO
→ pécan + 4% HCHO
→ pin + 4% HCHO
→ quebracho modifié fintan + 2%, 4%, 8% et 10% HCHO
- (4) influence du pH sur les diagrammes CHT
→ mimosa + 4% HCHO ; pH7 et pH9
→ pin + 4% HCHO, pH7 et pH9
- (5) diagrammes TTT et courbes $E = f(\text{temps})$ en mode isotherme
→ mimosa + 2%, 4%, 8% et 10% HCHO
→ pin + 4% HCHO



TMA RESULTS

MIMOSA TANNIN (sol. 50%) + PARAFORMALDEHYDE

glue	test	minimal deflexion			maximas dE/dT (en °C)
		T (en °C)	f mini (en µm)	average	
mimosa + 2% formaldehyde	n1	160	16.65	130	111 / 131
	n2	162	17.42		92 / 108 / 136
	n3	164	15.79		101 / 132
	n4	167	16.93		121 / 137
	n5	150	16.77		88 / 112
mimosa + 4% formaldehyde	n1	158	15.24	112	94 / 108 / 132
	n2	154	21.07		86 / 108 / 126
	n3	154	16.33		69 / 114 / 125
	n4	150	17.20		92 / 114 / 126 / 132
	n5	154	15.57		97 / 113 / 121
mimosa + 8% formaldehyde	n1	151	24.76	100	79 / 95 / 117 / 133
	n2	149	16.93		85 / 115 / 133
	n3	151	14.59		99 / 115 / 123
	n4	145	16.60		93 / 105 / 129
	n5	157	14.86		83 / 99 / 125
mimosa + 10% formaldehyde	n1	156	12.25	80	92 / 132
	n2	164	12.68		88 / 118 / 134
	n3	165	18.62		78 / 91 / 117 / 127
	n4	164	14.70		102 / 122
	n5	160	13.61		78 / 92 / 126
mimosa + 12% formaldehyde	n1	158	17.20	80	82 / 92 / 118
	n2	182	18.94		81 / 102 / 126
	n3	152	16.87		105 / 130
	n4	147	15.51		90 / 119
	n5	154	14.64		88 / 102 / 124

TMA RESULTS

TANNIN PECAN (sol. 36%) + PARAFORMALDEHYDE

flue	test	minimal deflexion			maximas dE/dT (en°C)
		T (en °C)	f mini (en µm)	average	
formaldehyde	n1	142	18.72	20.8	90 / 104
	n2	147	17.69		75 / 87 / 111 / 127 / 141
	n3	160	22.04		78 / 108 / 134
	n4	150	21.45		84 / 104 / 128 / 148
	n5	145	20.85		81 / 99 / 111
formaldehyde	n1	148	20.41	23.0	79 / 94 / 112
	n2	133	20.19		91 / 109 / 121 / 142
	n3	148	22.15		80 / 110 / 128
	n4	151	17.36		78 / 94 / 117 / 131
	n5	150	25.04		90 / 102 / 126 / 138
formaldehyde	n1	160	23.79	20.8	60 / 76 / 96 / 110 / 136
	n2	157	21.45		80 / 100 / 110 / 138 / 153
	n3	144	21.61		75 / 99 / 114
	n4	145	20.68		75 / 89 / 105 / 113 / 137
	n5	139	20.25		53 / 69 / 79 / 99 / 139
formaldehyde	n1	140	21.94	20.8	59 / 74 / 86 / 104
	n2	152	17.04		78 / 106 / 142
	n3	144	19.76		72 / 96 / 108 / 122
	n4	162	20.03		76 / 102 / 118 / 136
	n5	165	21.94		59 / 99 / 119 / 139

as dE/dT (en°C)
00 / 114 / 132 / 146
3 / 90 / 106 / 118
107 / 127 / 145
3 / 119 / 139
8 / 94 / 106
102 / 108 / 120 / 142
101 / 137 / 147
111 / 117 / 141
97 / 111 / 143
101 / 113 / 121 / 143
87 / 105 / 145
96 / 102 / 114 / 144
104 / 118 / 142
89 / 107 / 139
76 / 116
73 / 115
5 / 100 / 110
74 / 110 / 132
90 / 110 / 142
80 / 111 / 133

TMA RESULTS

TANNIN QUEBRACHO NATUREL (sol. 42%) + PARAFORMALDEHYDE

glue	test	minimal deflexion			maximas dE/dT (en°C)
		T (en °C)	f mini (en µm)	average	
quebracho nat. + 2% formaldehyde	n1	124	41.96	25.3	72 / 82 / 100 / 120 / 140
	n2	132	25.58		66 / 98 / 110 / 128 / 146
	n3	128	25.80		72 / 96 / 108 / 124 / 138
	n4	123	30.53		75 / 97 / 111 / 141
	n5	121	33.20		69 / 97 / 119 / 141
quebracho nat. + 4% formaldehyde	n1	125	23.08	23.5	63 / 89 / 105 / 143
	n2	130	33.69		86 / 100 / 124 / 138
	n3	119	26.29		89 / 109 / 127 / 143
	n4	120	29.01		66 / 100 / 138
	n5	117	36.08		79 / 99 / 135
quebracho nat. + 8% formaldehyde	n1	119	32.98	30.2	93 / 107 / 133
	n2	126	39.30		/
	n3	124	29.39		102 / 112 / 140
	n4	131	28.30		109 / 127 / 143
	n5	128	35.43		66 / 98 / 124 / 136
quebracho nat. + 10% formaldehyde	n1	115	27.87	29.2	101 / 111 / 135
	n2	118	25.42		61 / 104 / 140
	n3	129	29.06		107 / 119 / 137
	n4	129	45.55		63 / 83 / 111 / 125 / 137
	n5	122	37.45		84 / 96 / 108 / 140

TMA RESULTS

TANNIN QS (sol. 45%) + PARAFORMALDEHYDE

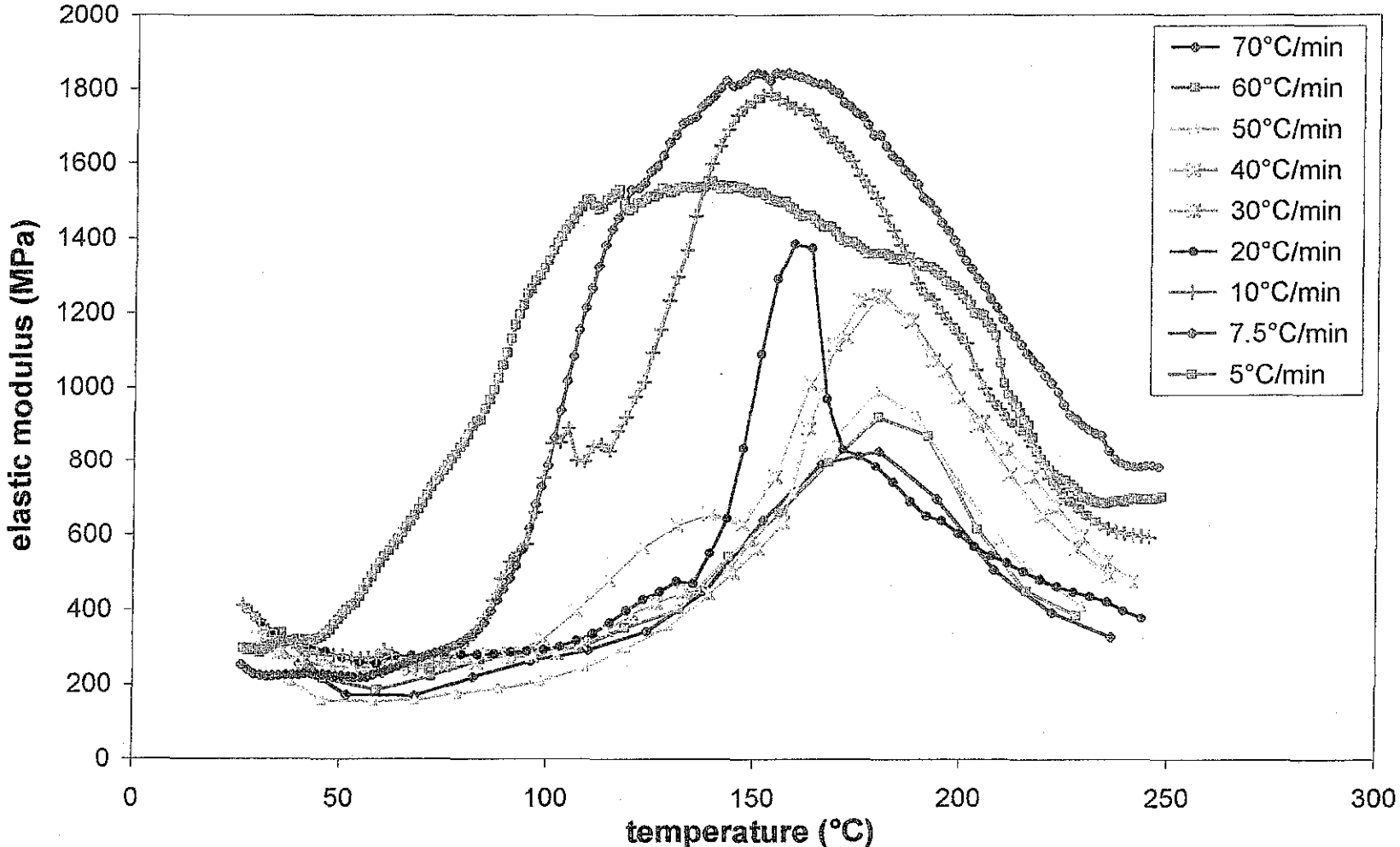
glue	test	minimal deflexion			maximas dE/dT (en°C)
		T (en °C)	f mini (en µm)	average	
QS + 2% formaldehyde	n1	123	29.66	29.8	61 / 77 / 103 / 113 / 135
	n2	130	28.85		52 / 68 / 92 / 104 / 118 / 124 / 138
	n3	123	30.48		90 / 103 / 119 / 138
	n4	143	22.70		71 / 93 / 111
	n5	127	28.47		81 / 101 / 117 / 143
QS + 4% formaldehyde	n1	127	32.55	32.5	99 / 123 / 139
	n2	125	31.30		75 / 99 / 107 / 119 / 141
	n3	117	44.03		73 / 97 / 113 / 139
	n4	117	41.42		71 / 99 / 107 / 123 / 137
	n5	125	33.85		81 / 95 / 121 / 137
QS + 8% formaldehyde	n1	127	31.73	31.7	61 / 81 / 93 / 103 / 113 / 123 / 142
	n2	120	28.74		64 / 76 / 104 / 116 / 140
	n3	119	32.82		84 / 101 / 115 / 135
	n4	128	41.36		88 / 94 / 110 / 124 / 138
	n5	126	26.94		64 / 92 / 118 / 136
QS + 10% formaldehyde	n1	131	22.97	35.2	97 / 127 / 139
	n2	129	38.75		93 / 105 / 125 / 137
	n3	122	28.52		94 / 108 / 142
	n4	132	40.71		95 / 106 / 118 / 128 / 144
	n5	124	34.34		84 / 96 / 122 / 142

TMA RESULTS

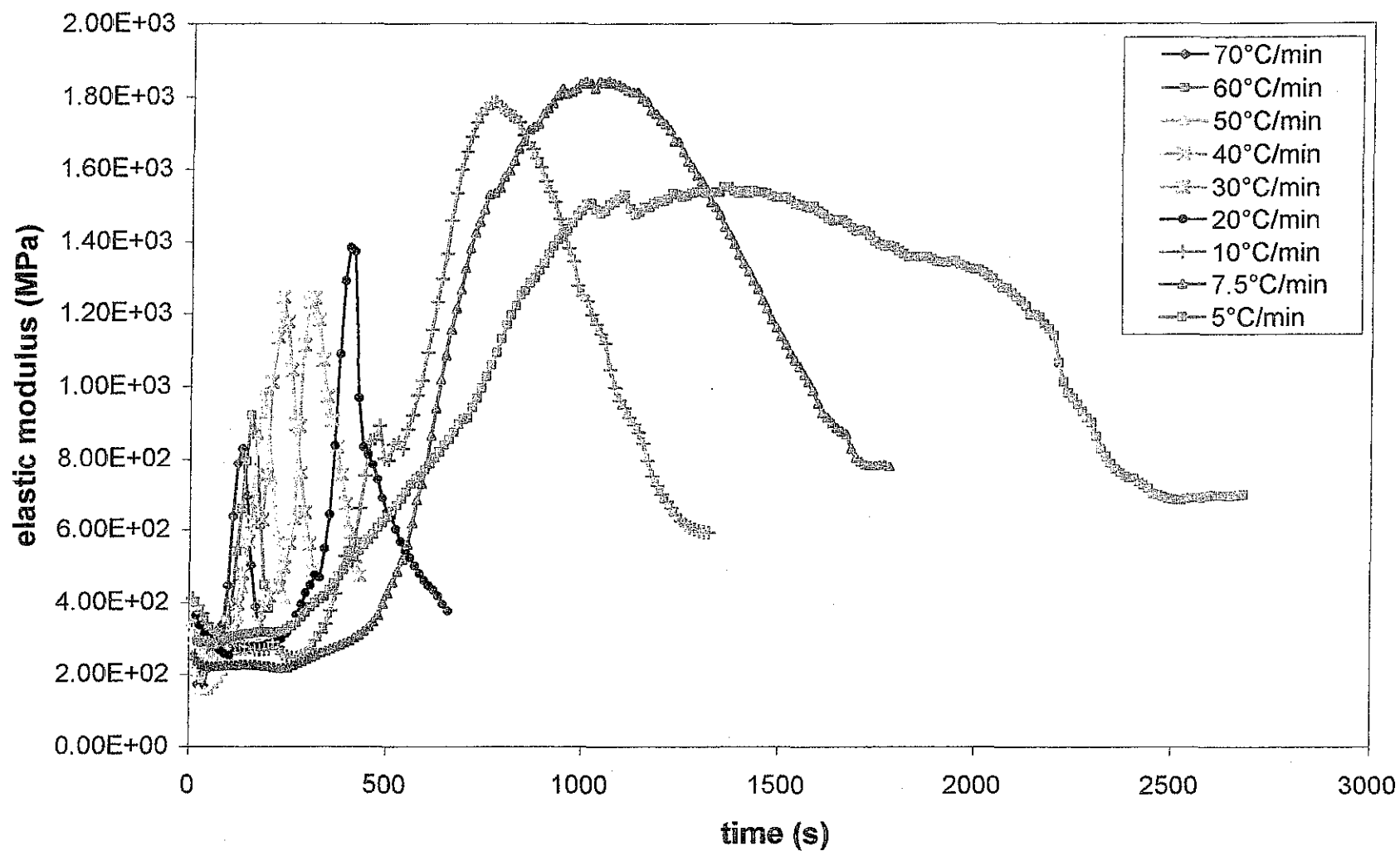
TANNIN FINTAN (sol. 45%) + PARAFORMALDEHYDE

glue	test	minimal deflexion			maximas dE/dT (en °C)
		T (en °C)	f mini (en µm)	average	
fintan + 2% formaldehyde	n1	129	26.83	24.5	79 / 109 / 143 / 155
	n2	125	26.07		101 / 121
	n3	131	27.16		79 / 95 / 109 / 127
	n4	130	29.88		/
	n5	129	37.40		69 / 101 / 125
fintan + 4% formaldehyde	n1	141	22.70	22.1	47 / 73 / 87 / 111 / 123
	n2	134	29.34		92 / 104 / 116 / 130
	n3	140	28.57		46 / 60 / 76 / 96 / 103 / 128
	n4	152	26.51		59 / 82 / 96 / 112 / 126
	n5	159	17.91		67 / 111 / 129
fintan + 8% formaldehyde	n1	153	23.95	18.3	67 / 83 / 103 / 115
	n2	196	26.94		/
	n3	158	16.76		108 / 126
	n4	153	14.92		73 / 97 / 107 / 125 / 145
	n5	164	17.69		67 / 100 / 110 / 122
fintan + 10% formaldehyde	n1	138	27.27	17.5	68 / 84 / 112 / 126 / 152
	n2	140	15.95		62 / 90 / 108 / 124 / 152
	n3	156	16.49		98 / 122 / 154
	n4	157	19.98		67 / 91 / 101 / 125
	n5	154	17.20		62 / 74 / 108 / 118 / 124 / 156
fintan + 12% formaldehyde	n1	156	18.62	18.7	84 / 106 / 126 / 152
	n2	164	19.48		66 / 82 / 94 / 114 / 130
	n3	158	17.15		111 / 126
	n4	160	19.45		64 / 102 / 110 / 130 / 144 / 168
	n5	162	19.16		56 / 104 / 126

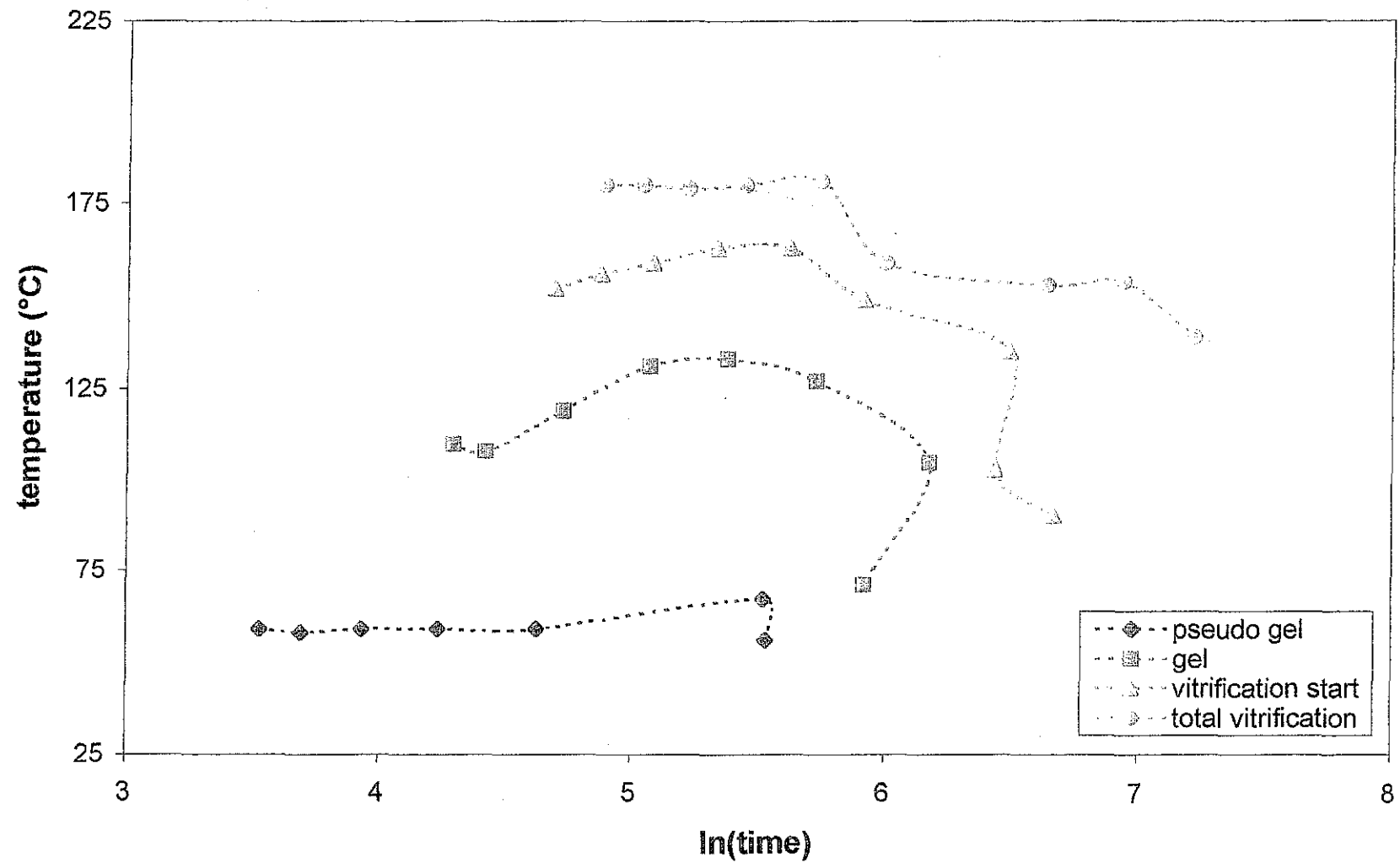
mimosa tannin (sol 50%) + 2% paraformaldehyde



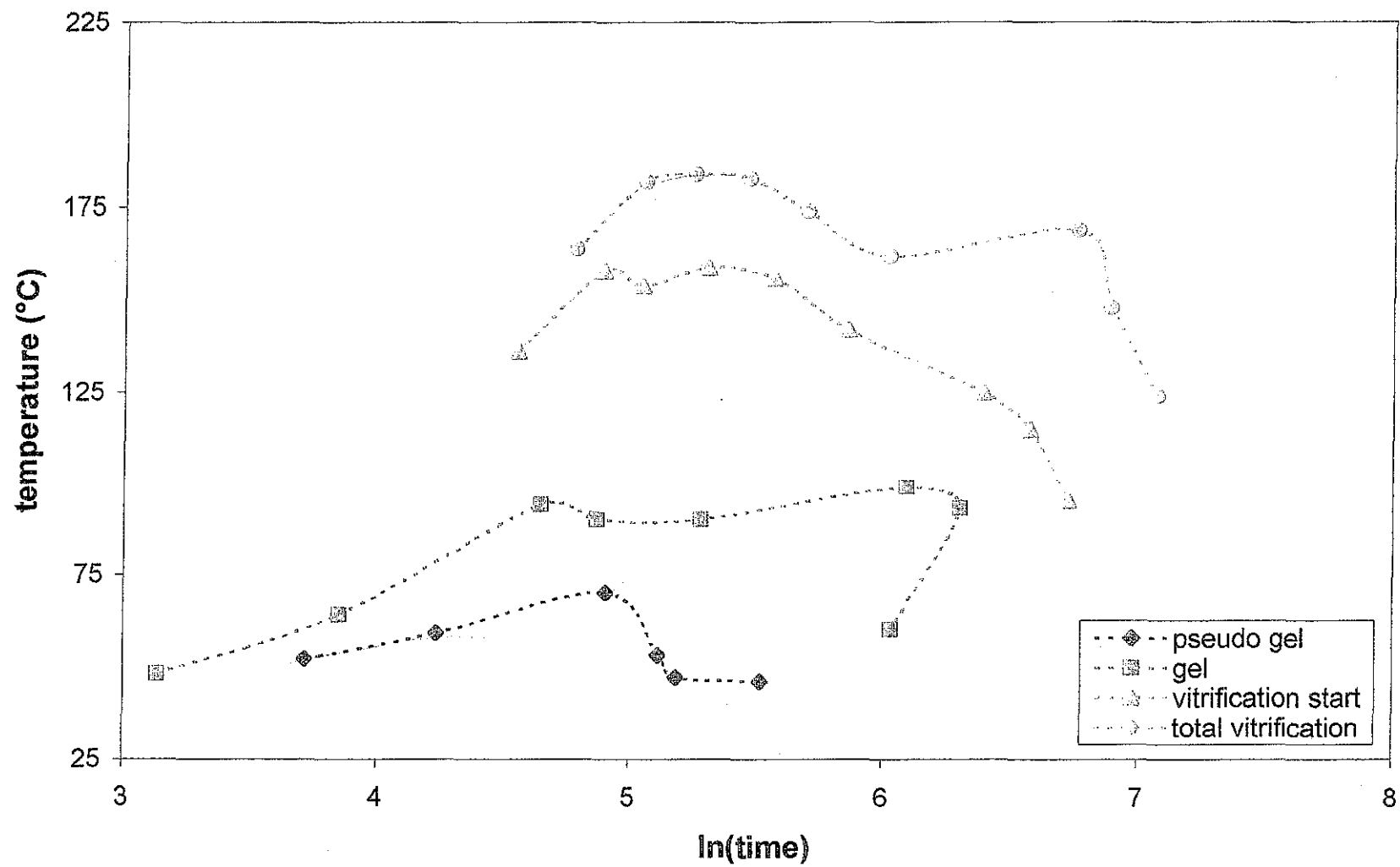
mimosa tannin (sol 50%) + 2% paraformaldehyde



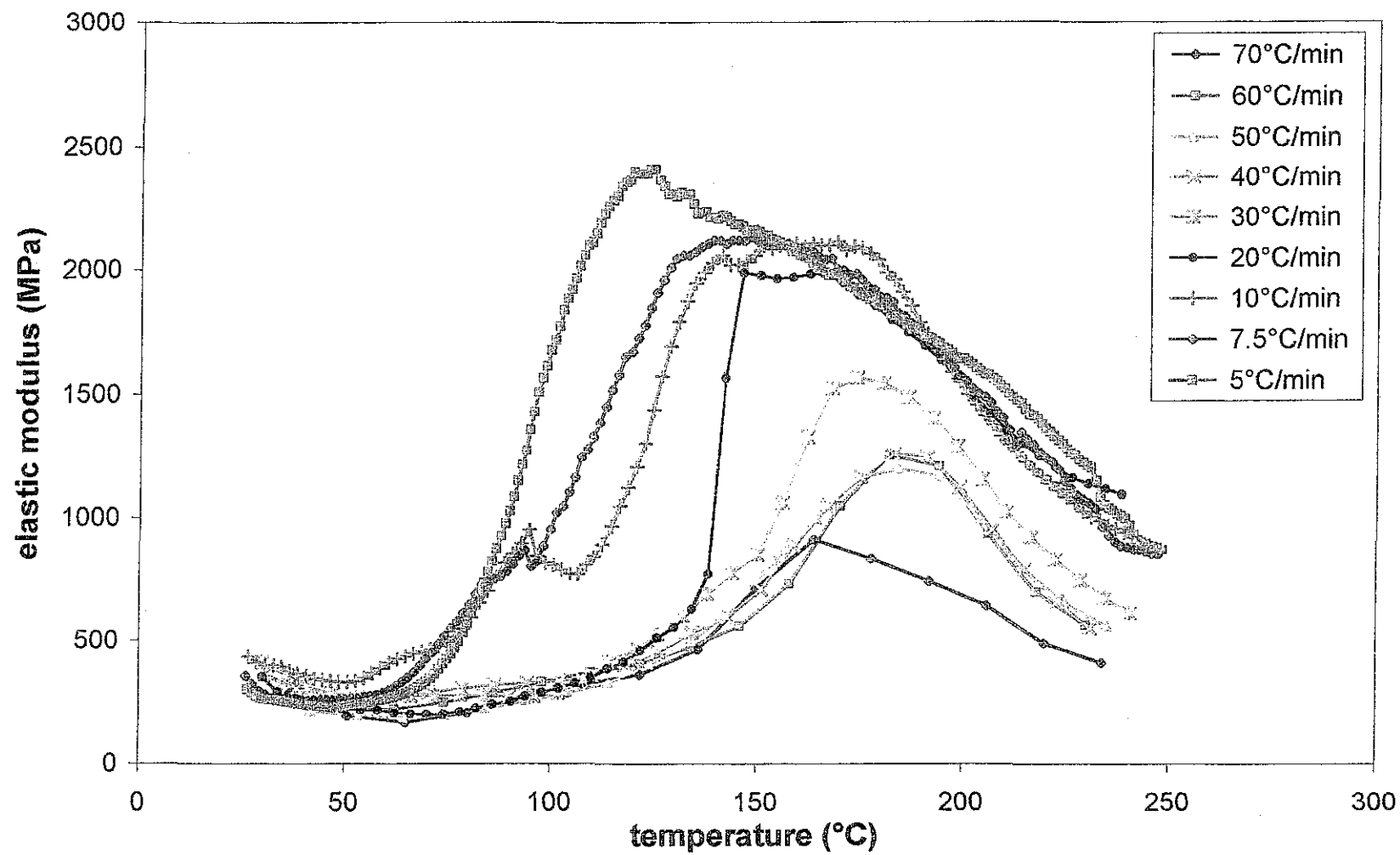
CHT mimosa tannin (sol 50%) + 2% paraformaldehyde



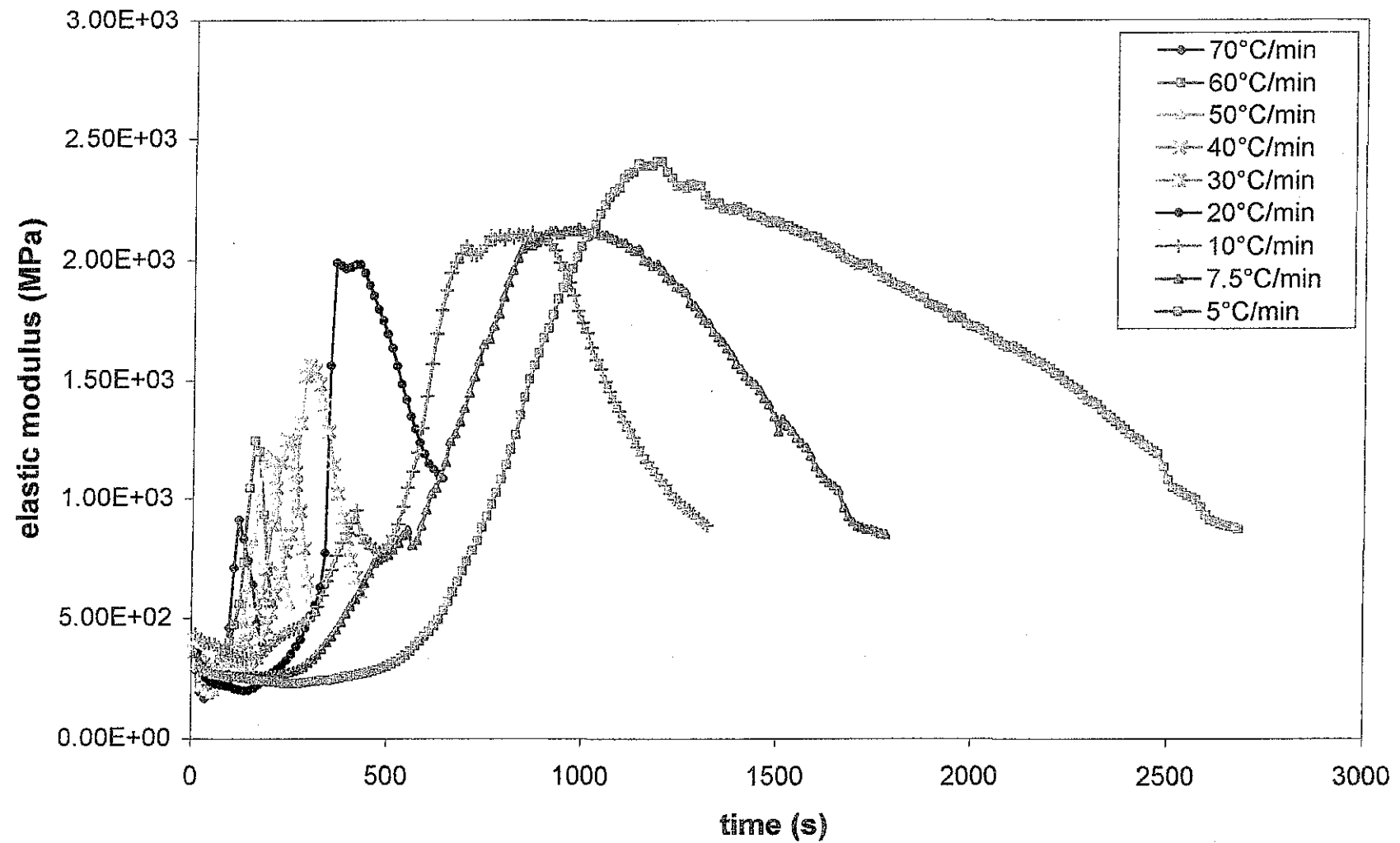
CHT mimosa tannin (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



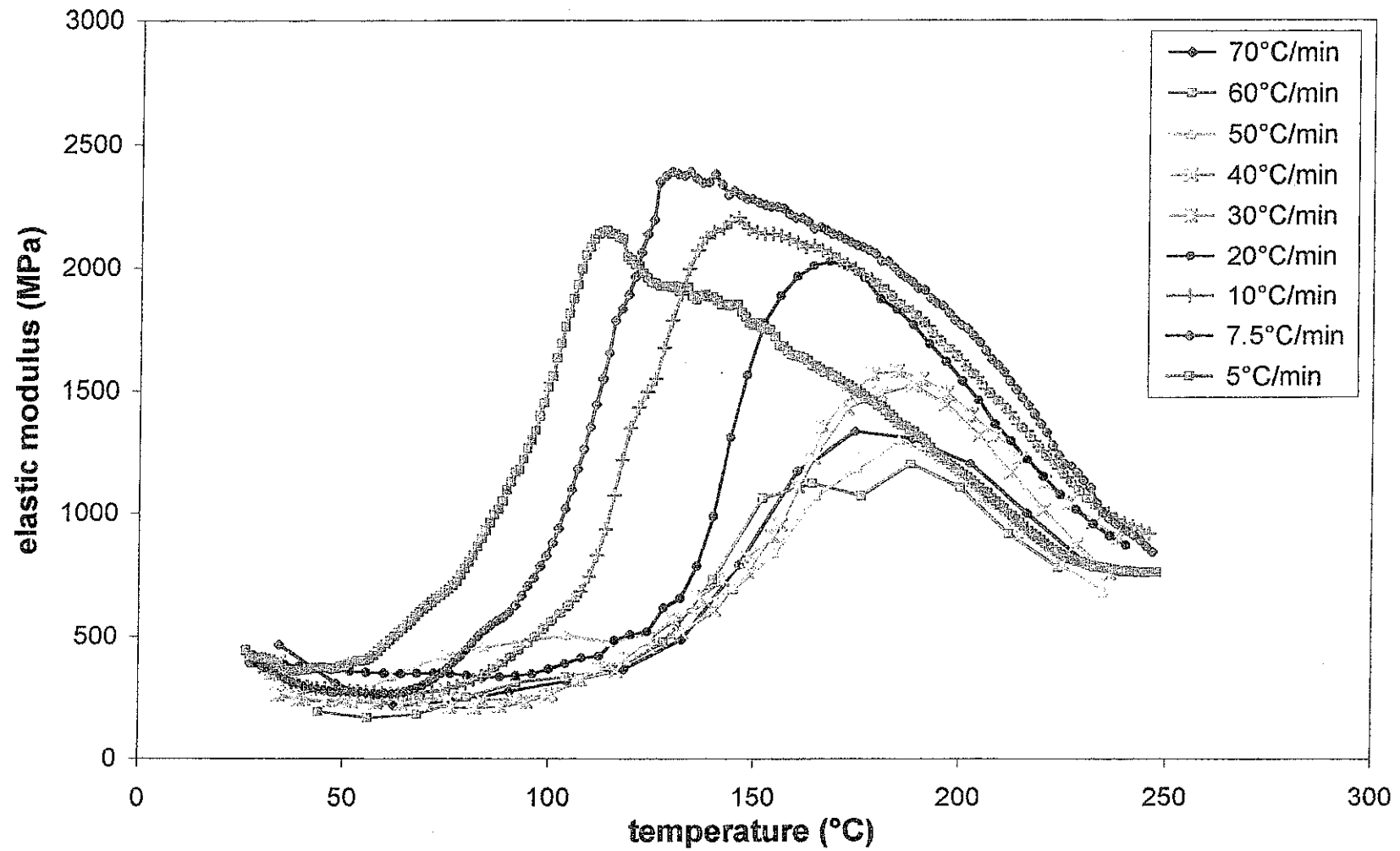
mimosa tannin (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



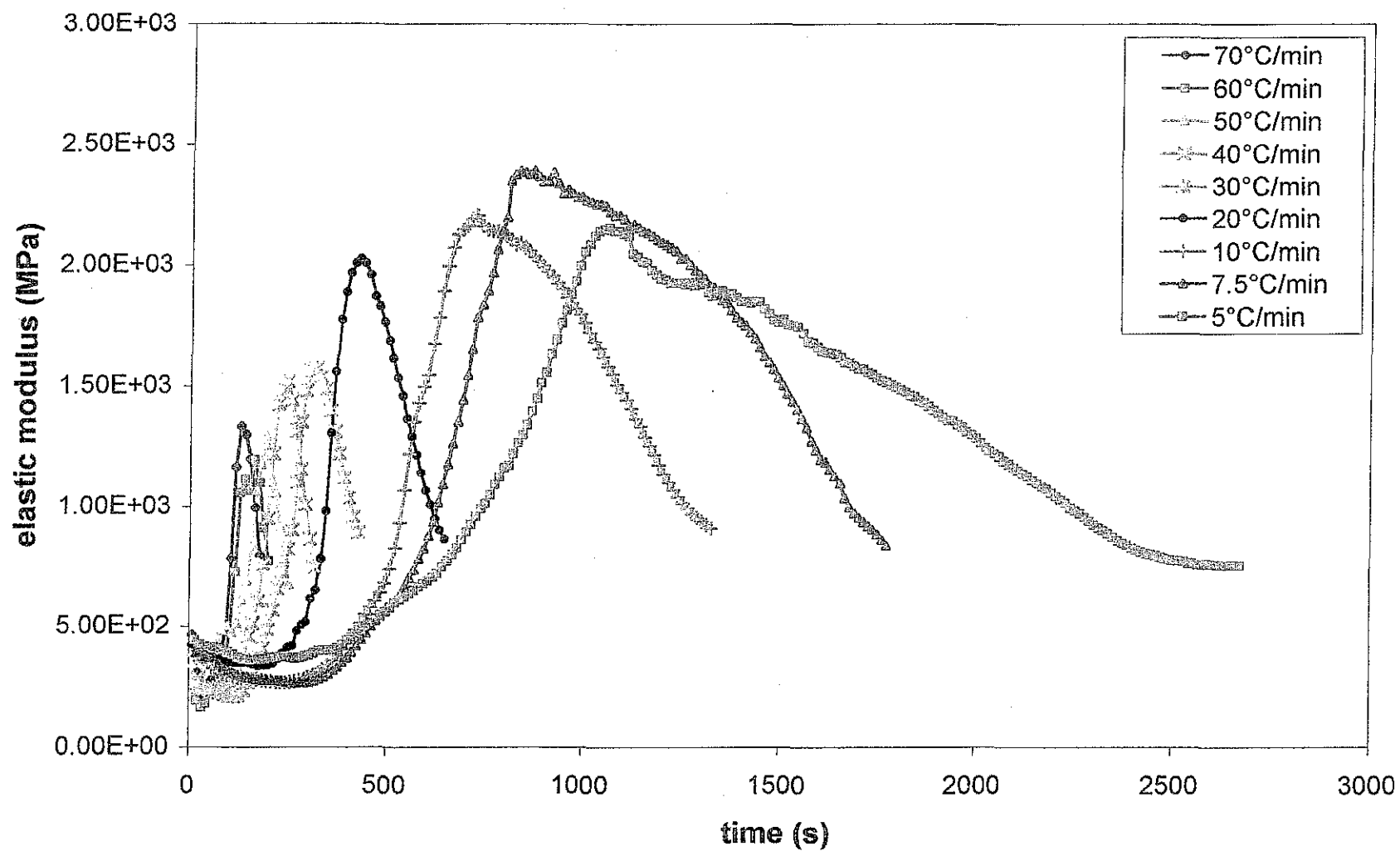
mimosa tannin (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



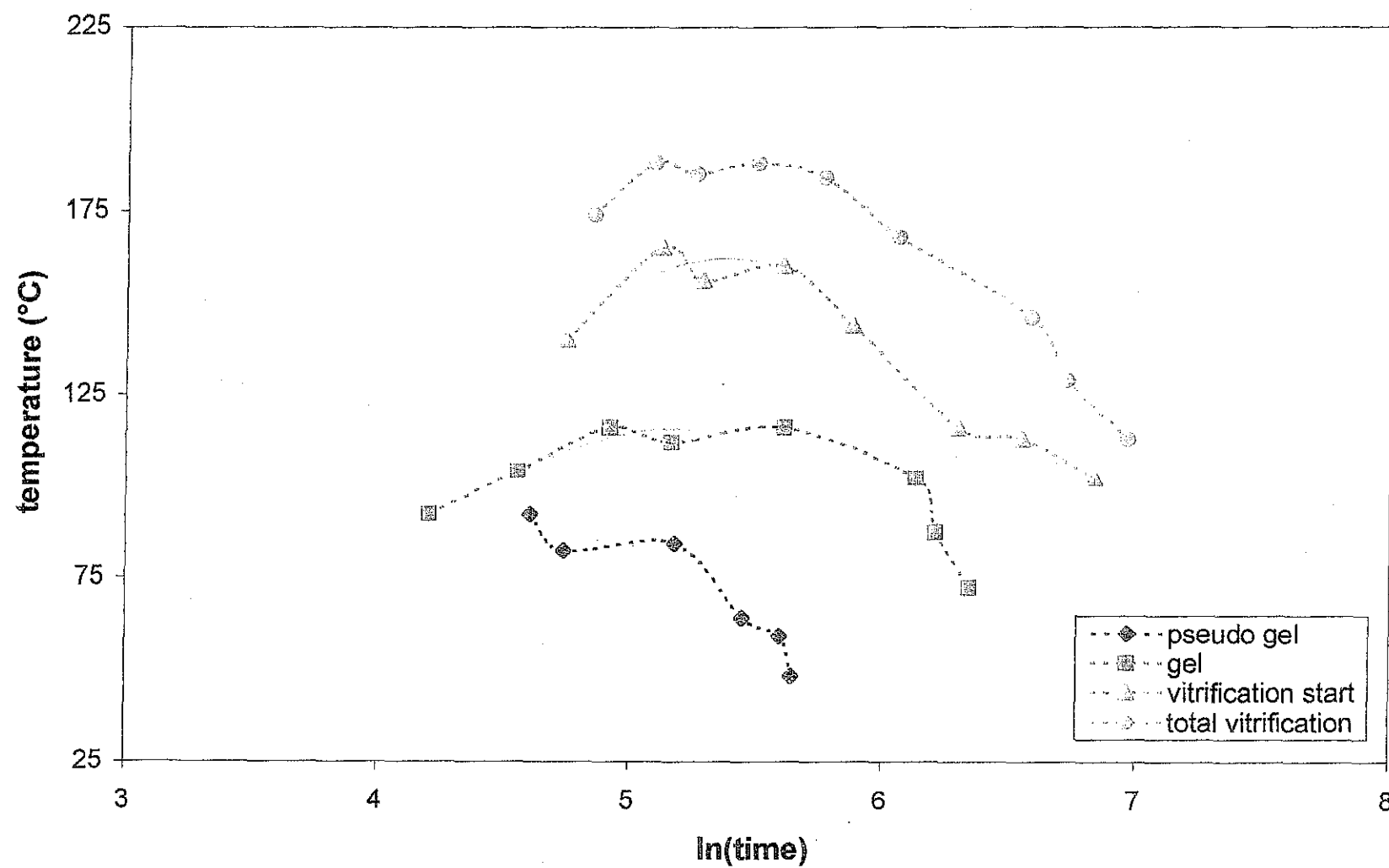
mimosa tannin (sol 50%) + 8% paraformaldehyde



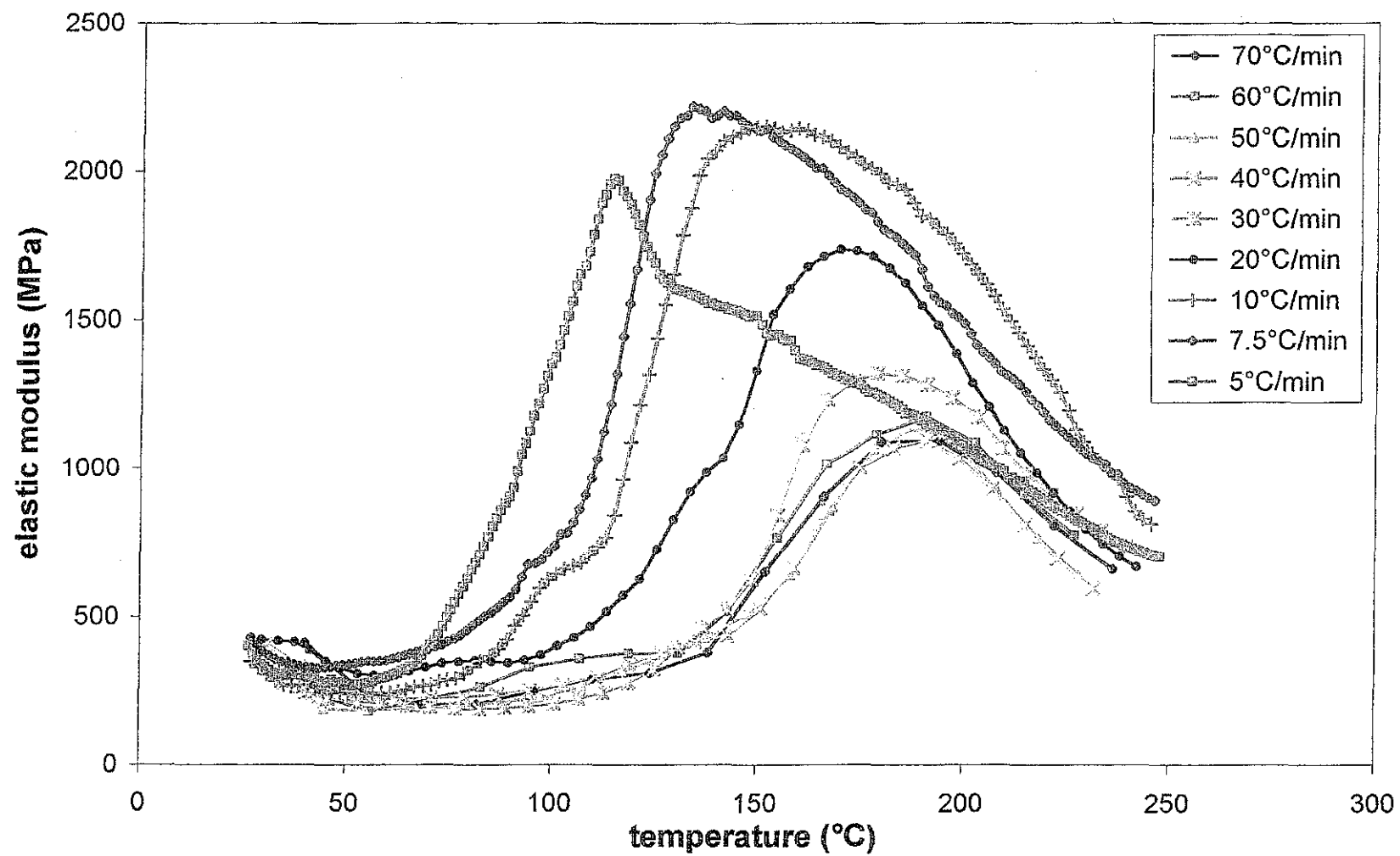
mimosa tannin (sol 50%) + 8% paraformaldehyde



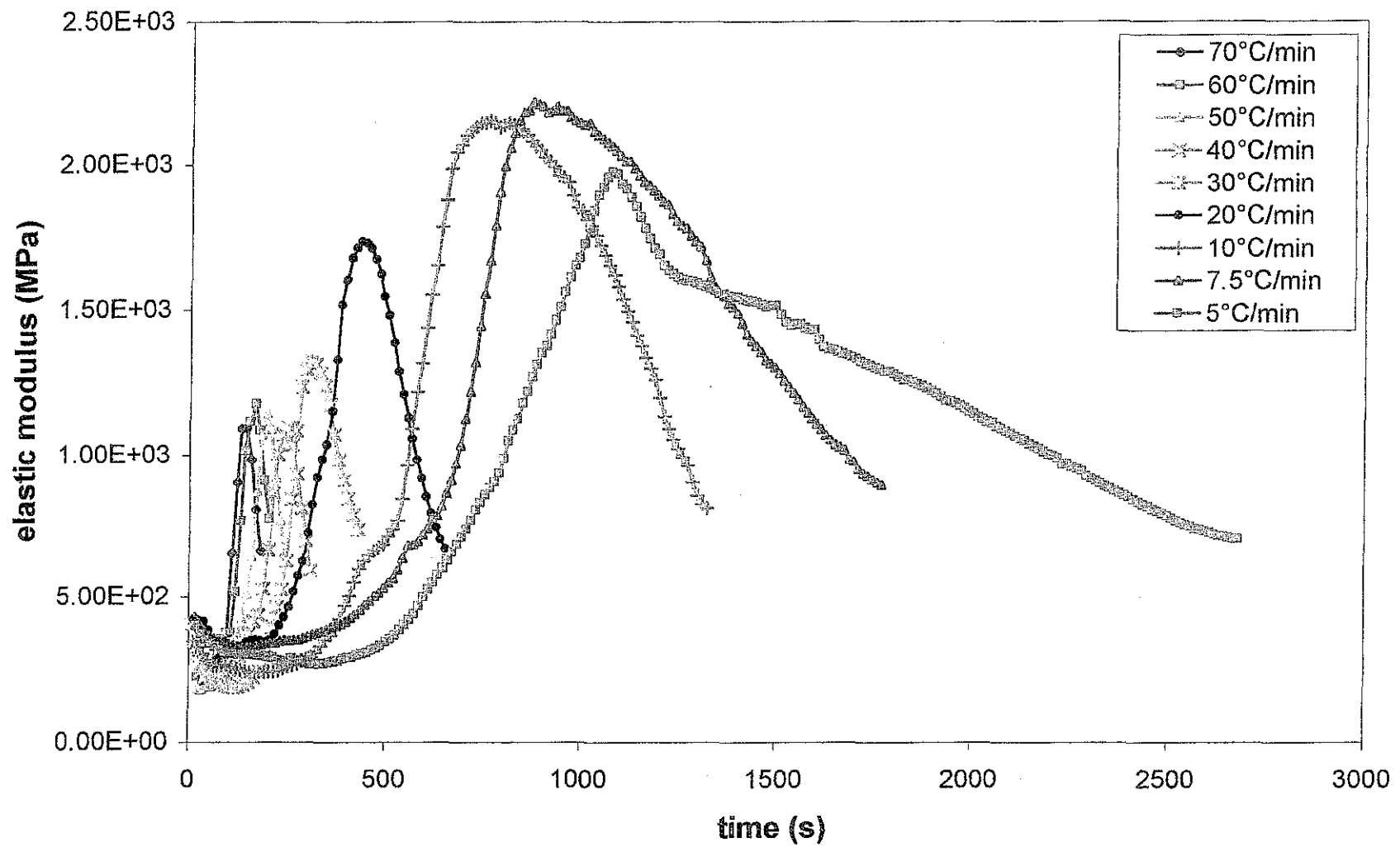
CHT mimosa tannin (sol 50%) + 8% paraformaldehyde



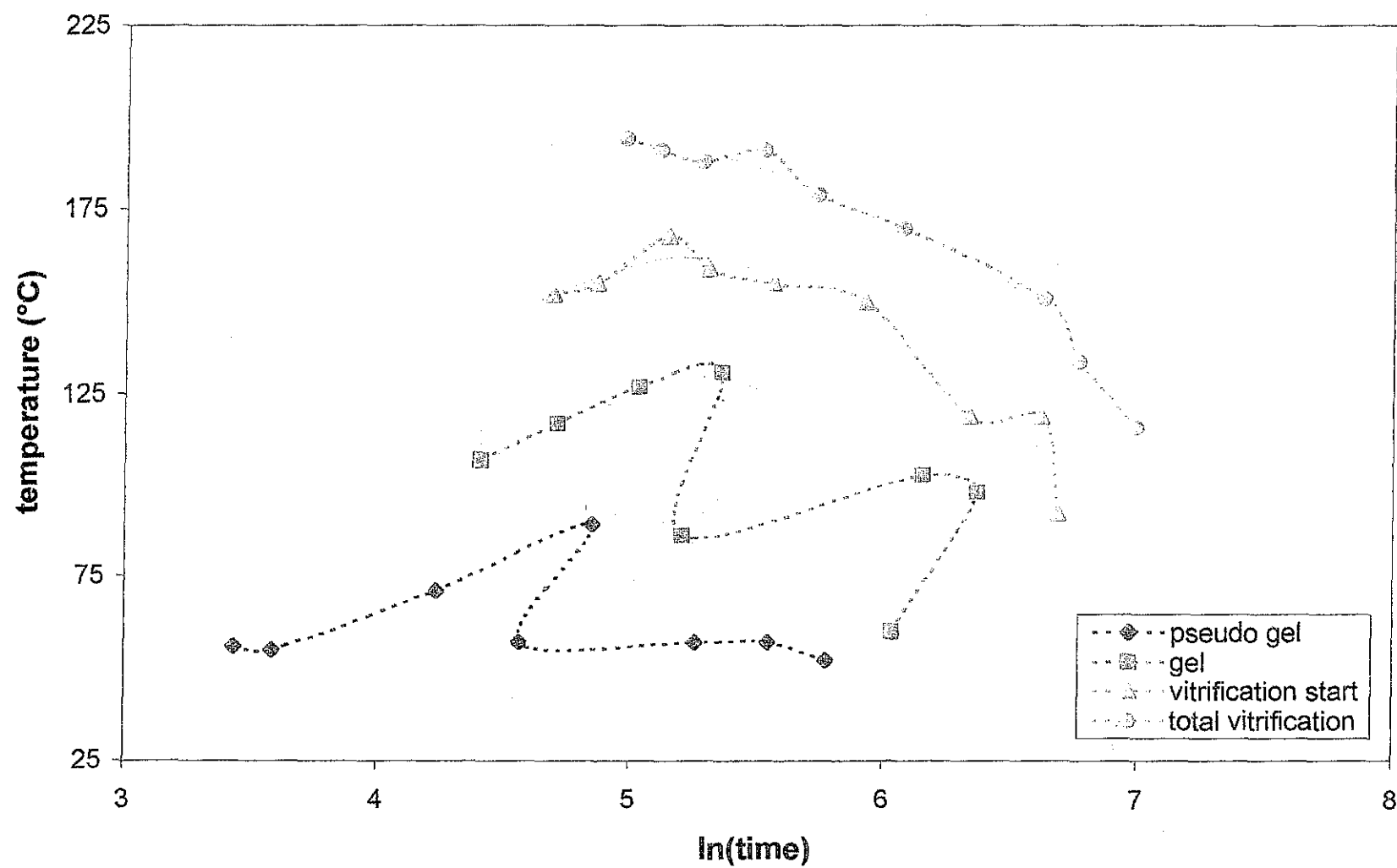
mimosa tannin (sol 50%) + 10% paraformaldehyde



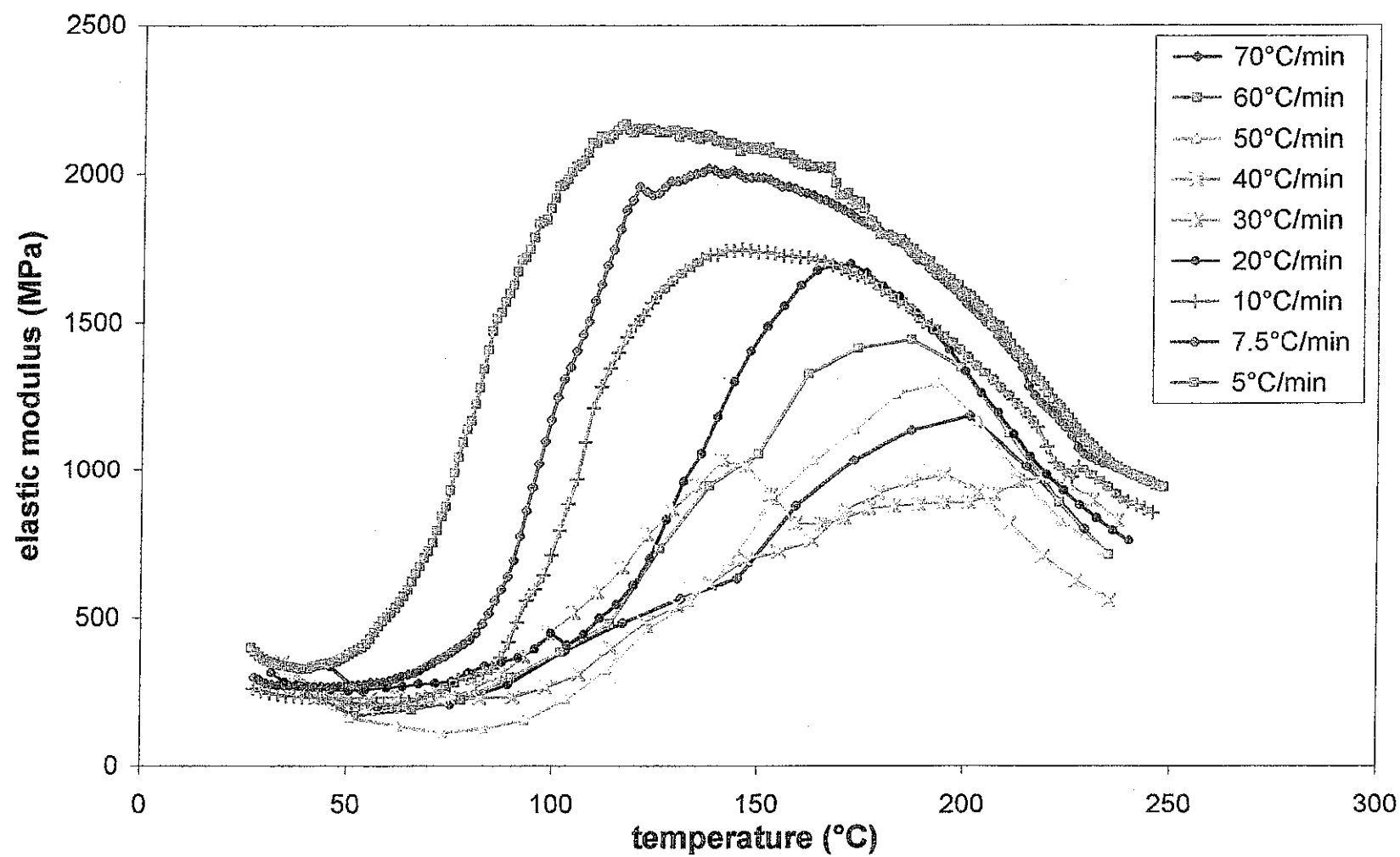
mimosa tannin (sol 50%) + 10% paraformaldehyde



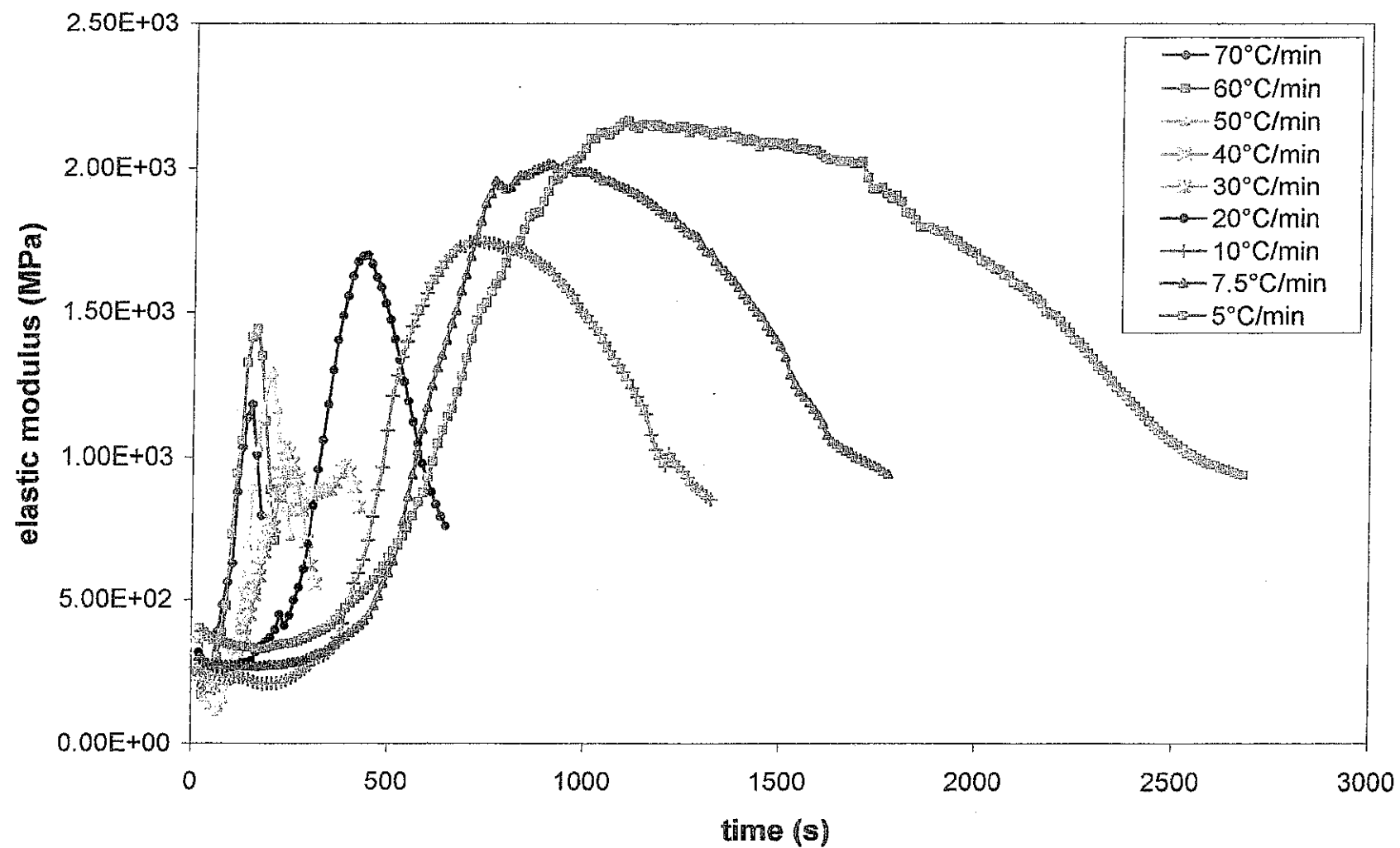
CHT mimosa tannin (sol 50%) + 10% paraformaldehyde



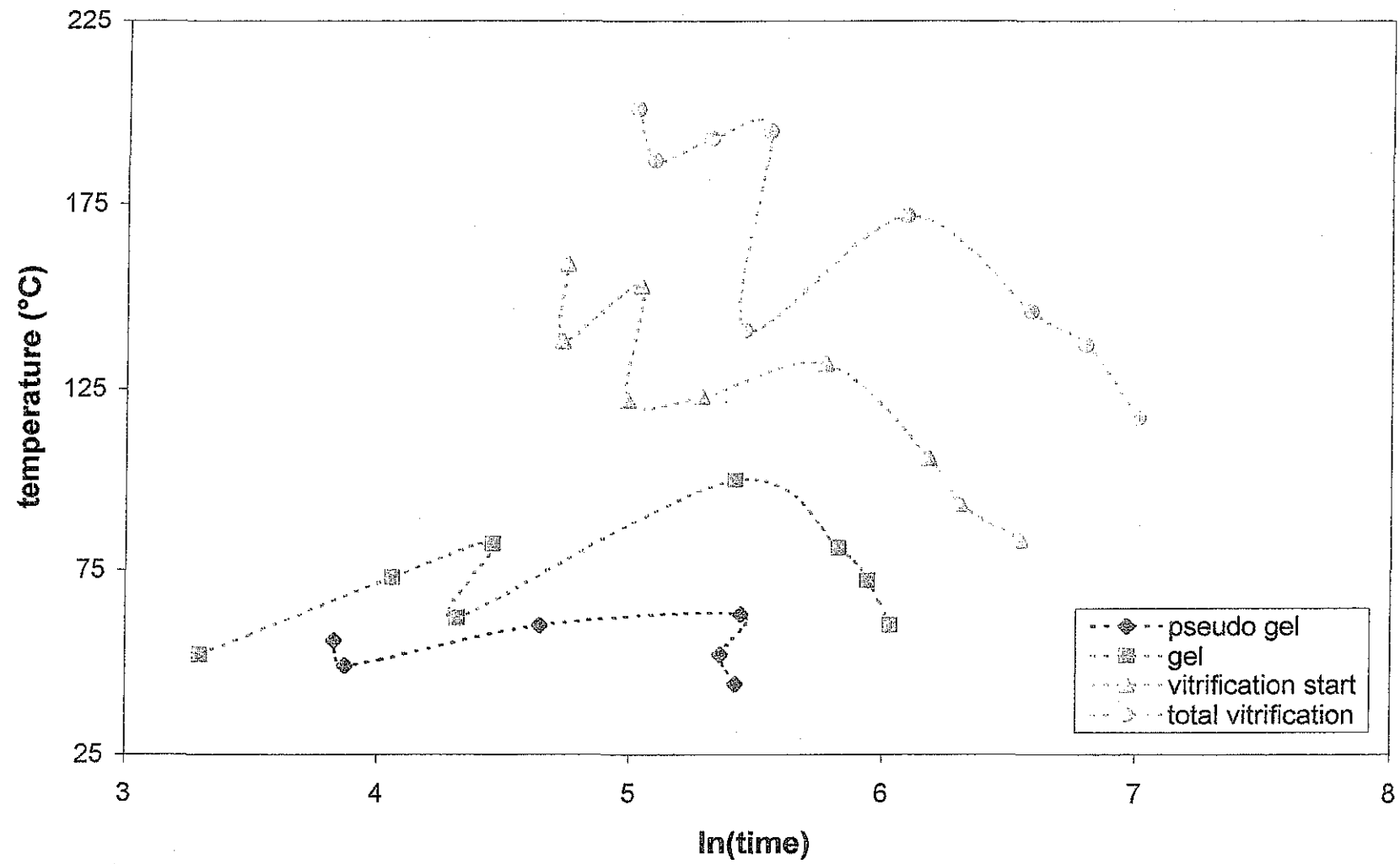
pecan tannin (sol 36%) + 4% paraformaldehyde



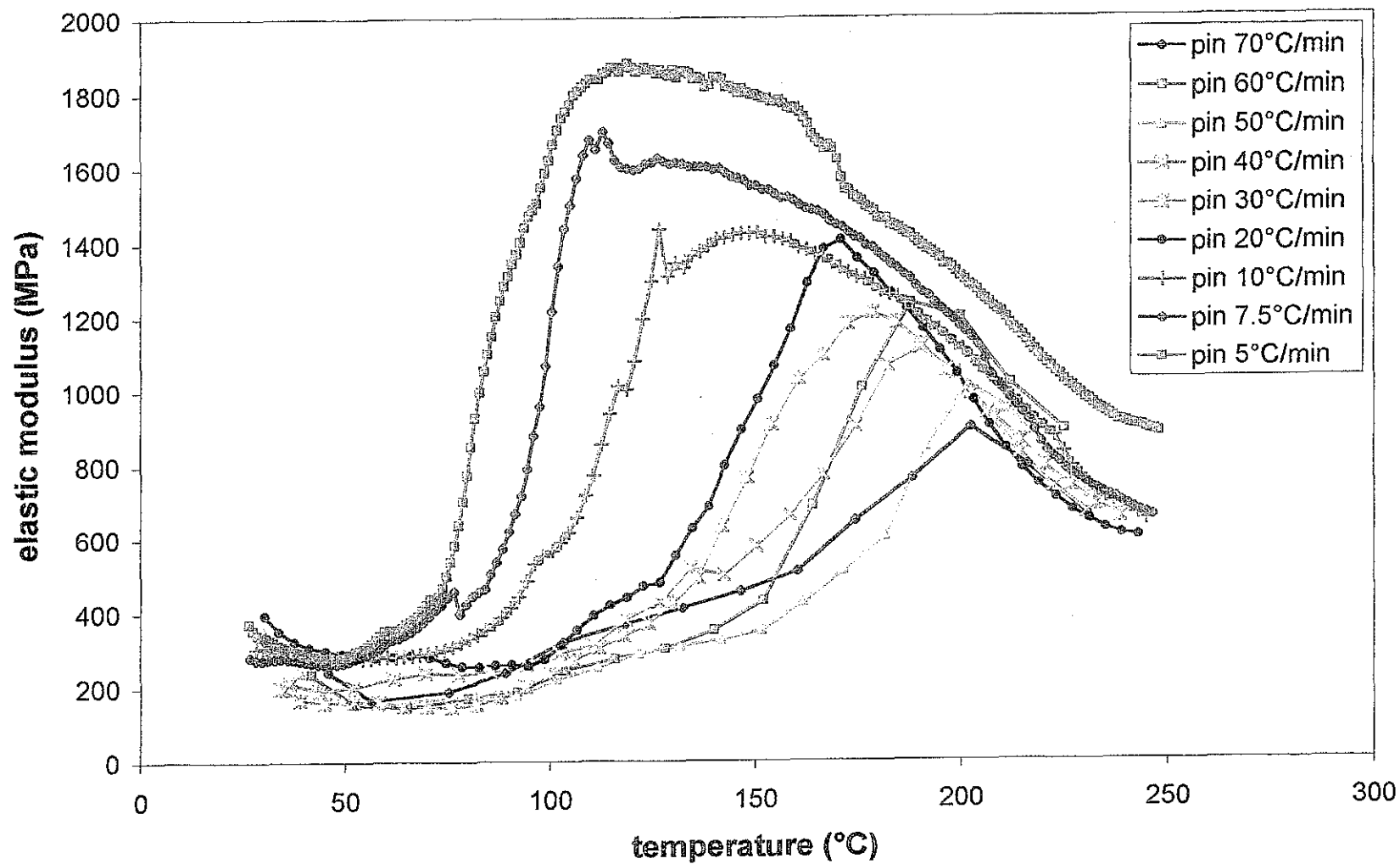
pecan tannin (sol 36%) + 4% paraformaldehyde



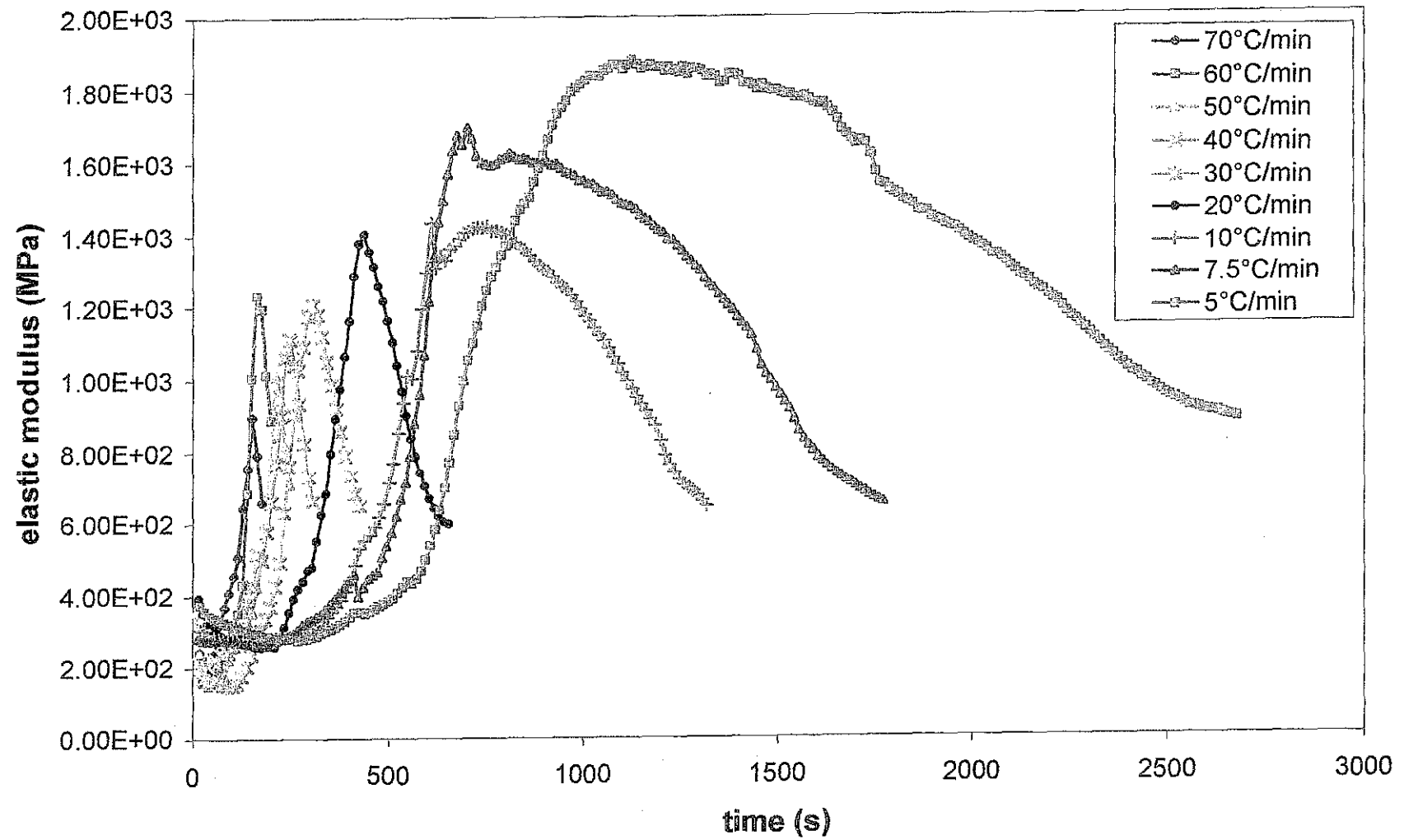
CHT pecan tannin (sol 36%) + 4% paraformaldehyde



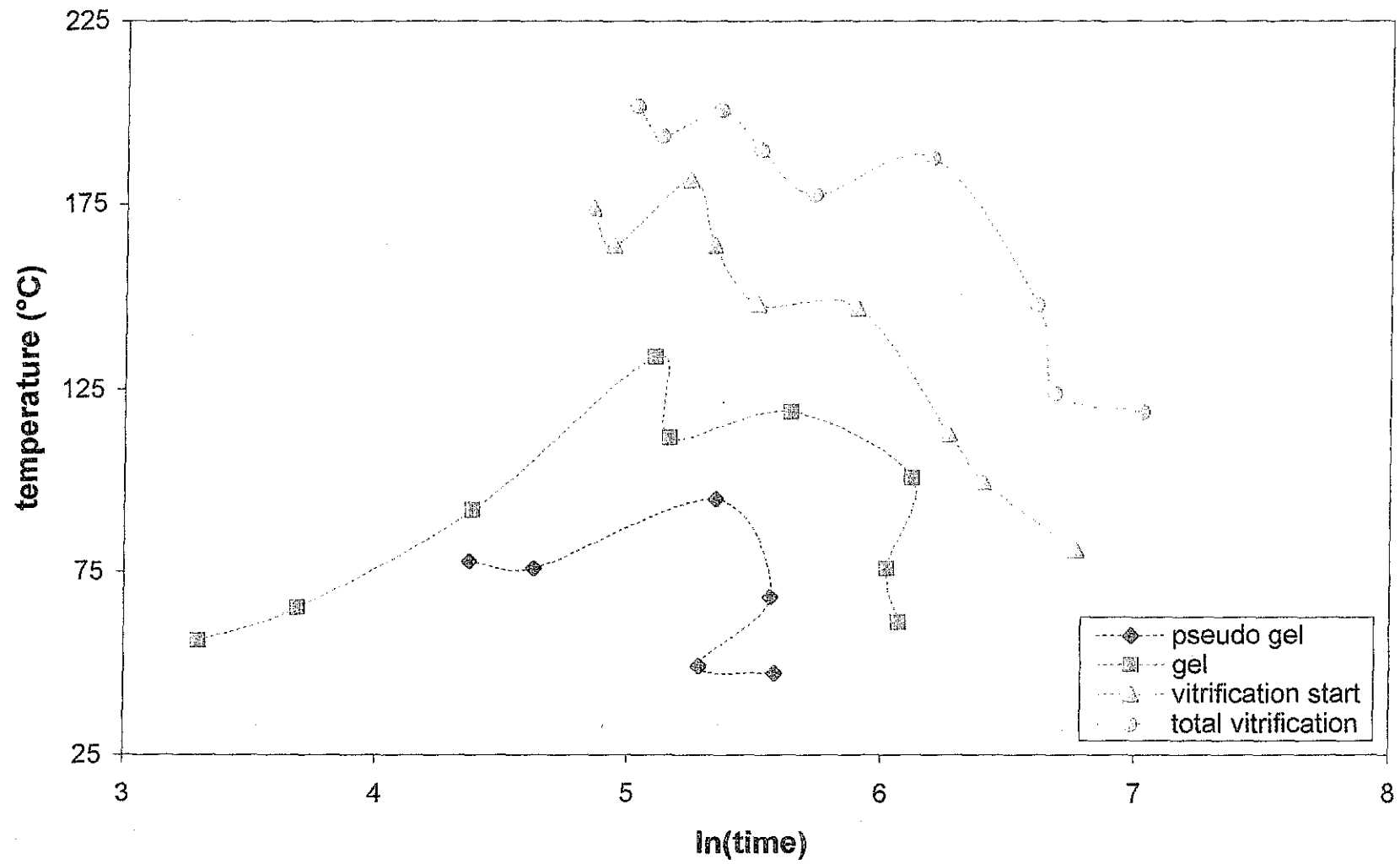
pine tannin (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



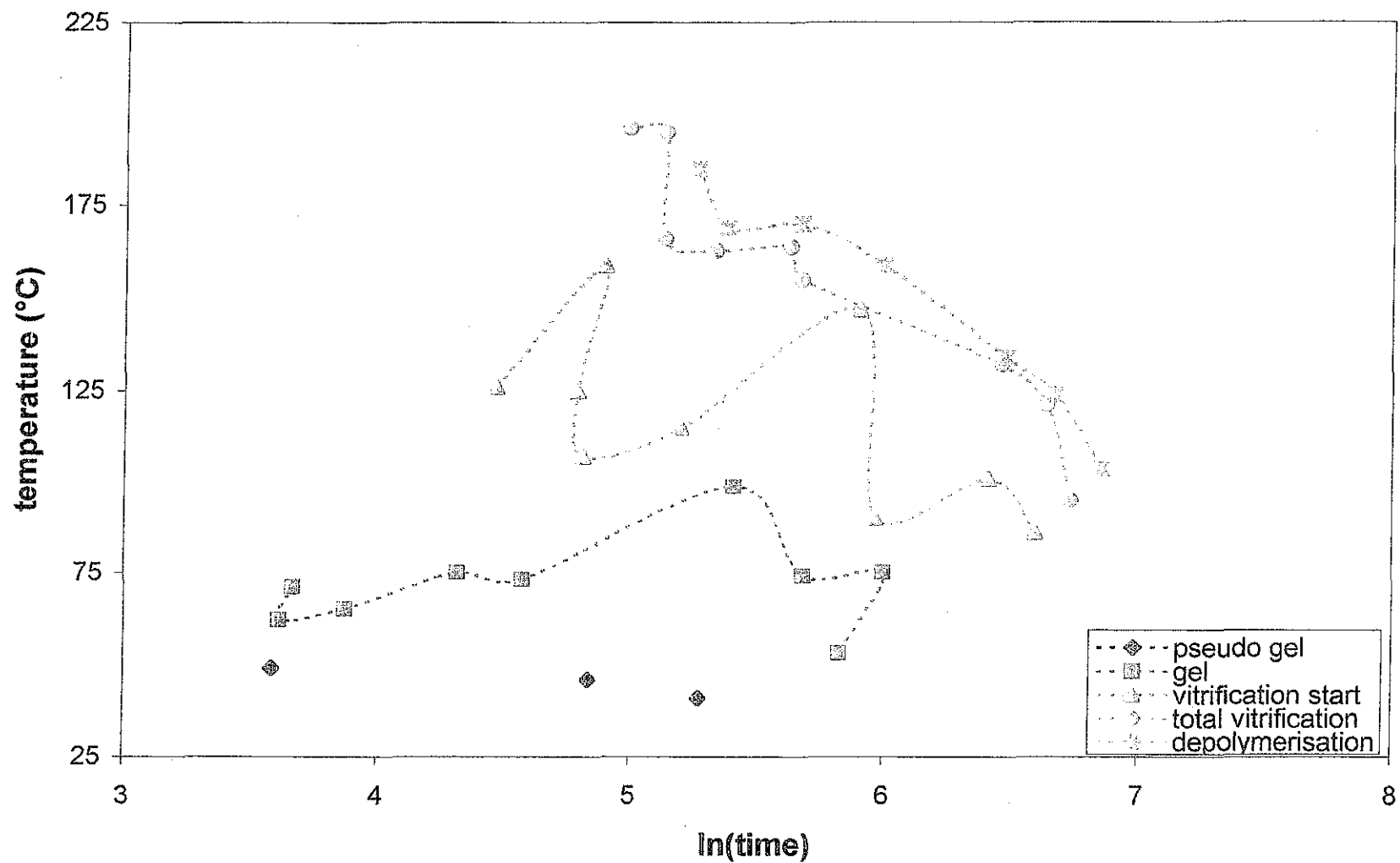
pine tannin (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



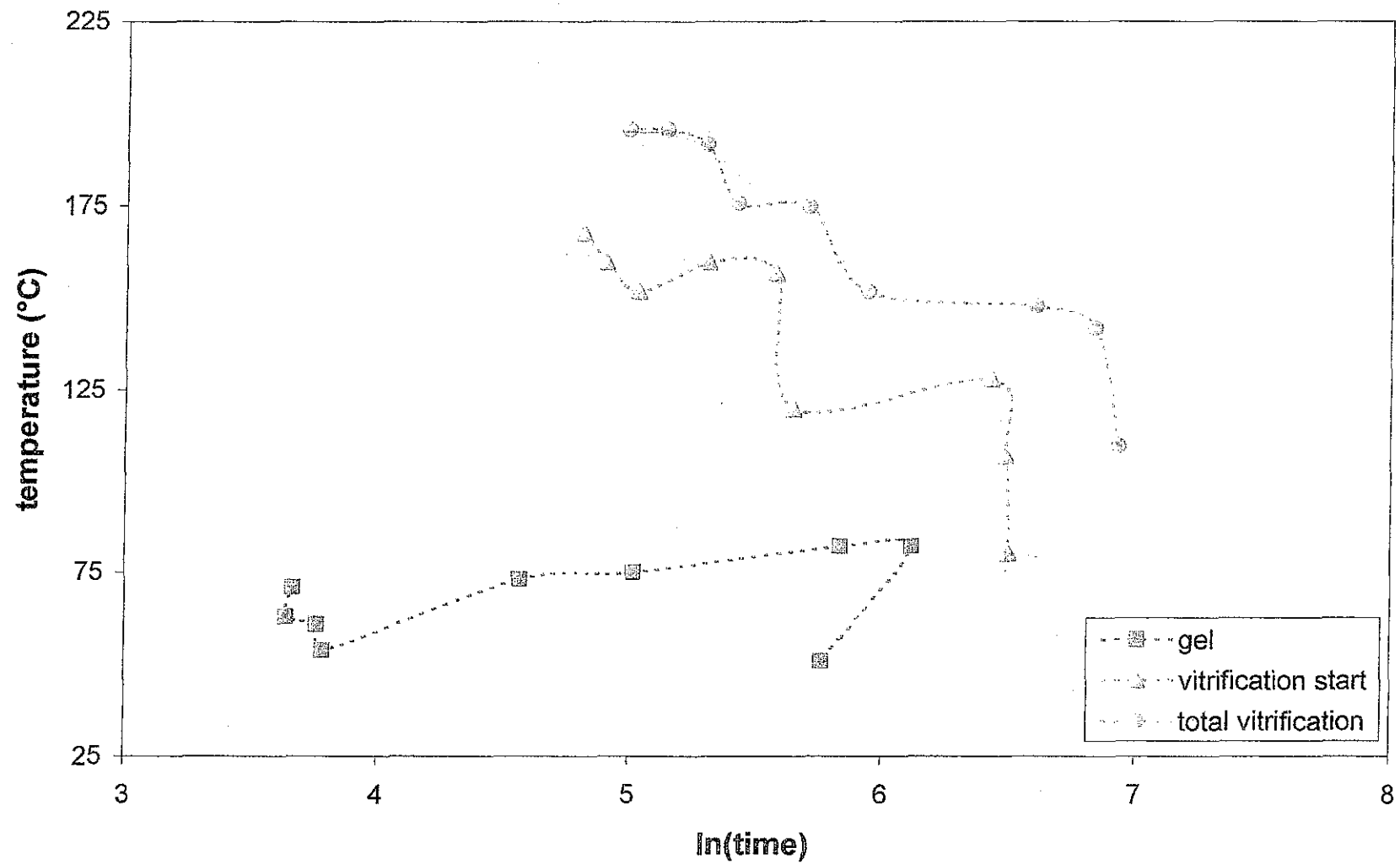
CHT pine tannin (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



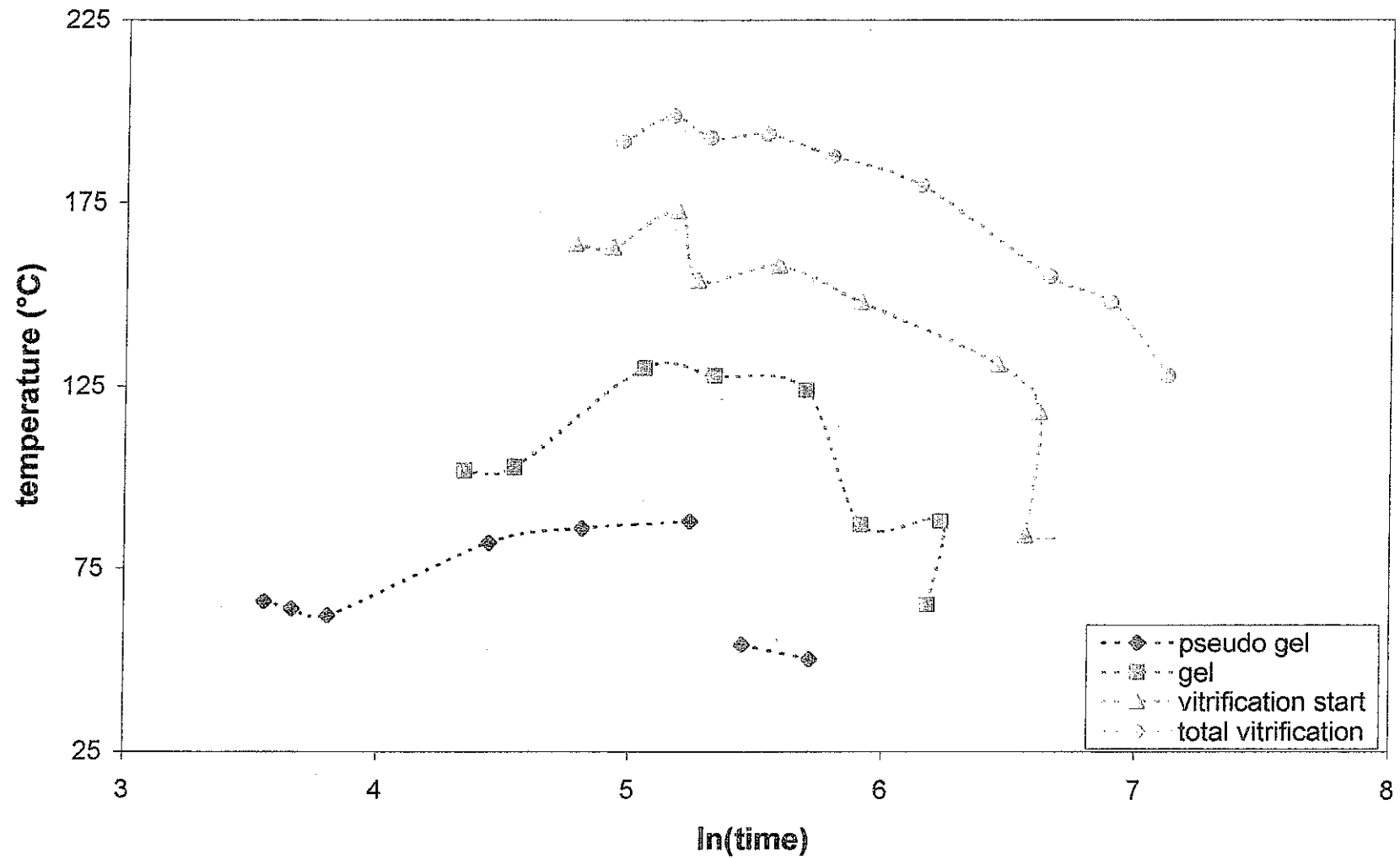
CHT fintan tannin (sol 45%) + 2% paraformaldehyde



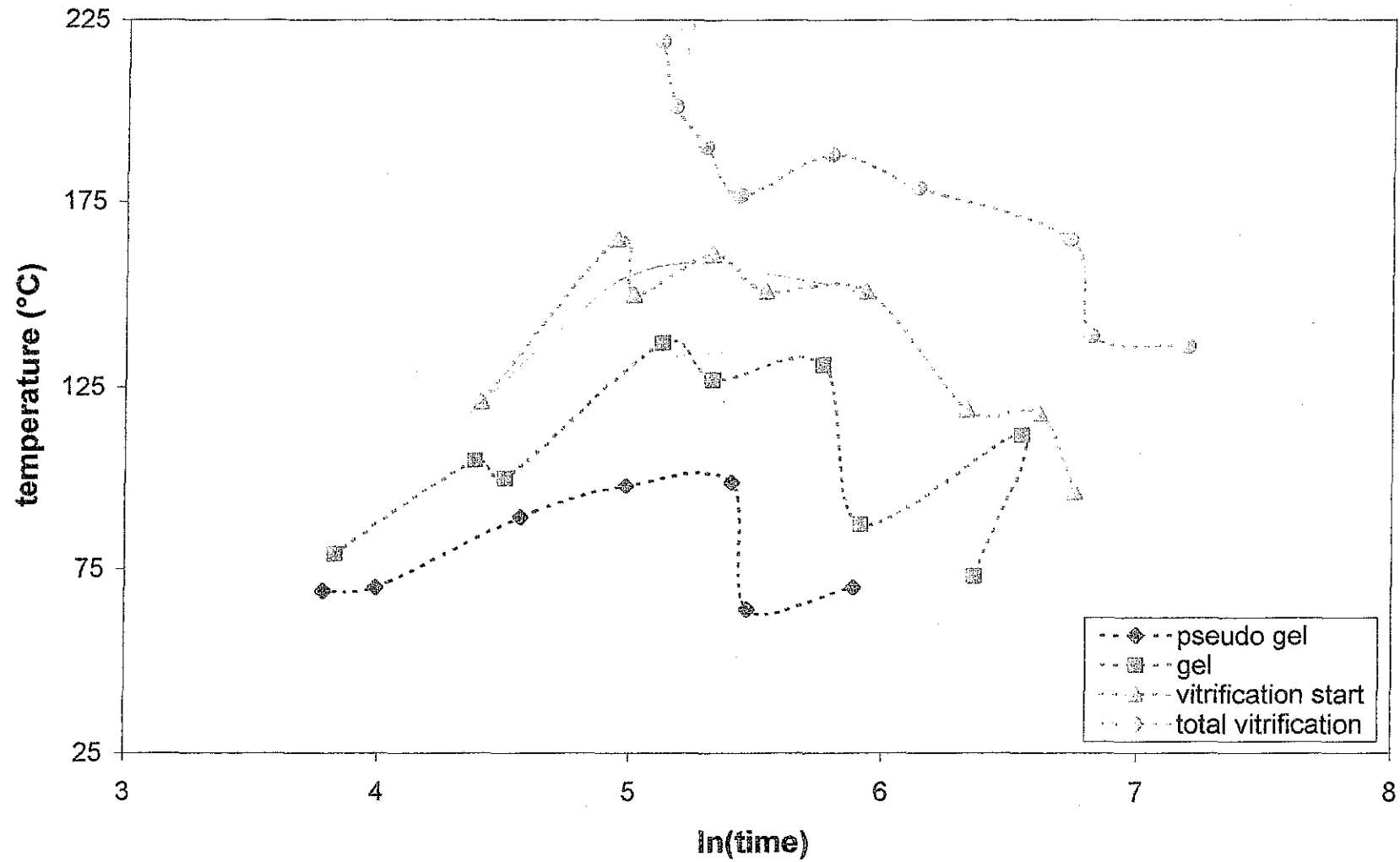
CHT fintan tannin (sol 45%) + 4% paraformaldehyde



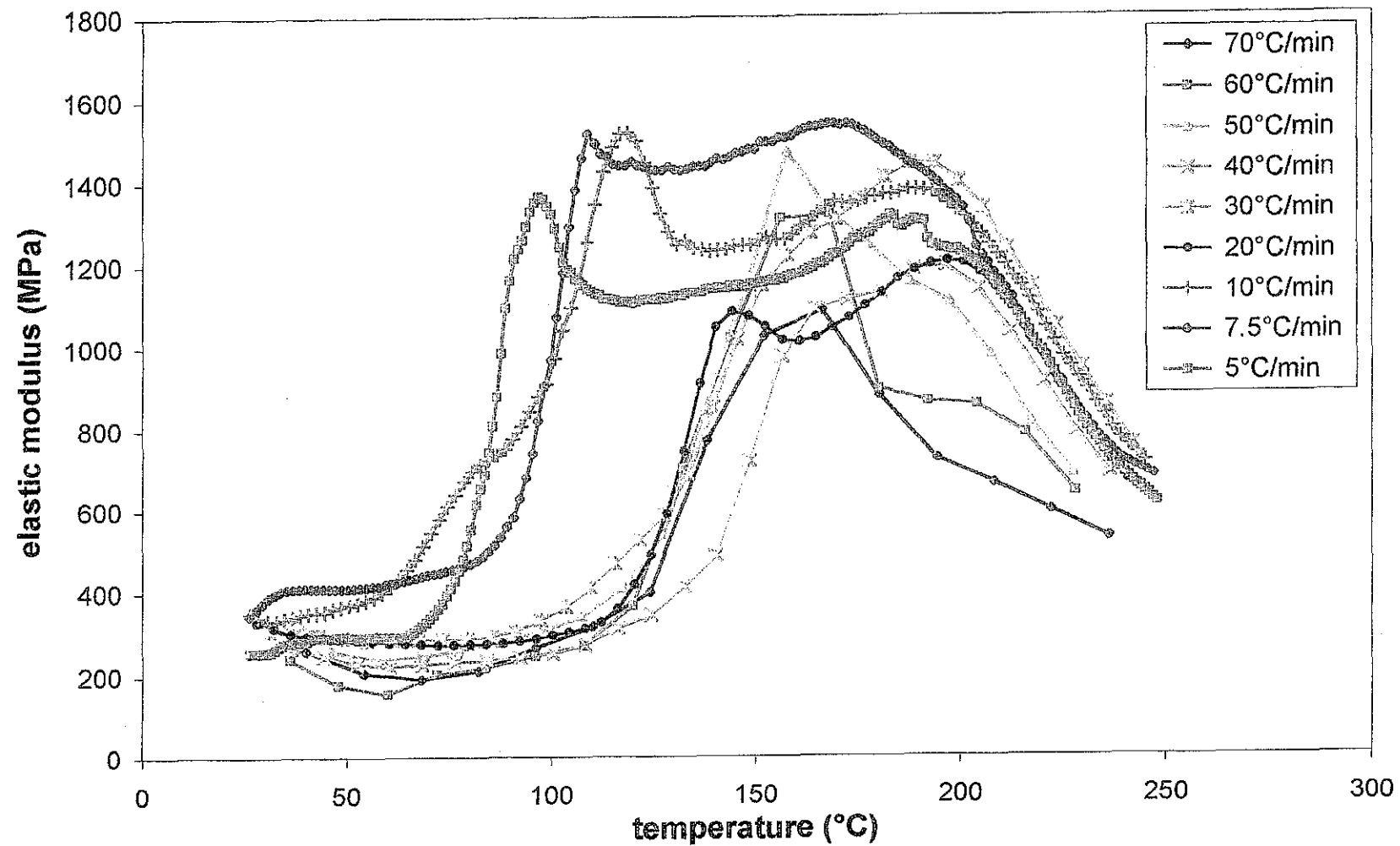
CHT fintan tannin (sol 45%) + 8% paraformaldehyde



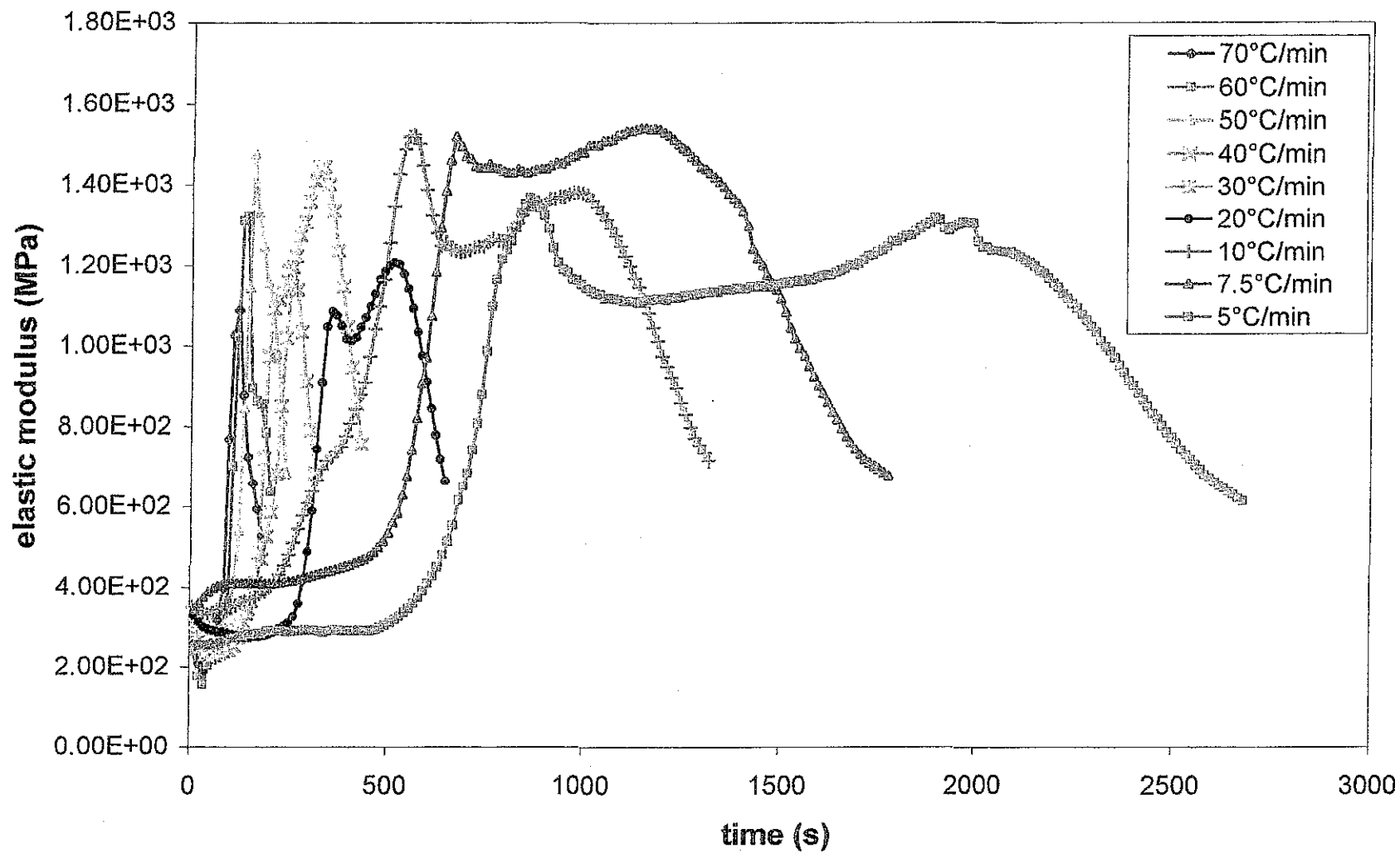
CHT mimosa tannin (sol 50%) + 10% paraformaldehyde



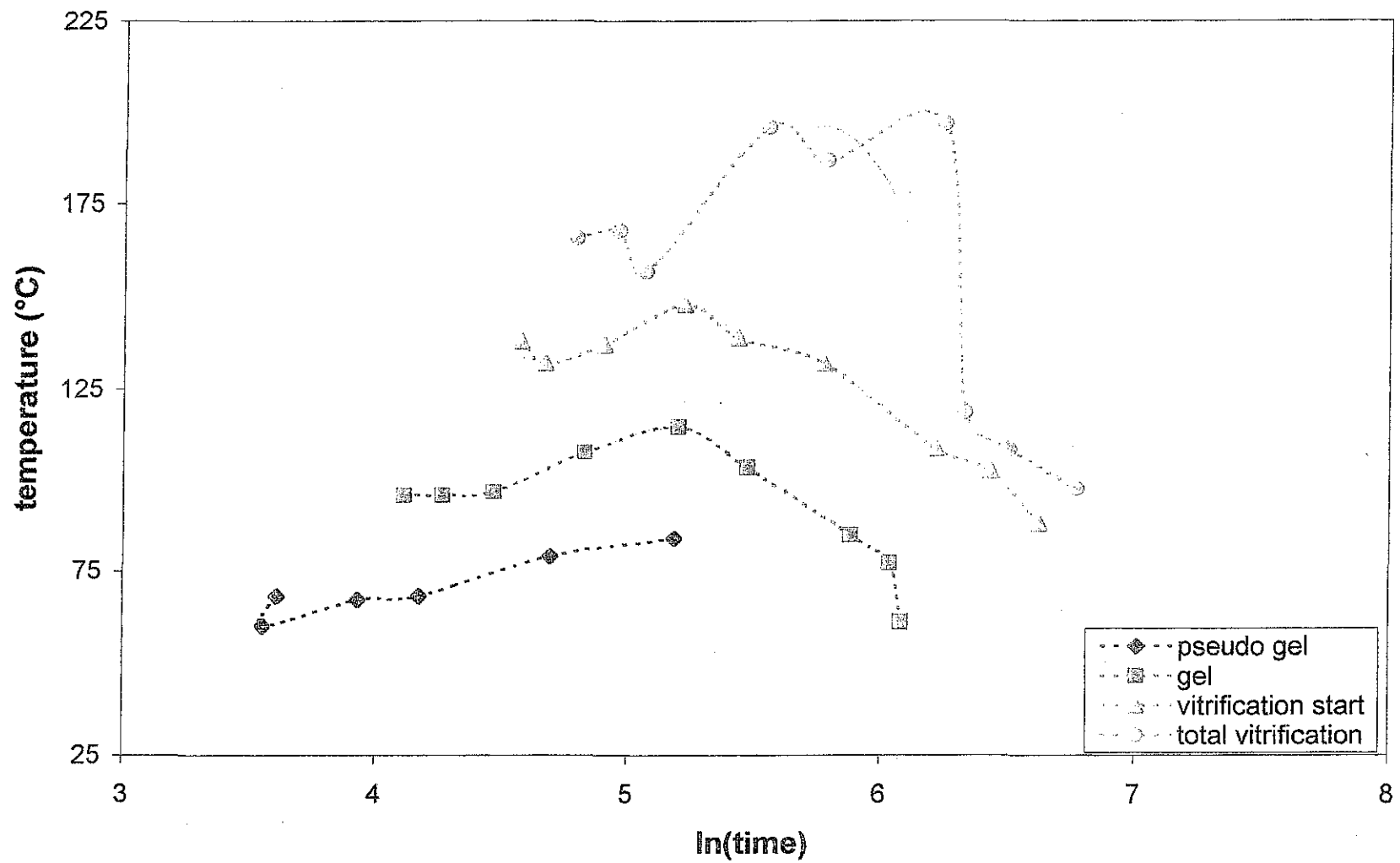
mimosa tannin pH 7 (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



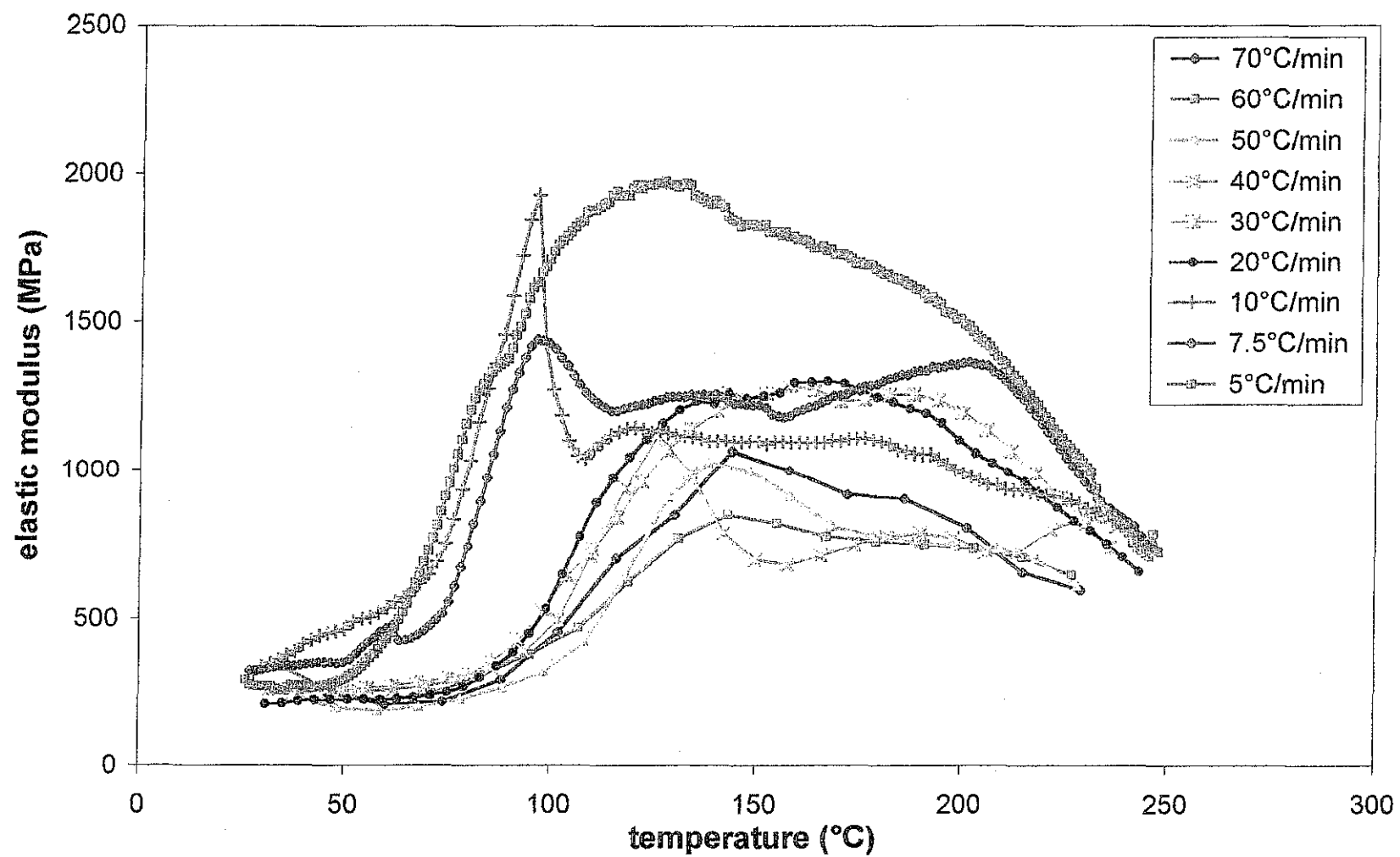
mimosa tannin pH 7 (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



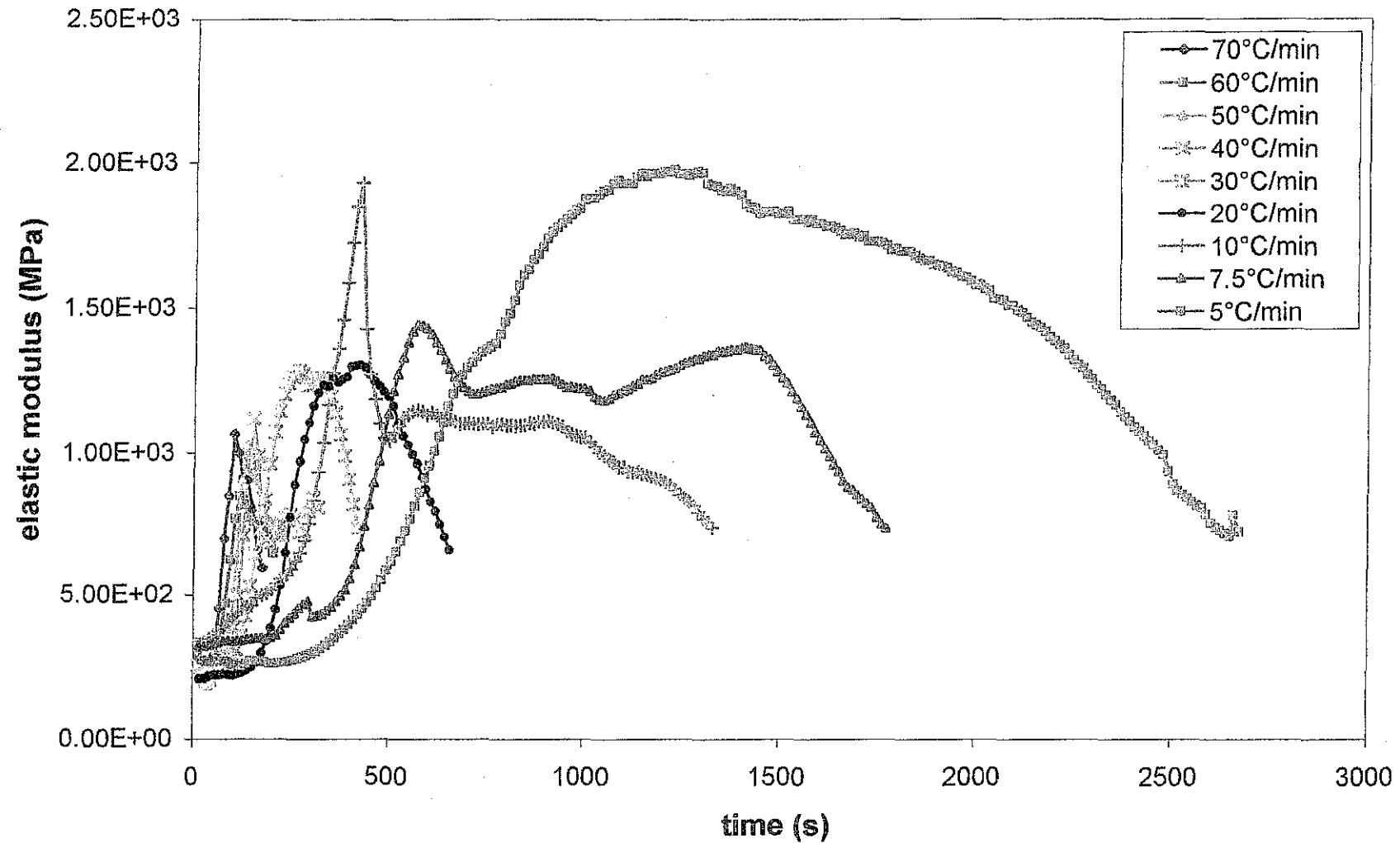
CHT mimosa tannin pH 7 (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



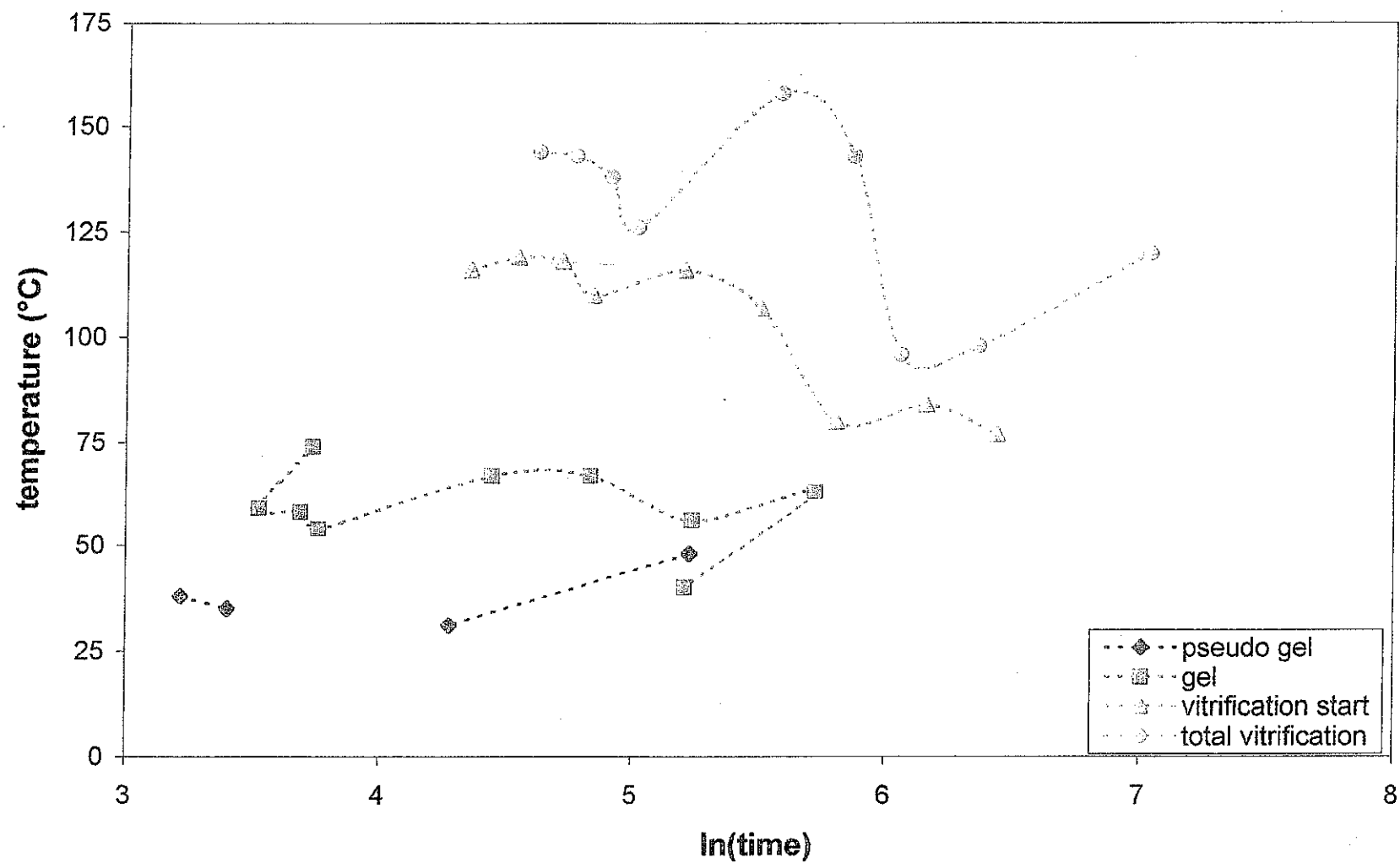
mimosa tannin pH 9 (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



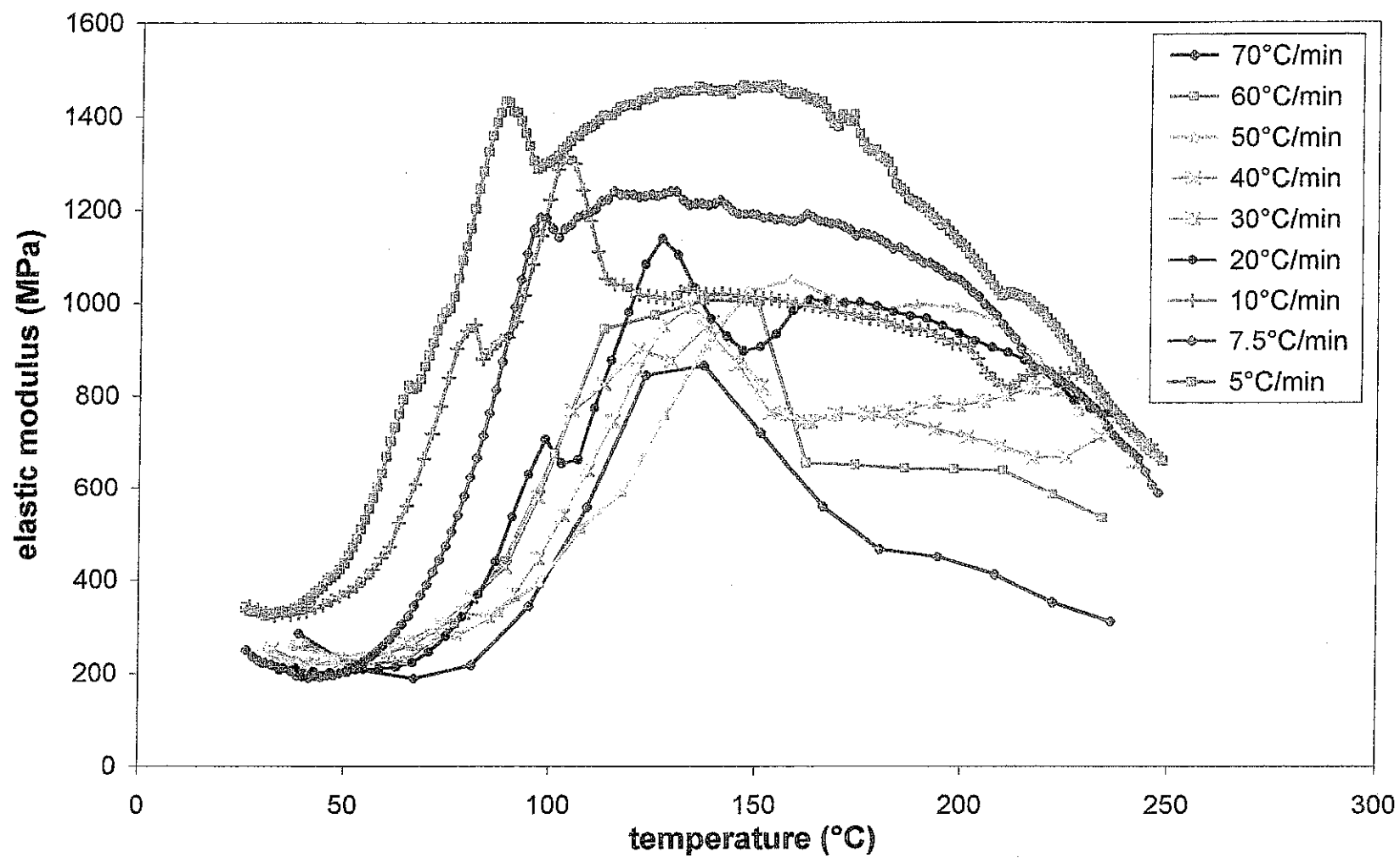
mimosa tannin pH 9 (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



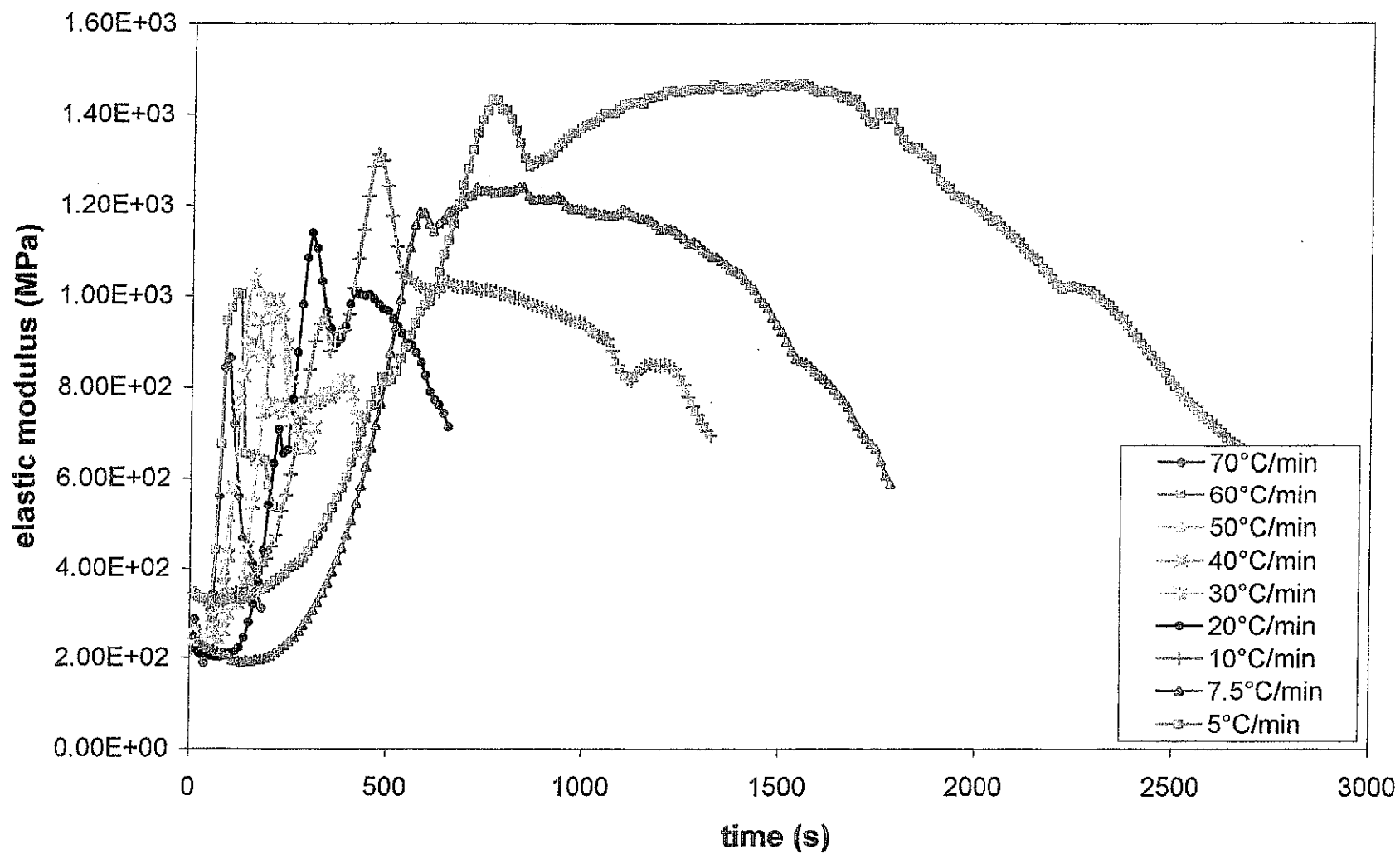
CHT mimosa tannin pH 9 (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



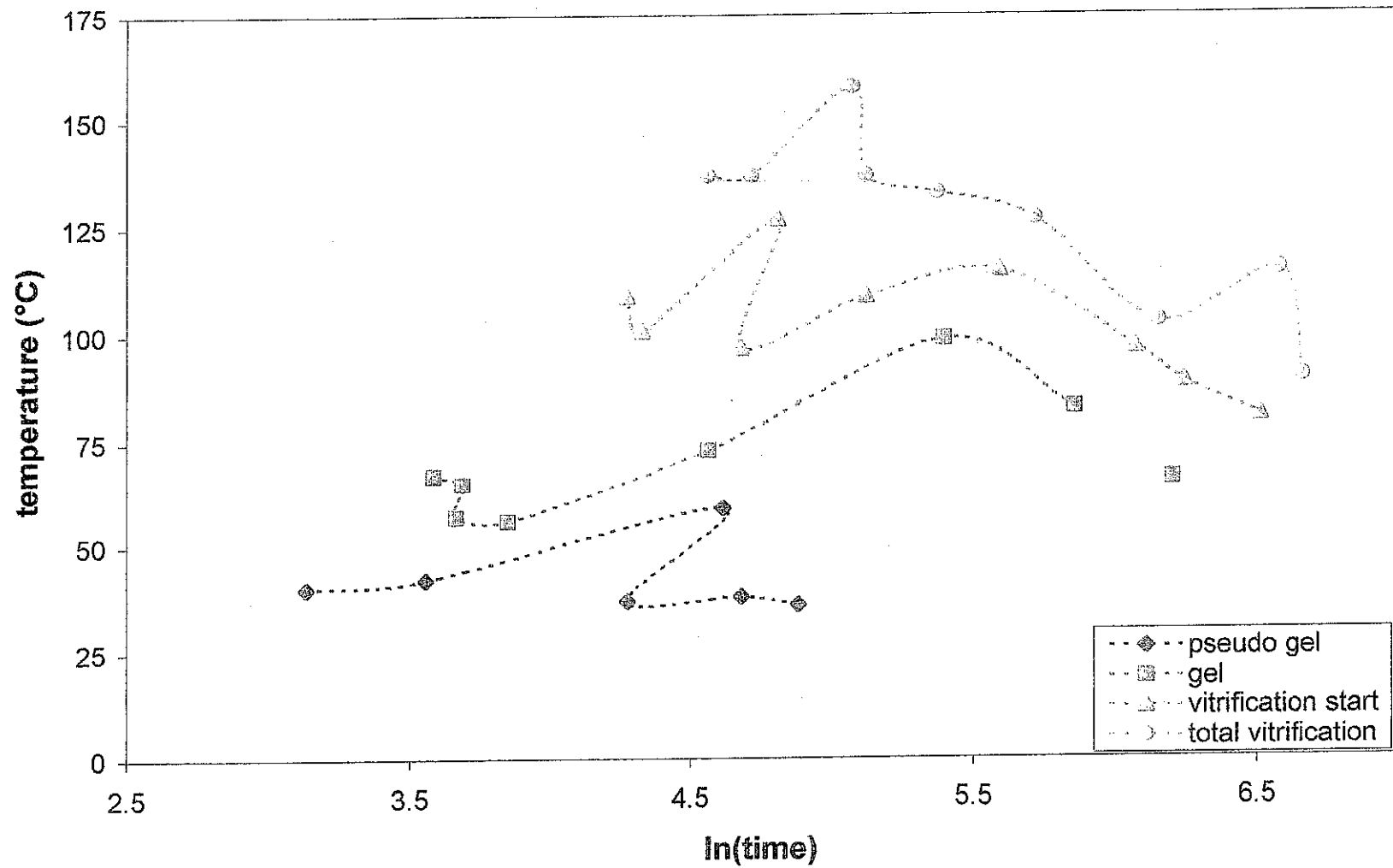
pine tannin pH 7 (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



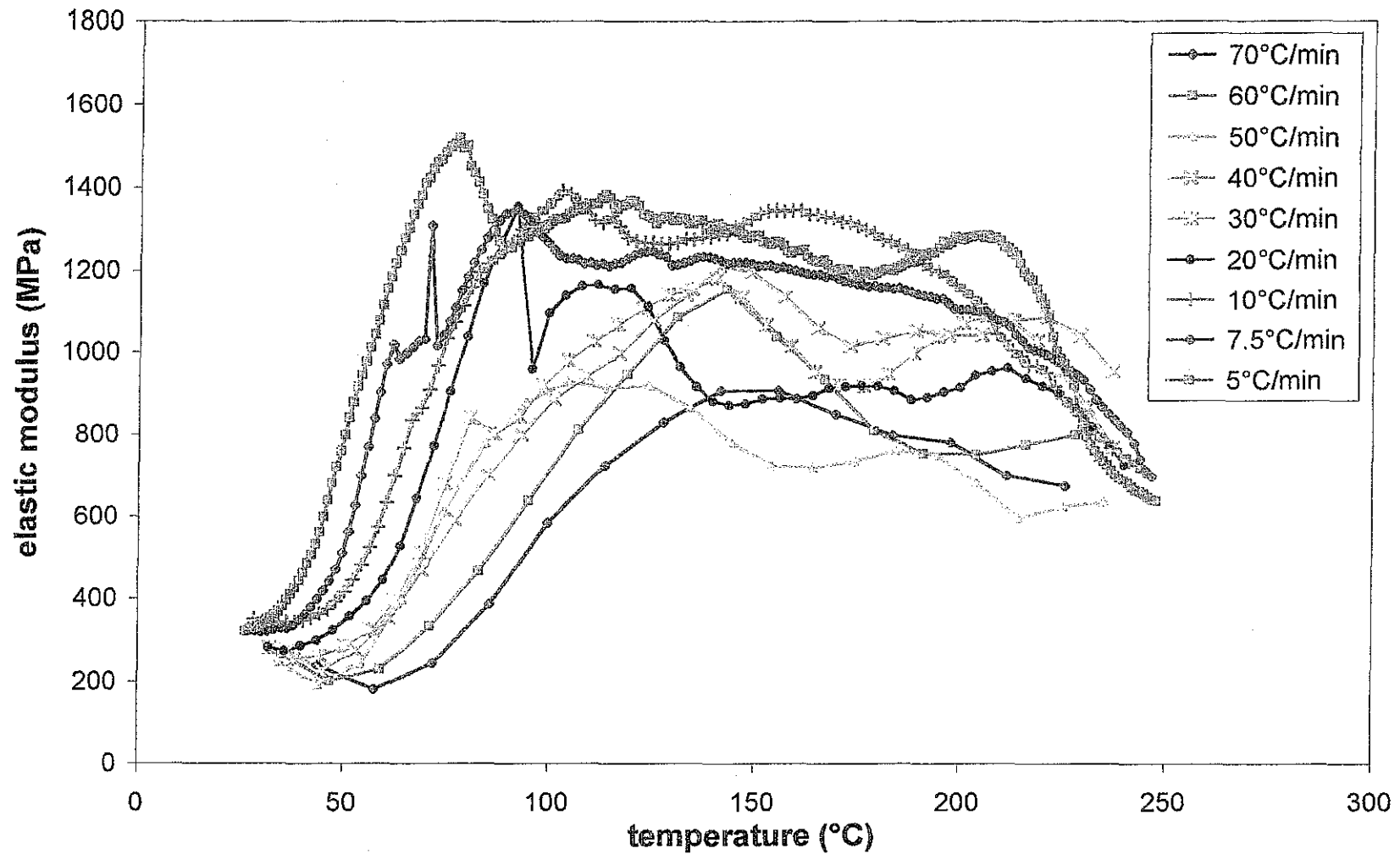
pine tannin pH7 (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



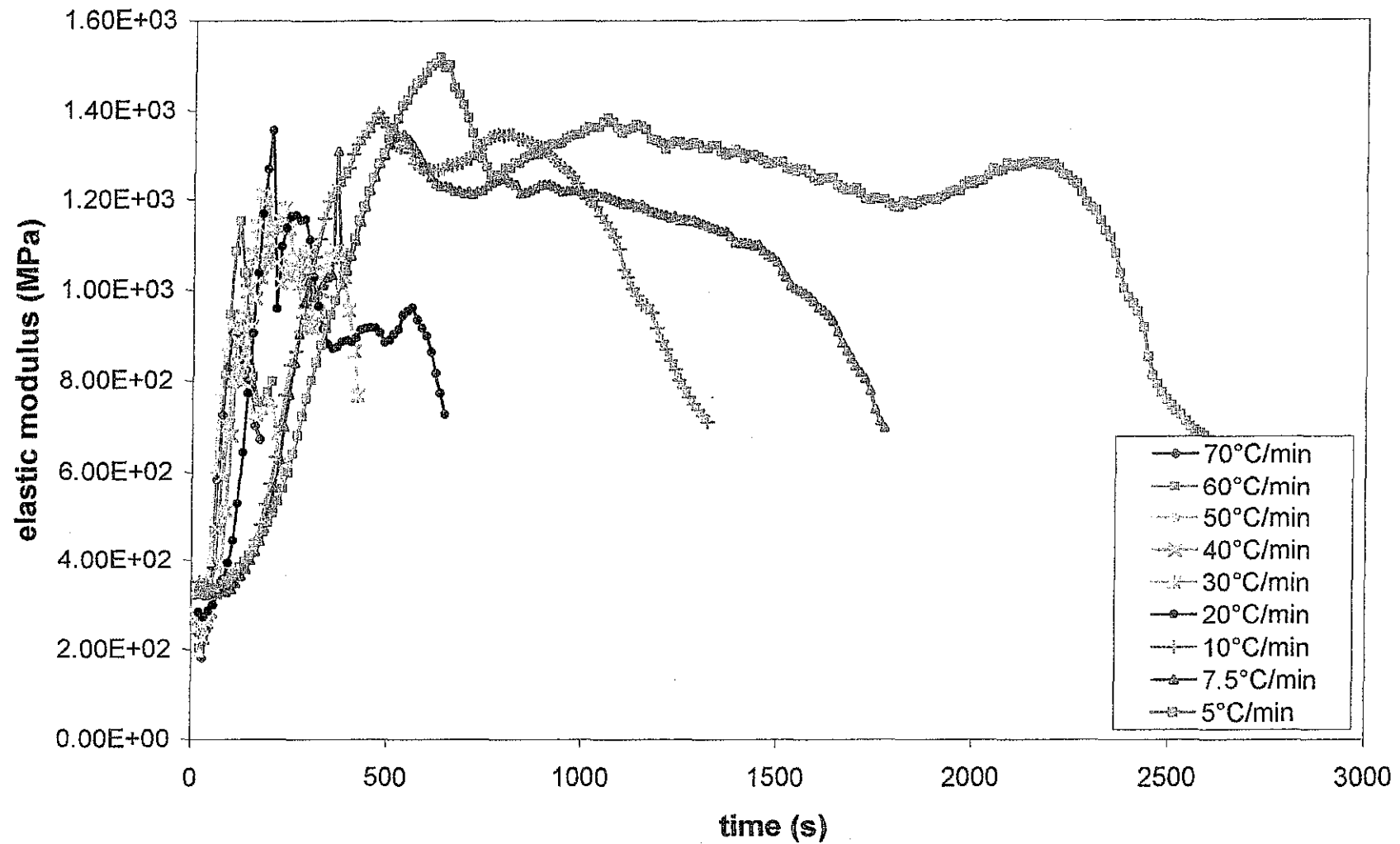
CHT pine tannin pH 7 (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



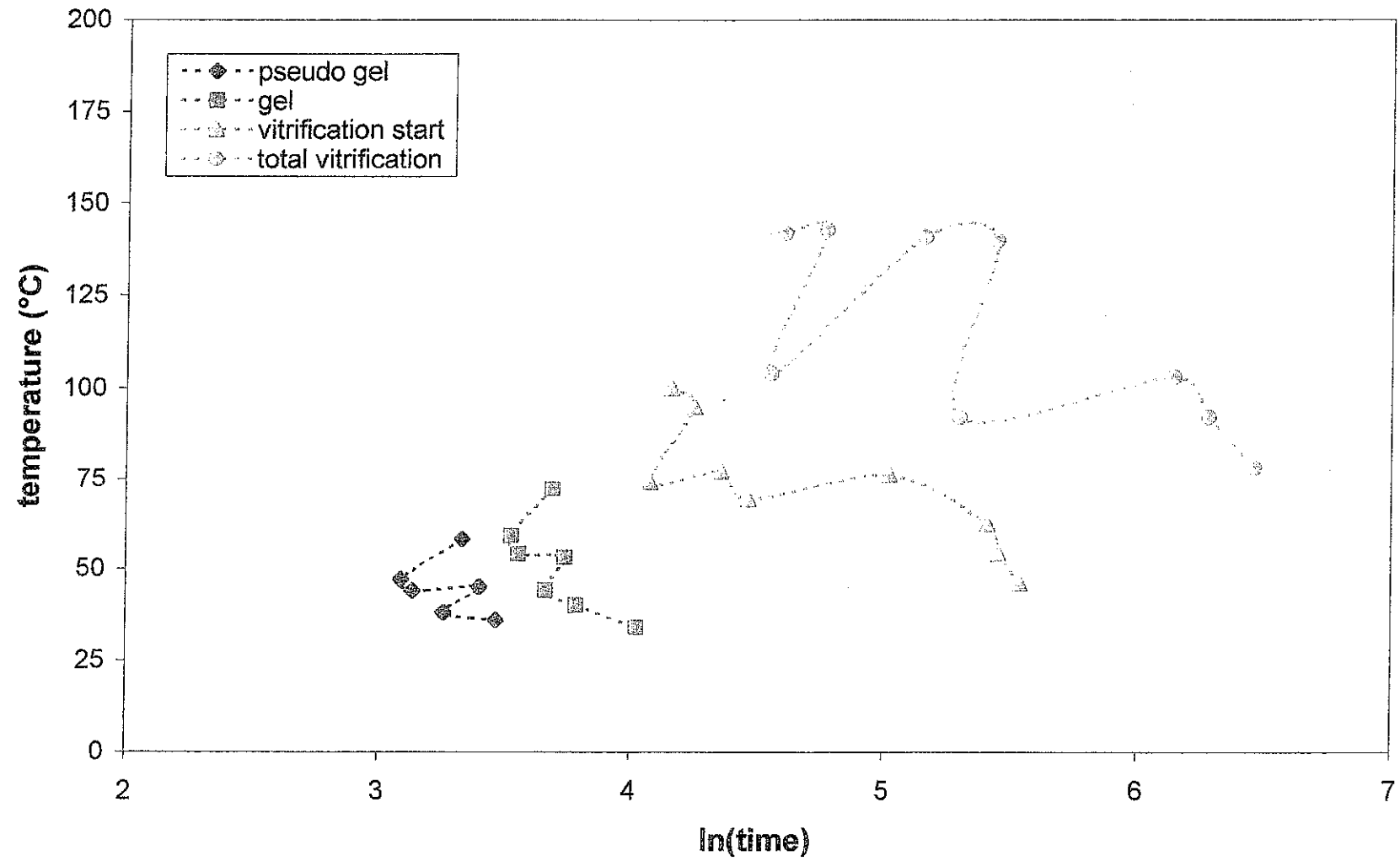
pine tannin pH 9 (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



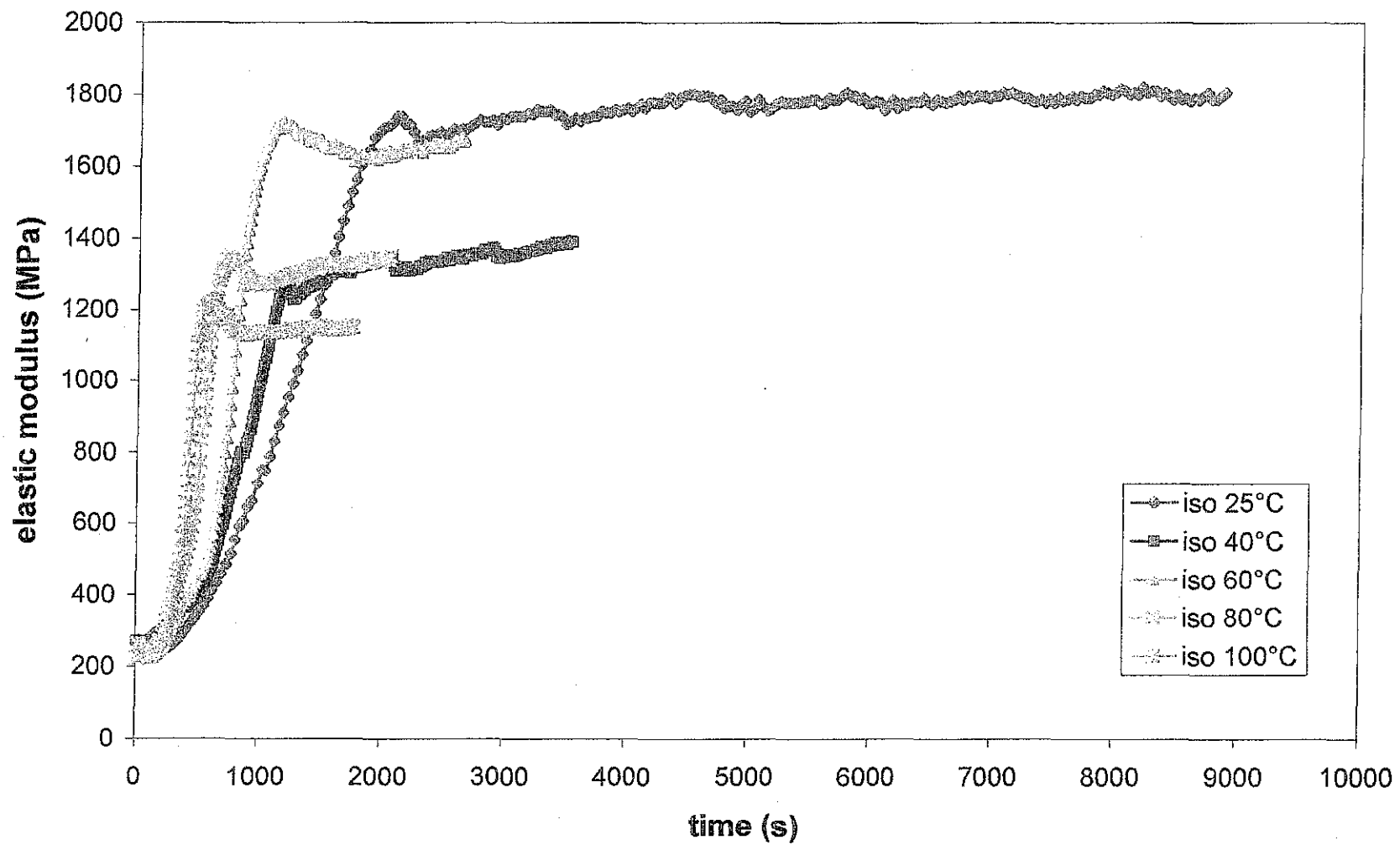
pine tannin pH 9 (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



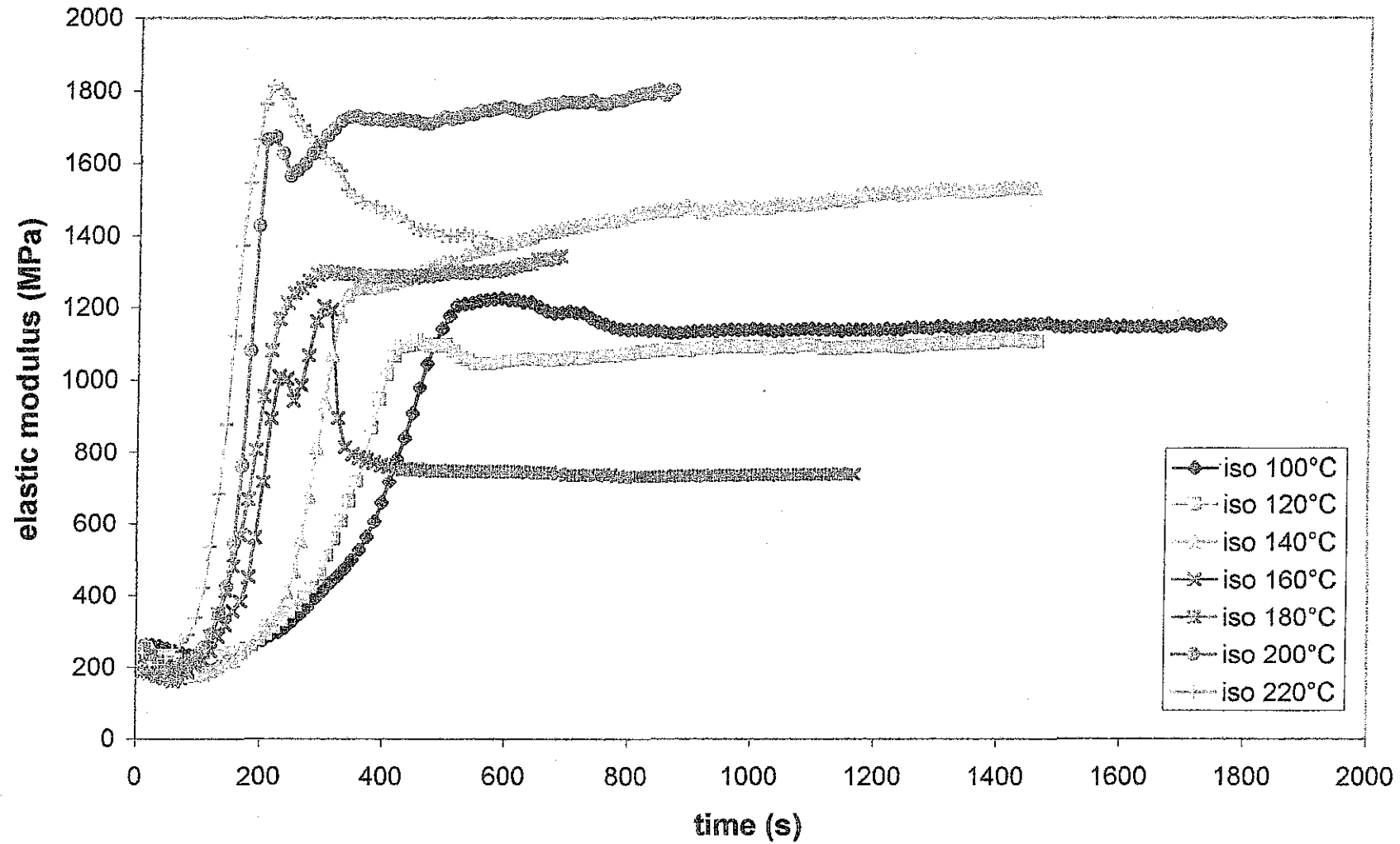
CHT pine tannin pH 9 (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



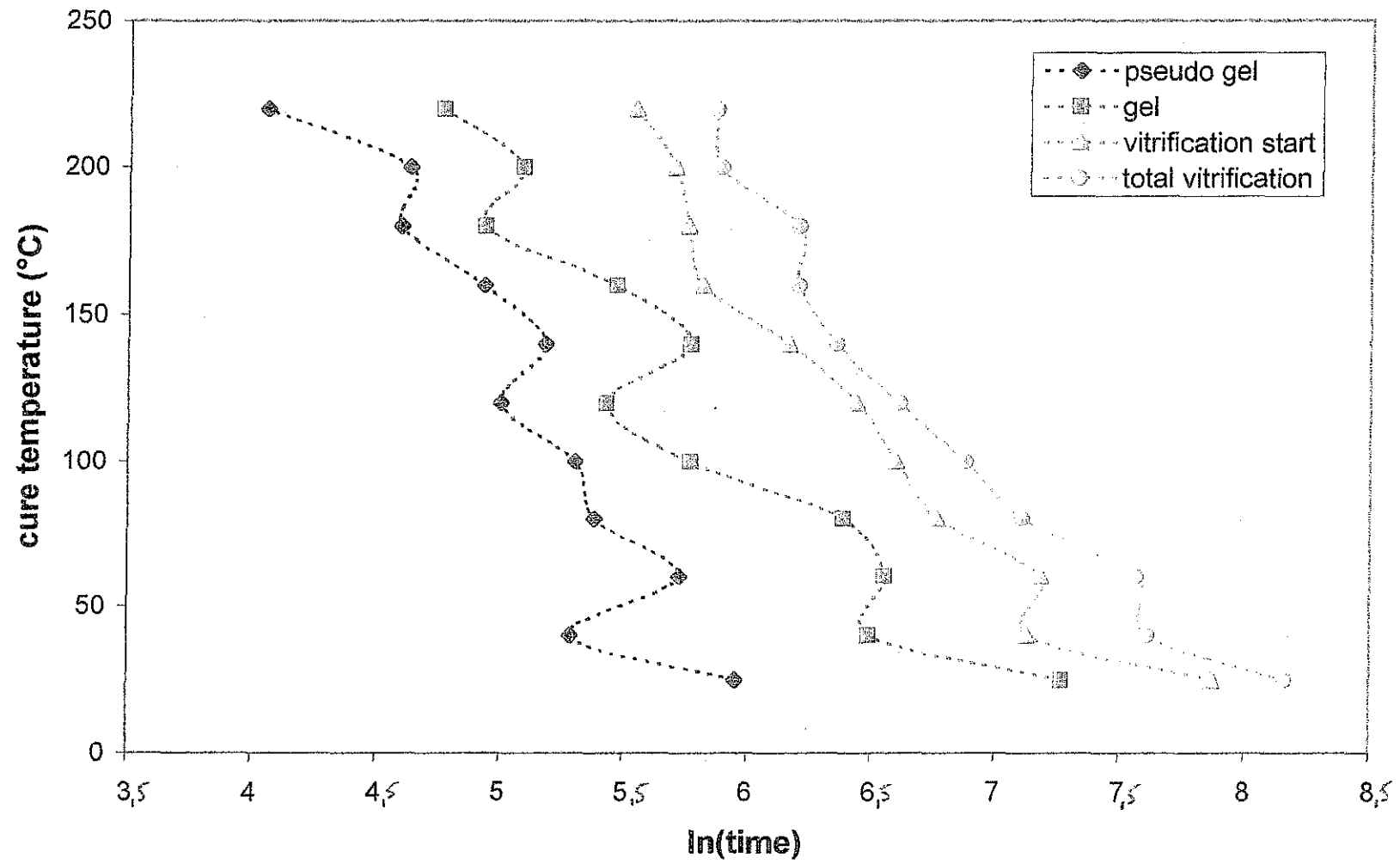
MIMOSA + 2% PARAFORMALDEHYDE



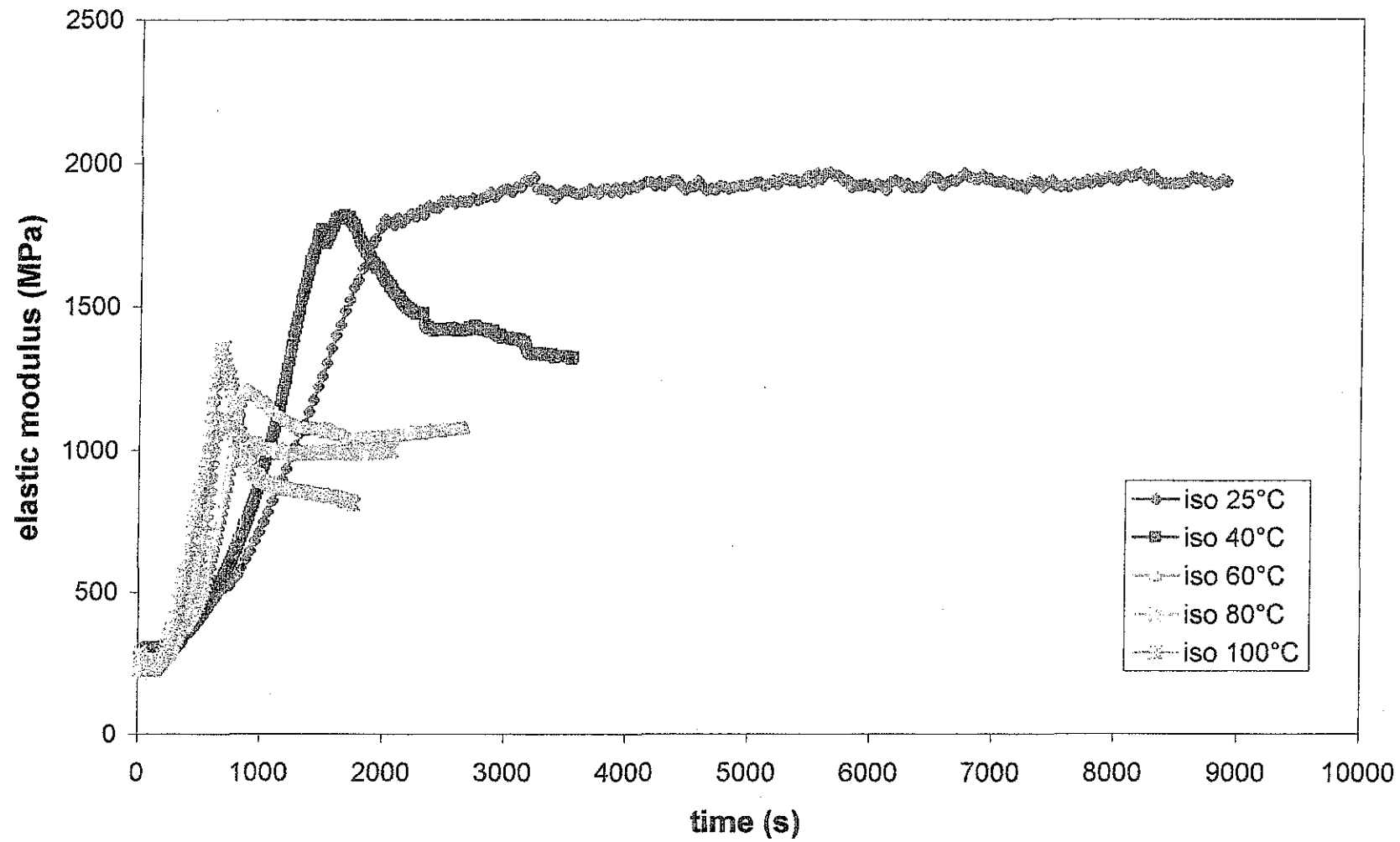
MIMOSA + 2% PARAFORMALDEHYDE



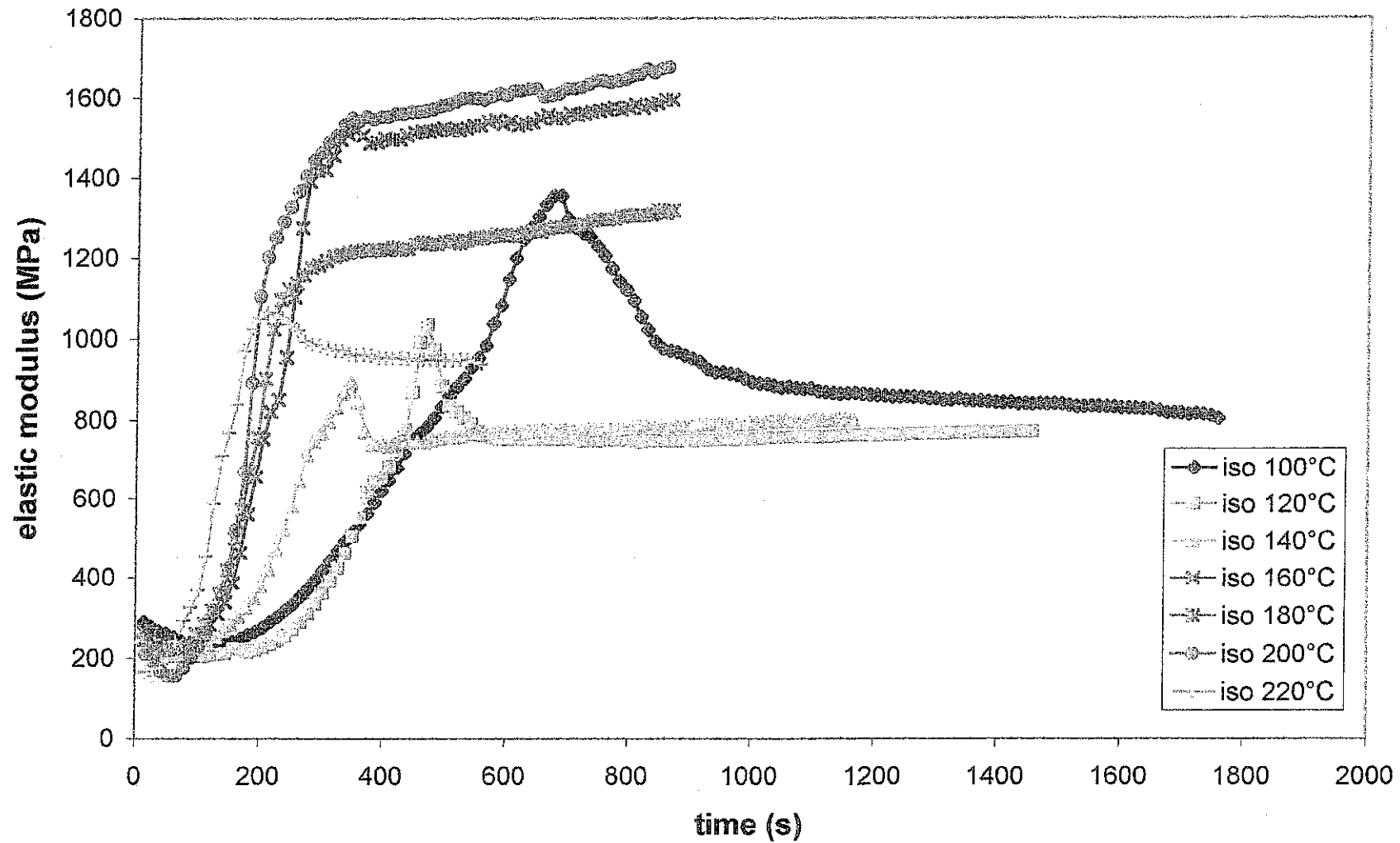
TTT diagram - mimosa tannin (sol 50%) + 2% paraformaldehyde



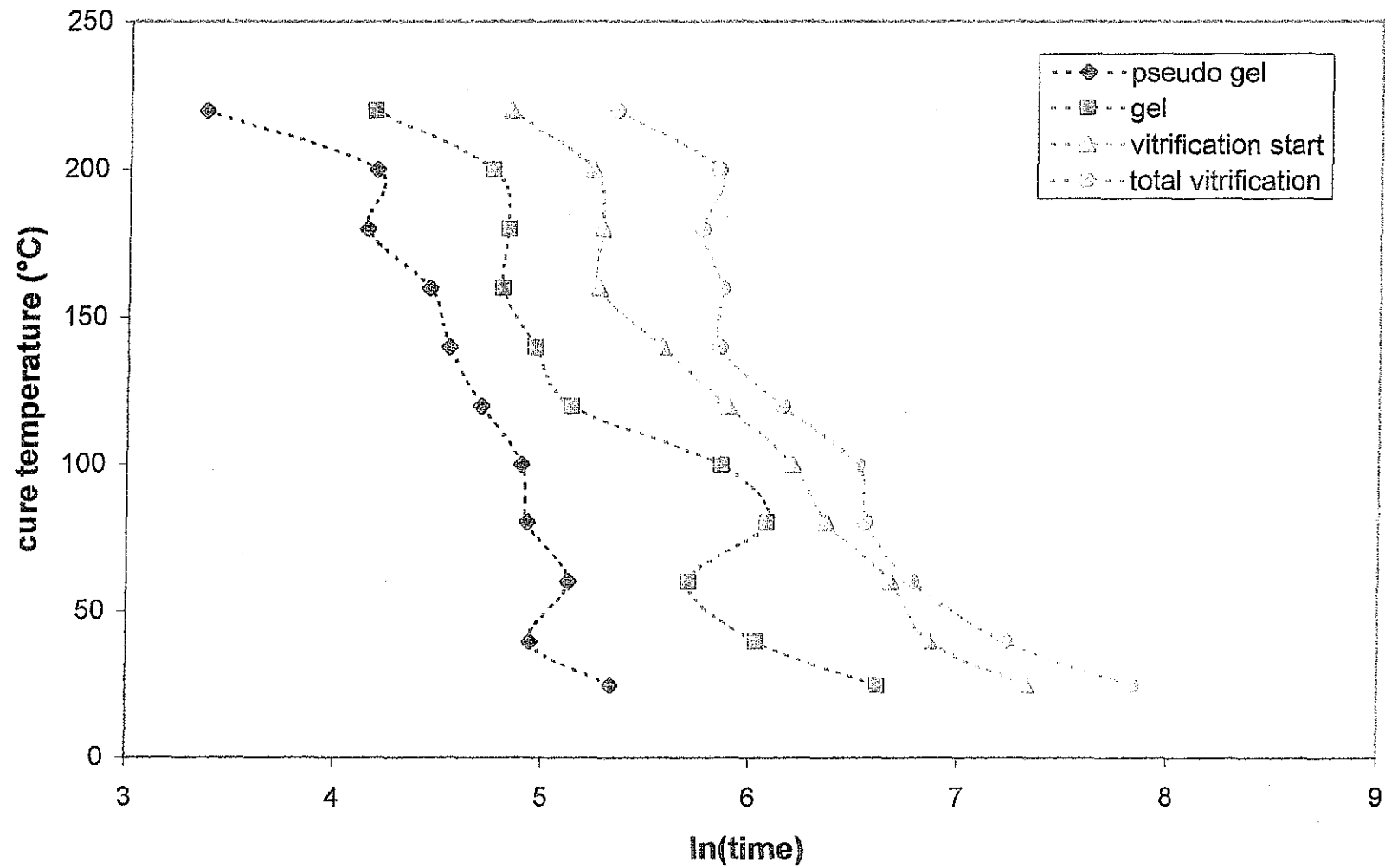
MIMOSA + 4% PARAFORMALDEHYDE



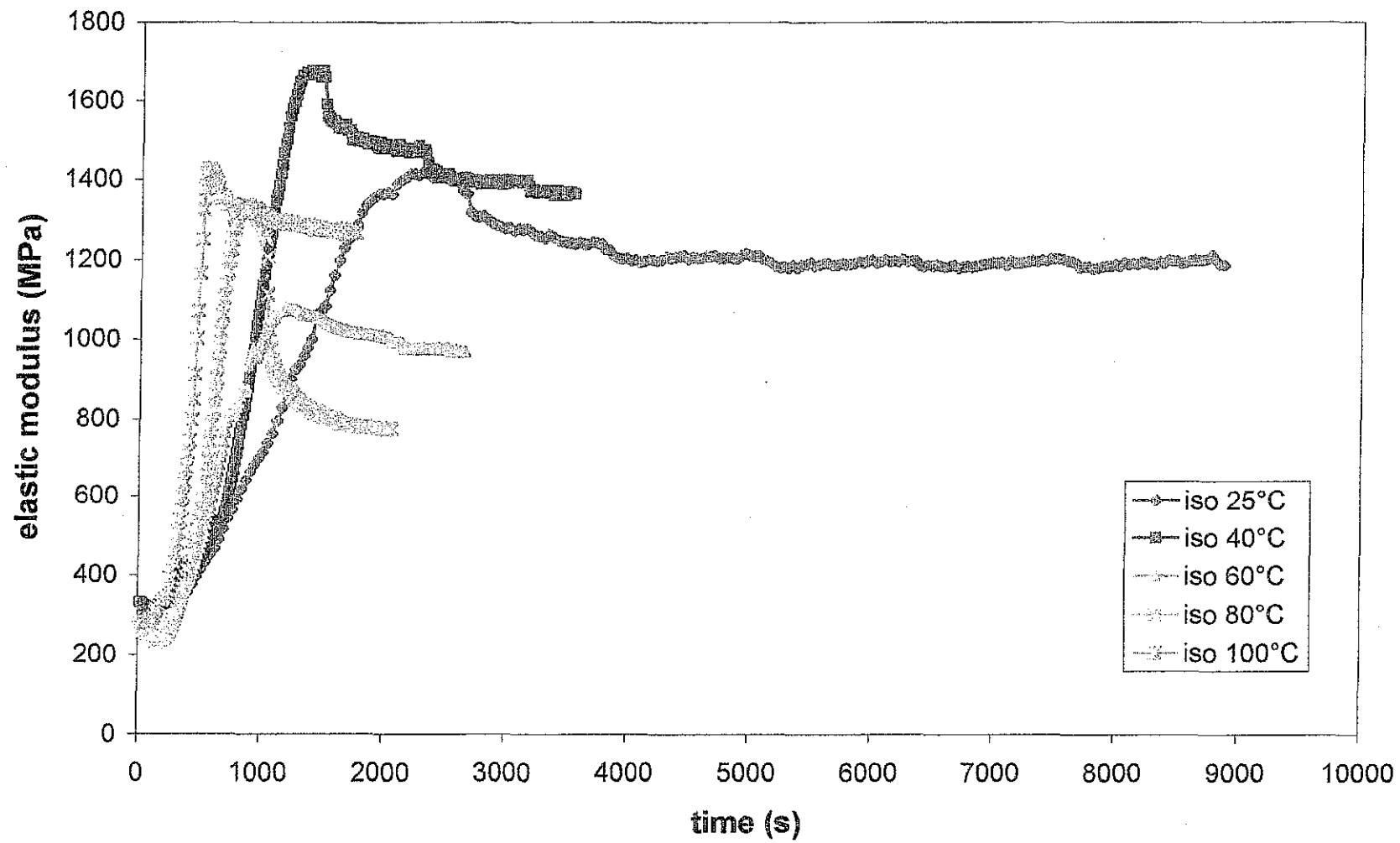
MIMOSA + 4% PARAFORMALDEHYDE



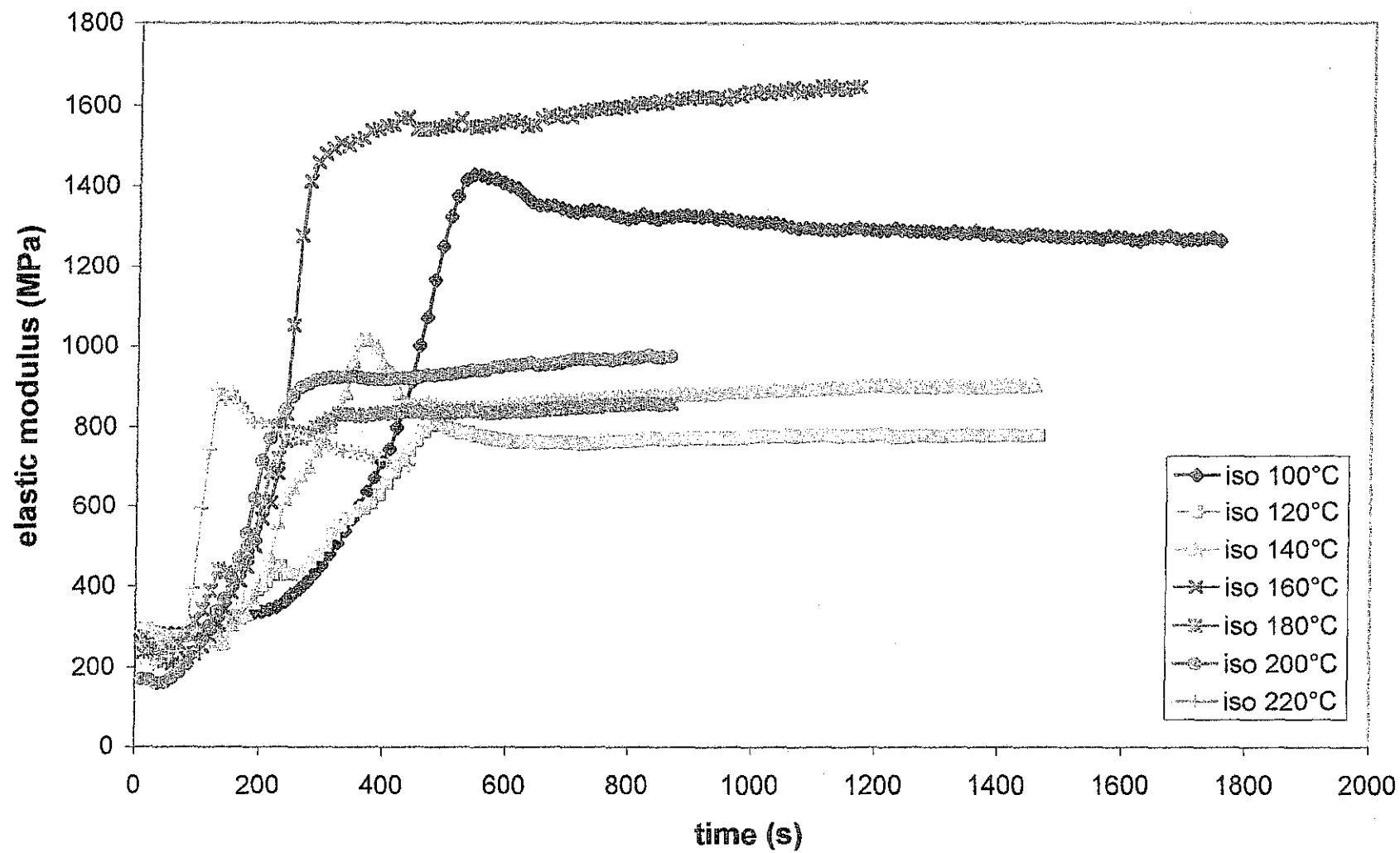
TTT diagram - mimosa tannin (sol 50%) + 4% paraformaldehyde



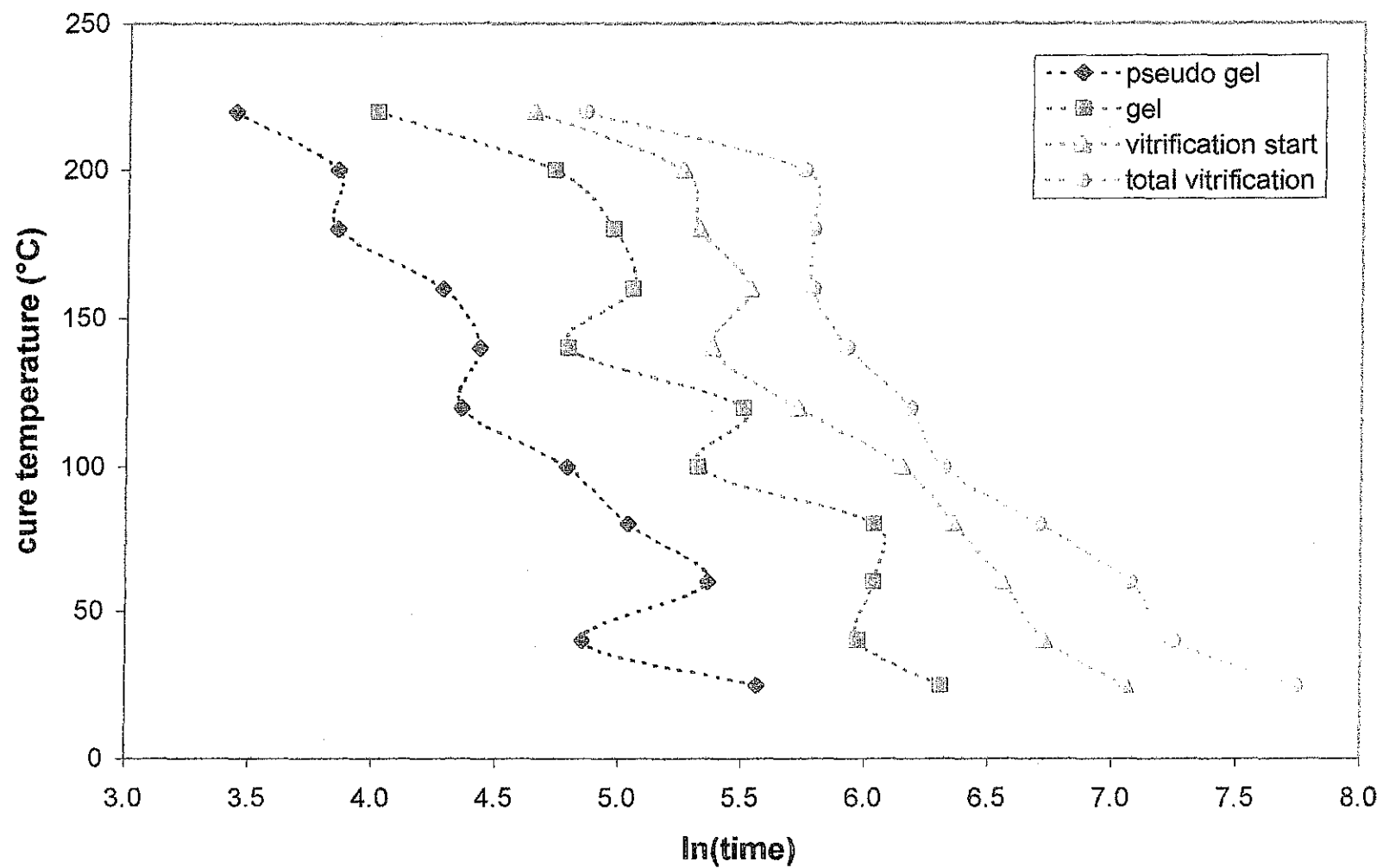
MIMOSA + 8% PARAFORMALDEHYDE



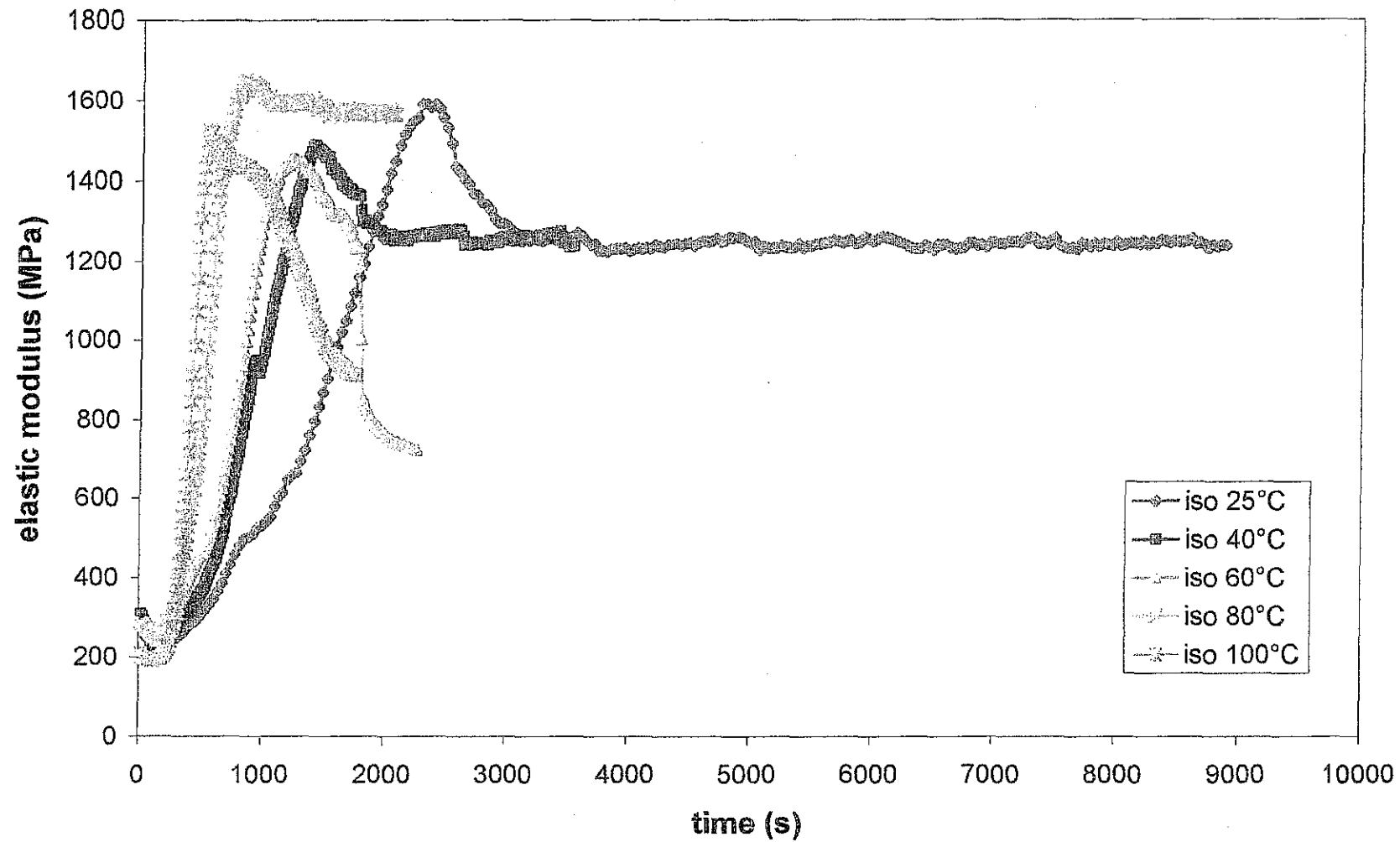
MIMOSA + 8% PARAFORMALDEHYDE



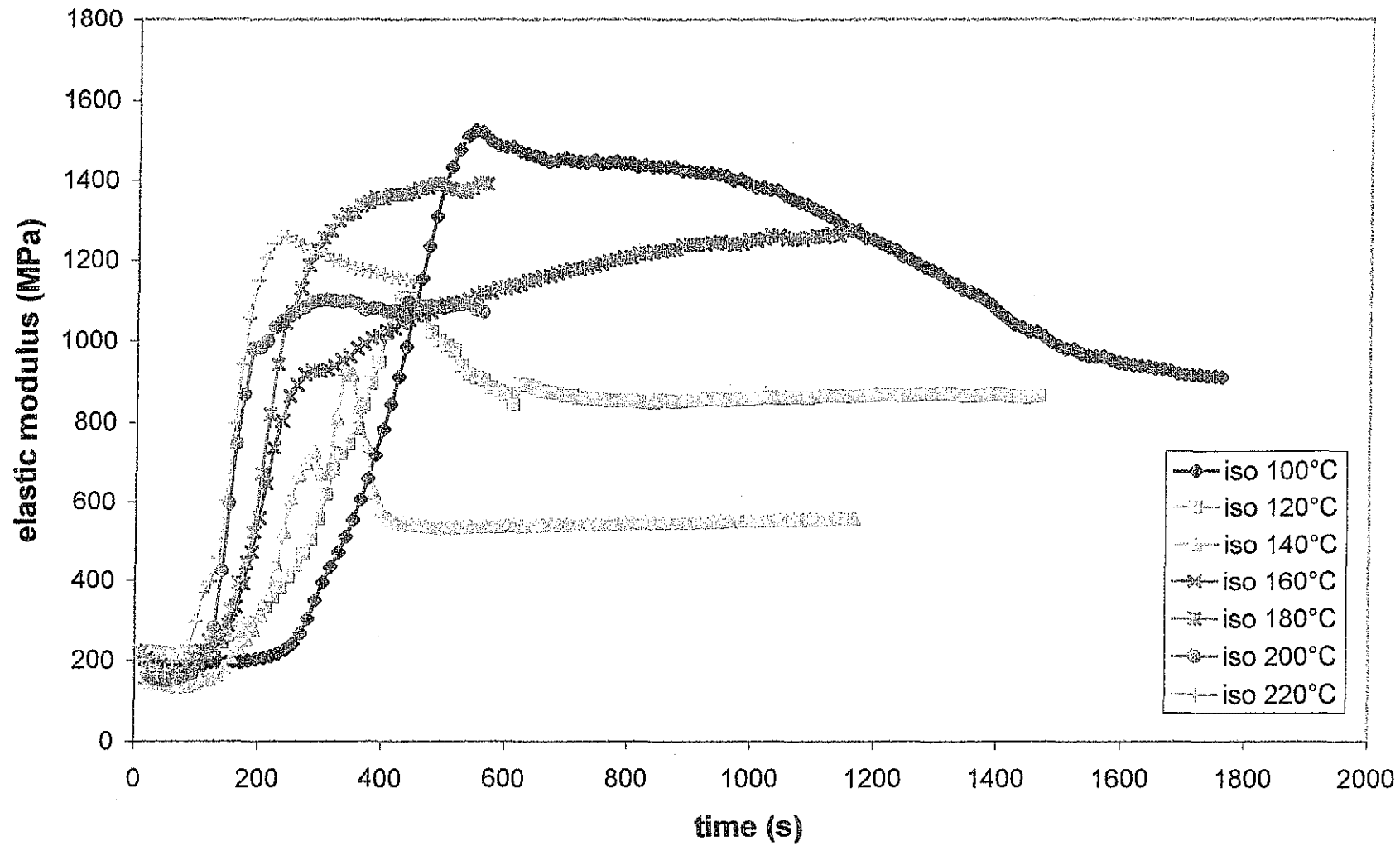
TTT diagram - mimosa tannin (sol 50%) + 8% paraformaldehyde



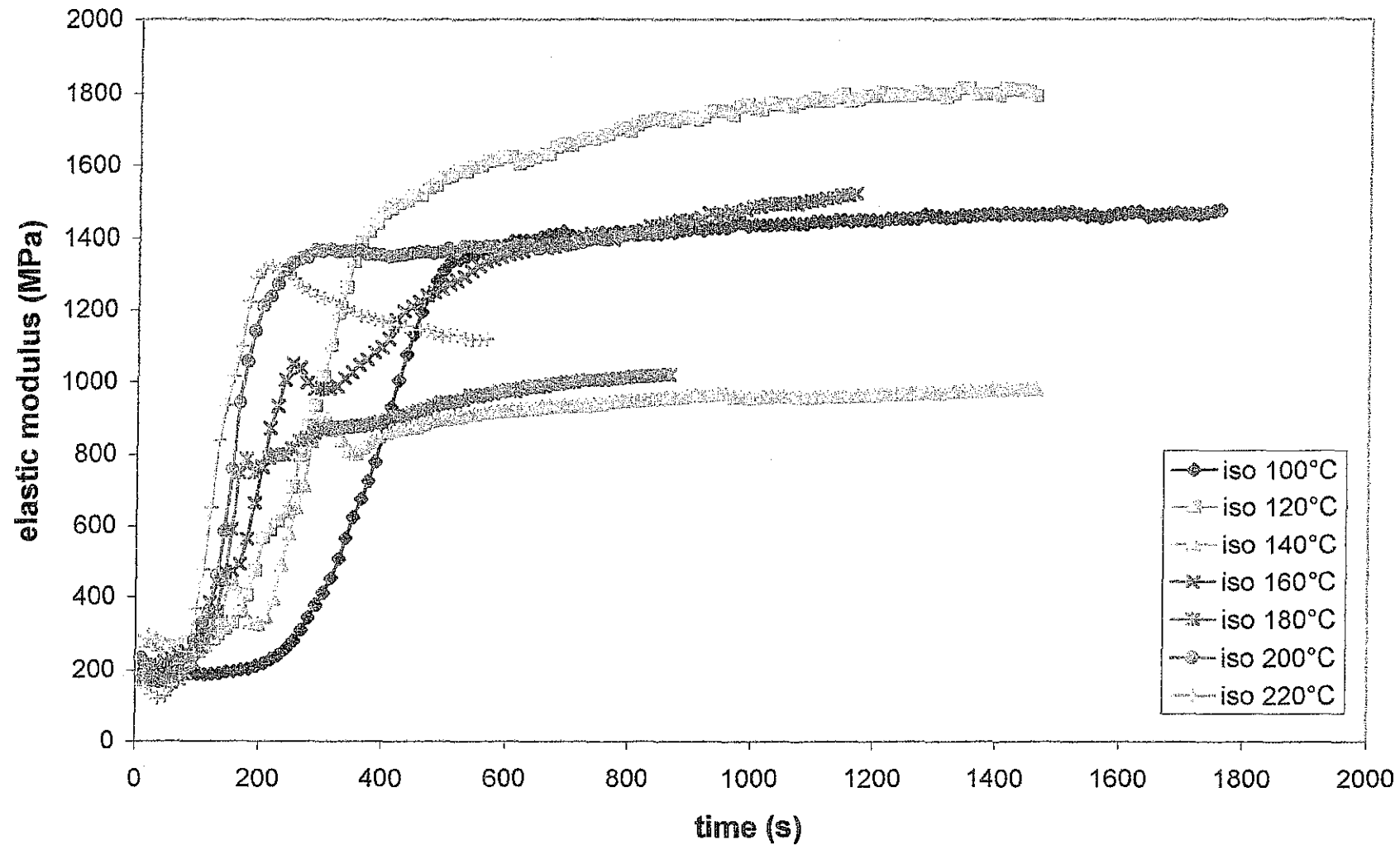
MIMOSA + 10% PARAFORMALDEHYDE



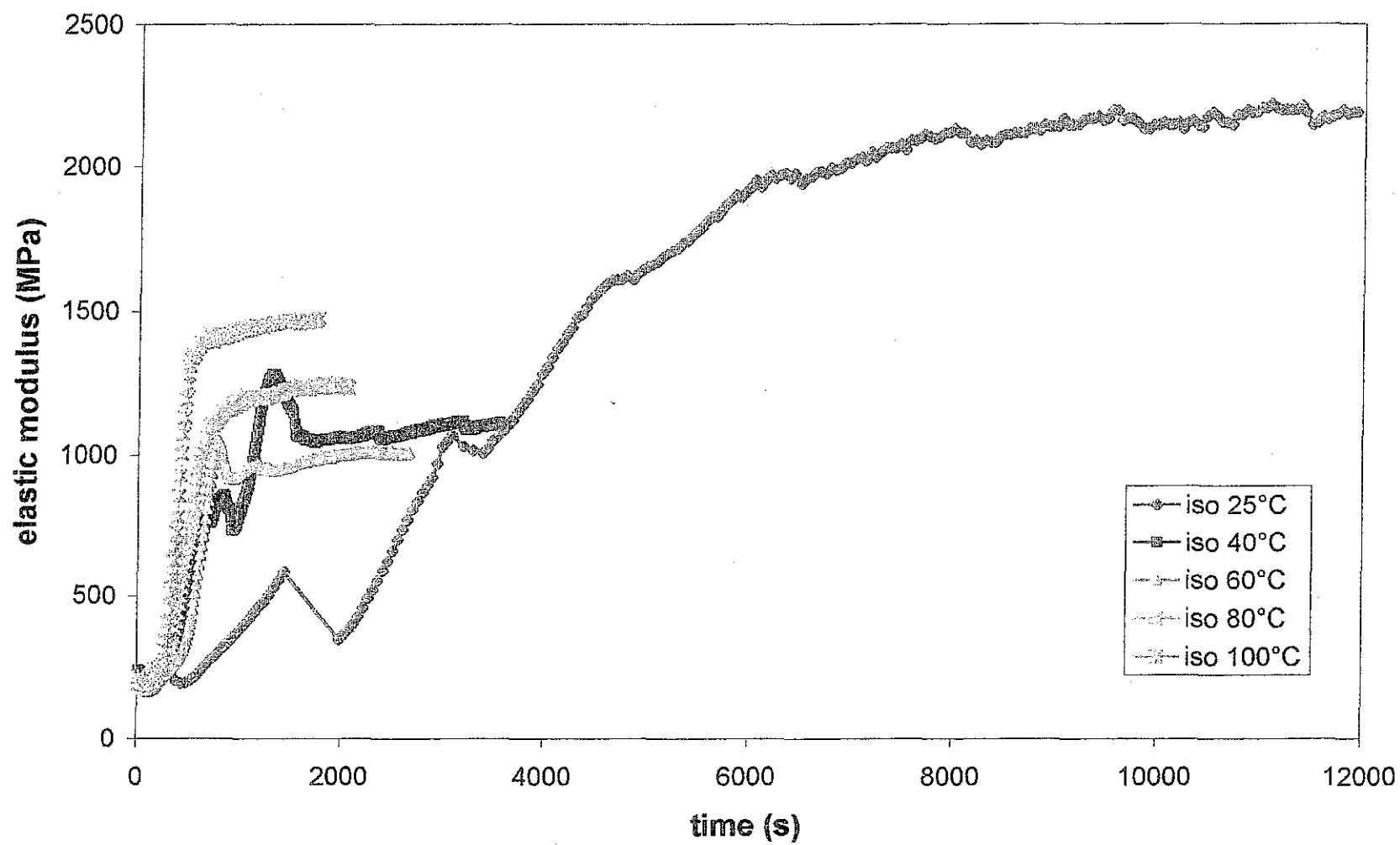
MIMOSA + 10% PARAFORMALDEHYDE



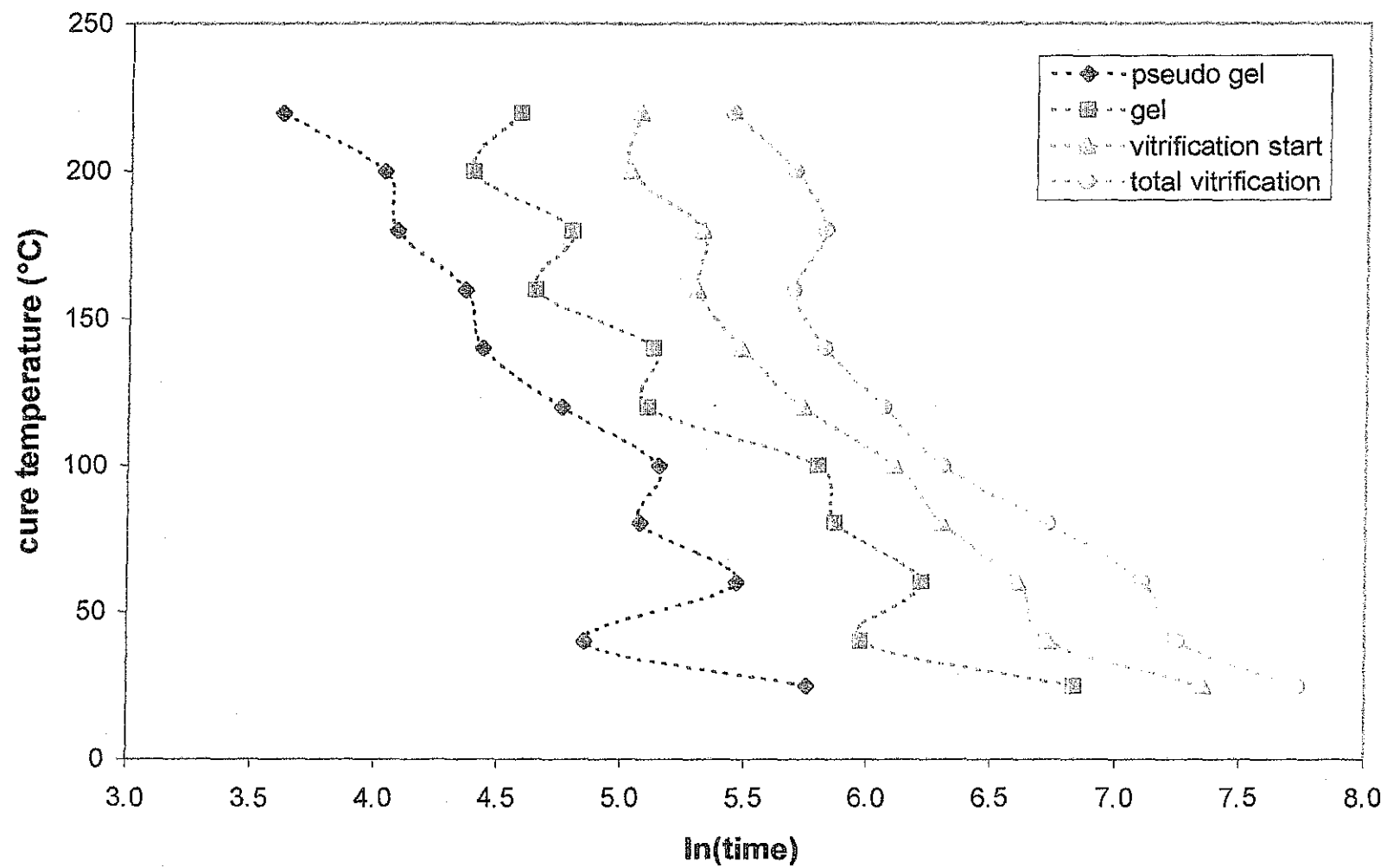
PINE + 4% PARAFORMALDEHYDE



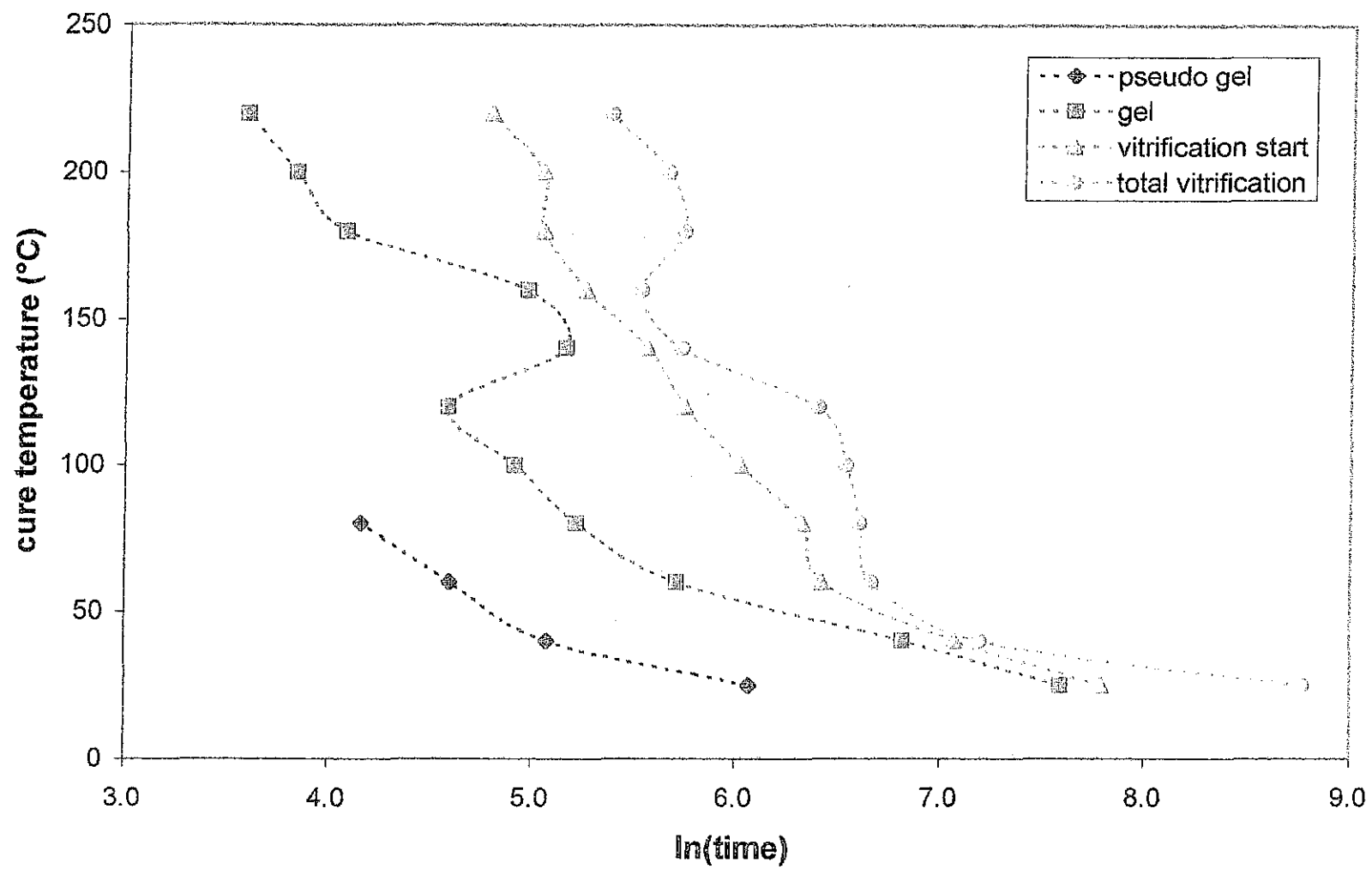
PINE + 4% PARAFORMALDEHYDE



TTT diagram - mimosa tannin (sol 50%) + 10% paraformaldehyde



TTT diagram - pine tannin (sol 35%) + 4% paraformaldehyde



Mademoiselle Sandrine GARNIER

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-1

en SCIENCES et TECHNOLOGIES INDUSTRIELLES

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 27 MAI 2002 n° 679

Le Président de l'Université

