

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 SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

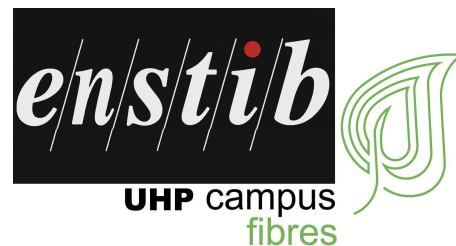
LIENS

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>



THESE

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ,
NANCY 1**

Spécialité : Sciences et Technologies Industrielles

Présenté par

Hamid Reza MANSOURI

***Amélioration des résines Urée-Formaldéhyde et Phénol-Formaldéhyde
pour le collage des panneaux à base de bois***

Directeur de thèse : Prof. Antonio PIZZI

Date de soutenance : le 7 Novembre 2007

JURY

Rapporteurs :

M. Mark IRLE

M. Bertrand CHARRIER

Professeur et Directeur adjoint ESB, Nantes, France
MdC, IUT des Pays de l'Adour, France

Examineurs :

M. André MERLIN

M. Antonio PIZZI

M. Luc DELMOTTE

Professeur, Université H. Poincaré Nancy 1, France
Professeur, Université H. Poincaré Nancy 1, France
Professeur, ENSCMu, Université Haute Alsace, France

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée à l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies et des Industries du Bois (ENSTIB – France).

En premier lieu j'aimerais sincèrement remercier mon Directeur de thèse, Monsieur le Professeur Antonio Pizzi, un des meilleurs professeurs de colle et collage que je n'ai jamais eu. Vous êtes un professeur et un être humain adorable. Tony, les mots me manquent pour vous remercier. Grâce à vous, je suis non seulement un meilleur scientifique, mais je me considère aussi un meilleur homme. Vous m'avez aidé à réaliser plein de choses au cours de ma thèse. Je voudrais aussi vous remercier pour le temps et la patience que vous m'avez accordés tout au long de ces années. Permettez-moi de vous appeler mon ami. Je ne vous oublierai jamais. “ *The lows are low, but the highs are really higher...* ”. Merci infiniment Tony.

J'aimerais sincèrement remercier mon épouse Pantea Omrani de m'avoir largement aidé.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur Pascal Triboulot, Directeur de l'ENSTIB, pour m'avoir accueilli dans son établissement.

Mes plus sincères remerciements vont également aux professeurs qui ont accepté de faire partie du Jury : Professeur Merlin, de l'Université UHP Nancy 1, France ; Professeur Irle, Professeur et Directeur adjoint de l'ESB, Nantes, France ; Professeur Charrier, Maître de Conférences de l'IUT des Pays de l'Adour, France ; Professeur Delmotte, de l'Université de Haute Alsace, France.

Un grand merci à Béatrice George, Maître de Conférences à l'Université UHP Nancy 1, pour son aide apportée à la correction de cette thèse et son amitié.

Merci Aurél, pour ton aide et ton amitié. Merci aux personnels de l'atelier de l'ENSTIB surtout M. Jean-Jacques Balland, pour leur disponibilité et leur bonne humeur.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Jean-Michel Leban, chargé de recherche à l'INRA de Nancy, pour la microdensitométrie aux rayons X.

Et toutes les personnes qui de près ou de loin ont favorisé l'avancement de mes travaux.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1. Généralités	5
I.1.1. Adhésifs thermodurcissables : historique	5
I.1.2. Adhésifs pour l'industrie du bois	6
I.1.3. Panneaux à base de bois	7
I.2. Résines Urée-Formaldéhyde (UF)	9
I.2.1. Synthèse et réticulation des résines urée- formaldéhyde	10
I.2.2. Résines UF à basse émission de formaldéhyde	14
I.2.3. Résines UF avec résistance importante à l'hydrolyse.....	16
I.3. Résines Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF).....	19
I.3.1. Principes de préparation des adhésifs MUF.....	19
I.3.2. Synthèse des résines MUF.....	21
I.3.3. L'analyse des résines MUF	23
I.4. Résines Phénol-Formaldéhyde (PF)	26
I.4.1. Mécanismes réactionnels	26
I.4.2. Nature du mécanisme : ponts de type méthylène ou méthylène-éther ?	30
I.4.3. Catalyse acide	34
I.4.4. Catalyse alcaline.....	34
I.4.5. Durcissement.....	35
I.5. Collage et Adhésion	40
I.5.1. Le collage.....	40
I.5.2. Les théories	42
I.5.3. Interface bois/polymères thermodurcissables	45
I.6. Processus de fabrication des panneaux de particules	47
I.6.1. Application de la résine : le taux d'encollage.....	47
I.6.2. Facteurs influençant le taux d'encollage	48
I.6.3. Influence du taux d'encollage sur l'humidité du panneau.....	50
I.6.4. Le pressage	54
I.7. Normes européennes sur la qualité des panneaux de particules	57
I.7.1. Définition et classification	57
I.7.2. Echantillonnage, découpe et contrôle [95]	57
I.7.3. Exigences [98]-[104]	58

I.7.4.	Détermination de la cohésion interne [105]	60
I.7.5.	Détermination de la résistance à l'humidité [106].....	61
I.7.6.	Détermination du gonflement en épaisseur [108].....	61
I.7.7.	Détermination de la teneur en formaldéhyde	62
I.7.8.	Méthode d'analyse de la teneur en formaldéhyde	63
I.7.9.	Les classes d'émission	65
I.8.	Normes européennes sur la qualité des panneaux de contreplaqués	66
I.8.1.	Classe de risque 1: milieux secs	66
I.8.2.	Classe de risque 2: milieux humides	66
I.8.3.	Classe de risque 3 : milieux extérieurs	67
I.9.	BIBLIOGRAPHIE	68
CHAPITRE II	MATERIELS ET METHODES	75
II.1.	Formulation et synthèse de résines	76
II.1.1.	Formulation et synthèse de la résine Urée Formaldéhyde (UF)	77
II.1.2.	Formulation et synthèse de la résine Phénol Formaldéhyde (PF)	78
II.1.3.	Caractéristiques de la résine pMDI	79
II.1.4.	Formulation et synthèse de la résine Urée Formaldéhyde Propionaldéhyde (UFP).....	80
II.1.5.	Formulation et synthèse des résines Urée Propionaldéhyde (UP)	80
II.2.	Caractérisation des résines	81
II.2.1.	Détermination de l'extrait sec	81
II.2.2.	Détermination de la viscosité (η)	82
II.2.3.	Détermination de la tolérance à l'eau	83
II.2.4.	Détermination du pH.....	84
II.2.5.	Détermination du temps de gel.....	84
II.3.	Analyses instrumentales	85
II.3.1.	Chromatographie par perméation de gel (GPC)	85
II.3.2.	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ^{13}C).....	91
II.3.3.	Spectroscopie infrarouge (IR).....	93
II.3.4.	Mesure de l'angle de contact.....	96
II.3.5.	Analyse thermomécanique (TMA)	98
II.3.6.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	105
II.3.7.	Microdensitométrie	109
II.4.	Fabrication des panneaux de particules	112
II.4.1.	Les panneaux de particules.....	112
II.4.2.	Le processus industriel de fabrication	113
II.4.3.	La fabrication des panneaux de particules au laboratoire	116

II.5. Fabrication des panneaux de contreplaqués.....	123
II.5.1. Les panneaux de contreplaqués	123
II.5.2. Le processus industriel de fabrication	124
II.5.3. La fabrication des panneaux de contreplaqués au laboratoire.....	128
II.6. Essais sur les panneaux de particules	130
II.6.1. Détermination de la masse volumique des panneaux de particules	130
II.6.2. Détermination du gonflement des panneaux de particules	130
II.6.3. Détermination de la cohésion interne (IB) des panneaux de particules	130
II.7. Essais sur les panneaux de contreplaqués	132
II.7.1. Détermination de la résistance au cisaillement des panneaux de contreplaqués.....	132
II.7.2. Exigence	134
II.8. BIBLIOGRAPHIE	136

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS 142

III.1. Cas des mélanges collants UF+ pMDI	143
III.1.1. Analyse par RMN (^{13}C) en phase solide de mélanges collants UF+pMDI	143
III.1.2. Analyse par TMA des mélanges collants UF+pMDI	151
III.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de contreplaqués avec des mélanges collants UF+pMDI	152
III.1.4. Analyse par microdensitométrie (rayon X) des contreplaqués fabriqués avec des mélanges collants UF+pMDI	154
III.1.5. Résultats et discussions des essais de résistance au cisaillement pour des panneaux de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants UF+pMDI	159
III.1.6. Résultats et discussions des essais de cohésion interne (IB) pour des panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF+pMDI.....	162
III.1.7. Conclusion	163
III.1.8. Références.....	164
III.2. Cas des mélanges collants comportant du polyuréthane en poudre (PUR).....	165
III.2.1. Résultats et discussions des essais en cisaillement pour des panneaux de contreplaqués fabriqués avec des mélanges collants UF+PUR	165
III.2.2. Résultats et discussion des essais pour panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants UF+PUR	170
III.2.3. Résultats et discussion des essais en cisaillement pour des panneaux de contreplaqués fabriqués avec des mélanges collants PF+PUR	172
III.2.4. Résultats et discussion des essais de cohésion interne (IB) pour les panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants PF+PUR.....	173
III.2.5. Analyse par infrarouge (FT-IR) des mélanges collants PF+PUR.....	175
III.2.6. Analyse par RMN (^{13}C) en phase solide des mélanges collants PF, PUR et PF+PUR	178

III.2.7. Résultats et discussions des essais pour les panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants pMDI+PUR.....	180
III.2.8. Conclusion	181
III.2.9. Références.....	182
III.3. Cas des mélanges collants UF+Albumine.....	184
III.3.1. Résultats et discussion des essais pour les panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants UF+Albumine	184
III.3.2. Conclusion	188
III.3.3. Références.....	189
III.4. Cas des mélanges collants UF+Polyéther fluoré (PolyFox)	190
III.4.1. Résultats et discussions des essais pour les panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants UF2 (BASF 350) + Polyéther Fluoré non-ionique (PolyFox PF-151N). ..	190
III.4.2. Résultats et discussions des essais sur les panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants UF1 (Dynea) avec différents Polyéthers Fluorés (PolyFox)	194
III.4.3. Etude du mouillage des mélanges collants UF+PolyFox par mesure de l'angle de contact.....	197
III.4.4. Analyse par RMN (¹³ C) en phase liquide des résines UF1 (Dynea) et UF2 (BASF 350) ..	199
III.4.5. Conclusion	201
III.4.6. Références.....	202
III.5. Cas des mélanges collants Urée formaldéhyde propionaldéhyde (UFP)	203
III.5.1. Analyse par RMN (¹³ C) en phase liquide des mélanges collants UP et UFP	203
III.5.2. Analyse par GPC des mélanges collants UP et UFP	206
III.5.3. Résultats et discussions des essais pour panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants Urée Formaldéhyde Propionaldéhyde (UFP)	211
III.5.4. Conclusion	214
III.5.5. Références.....	215
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	216
PUBLICATIONS EN RAPPORT AVEC LE TRAVAIL DE THESE	220
ANNEXES (GPC)	225
ANNEXES (RMN)	232
ANNEXES (IR)	241
ANNEXES (TMA)	244
LISTE DES FIGURES	247
LISTE DES TABLEAUX.....	252

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'activité du secteur industriel des panneaux à base de bois et du papier mélaminé a augmenté en Europe de l'Ouest d'environ 30% en dix ans. Ce développement important a entraîné une augmentation concomitante de la production des résines de polycondensation. D'après la Fédération Européenne des Panneaux, la quantité des adhésifs utilisés en 1998 a été estimée à environ 3,4 millions de tonnes qui se répartissent comme suit :

- 2,6 millions de tonnes de résines Urée-Formaldéhyde (UF)
- 570 000 tonnes de résines à base de mélamine, dont
 - 350 000 de résines Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF) et
 - 220 000 tonnes de résines utilisées pour l'imprégnation du papier mélaminé
- 260 000 tonnes de résines Phénol-Formaldéhyde (PF).

Les résines UF qui sont des systèmes de collage parmi les plus anciens avec les PF (utilisés depuis 1930) restent prépondérantes.

Elles sont de loin les plus mises en œuvre dans le cadre d'applications intérieures grâce à leur prix de revient faible, un temps de pressage court et un bon comportement. En revanche, elles présentent certaines limites liées à une émission de formaldéhyde importante et à leur absence de résistance à l'eau. Cela empêche leur utilisation pour la fabrication des panneaux à usage extérieur.

Dans le cadre de telles applications, les résines PF sont privilégiées notamment en Amérique du Nord, en Europe du Nord et en Allemagne. On peut noter qu'en France, en Italie et en Espagne, leur utilisation reste néanmoins limitée en raison de la loi régissant les dégagements de phénol particulièrement toxique. De plus, leur coût, relativement élevé, et leur aspect (couleur) peuvent freiner leur utilisation.

Pour pallier aux limites des produits actuels, il est nécessaire de faire évoluer les résines pour avoir :

- Une émission de formaldéhyde faible ou nulle, spécialement pour les produits d'usage intérieur ;
- Un faible gonflement à l'eau pour toute application extérieure ;
- Une cohésion interne élevée pour les panneaux de particules

- Une résistance au cisaillement importante pour les panneaux de contreplaqués
- Une conformité aux normes européennes de qualité et sûreté environnementales (ISO 29000 et ISO 14000)

Notre recherche a donc porté sur l'amélioration des formulations d'adhésifs principalement UF pour pouvoir généraliser leur emploi aux applications extérieures en augmentant leur tenue à l'eau, et dans une moindre mesure PF pour conserver voire augmenter leurs propriétés à un coût moindre. Nous avons donc ajouté divers additifs tels que le polymère de diphenylméthane diisocyanate pMDI, le polyuréthane sous forme de poudre micronisée PUR, l'albumine, des polyéthers fluorés PolyFox et enfin des polycondensats UF à base de propionaldéhyde UFP, afin de « jouer » sur le coût et les propriétés.

Le rapport de thèse est composé de trois chapitres :

Le chapitre I (*Etude bibliographique*) présente l'état de l'art sur les résines utilisées de nos jours pour la fabrication des panneaux de particules et de contreplaqués, qu'il s'agisse de leur synthèse, de leur caractérisation chimique ou encore des mécanismes de durcissement mis en jeu. Les théories de l'adhésion et les problèmes aux interfaces bois/polymères sont ensuite abordés. Les processus de fabrication des panneaux sont enfin détaillés ainsi que les méthodes appliquées pour caractériser leurs performances conformément aux textes de normes en vigueur.

Le chapitre II (*Matériels et Méthodes*) décrit la méthodologie suivie dans ce travail et contient les informations sur le matériel utilisé ainsi que les méthodes appliquées. Précisons que les résines utilisées dans ce travail sont soit synthétisées au laboratoire soit commerciales. Les différents additifs testés proviennent tous de fournisseurs.

Le chapitre III (*Résultats et discussion*) présente l'ensemble des résultats obtenus par classe d'additifs testés depuis la synthèse et la préparation du mélange collant, la fabrication des panneaux jusqu'à la caractérisation de leurs performances.

Nous avons essayé de corréliser l'amélioration des propriétés des panneaux à une réaction éventuelle entre la résine et l'additif. Cette réaction a pu être dans certains cas, confortée par des analyses spectroscopiques. Dans d'autres cas, nous avons montré que l'additif modifie favorablement les propriétés de surface des résines et également celles des panneaux.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités

I.1.1. Adhésifs thermodurcissables : historique

Dans la fabrication des premières colles pour le bois, l'homme a d'abord cherché à utiliser les produits que la nature mettait à sa disposition comme les extraits de poisson ou le blanc d'œuf (colle à base de protéines d'origine animale).

En effet, il faut attendre le vingtième siècle pour découvrir des adhésifs synthétiques industriels capables de remplacer les colles de fabrication artisanale.

Avant 1800 : colle d'origine animale ou végétale : gélatine, colle de poisson ou d'amidon;

1895/1917 : fabrication industrielle de la caséine et de la gélatine; premiers emplois de colles à base de caséine pour la fabrication d'avions et de charpentes intérieures;

1926 : Colles pour panneaux de contreplaqué à base de soja;

1930 : Premières colles urée- formaldéhyde et résorcines (USA);

1931 : Commercialisation d'un film phénolique dénommé "Tegofilm" pour l'industrie aéronautique.

L'activité du secteur industriel des panneaux à base de bois et du papier mélaminé a augmenté en Europe de l'Ouest d'environ 30% en dix ans. Ce développement important a entraîné une augmentation concomitante de la production des résines de polycondensation. D'après la Fédération Européenne des Panneaux, la quantité des adhésifs utilisés en 1998 a été estimée à environ 3,4 millions de tonnes qui se répartissent comme suit :

- 2,6 millions de tonnes de résines Urée-Formaldéhyde (UF)
- 570 000 tonnes de résines à base de mélamine, dont
 - 350 000 de résines Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF) et
 - 220 000 tonnes de résines utilisées pour l'imprégnation du papier mélaminé
- 260 000 tonnes de résines Phénol-Formaldéhyde (PF).

La résine représente 40 à 60 % du coût total du produit fini, donc on peut chercher à modifier la formulation de la résine afin d'abaisser son prix tout en conservant ou en augmentant la résistance mécanique du composite.

I.1.2. Adhésifs pour l'industrie du bois

Les colles thermodurcissables les plus utilisées aujourd'hui dans l'industrie du bois sont les résines :

- Phénol-Formaldéhyde (PF) ;
- Urée-Formaldéhyde (UF) et Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF)
- Isocyanate (MDI)
- Tannins et polyphénols naturels

Pour les produits destinés à une application extérieure, les résines PF sont les plus utilisées en Amérique du Nord, en Europe du Nord et en Allemagne. En France, en Italie et en Espagne, leur utilisation est très limitée en raison de la loi régissant les dégagements de phénol particulièrement toxique.

Pour les applications intérieures, les résines UF sont de loin les plus mises en œuvre grâce à leur prix de revient faible, un temps de pressage court et un bon comportement. Les problèmes des résines UF sont liés à leur absence de résistance à l'eau et à l'émission de formaldéhyde, bien que dans le cas de certaines résines désignées E1, le problème a été considérablement réduit avec une baisse de l'émission de formaldéhyde.

Les résines MUF sont de meilleure qualité que les résines UF et ont une meilleure résistance à l'eau. Elles sont les plus utilisées en Europe pour un usage extérieur, en particulier en France, en Italie et en Espagne. Leur prix de revient est assez élevé et devrait augmenter encore. En Europe, la capacité de production de mélamine est inférieure à la demande en raison de son utilisation par l'industrie du papier et l'industrie chimique.

Le pMDI (polymère de 4,4' – méthyl diphenyl diisocyanate MDI) est le produit synthétique le plus récent dans le domaine des résines thermodurcissables [1-2] et trouve d'importantes applications pour l'isolation (mousses thermo-isolantes) ainsi que pour le collage bois- métal et bois- plastique en combinaison avec des résines polyacétates de vinyle PVA. Il garantit de bonnes performances extérieures et des temps de pressage courts. Il ne libère pas de formaldéhyde mais la présence de groupes – N=C=O libres peut être dangereuse pour la santé publique. Pour l'utilisation du pMDI, il est nécessaire d'adapter et de modifier les installations

car il peut provoquer des problèmes d'adhésion sur les plateaux des presses. La consommation de pMDI pour la fabrication de panneaux de particules, MDF et OSB est en constante augmentation dans les pays comme la France, l'Allemagne et l'Italie malgré le coût du produit (1500-2300 euros/tonne) qui peut être considéré comme un inconvénient.

Les colles de tannins sont bien connues et utilisées en Australie, dans les pays d'Amérique du Sud, en Afrique du Sud et se développent peu à peu en Europe. Elles peuvent donner des panneaux de qualité extérieure avec des temps de pressage courts et une émission de formaldéhyde peu importante.

I.1.3. Panneaux à base de bois

Les panneaux produits à base de bois sont principalement de quatre types :

1. panneaux de particules
2. panneaux de fibres (haute densité – HDF, ou densité moyenne – MDF)
3. panneaux OSB (Oriented Strand Board) et Parallam (Parallel Strand Lamber)
4. panneaux de contreplaqué

En Europe, les panneaux de particules et les panneaux de fibres de moyenne densité sont les plus utilisés et sont fabriqués habituellement à partir des résines UF pour une application intérieure et de résines MUF dans le cas d'une application extérieure ou semi-extérieure.

De tout temps, l'industrie du panneau s'est orientée vers des installations continues de grande capacité de production (jusqu'à 4000000 m³/an), bien qu'il existe des installations performantes à presses multi-étages, spécialement dans la fabrication de panneaux de particules. Il faut remarquer qu'avec une presse continue, le temps de pressage est plus court qu'avec une presse multi-étages (6-8 sec/mm d'épaisseur de panneaux contre 8-10 sec/mm, pour une résine UF).

En Europe, comme aux Etats- Unis, la production de panneaux OSB et Parallam est en train d'augmenter. Leur application étant principalement extérieure et structurelle, ils sont en compétition avec les panneaux de contreplaqué et le bois lamellé. Les panneaux OSB et Parallam sont encollés avec des adhésifs très performants, tels que les résines PF, PRF (Phénol- Résorcine- Formaldéhyde) ou pMDI. Le procédé de fabrication des panneaux OSB est similaire à celui des panneaux de particules avec des presses continues chauffées

électriquement. Les panneaux Parallam sont produits dans de grandes presses mono-étage par chauffage radiofréquence en raison de leur épaisseur importante.

Les contreplaqués constituent des produits plus performants que ceux décrits précédemment. Une part importante de leur production est destinée à un usage semi- extérieur ou extérieur. En outre, les contreplaqués peuvent être fabriqués à partir de bois précieux et exotiques. La production est difficilement automatisable et les installations les plus performantes ne travaillent qu'avec un temps de pressage supérieur à 30s/mm d'épaisseur de panneau. La production de contreplaqués est plus orientée vers des produits spécialisés à haute valeur ajoutée.

En général, on cherche à optimiser procédés et produits pour avoir :

- Une émission de formaldéhyde faible ou nulle, spécialement pour les produits d'usage intérieur ;
- Un faible gonflement à l'eau pour toute application extérieure ;
- Une conformité aux normes européennes de qualité et sûreté environnementales (ISO 29000 et ISO 14000)
- Des caractéristiques de retard au feu.

I.2. Résines Urée-Formaldéhyde (UF)

L'urée a été découverte en 1824 par Wöhler. La première résine urée- formaldéhyde a été fabriquée aux USA en 1920, mais son utilisation comme colle commerciale débute quelques années plus tard. Il faut attendre la deuxième guerre mondiale pour voir son développement s'accélérer en raison de la pénurie des colles d'origine animale et végétale.

Le développement des résines UF a conduit à des applications très différentes : imprégnation de feuilles décoratives ou production de supports pour circuits imprimés. De nos jours, les résines UF, améliorées ou non, plus ou moins chargées, sont les adhésifs les plus utilisés dans l'industrie du bois.

Au niveau de la mise en application, les résines UF présentent des caractéristiques intéressantes : la gamme étendue de températures lors de la fabrication (généralement de 90 à 200°C), leur vitesse de prise (de quelques secondes à quelques minutes), leur couleur blanche, leur prix relativement peu élevé, et enfin leur possibilité d'utilisation pour chaque essence de bois.

Par contre, la faible tenue en milieu humide ainsi que le dégagement de formaldéhyde limitent l'emploi des résines UF.

Les panneaux de contreplaqué fabriqués avec des résines UF ne résistent que quelques minutes dans l'eau bouillante et donc ne sont pas capables de résister aux intempéries. Cette détérioration est due à l'hydrolyse des liaisons chimiques qui sont responsables de la réticulation de la résine, c'est-à-dire les ponts méthylène-éther ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) et les ponts méthylène ($-\text{CH}_2-$).

Ce type de collage est donc destiné exclusivement à des usages intérieurs. Pour ce qui concerne l'émission de formaldéhyde provenant des panneaux à base de bois collés avec des résines uréiques, il faut noter que le taux de formaldéhyde, et donc le rapport U : F, est directement lié au degré de polymérisation de la résine UF.

Une augmentation du taux de formaldéhyde (rapport U : F) implique une augmentation du formaldéhyde libre : une résine UF synthétisée avec un rapport urée / formaldéhyde très élevé aura donc beaucoup de groupes méthylol, un degré de polymérisation inférieur, par rapport à

une résine de rapport molaire plus bas, et également une résistance mécanique et un taux de formaldéhyde libre plus important que la même résine ayant un rapport urée / formaldéhyde plus faible.

Aujourd'hui, toutes les résines UF employées dans les entreprises de fabrication de panneaux de contreplaqué ont un rapport molaire U : F de 1 :1,2, mais leur résistance mécanique serait bien sûr meilleure avec un rapport U : F plus élevé.

I.2.1. Synthèse et réticulation des résines urée- formaldéhyde

Les produits de base qui sont utilisés dans la fabrication des résines UF sont l'urée et le formaldéhyde. Dans la pratique industrielle, la synthèse du sirop UF est réalisée en deux phases : une étape alcaline de méthylation (la formation de monométhylolurée (1), diméthylolurée (2), triméthylolurée (3)) et une étape acide de condensation. Sur la figure I.1 est schématisée la phase d'addition. Les figures I.2 et I.3 représentent respectivement la phase de condensation et celle de formation du réseau tridimensionnel après durcissement de la résine UF.

Avec un rapport molaire formaldéhyde : urée (F : U) compris entre 1,3 à 2, on obtient un mélange de mono, di ou triméthylolurée et, en théorie, de tétraméthylolurée.

L'addition de chaque groupe méthylol sur l'urée ralentissant l'addition ultérieure d'autres groupes méthylol, la formation de tétraméthylolurée n'a jamais été observée.

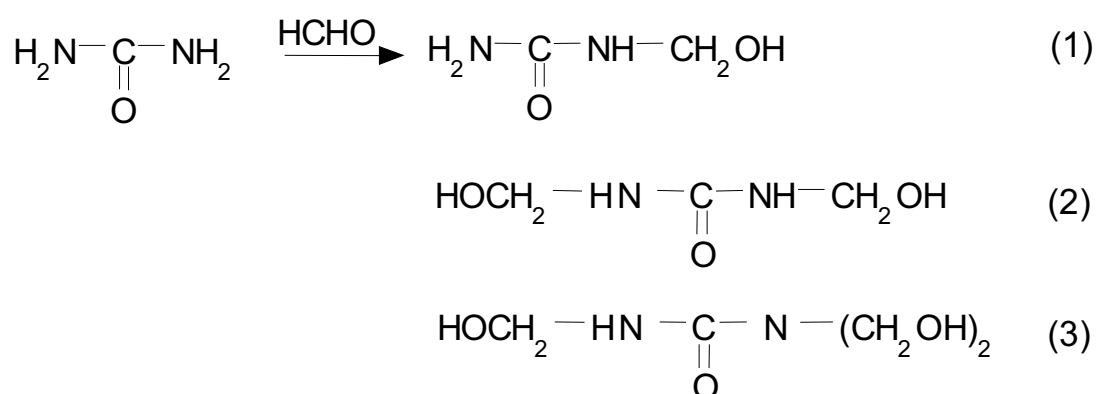


Figure I.1. Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de méthylation.

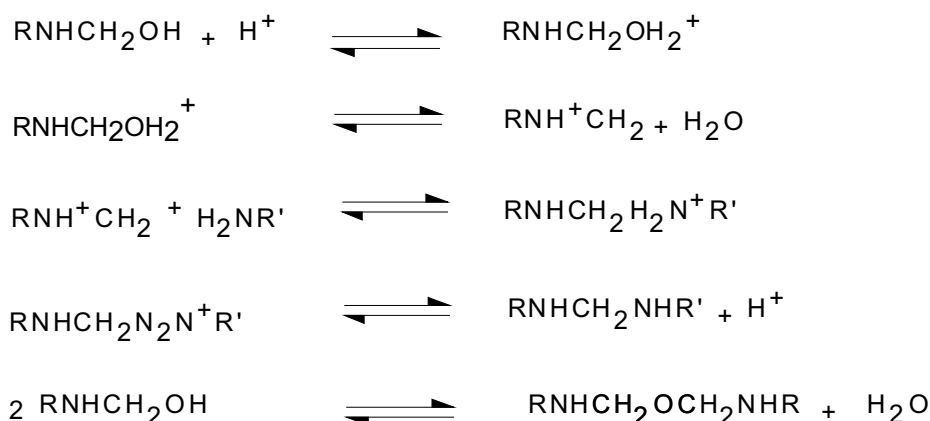


Figure I.2. Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de condensation.

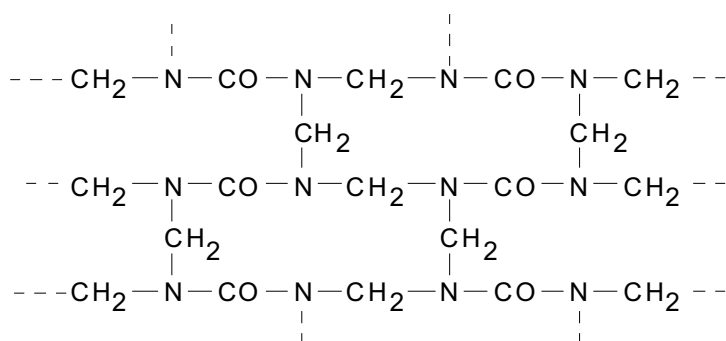


Figure I.3. Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie.

La formation de méthylolurée en milieu neutre ou alcalin est caractérisée par une première phase rapide et par une réaction plus lente d'addition bimoléculaire réversible.

L'addition est une réaction bimoléculaire avec une énergie d'activation de $54,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [3]. L'hydrolyse est une réaction monomoléculaire avec une énergie d'activation de $79,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [4].

La vitesse de réaction est fonction du pH (cf. Figure I.4), avec une vitesse minimale dans l'intervalle de pH 5-8 pour un rapport molaire (U: F 1:1) et à pH 6,5 pour un rapport molaire (U: F 1: 2).

La formation de plusieurs espèces de différents poids moléculaires est fonction du temps [5].

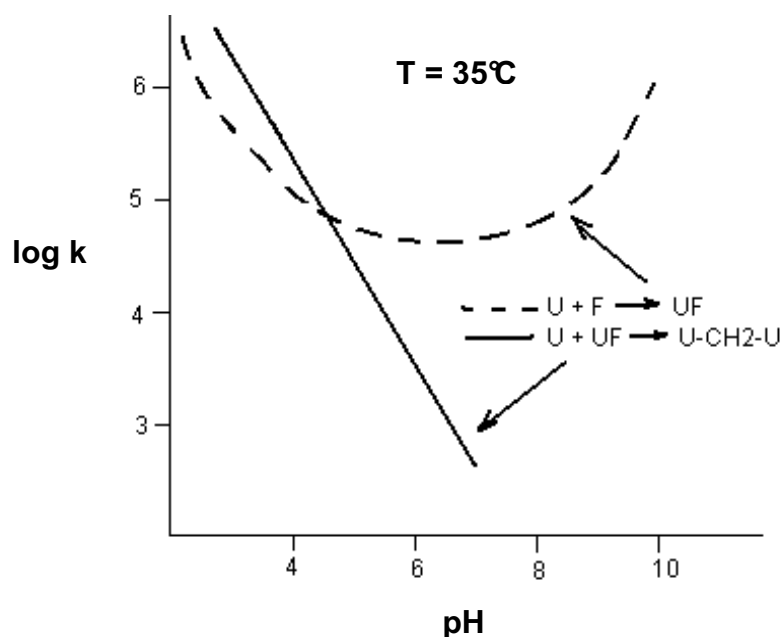


Figure I.4. Influence du pH sur les réactions d'addition et de condensation de l'urée et du formaldéhyde [5].

La distribution des poids moléculaires influence les caractéristiques d'adhésion avec le bois, comme le démontrent les études de mécanique moléculaire sur l'énergie d'adhésion avec des surfaces cellulosesiques.

La valeur de l'énergie spécifique d'adhésion est d'autant plus importante lorsque la fraction de résine méthylolée est plus élevée.

L'interaction est différente pour la cellulose cristalline ou amorphe [4].

Dans la pratique industrielle, la synthèse d'une résine UF est réalisée en contrôlant la viscosité. La distribution de la masse moléculaire influe sur le "point de tolérance à l'eau" et le temps de gel.

Le rapport molaire F/U influe aussi sur les valeurs de traction perpendiculaire et sur les résultats de l'analyse thermomécanique (TMA) des systèmes adhésifs/bois.

A des valeurs importantes de rapport molaire correspondent les plus fortes valeurs de résistance en traction perpendiculaire des panneaux et, par conséquent, les plus faibles valeurs de déflexion minimale moyenne en TMA.

La préparation suit deux phases : addition et condensation (cf. Figure I.5). L'addition se fait à pH alcalin à partir d'un précondensat urée + formaldéhyde (de rapport molaire U : F = 1 :2) ou de la formurée (appelée aussi précondensat).

Dans la deuxième phase, après formation des produits méthylolés, le système est acidifié par la condensation des méthylolurées entre elles et avec l'urée.

En fonction de la viscosité souhaitée, la condensation est stoppée en élevant le pH.

Une deuxième quantité d'urée est additionnée pour arriver à un rapport molaire (U : F = 1 :1,2 - 1 :1,4) et réduire l'émission de formaldéhyde libre.

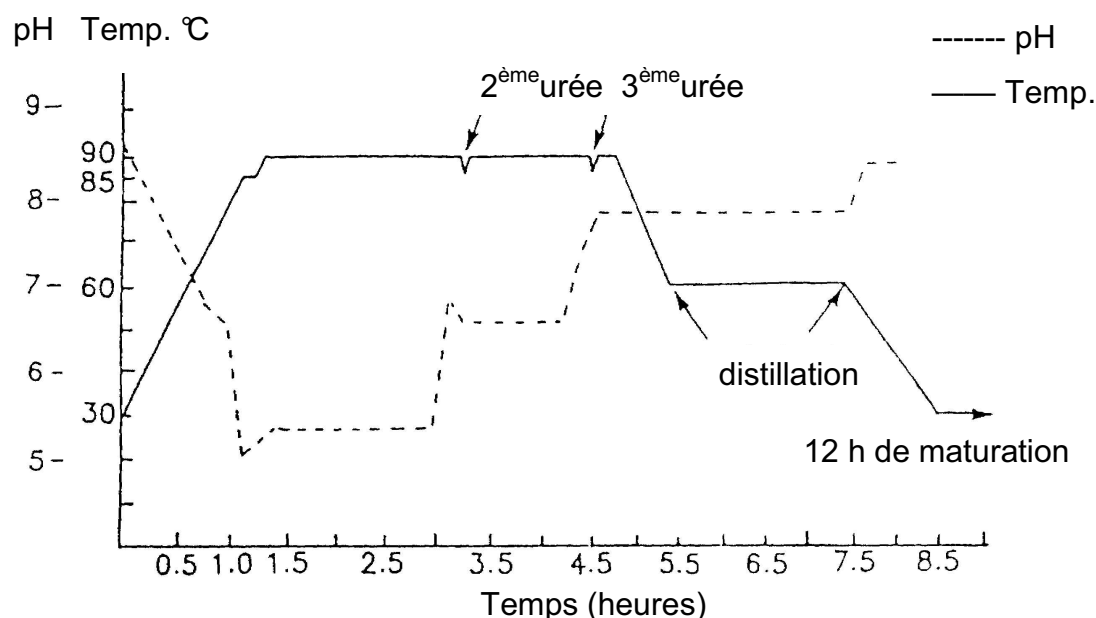


Figure I.5. Diagramme de synthèse d'une résine UF.

A ce point, la synthèse est bloquée par neutralisation et on obtient un mélange de molécules de différentes longueurs et de poids moléculaires ou de degrés de polymérisation dépendant des conditions de fabrication et de l'usage de la résine.

La réaction entre l'urée et le formaldéhyde conduit à un état stationnaire qui, dans le cas le plus simple de la méthylolation de l'urée, est représenté par une constante d'équilibre qui dépend de la concentration des réactifs et de la température [6] :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[UF]}{[U] \cdot [F]}$$

Dans le cas des résines condensées, il y a un état stationnaire entre le formaldéhyde libre, le N-méthylolformaldéhyde et le reste des groupes amino ($-NH_2$, $-NH-$, urée libre).

La formation de molécules toujours plus longues se fait par des ponts méthylène ($-CH_2-$) ou des ponts méthylène-éther ($-CH_2-O-CH_2-$).

Les ponts méthylène-éther se réarrangent pour former des ponts méthylène plus stables avec libération d'une molécule de formaldéhyde.

Lors de la mise en œuvre d'une résine UF, il faut utiliser un durcisseur acide.

Dans la pratique industrielle, les durcisseurs les plus employés sont des solutions liquides de sels d'acides inorganiques comme le chlorure d'ammonium, NH_4Cl ou le sulfate d'ammonium, $(NH_4)_2SO_4$.

Ces sels libèrent leur acidité par réaction d'hydrolyse de NH_4^+ .

La polycondensation des résines UF est très sensible aux variations du pH, la vitesse de réaction augmentant rapidement avec la diminution du pH.

I.2.2. Résines UF à basse émission de formaldéhyde

A partir des années 70, on a cherché à diminuer l'émission de formaldéhyde provenant des panneaux à base de bois.

La première solution étudiée a été la diminution du rapport molaire formaldéhyde/urée par addition d'une petite quantité d'urée dans la résine en fin de réaction. Cette addition limite la réticulation des groupes méthylol et donne une résine de caractéristiques mécaniques plus modestes (cf. Figure I.5).

De toute façon, une réduction de l'émission de formaldéhyde correspond généralement à un adhésif moins performant, un temps de gel plus long et des gonflements de panneaux plus importants.

L'influence de la quantité d'urée par rapport au formaldéhyde a été étudiée par spectroscopie ^{13}C -RMN [7-8] et par des essais d'application [9-10].

L'augmentation de la quantité d'urée (jusqu'à un rapport 1 :1) pendant ou à la fin de la réaction donne une plus grande proportion d'espèces de bas poids moléculaires : mono- et diméthylolurée et urée libre et moins de polymères méthylolés et non-méthylolés.

En comparaison aux résines UF normales, la plus faible fraction de polymères réduit la force d'adhésion et de cohésion du réseau.

L'analyse ^{13}C -RMN d'une résine UF 1:1,8 (cf. Figure I.6) permet d'observer sur le polymère une faible quantité de monomères et une grande quantité de groupes $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$, ainsi qu'une forte quantité de formaldéhyde libre (84,5 ppm).

Cette résine ne correspond pas à la classe A de dégagement de formaldéhyde.

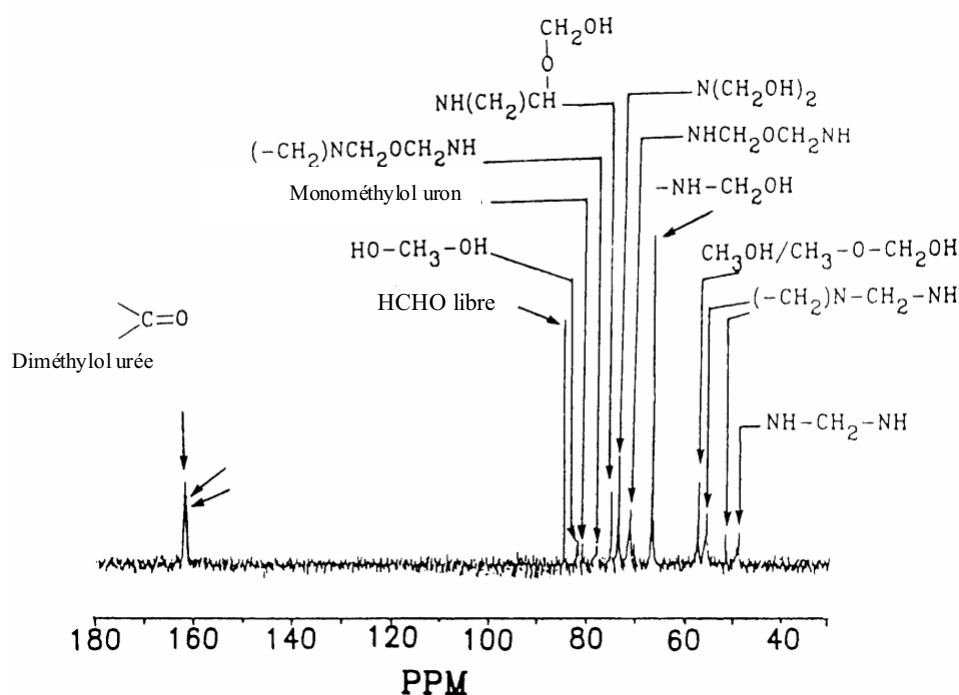


Figure I.6. ^{13}C -RMN d'une résine UF 1 :1,8.

La préparation de ces résines se fait par le procédé "multistep" avec un contrôle rigoureux de la température, du pH, du temps de réaction, de la viscosité et de la turbidité [11]. Les systèmes les plus efficaces sont à trois composants :

- une résine UF normale (Classe B)
- un accélérateur : précondensat urée-formaldéhyde de rapport U : F > 1 :2.
- un absorbeur : un prépolymère urée-formaldéhyde de très bas poids moléculaire et très bas rapport U : F (> 0,4 :1) [12].

Ces systèmes sont plus facilement adaptables aux différentes conditions et exigences. En outre, le rapport entre les fractions de bas et haut poids moléculaires est plus équilibré.

I.2.3. Résines UF avec résistance importante à l'hydrolyse

La liaison carbone-azote du réseau polymère urée- formaldéhyde peut s'hydrolyser dans l'eau par catalyse acide. Pour améliorer la résistance à l'eau, plusieurs modifications chimiques sont possibles :

Copolymérisation avec la mélamine

Ajouter de la mélamine durant la préparation des résines UF peut améliorer considérablement la résistance à l'eau des résines UF. Ce type de résine est appelé Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF).

Les résines MUF sont à usage extérieur ou semi-extérieur. Elles sont souvent employées pour :

1. substituer les résines phénoliques toxiques et non respectueuses de l'environnement dans la fabrication des panneaux de contreplaqué et de particules résistants à l'humidité ;
2. remédier à la faible tenue en milieu humide des résines UF.

Elles ont aussi l'avantage d'être nettement moins chères que les résines Mélamine-Formaldéhyde (MF) pures.

Ajout de sels de mélamine [13-14]

L'ajout de sels solubles de mélamine (formiates, acétates) en faible quantité (8-15%) à des résines UF permet une forte augmentation de la résistance à l'hydrolyse en milieu humide. La mélamine copolymérise directement avec la résine UF pendant le durcissement, car elle est greffée en bout de chaîne [13]. L'effet est plus important si des résines UF avec un rapport molaire U : F $\geq 1 : 1,5$ sont employées.

Copolymérisation avec des amines à longue chaîne [15-18]

Les résines UF peuvent être modifiées par des polyamines par :

1. incorporation d'amines bi- ou tri- fonctionnelles greffées par des molécules d'urée dans la structure de la résine : elles apportent de la souplesse ;

2. ajout de dérivés hydrochlorés de certaines de ces amines plutôt que le classique chlorure d'ammonium ;
3. utilisation des 2 méthodes précédentes simultanément.

La contrainte de rupture des panneaux de particules, fabriqués à partir de ce type de liant, a été améliorée, même après un vieillissement accéléré : immersion dans l'eau/ séchage plusieurs fois de suite. Les amines greffées utilisées étaient une diamine : l'hexaméthylènediamine, et deux triamines : la bis-hexaméthylènetriamine et la poly (propylène oxide) triamine aux proportions massiques de 13, 16 et 28% respectivement. Par exemple, avec l'hexaméthylènediamine, la réaction de greffage de deux molécules d'urée sur la diamine est la suivante :



Le dérivé ainsi obtenu est similaire à l'urée mais plus hydrophobe.

Des résultats similaires ont été obtenus pour des panneaux de particules dans lesquels le liant est une résine UF classique mais durcie par les sels hydrochlorures de l'hexaméthylènediamine ou de triamine (bis- hexaméthylènetriamine).

Utilisation du Nylon comme durcisseur des résines UF [21]

L'ajout de sel acide hydrochlorure de Nylon hydrolysé à une résine UF peut améliorer la résistance à l'eau de la résine. Il est possible d'ajouter jusqu'à 20% de ce durcisseur par rapport à l'extrait sec de la résine.

Le sel de Nylon est ajouté directement sous forme de poudre et forme alors à température ambiante une fine suspension dans le mélange collant qui possède une durée de vie importante. Le sel de Nylon se dissout rapidement lorsque la température du mélange adhésif augmente, c'est-à-dire durant le pressage des panneaux. L'acidité est alors libérée et peut donc permettre le durcissement de la résine.

Les oligomères de Nylon hydrolysés peuvent réagir avec la résine UF. Les groupements amidiques des petits oligomères de Nylon réagissent avec les groupements méthylol de la résine UF pour former un réseau solide grâce à une série de ponts méthylène entre ces groupements amides secondaires et l'urée.

I.3. Résines Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF)

Les résines MUF sont souvent employées pour remplacer les résines phénoliques dans la fabrication des panneaux de contreplaqué et de particules résistants à l'humidité pour remédier à la mauvaise tenue en milieu humide des résines UF et pour diminuer le coût des résines MF pures. La mélamine est ainsi co-condensée avec l'urée et le formaldéhyde pour obtenir des résines MUF à usage semi-extérieur.

Au niveau des performances et du prix, les résines MUF peuvent être considérées comme intermédiaires entre les UF et les MF : elles résistent mieux aux intempéries que les UF et elles sont moins chères que les résines MF. Elles sont aussi incolores, ce qui représente un avantage par rapport aux résines PF.

I.3.1. Principes de préparation des adhésifs MUF

Les résines MUF constituent une alternative possible à l'usage des résines MF pures du fait de leur coût inférieur. La structure d'une résine MUF est représentée sur la figure I.7.

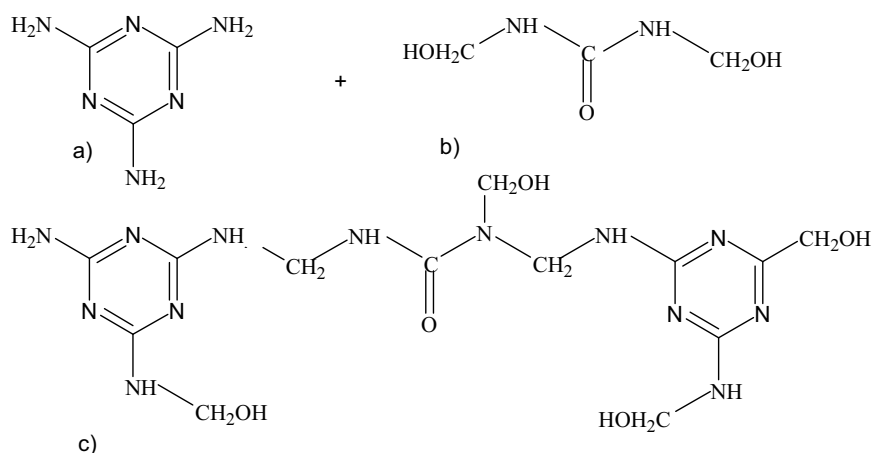


Figure I.7. Structure d'une résine MUF (c) : produit de condensation entre la mélamine (a) et l'urée méthylolée (b).

Cependant, la fraction d'urée de la résine confère une résistance à l'eau du joint collé réduite. Il est toujours nécessaire de trouver un compromis entre coût, performance et durabilité des adhésifs MUF.

Tout d'abord, une résine MUF doit contenir la plus grande proportion d'urée possible et, dans le même temps, conserver les performances de la résine durcie.

La synthèse des résines MUF ne peut pas se faire par un simple mélange de deux résines UF et MF préalablement synthétisées, car la résine ainsi formée donnera seulement une association très faible de deux polymères. Elle présentera à la fois un taux de réaction des deux prépolymères et un rapport prestation / coût du produit très faibles.

L'unique méthode employée aujourd'hui au niveau industriel, pour obtenir une vraie copolymérisation entre l'urée et la mélamine, est de synthétiser ces résines dans la même réaction.

Dans les résines UF, l'ajout d'urée en de nombreuses fractions permet la synthèse de résines de performances supérieures. Un principe identique est appliqué aux résines MUF. En réalité, dans ces types de résines, il existe différentes possibilités d'addition des composants.

La résine mélamine ou urée peut être préparée d'abord, et, ultérieurement additionnée d'un ou plusieurs composants.

La nature des co-produits formés pendant la réaction simultanée de l'urée et de la mélamine avec le formaldéhyde a été établie par ^{13}C -RMN et les pics caractéristiques du spectre ont été assignés.

Une réaction par étapes doit assurer la condensation systématique des monomères dans chaque phase de la synthèse, plutôt qu'une simple co-condensation de ceux-ci. Les résines préparées de cette façon ont des propriétés très différentes de celles des résines synthétisées classiquement.

Des études récentes [23] ont permis de définir une meilleure méthode de production des résines MUF, performantes pour la fabrication des panneaux de particules.

Les formulations peuvent être classées par rapport à la séquence d'addition des composants dans le réacteur. La séquence d'addition s'effectue dans l'ordre :

1. mélamine, puis première quantité d'urée et finalement seconde quantité d'urée (MUU);
2. première et deuxième quantités d'urée puis addition finale de mélamine (UUM);
3. réaction initiale de l'urée avec le formaldéhyde, suivie de l'addition de mélamine et enfin d'une deuxième quantité d'urée (UMU).

A pourcentages faibles de mélamine, il n'y a pas de différence évidente dans la performance des résines MUU ou UMU. A des pourcentages moyens de mélamine (50%), les formulations UMU sont meilleures que les formulations MUU. A de plus grands pourcentages de mélamine (60%), les formulations MUU sont meilleures que les formulations UMU, et indiquent que les MUU sont principalement des résines MF sur lesquelles l'urée est greffée et participe seulement marginalement à la formation du réseau covalent tridimensionnel de la résine durcie.

Il est aussi intéressant d'indiquer, pour quel rapport molaire la performance de la résine est la meilleure. Dans les résines de faible rapport molaire (M+U) : F, on enregistre une résistance optimale du panneau pour un rapport de 1 :1,6.

En outre, la résistance à sec du panneau croît avec une proportion croissante de formaldéhyde. Pour un pourcentage moyen de mélamine (50%), la résistance du panneau humide s'améliore jusqu'à un plateau pour un rapport molaire (M+ U) : F de 1 :1,6 à 1,9.

Une augmentation ultérieure de la proportion de formaldéhyde n'apporte pas de variation sensible dans la résistance des panneaux.

I.3.2. Synthèse des résines MUF

Les résines MUF ont de bonnes performances puisqu'elles permettent la fabrication de panneaux de particules de production standard et qu'elles sont capables de satisfaire aux exigences des normes DIN V100 et CTBA V3I3. Ceci peut être obtenu par une procédure de réaction par étapes UMU. Cette réaction implique, au début de la synthèse, la préparation d'une résine UF, suivie d'une addition de mélamine et d'une addition supplémentaire d'urée.

Le diagramme de fabrication d'une telle résine est reporté sur la figure I.8.

Avec cette procédure, que nous appelons méthode séquentielle, on peut préparer une résine MUF avec un rapport massique M : U compris entre 45 :55 et 50 :50, avec des caractéristiques de résistance à l'eau vraiment excellentes.

Comme la mélamine est beaucoup plus réactive que l'urée, il faut d'abord former un premier condensat urée-formaldéhyde et ajouter seulement la mélamine qui réagit avec les chaînes linéaires d'urée-formaldéhyde préformée et donne ainsi des points de réticulation.

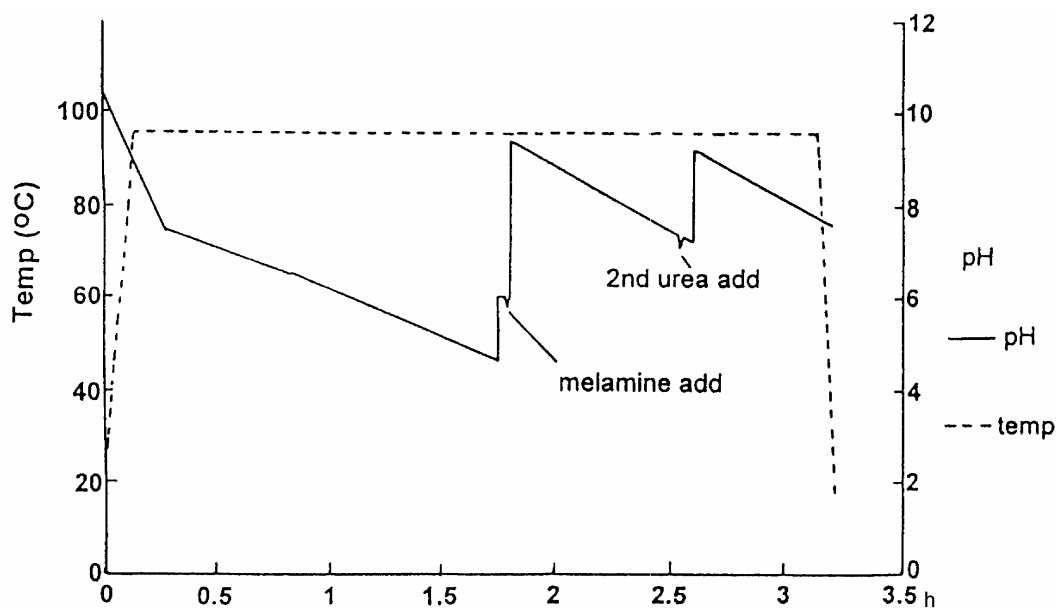


Figure I.8. Diagramme de synthèse d'une résine MUF (UMU) [23].

L'addition de mélamine, suivie par l'addition d'une deuxième ou d'une troisième quantité d'urée, peut absorber le formaldéhyde restant.

Une autre méthode, que nous appelons méthode non - séquentielle, consiste à ajouter de l'urée à une résine MF précondensée. Du fait de l'apport important d'énergie sous forme de chaleur et du pH basique (9-10), la résine mélamine- formaldéhyde continue à se condenser seule, ce qui gêne la réaction de l'urée. Nous avons formé une résine mélamine- formaldéhyde sur laquelle de l'urée s'est juste greffée.

Higuchi et al. (1991) [24] ont proposé une structure de la résine MUF durcie, à partir du comportement à l'hydrolyse de celle-ci (cf. Figure I.9). La résine MUF se décompose en cinq fractions dont deux fractions de résidus mélatinés et trois fractions de résidus uréiques.

Sur la figure I.9, M et U d'une part et M*, U*et U** d'autre part représentent respectivement les fractions difficiles et plus faciles à dissoudre. Les "—" représentent les ponts méthylène ou diméthylène-éther de l'urée et de la mélamine [25-28].

Le système MUF est donc composé de trois éléments : mélamine, formaldéhyde et urée. Le mécanisme de réaction de ce système est beaucoup plus complexe que celui d'un système à deux éléments comme pour les résines UF ou MF.

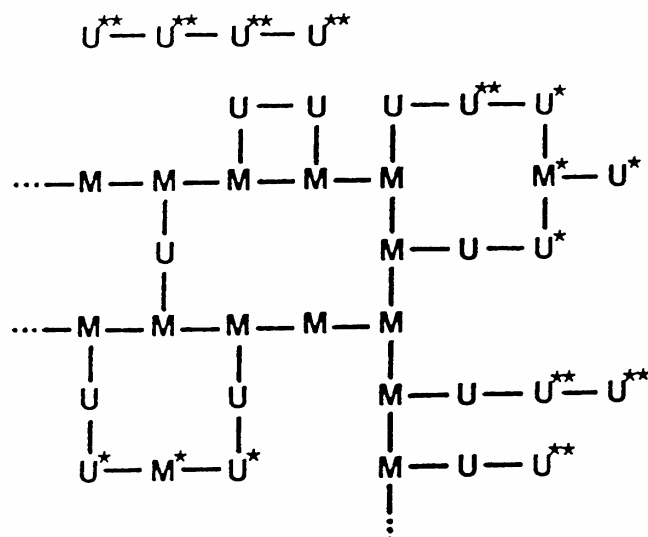


Figure I.9. Structure d'une résine MUF durcie selon Higuchi et al. (1991) [24].

Il faut remarquer toutefois que les réactions de synthèse et la structure réticulée des résines MUF n'ont pas encore été étudiées dans le détail comme pour les résines UF et MF.

I.3.3. L'analyse des résines MUF

L'analyse des résines MUF est très difficile, surtout quand le type de résine et sa synthèse sont inconnus. La technique ^{13}C -RMN est la méthode la plus adaptée pour l'analyse des résines MUF, car les pics caractéristiques des différents groupes structuraux de la résine peuvent être identifiés facilement [22]. Cette méthode est aussi tout à fait adaptée pour comparer la structure des résines MUF obtenues par méthodologie de synthèses différentes [23].

Dans des études récentes, on utilise les spectres ^{13}C -RMN de résines MUF pour prévoir la qualité de la résine une fois durcie. Cette procédure a été appliquée avec succès aussi sur des résines UF [29-31]. L'assignation des pics des spectres ^{13}C -RMN, soit pour les résines UF, soit pour les résines MUF, est bien connue.

En 1996, Mercer et Pizzi [31] ont présenté, pour une résine MUF liquide, une méthode pour identifier les principaux groupements chimiques responsables de la cohésion de la résine une fois qu'elle sera durcie et ceux qui sont responsables de l'émission de formaldéhyde des panneaux. Ils ont d'une part corrélié les rapports des signaux RMN ^{13}C avec la contrainte de rupture en traction perpendiculaire des panneaux de particules (voir formules 1 et 2) et,

d'autre part, ils ont aussi corrélé le rapport de ces signaux avec l'émission potentielle de formaldéhyde des panneaux de particules (voir formules 3 et 4) :

$$1) \text{ Contrainte à sec (MPa)} = 0,576 \times \left[\frac{1}{(2+3)} \right] + 4,726 \times \frac{\text{Me}}{\text{Mo}} + 0,229 \times \left[\frac{(\text{Me} + \text{ethers})}{\text{Mo}} \right]$$

$$2) \text{ Contrainte après vieillissement (MPa)} = 0,202 \times \left[\frac{1}{(2+3)} \right] + 2,318 \times \left[\frac{\text{Me}}{(\text{Me} + \text{Mo})} \right]$$

$$3) \text{ Emission (mg HCHO/100g panneau)} = 88,91 \times \left[\frac{\text{F}}{(\text{M} + \text{U})} \right] - 0,021 \times \left[\frac{(\text{Me} + \text{éthers})}{\text{Mo}} \right]$$

$$4) \text{ Emission (mg HCHO/100g panneau)} = 4,138 \times \left[\frac{1}{(2+3)} \right] + 48,311 \times \left[\frac{(\text{Me} + \text{éthers})}{\text{Mo}} \right]$$

où :

1= pics de la mélamine et de l'urée non- substituées

2= pics de la mélamine substituée

3= pics de l'urée substituée

Me = groupements méthylène et Mo = groupements méthylol

Il est clair que les groupements méthylène (Me) et les groupements méthylol (Mo) contribuent beaucoup aux résultats de traction des panneaux de particules.

Plus le rapport Me/Mo est élevé et plus la polymérisation de la résine est avancée, plus la contrainte de rupture des panneaux est élevée. Les groupements méthylène-éther jouent un rôle mineur dans les résultats de traction. Les formules 3 et 4 indiquent que c'est surtout la décomposition des ponts diméthylène-éther qui est responsable de l'émission de formaldéhyde.

La figure I.10 montre le spectre ^{13}C RMN pour une résine MUF de bonne qualité avec un rapport massique (M : U) = 47 :53 et un rapport molaire (M : U) : F de 1 :1,6. Le signal très fort à 40 ppm est dû au solvant. Ce spectre donne l'exemple d'une résine avec un niveau élevé d'hydroxyméthylation, confirmé par le pic intense à 65 ppm (déplacement chimique du groupe - NHCH₂OH). Il est très important que ce pic soit aussi intense que les pics de la

région du spectre comprise entre 160 et 170 ppm. Sinon cela indiquerait que la réticulation ne s'est pas bien passée avec des pics entre 68 et 80 ppm de faible intensité qui caractérisent les points de branchement potentiel ou points de réticulation, et que la résine est de mauvaise qualité.

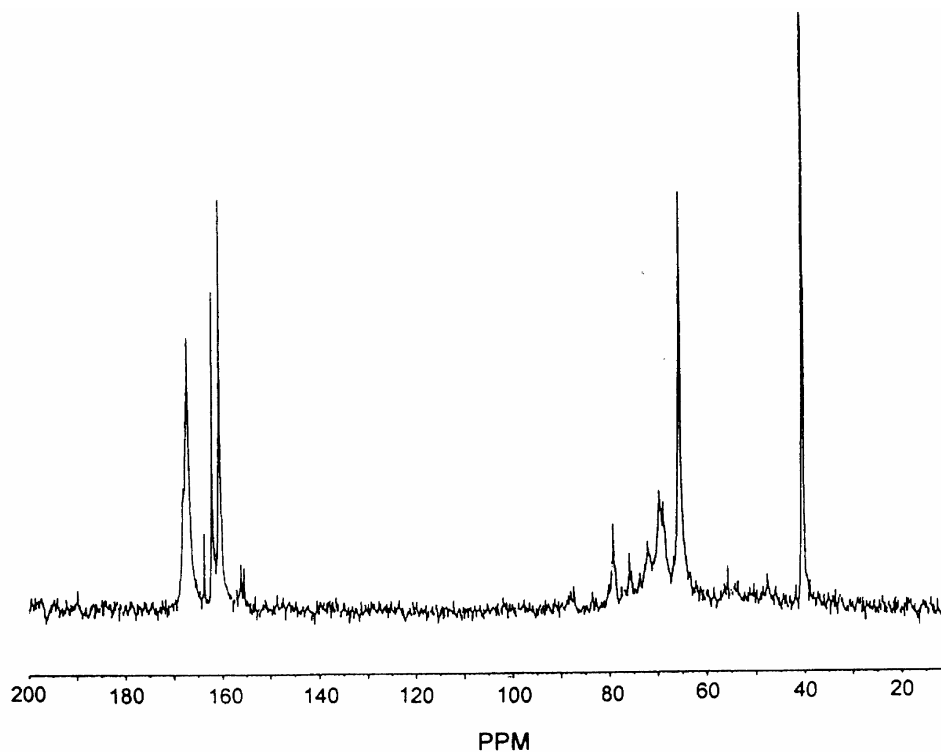


Figure I.10. Spectre RMN (^{13}C) d'une résine MUF 47 :53.

Le spectre RMN (^{13}C) d'une résine liquide peut être alors utilisé pour :

- prévoir les caractéristiques physiques de la résine durcie. Par exemple, la quantité d'urée joue sur les propriétés du joint de colle.
- indiquer la procédure de synthèse utilisée. Dans l'exemple donné, il s'agit d'une méthode UMU [23].
- définir le taux de mélamine « utile » pour la performance de la résine : une augmentation de la proportion de mélamine totale de 26% à 50% provoque une amélioration des propriétés de la résine. Par contre, le passage de 50 à 60% n'est pas accompagné d'un effet appréciable sur les propriétés de résistance à l'eau qui pourrait justifier le coût plus élevé d'une telle résine.

I.4. Résines Phénol-Formaldéhyde (PF)

Les résines phénoliques sont les produits issus de la polycondensation du phénol avec le formaldéhyde. Ce sont les vrais premiers polymères synthétiques qui ont été développés commercialement. Les premières résines PF datent de 1872 (BAYER) mais il faut attendre la fabrication industrielle de formaldéhyde à la fin du siècle pour voir leur fabrication et leur commercialisation s'accroître en raison de leur prix relativement avantageux par rapport à celui des autres résines extérieures (isocyanates, RF...).

C'est seulement durant la deuxième guerre mondiale et pendant les années suivantes que les résines PF ont vu un emploi plus large pour tous les types de panneaux à usage extérieur.

Les phénols polyfonctionnels peuvent réagir avec le formaldéhyde aussi bien en position *ortho* qu'en position *para* du groupe hydroxyle. Cela signifie qu'il existe un très grand nombre d'isomères pour une longueur de chaîne donnée. Cela a pour conséquence de rendre très complexe la chimie de ces réactions et donc particulièrement difficile une étude cinétique.

Le résultat est que, bien que les résines phénoliques aient été commercialisées dès 1908 et qu'elles aient été les premières résines totalement synthétiques à avoir été développées, leur chimie n'est encore que partiellement élucidée. On ne peut pourtant pas nier le fait que la connaissance de la structure chimique et du mécanisme réactionnel de ces résines est nécessaire à la mise sur le marché de résines spécialement formulées pour des applications particulières, la dite formulation tenant aujourd'hui plus d'une démarche empirique que d'une démarche scientifique.

I.4.1. Mécanismes réactionnels

Les phénols se condensent, en milieu acide ou alcalin, avec le formaldéhyde pour former du méthylolphénol puis du diméthylolphénol. L'attaque initiale peut avoir lieu sur les sites C2, C4 ou C6. La seconde étape réactionnelle implique la réaction des groupes méthylol avec d'autres phénols ou méthylol menant, en premier lieu, à la formation de polymères linéaires, puis à la formation, à haute température, de structures hautement branchées [32].

Les résines "Novolaque" sont obtenues par catalyse acide avec le formaldéhyde comme réactif limitant. Une résine novolaque ne présente pas dans sa structure moléculaire de

groupements méthylol réactifs, et est donc incapable de se condenser à chaud avec une autre molécule novolaque sans la présence de durcisseurs. Pour permettre la formation d'un réseau tridimensionnel, il est nécessaire de rajouter du formaldéhyde. Les noyaux phénoliques voient la réactivité de leurs centres nucléophiles diminuer à pH acide. Cependant, c'est la protonation qui active le formaldéhyde, le rendant bien plus électrophile et compensant ainsi la réduction du potentiel de réactivité des phénols (cf. Figure I.11).

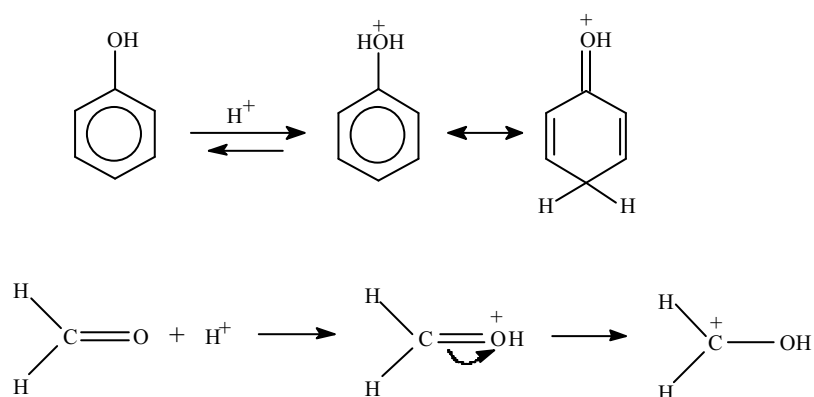


Figure I.11. Influence du milieu acide sur le phénol et le formaldéhyde.

La réaction de substitution s'opère lentement et la condensation suit, comme étant le résultat de la protonation et de la création d'ions benzylcarbonium qui réagissent comme des nucléophiles (cf. Figure I.12).

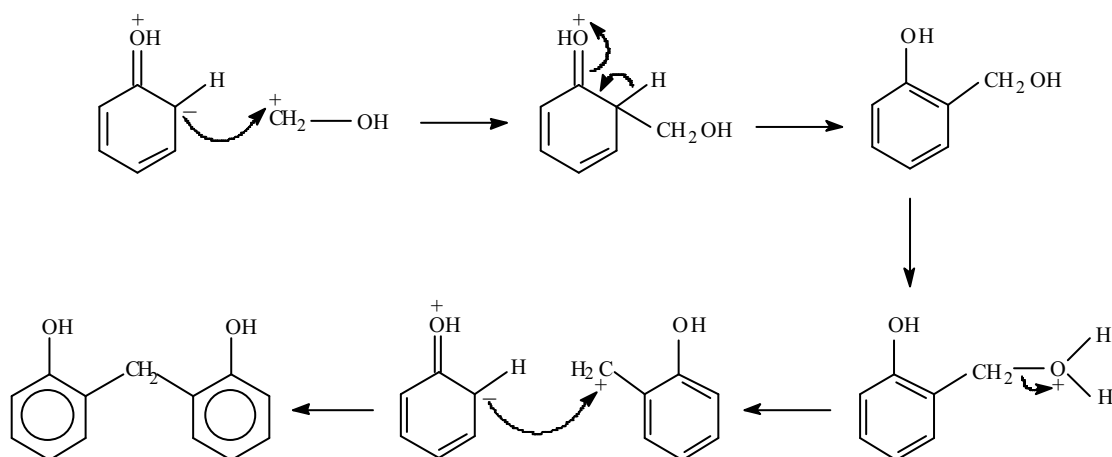


Figure I.12. Réactions de substitution et de condensation des novolaques.

Les résols sont le résultat d'une catalyse alcaline avec un excès de formaldéhyde. Ils possèdent des groupements méthylol. Une augmentation de la température permet leur activation et la création d'une macromolécule, sans addition de durcisseur. Le caractère nucléophile des phénols est augmenté par une ionisation, qui n'a aucune incidence sur la réactivité du formaldéhyde.

Megson [34] indique que la réaction II (cf. Figure I.13) est favorisée par la catalyse alcaline. Un mécanisme faisant intervenir un ion carbonium est cependant plus probable.

Il suggère également que les noyaux phénoliques peuvent être liés, non seulement par des ponts de type méthylène, mais également par des ponts de type méthylène-éther, ces derniers se transformant généralement en ponts de type méthylène lors du durcissement à haute température, avec libération de formaldéhyde.

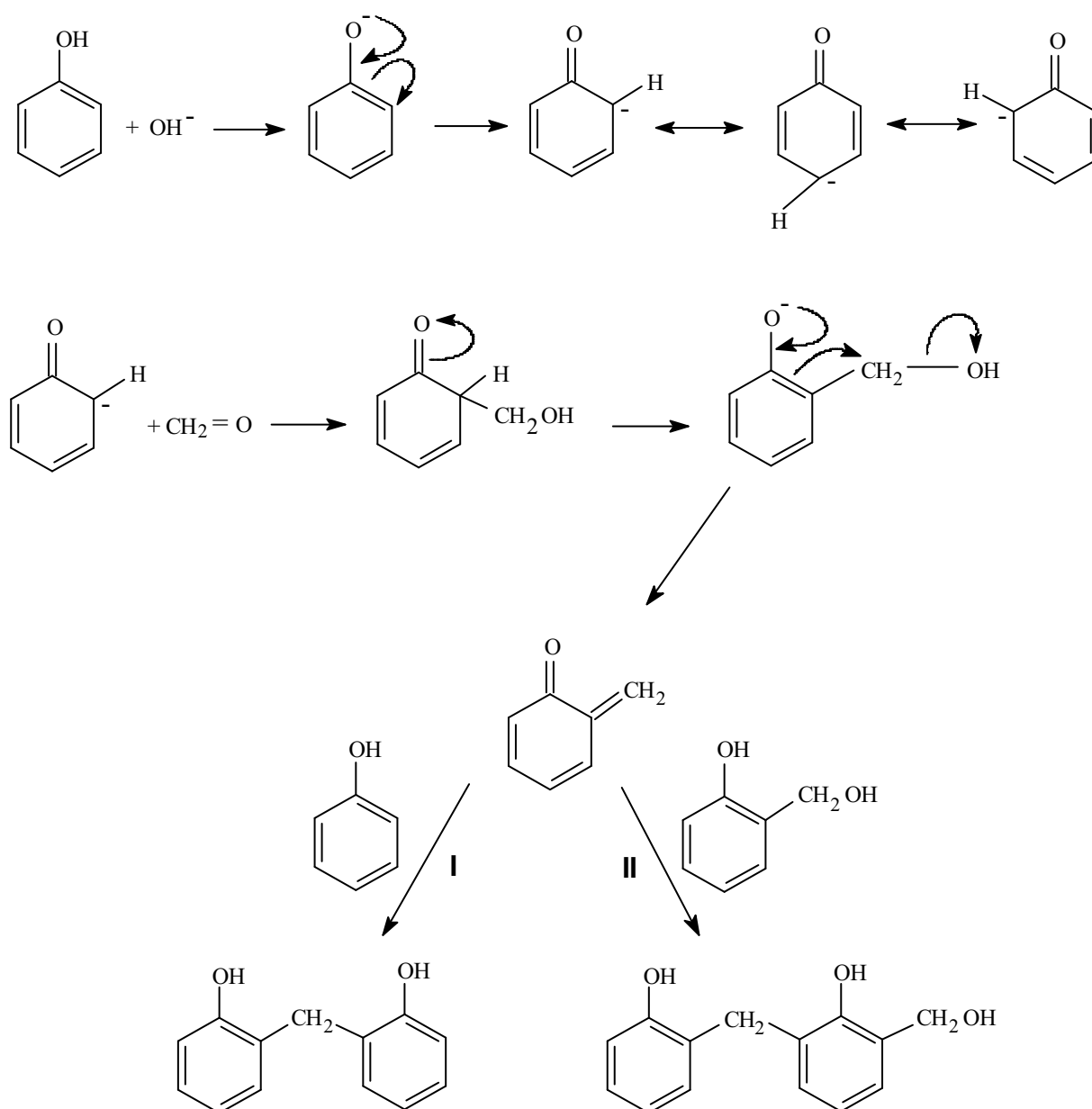


Figure I.13. Mécanisme de condensation du mélange phénol-formaldéhyde en milieu alcalin.

Les différences entre catalyse acide et catalyse alcaline sont les suivantes :

- Vitesse de réaction du formaldéhyde vis-à-vis du phénol,
- Condensation d'alcools phénoliques,
- Nature même de la réaction de condensation.

Lors de la catalyse acide, la vitesse de formation des alcools phénoliques est relativement faible. Cette étape détermine alors la vitesse de la réaction globale. La condensation des alcools phénoliques et des phénols, formant des composés de type dihydroxydiphénylméthane, est en effet rapide. Ces derniers sont, de plus, les intermédiaires prédominants dans les résines novolaques.

Les novolaques sont des mélanges de polyphénols isomères de longueur de chaîne variable, avec une moyenne de cinq à six noyaux phénoliques par molécule. Ne contenant pas de groupement méthylol, ils ne peuvent réticuler et durcir pour former des résines infusibles et insolubles que lors de l'ajout de composés capables de libérer du formaldéhyde et de permettre la formation de ponts de type méthylène (tels que le paraformaldéhyde et l'hexaméthylènetétramine).

Lors de la condensation des phénols et du formaldéhyde en milieu alcalin, l'attaque initiale du formaldéhyde sur le phénol est plus rapide que la réaction de condensation qui s'ensuit. Les alcools phénoliques sont, par conséquent, les intermédiaires prédominants. Ceux-ci, possédant des groupements réactifs méthylol, se condensent avec d'autres groupements méthylol pour former des ponts de type méthylène-éther, ou avec des sites réactifs des noyaux phénoliques (en ortho ou para du groupement hydroxyle) pour former des ponts de type méthylène; dans tous les cas, il y a élimination d'eau.

Les résols liquides faiblement condensés, qui sont les plus courants de ces deux types de résines phénoliques dans la formulation d'adhésifs pour le bois, contiennent en moyenne moins de deux noyaux phénoliques par molécule. Les résols solides en contiennent en moyenne trois ou quatre avec cependant une plus grande dispersion statistique. De petites quantités de phénol, d'alcools phénoliques, de formaldéhyde et d'eau sont également présentes dans les résols. En chauffant ou en acidifiant ces résines, on observe une réticulation grâce aux alcools phénoliques non condensés, et aussi probablement grâce au formaldéhyde libéré lors de la transformation des ponts de type méthylène-éther en ponts de type méthylène.

Comme dans le cas des novolaques, les méthylolphénols formés se condensent avec les phénols pour former entre les noyaux phénoliques des ponts de type méthylène. En milieu alcalin, cette structure réagit cependant rapidement avec le formaldéhyde pour donner des composés polyphénoliques méthylolés. Cette méthode permettant une augmentation de la taille moléculaire, peut également permettre l'inter-réaction de ces groupements méthylol, libérant de l'eau et formant des ponts de type méthylène-éther. Ceci est particulièrement évident si le rapport aldéhyde/phénol est élevé. Le poids moléculaire moyen des résines obtenues par condensation acide des phénols avec le formaldéhyde décroît hyperboliquement de plus de 1000 à 200 avec l'augmentation du rapport molaire phénol/formaldéhyde de 1,25 à 10 (cf. Figure I.14).

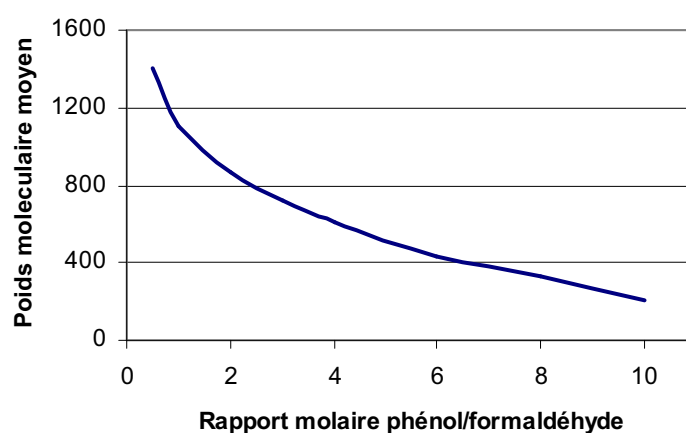


Figure I.14. Evolution du poids moléculaire moyen des novolaques en fonction du rapport molaire phénol/formaldéhyde [33].

I.4.2. Nature du mécanisme : ponts de type méthylène ou méthylène-éther ?

Lilley et Osmond [35-36] distinguent deux étapes dans le mécanisme de la condensation du phénol avec le formaldéhyde. Dans la première, lorsque de l'eau est présente, le mécanisme est uniquement ionique. Dans la seconde, lorsque le phénol n'ayant pas réagi joue le rôle de solvant et que l'eau a été éliminée (ou à la fin de la réaction lorsque seul subsiste un polymère), le mécanisme n'est pas seulement ionique.

Il apparaît que les éthers ne peuvent se former que dans un domaine de pH limité, et uniquement à faible vitesse. Ainsi, la formation d'un grand nombre de ponts de type méthylène-éther est peu probable. De plus, ce domaine de pH ne correspond pas aux utilisations industrielles.

Si l'on se réfère au mécanisme non ionique qui rentre probablement en jeu dans les dernières étapes de la formation de la résine phénolique et lors du durcissement à haute température des alcools phénoliques, Lilley et Osmond [35-36] montrent que la réaction ne met pas en jeu un ion carbonium, mais plus probablement un intermédiaire de type *para* méthylène quinone. Ce type de composé, certainement généré grâce à une liaison de type hydrogène, a été mis en évidence avec des alcools phénoliques et des dibenzyl éthers.

Ce radical de type méthylène quinone a une durée de vie considérablement longue [37], il produit facilement des benzyls éthers mais difficilement un pont de type méthylène. Les travaux de Von Heuler [38] et Hultzsich [39] confortent l'idée que cet intermédiaire est créé grâce à une liaison de type hydrogène. Ces deux auteurs trouvent que les systèmes *ortho* produisent plus facilement des éthers que les *para*-alcools, et que la série *ortho* des éthers est plus labile lorsque ces composés sont chauffés. Le mécanisme non ionique explique non seulement la réaction connue des alcools phénoliques, mais également celles des alcools substitués.

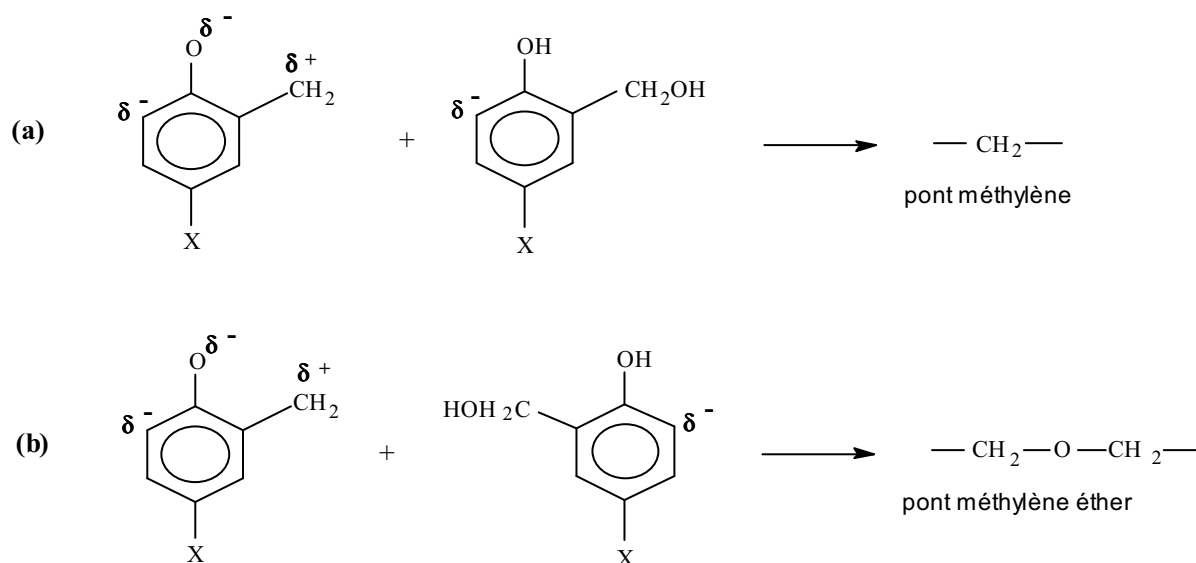
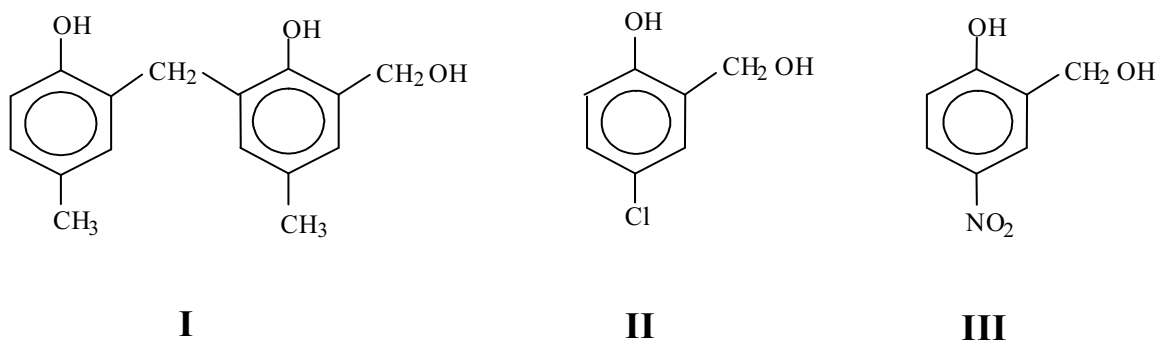


Figure I.15. Formation de ponts de type méthylène ou méthylène-éther à partir d'un intermédiaire issu d'un monoalcool phénolique partiellement substitué.

La réaction **a** (cf. Figure I.15) est plus probable que la formation d'un éther. Alors que les monoalcools totalement substitués mènent, sans qu'aucun doute ne soit possible, à la formation de dibenzyls éthers. Ce n'est pas le cas des alcools phénoliques partiellement, ou pas du tout, substitués.

Il est vrai que le monoalcool **I** mène à la formation d'éthers [40]. Dans ce cas le site libre en *ortho* est désactivé par l'interaction existante entre les groupements hydroxyles. Ce fait est confirmé par des résultats similaires obtenus à partir d'alcools phénoliques acétylés ou étherifiés: la formation d'éthers.



Lilley et Osmond [35-36] assurent que la formation de dibenzyl éthers dépend de la distribution des sites actifs sur les alcools phénoliques. Ils suggèrent ainsi que, si un alcool possède un site libre, pouvant être activé par le groupement hydroxyle phénolique, une telle activation s'oppose à la formation d'un pont de type méthylène-éther.

Les substituants présents sur le noyau phénolique influent également sur la stabilité de l'éther. On peut ainsi comparer le comportement de deux alcools : la 4-chlorosaligénine (**II**) et la 4-nitrosaligénine (**III**).

Ces deux molécules présentent toutes deux un site libre en position *ortho* et sont comparables au niveau des sites réactifs. Cependant, cette activation de leur site en *ortho* est opposée en polarité. Il a été montré que la formation du groupement méthylène dépendait de la présence en *ortho* d'une charge δ^- . La position *ortho* du composé azoté est plutôt chargée positivement. La paire d'électrons libres du groupement méthylol constitue le site le plus nucléophile pour l'attaque de l'ion carbonium, et ainsi la formation du pont de type méthylène-éther devrait prédominer.

Pour ce qui est du composé chloré, la charge est négative et c'est le pont de type méthylène qui domine. D'autres facteurs doivent cependant être pris en considération. Le groupement azoté désactive directement le site en C6, de telle sorte que la réaction n'est pas possible. La présence du substituant chloré n'affecte, quant à elle, pas ce site. Le groupement azoté permet une attaque sur les sites C3 et C5, de telle sorte que la formation d'un pont de type méthylène-éther est favorisée. Des constatations similaires sont faites avec le p-crésol [41].

Ainsi, la formation d'un pont de type méthylène-éther est plus probable dans le cas de la nitrosaligénine, et moins dans le cas de la chlorosaligénine, que nous ne l'avions prévu initialement. Cependant, les résultats obtenus montrent clairement que la proportion de ponts de type méthylène-éther formés dépend de l'activité du site en position *ortho*.

Nous pouvons en conclure, que lors du durcissement d'alcools phénoliques ayant des sites libres où peut s'opérer une substitution par un groupement méthylol ou un groupement équivalent, un pont de type méthylène sera formé préférentiellement à un pont de type méthylène-éther. Cela est encore plus visible dans le cas de phénols très réactifs tels que le *mé*ta-crésol, le résorcinol et le phloroglucinol où la charge en position *ortho* est considérablement plus importante. Cela engendre des conditions de réactions non ioniques. Dans des conditions de réactions ioniques, un pont de type méthylène-éther n'a de chance d'être formé que dans un domaine de pH limité; ce domaine ne correspond cependant pas aux domaines de pH généralement utilisés.

Dans une étude utilisant comme modèles le phénol, le résorcinol et le phloroglucinol, Rossouw [42] a montré qu'à pH 4,3 à 5, des ponts de type méthylène-éther étaient formés, et que ceci n'est plus le cas à pH 9. Les vitesses de formation et de décomposition de ces ponts de type méthylène-éther ont été calculées lors d'études cinétiques et se sont révélées décroissantes du phloroglucinol au phénol.

Il est intéressant de constater qu'un composé phénolique très réactif comme le phloroglucinol forme des ponts de type méthylène-éther; la faible stabilité des alcools hydroxybenzyls en dérivant, laisse penser le contraire. S'il est impossible d'isoler ces composés, par exemple des unités phloroglucinols reliées par un pont de type méthylène-éther, c'est parce que ces éthers se forment et se décomposent dans la première demi-heure de réaction à température ambiante. Les ponts de type méthylène-éther formés par le phénol se forment et se décomposent plus lentement, ils sont ainsi suffisamment stables pour pouvoir être détectés et isolés.

I.4.3. Catalyse acide

L'acide chlorhydrique est un cas d'école, comme l'ammoniaque l'est dans la catalyse alcaline. Lorsque la réaction du phénol avec le formaldéhyde est catalysée par l'acide chlorhydrique, deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir. Vorozhtov propose un mécanisme faisant participer le dichlorométhyléther ($\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$) [43]. Ziegler [44-45] suggère, quant à lui, l'existence du chlorométhanol ($\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{OH}$) en tant qu'intermédiaire réactionnel. Cette dernière suggestion paraît la plus probable. Ces deux hypothèses confirment que les chlorométhylphénols sont les principaux intermédiaires.

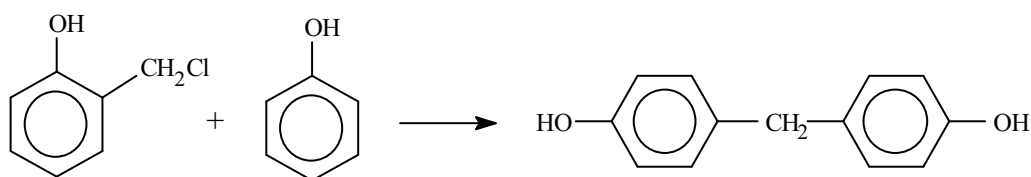


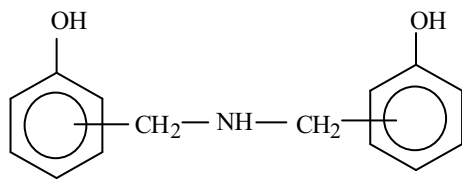
Figure I.16. Réaction de l'intermédiaire chlorométhylphénol avec le phénol.

Ceux-ci ont déjà été isolés et présentent une forte réactivité vis-à-vis des phénols, ils forment des dihydroxydiphénylméthanes et des complexes polyphénols liés par des liaisons méthylène. Cette réaction est très sélective et privilégie la position *para* (cf. Figure I.16).

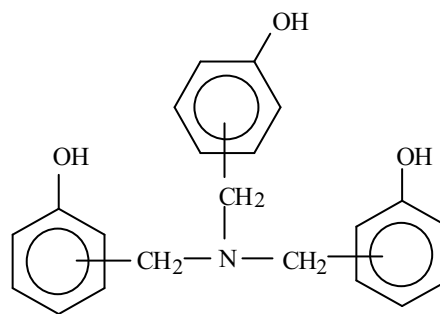
I.4.4. Catalyse alcaline

Différents mécanismes de catalyse alcaline ont été proposés en fonction de la base utilisée. Lors de l'utilisation d'une solution de soude en tant que catalyseur, le mécanisme le plus vraisemblable implique la formation de noyaux chélatés [46]. Le mécanisme de chélation peut mener, initialement, à la formation d'un complexe sodium-formaldéhyde ou d'un complexe formaldéhyde-sodium phénate.

Lorsque l'ammoniaque est utilisée en tant que catalyseur, les résines obtenues sont très différentes de celles obtenues avec d'autres catalyseurs alcalins. Le mécanisme réactionnel semble totalement différent de celui qui se produit en présence de la soude. On met en évidence la formation de composés azotés lors de l'utilisation de l'ammoniaque. De tels intermédiaires réactionnels ont été plusieurs fois isolés [47-49]. Des intermédiaires similaires sont formés lors de l'utilisation d'amines ou d'hexaméthylènetétramine. Dans le cas de l'ammoniaque, les intermédiaires principaux sont des dihydroxybenzylamines (**IV**) et trihydroxybenzylamines (**V**).



IV



V

Ces intermédiaires sont, bien évidemment azotés et possèdent des chaînes polybenzylamine. La réaction postérieure avec le phénol, menant à l'élimination de l'azote sous la forme d'amine ou d'ammoniaque, permet l'obtention de résines non azotées. Cela requiert cependant la présence d'un excès de phénol et de températures élevées. Avec une résine phénol :hexaméthylènetétramine de rapport molaire 3:1, la quantité d'azote ne peut être inférieure à 7% lorsque la température est de 210°C. A cette même température et avec un rapport molaire de 7:1, la quantité d'azote restante n'est pas supérieure à 1%.

Les résines phénoliques catalysées par de l'ammoniaque, une amine ou un amide ont comme caractéristique une solubilité dans l'eau inférieure à celles de résines obtenues avec de la soude.

I.4.5. Durcissement

Lorsque des résols, ou toute autre résine dans l'état "A" constituée de phénols possédant trois sites réactifs, sont portés à des températures voisines de 100°C, elles deviennent plus visqueuses, voire caoutchouteuses. Elles sont alors dans l'état "B", devenues des résitols insolubles dans les solvants usuels tels que l'eau ou les alcools. Elles gonflent en présence d'acétone et fluent sous l'effet de la chaleur et de la pression. Une seconde élévation de la température provoque leur durcissement et le passage à l'état de résite ou état "C": elles sont alors insolubles et infusibles.

Ce changement est accompagné par une modification de la structure, depuis les mono- et polyalcools de faible poids moléculaire de l'état A jusqu'aux polymères de l'état B, puis au réseau tridimensionnel caractéristique de l'état C. Les novolaques passent également par ces trois états.

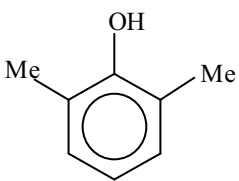
Les chaînes novolaques branchées sont plus réactives que les chaînes novolaques linéaires, cela provient d'une présence plus importante de phénols monosubstitués dans la structure branchée. Les novolaques branchées durcissent donc plus vite que les novolaques linéaires. Les trois étapes pré-citées sont également visibles lorsqu'un acide fort est ajouté à des résols liquides de faible poids moléculaire. L'acide amorce la condensation des groupements méthylol avec le noyau phénolique, la réaction exothermique permet d'atteindre des températures suffisantes pour achever le durcissement. Avec suffisamment d'acide, les résols sont donc capables de durcir à température ambiante, s'ils sont en films fins.

Divers groupes de chercheurs ont mené des investigations sur le mécanisme de durcissement des résines phénol-formaldéhyde [38],[48-50]. Ils sont d'accord pour dire que ce durcissement a, en fait, lieu en deux étapes. Tous admettent que la première de ces étapes est la formation de polymères via la condensation, avec perte d'eau, de deux groupements méthylol adjacents avec formation de ponts de type méthylène-éther. Bien qu'il soit certain que ces ponts se forment au début du durcissement, l'utilisation, par ces chercheurs, de méthylolphénols bloqués n'est pas concluante. La formation de ces éthers semble en effet être limitée dans les résines phénoliques industrielles.

La seconde étape du durcissement, à des températures supérieures, est accompagnée d'un changement de couleur du rouge-jaune pâle au brun foncé. Cela se produit aussi bien en atmosphère oxygénée qu'en atmosphère inerte. On observe une diminution de la solubilité du produit obtenu dans des solutions aqueuses alcalines de chloroforme ou bien de benzène car seule la partie constituée de ponts de type méthylène-éther est soluble.

Von Heuler [38] propose que la libération du formaldéhyde pendant le durcissement, accompagnée par la formation de diphenylméthane, a lieu directement au niveau des alcools plutôt qu'à partir des éthers; les monoalcools ne présentant pas de sites réactifs libres, la libération du formaldéhyde serait plus rapide, et à plus basse température, qu'avec les esters correspondants. Il existe quelques indications [33] concernant les produits résultant du durcissement de l'alcool *para*-hydroxydiméthyl. Le tableau I.1 rassemble les produits observés après 0,5-1 heure à 140°C.

Tableau I.1. Produits résultant du durcissement du para-hydroxydiméthylalcool à 140 °C pendant 0,5-1 heure [33].

avec R =			
R-CH ₂ OH (inchangé)		55 à 57%	
R-CH ₂ -R		10 à 13%	
R-CH ₂ -O-CH ₂ -R		1 à 5 %	
R-CH ₂ -CH ₂ -		0 à 5 %	
traces de formaldéhyde		-	

La figure I.17 schématise l'idée que se fait Hultzsich [50] du durcissement des résines phénoliques. Pour résumer, lors du processus de durcissement à 140°C, les méthylols- et diméthylolphénols forment des produits de poids moléculaire moyen 5000, contenant des ponts de type méthylène (-CH₂-) et de type méthylène-éther (-CH₂-O-CH₂-). Ils ne produisent pas de méthylène quinones. Les ponts de type méthylène sont stables quelle que soit la température ; les ponts de type méthylène-éther ne sont stables que jusqu'à 160°C. A plus haute température (170-200°C) les *ortho*-méthylène quinones apparaissent. Celles-ci polymérisent vers 200-230°C et donnent ainsi des résines inertes mais également des traces de produits dérivés de ces quinones par oxydation ou réduction. Des hydroxyaldéhydes sont également formés à partir des *ortho*-méthylène quinones, ou directement par le cracking des chaînes étherées, spécialement vers 200°C.

Les résols phénol-formaldéhyde durcis dans un milieu alcalin sont constitués uniquement de ponts de type méthylène, très peu d'*ortho*-méthylène quinones sont par ailleurs formées [51]. Les résines totalement durcies sont rigides et ont une structure tridimensionnelle dans laquelle l'enchevêtrement est aléatoire. Le réseau n'est pas cristallin et on suppose qu'il est lâche et présente des cavités en certains points [52]. Celles-ci rendent le réseau plus fragile et sont responsables de la différence existant entre la résistance réelle du réseau et sa résistance théorique.

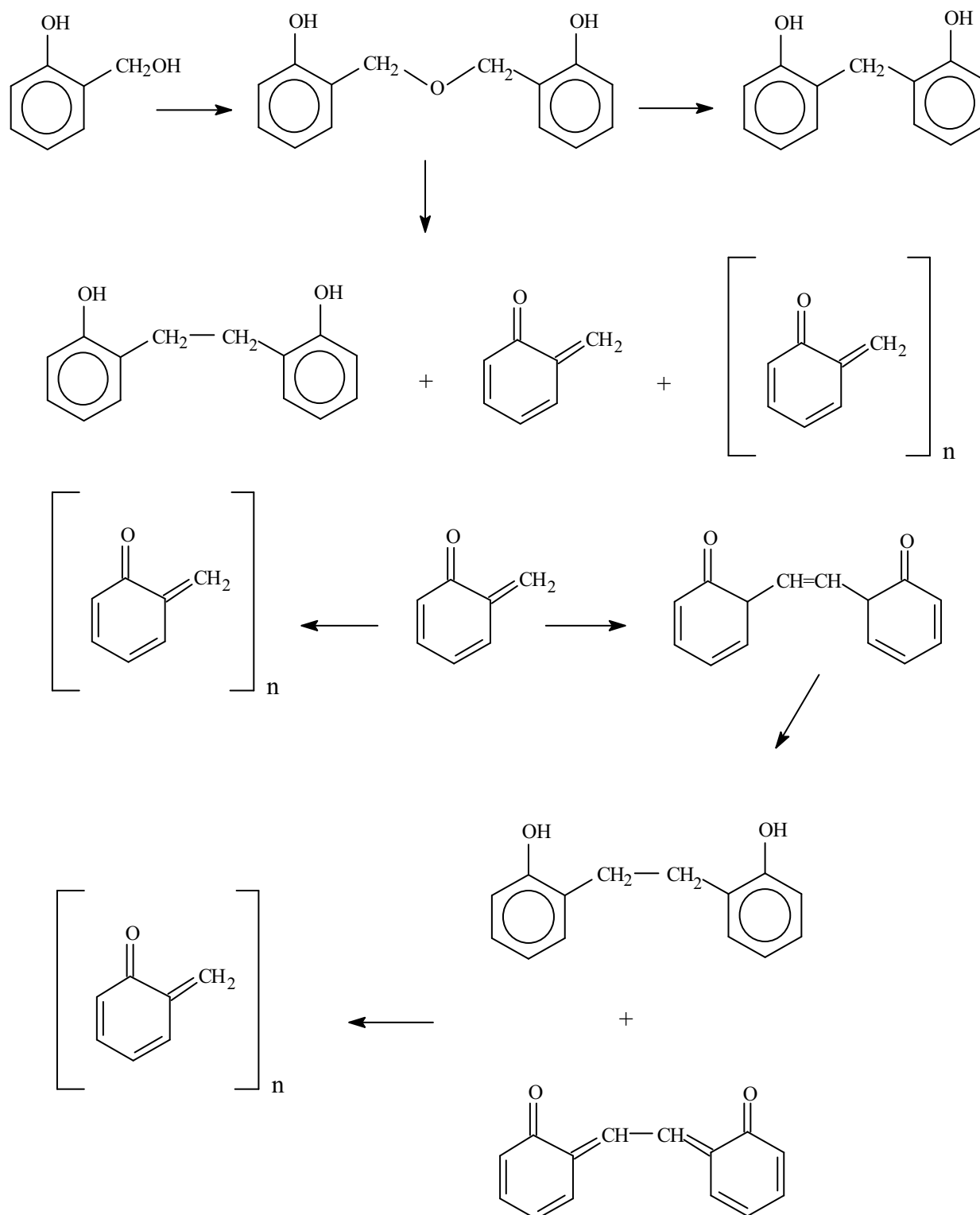


Figure I.17. Représentation schématique du durcissement de résines PF [50].

De nombreux chercheurs ont conclu, à partir de ces données, que les chaînes phénol-méthylène étaient très irrégulières et que les liaisons permettant l'établissement de la structure tridimensionnelle étaient peu nombreuses. Durant le processus de durcissement, les molécules

de résines croissent lentement, d'autres chaînes se greffant sur elles pour donner des polymères branchés [53]. Ce processus perdure jusqu'à ce que les molécules s'enchevêtrent et qu'un gel apparaisse. Le durcissement se poursuit, le réseau s'agrandit, ainsi que l'enchevêtrement moléculaire. Les molécules finissent par devenir immobiles, ayant formé une structure insoluble et infusible [53]. Le durcissement rapide de la saligénine chauffée en présence d'acides ou de bases conforte cette théorie. Il n'est cependant pas possible d'obtenir un réseau tridimensionnel constitué de ponts de type méthylène à partir de la saligénine.

La résistance aux chocs et la flexibilité d'une résine durcie croissent avec le nombre de groupements méthylène présents autour des noyaux phénoliques. Lorsque ce nombre passe de 1 à 10, un réseau bien plus souple est obtenu [54].

Par ailleurs, la dureté du réseau diminue avec la longueur de la chaîne polyméthylène. Plusieurs auteurs pensent que le durcissement de la résine passe par deux phases :

- la formation d'un gel macromoléculaire très condensé,
- la formation d'un liquide visqueux de faible poids moléculaire.

Les cavités du réseau obtenu, ou plutôt du squelette formé, se remplissent du condensat liquide et visqueux [55].

La figure I.18 montre l'influence du pH de la résine liquide sur le temps de formation du réseau durci. Il ressort que les conditions alcalines sont favorables au durcissement des résines PF.

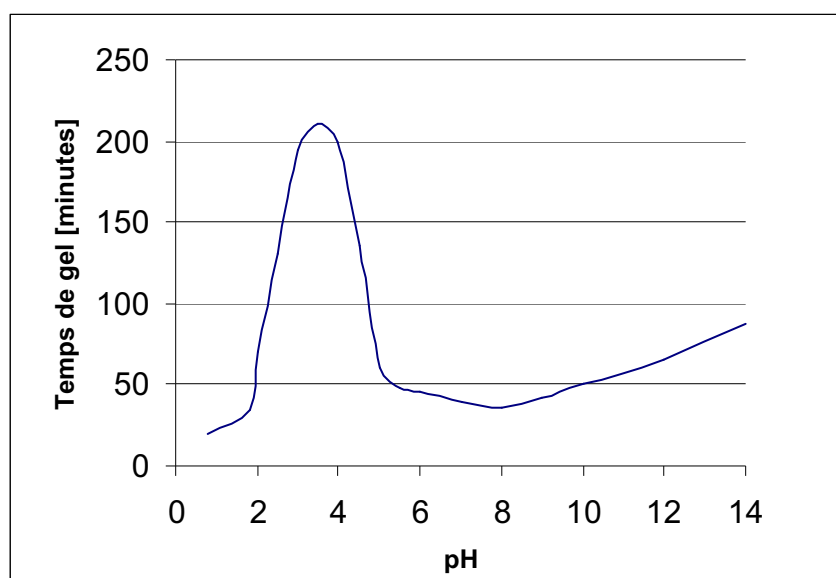


Figure I.18. Valeurs expérimentales de temps de gel en fonction du pH d'une résine PF [56].

I.5. Collage et Adhésion

I.5.1. Le collage

Le collage est un procédé d'assemblage de deux ou plusieurs matériaux par l'intermédiaire d'un joint adhésif. Dans notre cas, les matériaux à coller sont des particules ou placages de bois. La réussite d'un bon collage dépend, d'un côté de la nature des matériaux à coller, de l'autre, de la nature de l'adhésif et des conditions de pressage.

Un bon collage doit être capable de résister, sans aucune diminution de résistance, aux contraintes induites dans le bois lors des variations d'humidité ou des contraintes mécaniques. Il faut que les forces de cohésion entre les deux surfaces collées soient conservées. Dans tous les processus de collage, il existe plusieurs facteurs contrôlables ou incontrôlables qui peuvent affecter la qualité du joint collé directement ou indirectement.

Dans le processus de collage, deux aspects sont intéressants :

1. la *formation du joint collant* qui consiste au passage de l'adhésif liquide à l'état solide ;
2. la *qualité du joint*, qui dépend des propriétés de l'adhésif durci et de son comportement vis à vis des sollicitations et de la dégradation chimique.

La formation et la qualité du joint ne sont pas indépendantes l'une de l'autre mais elles interagissent.

Parfois, il est important de prévoir un troisième paramètre :

3. la *qualité du produit collé fini*, dans la mesure où les performances du produit collé fini peuvent être différentes des caractéristiques de qualité du joint de colle. En d'autres termes, il est possible que le joint collé soit satisfaisant mais que le produit collé fini ne satisfasse pas les standards demandés (par exemple, changements dimensionnels du panneau dus au gonflement).

L'encollage du bois est donc un processus d'assemblage qui devrait avoir pour but la meilleure performance du produit fini.

Selon Marra [32] la qualité du produit collé résulte de la somme des sept groupes de facteurs suivants :

1. forces d'adhésion potentielles
2. composition de l'adhésif
3. propriétés du bois
4. préparation du bois
5. application de l'adhésif
6. géométrie du bois
7. destination du produit

Les groupes de 1 à 5 influencent la formation du joint ; le groupe 7, sa performance et le 6 à la fois la formation et la qualité du joint.

Selon Habenicht [58], la résistance finale d'un joint de colle résulte de :

- la cohésion des matériaux collés
- la cohésion de la ligne de colle elle-même
- la résistance de la couche à l'interface entre la ligne de colle et les deux parties collées.

Marra [32] compare l'anatomie d'une liaison adhésive à une chaîne dans laquelle la plus faible liaison détermine la qualité du processus d'encollage. La chaîne est formée par : l'adhésif même, l'interface adhésive, la couche de liaison intra adhésive.

Il existe différentes théories concernant l'adhésion. Le point commun de ces théories est de donner une explication des mécanismes de l'adhésion. Le terme adhésion peut être défini comme l'attraction entre un matériau et un autre [32]. De façon similaire, Kinloch [59] définit l'adhésion simplement comme l'attraction entre substances. Schultz et Nardin [60] soulignent que le terme adhésion est ambigu et intéresse une variété de concepts et d'idées. En fait, l'adhésion représente soit la formation de liaisons à l'interface de deux matériaux, soit la charge mécanique demandée pour rompre un assemblage collé.

Par contre, le terme **cohésion** est défini comme l'ensemble des forces qui assurent la liaison entre les molécules présentes à l'intérieur d'un même matériau. La cohésion dépend donc de la température et elle est déterminée par l'état d'agrégation des matériaux. Une forte cohésion

entre molécules à l'état solide favorise la résistance interne des matériaux ; une faible cohésion conduit à la dislocation de la structure jusqu'à l'état liquide ou gazeux. Dans un assemblage, la cohésion est déterminée soit par la ténacité de l'adhésif, soit par la résistance obtenue suite aux processus de durcissement.

Il est important de souligner qu'un adhésif idéal doit être capable de satisfaire une bonne cohésion et une bonne adhésion.

I.5.2. Les théories

Il n'existe pas une théorie universelle capable de relier les propriétés physico – chimiques des matériaux à la résistance des joints obtenus. Certaines théories cherchent à prévoir les résistances des joints en supposant une adhésion idéale, d'autres prédisent la force des interactions aux interfaces.

Les principales théories concernant l'adhésion sont au nombre de six [59-60] :

1. la mouillabilité (connue aussi comme le modèle de l'adsorption)
2. l'accrochage mécanique
3. la diffusion
4. les forces électrostatiques
5. les couches interfaciales de faible cohésion
6. la liaison covalente ou chimique

Chacune de ces approches est valide dans des conditions précises et pour une classe d'adhésifs déterminée [59-61]. Elles contribuent toutes à expliquer les forces d'adhésion intrinsèques qui agissent à l'interface entre l'adhésif et le matériau collé et leur importance respective dépend du système de collage choisi. Cependant la théorie de la mouillabilité est la plus utilisée dans la science de l'adhésion actuellement [60-61].

Le terme « **mouillabilité** » peut être défini comme *une manifestation macroscopique de l'interaction moléculaire à l'interface entre un liquide et un solide en contact direct* [62].

Chaque manifestation comprend :

1. la formation d'un angle de contact θ à l'interface solide/liquide/gaz ;
2. la propagation d'un liquide sur une surface solide ;
3. la pénétration d'un liquide dans un solide poreux.

Cependant, cette définition de mouillabilité ne tient pas compte de la dissolution ou du gonflement du solide découlant de l'interaction avec le liquide, ni des interactions chimiques entre les matériaux qui changent de composition.

Les phénomènes de mouillabilité peuvent être caractérisés en utilisant des paramètres de mouillabilité thermodynamique, par exemple, l'angle de contact, l'énergie libre de surface et le travail d'adhésion. Il est important de rappeler que ces paramètres ne décrivent pas les interactions au niveau moléculaire [62]. Une compréhension approfondie des phénomènes de mouillabilité peut être atteinte en considérant l'origine et la nature des forces intermoléculaires [62-64].

La meilleure voie pour interpréter la mouillabilité d'une surface de basse énergie, comme celle d'un matériau lignocellulosique, est de considérer le travail d'adhésion (W_a) défini comme le travail demandé pour séparer la surface unitaire de l'interface solide – liquide.

Lors de la séparation de deux matériaux dissemblables (deux surfaces possédant une énergie de surface propre), une partie de l'énergie « manque » en raison de la disparition de forces moléculaires. Cette quantité correspond à l'énergie interfaciale.

Soit pour deux matériaux 1 et 2 :

$$W_a = (\gamma_1 + \gamma_2) - \gamma_{12} = \sum \text{énergies libres de surface} - \text{énergie libre de l'interface}$$

Il s'agit de l'**équation de Dupré** où γ_{12} est l'énergie nécessaire pour créer une unité d'aire d'interface.

Dans le cas d'un solide et d'un liquide (bois – adhésif), l'équation sera :

$$W_a = \gamma_s + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Où :

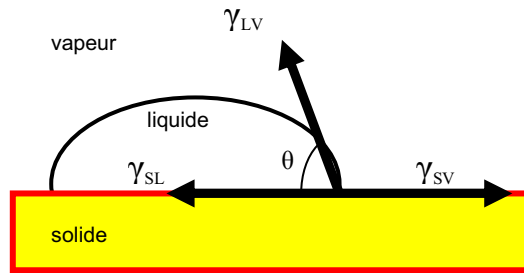
γ_s = énergie libre de surface du solide dans le vide

γ_{LV} = énergie libre de surface du liquide – vapeur

γ_{SL} = énergie libre de surface du solide – liquide

Le polymère doit pouvoir s'étaler sur la surface solide et « chasser » l'air ou les autres contaminants présents en surface ce qui se traduit par un angle de contact sur la surface faible.

Le mouillage d'une surface peut être schématisé comme suit :



Young a été le premier à proposer la relation suivante (1805)¹ :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

Il a été démontré que γ_{SV} , qui correspond à l'énergie libre de surface du solide résultant de l'adsorption de la vapeur du liquide est inférieure à l'énergie libre de surface du solide dans le vide γ_s .

La combinaison des équations de **Dupré et Young** donne :

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) + \Pi_s$$

Où Π_s est la pression d'étalement à l'équilibre, qui est très souvent négligée.

La relation de Young – Dupré est généralisable au cas solide/liquide solidifié.

La composition de la résine liquide a une influence sur sa tension superficielle (pour les liquides, on parle de tension superficielle plutôt que d'énergie de surface) et son comportement dans la pénétration dans le bois. Le choix du système collant influence l'angle de contact, la mouillabilité et le processus de collage.

Plusieurs auteurs ont réalisé des travaux sur la caractérisation thermodynamique de résines, en particulier sur les systèmes collants à base de résines UF et PF [65-71].

Les premières tentatives de caractérisation de l'énergie de surface des panneaux ont été réalisés par Scheilkl et Dunky en 1996 [70] et par Wulf *et al.* en 1997 [72]. A cause de la grande variabilité qui caractérise les panneaux, une grande quantité de données est nécessaire pour obtenir un résultat final sur l'énergie de surface.

¹ T. Young Phil. Trans. Roy. Soc. 95, p 65 (1805).

Pour ce qui concerne les résines les plus utilisées en ce moment dans l'industrie du bois (UF, PF, MUF, PMUF et isocyanates), il n'existe pas beaucoup d'informations sur les données concernant la thermodynamique de surface.

I.5.3. Interface bois/polymères thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont dans les composites à base de bois, principalement liés au bois par une adhésion mécanique. La pénétration de l'adhésif à l'intérieur des pores ou anfractuosités de la matière ligneuse permet, une fois la polymérisation achevée, de lier les deux composants [33],[88-90].

Les colles à bois les plus utilisées comme les UF ou les PF ne développent aucun lien chimique avec la matière ligneuse. Toutefois, certains travaux ont mis en évidence la capacité des adhésifs isocyanates (cf. Figure I.19) à former des liaisons chimiques avec le bois, en plus de l'ancrage mécanique [87],[91-92].

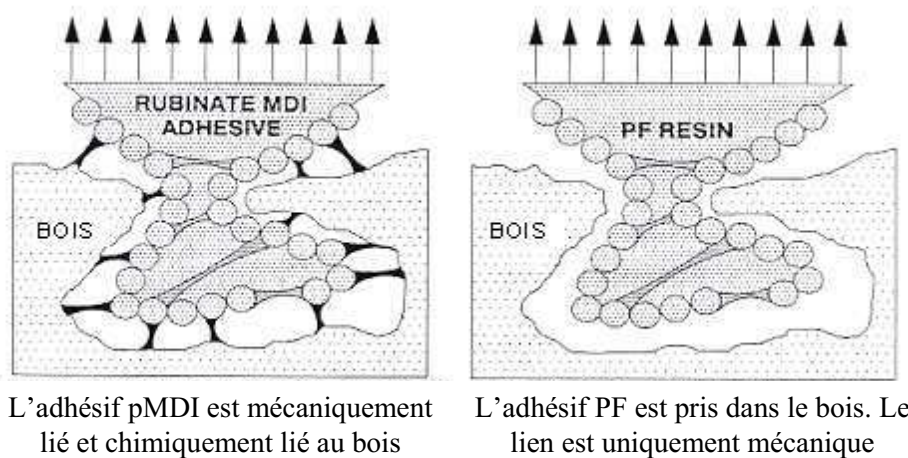


Figure I.19. Comparaison de l'adhésion bois/thermodurcissables dans le cas d'adhésifs isocyanates et PF [90].

Les propriétés d'adhésion de cette interface proviennent des caractéristiques mécaniques (rigidité) des adhésifs qui donnent un composite ayant une bonne cohésion. Le transfert des contraintes est bien assuré.

Le groupe isocyanate est chimiquement actif avec les composés contenant de l'hydrogène réactif tels que les groupements fonctionnels hydroxydes du bois et en particulier les groupes

hydroxyles de la cellulose [93]. Par réaction entre ces derniers et les isocyanates, il peut y avoir formation d'un uréthane (cf. Figure I.20). Par la suite, une seconde réaction entre l'isocyanate et l'eau ou l'uréthane entraîne la formation d'une amine.



Figure I.20. Formation d'un uréthane par réaction cellulose-isocyanate.

I.6. Processus de fabrication des panneaux de particules

I.6.1. Application de la résine : le taux d'encollage

Le taux d'encollage correspond à la quantité de résine consommée pour la fabrication d'un panneau. Il est couramment exprimé comme le pourcentage de résine solide sur la masse moyenne de copeaux anhydres, utilisés pour la fabrication des couches internes et externes du panneau. Classiquement le taux d'encollage varie de 8-10% pour la couche interne et de 11-13% pour les couches externes.



La résine représente environ 40% du prix d'un panneau, il est donc important que la quantité de résine utilisée soit toujours la plus basse possible pour des raisons économiques.

Néanmoins, du point de vue technologique, un taux minimum de résine est nécessaire pour garantir un collage correct des particules et par conséquent les propriétés du panneau. Cette quantité minimale de résine varie dans des intervalles assez étroits et dépend du type de résine utilisée. Par ailleurs, une quantité excessive de résine présente des inconvénients technologiques, comme un taux élevé d'humidité qui se traduit par des problèmes de pression de vapeur élevée pendant le processus de pressage à chaud.

La quantité de résine appliquée aux particules doit être évaluée et analysée en fonction :

- des caractéristiques physiques des copeaux
- de la distribution de taille des copeaux
- de la quantité totale des copeaux
- de sa distribution à la surface des particules.

I.6.2. Facteurs influençant le taux d'encollage

La taille des copeaux

La masse moyenne de copeaux utilisée ne donne aucune indication sur la quantité de résine par rapport à la surface spécifique des copeaux. Pour 100 g de copeaux anhydres, la surface des particules peut varier de $< 1 \text{ m}^2$ jusqu'à 10 m^2 suivant leur taille. Aussi, le taux d'encollage pour des particules fines est supérieur à celui utilisé pour des particules de plus grosse taille.

L'influence de la taille et de la forme des copeaux sur les propriétés hygroscopiques et mécaniques du panneau a été étudiée par de nombreux auteurs [73-78]. Le point commun de toutes ces études est l'augmentation des forces de flexion, compression et traction du panneau mais une diminution de la cohésion interne avec l'augmentation de la longueur des copeaux. Le rapport $s = l/d$ (où l est la longueur et d l'épaisseur du copeau) doit donc être toujours indiqué avec la mesure de l'épaisseur du copeau.

Pour des fractions de particules i , de forme carrée et de taille homogène, le nombre de particules N_i peut être exprimé comme :

$$N_i = \frac{10^3 \times m_{Hi}}{\rho \times l_i \times b_i \times d_i}$$

Où :

m_{Hi} = quantité de copeaux (gr) ; ρ = masse volumique des essences de bois ou du mélange de bois (gr/cm^3) ; l_i = longueur du copeau (mm) ; b_i = largeur du copeau (mm) ; d_i = épaisseur du copeau.

La surface utile de collage F_i est alors :

$$F_i = 2 \times 10^6 \times N_i \times l_i \times b_i = \frac{2 \times 10^3}{\rho \times d_i}$$

Le taux d'encollage peut être indiqué en considérant :

- (i) La masse de résine $m_{0, \text{spec}, i}$ (% ou grammes de résine solide / 100 gr de copeaux anhydres) :

$$m_{0, spec} = \left(\frac{m_{0, i}}{m_{Hi}} \right) \times 100$$

où $m_{0,i}$ est la quantité de résine solide ;

(ii) La surface spécifique d'encollage $m_{0,Fi}$ (gramme de résine solide / m² de surface)

$$m_{0, Fi} = \frac{m_{0, i}}{F_i}$$

où F_i est la surface efficace de collage de toutes les particules (m²).

Si un des deux termes est connu, l'autre peut être calculé en supposant une distribution uniforme de la résine sur la surface des copeaux. Les copeaux peuvent aussi se différencier par leur forme. Par souci de simplification, la forme des copeaux de taille moyenne ou grande est considérée comme un parallélépipède de longueur l , largeur b et épaisseur d ; les copeaux plus petits sont assimilés à des cubes. Le taux d'encollage est beaucoup plus élevé pour les copeaux de petite taille à cause de leur grande surface. La seule présence d'un faible pourcentage des copeaux de petite taille a un effet négatif sur l'encollage de la fraction de copeaux plus grands.

La figure I.21 montre un exemple de distribution de la masse de particules, du taux d'encollage et du taux de résine solide selon la taille des particules. La longueur de particules varie de 25 mm pour les copeaux les plus grands à 0,6 mm pour la poussière de bois [79].

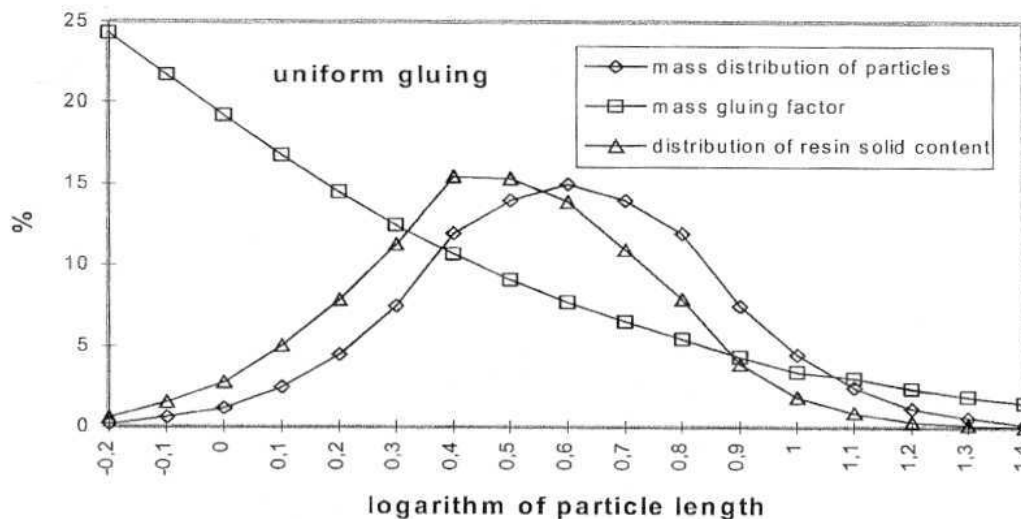


Figure I.21. Exemple de distribution de la taille de copeaux, du taux d'encollage et de la distribution de la résine solide [79]. Le taux d'encollage total est estimé à 8% (résine solide / copeaux anhydres).

Pour les raisons décrites, la couche interne du panneau et les couches externes sont collées séparément car la couche interne est composée de particules de plus grosses dimensions, les couches externes de plus petites. L'encollage séparé des différentes couches est nécessaire car le taux d'encollage est différent de même le mélange collant (pourcentages différents de durcisseur et quantités d'eau ajoutée).

Autres facteurs influençant le taux d'encollage

Outre la surface de copeaux, d'autres facteurs influencent le taux d'encollage, comme par exemple :

- Le type de panneaux : panneaux de particules, OSB, MDF sont fabriqués à partir de copeaux de tailles différentes donc le taux d'encollage sera différent ;
- Le type de liant utilisé et sa performance ;
- L'application de la résine ;
- La forme des particules ayant la même taille ;
- Le rapport $s = l/d$ pour la même longueur de copeaux ;
- La concentration et la viscosité de l'adhésif
- La détérioration des copeaux plus gros dans l'encolleuse...

Les résultats théoriques du taux d'encollage dépendent beaucoup des paramètres utilisés dans le calcul, mais surtout de la taille et de la forme des copeaux. En changeant ces paramètres, les résultats changent.

I.6.3. Influence du taux d'encollage sur l'humidité du panneau

Le contrôle de la quantité d'eau présente dans le panneau est le plus important problème dans la production de panneaux de particules. Ce problème a déjà été soulevé au début de la production des panneaux de particules [80]. Avec l'utilisation des résines aminoplastiques ayant un taux faible de formaldéhyde, la quantité d'eau présente pendant le processus de fabrication est particulièrement critique. La distribution de la résine sur la surface du bois dépend de sa dilution et de sa viscosité. La quantité d'eau appliquée avec la résine doit s'évaporer pendant le pressage à chaud. Dans ce contexte, l'évaporation de l'eau contenue dans le panneau avant de rentrer dans la presse (appelé gâteau) et à la sortie est donc très importante.

Une plus petite quantité de résine utilisée ne signifie pas seulement un coût inférieur du panneau mais cela élimine aussi certains inconvénients liés à l'apport d'humidité de la part de la résine. Si cette quantité d'eau est assez faible, spécialement dans les copeaux de la couche interne du panneau, il n'y aura pas de problèmes de pression de vapeur trop élevée pendant le cycle de pressage. Si au contraire, la quantité d'eau présente dans la couche interne est trop élevée, la pression de vapeur élevée dans le panneau tendra à faire éclater le panneau à la fin du cycle de pressage. Si la différence de pression de vapeur entre les couches externes et interne est plus petite, le transfert de chaleur sera retardé. Donc, si la quantité d'humidité de la couche interne est élevée, la quantité d'eau des couches externes doit être réduite.

Le taux d'humidité des copeaux collés influence la plasticité des particules. Cette plasticité est importante car elle joue sur la déformation des particules qui permet d'augmenter l'aire de contact inter particulaire et assurer une bonne liaison.

Humidité des copeaux avant et après mélange avec la colle

Le taux d'humidité du bois dépend de la température de pressage adoptée. Selon les températures choisies, il existe différentes plages d'humidité du panneau. En plus de la température, l'humidité à proximité de la ligne de colle influence les mécanismes de durcissement et donc la formation et la force des liaisons [81-83].

Le séchage des particules est important lui aussi car il peut influencer les propriétés physiques et chimiques des copeaux. La détermination de l'humidité des copeaux collés est basée sur le taux d'humidité des particules de bois séchées et sur la composition du mélange collant.

Le tableau I.2 montre un exemple de calcul de l'humidité des copeaux dans la couche interne d'un panneau de particules [84].

Il existe trois différentes sources d'humidité dans les copeaux collés :

1. eau dans les parois des cellules du bois ;
2. eau dans le lumen des cellules du bois (provenant de la résine) ;
3. eau encore présente sur la surface des copeaux (provenant en partie de la résine et en partie de l'eau aspergée sur le panneau avant le pressage)

Tableau I.2. Exemple de calcul du taux d'humidité dans la couche interne d'un panneau de particules [84].

Hypothèses	Humidité contenue dans les copeaux avant collage : 2,5 % Extrait sec de la résine : 60% Concentration de la solution de durcisseur : 20% Concentration de l'émulsion de paraffine : 60% Taux d'encollage : 8% de résine solide / copeaux anhydres Taux de durcisseur : 2,5% de durcisseur / résine solide Addition de paraffine : 0,6% de paraffine solide / copeaux anhydres Addition d'eau : 0	
102,2 kg de copeaux	100 kg de copeaux anhydres	2,2 kg d'eau (copeaux)
12,1 kg de résine	7,26 kg de résine solide	4,84 kg d'eau (résine)
1 kg de durcisseur	0,2 kg de durcisseur solide	0,8 kg d'eau (durcisseur)
1 kg d'émulsion	0,6 kg de paraffine solide	0,4 kg d'eau (émulsion)
	108,06 kg de solides	8,24 kg d'eau
La quantité d'humidité des copeaux collés (eau totale/ solides totaux) : 7%		

L'eau encore présente sur la surface des copeaux peut être évaporée très rapidement. Elle est importante pour le transfert de l'énergie vers l'intérieur et donc pour augmenter la température dans la couche centrale du panneau. Un apport de vapeur peut être aussi fourni par de l'eau aspergée sur la surface du panneau juste avant l'entrée dans la presse. L'eau contenue dans le lumen des cellules du bois peut être aussi évaporée mais très lentement. L'eau contenue dans les parois des cellules du bois n'a pas un rôle important dans le chauffage de la couche centrale du panneau.

Normalement, pour des résines aminoplastiques, le taux d'humidité dans les couches du panneau est :

Couche interne : 6 – 7 %

Couches externes : 10 – 13 %

Temps d'assemblage ouvert et fermé

L'humidité du panneau qui dépend beaucoup du taux d'encollage est influencée aussi par le temps d'assemblage du panneau ouvert et fermé. On parle de temps d'assemblage surtout pour les panneaux de contreplaqué.

Le temps d'assemblage ouvert commence avec l'application du mélange collant sur les copeaux et il finit avec l'addition de la deuxième couche du panneau. Pendant ce temps, l'eau contenue dans la ligne de colle s'évapore. Parallèlement, le taux d'humidité du bois qui doit être collé peut diminuer. Un temps ouvert d'assemblage plus long provoque :

1. une augmentation de la viscosité du mélange collant appliqué due à la perte d'eau
2. la formation d'un film sec à la surface de la ligne de colle

Ces deux phénomènes se traduisent par une réduction de la mouillabilité qui peut provoquer une baisse de la force de liaison.

Pendant le temps d'assemblage fermé, qui finit avec le pressage du panneau, l'eau peut pénétrer dans le bois de la deuxième couche du panneau en provoquant par exemple un fort gonflement du placage. Le gonflement excessif des placages est la cause de l'apparition de fentes une fois qu'ils ont séché.

Transfert d'énergie pendant le cycle de pressage

Le chauffage de la couche interne du panneau est basé sur l'évaporation de l'eau des couches superficielles et le transport de l'énergie libérée (vapeur) vers l'intérieur. La vapeur se condense dans la couche interne et la réchauffe. Plus la quantité de vapeur est élevée, plus le gradient de pression de vapeur est étroit et plus le réchauffement de la couche interne sera rapide ce qui permet un temps de pressage plus court. Cependant, cette vapeur contribue à l'humidité de la couche centrale du panneau qui doit néanmoins être gardée aussi basse que possible.

Un taux d'humidité trop élevé dans le panneau avant de rentrer dans la presse provoque un temps d'aération long pendant le cycle de pressage, gêne la réaction chimique de durcissement, cause une augmentation de la densité des couches externes et un profil de densité escarpé entre couches externes et interne.

Pendant le cycle de pressage à chaud du panneau, il y a des variations brutales de température, du taux d'humidité et de la pression de vapeur qui influencent fortement la force de liaison et le durcissement de la résine. Tous ces processus, avec la pression appliquée pendant le cycle de pressage, jouent sur le profil de densité du panneau et par conséquent sur ses propriétés mécaniques et physiques.

Pression de vapeur dans le gâteau et le panneau fini

A cause du taux d'humidité des particules collées dans la couche interne du panneau et le passage de vapeur des couches externes vers l'intérieur, la pression de vapeur de la couche interne augmente en augmentant le temps du cycle de chauffage. Si la pression de vapeur est trop élevée, cela provoque l'éclatement du panneau encore chaud à la sortie de la presse. Les facteurs influençant ce phénomène sont le taux d'humidité des particules collées (lié au mélange collant et au taux de résine utilisée), l'épaisseur des couches interne et externes, la température de pressage, le temps de pressage, la densité et l'aération du gâteau et du panneau.

Très récemment, certaines presses ont été équipées d'une « zone de refroidissement » qui représente un tiers de la longueur de la presse. Pour le moment, il n'y a pas assez de résultats industriels connus et un jugement de cette technologie n'est pas encore possible.

I.6.4. Le pressage

Il existe différentes méthodes de pressage selon le type de presse adoptée et le système d'apport de la chaleur :

1. **Presse multi- étages** : il s'agit de la méthode la plus vieille pour le pressage des panneaux. La chaleur est transférée à l'intérieur du gâteau par la surface. Les avantages principaux de ce type de presses sont le coût d'investissement initial faible et les connaissances les concernant. Par exemple, aux Etats-Unis, la grande majorité des industries pour la fabrication de OSB est équipée avec ce type de presses.
2. **Presse continue** : la presse continue est constituée d'un système de pressage formé de deux rubans en acier et permet la fabrication de tous types de panneaux. Les rubans en acier sont pilotés par des tambours et tiennent un tapis roulant à tiges. En comparaison à la presse multi- étages, la presse continue permet un temps de pressage plus court et une production de panneaux aux propriétés plus homogènes [84]. Par contre la presse multi-étages permet une meilleure flexibilité pour changer les caractéristiques du panneau (épaisseur et taille).

3. **Système à injection de vapeur** : Cette méthode est utilisée pour produire des panneaux homogènes. Le système de chauffage est très rapide et entraîne des temps de pressage courts et une bonne plastification du bois. Les capacités productives d'un tel système sont supérieures à celles d'une presse mono- étage qui est capable de produire 1100 m³/ jour.
4. **Préchauffage** : l'utilisation de ce système prévoit le préchauffage du gâteau avant son entrée dans la presse chaude. Pour l'utilisation de ce système, il faut considérer deux aspects :
 - Plus le système de préchauffage est proche de la presse, plus le risque de prédurcissement de l'adhésif est petit et plus le préchauffage est efficace ;
 - Le coût énergétique est plus élevé lorsqu'on utilise un préchauffage à hautes fréquences ou micro- ondes qu'un système à injection d'air chaud ou d'un mélange air/vapeur.
5. **Stockage à chaud post-pressage** : des études ont été lancées pour caractériser l'amélioration des panneaux de particules par stockage à chaud après pressage. Initialement ces études ont été conduites sur les résines UF [85], mais le modèle qui décrit la chaleur dégagée par un panneau de particules sorti de la presse, utilisé dans le cas de résines UF [85], peut être utilisé pour le stockage à chaud de panneaux de particules fabriqués avec des résines MUF [86]. Il s'agit du modèle décrit par l'équation suivante :

$$T = T_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{8(T_{\max} - T_{\Delta})}{\pi n} \left(\frac{2(-1)^n}{(\pi n)^2} - \frac{2}{(\pi n)^2} - 1 \right) + \frac{8(T_{\max} - T_{\Delta})(-1)^n}{\pi n} + \frac{2(T_{\max} - T_0)(1 - (-1)^n)}{\pi n} \right) e^{-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 K t} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

où

T = est la température en °C ; T_0 est la température de l'environnement dans lequel le panneau est conservé ; $T_{\max}$ est la température à la surface du panneau ; T_{Δ} est la température au centre du panneau ; t est le temps en secondes ; x est la profondeur en mètre de la surface jusqu'au point où la mesure est prise ; l est l'épaisseur en mètre du panneau ; K est le coefficient de diffusion de la chaleur du panneau de particules en m²/s. L'analyse thermomécanique (TMA) a été conduite pour établir s'il y a une corrélation entre le durcissement des joints collés sous TMA et le durcissement de la résine dans le panneau [85]. Ce programme de TMA qui prévoit une augmentation suivie par une stabilisation de la température du joint collé, a été conçu pour simuler les caractéristiques

du profil d'augmentation de la température et sa stabilisation à l'intérieur d'un panneau de particules pendant le pressage. Le joint de colle durci a été testé après durcissement, encore avec la TMA, pour établir l'effet du durcissement ultérieur du post- pressage (par conservation à la chaleur) à plus basse température (90 – 100°C) sur le module maximal du joint.

Les résultats montrent que le durcissement post-pressage peut être utilisé dans des conditions bien précises sans qu'il y ait dégradation du joint collé étant donné que la valeur du module atteinte pendant cette étape est toujours plus élevée que celle atteinte à la fin du durcissement du joint collé ;

(i) le durcissement post- pressage peut être utilisé en principe pour appliquer des cycles de pressage plus courts à des panneaux de particules fabriqués avec des résines UF ; (ii) la valeur maximale du module d'élasticité obtenue indique quelles sont les meilleures conditions de durcissement post-pressage parmi celles utilisées pour cette étude grâce à une technique simple comme la TMA.

La correspondance des résultats obtenus avec la TMA et ceux obtenus pour des panneaux de particules est très claire. D'autres programmes de traitement post-pressage établis pour augmenter la performance de panneaux de particules peuvent être étudiés en associant la TMA et le modèle développé [85-86]. L'amélioration de la performance mécanique est due à un réarrangement interne des ponts méthylène-éther en un réseau plus serré de ponts méthylène [85]. Ce réarrangement s'oppose à la tendance à la dégradation des résines aminoplastiques. Malgré tout, dans les nouvelles résines UF à bas rapport molaire, la quantité de ponts méthylène formé pendant le durcissement est très basse.

I.7. Normes européennes sur la qualité des panneaux de particules

I.7.1. Définition et classification

La définition et la classification des panneaux de particules sont réglementées au niveau européen par la norme NF EN 309 (1992) [87].

Le panneau de particules est défini comme un « *matériau en plaque fabriqué sous pression et chaleur à partir de particules de bois (grands copeaux, particules, « copeaux de rabotage », sciure, lamelles...) et/ou autres matériaux lignocellulosiques en forme de particules (chanvre, lin, fragments de bagasse, ...) avec addition d'un liant* ».

Les panneaux de particules peuvent être classés suivant différents critères, la norme ne donne pas une classification absolue. Dans la norme, les panneaux sont classés selon leur procédé de fabrication (pressage à plat, par cylindre...), leur état de surface (brut, poncé,...), leur forme, la dimension et la forme de particules (OSB, waferboard,...), la structure du panneau (monocouche, multicouche,...), selon l'usage...

I.7.2. Echantillonnage, découpe et contrôle [95]

La norme européenne NF EN 326-1 (1994) [95] prescrit certaines règles pour l'échantillonnage et la découpe des éprouvettes ainsi que pour l'expression et la présentation des résultats d'essai afin d'obtenir des informations sur les caractéristiques des panneaux à base de bois. La norme NF EN 326-1 ne traite pas de l'échantillonnage et de la découpe des éprouvettes pour la conception de structures [96-97].

A cause de la variabilité entre les panneaux et dans un même panneau, il est nécessaire de tester un certain nombre n de panneaux et m d'éprouvettes dans le même panneau. Les nombres n et m varient selon le test à effectuer et m est indiqué dans la norme européenne de méthode d'essai correspondante.

Le tableau I.3 donne un exemple du nombre minimal de petites éprouvettes découpées dans chaque panneau.

Tableau I.3. Nombre minimal m de petites éprouvettes découpées dans chaque panneau.

Caractéristiques du panneau	Norme EN	m
Teneur en humidité	EN 322	4
Changement en dimension	EN 318	
Masse volumique	EN 323	6
Cohésion interne	EN 319	8
Gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau	EN 317	

Les dimensions des éprouvettes varient aussi selon l'essai et sont données dans la norme européenne de méthode d'essai correspondante.

Chaque éprouvette doit être marquée avec le numéro du panneau et le numéro d'ordre de l'éprouvette. Il faut que les éprouvettes soient découpées de sorte que leurs bords soient nets, sans traces de brûlures et perpendiculaires au plan du panneau.

I.7.3. Exigences [98 -104]

Les panneaux de particules doivent, à leur sortie d'usine, satisfaire aux exigences générales indiquées dans le tableau I.4 [98].

La vérification de la conformité à la présente norme doit être réalisée en utilisant les méthodes d'essai dont la liste se trouve dans le tableau I.4.

Cette norme donne aussi des indications sur le contrôle des panneaux externes à l'usine, qui doit se réaliser sur des bases statistiques ; sur le marquage de panneaux selon les normes EN 312-2 à EN 312-7 [99-104], et sur les divergences nationales sur le taux de formaldéhyde dues à des règlements internes aux pays suivants : Autriche, Danemark, Allemagne, Suède.

Tableau I.4. Exigences générales à la sortie d'usine.

N°	Caractéristique	Méthode d'essai	Exigence
1 ¹⁾	Tolérance sur dimensions nominales - épaisseur (poncée) dans un même panneau et entre panneaux - épaisseur (non poncée) dans un même panneau et entre panneaux - longueur et largeur	EN 324 – 1	$\pm 0,3 \text{ mm}$ $- 0,3 \text{ mm} + 1,7 \text{ mm}$ $\pm 5 \text{ mm}$
2 ¹⁾	Tolérance de rectitude des bords	EN 324 – 2	1,5 mm par m
3 ¹⁾	Tolérance d'équerrage	EN 324 – 2	2 mm par m
4	Teneur en humidité	EN 322	5% à 13%
5 ¹⁾	Tolérance de la masse volumique moyenne à l'intérieur d'un panneau	EN 323	$\pm 10\%$
6 ²⁾	Potentiel en formaldéhyde (valeur au perforateur) - Classe 1 - Classe 2	EN 120	$< 8 \text{ mg/100 g}$ $> 8 \text{ mg/100g}$ $= 30 \text{ mg/100g}$

¹⁾ Ces valeurs sont données pour une humidité relative dans le matériau correspondant à une humidité relative de l'air environnant de 65% et une température de 20°C.

²⁾ Les valeurs au perforateur s'appliquent à une humidité du matériau (H) de 6,5%. Dans le cas des panneaux de particules ayant d'autres humidités (dans la gamme $3\% \leq H \leq 10\%$), la valeur au perforateur doit être multipliée par un facteur F qui peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$F = - 0,133 H + 1,86$$

Les parties de 2 à 7 de la norme NF EN 312 [99-104], décrivent les exigences des panneaux selon différentes applications et selon leur épaisseur. Les panneaux sont donc répartis en 6 classes et, selon la classe d'appartenance, désignés avec un numéro précédé de la lettre P :

1. panneaux pour usage général utilisés en milieu sec² (P2) [100];
2. panneaux pour agencements intérieurs (y compris les meubles) utilisés en milieu sec (P3) [100];
3. panneaux travaillants utilisés en milieu sec (P4) [101];
4. panneaux travaillants utilisés en milieu humide³ (P5) [102];
5. panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu sec (P6) [103];
6. panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu humide (P7) [104];

Si l'on considère la gamme d'épaisseur de 13 à 20 mm, les exigences pour la cohésion interne (EN 319) [105] pour les différents types de panneaux sont décrites dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Exigences pour les panneaux dont l'épaisseur est comprise dans la gamme de 13 à 20 mm décrites dans les parties de 2 à 7 de la norme EN 312, [99-104].

	Cohésion interne à sec (MPa)	Cohésion interne après essai dans l'eau bouillante (MPa)
P2	0,24	
P3	0,35	
P4	0,35	
P5	0,45	0,14
P6	0,50	
P7	0,70	0,23

I.7.4. Détermination de la cohésion interne [105]

La norme européenne NF EN 319 décrit une méthode pour déterminer la résistance à la traction perpendiculaire aux faces (« cohésion interne ») des panneaux de particules, de fibres et de particules liées au ciment.

² Le *milieu sec* est caractérisé par une humidité dans le matériau qui correspond à une température de 20°C et une humidité relative de l'air environnant ne dépassant 65% que quelques semaines par an.

³ Le *milieu humide* est caractérisé par une humidité dans le matériau qui correspond à une température de 20°C et une humidité relative de l'air environnant ne dépassant 85% que quelques semaines par an.

La norme s'applique sur des éprouvettes ayant des dimensions de 50×50 mm collées sur des semelles dont la nature (métal ou bois) dépend des épaisseurs et de la masse volumique des éprouvettes.

La résistance à la traction perpendiculaire au plan de panneau de chaque éprouvette f_t exprimée en newtons par millimètre carré (MPa) à deux décimales est calculée selon la formule suivante :

$$f_t = \frac{F_{\max}}{a \times b}$$

Où :

$F_{\max}$ est la contrainte de rupture, en newtons

a, b sont la longueur et la largeur de l'éprouvette, en millimètre

I.7.5. Détermination de la résistance à l'humidité [106]

La norme NF EN 1087-1 [106] décrit une méthode d'essai pour l'évaluation de la qualité du collage des panneaux de particules utilisés en milieu humide selon l'option 2 de l'EN 312-5 et l'EN 312-7 [102-104].

Cette norme remplace la norme française NF B 51-262 (1972) [107] et décrit la méthode appelée « V100 » qui consiste en une immersion des éprouvettes de dimensions 50×50 mm dans de l'eau bouillante pendant 2 heures. Ensuite, les échantillons sont laissés à refroidir dans de l'eau froide pendant 1 à 2 heures, sortis de l'eau, débarrassés de l'eau en excès par épongeage puis testés à l'état humide.

I.7.6. Détermination du gonflement en épaisseur [108]

La norme européenne NF EN 317 [108] décrit une méthode pour déterminer le gonflement en épaisseur des panneaux de particules, de fibres et de particules liées au ciment.

Le gonflement Gt en épaisseur de chaque éprouvette de 50×50 mm est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$Gt(\%) = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100$$

Où :

t_1 est l'épaisseur de l'éprouvette avant immersion, en millimètres :

t_2 est l'épaisseur de l'éprouvette après immersion, en millimètres

Le gonflement en épaisseur d'un panneau est égal à la moyenne arithmétique des résultats obtenus sur l'ensemble des éprouvettes d'un même panneau.

I.7.7. Détermination de la teneur en formaldéhyde

Le problème de l'émission de formaldéhyde des produits à base de bois est crucial car il touche à la santé de l'homme.

Le formaldéhyde peut être dangereux de deux manières :

à fortes concentrations durant un temps bref, il provoque l'irritation des yeux et des voies respiratoires ; à faibles concentrations durant un temps long, il présente des risques cancérogènes.

La limite maximale de concentration du formaldéhyde dans un lieu clos a été fixée dans beaucoup de pays européens (cf. Tableau I.6).

Tableau I.6. Concentration maximale (ppm) de formaldéhyde dans un lieu clos [109].

Pays	Concentration de formaldéhyde max (ppm)
Allemagne	0,10
Autriche	0,10
Belgique	0,12
Danemark	0,12
Espagne	0,15
Finlande	0,12
Hollande	0,10
Italie	0,10
Norvège	0,13
Suède	0,13
Suisse	0,20

Plusieurs facteurs influencent la teneur en formaldéhyde de différents types de panneaux de bois et il n'est pas possible d'établir de manière unique et universelle une méthode d'analyse valable pour tous les cas.

Cette émission dépend :

- des propriétés du panneau (épaisseur, structure, densité, porosité, humidité, vieillissement)
- du procédé de production (type de colle, type d'installation, temps de pressage)
- des facteurs externes relatifs aux conditions ambiantes (température, humidité relative, vitesse d'échange de l'air).

I.7.8. Méthode d'analyse de la teneur en formaldéhyde

La méthode de la chambre

L'émission spécifique du formaldéhyde provenant de produits à base de bois peut être quantifiée dans des conditions fixes de température, d'humidité et d'air ambiant.

La méthode de la chambre est décrite par la norme EN 717-1 [110]. Il existe différentes tailles de chambres pour lesquelles les paramètres et les conditions opératoires fondamentales ont été fixés : température, surface des échantillons exposés et vitesse et débit d'air dans la chambre.

Le tableau I.7 donne un exemple de l'effet de la circulation d'air sur la quantité de formaldéhyde qui peut être émise des panneaux de particules.

Tableau I.7. Effet de la circulation d'air sur la quantité de formaldéhyde émise par des panneaux de particules [111].

Concentration de formaldéhyde à l'équilibre (ppm)		
N°	Avec circulation d'air Vitesse de l'air dans la chambre : 0,3 – 0,4 m/s	Sans circulation d'air Vitesse de l'air dans la chambre : < 0,01 m/s
1	0,35	0,17
2	0,15	0,09
3	0,13	0,08

Les résultats obtenus sont très voisins de la situation réelle, mais cette méthode nécessite des temps d'analyse longs et coûteux. Pour ces raisons, plusieurs pays européens ont mis au point des méthodes d'analyse avec des chambres de volume au plus égal à 1 m³, les résultats étant corrélés à ceux obtenus dans des grandes chambres [112].

La méthode de l'analyse des gaz

Cette méthode est décrite par la norme NF EN 717-2 [113]. Elle peut être appliquée sur panneaux de particules, MDF et contreplaqués non recouverts. C'est un test facile à exécuter. L'échantillon (40×5 cm) est introduit dans une petite chambre cylindrique dans laquelle on fait passer de l'air à 60°C. A la sortie, l'air est recueilli et barbote dans plusieurs bouteilles d'eau pendant 4 heures. Le formaldéhyde recueilli est analysé au spectrophotomètre UV après dilution dans l'acétylacétone. Le résultat est reporté en fonction de la surface de l'échantillon et du temps (mg de formaldéhyde/h*m²).

La méthode du perforateur

La méthode d'analyse de la teneur en formaldéhyde de panneaux à base de bois non revêtus est décrite par la norme NF EN 120 [114].

La méthode du perforateur est sûrement plus facile d'utilisation par rapport à la méthode de la chambre ; elle consiste à extraire par le toluène, le formaldéhyde des échantillons de petites dimensions. La teneur en formaldéhyde est déterminée par une méthode iodométrique ou photométrique après dilution dans l'acétylacétone. Cette méthode permet de connaître le contenu total de formaldéhyde dans un panneau.

De toute façon, il existe des corrélations entre les valeurs obtenues avec la méthode de la chambre et du perforateur pour panneaux de particules et MDF (cf. Tableau I.8).

Tableau I.8. Comparaison des valeurs obtenues sur des panneaux de particules de différentes épaisseurs [110].

Classes d'émission	Epaisseur (mm)	Perforateur (mg/100g)		Chambre Concentration à l'équilibre (ppm)	
		Iodométrie	Photométrie	Mesurée	Calculée
E1	3	7,7	7,0	0,25	0,16
	16	7,3	6,5	0,15	0,14
	38	7,3	6,6	0,08	0,15
E2	5	21,4	19,0	0,48	0,41
	16	23,6	18,6	0,35	0,39
	38	19,4	15,3	0,18	0,33

I.7.9. Les classes d'émission

Les classes d'émission de formaldéhyde sont reportées en fonction du type d'analyse et du panneau, conformément aux normes européennes (cf. Tableau I.9).

Tableau I.9. Classes d'émission pour panneaux de particules, MDF et contreplaqués.

Type de panneau	Méthode	Classe	Valeur	Unité
Panneaux de particules	EN 120	1	<8	mg/100 g
	EN120	2	<18	mg/100 g
MDF	EN 120	A	<8	mg/100 g
	EN 120	B	<19	mg/100 g
Contreplaqués	EN 717 – 2	A	<3,5	mg/m ² h
	EN 717 – 2	B	<8	mg/m ² h
	EN 717 – 2	C	>8	mg/m ² h

Les nouvelles limites d'émission « F-zéro » sont aujourd'hui en discussion [11]. Elles sont définies dans le tableau I.10.

Tableau I.10. Nouvelles classes d'émission en discussion.

Classes d'émission	Concentration d'équilibre dans la chambre (ppm)	Perforateur (mg/100 g panneau sec)	Analyse du gaz (mg/m ² h)
UZ 38	0,1	4,5	2,0
UZ 76	0,05	-	-
F- zéro	0,025	2	-

I.8. Normes européennes sur la qualité des panneaux de contreplaqués

Pour la qualité de collage des panneaux de contreplaqué, il n'existe pas de spécification relatives à l'adhésif: C'est ici, aussi, le collage qui doit être qualifié. La Norme EN 636 présente une classification des panneaux de contreplaqué basée sur la résistance du collage à l'humidité ambiante. Trois types de panneaux sont ainsi définis et peuvent être utilisés dans les différentes classes de service (Eurocode 5). Dans la norme européenne EN 314/1993, les collages des panneaux de contreplaqué sont répartis en trois classes de résistance à l'humidité (cf. Tableau I.11) :

Tableau I.11. Dénomination des classes de collage.

Dénomination	Résistance au cisaillement			
	5.1.1	5.1.2	5.1.3	5.1.4
EN 314 Classe de collage 1 Intérieur sec	★			
Classe de collage 2 Extérieur abrité	★	★		
Classe de collage 3 Extérieur	★		★	★

I.8.1. Classe de risque 1: milieux secs

Collage pour panneaux exclusivement destinés à des emplois intérieurs ne présentant pas de risque d'humidification.

I.8.2. Classe de risque 2: milieux humides

Collage résistant à l'humidité pour panneaux destinés à des emplois présentant un risque d'humidification temporaire.

Dans cette classe, les panneaux de contreplaqué sont capables de résister aux intempéries seulement pour une brève période. Ils sont donc adaptés à des emplois extérieurs abrités.

Les collages réalisés avec une UF renforcée ou une PF ou une MUF à bas taux de mélamine peuvent être plongés *6 heures dans de l'eau bouillante*; ces types de collage sont particulièrement intéressants pour la fabrication des panneaux destinés aux emplois semi-extérieurs.

I.8.3. Classe de risque 3 : milieux extérieurs

Ces collages sont réalisés avec des résines PF ou MUF ou éventuellement avec des résines urée-formaldéhyde et un durcisseur contenant une assez forte proportion de mélamine ou de résorcine.

Ces collages sont destinés à la fabrication des panneaux employés dans la construction nautique ou pour des décors à emploi extérieur semi-abrités.

- Le procédé de prétraitement 5.1.1 consiste en une immersion des panneaux, *24 heures dans de l'eau à 20°C*.
- Le procédé de prétraitement 5.1.2 consiste en une immersion des panneaux, *6 heures dans l'eau bouillante* et refroidis dans de l'eau à 20°C.
- Le procédé de prétraitement 5.1.3 consiste en une immersion des panneaux, *4 heures dans de l'eau bouillante* puis d'un séchage à 60°C pendant 20 heures suivi d'une seconde immersion *dans de l'eau bouillante durant 4 heures* et puis un refroidissement dans de l'eau à 20°C.
- Le procédé de prétraitement 5.1.4 consiste en une immersion des panneaux, *72 heures dans de l'eau en ébullition* et refroidissement dans de l'eau à 20°C.

Les essais ont été conduits par traction en continu sur des éprouvettes bloquées dans deux mors de serrage antidérapants et avec une vitesse d'étirement constante de 1 mm/min.

Pour les trois classes de collage la valeur moyenne de la résistance au cisaillement de chaque plan de collage doit être mis en relation avec le pourcentage de rupture cohésive apparente dans le bois (cf. Tableau I.12).

Tableau I.12. Critères d'évaluation de la résistance au cisaillement.

Valeur moyenne de résistance au cisaillement [MPa]	rupture cohésive dans le bois [%]
0,2 - 0,4	80
0,4 - 0,6	60
0,6 - 1,0	40
> 1,0	pas d'exigence

I.9. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Deppe H. et Ernst K.** Isocyanates as adhesives for particle board. *Holz. Roh. Werkst.* 29 :45 (1971)
- [2] **Deppe H.** Technical progress during the isocyanate glue of particle boards. *Holz. Roh. Werkst.* 35 :295 (1977)
- [3] **Growe G.A. et Lynch C.C.** *J. Amer. Chem. Soc.* 70 :3795 (1948) ; 71 : 3731 (1949) ; 75 : 574 (1953)
- [4] **Bettelheim L. et Cedwall J.** *Sven Kem Tidskr.* 60 : 208 (1978).
- [5] **Pizzi A.** Advanced Wood Adhesives technology, chap. 5 (A. Pizzi ed.), Marcel Dekker, New York (1994)
- [6] **Dunky M.** *Holzforsch. Holzverwert.* 37 (4) :75 (1985)
- [7] **Pizzi A.** A molecular mechanics approach to the adhesion of urea-formaldehyde resins/cellulose. . Part 2: Amorphous vs. crystalline Cellulose I, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4(7) : 589-595 (1990)
- [8] **Levendis D., Pizzi A., Ferg. E.** The correlation of strength and formaldehyde emission with the crystalline/amorphous structure of UF resins. *Holzforschung*, 45(3), 260-267 (1992)
- [9] **Chow S., Steiner P.R.** *For. Prod. J.* 23 (12) :32 (1973)
- [10] **Pizzi A.** UF resins adhesion to wood – A quantification method for adhesive formulators, *Holzforschung Holzverwertung*, 43(3), 63-67 (1991)
- [11] **Dunky M.** Urea-formaldehyde Glue Resins, *Polymer Materials Encyclopedia*, Vol 11 (J.C.Salamone Ed.), CRC Press, Boca Raton. (1996)
- [12] **Pizzi A., Lipschitz L. et Valenzuela J.** Theory and practice of the preparation of low formaldehyde emission UF adhesives for particleboard, *Holzforschung*, 48, 254-261 (1994)
- [13] **Cremonini C. et Pizzi A.** Improved waterproofing of UF plywood adhesives by melamine salts as glue-mix hardeners. *Holzforschung Holzverwertung*, 49(1), 11-15 (1997)
- [14] **Prestifilippo M., Pizzi A., Norback H. et Laviscei P.** Low addition of melamine salts for improved UF adhesives water resistance. *Holz Roh Wekstoff*, 54 (6), 393-398(1996)
- [15] **Ebewele R.O., Myers G.E., River B.H., Koutsky J.A.** Polyamine-modified urea-formaldehyde resins. II. Resistance to stress induced by moisture cycling of solid wood joints and particleboard. *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (10) :1483 - 1490 (1991)

- [16] **Ebewele R.O. et River B.H.** Polyamine-modified urea-formaldehyde-bonded wood joints. III. Fracture toughness and cyclic stress and hydrolysis resistance. *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (2) : 229- 245 (1993)
- [17] **Ebewele R.O. et River B.H.** Behavior of amine-modified urea-formaldehyde-bonded wood joints at low formaldehyde/urea molar ratios. *J. Appl. Polym. Sci.* 52 (5) : 689 – 700 (1994)
- [18] **Ebewele R.O. et Myers G.E.** Polyamine-modified urea-formaldehyde resins. I. Synthesis, structure, and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (11) : 2997 – 3012 (1991)
- [19] **Pizzi A. et Walton T.** Non-emulsifiable, water-based diisocyanate adhesives for exterior plywood, Part 1, *Holzforschung*, 46(6), 541-547 (1992)
- [20] **Pizzi A., Valenzuela J., Westemayer C.** Non-emulsifiables, water-based, diisocyanate adhesives for exterior plywood, Part 2: industrial application. *Holzforschung*, 47, 69-72 (1993)
- [21] **Wang S. et Pizzi A.** Waste nylon fibre hardeners for improved wood adhesives water resistance. *Holz Roh Werkstoff*, 55(2), 140-144(1997)
- [22] **Tomita B. et Ono H.** *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* , 17 :3205 (1979)
- [23] **Mercer T.A. et Pizzi A.** Consideration on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard. *Holzforschung Holzverwertung*, 46, 51-54 (1994)
- [24] **Higuchi M., Tajima S., Irita H., Roh J. K., Sakata I.** Curing Behavior and Polymeric Structures of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin Adhesives II. Co-condensation in the stage of resin synthesis and the curing behavior of a urea resin-melamine mixture. *Mokuzai Gakkaishi*, 37 (11) : 1050 – 1055 (1991)
- [25] **Subiyanto B., Kawai S., Tanahashi M., Sasaki H.** Curing Conditions of Particleboard Adhesives II. Curing of adhesives under high steam pressures or temperatures. *Mokuzai Gakkaishi*, 35 (5) : 419 – 423 (1989)
- [26] **Subiyanto B., Kawai S., Sasaki H.** Curing Conditions of Particleboard Adhesives III. Optimum conditions of curing adhesives in steam injection pressing of particleboard. *Mokuzai Gakkaishi*, 35 (5) : 424 – 430 (1989)
- [27] **Subiyanto B., Kawai S., Sasaki H., Kahar N., Ishihara S.** Studies on Curing Condition of Particleboard Adhesive I. Effect of environmental temperature and adhesive temperature on gelation time. *Mokuzai Gakkaishi*, 34 (4) : 333 – 336 (1988)
- [28] **Yin S. et Deglise X.** Thermomechanical Analysis of Wood / Aminoplastic Adhesives Joints Cross – Linking- UF, MUF, PMUF. *Holzforschung*, 49 (6) : 575 – 580 (1995).

- [29] **Ferg E., Pizzi A., Levendis D.** A ^{13}C NMR analysis method for urea-formaldehyde resin strength and formaldehyde emission. *J. Appl. Polymer Sci.*, 50, 907-915 (1994)
- [30] **Panangma L. A. et Pizzi A.** A ^{13}C NMR analysis method for MUF and MF resins strength and formaldehyde emission. *J. Appl. Polymer Sci.*, 59, 2055-2068 (1996)
- [31] **Mercer T. A. et Pizzi A.** A ^{13}C NMR analysis method for MF and MUF resins strength and formaldehyde emission from wood particleboard - Part 1: MUF resins. *J. Appl. Polymer Sci.*, 61, 1687-1696 (1996)
- [32] **Pizzi A., Horak R.M., Ferreira D., Roux D.G.** "Condensates of phenol, resorcinol, phloroglucinol and pyrogallol as model compound of flavonoid A- and B ring with formaldehyde", *Cellul. Chem. Technol.* 13(6): 753-61, 1979.
- [33] **Pizzi A.** Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Vol. 1, A. Pizzi ed., Marcel Dekker, New York, 1983.
- [34] **Megson N.J.L.**, Phenolic Resins Chemistry, *Butterworths*, London, 1958.
- [35] **Lilley H.S., Osmond D.W.J.** "Determination of the methylol groups and dibenzyl ether linkages in phenol alcohols and derived phenolic resins, I – Methylol groups", *J. Soc. Chem. Ind.* London 66:340-1, 1947.
- [36] **Lilley H.S., Osmond D.W.J.** "Determination of the methylol groups and dibenzyl ether linkages in phenol alcohols and derived phenolic resins, II – Ether linkages", *J. Soc. Chem. Ind.* London 66: 340-1, 1947.
- [37] **Szwarc M.** "Mechanism of hardening of phenol resols", *Disc. Faraday Soc.* 2:39-46, 1947.
- [38] **Von Heuler H., Adler E., Cedwall J.O., Tröngen O.** "The mechanism of the hardening of resols: The series of reactions in the hardening of o- and p- phenol alcohols", *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.* 15A, n. 11: 1-19, 1942.
- [39] **Hultsch K.** "Formation and constitution of hardened phenol resins", *Kunststoffe* 32: 69-72, 1942.
- [40] **Adler E.** "Formation of phenol-formaldehyde resins. IV – Mechanism of the hardening of resols: Hardening of di-p-cresylmethane monoalcohol", *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.* 14B, n. 23 : 7, 1941.
- [41] **Nickerson M.S.**, "The thermosetting of phenolic resins", *British Plastics* 19, August: 345-346, 1947.
- [42] **Roussouw D., Pizzi A.** "The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tannins with aldehydes", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18(25): 3323-43, 1980.

- [43] **Vorozhtov N.N., Yurvigina E.N.** "Formaldehyde condensation according to G. Blanc. Intermediate stage in the formation of bakelite", *Zhur. Obshchei Khim., Khim. Ser. 1*: 49-64, 1931.
- [44] **Ziegler E.** "Future of plastic films", *Oesterr. Chem.-Ztg.* 49: 92-102, 1948.
- [45] **Ziegler E., Hontschik I., Milowiz L.** "Condensation of pseudophenol halides with substituted phenols", *Monatsh.* 78: 334-42, 1948.
- [46] **Caesar P.D., Sachanen A.N.** "Triophene-formaldehyde condensation", *Ind. Eng. Chem.* 40: 922-8, 1948.
- [47] **Shono T.** "The initial condensation products of phenol with formaldehyde in the presence of ammonia as a catalyst", *Proc. World Eng. Congr. Tokyo*, 1921, 31: 533-6, 1931.
- [48] **Zinke A.** "The chemistry of phenolic resins and the process to leading to their formation", *J. Applied Chem.* 1: 257-66, 1951.
- [49] **Hultsch K.** "Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze. XIV – Mitteil: Über die Ammoniak-Kondensation und die Reaction von Phenolen mit Hexamethylentetramin", *Chem. Ber.* 82 (1): 16-25, 1949.
- [50] **Hultsch K.** *Chemie der Phenolharze*, Springer-Verlag, Berlin, 1950.
- [51] **Vansheidt A.A., Kuznetsova N.N.** "Mechanism of hardening of phenol resols", *Zuhr. Priklad. Khim.* 30: 1850-8, 1957.
- [52] **Houwink R.** "Strength and modulus of elasticity of some amorphous materials, related to their internal structure", *Trans. Faraday Soc.* 32: 122-31, 1936.
- [53] **Pritchett E.G.H.** "Recent advances in the chemistry of the phenol-formaldehyde condensation", *Chem. Ind.*: 295-9, 1949.
- [54] **Doroshenko Y. E., Korshaz V. V., Sergeev V. A.** "Phenol-formaldehyde polymers. Influence of the structure of the bis-phenol on the properties of the polymers", *Sov. Plast. (Engl. Transl.)*, august: 13-14, 1966.
- [55] **Houwink R.** "Synthetic resins – formation, properties and possibilities", *J. Soc. Chem. Ind.* 55: 247-59T, 1936.
- [56] **Pizzi A.** "Advanced Wood Adhesives Technology", Chap. 4, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [57] **Marra A.** *Technology of wood bonding ; principles in practice.* Van Nostrand Reinhold Ed. (1992)
- [58] **Habenicht G.** *Kleben Grundlagen Technologie, Anwendungen.* Springer- Verlag, Berlin (1986).

- [59] **Kinloch A. J.** *Adhesion and adhesives: Science and technology*. Ed. Chapman and Hall, Londre (1987)
- [60] **Schultz J. et Nardin M.** *Adhesion Promotion Techniques : Technological Applications*. Ed. Mittal et Pizzi, Marcel Dekker, New York, pp. 1 – 26 (1999).
- [61] **Pizzi A.** A brief, non-mathematical review of adhesion theories as regards their applicability to wood. *Holzforschung Holzverwertung*, 44(1), 6-11 (1992)
- [62] **Berg J. C.** Wettability. Ed. J. C. Berg, Marcel Dekker, New Ed. J. C. Berg, Marcel Dekker, New York, ch. 2, pp. 75 – 148 (1993)
- [63] **Good R. J.** Theory of «cohesive» vs «adhesive» separation in adhering system. *J. Adhesion* 4 : 133 – 154 (1972)
- [64] **Lee L.-H.** *Fundamentals of Adhesion*. Plenum Press, New York (1991)
- [65] **Elbez G.** *Holzforschung*, 32 (3) :82 – 92 (1978)
- [66] **Elbez G.** Wood based composite products, Proceedings Vol. 6. CSIR conference centre, Pretoria South Africa, 22 – 26 April (1985)
- [67] **Freeman H. G. et Wangaard F.F.** *Forest Products Journal* 10 (6) :311 – 315 (1960)
- [68] **Hse C.Y.** *Holzforschung* 26 (2) : 82 – 85 (1972)
- [69] **Scheikl M. et al.** Proceedings Wood Adhesives. *Portland OR*, 43 – 46 (1985)
- [70] **Scheikl M. et Dunky M.** *Holzforschung Holzverwertung*, 48 : 78 – 81 (1996)
- [71] **White M.S.** *Wood Science*, 10 (7): 6 – 14 (1977).
- [72] **Wulf P. et al.** Investigation of the wetting characteristics of medium density fiberboards (MDF) by means of contact angle measurements, *Holz als Roh – und Werkstoff*. 55 (5) : 331 – 335 (1997)
- [73] **Lehman W.F.** *Forest Products Journal*, 24 (1) : 19 – 26 (1974)
- [74] **May H.-A. et Keserü G.** *Holz als Roh – und Werkstoff*, 40 : 105 – 110 (1982)
- [75] **Neusser H., Krames U.** *Holzforschung Holzverwertung*, 21 : 77 – 80 (1969)
- [76] **Post P.W.** *Forest Products Journal*, 8 : 317 – 322 (1958)
- [77] **Post P.W.** *Forest Products Journal*, 11 : 34 – 37 (1961)
- [78] **Rackwitz G.** *Holz als Roh – und Werkstoff*, 21 : 200 – 209 (1963)
- [79] **Dunky M.** Proceedings Second European Panel Products Symposium. *Llandudno, Wales*, 206 – 217 (1998).
- [80] **Kollmann F., et al.** *Holz als Roh – und Werkstoff*, 13 : 440 – 449 (1955)
- [81] **Graf O.** *Holz als Roh – und Werkstoff*, 1 : 13- 17 (1937)
- [82] **Kuch W.** *Holz als Roh – und Werkstoff*, 6 : 157 – 161 (1943)
- [83] **Strickler M.D.** *Forest Product Journal*, 9 : 203 – 215 (1959)

- [84] **Dunky M., Pizzi A., Leemput M.V.** Wood adhesion and Glued Products, COST Action 13. 1^{ère} édition, Février 2002.
- [85] **Lu X. et Pizzi A.** Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints - Part 2: Hot postcuring improvement of UF particleboards and its temperature forecasting model. *Holz Roh Werkstoff*, 56(5), 393-401 (1998)
- [86] **Zhao C., et Pizzi A.** Hot postcuring improvement of MUF-bonded particleboards and its temperature forecasting model. *Holz Roh Werkstoff*, 58(5), 307-308 (2000)
- [87] **Pizzi A. Mittal K.L.** Handbook of adhesive Technology: Chap 24: Polyurethane adhesives. (1994)
- [88] **Buckley C.J, et al.** Examination of the penetration of polymeric methylene di-phenyl-di-Isocyanate (pMDI) into wood structure using chemical-state X-ray microscopy. *Holzforchung* , 56(2), 215-222, (2002)
- [89] **Shi S.Q., Gardner D.J.** Dynamic adhesive wettability of wood. *Wood Fib. Sci.* , 33(1), 58-68, (2001)
- [90] **Frazier C.E., Jianwen N.** on the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interface. *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 18, 81-87, (1998)
- [91] **Marcinko J.J., Newman W.H., Phanapoulos C., Sander M.A.** The nature of the MDI/Wood Bond. Proc. of the twenty-ninth Washington State University , 175-183, april 4-5-6 (1995)
- [92] **Kurimoto Y., Takeda M., Koizumia A., Yamauchi S., Doi S., Tamura Y.** Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Tech.* , 74, 151-157, (2000)
- [93] **Sun B.C., Hawke R.N.** Flexural strengths of performance-designed wood fiber composite, *J. Adv. Mater.*, 27 (3), 45-50, (1996)
- [94] **NF EN 309** : Panneaux de particules – Définition et Classification (1992)
- [95] **NF EN 326-1** : Panneaux à base de bois – Echantillonnage, découpe, contrôle. Partie 1 : Echantillonnage et découpe des éprouvettes et expression des résultats d’essai (1994)
- [96] **NF EN 789.** Structures en bois – Panneaux à base de bois – Méthodes d’essai pour la détermination des propriétés mécaniques pour des besoins structurels
- [97] **EN 1058.** Panneau à base de bois – Détermination des valeurs caractéristiques des propriétés mécaniques et de masse volumique.
- [98] **NF EN 312-1** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 1 : Exigences générales pour tous types de panneaux (1996)

- [99] **NF EN 312-2** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 2 : Exigences pour panneaux pour usage général utilisés en milieu sec (1996)
- [100] **NF EN 312-3** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 3 : Exigences pour panneaux pour agencements intérieurs (y compris les meubles) utilisés en milieu sec (1996)
- [101] **NF EN 312-4** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 4 : Exigences pour panneaux travaillants utilisés en milieu sec (1996)
- [102] **NF EN 312-5** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 5 : Exigences pour panneaux travaillants utilisés en milieu humide (1997)
- [103] **NF EN 312-6** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 6 : Exigences pour panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu sec (1996)
- [104] **NF EN 312-7** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 7 : Exigences pour panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu humide (1997)
- [105] **NF EN 319**. Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination de la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau (1993)
- [106] **NF EN 1087-1** : Panneaux de particules – Détermination de la résistance à l'humidité. Partie 1 : Essai à l'eau bouillante (1995).
- [107] **NF B 51-262**. Panneaux de particules – Epreuve d'immersion dans l'eau bouillante (Méthode dite « V100 ») (1972)
- [108] **NF EN 317** : Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination du gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau (1993)
- [109] **Bandel**. *Incollare il legno*, Ed. Catas (1994)
- [110] **NF EN 717-1** : Panneaux à base de bois – Détermination du dégagement de formaldéhyde : dégagement de formaldéhyde par la méthode de la chambre (2000)
- [111] **Marutzky R.** Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Vol.2 Chap. 10 (A. Pizzi ed.) Marcel Dekker, NY (1989)
- [112] **Gustafsson H.N.O.** Proceedings of the 3rd International Conference on Indoor Air Quality and Climate, *Stockolm*, 3 :81 – 82 (1984)
- [113] **NF EN 717-2** : Panneaux à base de bois – Détermination du dégagement de formaldéhyde : dégagement de formaldéhyde par la méthode d'analyse des gaz (1996)
- [114] **NF EN 120** : Panneaux à base de bois – Détermination de la teneur en formaldéhyde. Méthode par extraction dite méthode au perforateur (1992).
- [115] **NF EN 322**. Panneaux à base de bois – Détermination de l'humidité (1993)
- [116] **NF EN 323**. Panneaux à base de bois – Détermination de la masse volumique (1993)

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II.1. Formulation et synthèse de résines

Industriellement, les résines sont préparées dans des réacteurs de grande capacité (cf. Figure II.1) :

Volume :	2000 litres
Revêtement intérieur :	acier inox 316
Chauffage :	vapeur
Refroidissement :	eau
Agitation :	60 tours/minute

La température est contrôlée par un système thermométrique.

La mesure de volume ainsi que l'ouverture et la fermeture des valves se font manuellement.



Figure II.1. Réacteur industriel – acier inox [82].

Au cours de cette étude, nous présenterons les différentes formulations et méthodes de synthèse des résines utilisées dans ce travail.

Au laboratoire du LERMAB, nous avons synthétisé la résine UF, la résine PF, la résine UFP (Urée-Formaldéhyde-Propionaldéhyde) et la résine UP (Urée-Propionaldéhyde).

Nous avons également utilisé des résines commerciales : les résines UF (BASF 350) et (Dynea) et la résine isocyanate pMDI (polymère de diphénylméthane diisocyanate).

II.1.1. Formulation et synthèse de la résine Urée Formaldéhyde (UF)

La résine UF de rapport molaire (U : F)= (1 :1,6) a été synthétisée selon le protocole suivant :

Première phase : dans un réacteur de laboratoire de 1 litre surmonté d'un réfrigérant et équipé d'un thermomètre, un pHmètre et un système d'agitation magnétique (cf. Figure II.2), 539 g de formurée (formol 54%, urée 23%, eau 20%) sont mélangés avec 127,4 g d'urée et 210 g d'eau. Le pH est réglé à 8,5 avec une solution de soude à 33% puis la température est réglée à 92°C. Le pH diminue naturellement puis est maintenu entre 7,3 et 7,6 grâce à l'addition de quelques gouttes de soude à 33%. La température doit rester à 92°C. Après 15 min, le pH est réglé à 5- 5,3 avec de l'acide acétique à 96%. Cette phase s'achève lorsque la tolérance à l'eau atteint 200%.

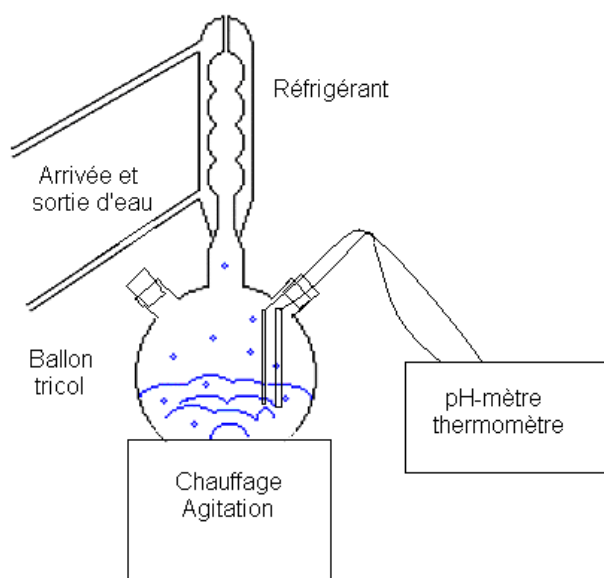


Figure II.2. Réacteur utilisé pour la synthèse des résines.

Deuxième phase : le pH est réglé à 8,7 par addition de soude à 33%. Puis 112,35 g d'urée sont ajoutés dans le réacteur. Enfin la résine est refroidie en plongeant le réacteur dans de la glace.

Dans le tableau II.1 sont reportées les quantités en moles et en grammes des matières premières utilisées pour la fabrication de la résine UF.

Tableau II.1 Composition de la résine UF (F/U=1,6) fabriquée en laboratoire.

Composant	(gr)	(mole)
Urée	363,7	6,06
Formaldéhyde	291,1	9,70
Eau	317,8	-

II.1.2. Formulation et synthèse de la résine Phénol Formaldéhyde (PF)

Nous avons synthétisé une résine PF de rapport molaire P : F= 1 :1,76 selon le protocole suivant :

Dans un ballon de 0,5 litre surmonté d'un réfrigérant et équipé d'un thermomètre, un pHmètre et un système d'agitation magnétique (cf. Figure II.2), nous avons mis 94 g de phénol, 40 g d'une solution aqueuse de méthanol à 20% et 55 g de paraformaldéhyde à 96%.

Après agitation pendant 10 minutes à 40°C, 20 g de NaOH à 33% ont été ajoutés en quatre parties égales de 5 g. Chaque addition de soude a été faite sur un intervalle de temps de 10 minutes. La température a été augmentée en 30 minutes jusqu'à la température de reflux (94°C). Le mélange a ensuite été laissé à reflux pendant 60 minutes jusqu'à ce que la viscosité atteigne une valeur de 750 mPa.s à 25°C.

Enfin la résine a été refroidie en plongeant le réacteur dans de la glace et le pH a été réglé entre 11 à 12 par addition de soude à 33%.

Dans le tableau II.2 sont reportées les quantités en moles et en grammes des matières premières utilisées pour la fabrication de la résine PF.

Tableau II.2 Composition de la résine PF (F/P=1,76) fabriquée en laboratoire.

Composant	(gr)	(mole)
Phénol	94	1
Méthanol (solution 20%)	40	-
Paraformaldéhyde 96%	55	1,76
NaOH 33%	20	-

II.1.3. Caractéristiques de la résine pMDI

Au cours de cette étude, nous avons appliqué la résine commerciale d'isocyanate pMDI (polymère de diisocyanate de diphenylméthane) fabriqué par Bayer.

La teneur en polyisocyanates (oligomères MDI et/ou prépolymères) est de 57 %.

Propriétés physiques et chimiques :

Etat physique :	liquide
Couleur :	brunâtre
Odeur :	odeur de terre, de moisi
Début d'ébullition :	> 350 °C
Point de solidification :	< 0 °C
Température de décomposition	> 260 °C
Masse volumique :	env. 1,24 g/ml à 20 °C
Viscosité :	env. 200 mPa.s à 25 °C
Solubilité dans l'eau :	insoluble ; réagit
Point d'éclair :	env. 220 °C
Température d'inflammation :	> 400 °C
Décomposition thermique :	A partir de 200°C, polymérisation et dégagement de CO ₂
Réactions dangereuses :	Réaction exothermique avec les amines et les alcools ; en présence d'eau, dégagement de CO ₂ entraînant une augmentation de pression dans les fûts fermés, d'où risque d'éclatement des fûts.

II.1.4. Formulation et synthèse de la résine Urée Formaldéhyde Propionaldéhyde (UFP)

Nous avons synthétisé une résine UFP de rapport molaire (U : F : P)= (1 :1,3 :0,4) selon le protocole suivant :

Première phase : dans un réacteur de laboratoire de 0,5 litre surmonté d'un réfrigérant et équipé d'un thermomètre, un pHmètre et un système d'agitation magnétique (cf. Figure II.2), 35 g de propionaldéhyde à 97% sont mélangés avec 60 g d'urée et 60 g d'eau. Le pH est réglé à 8 grâce à l'addition de quelques gouttes de soude à 33% puis la température est maintenue à 92°C. Après agitation pendant 10 minutes, le pH est ajusté à 5 avec de l'acide acétique à 96%.

Deuxième phase : après 10 minutes d'agitation à 92°C, le pH est réglé à 8 avec quelques gouttes de soude à 33%. Puis 116 g de formurée (formol 54%, urée 23%, eau 20%) sont ajoutés dans le réacteur. Après 15 min, le pH est réglé à 5 avec de l'acide acétique. Au bout de quelques minutes, la couleur de la résine change et passe d'incolore à blanche.

Troisième phase : le pH est immédiatement réglé à 8,7 par addition de soude à 33%. Puis 10 g d'urée et 11 g d'eau sont ajoutés dans le réacteur. Enfin après 2 min d'agitation, la résine est refroidie en plongeant le réacteur dans de la glace.

II.1.5. Formulation et synthèse des résines Urée Propionaldéhyde (UP)

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé huit résines UP (Urée Propionaldéhyde).

Dans un réacteur de laboratoire de 0,5 litre surmonté d'un réfrigérant et équipé d'un thermomètre, on introduit de l'urée, de l'eau et du propanal. Le mélange réactionnel est chauffé à 92°C pendant différents temps (voir rapports molaires et conditions de réaction dans le tableau III.12).

II.2. Caractérisation des résines

La caractérisation des résines est importante pour avoir une indication sur leur qualité. Outre le rapport molaire, il est important de connaître les caractéristiques telles que l'extrait sec, la viscosité, la tolérance à l'eau, le temps de gel et le pH de la résine.

II.2.1. Détermination de l'extrait sec

On appelle extrait sec d'une résine la quantité de matière sèche restant après évaporation totale des composés volatils, calculée sur le produit liquide (NF EN 827) [79].

Il est donc exprimé en pourcentage.

On opère généralement sur des prises d'essai de 2 grammes et toutes les pesées se font au mg près.

Nous déterminons la masse de trois coupelles en aluminium à l'aide d'une balance de précision et nous déposons la masse de produit dans chacune d'elles. Les trois coupelles sont alors placées dans une étuve à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 2 à 3 heures. A la sortie de l'étuve, elles sont laissées à refroidir dans un dessiccateur puis l'ensemble coupelle + produit résiduel est pesé à masse constante.

L'extrait sec ES est alors défini en pourcentage par la formule suivante :

$$ES(\%) = \frac{(M_{pr} - M_{cv})}{M_{pi}} \times 100$$

Où :

M_{pr} = masse coupelle + produit résiduel (g)

M_{cv} = masse de la coupelle vide (g)

M_{pi} = masse du produit initial (g)

Une moyenne est effectuée sur les trois prises d'essai (cf. Tableau II.3).

II.2.2. Détermination de la viscosité (η)

La viscosité est une propriété des fluides en mouvement que l'on peut définir par la force de frottement s'exerçant entre molécules et qui s'oppose à leur libre déplacement. Certains liquides sont très fluides ou mobiles et s'écoulent facilement (par exemple, l'eau), leur viscosité est faible. D'autres, au contraire sont peu mobiles et s'écoulent lentement (par exemple, les huiles), leur viscosité est élevée [81].

Une forte viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer, à glisser les unes par rapport aux autres. Cette difficulté peut avoir deux origines :

- l'existence entre molécules d'interactions particulièrement fortes comme des liaisons hydrogène ;
- la grosseur des molécules (ou des agrégats moléculaires) : plus elles sont lourdes et grosses, donc de forme plus compliquée, plus elles se gênent les unes vis à vis des autres.

Nous distinguons deux types de viscosités :

- a) La viscosité dynamique concerne les fluides newtoniens pour lesquels cette valeur est constante.
- b) La viscosité cinématique concerne les fluides non newtoniens pour lesquels la valeur de la viscosité dépend de la température et de la pression et n'est plus constante. Les fluides non newtoniens peuvent être thixotropes : un cisaillement constant prolongé dans le temps réduit la viscosité du liquide, mais après un certains temps au repos, le liquide reprendra sa valeur initiale de viscosité.

Les résines UF, PF et pMDI sont thixotropes, c'est pour cela qu'au cours de ce travail on considérera la viscosité cinématique. Dans ce cas alors, il faut toujours préciser :

- la température à laquelle on fait la mesure
- la taille du mobile avec lequel on provoque le cisaillement du liquide
- la vitesse de rotation du mobile.

Le principe est simple : nous plongeons le mobile dans la résine (ou le mélange collant) à étudier, puis nous imposons à ce mobile un mouvement rotatif à vitesse constante et imposée. La résistance au mouvement induite par la viscosité du milieu se traduit par un certain couple à fournir par le moteur de l'appareil. La mesure de ce couple renseigne donc sur la viscosité du milieu.

Pour toutes les mesures, nous avons maintenu la température constante à 20°C ($\pm 0,1$) imposée par un système thermostatique couplé au viscosimètre de type Brookfield à lecture directe digitale de type DV-II. Le mobile que nous avons utilisé est le n°20 et la vitesse de rotation est de 20 tours/min (pour les résines seules) et variable de 0 à 100 tours /min pour les mélanges avec les différents additifs testés, de façon à envisager le comportement des mélanges pour diverses mises en œuvre (cf. Tableau II.3).

II.2.3. Détermination de la tolérance à l'eau

On mesure la tolérance à l'eau pendant la synthèse d'une résine UF pour avoir une idée de l'état d'avancement de la polycondensation et la stabilité dans l'eau du polymère. A la fin de la synthèse, les résines UF ont un aspect clair mais elles deviennent troubles avec le temps. Le passage d'un état clair à un état trouble est le signe normal d'un « vieillissement » de la résine. La tolérance à l'eau qui peut être suivie au cours du temps décroît au cours du vieillissement.

La mesure est réalisée de la façon suivante : dans un tube à essais, on met 1g de résine et on ajoute des quantités croissantes d'eau distillée en mélangeant la résine + eau, jusqu'à obtenir la formation d'un précipité blanc. La tolérance à l'eau (TE) de la résine est exprimée en pourcentage et calculée en utilisant la formule suivante :

$$TE(\%) = \frac{mg_{H_2O}}{mg_{résine}} \times 100$$

Dans le cas de la résine UF (F/U=1,6) que nous avons préparée, (cf. II.1.1), la synthèse est terminée lorsque la tolérance à l'eau atteint 200%.

II.2.4. Détermination du pH

Le pH est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Pendant ce travail, nous avons réalisé les mesures de pH à l'aide d'un pHmètre PHM 210 MeterLab® muni d'une électrode à immersion résistant jusqu'à 110°C et d'une sonde pour la mesure de la température. Après calibration, dans une gamme de pH comprise entre 4 et 10, nous avons suivi les variations de pH pendant la synthèse des résines UF, PF, UFP et UP.

II.2.5. Détermination du temps de gel

Généralement, quand on parle de temps de gel, on fait référence au mélange collant contenant la résine et le durcisseur. Le temps de gel décrit la période de temps qui s'écoule entre l'ajout d'un durcisseur (pour les résines aminoplastiques : NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et l'état de gel.

Le temps de gel peut être déterminé à différentes températures : à basses températures (20°C, 30°C), on le désigne comme la vie en pot « pot life » du mélange collant et il caractérise le temps d'utilisation du mélange ; à températures plus élevées (100°C, 130°C), le temps de gel est strictement corrélé à la réactivité du mélange collant, au durcissement et au temps de pressage [81].

Pour déterminer les temps de gel d'un mélange collant, nous mettons 2 g de mélange dans un tube à essais, nous plongeons le tube dans un bécher contenant de l'eau bouillante (100°C) et nous le mélangeons avec une tige jusqu'à ce que l'on atteigne la gélification. Le temps de gel est chronométré à partir de l'immersion du tube dans le bécher jusqu'à la gélification (cf. Tableau II.3). Dans le cas des acétals, le tube à essais a été couvert avec un film de parafilm® pour limiter au maximum leur évaporation.

Le tableau II.3 montre uniquement les résultats de caractérisation des résines UF, appliquées dans cette étude.

Tableau II.3. Caractérisation des résines UF.

	UF (F/U)=1,6	UF (BASF 350)	UF (Dynea)
pH (20°C)	8,4	8,9	9,6
Temps de gel(s)	58	83	85
Extrait sec (%)	56	65	65
Viscosité 20°C (mPa.s)	150	350	600

II.3. Analyses instrumentales

Au cours de cette étude, nous avons analysé les résines vis-à-vis de leur distribution de masses, en utilisant la chromatographie par perméation de gel (GPC), de leur composition chimique avec la résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C) et la spectroscopie infrarouge (IR), de leur résistance mécanique en utilisant l'analyse thermomécanique (TMA) et aussi de leur pénétration dans le bois avec la microscopie électronique à balayage (MEB), de leur mouillabilité avec la mesure de l'angle de contact et de leur densité dans le bois par la microdensitométrie.

II.3.1. Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Les caractéristiques physiques, mécaniques et rhéologiques des résines sont importantes pendant leur préparation et leur application. Or, ces caractéristiques sont fortement corrélées à la distribution des masses moléculaires qui peut être établie entre autres par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) (cf. Figure II.3) [8-12].



Figure II.3. Appareil de Chromatographie par Perméation de Gel (GPC).

Cette méthode s'est développée considérablement, tant dans le domaine des produits biologiques que dans celui des polymères synthétiques.

La séparation suivant la taille des molécules est fondée sur leur différence de pénétration dans les pores d'un gel de polymère réticulé et gonflé par un solvant. Lorsqu'une solution de

molécules, de différentes tailles, passe au travers d'un gel, celles de taille inférieure à une certaine dimension peuvent pénétrer dans les pores et vont donc être retardées ; les autres s'écoulent dans les interstices avec le solvant. La taille des macromolécules est, en général, proportionnelle à leur masse moléculaire et un fractionnement d'espèces se produit lors du passage.

Principe

Cette méthode consiste à éluer une solution d'espèces chimiques de masses moléculaires différentes dans une colonne contenant, en tant que phase stationnaire, un gel, présentant une structure poreuse (cf. Figure II.4).

Les espèces dissoutes sont éluées par ordre décroissant des masses moléculaires : les espèces de plus grandes masses moléculaires sont éluées les premières, les plus légères sortent ensuite, contrairement à la technique de fractionnement de chromatographie par gradient d'élution (et de température).

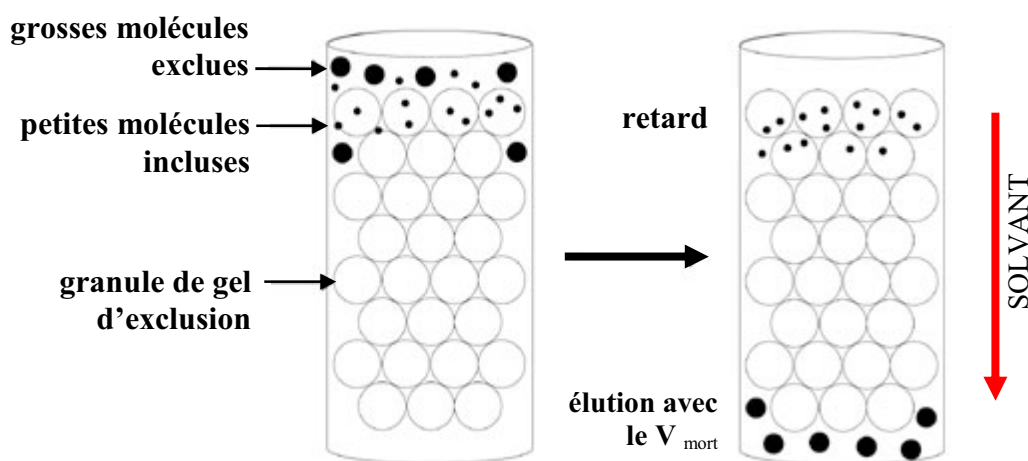


Figure II.4. Schéma simplifié du principe de la GPC.

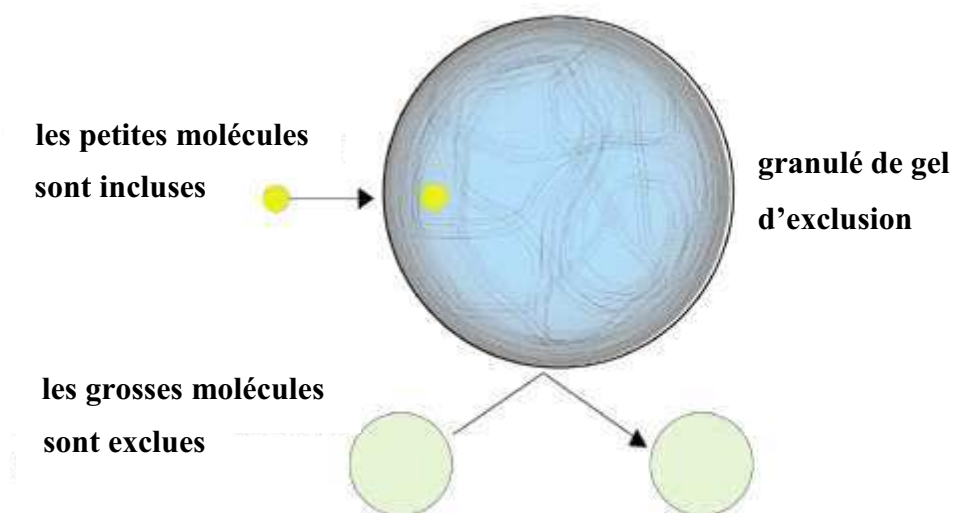


Figure II.5. Représentation d'un gel d'exclusion.

Le paramètre essentiel, qui est à l'origine de ce fractionnement moléculaire particulier, est le volume poreux total du gel, constituant la phase stationnaire. Chaque particule sphérique possède, au moins en présence de solvant, une structure poreuse, dont la géométrie fine et élémentaire des pores et des canules est probablement très variée et donc complexe. Le volume total d'une colonne chromatographique peut être décomposé en trois parties :

V_0 , le volume interstitiel ou volume mort, qui représente le volume intergranulaire ;

V_p , le volume poreux total ;

V_g , le volume réellement occupé par le gel lui-même.

Dans ces conditions, compte tenu que $(V_0 + V_p)$ correspond au volume de solvant dans la colonne, le volume effectivement offert à un soluté donné sera égal à V_0 , plus une fraction du volume poreux, ou volume accessible V_{acc} , qui est directement fonction de la masse moléculaire du soluté, c'est-à-dire de son volume hydrodynamique en solution. Ainsi, les macromolécules, qui ne peuvent pénétrer dans aucun pore ($V_{acc} = 0$), sont éluées au volume V_0 . Par contre, les molécules pour lesquelles la totalité du volume poreux est accessible ($V_{acc}=V_p$) sont éluées au volume $(V_0 + V_p)$.

Dans les cas intermédiaires ($0 < V_{acc} < V_p$) et dans la mesure où les dimensions des espèces éluées sont du même ordre de grandeur que celles des pores, le temps de séjour dans la colonne est fonction de ce phénomène de perméation sélective.

Un gel fonctionne donc entre les volumes V_0 et $V_0 + V_p$. Une espèce dissoute est ainsi caractérisée par un volume d'élution V_e de la forme :

$$V_e = V_0 + V_{acc} = V_0 + KV_p$$

$K = V_{acc} / V_p$ varie entre 0 et 1. C'est une constante, pour un soluté donné, décrivant son degré de pénétration dans le volume poreux.

La figure II.6 montre une représentation du logarithme de la masse moléculaire en fonction du volume d'élution.

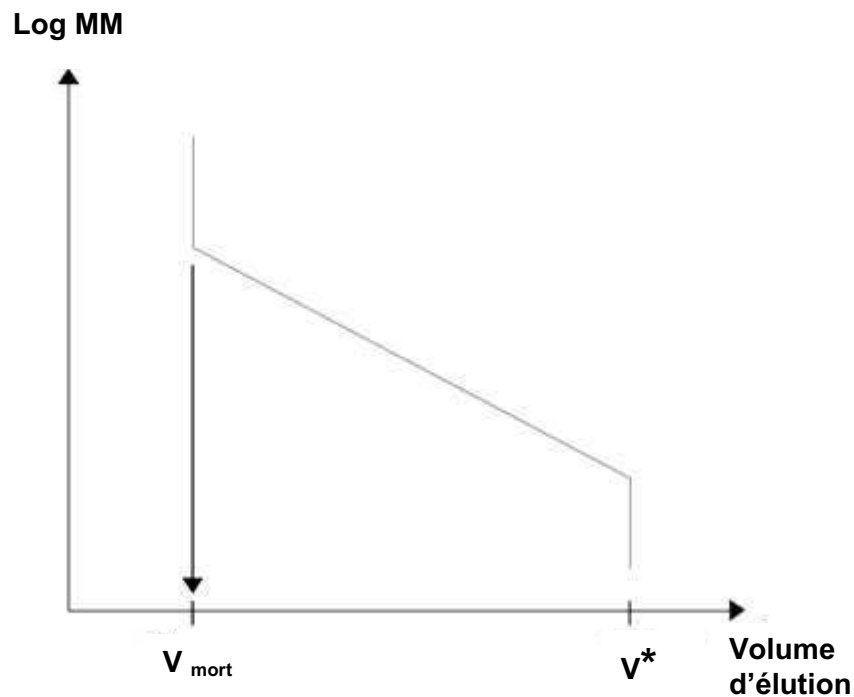


Figure II.6. Variation du volume d'élution en fonction de log MM.

Les grosses molécules (dont le diamètre est supérieur à celui des pores) sont exclues et sont donc éluées les premières, au niveau du volume mort. Les petites et moyennes molécules sont éluées plus tardivement, car incluses dans le gel, leur migration est freinée. Les solutés sont donc élués dans l'ordre inverse des masses moléculaires (cf. Figures II.6 et II.7).

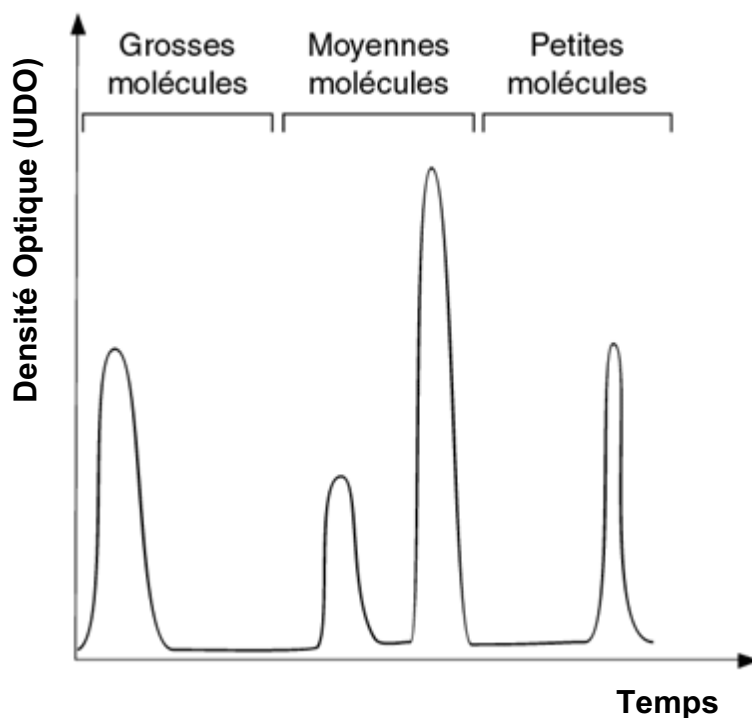


Figure II.7. Elution des solutés dans l'ordre inverse des masses moléculaires.

Mesure

Chaque échantillon de résine est dilué dans un solvant organique : le diméthylformamide (DMF) puis filtré (ϕ des pores de 0,45 μm). Une seule colonne est utilisée : la styragel HR1. Sa précision est maximale sur la plage des masses moléculaires en poids M_w comprises entre 100 et 5000.

La détection s'effectue à l'aide d'un réfractomètre différentiel Waters 410.

La calibration de la colonne styragel HR1 se fait par des étalons de PolyEthylèneGlycol (PEG) de masses moléculaires variables et recouvrant bien la zone d'efficacité de la colonne.

La vitesse d'élution utilisée est de 1 ml/min.

En figure II.8 sont reportés les spectres des étalons de PEG et en figure II.9 la courbe de calibration.

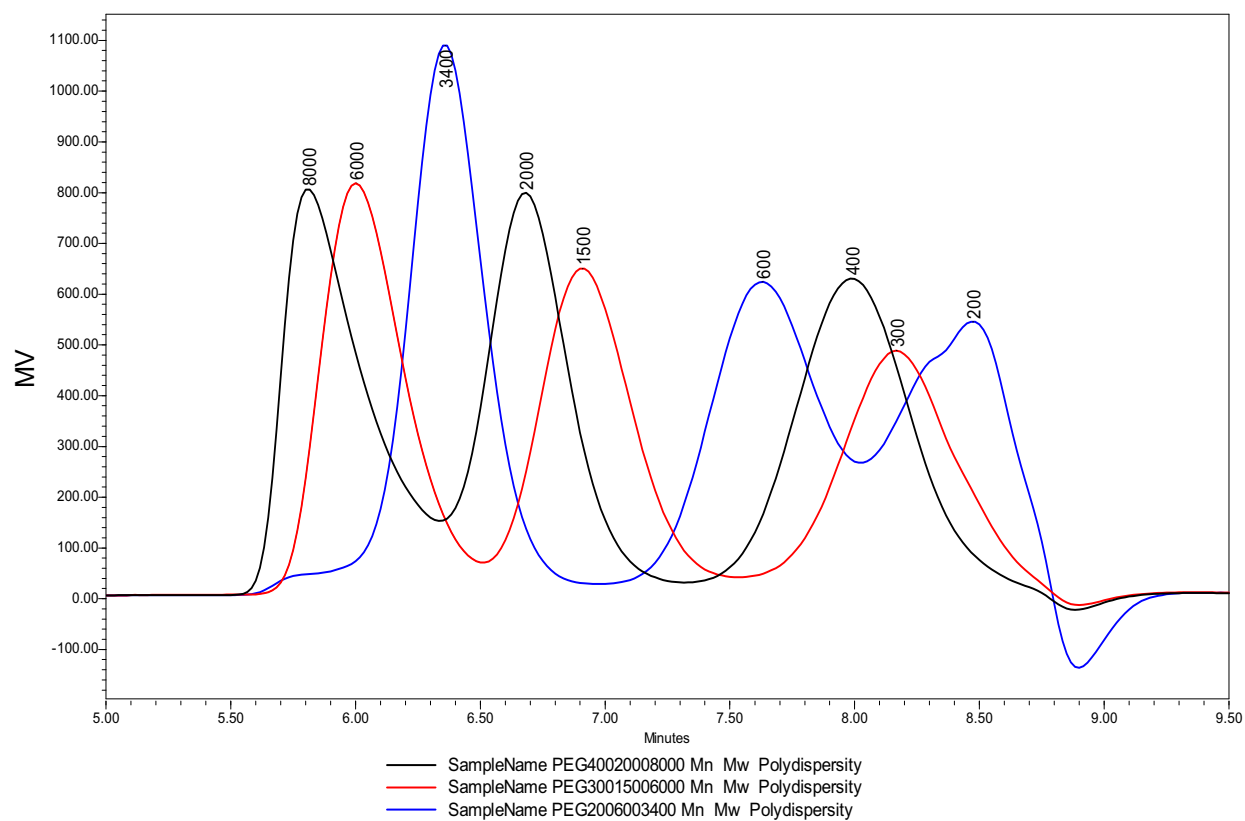


Figure II.8. Spectres originaux des étalons de PEG (Mw : 8000, 6000, 3400, 2000, 1500, 600, 400, 300 et 200).

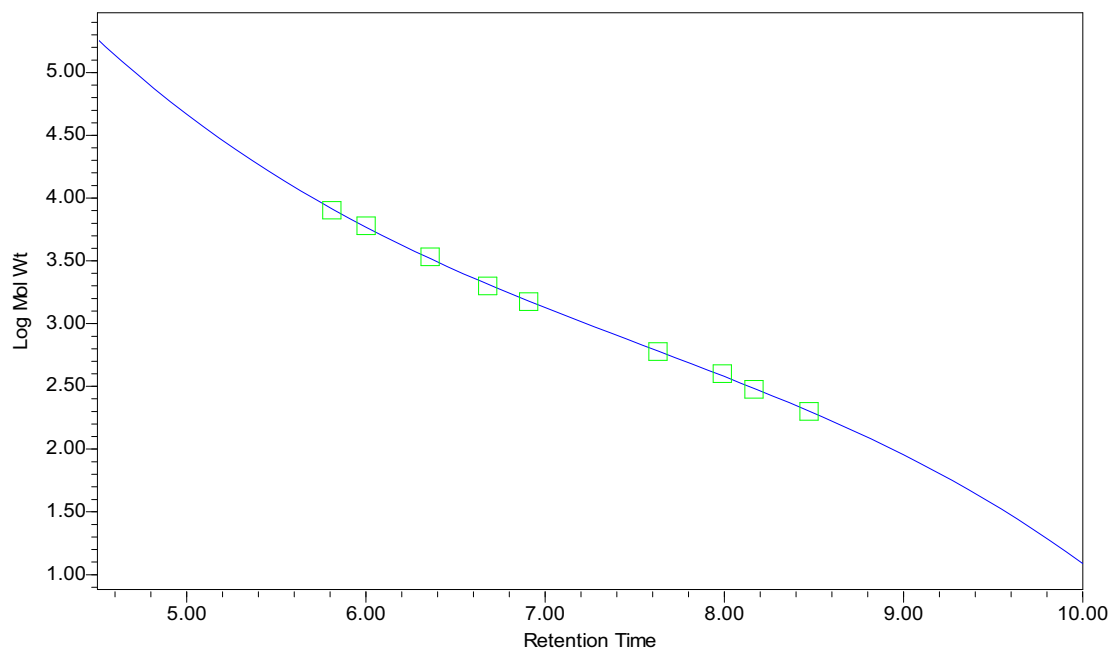


Figure II.9. Courbe de calibration de Log M_w en fonction du temps de rétention.

II.3.2. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ^{13}C)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode utile pour déterminer la structure des composés principalement. Cette méthode permet de préciser la formule développée, la stéréochimie et dans certains cas la conformation du composé étudié [14], [34-36].

Principe

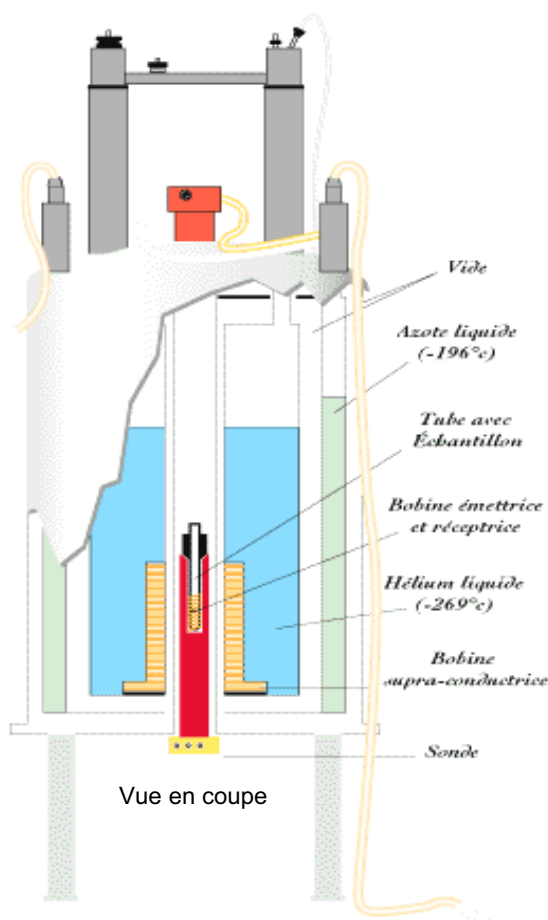
La génération de champs magnétiques importants ($> 2,5$ Tesla) a été rendue possible avec la construction des aimants supra-conducteurs. Ces aimants sont constitués d'une bobine d'un fil conducteur très fin en alliage spécial plongée dans un dewar contenant de l'hélium liquide à $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$, lequel est entouré d'un second dewar contenant de l'azote liquide à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cf. Figure II.10).

A cette température la résistance du fil conducteur est nulle, l'ampérage circulant dans la bobine peut donc être important (de 30 à 90 ampères suivant le type d'aimant) avec une perte par effet joule nulle. D'où l'intérêt de cette technique au niveau du fonctionnement : plus de consommation électrique pour générer les champs magnétiques, la seule contrainte étant de garder la bobine dans l'hélium liquide pour assurer la supra-conductivité (recharge de 50 litres d'hélium tous les 4 mois et recharge de 40 litres d'azote liquide toutes les semaines). Si ces conditions ne sont pas remplies, la bobine remonte en température causant la perte de la supra-conductivité (cf. Figure II.10).

Ceci entraîne la libération de l'énergie contenue dans la bobine et par conséquent une évaporation rapide, voire très rapide, de l'hélium avec risque de détérioration de l'aimant en cas de mauvais fonctionnement des soupapes de sécurité.



(a)



(b)

Figure II.10. Appareil de RMN (a) Schéma de RMN (b).

La RMN tire des informations de l'interaction qui naît entre les noyaux des atomes et certains éléments présents dans l'échantillon étudié et le champ magnétique intense et constant, produit par un aimant, auquel on le soumet. Le document de base fourni par tous les appareils est le spectre RMN. Il s'agit d'un diagramme représentant des signaux de résonance. Pour produire ces signaux, on utilise un deuxième champ environ 10 000 fois plus faible que le précédent, en faisant appel à une source de radiations électromagnétiques du domaine des radiofréquences.

Le spectre RMN correspond à l'absorption, par certains atomes de l'échantillon, de certaines des fréquences présentes dans la source électromagnétique. L'interprétation de ces signaux (position, aspect, intensité) conduit à un ensemble d'informations d'où l'on déduit des détails de structure concernant l'échantillon, cela d'autant plus facilement qu'il s'agit d'un composé pur.

Pour les résines étudiées, l'analyse RMN a été réalisée sur l'atome de Carbone (^{13}C) :

En phase liquide

Les spectres des échantillons en solution RMN (^{13}C) ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker MSL 300 FT-NMR (cf. Figure II.10). Les déplacements chimiques ont été calculés par rapport au TMS : le tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3\text{Na}$ dans D_2O . Les spectres apparaissent à 62,90 MHz et le nombre de balayages (de transients) est d'environ 10 000. Un temps de relaxation de 5 secondes a été utilisé avec une précision de 1 ppm. Les temps de relaxation de spin sont décrits en littérature [14]. Les échantillons ont été dilués dans D_2O avec un rapport de 1: 4.

En phase solide

Les spectres des résines durcies RMN (^{13}C) CP MAS (Cross Polarisation Magic Angle Spinning) ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker 300 MSL 300 FT-NMR, à 75,47 MHz. Les déplacements chimiques ont été calculés par rapport au $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3\text{Na}$. Les temps d'acquisition sont de 0,062 secondes avec un nombre de balayages d'environ 1200. Les spectres apparaissent à un temps de relaxation de 5 secondes et une précision de 1 ppm, un temps de CP de 1 ms et une largeur spectrale de 20000 Hz. Les vitesses de rotation sont de 3,5 kHz. Un autre spectre du même échantillon est enregistré pour la suppression des bandes satellites dues à la rotation, importantes à ces hauts champs magnétiques. La séquence TOSS (TOtal Suppression of Sidebands) a été utilisée[42].

II.3.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

Pour les spectres infrarouges, nous avons utilisé un spectrophotomètre FTIR-8400 SHIMADZU (cf. Figure II.11) Les échantillons en poudre ont été dilués dans du KBr à raison de 1 :20.

Conditions opératoires :

Les spectres ont été enregistrés en mode transmission et calculés en unités Kubelka Munk [38], selon la formule :

$$T = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$

K : facteur d'absorbance moléculaire

S : facteur de dispersion

R : spectre en réflexion

T : spectre transformé en unité Kubelka Munk



Figure II.11. Spectrophotomètre infrarouge FTIR-8400.

Intervalle de fréquence : $4600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$

Résolution : $4,0\text{ cm}^{-1}$

Nombre d'accumulations : 40

Interféromètre de Michelson : $2,8\text{ cm/sec}$

Formule d'apodisation selon Happ-Genzel.



Coupe longitudinale

Coupe transversale

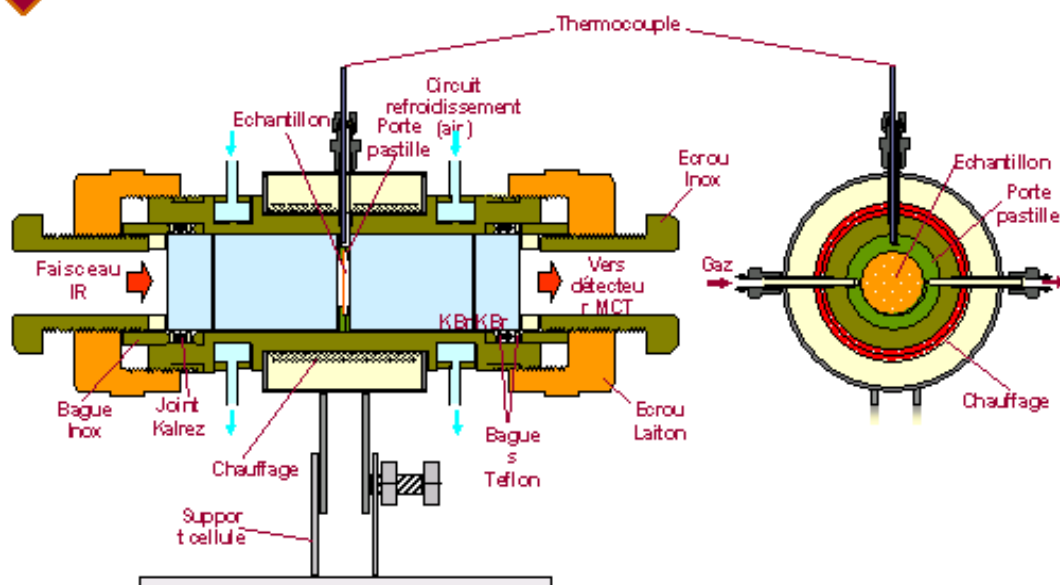
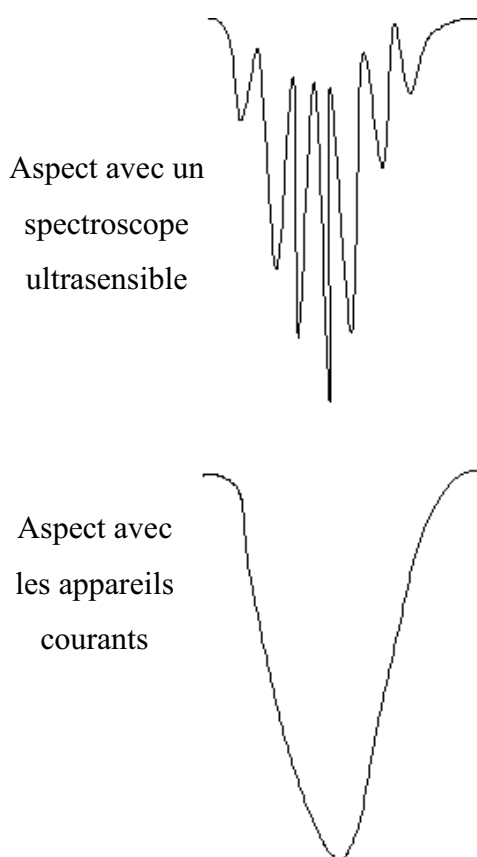


Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR en mode transmission.

Les transitions énergétiques se font ici entre les niveaux d'énergie de rotation des molécules ou entre leurs niveaux d'énergie de vibration.

Les transitions entre niveaux de rotation apparaissent dans l'I.R. lointain (de 0,002 à 0,025 cm ou de 500 à 40 cm^{-1}). Les transitions entre niveaux vibrationnels apparaissent de 0,0001 à 0,002 cm (ou de 10 000 à 500 cm^{-1}). On constate qu'elles nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles. Aussi la lumière excitatrice provoquera-t-elle, pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, qui vont donner au pic de transition vibrationnelle l'allure d'une bande d'absorption :



Dans cette étude, des échantillons des mélanges collants UF, PF, PUR, UF/PUR et PF/PUR ont été analysés par infrarouge (IR). (cf. III.2.5)

II.3.4. Mesure de l'angle de contact

Principe

Le principe de ce test est de mesurer l'angle de contact que fait une goutte de liquide (eau, résine, mélange collant, etc.) sur une surface solide. La figure II.13 illustre ce propos et permet de représenter l'angle θ (téta) dans le cas d'un solide mouillable et d'un solide non mouillable. Selon la valeur que prend cet angle, nous déterminons la mouillabilité du solide par ce liquide.

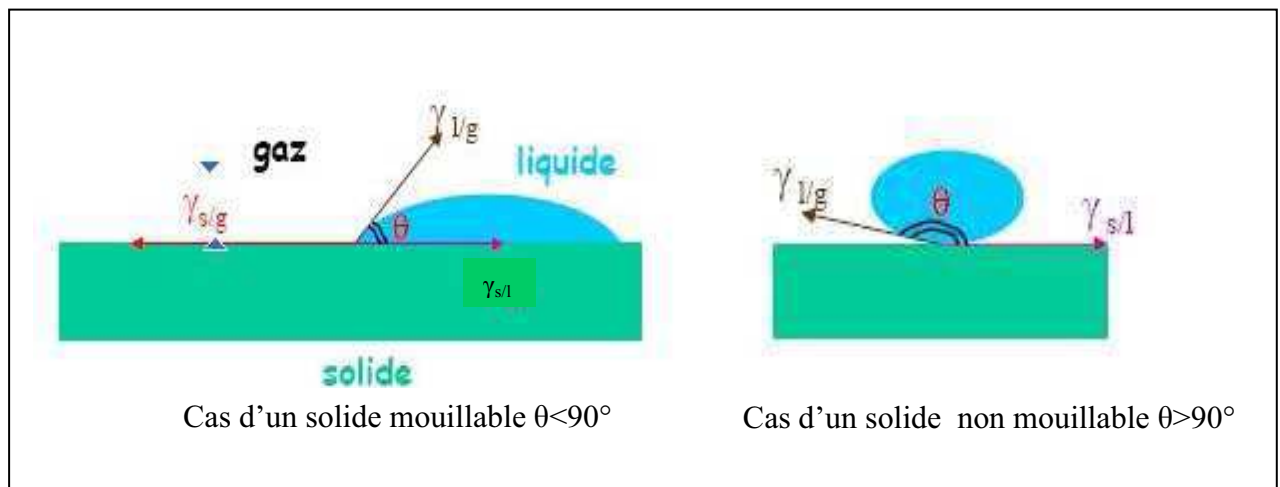


Figure II.13. Forme prise par une goutte sur un solide mouillable ou non mouillable.

Dans notre étude, nous avons choisi de mesurer la mouillabilité du bois vis-à-vis de la résine à tester.

Du fait de l'hygroscopie du bois, il est intéressant et nécessaire de mesurer l'angle de contact en fonction du temps.

Au cours de ce travail, nous avons mesuré l'angle de contact des résines UF et UF/PolyFox. (cf. III.4.3) sur une surface de bois.

Appareillage :

Nous avons réalisé ces essais sur un appareil appelé « easy drop » et représenté sur la figure II.14.

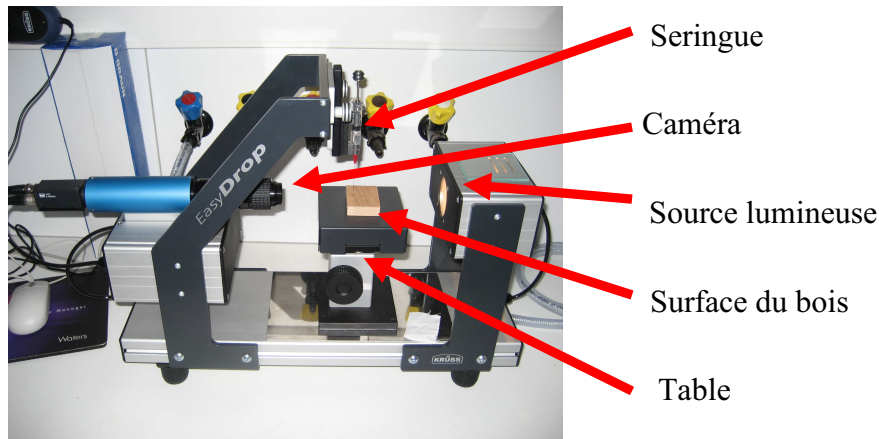
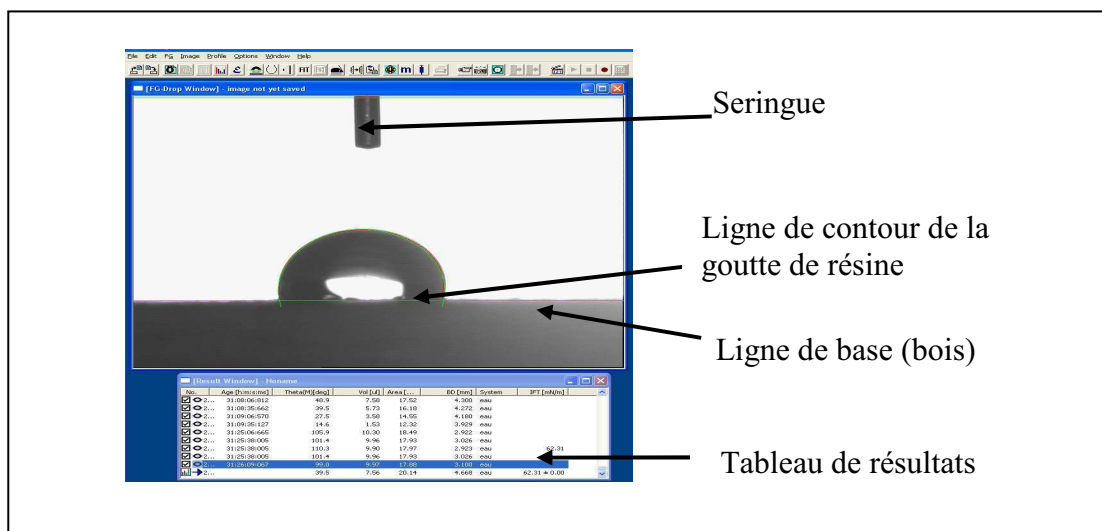


Figure II.14. Dispositif utilisé pour effectuer les mesures d'angle de contact.

Le principe de cet appareil est de placer le solide (bois) entre une source lumineuse et une caméra reliée à un ordinateur équipé d'un logiciel de traitement. Grâce à une plate forme réglable, on adapte la hauteur de l'échantillon de bois afin que sa surface soit parfaitement observable et serve de ligne de base. Une goutte de volume constant, formée à l'aide d'une seringue, est alors amenée à se détacher juste au-dessus du support. Dès qu'elle est tombée sur le bois, l'angle de contact est mesuré au cours du temps selon plusieurs modèles comme on peut le voir en figure II.15. L'ensemble des valeurs est répertorié, de même le volume de la goutte et la superficie qu'elle recouvre sont également donnés.



II.3.5. Analyse thermomécanique (TMA)

Un analyseur thermomécanique permet de mesurer les variations dimensionnelles d'un échantillon placé dans un environnement thermiquement contrôlé. Suivant la méthode adoptée (compression, flexion, traction ou pénétration) et suivant la charge appliquée, statique ou dynamique, il est possible de suivre et 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 le ramollissement et indirectement le module de Young.



Figure II.16. Appareil d'analyse thermomécanique TMA.

L'appareil utilisé au cours de cette étude est un analyseur thermomécanique Mettler TMA 40, relié à un processeur TC11 et à un ordinateur (cf. Figure II.16), ce qui permet d'enregistrer la courbe de déflexion obtenue en gradient de température ou en isotherme. Le logiciel TA STARe Software version 6.10 permet d'obtenir, entre autres, la courbe d'évolution du module de Young en fonction de la température.

L'ensemble échantillon, porte-échantillon et sonde de mesure sont entourés par un four. La température, programmable, peut varier de 25°C à 1000°C, avec un gradient de température maximale de 100°C. Pendant l'analyse, le porte-échantillon et la sonde de mesure sont chauffés à la même température que l'échantillon et ils sont donc sujets à des variations dimensionnelles. Pour limiter ce phénomène, ils sont réalisés en quartz, matériau à bas coefficient de dilatation thermique.

Nous avons étudié l'évolution du module d'élasticité d'un joint collé en fonction de la température en mode flexion trois points. Les essais ont été réalisés dans un intervalle de température allant de 25°C à 250°C et avec des gradients constants de température de 10°C/min et 20°C/min.

Préparation des échantillons

Des plaquettes en bois de hêtre (*Fagus sylvatica* L.), de dimensions 20×5×0,5 mm et d'humidité comprise entre 8-12%, ont été prélevées d'une feuille de placage.

30 mg de mélange collant sont étalés sur les surfaces de deux plaquettes qui sont ensuite accolées. L'échantillon ainsi obtenu est placé dans le four de l'analyseur thermomécanique pour être testé.

Mesure de la variation dimensionnelle

Grâce à la sonde de mesure, on suit la variation dimensionnelle de l'échantillon. Un transducteur différentiel convertit celle-ci en signal électrique. Le noyau du transducteur est, en effet, directement relié à la sonde de mesure ; chaque variation en épaisseur provoque ainsi un décalage du noyau par rapport à la bobine et génère alors un signal électrique proportionnel à la variation dimensionnelle. Sur la figure II.17 est schématisé l'appareil TMA.

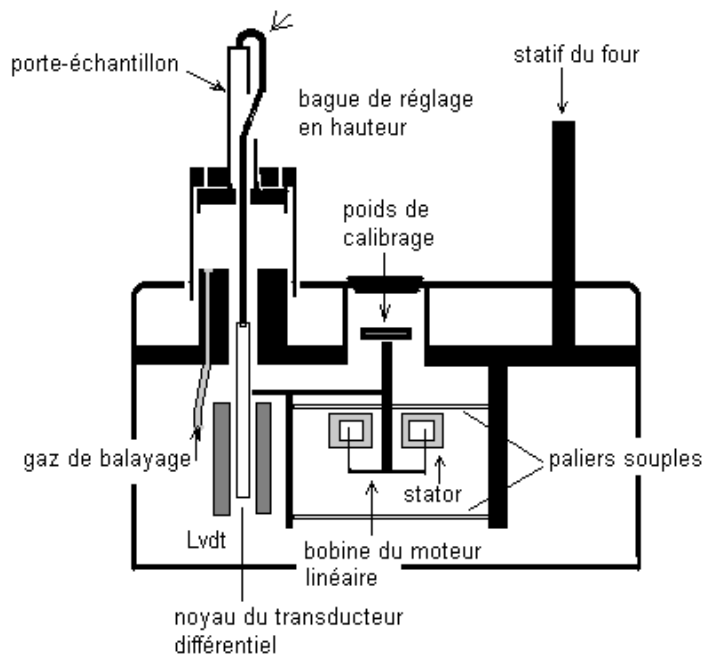


Figure II.17. Représentation schématique de l'appareil TMA.

Charge d'application

La force d'application maximale à l'intérieur de l'appareil est limitée à 0,5 N, ce qui correspond à un poids d'application de 50 grammes¹. Il est possible d'augmenter cette charge en surchargeant le poids de calibrage : chaque gramme supplémentaire appliqué accroissant la force d'application de 0,01 N. La charge maximale tolérée est de 200 grammes, soit 2 N.

Cette force appliquée peut se décomposer en une composante dynamique et une composante statique, sans surcharge de calibrage ; la somme de ces deux composantes ne doit pas excéder 0,5 N. Ainsi, à une composante statique, c'est-à-dire permanente, peut se superposer une composante dynamique, s'additionnant et se soustrayant de la composante statique sur une période de 6 secondes, fixée par l'appareillage. Cet arrangement expérimental se nomme : charge d'application dynamique (DLTMA) et peut fournir des informations sur le comportement viscoélastique ou élastique du matériau.

Dans cette étude, nous utilisons une charge d'application dynamique ($0,3 \pm 0,2$ N), en mode flexion trois points (cf. Figure II.18). Nous distinguons :

- un porte-échantillon
- un cylindre pour permettre l'application uniforme de la charge sur toute la largeur de l'échantillon
- l'échantillon à analyser constitué de deux placages en bois de hêtre collé par le mélange collant, initialement à l'état liquide

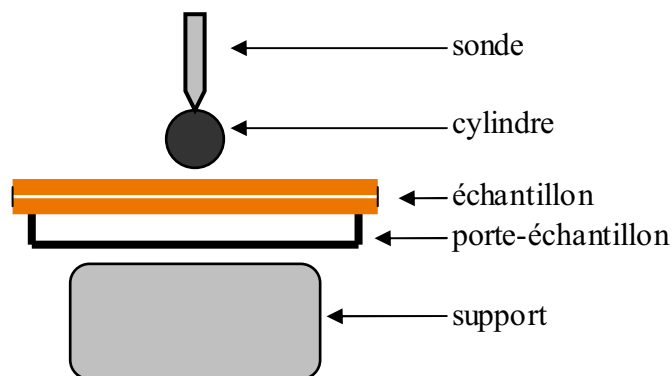


Figure II.18. Module TMA pour flexion trois points.

¹ 1kg = 9,807 N, on utilise la relation 1kg = 10 N par convention.

Les figures II.19 et II.20 schématisent les conditions auxquelles un échantillon est soumis lors d'une analyse thermomécanique : une force F est appliquée par la sonde de mesure au milieu de la portée L . Cette force F amène la déformation de l'échantillon, le fléchissement f , et deux forces de réaction $F/2$ au niveau des points de contact échantillon-étrier.

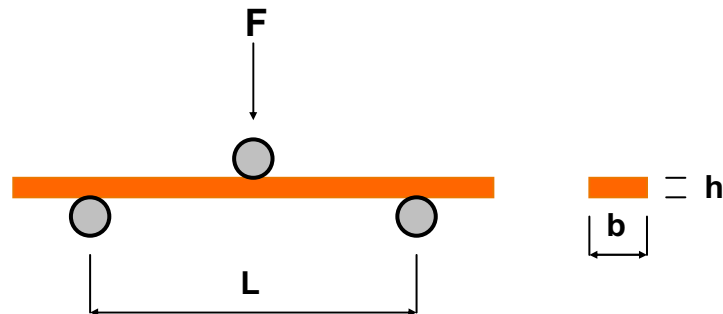


Figure II.19. Représentation schématique d'un échantillon pour une analyse thermomécanique en flexion trois points.

Pour suivre, à l'aide de la TMA, la modification de la flèche, la méthode dynamique est nécessaire. Toutes les 6 secondes, la force permanente appliquée sur le composite F_{stat} (fixée égale à 0,3 N) est modifiée par une composante dynamique F_{dyn} (fixée égale à 0,2 N). La charge totale appliquée passe donc toutes les 6 secondes de 0,1 N ($F_{\text{stat}} - F_{\text{dyn}}$) à 0,5 N ($F_{\text{stat}} + F_{\text{dyn}}$).

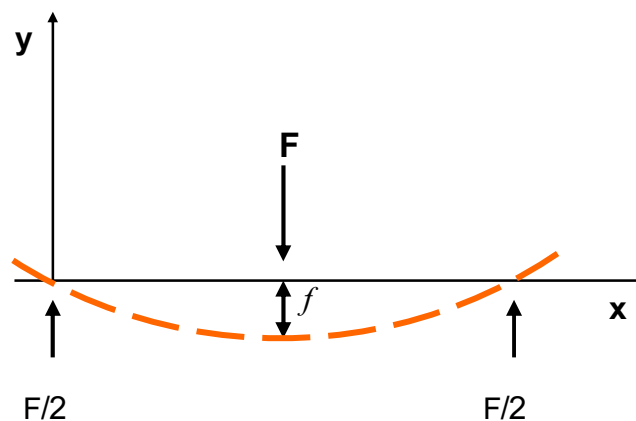


Figure II.20. Représentation schématique des forces s'appliquant sur un échantillon lors d'une analyse thermomécanique en flexion trois points.

L'analyseur thermomécanique est capable d'enregistrer toutes les 6 secondes les modifications de la flèche (déflexion) Δf engendrée par la différence des deux forces appliquées $\Delta F = (F_{\text{max}} - F_{\text{min}}) = 2 \times F_{\text{dyn}}$, soit dans ce travail 0,4 N.

Mesure de la déflexion

Pendant l'augmentation de la température et par conséquent le durcissement de l'adhésif, on mesure la modification de la déflexion Δf engendrée par ΔF . La figure II.21 schématise la déflexion en fonction de la température : la force appliquée est minimale aux point A et C (moindre déformation) et maximale en B, soit :

$$F_a = F_c = F_{\min} \quad \text{et} \quad F_b = F_{\max} = F_{\min} + \Delta F$$

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

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

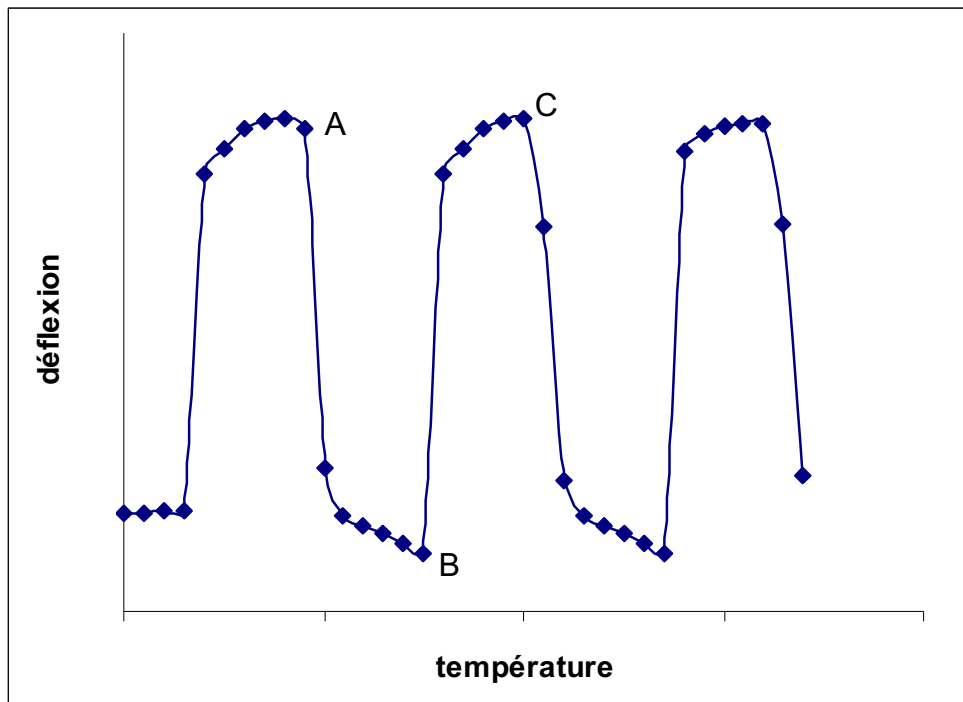


Figure II.21. Agrandissement schématisé de la déflexion donnée par l'appareil.

Calcul du module d'élasticité apparent

Pour un échantillon sollicité en flexion trois points, le module d'élasticité ou Module de Young est donné par :

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

Où :

L = distance entre les deux appuis (18 mm)

b = largeur de l'échantillon (5mm)

h = épaisseur de l'échantillon

Le système bois-adhésif n'est pas un matériau élastique, il s'agit plutôt d'un matériau viscoélastique. Son comportement mécanique dépend du bois, de l'état de l'adhésif, de la température et du temps de mesure. Pour ces raisons, dans le cas de l'analyse TMA, il est préférable d'appeler le module d'élasticité, défini par l'équation ci-dessus, *module d'élasticité apparent*. Dans tous les cas, ce module d'élasticité apparent dépend en partie du module de la résine et en partie du module du bois

Caractérisation de la réaction de polycondensation

La réaction de durcissement d'une résine peut être suivie en fonction des changements de rigidité du joint bois-adhésif.

Les figures II.22 et II.23 montrent respectivement un thermogramme TMA et l'évolution du module d'élasticité correspondant (MOE).

Sur ces figures, nous pouvons distinguer trois phases différentes :

1. avant durcissement de la résine, avec une forte déflexion et un faible module d'élasticité ;
2. le durcissement, avec diminution de la déflexion et augmentation du module d'élasticité ;
3. le post- durcissement, avec déflexion faible et module encore élevé.

Ces trois phases sont suivies d'une phase de diminution du module due à la dégradation du joint bois-adhésif à températures trop élevées.

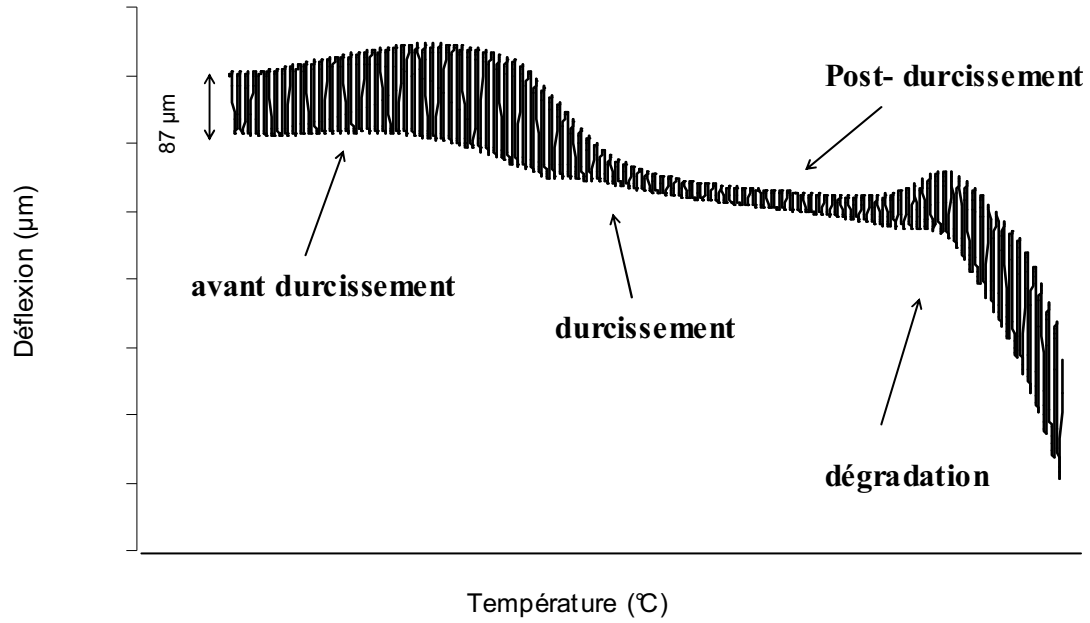


Figure II.22. Thermogramme TMA (évolution de la flèche de déflexion).

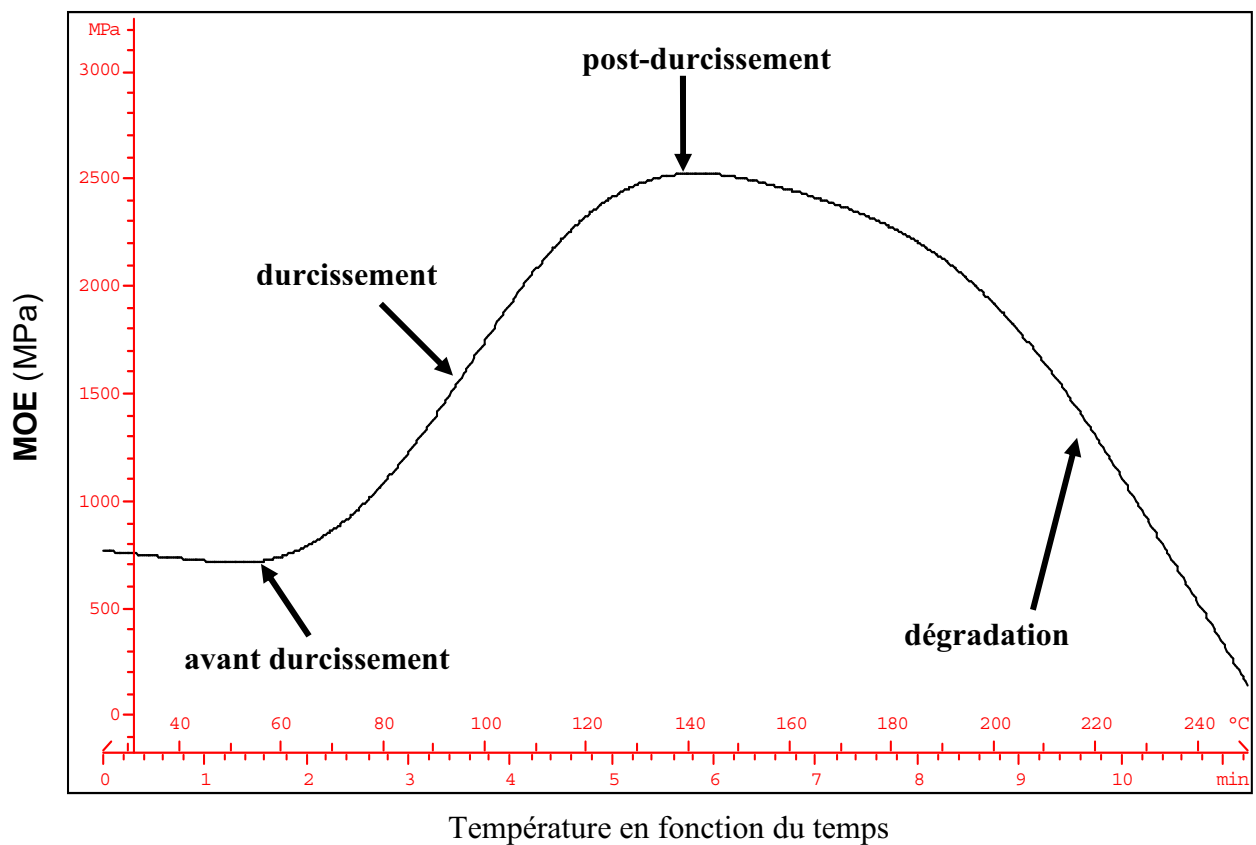


Figure II.23. Evolution du module d'élasticité apparent d'une résine UF de rapport molaire $(F/U) = (1,6)$.

Les évolutions du module d'élasticité apparent (et de la dérivée première correspondante) reflètent au niveau macroscopique les changements de la structure moléculaire du polymère. Elles peuvent être ainsi utilisées pour décrire les points de pseudo-gel, gel, début et fin de vitrification du système [22].

Des études récentes [23] ont démontré aussi l'existence d'une relation mathématique entre la mesure de la flèche de déflexion obtenue par TMA et les paramètres spécifiques applicables dans l'étude de la réticulation du polymère.

II.3.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe

Le principe du microscope à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau d'électrons incident. La figure II.24 montre un appareil de microscopie électronique à balayage (MEB). Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.



Figure II.24. Appareil de microscopie électronique à balayage (MEB).

Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (cf. Figure II.25) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

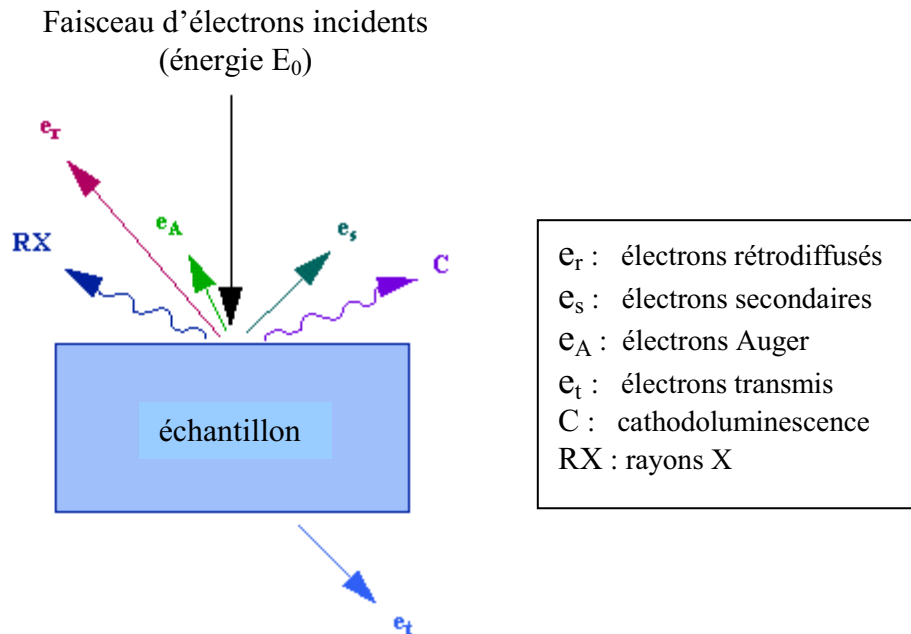


Figure II.25. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) (cf. Figure II.26) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique des éléments constitutifs de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

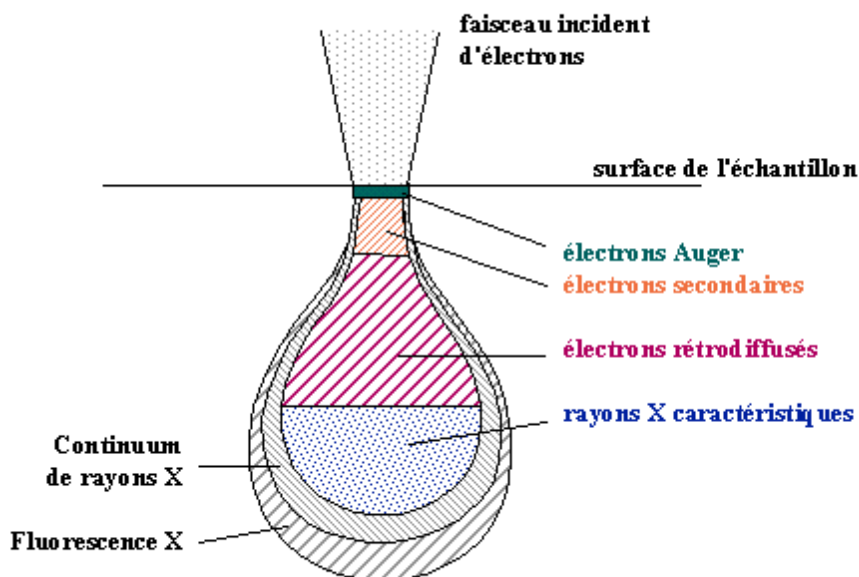


Figure II.26. Poire de diffusion.

Emission d'électrons secondaires :

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

Emission d'électrons rétrodiffusés :

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste en fonction du relief) ou une image de composition (contraste en fonction du numéro atomique).

Emission de rayons X :

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de

l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

Emission d'électrons Auger :

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

Cathodoluminescence :

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

Canalisation d'électrons :

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interréticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

La figure II.27 montre un spectre de distribution d'énergie selon le type d'électron émis.

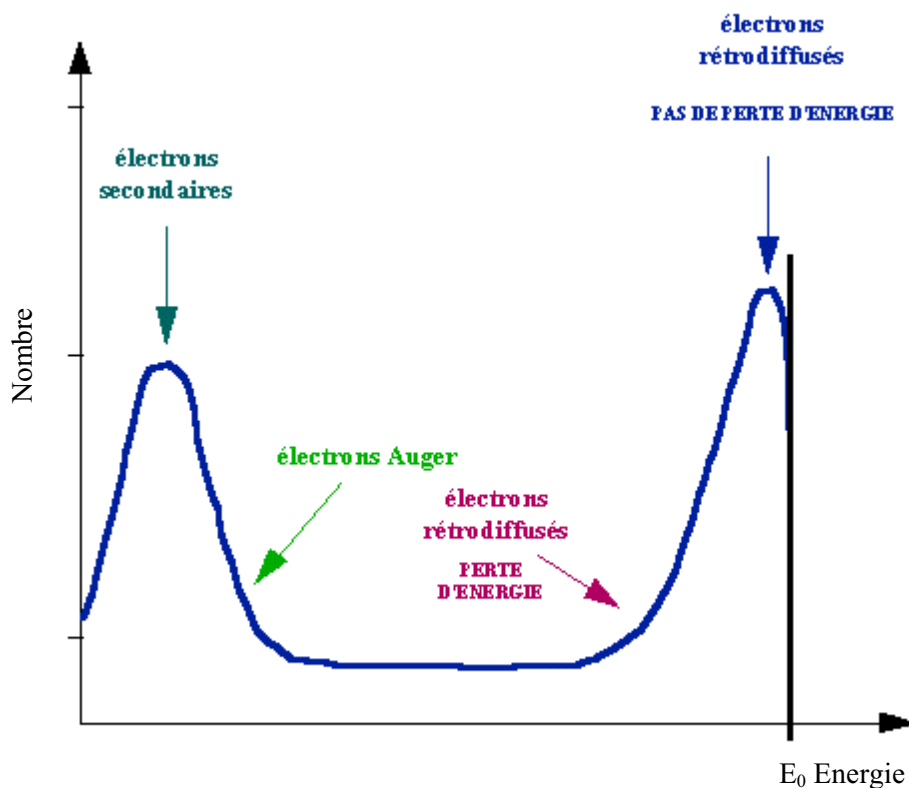


Figure II.27. Représentation schématique de la distribution en énergie des électrons émis par un échantillon.

Dans cette étude, les échantillons de panneaux de contreplaqué (fabriqués avec les mélanges collants UF/pMDI) ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). (cf. III.1.3)

II.3.7. Microdensitométrie

La microdensitométrie est une technique d'étude du bois qui permet d'observer les variations de densité du bois à l'intérieur du cerne. La méthode basée sur l'analyse de clichés radiographiques a été mise au point par Hubert Polge au début des années 60.

Principe :

Il repose sur la propriété du rayonnement X d'être absorbé par les matières en proportion du cube des numéros atomiques des éléments traversés. Si l'on admet que la composition atomique du bois est relativement constante, l'absorption d'un rayonnement X d'intensité donnée par une couche de bois d'épaisseur uniforme ne dépend plus que de sa densité. L'image des variations spatiales de densité du bois dans l'échantillon peut alors être obtenue en exploitant les propriétés photographiques des rayons X.

Depuis 1964, une "radiothèque" de 5000 films radiographiques (17cm×24cm) avec plusieurs échantillons par radio a pu être constituée. Depuis peu Frédéric Mothe a développé un logiciel (Crad) qui convertit les niveaux de gris résultant de la numérisation du cliché au moyen d'un scanner en niveaux de densité du bois pour tous les pixels correspondant à un échantillon de bois en utilisant comme référence les niveaux de gris obtenus pour les cales. Mais dès la mise au point de la méthode, l'exploitation des données microdensitométriques a imposé de synthétiser l'information au niveau de chaque cerne.

Naturellement, cela nécessite de repérer tout d'abord les limites de cernes, de détecter éventuellement les limites entre le bois initial et final, de calculer des densités caractéristiques (moyenne, min, max) pour chaque cerne ou un nombre défini de portions de cernes de manière à obtenir le même nombre d'informations quelle que soit la largeur du cerne annuel de croissance. Un second logiciel (Cerd) a été écrit par Frédéric Mothe pour obtenir ces données. Au fur et à mesure des versions, les logiciels Crad et Cerd ont maintenant atteint un bon niveau de convivialité qui permet à une personne de devenir rapidement opérationnelle pour effectuer une analyse microdensitométrique.

Sur la figure II.28, les zones les plus denses (rayons ligneux et plages de fibres) apparaissent en clair, les zones les moins denses (vaisseaux) en foncé.

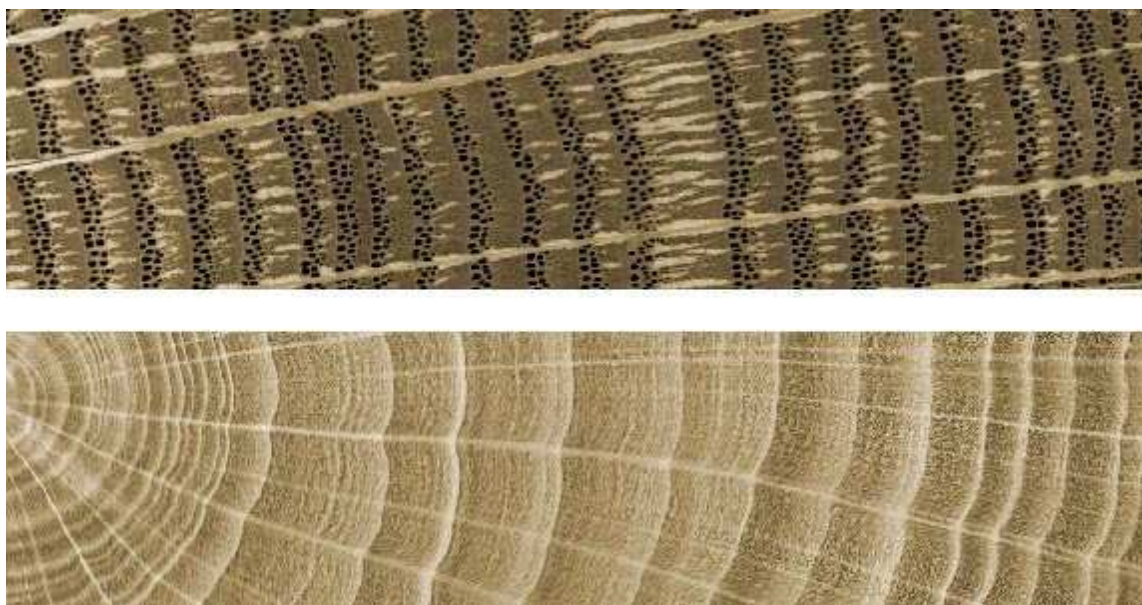


Figure II.28. Exemple d'images en densité obtenues sur du chêne (**en haut**) et du hêtre (**en bas**).

Les échantillons :

Deux types d'échantillons sont couramment utilisés pour mener des études de microdensitométrie :

- Soit des carottes de sondage prélevées à la tarière de Pressler et sciées de manière à obtenir une épaisseur uniforme de l'échantillon dans le sens longitudinal (sens de la hauteur dans l'arbre) et proche de 2 mm.
- Soit des barrettes qui sont des parallélépipèdes rectangles dont la plus grande dimension est dans le sens radial (du cœur vers l'écorce), la dimension transversale est dans le plan tangentiel-radial et avoisine 10 mm, et l'épaisseur courante dans le sens longitudinal est de 2 mm voire moins dans le cas d'études particulières. Les avantages de ce type d'échantillon sont d'une part, d'avoir une meilleure maîtrise dans leur orientation par rapport aux directions de référence radiale, tangentielle et longitudinale, et d'autre part l'étendue de l'échantillon dans la dimension transversale permet l'étude de la variabilité dans cette direction importante pour certaines essences comme le chêne par exemple.

La seconde étape consiste à analyser le cliché radiographique de manière à remonter à l'information de densité du bois.

A l'origine, un photomultiplicateur fournissait un signal proportionnel à la différence d'intensité lumineuse traversant le film radiographique et un coin de densité optique variable. Ce signal commandait le déplacement du coin optique de manière à annuler la différence d'intensité. En amplifiant ce déplacement, tout en faisant défiler l'image radiographique de l'échantillon devant le faisceau lumineux, on obtenait une courbe densitométrique sur papier. Afin de quantifier les différences de densité, on avait recours à des échantillons de bois de densité connue qui permettaient de graduer l'axe en densité du bois.

La microdensitométrie a évolué avec l'arrivée de la microinformatique qui a permis d'automatiser certaines phases du processus d'acquisition au microdensitomètre et qui, en facilitant l'extraction des données, a permis de faire des études de grande ampleur sur des milliers de cernes d'une même espèce.

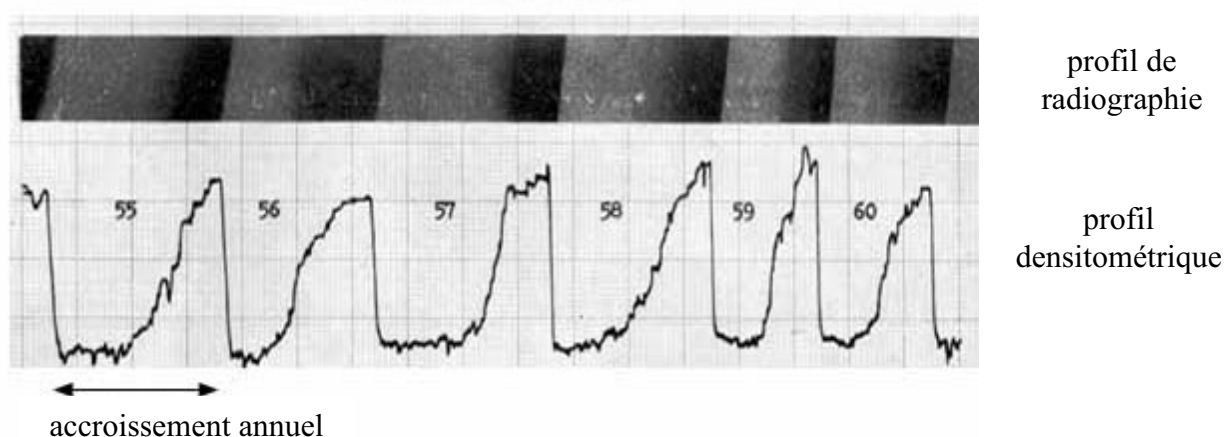


Figure II.29. Exemple d'images obtenues pour le bois Sapin de Douglas, profil de radiographie (**en haut**), et profil densitométrique (**en bas**).

Dans cette étude, les échantillons des panneaux de contreplaqué (fabriqués avec les mélanges collants UF/pMDI) ont été analysés par microdensitométrie (rayon X). Nous avons obtenu les profils de densité des échantillons de contreplaqué et les cartes microdensitométriques de rayons X avec l'indication de la densité en kg/m^3 . (cf. III.1.4)

II.4. Fabrication des panneaux de particules

II.4.1. Les panneaux de particules

La définition du panneau de particules donnée par la FAO (Food and Agricultural Organization of United Nations) est la suivante :

« Matériau fabriqué à partir de petits morceaux de bois ou autres matériaux lignocellulosiques (par exemple : copeaux, écaïlles, éclats, fibres, ...) agglomérés avec un liant organique couplé à un des agents suivants : chaleur, pression, humidité, catalyseur, etc.» [81].

Une autre définition donnée par la norme EN 309 (1992) est la suivante :

« Panneau de particules : panneau fabriqué sous pression et chaleur à partir de particules de bois (écaïlles de bois, copeaux, sciure, wafers, fibres etc.) et/ou autres matériaux lignocellulosiques sous forme de particules (fragments de lin, chanvre, bagasse etc.) avec addition d'un adhésif » [51].

La motivation principale du développement des panneaux de particules est d'utiliser les déchets des autres industries du bois pour la fabrication de nouveaux produits. Depuis la 2^{ème} moitié du siècle dernier, quand la première industrie de panneaux est apparue, la production mondiale de panneaux de particules a connu un développement énorme en passant d'une production de 30 000 m³ en 1950 à 55 000 000 m³ en 1959 et 72 752 200 m³ en 1998 [81].

Les panneaux de particules peuvent être utilisés pour la fabrication de produits différents : meubles de cuisine, panneaux muraux, noyaux de portes, isolation, etc.

Il existe de nombreux types de panneaux. Selon leurs structures et la méthode de fabrication, la norme EN 309 [51] en définit 6 types :

1. selon le processus de fabrication
2. selon l'état de surface
3. selon la forme
4. selon la taille et la forme de particules
5. selon la structure du panneau
6. selon l'utilisation (intérieure ou extérieure)

II.4.2. Le processus industriel de fabrication

Le processus industriel de fabrication des panneaux de particules se déroule selon les étapes suivantes :

- a) *TRITURATION (préparation de la matière première)* : pour obtenir des particules de bonne qualité, l'humidité de la matière première bois doit être comprise entre 30 et 60%. La matière première (grumes, déchets de bois) est réduite mécaniquement afin d'obtenir des particules, normalement de dimensions plus grandes (gros copeaux) que celles souhaitées pour la fabrication des panneaux.
- b) *AFFINAGE* : pour obtenir des panneaux de particules ayant une bonne résistance et une surface lisse, il est nécessaire que les particules soient homogènes au niveau de leur taille. Les gros copeaux passent alors (i) dans des broyeurs, afin de les réduire à la taille souhaitée ; ou (ii) dans une machine munie de couteaux : selon l'inclinaison et la profondeur à laquelle les couteaux pénètrent, on obtiendra des copeaux de tailles différentes.
- c) *SECHAGE* : à ce stade de préparation, les copeaux ont une humidité élevée. Pour la fabrication des panneaux de particules, l'humidité finale des copeaux doit être comprise entre 2 et 4%. Les copeaux sont séchés souvent en utilisant un séchoir rotatif. La température de séchage dépend de l'humidité initiale des copeaux.
- d) *TAMISAGE* : après le processus de formation des copeaux, les particules trop grandes ou trop petites sont séparées des particules de taille désirée en utilisant des tamis qui ont des mailles de dimensions différentes. Les copeaux trop gros retournent à l'affinage, les copeaux trop petits sont éliminés². Les copeaux trop gros provoquent un gonflement du panneau élevé et les fins augmentent la surface totale d'encollage et par conséquent la quantité de colle nécessaire à la fabrication du panneau.
- e) *ENCOLLAGE* : les copeaux ainsi préparés sont prêts à être mélangés avec la résine (et autres additifs). Le type et la quantité de résine utilisée dépendent du type et de l'application du panneau de particules. Normalement, le pourcentage de résine solide par

² Jusqu'à 10% de petits copeaux sont tolérés sur l'ensemble des copeaux.

rapport à la masse des copeaux anhydres est compris entre 4 et 10%. La quantité de résine dans les couches externes du panneau est légèrement plus élevée que la quantité dans la couche interne, car les copeaux composant ces couches ont une taille plus petite que ceux destinés à la couche interne. En plus de la résine, une émulsion de paraffine peut être ajoutée en faible quantité (de 0,3-1% par rapport à la masse des copeaux anhydres). Cette émulsion est utilisée pour augmenter la résistance au gonflement du panneau.

- f) *PRE-PRESSAGE* : après l'addition de la résine, les copeaux encollés sont placés dans la *formatrice*. La masse et le volume de particules ont été définis afin d'obtenir un panneau de masse volumique connue. Il y a deux systèmes pour former les panneaux à presser : (i) système à ventilation : selon la vitesse de l'air, les particules sont séparées selon leur taille et destinées à former les couches externes ou interne du panneau ; (ii) système mécanique : les particules sont réparties à l'aide de trois distributeurs qui posent respectivement les copeaux pour la première couche externe, les copeaux pour la couche interne et les copeaux pour la deuxième couche externe. Le « gâteau » est alors prêt à entrer dans la presse (cf. Figure II.30).
- g) *PRESSAGE* : Après le pré-pressage, le panneau est pressé. Dans l'industrie, il y a deux types de presses : (i) presse continue et (ii) presse multi-étages. L'une et l'autre peuvent avoir une largeur de 3,7 m. La longueur d'une presse multi-étage peut atteindre 10 m et celle d'une presse continue 30,5 m. La température de pressage peut varier entre 195°C et 250°C et la pression est généralement de 27-28 kg/cm². Le temps que le panneau passe dans la presse (**le cycle de pressage**) varie en fonction de l'épaisseur du panneau, le type de colle utilisée et le taux d'humidité du panneau pré-pressé. Il est généralement assez long pour que la chaleur pénètre jusqu'au centre du panneau. Plus le temps de pressage est court, plus la température et la pression sont élevées, mais plus le risque d'avoir des brûlures à la surface du panneau est élevé ce qui implique un ponçage plus important du panneau. Plus le temps de pressage est long, plus la masse volumique de la couche interne est élevée (temps de stabilisation des couches plus long), plus le panneau est satisfaisant. Il faut trouver un compromis entre les trois facteurs qui contrôlent le cycle de pressage : température, pression et temps pour avoir le meilleur panneau dans un temps de pressage le plus court possible (avantage économique) [81].



Figure II.30. Exemple de panneau pré-pressé (presse continue) [81].

- h) *REFROIDISSEUR A AIR* : à la fin du pressage le panneau est refroidi. Ceci est très important pour les résines aminoplastiques qui se dégradent au bout d'un certain temps à température élevée.
- i) *PONÇAGE ET COUPAGE* : après refroidissement, le panneau est poncé et découpé aux dimensions voulues. La vitesse de ponçage ne doit pas être trop élevée car il peut y avoir des arrondis aux angles (cf. Figure II.31) et des problèmes de décollage aux bords quand on pose du papier mélaminé.



Figure II.31. Problèmes liés à une vitesse de ponçage du panneau trop élevée.

Une fois les panneaux coupés et avant de poser toute finition sur les surfaces, ils peuvent être empilés les uns sur les autres quand leur température est encore comprise entre 80 et 100°C. Dans certaines industries, il y a ce qu'on appelle une « zone de refroidissement ». Ce refroidissement graduel permettrait de maintenir la température de la couche centrale du panneau plus élevée par rapport aux couches externes en favorisant l'augmentation de la résistance mécanique du panneau [24].

Par exemple, chez Spano, la presse utilisée est une presse de type continu TOSTES sans zone de refroidissement. Le refroidissement est donc effectué à température ambiante. La durée du cycle de pressage est de 120 secondes, soit 6,66 sec/mm d'épaisseur de panneau. La pression maximale de pressage est fixée à 60 bars et la température maximale est comprise entre 220 et 225 °C. La vitesse d'avancement de la formatrice est de 9,2 m/minute [81].

II.4.3. La fabrication des panneaux de particules au laboratoire

Pour ce travail, plusieurs panneaux de particules ont été fabriqués au LERMAB.

Les particules

Les panneaux ont été fabriqués à partir de copeaux prélevés directement en sortie d'un séchoir d'une installation industrielle. Il s'agissait d'un mélange composé à 70% de copeaux de résineux et 30% de copeaux de feuillus. Nous n'avons utilisé qu'un type de particules afin de réaliser des panneaux monocouches (couche centrale du panneau). Les particules avaient une humidité = $2 \pm 0,5\%$.

La préparation du panneau avant le pressage à chaud

Les panneaux de particules fabriqués au laboratoire ont des dimensions de 350×310×14 mm. La masse volumique finale du panneau souhaitée est comprise entre 690 et 720 kg/m³. Le taux d'encollage varie de 6% à 10% de résine solide par rapport à la masse des copeaux anhydres. Le taux de durcisseur standard (sulfate d'ammonium dilué à 30% dans l'eau) est de 3% par rapport à la résine solide.

Dans une encolleuse, nous mettons la quantité de copeaux nécessaires à la fabrication du panneau et nous les aspergeons avec le mélange collant préparé juste avant. Nous laissons tourner l'encolleuse pendant 60 secondes pour permettre à la résine de se mélanger correctement avec les copeaux. Nous mesurons l'humidité de l'ensemble copeaux + résine à l'aide d'un hygromètre portable et nous calculons à nouveau la quantité du mélange copeaux + résine nécessaire à la fabrication d'un panneau de masse volumique finale de 700 kg/m³ à l'aide de la formule suivante :

$$M = V_{\text{panneau}} \times \rho \left(\frac{1 + H_{\text{mélange}}}{1 + H_{\text{final}}} \right)$$

Où :

M = masse copeaux + mélange collant (g)

V = volume du panneau (cm³)

ρ = densité du panneau (0,700 g/ cm³)

H = humidité

On refait cette mesure car la température dans l'encolleuse peut monter jusqu'à 60°C et plus. Cela peut provoquer une variation de l'humidité du mélange copeaux + mélange collant et par conséquent une variation de la quantité nécessaire pour atteindre la masse volumique finale souhaitée. Normalement, l'humidité finale du panneau est prise à 7%.

Une fois pesée, le mélange copeaux + mélange collant est distribué à la main dans le moule en couches successives. Cette opération est nécessaire afin d'avoir une distribution de la masse volumique à l'intérieur du panneau la plus homogène possible. Le gâteau ainsi formé est pressé à froid et déposé dans la presse.

Le cycle de pressage

Le cycle de pressage choisi est composé de trois paliers différents de pression appliqués au panneau (cf. Figure II.33) : (28-35) kg/cm², 12 kg/cm² et 7 kg/cm².

En connaissant la surface du vérin de la presse, la surface du panneau et les pressions que l'on veut lui appliquer, la pression à programmer dans la presse est donné, grâce au principe de conservation de la force [$P_p \times S_p = P_v \times S_v$], par :

$$P_v = \left(\frac{P_p \times S_p}{S_v} \right)$$

Où :

P_v = pression du vérin (kg/cm²)

P_p = pression sur le panneau (kg/cm²)

S_v = surface du vérin (cm²)

S_p = surface du panneau (cm²)



Figure II.32. Presse utilisée au laboratoire.

La durée totale du cycle de pressage est de 300 secondes. L'épaisseur du panneau étant de 14 mm, le cycle de pressage est de 21,4 sec/mm. La température des deux plateaux de la presse est fixée à 195°C. Les panneaux, après un ponçage de surface, sont découpés en échantillons de 50×50×13 mm destinés aux tests.

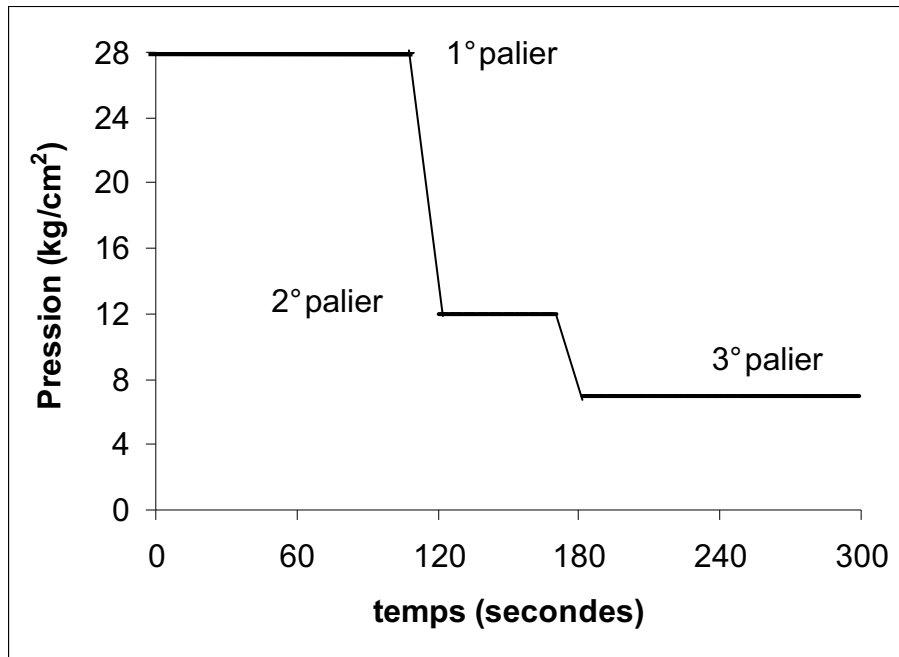


Figure II.33. Schématisation du cycle de pressage pour la fabrication de panneaux au laboratoire.

Au cours de cette étude, les panneaux de particules ont été fabriqués avec différents mélanges collants :

Pour les mélanges collants UF/pMDI :

Quatre types de panneaux de particules ont été fabriqués avec les mélanges UF/pMDI contenant soit 0 (panneau de contrôle), 5, 10 ou 15% en masse de pMDI (polymère de diphenylméthane diisocyanate) par rapport à la résine solide à base d'urée formol (UF) de rapport molaire (U : F) = (1 : 1,6) que nous l'avons synthétisée au laboratoire (cf. II.1.1).

Pour les mélanges collants UF/PUR :

Quatre types de panneaux de particules ont été fabriqués avec les mélanges collants à base de résine UF commerciale (BASF 350) et de polyuréthane en poudre (PUR) selon les rapports massiques indiqués dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Composition en masse des mélanges UF/PUR pour la fabrication des panneaux de particules.

Masse de particules sèches	UF (BASF 350)	PUR
100	9	0 (contrôle)
100	9	1
100	8	0 (contrôle)
100	8	2

Pour les mélanges collants PF/PUR :

Nous avons utilisé la résine à base de phénol formol (PF) de rapport molaire (P : F = 1 : 1,76) que nous avons synthétisée au laboratoire (cf. II.1.2) à laquelle nous avons ajouté 3% en masse de triacétine par rapport au solide. D'après [83-86], l'ajout d'une faible quantité de triacétine permet d'améliorer les performances des panneaux.

Quatre types de panneaux de particules ont été fabriqués avec les mélanges collants PF/PUR selon les rapports massiques présentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Composition en masse des mélanges PF/PUR pour la fabrication des panneaux de particules.

Masse de particules sèches	PF	PUR
100	9	0 (contrôle)
100	8	1
100	7	2
100	6	3

Pour les mélanges collants pMDI/PUR :

Deux types de panneaux de particules ont été fabriqués avec les mélanges collants à base de résine pMDI commerciale et de PUR selon les rapports massiques suivants :

1. (pMDI : PUR : particules sèches) = (5 : 0 : 100) contrôle
2. (pMDI : PUR : particules sèches) = (4,5 : 0,5 : 100)

Pour les mélanges collants UF/Albumine :

Trois types de panneaux de particules ont été fabriqués avec les mélanges collants à base de résine UF commerciale (BASF 350) et d'albumine selon les rapports massiques, indiqués dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Composition en masse des mélanges UF/Albumine pour la fabrication des panneaux de particules.

	Masse de particules sèches	UF (BASF 350)	Albumine	Eau	Huile de tournesol
Panneaux A (contrôle)	100	10	0	0	0
Panneaux B	100	10	2	2,75	0,25
Panneaux C	100	10	2	1,6	0,5

Pour les mélanges collants UF/UFP :

Cinq types de panneaux de particules ont été fabriqués avec les mélanges collants à base de résine UF commerciale (BASF 350) et de résine UFP (Urée Formaldéhyde Propionaldéhyde) qui a été synthétisée au laboratoire (cf. II.1.4) selon les rapports massiques indiqués dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Composition en masse des mélanges UF/UFP pour la fabrication des panneaux de particules.

Masse de particules sèches	UF (BASF 350)	UFP
100	10	0 (contrôle)
100	9,5	0,5
100	9	1
100	8,5	1,5
100	8	2

Pour les mélanges collants UF/PolyFox :

Les mélanges collants ont été préparés en deux phases.

Première phase : Une émulsion de paraffine (=cire)³ et du PolyFox PF-151N (Polyéther Fluoré non-ionique) fourni par le fabricant (OMNOVA) sont mélangés pendant 2 heures dans un mixeur.

Deuxième phase : la résine UF commerciale (BASF 350) est ajoutée à la première phase et le tout est mélangé pendant 24 h.

Quatre types de panneaux de particules ont été fabriqués avec les mélanges collants à base de résine UF commerciale (BASF 350) et de PolyFox PF-151N selon les rapports massiques indiqués dans le tableau II.8.

³ La cire est introduite à raison de 0,5% par rapport à la masse des copeaux anhydres.

Tableau II.8. Composition en masse des mélanges UF/PF-151N pour la fabrication des panneaux de particules.

%UF (BASF 350)	PolyFox PF-151N (%)*
10 (contrôle)	0
10	0,05
10	0,11
10	0,25

*pourcentage de PolyFox par rapport massique de résine UF du solide.

D'autres polyéthers fluorés (PolyFox) ont été testés mais dans une autre résine UF commerciale (Dynea). Il s'agit des polyéthers fluorés suivants :

- PolyFox PF-151N (Polyéther Fluoré non-ionique).
- PolyFox PF-156A (Polyéther Fluoré anionique di (ammonium sulfate) sel).
- PolyFox PF-159 (Polyéther Fluoré non-ionique).

Les mélanges collants ont été préparés en deux phases.

Première phase : la résine UF (Dynea) et le PolyFox fourni par le fabricant (OMNOVA) ont été mélangés dans un mixeur pendant 24 h.

Deuxième phase : la cire a été ajoutée à la première phase et le tout mélangé pendant 4 h.

Quatre types de panneaux de particules ont été fabriqués avec les mélanges collants à base de résine UF (Dynea) et des différents PolyFox, selon les rapports massiques indiqués dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Composition en masse des mélanges UF/PolyFox pour la fabrication des panneaux de particules.

%UF (Dynea)	PolyFox (%)*
10 (contrôle)	0
10	0,11 (PF-151N)
10	0,11 (PF-156A)
10	0,11 (PF-159)

*pourcentage de PolyFox par rapport à la masse de résine UF solide.

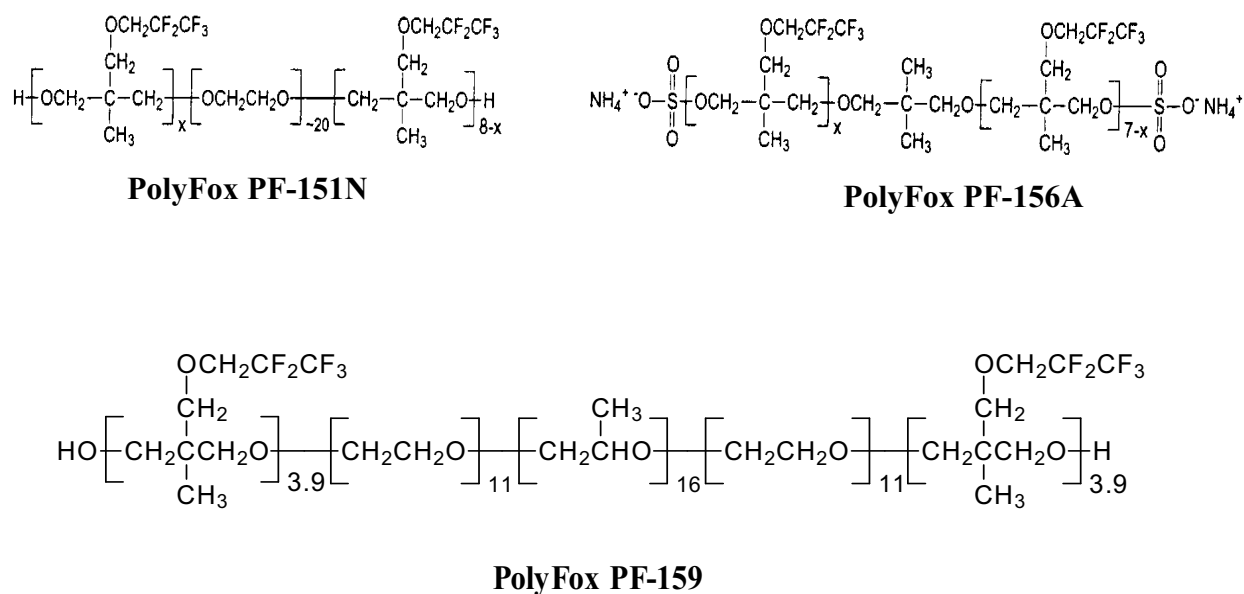


Figure II.34. Structure des polyéthers fluorés PolyFox utilisés.

II.5. Fabrication des panneaux de contreplaqués

II.5.1. Les panneaux de contreplaqués

L'utilisation de minces feuilles de bois remonte à la plus haute Antiquité. La fabrication industrielle de panneaux de feuilles croisées apparaît vers la moitié du XIX^e siècle. Les besoins en contreplaqué dans la construction aéronautique pendant la première guerre mondiale sont à l'origine de l'industrialisation du contreplaqué [48].

Ses caractéristiques mécaniques, sa stabilité, sa légèreté, en font un matériau dérivé du bois très intéressant. Il prend dès lors une place importante dans des secteurs aussi divers que le bâtiment, la fabrication de meubles, la plaisance, le jouet, etc. Le contreplaqué est un matériau dérivé du bois, composé de placages entrecroisés et collés, d'épaisseur et de qualité différentes. Les placages formant le contreplaqué sont appelés communément « plis » [48].

Une planche de bois massif est relativement instable et gonfle ou se rétracte davantage dans sa largeur que dans sa longueur. Elle peut aussi se voiler, ceci dépendant de la manière dont elle a été débitée. Un bois possède une force élastique supérieure dans sa longueur, mais c'est aussi dans le sens du fil que l'on trouve les fentes.

On fabrique le contreplaqué en apposant des placages l'un sur l'autre en alternant perpendiculairement le sens du fil ou des fibres, de façon à contrer les mouvements du bois. Le résultat est une planche stable et résistante au gauchissement qui n'a pas de sens de fissure naturel. La plus grande résistance d'un panneau de contreplaqué se trouve dans le sens du fil du parement. Les contreplaqués sont constitués d'un nombre impair de placages, le minimum étant trois. Le nombre varie selon l'épaisseur des placages et celle du panneau. Quoi qu'il en soit, la fabrication doit se faire d'une manière symétrique en partant du placage central ou de l'âme du panneau.

Les placages de surface d'un panneau de contreplaqué sont appelés faces. Lorsque la qualité diffère entre les deux faces, la meilleure est appelée parement tandis que l'autre est appelée contre-parement. On utilise un code lettre pour classer la qualité visuelle de chaque face. Les placages situés entre les deux faces sont appelés plis transversaux. La ou les couches centrales constituent l'âme du panneau [48-50].

II.5.2. Le processus industriel de fabrication

Le contreplaqué est obtenu par collage de plis superposés à fil croisé perpendiculairement. Les plis sont couramment des feuilles de placage de 0,8 à 4 mm d'épaisseur obtenues par déroulage de billes de bois. En général, les plis sont placés symétriquement de part et d'autre d'un pli central, ce qui donne un nombre de plis impair et une structure équilibrée [48].

La fabrication de panneaux de contreplaqués comporte les phases suivantes (cf. Figure II.35) :

1. approvisionnement en bois
2. préparation des bois
3. déroulage
4. séchage
5. encollage
6. composition (bâtissage)
7. opération de pressage
8. Opération de finition

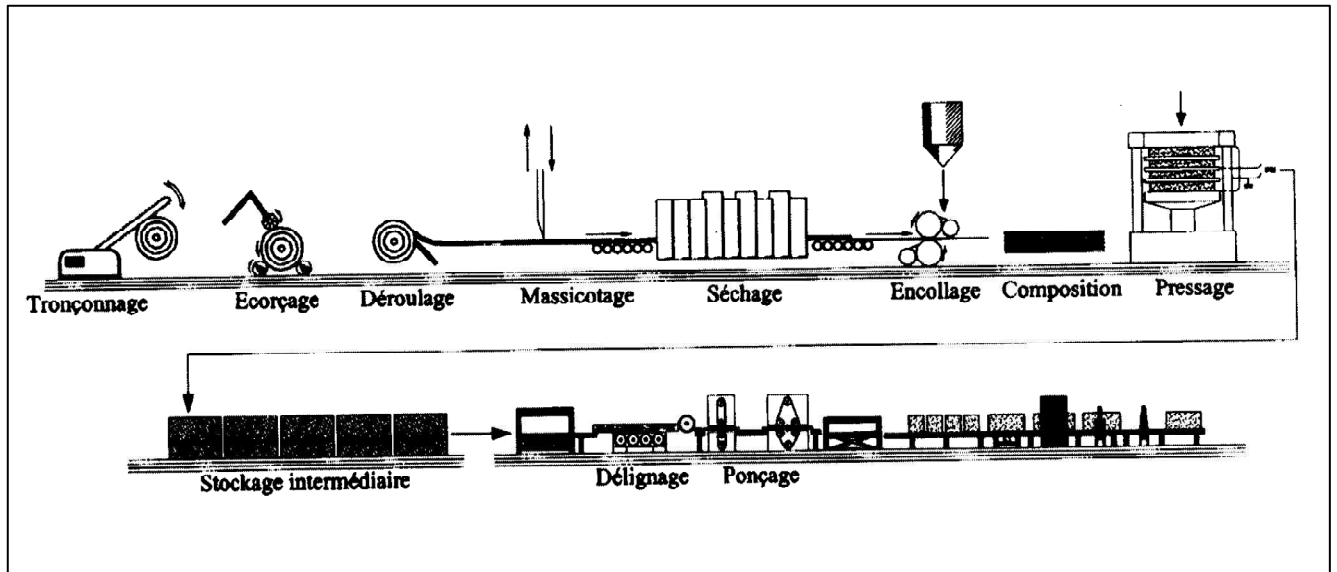


Figure II.35. Schéma d'une ligne de fabrication de panneaux de contreplaqué [48].

L'étuvage est une opération nécessaire pour faciliter le déroulage et améliorer la qualité de surface du placage dans le cas de bois durs et mi-durs. Les grumes sont étuvées à la vapeur (60 à 85 °C).

Le tronçonnage avant écorçage des grumes permet de les mettre à dimension.

Le déroulage.

La figure II.36 montre en quoi consiste ce procédé : une mince feuille de bois en section tangentielle de la largeur de la bille (1 à 3 m) et de longueur indéfinie est formée (flèche verte) pendant que la bille de bois tourne au contact d'un couteau (flèche rouge).

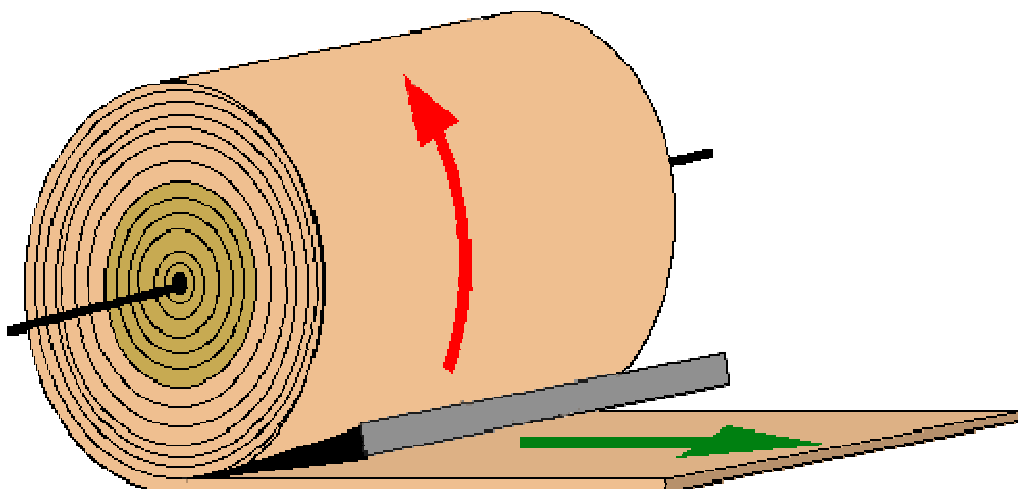


Figure II.36. Déroulage d'une bille de bois.

Le massicotage consiste à découper le ruban de bois déroulé avec un massicot aux dimensions requises, ce qui permet également d'éliminer les singularités non admises ; le massicotage s'effectue avant ou après le séchage, selon les lignes de fabrication.

Le séchage permet d'éliminer l'eau contenue dans le placage par passage dans une enceinte chauffée entre 160 et 190 °C.

L'encollage consiste à enduire de colle les deux faces des feuilles de placage qui seront à l'intérieur avec une encolleuse à rouleaux qui dose et répartit la colle.

La composition (bâtissage) est un empilage successif de plis transversaux (intérieurs) croisés entre les feuilles extérieures (faces) et les âmes suivant la structure et l'épaisseur à obtenir (3, 5, 7 plis ou plus) (cf. Figure II.37).

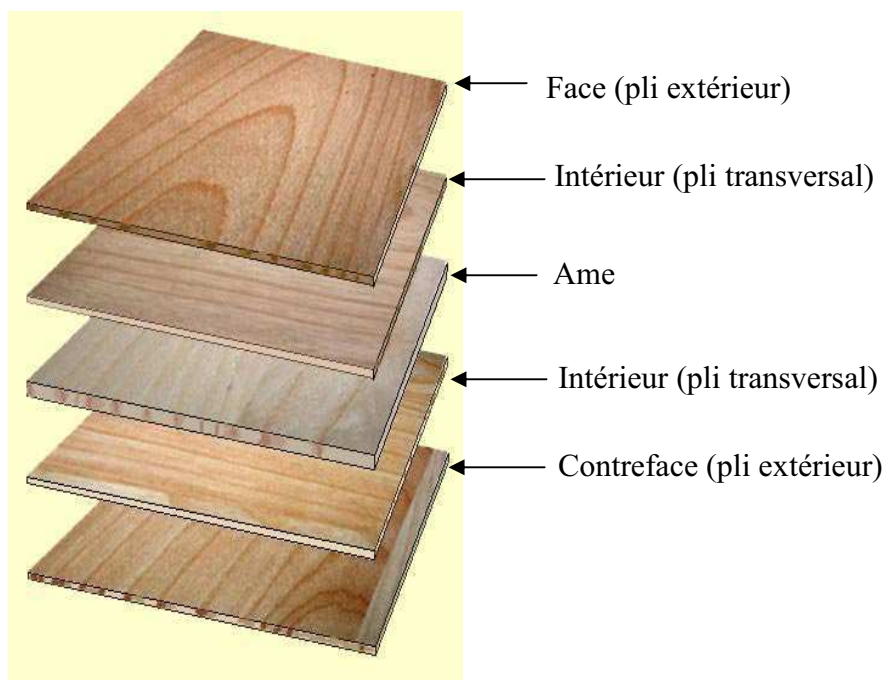


Figure II.37. Construction schématique d'un contreplaqué à 5 feuilles.

Les plis extérieurs (appelés également « faces ») sont généralement d'une qualité d'aspect supérieure à celle des plis intérieurs car ils forment la surface apparente du contreplaqué. La feuille du milieu, plus épaisse et de bois souvent tendre, est appelée l'âme. Elle est encadrée par deux feuilles disposées perpendiculairement puis par deux autres feuilles disposées perpendiculairement par rapport aux précédentes (cf. Figure II.37).

Le pressage consiste à assurer la liaison physique et chimique des différents plis. La pression, la température et le temps de pressage sont adaptés au type de colle et à l'épaisseur des panneaux (cf. Figure II.38), généralement de 5 à 10 minutes avec une pression de 10 à 15 kg/cm² [49-50].



Figure II.38. Dispositif industriel pour le pressage des panneaux de contreplaqués.

Le délignage consiste à dresser les bords et à mettre les panneaux aux dimensions.

Le ponçage permet de calibrer les panneaux de contreplaqués par passage entre deux cylindres équipés de bandes abrasives.

Certains panneaux subissent d'autres opérations telles que : usinage des faces façon lambris, traitement autoclave, filmage pour le coffrage du béton ou pour mise en peinture, etc.



Figure II.39. Schéma d'un panneau de contreplaqué à 5 couches.

II.5.3. La fabrication des panneaux de contreplaqués au laboratoire

Des panneaux de contreplaqué constitués de trois couches de dimensions finales 450×450×6 millimètre ont été fabriqués au laboratoire. L'épaisseur des placages est de 2 mm et le bois a une humidité comprise entre 4 et 6 %. Les placages sont en hêtre (*Fagus sylvatica*) et proviennent directement d'une installation industrielle. Les mélanges collants s'utilisent avec à raison de 300-320 g de colle liquide par m² et en double ligne de colle (d.g.l). L'encollage des contreplaqués est fait manuellement avec un pinceau et la quantité de colle est pesée avant collage. Les panneaux sont pressés pendant 5 minutes sous une pression 15 kg/cm² et une température de 120°C (cf. Figure II.32).

Enfin les panneaux de contreplaqué sont coupés selon la norme EN 314 et leur résistance au cisaillement est testée. Dans cette étude, les panneaux de contreplaqués ont été fabriqués avec différents mélanges collants :

Pour les mélanges collants UF/pMDI :

Du pMDI a été ajouté à la résine UF de rapport molaire (U : F) = (1 : 1,6) que nous avons synthétisée selon les rapports massiques (UF : pMDI) suivants (100 : 0 = contrôle), (95 : 5), (90 : 10) et (85 : 15).

Un durcisseur (Sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ dilué à 30% dans l'eau) et une charge (farine de blé) ont ensuite été ajoutés respectivement à hauteur de 2 et 30 % par rapport à la résine solide.

Pour les mélanges collants UF/PUR :

Nous avons utilisé l'adhésif à base d'urée formol commercial (BASF 350) pour la fabrication des panneaux de contreplaqué. Le durcisseur (Sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ dilué à 30% dans l'eau) a été ajouté dans chaque mélange collant à hauteur de 2% par rapport à la résine solide. La farine de blé (charge) et le polyuréthane en poudre (PUR) ont ensuite été incorporés à la résine UF (BASF 350). (cf. Tableau II.10)

Huit types de panneaux de contreplaqué ont été fabriqués avec les mélanges collants à base de résine UF selon les rapports massiques indiqués dans le tableau II.10 :

Tableau II.10. Composition en masse des mélanges UF/PUR pour la fabrication des panneaux de contreplaqués.

UF (BASF 350)	farine de blé	PUR
100	40	0 (contrôle)
100	0	40
100	10	30
100	20	20
100	50	0 (contrôle)
100	0	50
100	10	40
100	25	25

Pour les mélanges collants PF/PUR :

Nous avons utilisé la résine à base de phénol formol (PF) de rapport molaire ($P : F = 1 : 1,76$) que nous avons synthétisée au laboratoire (cf. II.1.2).

De la farine de bois (charge) ou du polyuréthane en poudre (PUR) ont ensuite été incorporés à la résine.

Deux types panneaux de contreplaqué ont été fabriqués à une température de 150°C avec les mélanges collants à base de PF selon les rapports massiques présentés dans le tableau II.11 :

Tableau II.11. Composition en masse des mélanges PF/PUR pour la fabrication des panneaux de contreplaqués.

PF	farine du bois	PUR
100	20	0 (contrôle)
100	0	20

II.6. Essais sur les panneaux de particules

II.6.1. Détermination de la masse volumique des panneaux de particules

La notion de masse volumique représente la masse par unité de volume.

$$\rho = \frac{M}{V}$$

M correspond à la masse de l'échantillon de panneau de particules en kg et V son volume en m³. Nous trouvons alors la masse volumique en kg/m³.

Nous avons découpé les panneaux de particules pour obtenir des échantillons conformément à la norme EN 326-1 [52]. Nous avons ensuite pesé les échantillons avec une balance à 0,01 gr près et mesuré leurs dimensions avec un pied à coulisse numérique à 0,01 millimètre près, comme décrit dans la norme NF EN 323 [67].

II.6.2. Détermination du gonflement des panneaux de particules

En connaissant l'épaisseur de l'échantillon de panneau, le gonflement G (en pourcentage) est donné par la formule suivante :

$$G(\%) = \frac{ef - ei}{ei} \times 100$$

Où :

ef = épaisseur de l'échantillon après immersion dans l'eau (mouillé ou séché)

ei = épaisseur de l'échantillon avant immersion dans l'eau

Nous avons découpé les panneaux de particules pour obtenir des échantillons conformément à la norme EN 326-1 [52]. Le pourcentage de gonflement a été déterminé sur des échantillons de panneaux de particule après immersion dans l'eau froide pendant 2 heures et 24 heures et aussi après immersion dans l'eau bouillante pendant différents temps (Mesures effectuées sur échantillons mouillés ou séchés).

II.6.3. Détermination de la cohésion interne (IB) des panneaux de particules

Nous avons testé la résistance à la traction perpendiculaire aux faces (cohésion interne) des panneaux de particules, comme décrit dans la norme NF EN 319 [62].

Nous avons découpé les panneaux de particules pour obtenir des échantillons conformément à la norme EN 326-1 [52]. Les éprouvettes doivent être de forme carrée et avoir (50 ± 1) mm de côté. Elles doivent être découpées avec précision, les angles doivent être de 90° et les chants doivent être droits et nets. Nous avons collé ensuite les échantillons secs sur deux plaques métalliques à l'aide d'une résine thermofusible « hot-melt ». Les échantillons ont été testés à température ambiante à l'aide d'une machine INSTRON pour essais mécaniques. La force maximale (exprimée en MPa = N/mm²) nécessaire pour décoller la couche centrale de particules de l'échantillon est déterminée avec la formule suivante :

$$\sigma_{tt} = \frac{F}{A}$$

Où :

F = force maximale exprimée (N)

A = surface de la section d'essai (mm²)

Dans cette étude, des échantillons de panneaux de particules ont été testés :

- en conditions normales (pour les résines UF et PF)
- après immersion dans l'eau bouillante pendant 2 heures (pour les résines PF)
- après immersion dans l'eau bouillante pendant différents temps (pour les résines UF)

NOTE : les échantillons plongés dans l'eau bouillante ont été séchés pendant 16 heures à 103°C avant d'être testés.

Comme décrit dans la norme NF EN 312-2 [56], dans le cas de panneaux de 14 mm d'épaisseur pour agencements intérieurs (y compris les meubles) et utilisés en milieu sec, la valeur moyenne de la cohésion interne (IB) doit être supérieure à 0,35 N/mm². Pour les panneaux de même épaisseurs utilisées en milieu humide, la valeur moyenne de la cohésion interne (IB), déterminée après immersion pendant deux heures dans l'eau bouillante et séchage de l'éprouvette doit être supérieure à 0,15 N/mm².

NOTE : la cohésion interne est caractérisée à un taux humidité dans le matériau correspondant à une humidité relative de 65 % et une température de 20°C .

II.7. Essais sur les panneaux de contreplaqués

II.7.1. Détermination de la résistance au cisaillement des panneaux de contreplaqués

Nous avons appliqué le test du cisaillement aux panneaux de contreplaqués, comme décrit dans les normes NF EN 314-1 et NF EN 314-2 [68-69].

Nous avons préparé les éprouvettes de contreplaqués de 3 plis comme indiqué sur la figure II.40. Chaque éprouvette doit être découpée de telle sorte que le sens du fil de la couche se trouvant entre les plans de collage soumis à essai, soit perpendiculaire à la longueur de l'éprouvette. La préparation des éprouvettes et de l'entailage est effectuée pour permettre l'examen de chaque plan de collage du panneau.

Les traits de scie doivent pénétrer à l'intérieur de la couche, entre les plans de collage soumis à l'essai, tel que montré en figure II.40.

Légende

b_1 (25 ± 0,5) mm (largeur de cisaillement de l'éprouvette)

b_2 2,5 mm à 4 mm (largeur du trait de scie)

l_1 (25 ± 0,5) mm (longueur de cisaillement)

l_2 50 mm minimum (distance entre les mors)

→ Sens du fil

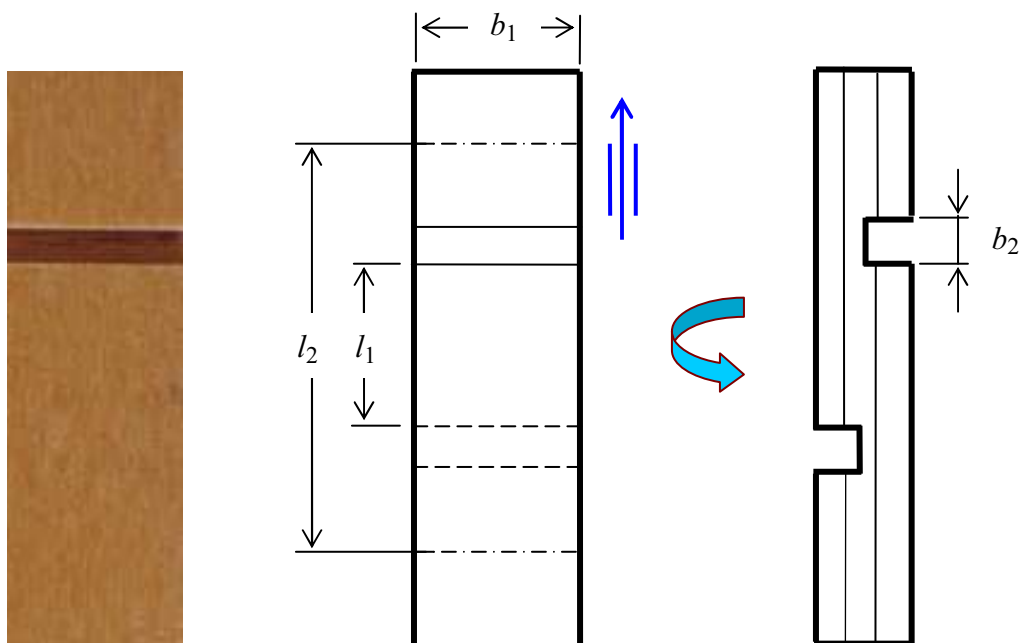


Figure II.40. Exemple d'éprouvette de cisaillement pour un contreplaqué de 3 plis.

Les échantillons de contreplaqué encollés avec les mélanges collants UF ont été testés en cisaillement dans des conditions normales (à sec), après immersion pendant 24 heures dans l'eau froide (20 ± 3)°C et après immersion dans l'eau bouillante pendant différents temps. De même, les échantillons de contreplaqué encollés avec les mélanges collants PF ont été testés en conditions normales, après immersion pendant 24 heures dans l'eau froide (20 ± 3) °C et après immersion pendant 6 heures dans de l'eau bouillante, suivie d'un refroidissement dans de l'eau à (20 ± 3) °C pendant au moins 1 heure, (Cf. les normes NF EN 314-1) [69].

Pour une bonne immersion, les éprouvettes doivent rester complètement dans l'eau et c'est pourquoi elles sont disposées bien séparées dans un panier métallique ou un casier adapté.

La machine d'essai en traction, équipée de mors de serrage antidérapants (cf. Figure II.41), peut travailler en continu et mesurer la charge appliquée avec une précision de $\pm 0,1\%$. Avant le traitement par l'eau, nous avons mesuré les longueur et largeur de la surface de cisaillement à 0,1 mm près. Les essais de cisaillement ont été réalisés sur les éprouvettes humides pouvant être préalablement essuyées. Nous avons centré les éprouvettes dans les dispositifs de serrage de sorte que la charge puisse être transmise de la machine d'essai à la surface de cisaillement par l'intermédiaire des extrémités des éprouvettes, ceci sans charge transversale (cf. Figure II.41). Un glissement est permis seulement au début de la mise en charge. Le serrage est réalisé sur les faces [69].

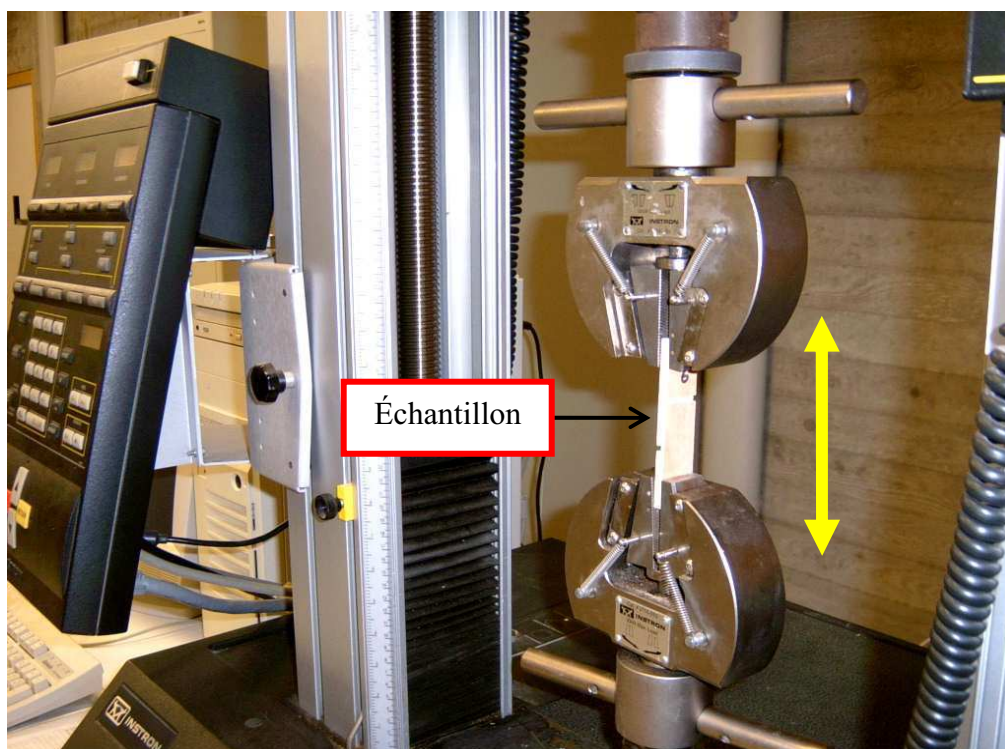


Figure II.41. Appareillage pour les tests de cisaillement sur les panneaux de contreplaqués.

La résistance au cisaillement (f_v) de chaque éprouvette exprimée en Newton par millimètre carré (N/mm²) est calculée suivant la formule :

$$f_v = \frac{F}{l_1 \times b_1}$$

Où :

F est la charge de rupture de l'éprouvette, en Newton.

l_1 est la longueur de la surface de cisaillement, en millimètres.

b_1 est la largeur de la surface de cisaillement, en millimètres.

NOTE : l_1 et b_1 sont mesurées préalablement au test.

Pour cette étude, des échantillons de panneaux de contreplaqués ont été testés :

- en conditions normales (pour les résines UF et PF)
- après immersion dans l'eau froide pendant 24 heures (pour les résines PF et UF)
- après immersion dans l'eau bouillante pendant 6 heures (pour les résines PF)
- après immersion dans l'eau bouillante pendant différents temps (pour les résines UF)

Nous avons calculé la résistance moyenne au cisaillement à 0,01 N/mm² près ainsi que l'écart-type sur des séries de 10 échantillons.

II.7.2. Exigence

Comme décrit dans la norme NF EN 314-2 [68], la combinaison de la valeur moyenne de résistance au cisaillement avec la valeur moyenne de rupture cohésive apparente dans le bois doit satisfaire aux critères donnés dans le tableau II.12 pour les trois classes de collage.

Classe 1 : milieux secs

Classe 2 : milieux humides

Classe 3 : milieux extérieurs

Tableau II.12. Exigences pour les panneaux de contreplaqués pour milieux secs, humides, extérieurs.

Moyenne de résistance au cisaillement f_v N/mm ²	Moyenne de rupture cohésive apparente dans le bois %
$0,2 \leq f_v < 0,4$	≥ 80
$0,4 \leq f_v < 0,6$	≥ 60
$0,6 \leq f_v < 1,0$	≥ 40
$1,0 \leq f_v$	pas d'exigence

Par exemple :

Si $f_v = 0,5$ N/mm², il faut que la rupture cohésive apparente dans le bois soit d'au moins 60%

Si $f_v \geq 1,0$ N/mm², il n'y a pas d'exigence particulière pour le type de rupture

II.8. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Mercer A., et Pizzi A.** Consideration on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard. *Holzforschung Holzverwertung*, (1994) 46, 51-54
- [2] **Kamoun C.** *Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (2000)
- [3] **Prestifilippo M., et Pizzi A.** Poor performance of PMUF adhesives prepared by final coreaction of a MUF with a PF resin. *Holz als Roh- und Werkstoff*, (1996), 54
- [4] **Cremonini C., Pizzi A. et Tekely P.** Influence of PMUF resins preparation method on their molecular structure and performance as adhesives for plywood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, (1996), 54, p. 85-88.
- [5] **Zhao C., Pizzi A., Garnier S.** Fast advancement and hardening acceleration of low condensation alkaline PF resins by esters and copolymerized urea. *Journal of Applied Polymer Science*, (1999), 74, 359-378
- [6] **Pizzi A. et Stephanou A.** On the chemistry, behaviour and cure acceleration of phenol-formaldehyde resins under very alkaline conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, (1993), 49, 2157-2160
- [7] **Pizzi A., Faucher P., Zanetti M.** Nouveaux adhésifs renfermant du 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane. *European patent application* (patent convention treaty) (09/2002), *French patent application* 0211845 (2002)
- [8] **Dunky M., Lederer K.** *Angew. Makromol. Chem.* (1982), 102 : 199-213
- [9] **Hlanig T., Gilbert A., Booth C.** *Brit. Polym. J.* (1986), 18 : 345 – 348
- [10] **Hse Ch. – Y., Xia Z. – Y., Tomita B.** *Holzforschung* (1994), 48 : 527 – 532
- [11] **Katuscak S., Thomas M., Schiessl O.** *J. Appl. Polym. Sci.* (1981), 26 : 381 – 394
- [12] **Ludlam P.R., King J. G.** *J. Appl. Polym. Sci.* (1984), 29 : 3863 – 3872
- [13] **Billiani J., Lederer K., Dunki M.** *Angew. Macromol. Chem.* (1990), 180 : 199- 208
- [14] **Breitmaier E., Voelter W.** *Carbon-13 spectroscopy*, 13th edition, VCH, Weinheim (1987).
- [15] **Mercer A. T., et al.** A ¹³C – RMN Analysis method for MF, MUF Resins Strength and Formaldehyde Emission from wood Particleboard. I. MUF resins. *Journal of Applied Polymer Science*, (1996), 61 :1687 – 1695

- [16] **Panangama L.A. et al.** A ¹³C – RMN Analysis method for MF, MUF Resins Strength and Formaldehyde Emission. *Journal of Applied Polymer Science*, (1996), 59 : 2055 – 2068
- [17] **Karas M. et al.** *Int. J. Mass Spectrom Ion Proc*, (1987), 78 : 53
- [18] **Bahr U. et al.** Mass spectrometry of synthetic polymers by uv- matrix – assisted laser desorption/ionization. *Anal. Chem*, (1992), 64 : 2866 - 2869
- [19] **Ehring H. et al.** Role of photoionisation and photochemistry in ionization processes of organic molecules and relevance for matrix – assisted laser desorption ionization mass spectrometry. *Org Mass Spectrom*, (1992), 27 : 427 – 480
- [20] **Danis P.O. et al.** The analysis of water –soluble polymers by matrix- assisted laser desorption time –of- flight mass spectrometry. *Org Mass Spectrom*, (1992), 27 : 843 – 846,
- [21] **Danis P.O., et Karr D.E.** A facile sample preparation for the analysis of synthetic organic polymers by matrix – assisted laser desorption ionization. *Org Mass Spectrom*, (1993), 28 : 923 – 925
- [22] **Pasch H., et Gores F.** Matrix- assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of synthetic polymers. ii : analysis of poly (methylmethacrilate), *Polymer*, (1995),36 :1999-2005
- [23] **Yin S., et Deglise X.** Thermomechanical Analysis of Wood / Aminoplastic Adhesives Joints Cross – Linking- UF, MUF, PMUF. *Holzforschung*, (1995), 49 (6) : 575 – 580
- [24] **Pizzi A.** On the correlation of some theoretical and experimental parameters in polycondensation cross-linked networks. *Journal of Applied Polymer Science*, (1997), 63 (3) : 603-617
- [25] **Lu X., et Pizzi A.** Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints-Part 2: Hot postcuring improvement of UF particleboards and its temperature forecasting model. *Holz Roh Werkstoff*, (1998), 56(5), 393-401
- [26] **Prestifilippo M., Pizzi A., Norback H., et Lavischi P.** Low addition of melamine salts improved UF adhesives water resistance. *Holz als Roh- und Werkstoff*, (1996), 54 : 393-398
- [27] **Cremonini C., et Pizzi A.** Improved waterproofing of UF plywood adhesives by melamine salts as glue mix hardeners : system performance optimization. *Holzforschung und Holzverwertung*, (1997), 49(1), 11-15

- [28] **Kamoun C., et Pizzi A.** Performance effectiveness of addition to UF of melamine salts vs. melamine alone in MUF adhesives for plywood. *Holz Roh Werkstoff*, (1998), 56(1), 86
- [29] **Pizzi A., Tekely P., et Panamgama L.A.** A different approach to low formaldehyde emission aminoplastic wood adhesives. *Holzforschung*, (1996), 50, 481-485
- [30] **Pichelin F., Kamoun C., et Pizzi A.** Hexamine hardener behaviour – effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz Roh Werkstoff*, (1999), 57(5), 305-317
- [31] **Pizzi A., Vosloo R., Cameron F.A., et Orovan E.** Self-neutralizing acid-set PF wood adhesives, *Holz Roh Werkstoff*, (1986), 44, 229
- [32] **Lambiotte.** Données techniques, 2002.
- [33] **Mansouri H.R., Pizzi A., Leban J.M.** Improved Water Resistance of UF Adhesives for Plywood by Small pMDI Additions. *J.Holz als Roh- und Werkstoff* (2006), 64: 218-220
- [34] **Mansouri H.R. et Pizzi A.** Recycled Polyurethane NanoPowders as Active Extenders of UF and PF Wood Panel Adhesives. *J. Holz als Roh- und Werkstoff*, (2007), 65: 293-299
- [35] **Mansouri H.R., Pizzi A.** Urea-Formaldehyde-Propionaldehyde Physical Gelation Resins for Improved Swelling in Water. *Journal of Applied Polymer Science*, (2006), Vol. 102, 5131-5136
- [36] **Mansouri, H.R., Thomas R.R., Garnier S., Pizzi A.** Fluorinated Polyether Additives to improve the performance of Urea-Formaldehyde adhesives for wood panels. *Journal of Applied Polymer Science*, in press (2007).
- [37] **LESEC J.** Chromatographie par perméation de gel. Chromatographie d'exclusion stérique (Gel permeation chromatography. Size exclusion chromatography) *J. Tech. ing. Anal. Caractér*, 1994, Vol. P2, n P1465, pp. p1465.1-p1465.11
- [38] **Kubelka Munk**, Shimatzu users guide.
- [39] **Roux D.G.** “Adhesives from Renewable Resources”, chap. 16, R. W. Hemingway et A. H. Conner eds., ACS Symposium Series No. 385, Washington, D.C., 1989
- [40] **BASF Fine Chemicals:** Divergan® PVPP Vorläufige Spezifikationen, 1994
- [41] **Chrompack CP-SCAN** for Windows 95 : méthodes analytiques en chromatographie, 1997
- [42] **Dixon W.T.** “Spinning-Side-Band-Free and Spinning-Side-Band-Only NMR spectra of spinning samples”, *J. Chem. Phys.*, (1982), 77: 1800-1803,
- [43] **Guitard D.** “Mécanique du matériaux bois et composites”, collection Nabla, CEPAD, (1987)

- [44] **Yin S.** “Caractérisation par analyses thermiques de la polycondensation d’adhésifs aminoplastes et du durcissement de composites modèles bois-adhésifs”, Doctorat de l’Université Henry Poincaré, Nancy, France.
- [45] **Pizzi A., Probst F., Deglise X.** “Molecular mechanics modelling of interfacial energy and flexibility”, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1997, 11(4): 573-89,
- [46] **Probst F., Laborie M.P., Pizzi A., Merlin A., Deglise X.** “Molecular mechanics/experimental methods applied to varnish/primer/wood interactions”, *Holzforschung*, 1997, 51(5): 459-67
- [47] **Pizzi A.** “On the correlation of some theoretical et experimental parameters in polycondensation cross-linked networks”, *J. Appl. Polymer Sci.* (1997), 49(2): 2157-70
- [48] **Gaillard J.M., et al** Les panneaux à base de bois : Guide des applications dans le bâtiment. Centre technique du bois et de l’ameublement. (2003), p.79-95
- [49] **Le contreplaqué aujourd’hui.** Office de diffusion des applications du contreplaqué. 2^e Edition, (1982), p.6-21
- [50] **Derenne F.,** *les techniques de fabrication du contreplaqué dans l’établissement d’Isoroy Lisieux.* Rapport de Stage, Université Henri Poincaré Nancy 1 (1990)
- [51] **NF EN 309** : Panneaux de particules – Définition et Classification (1992)
- [52] **NF EN 326-1** : Panneaux à base de bois – Echantillonnage, découpe, contrôle. Partie 1 : Echantillonnage et découpe des éprouvettes et expression des résultats d’essai (1994)
- [53] **NF EN 789** : Structures en bois – Panneaux à base de bois – Méthodes d’essai pour la détermination des propriétés mécaniques pour des besoins structurels
- [54] **NF EN 1058** : Panneau à base de bois – Détermination des valeurs caractéristiques des propriétés mécaniques et de masse volumique
- [55] **NF EN 312-1** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 1 : Exigences générales pour tous types de panneaux (1996)
- [56] **NF EN 312-2** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 2 : Exigences pour panneaux pour usage général utilisés en milieu sec (1996)
- [57] **NF EN 312-3** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 3 : Exigences pour panneaux pour agencements intérieurs (y compris les meubles) utilisés en milieu sec (1996)
- [58] **NF EN 312-4** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 4 : Exigences pour panneaux travaillants utilisés en milieu sec (1996)
- [59] **NF EN 312-5** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 5 : Exigences pour panneaux travaillants utilisés en milieu humide (1997)

- [60] **NF EN 312-6** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 6 : Exigences pour panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu sec (1996)
- [61] **NF EN 312-7** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 7 : Exigences pour panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu humide (1997)
- [62] **NF EN 319** : Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination de la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau (1993)
- [63] **NF EN 1087-1** : Panneaux de particules – Détermination de la résistance à l'humidité. Partie 1 : Essai à l'eau bouillante (1995)
- [64] **NF B 51-262** : Panneaux de particules – Epreuve d'immersion dans l'eau bouillante (Méthode dite « V100 ») (1972)
- [65] **NF EN 317** : Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination du gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau (1993)
- [66] **NF EN 322** : Panneaux à base de bois – Détermination de l'humidité (1993)
- [67] **NF EN 323** : Panneaux à base de bois – Détermination de la masse volumique (1993)
- [68] **NF EN 314-2** : Contreplaqué - Qualité du collage - Partie 2 : Exigences (1993)
- [69] **NF EN 314-1** : Contreplaqué - Qualité du collage - Partie 1 : Méthodes d'essai (2005)
- [70] **NF EN 315** : Contreplaqué - Tolérances sur dimensions (2000)
- [71] **NF EN 635-1** : Contreplaqué - Classification selon l'aspect des faces - Partie 1 : Généralités (1994)
- [72] **NF EN 635-2** : Contreplaqué - Classification selon l'aspect des faces - Partie 2 : Bois feuillus (1995).
- [73] **NF EN 635-3** : Contreplaqué - Classification selon l'aspect des faces - Partie 3 : Bois résineux (1995)
- [74] **NF EN 12369-2** : Panneaux à base de bois - Valeurs caractéristiques pour la conception structurelle - Partie 2 : Contreplaqué (2004)
- [75] **NF EN 636** : Contreplaqué – Exigences (2003)
- [76] **NF EN 636-2** : Contreplaqué - Exigences - Partie 1 : Exigences pour contreplaqué utilisé en milieu humide (1996)
- [77] **NF EN 636-3** : Contreplaqué - Exigences - Partie 3 : Exigences pour contreplaqué utilisé en milieu extérieur (1996)
- [78] **NF ENV 14272** : Contreplaqué - Méthode de calcul pour certaines caractéristiques (2002)
- [79] **NF EN 827** : Adhésifs. - Détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait sec à masse constante (2006)

-
- [80] **NF EN 12092** : Adhésifs - Détermination de la viscosité (2002)
- [81] **Zanetti M.** *Technologies pour résines MUF de haute performance avec un taux faible de mélamine*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (2003)
- [82] **Trosa A.** *résines à base de polyphénols naturels à très faible émission de formaldéhyde dans le collage de panneaux de bois*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (1999)
- [83] **Pizzi A., et Stephanou A.** On the chemistry, behaviour and cure acceleration of phenol-formaldehyde resins under very alkaline condition, *j.Appl. Polymer Sci.*, (1993), 49, 2157-2160
- [84] **Pizzi A., et Stephanou A.** Completion of alkaline cure acceleration of phenol-formaldehyde resins: acceleration by organic anhydrides, *j.Appl. Polymer Sci.*, (1994), 51, 1351-1352
- [85] **Pizzi A., Garcia R., Wang S.** on the networking mechanisms of additives accelerated PF polycondensates, *j.Appl. Polymer Sci.*, (1997), 66, 255-266
- [86] **LEI H., Pizzi A., Despres A., Pasch H., DU G.** Esters acceleration mechanisms in phenol-formaldehyde resin adhesives, *j.Appl. Polymer Sci.*, (2006), 100(4): 3075-3093

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Cas des mélanges collants UF+ pMDI

III.1.1. Analyse par RMN (^{13}C) en phase solide de mélanges collants UF+pMDI

Une étude par RMN (^{13}C) en phase solide de la co-réaction entre une résine UF et du pMDI (polymère de diphenylméthane diisocyanate) a déjà été réalisée par le passé [1]. Les déplacements chimiques des polyurées, du biuret, des amines, de l'acide carbamique et des groupements d'isocyanate non réagis et emprisonnés dans le réseau, ainsi que les déplacements des uréthanes et des groupements traditionnellement présents dans les UF ont été identifiés. Dans cette étude antérieure, seul le mélange UF/pMDI dans un rapport de masse sèche de 80/20 a été testé.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'influence de la proportion de pMDI dans le mélange UF/pMDI sur les produits de co-réaction. Pour cela, nous utilisons la résine UF de rapport molaire U :F = (1 :1,6) synthétisée au laboratoire.

Les figures III.1 et III.2 présentent respectivement les spectres RMN (^{13}C) en phase solide du pMDI et de la résine UF durcis. Les spectres de leurs produits de réaction obtenus avec des proportions variables des deux composants sont montrés sur les figures III.3 à III.7. Les travaux précédents [1] avaient clairement montré que des deux structures possibles qui pouvaient se former, à savoir (i) celle obtenue par la réaction du groupe isocyanate avec le groupe hydroxyméthyl de la résine UF et (ii) celle obtenue par sa réaction directe avec les groupements $-\text{NH}_2$ et $-\text{NH}-$ des amides de la résine UF, seule la première est identifiée. On observe également la formation de produits de réaction de l'isocyanate avec l'eau.

Le déplacement chimique correspondant aux ponts méthylène ($-\text{CH}_2-$) reliant l'uréthane à l'urée (69,5-74 ppm) est distinctement séparé de celui des ponts méthylène reliant deux urées obtenues par autocondensation de la résine UF et des ponts méthylène reliant les anneaux aromatiques du pMDI. Les pics à 46,5 et 37-40 ppm (cf. Figure III.1) sont caractéristiques de ces derniers ponts méthylène. Sur cette figure apparaissent également les pics à 142,3 ppm que l'on attribue au carbone aromatique du pMDI attaché au groupement amine obtenu par la réaction de $-\text{NCO}$ avec l'eau et décomposition de l'acide carbamique formé en amine et CO_2 . Le déplacement à 135-136 ppm appartient au carbone aromatique dérivé de la structure originale du pMDI et lié au groupement amide secondaire de l'urée obtenu par la réaction du pMDI avec l'eau pour donner des polyurées et des biurets.

Sur la figure III.1, nous observons à 46,5 et à 37-40 ppm les déplacements correspondant aux ponts méthylène qui relient les anneaux aromatiques dans le pMDI. Ce signal est généralement très large (gamme de 35-47 ppm) et présente toujours un pic important dans un massif comportant plusieurs pics de plus faible intensité et des épaulements [1]. Les valeurs des pics calculées pour différentes structures de MDI sont attendues à 41,06 ppm pour MDI+ amine dérivée, et à 40,6 ppm ou moins pour l'intermédiaire de réaction acide carbamique, généralement instable [1]. Les déplacements chimiques dans la gamme 155-170 ppm sont aussi très intéressants notamment ceux à 157 et 160,5 ppm. Ils correspondent au groupement carbonyle des polyurées diversement substituées et des biurets provenant de la réaction de l'amine -dérivée de la réaction originale d'un isocyanate avec de l'eau- sur un autre groupement isocyanate. Les déplacements relatifs aux groupements carbonyles des polyurées substituées à 152,8 ppm et de biuret à 153,2 ppm sont masqués par le large pic à 142,3 ppm. Le petit signal des groupements carboxyles de l'acide carbamique à 155,8 est également observable. L'ensemble des déplacements chimiques observés sur la figure III.1 semble indiquer que les principaux produits de réaction du pMDI avec l'eau sont les polyurées, le biuret, l'amine et l'acide carbamique. Les larges pics sur les spectres peuvent englober plusieurs déplacements et masquer certains pics. Néanmoins l'épaulement à 125-126 ppm correspondant aux groupements non réagis de l'isocyanate et immobilisés dans le réseau est clairement visible.

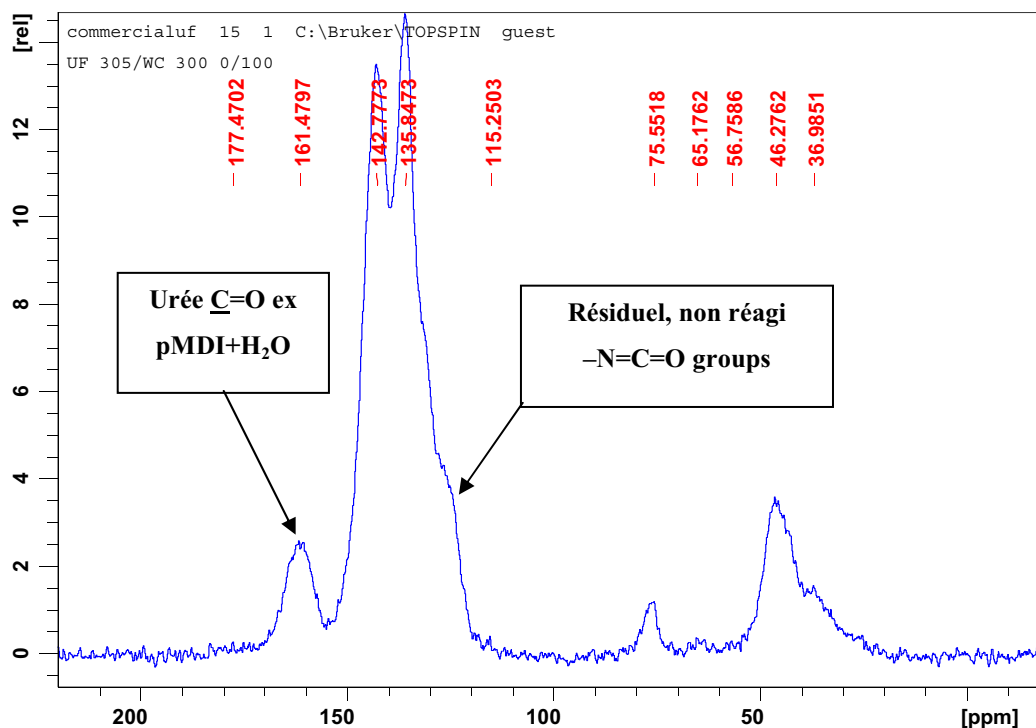


Figure III.1. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci obtenu par la réaction du pMDI non émulsionné avec de l'eau à 100°C après gélification en 241 secondes.

Sur la figure III.2 sont présentés les déplacements chimiques observés dans le cas de la résine UF utilisée. Le signal du groupement carbonyle de l'urée sort à 165-167 ppm. Les seuls groupements méthylène présents sont ceux qui relient deux résidus d'urée et le signal apparaît sous la forme d'un épaulement à 47-48 ppm. Il est intéressant de noter que pour des urées qui ont réagi rapidement comme c'est le cas ici, les épaulements habituellement petits [1] à 53-55 ppm et 65 ppm qui appartiennent respectivement aux ponts méthylène-éther (-CH₂-O-CH₂-) entre les urées et le groupement hydroxyméthyl non encore réagi (-CH₂OH) de la résine UF, deviennent prédominants. Ceci décrit correctement la structure de réseaux UF rapidement gélifiés où les ponts méthylène-éther (-CH₂-O-CH₂-) sont connus pour dominer [9-10], et pour se réarranger seulement plus tard en ponts méthylène avec la libération de HCHO. L'épaulement à 65 ppm est relativement moins marqué, mais reste intense et indique qu'une proportion élevée du groupement hydroxyméthyl de la résine UF (-CH₂OH) n'a pas réagi dans le réseau qui se forme rapidement au début du durcissement de la résine.

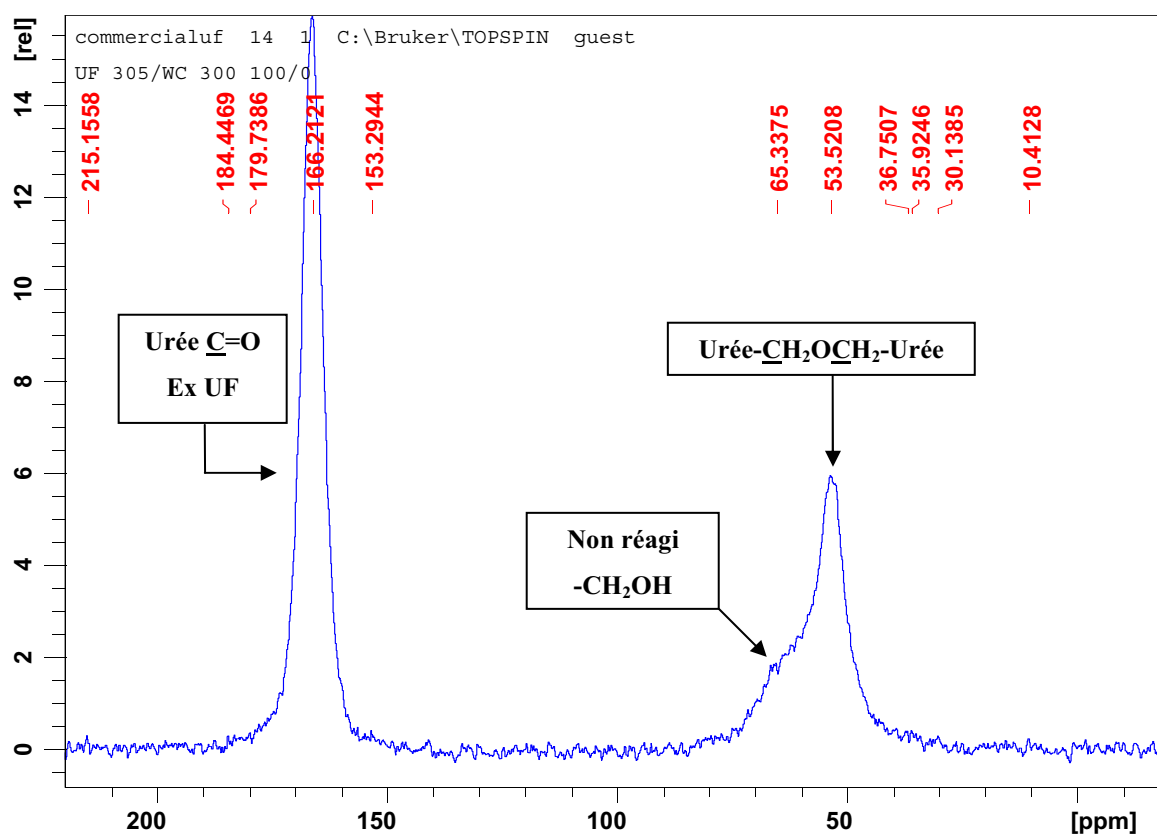


Figure III.2. Spectre RMN (¹³C) en phase solide de la résine UF avec 1% de chlorure d'ammonium (durcisseur), qui a été durcie à 100°C en 100 secondes.

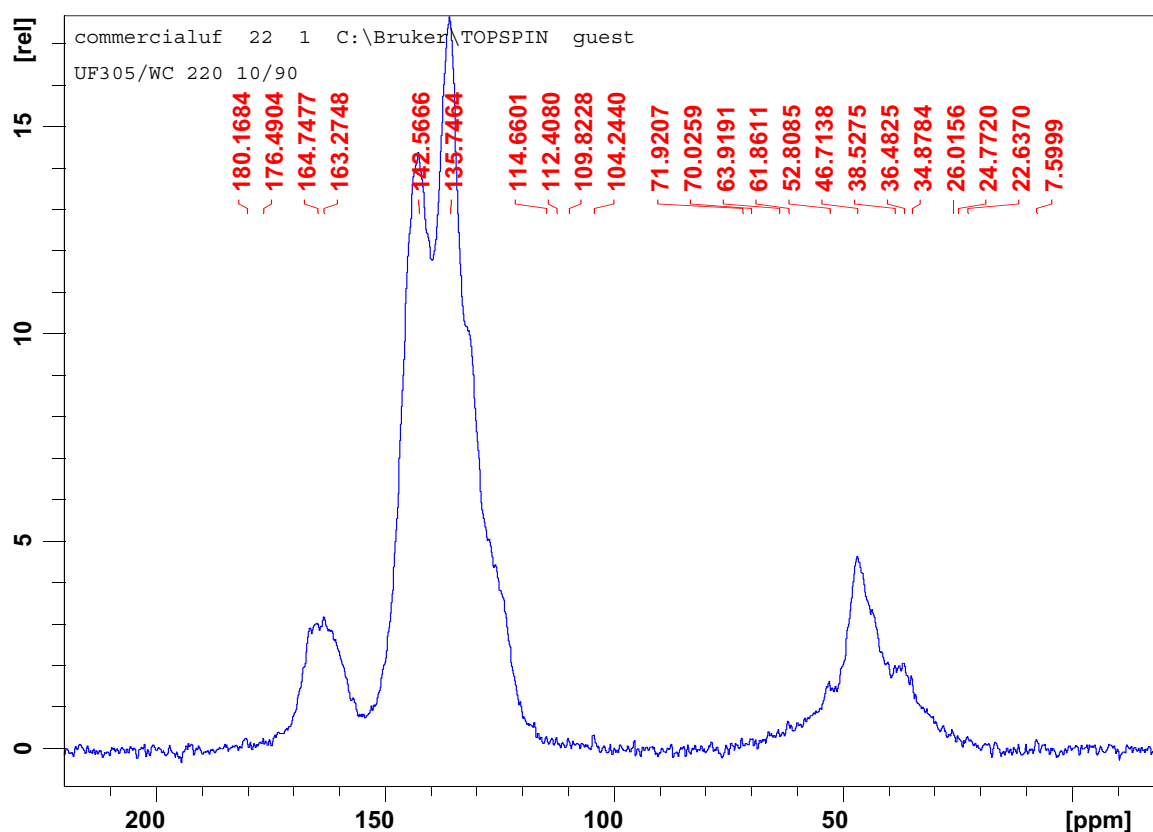


Figure III.3. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 10/90 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).

Sur les figures III.3 à III.7 sont présentés les spectres des produits de réaction obtenus après gélification et dessiccation à l'air pour des mélanges collants UF/pMDI avec des proportions massiques UF/pMDI variées : 10/90, 25/75, 50/50, 70/30 et 90/10. Nous pouvons noter l'augmentation de la proportion des ponts méthylène-éther ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) à 53 ppm appartenant au réseau de la résine UF seule et la diminution des ponts internes méthylène ($-\text{CH}_2-$) du pMDI à 46 ppm et 36-38 ppm à mesure que la proportion relative de résine UF dans le mélange collant augmente. Les trois pics sont clairement distincts dans le cas du mélange UF/pMDI 50/50 (cf. Figure III.5). En considérant le groupement $\text{C}=\text{O}$ des polyuréées dérivées de MDI, on note que le déplacement passe de 163 ppm initialement à une valeur plus élevée (165-166) caractéristique de l'urée appartenant à la résine UF lorsque cette dernière est prédominante dans le mélange, à savoir plus de 50% en masse (cf. Figures III.2 et III.5 à III.7).

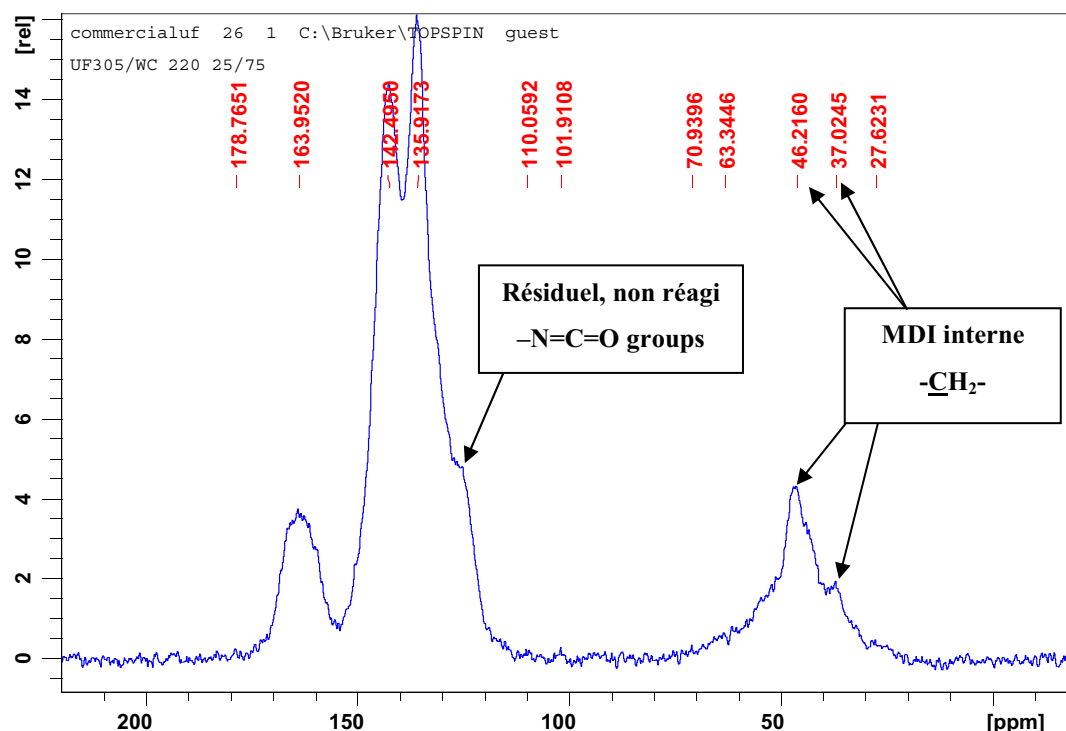


Figure III.4. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 25/75 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).

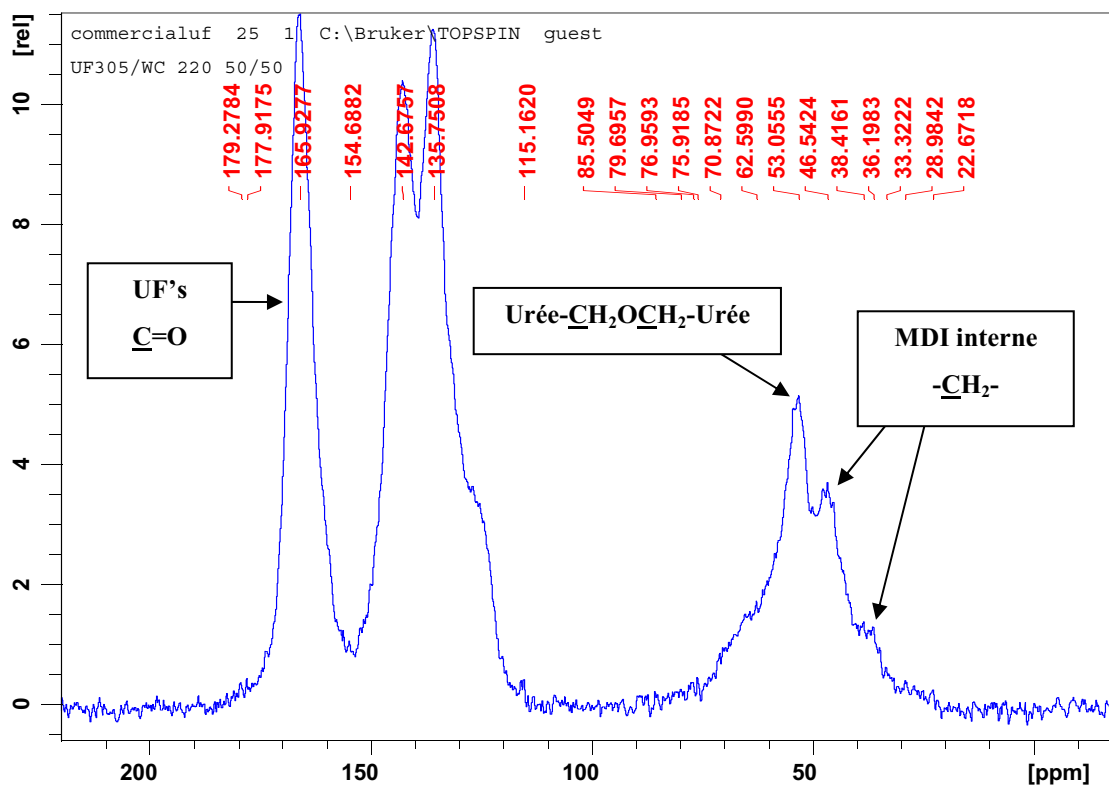


Figure III.5. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 50/50 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).

Dans les figures III.3 à III.7, il est également possible d'observer la diminution marquée et progressive des pics de l'isocyanate à 135,7 ppm et 142,5 ppm avec la diminution de la proportion de pMDI à moins de 50% dans le mélange.

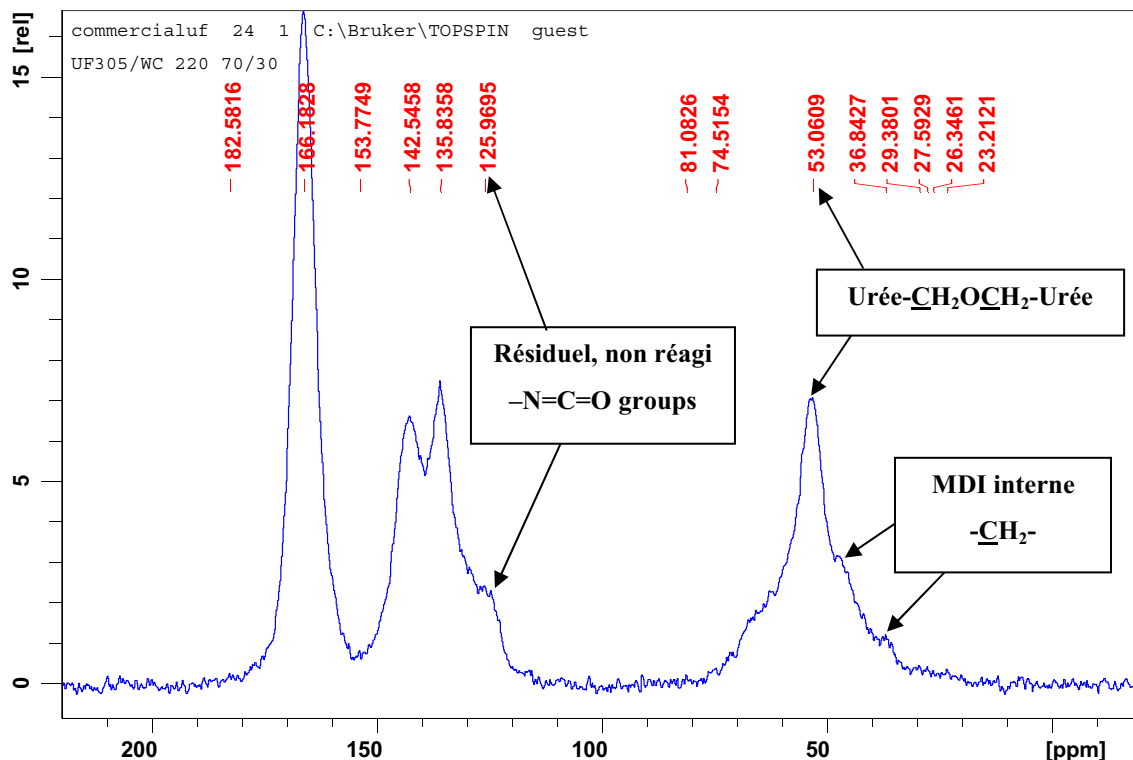


Figure III.6. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 70/30 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).

Enfin, sur toutes les figures III.3 à III.7, on peut observer un épaulement à 125-126 ppm qui correspond au carbone du groupement isocyanate $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ qui n'a pas réagi [1]. Cela signifie que, malgré la proportion élevée d'eau et des groupements réactifs de la résine UF, une certaine proportion de groupements isocyanate ne réagit pas et reste présentes dans le réseau durci. Plus la proportion de pMDI dans le mélange collant initial est faible (30 et 10 %) et plus celle des groupements non réagis est petite comme on peut le voir sur les figures III.6 et III.7. Pour les autres mélanges collants, le pourcentage des groupements isocyanate non réagis semble demeurer approximativement constant. Cela est probablement dû à l'immobilisation très rapide du réseau pendant le durcissement. Nous pouvons observer une proportion maximale de ces groupements dans le cas du pMDI seul (cf. Figure III.1).

Les spectres RMN sur les figures III.3 à III.7 indiquent que la réaction des deux résines avec formation de ponts uréthane impliquant le groupement isocyanate et le groupement méthylol de la résine UF est plutôt limitée pour des temps de réaction courts alors que l'on sait qu'elle se produit de façon importante pour des temps de réaction longs.

Ainsi, sur la figure III.4 correspondant au mélange UF/pMDI 25/75, la proportion de l'uréthane est pratiquement insignifiante. Seul dans le cas d'un mélange à 50/50 (cf. Figure III.5), on peut observer un épaulement relativement important à 69-75 ppm, principalement à 70 ppm ($-\text{CH}_2-$ de l'uréthane formé par la réaction de $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ et $-\text{CH}_2\text{OH}$ de la résine UF).

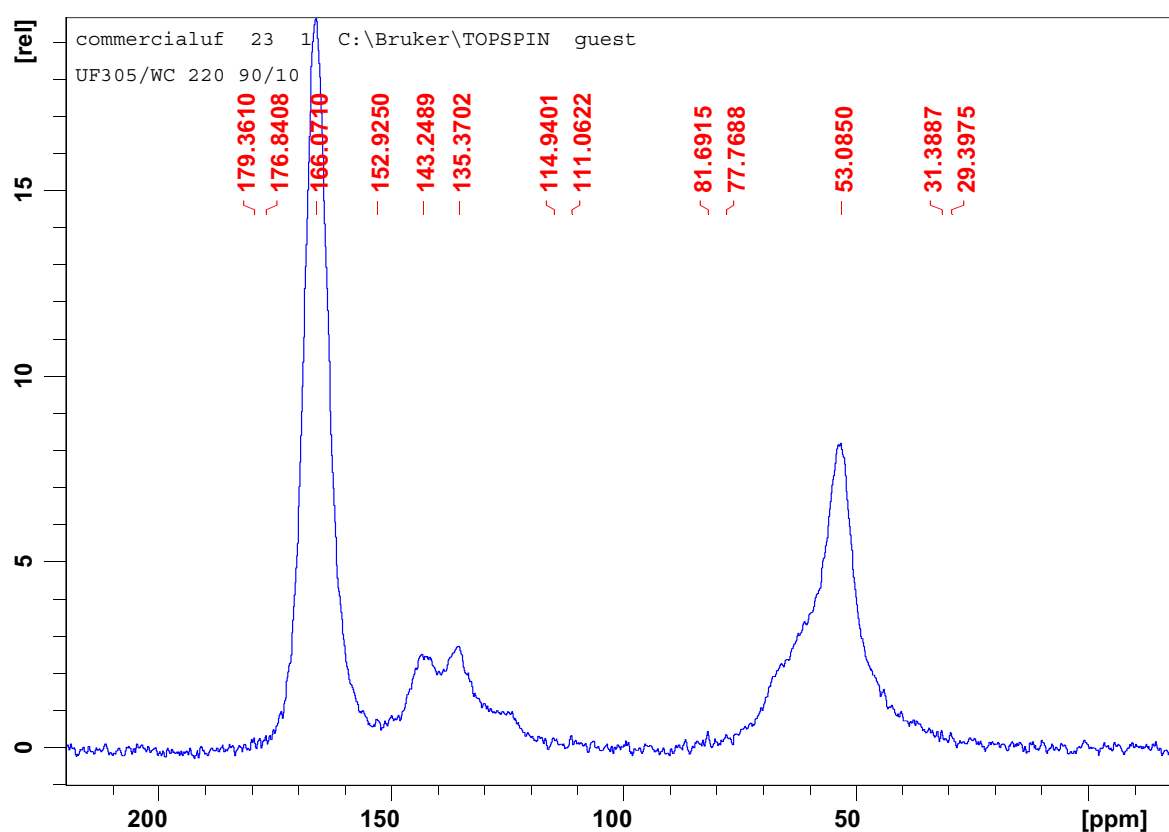


Figure III.7. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 90/10 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).

Par analyse RMN, on a pu montrer que des ponts uréthane dérivés de la réaction du groupement isocyanate avec le groupement hydroxyméthyl de l'urée se forment dans des temps de réaction courts, comparables à ceux utilisés dans l'industrie pour la fabrication des panneaux. Leur proportion est cependant plus faible que lorsque le temps de réaction est plus long comme cela a pu être montré par ailleurs.

La formation des polyuréées et des biurets par réaction du groupement isocyanate avec l'eau est prédominante dans la réticulation du pMDI seul ou dans des systèmes UF/pMDI.

Des proportions relativement élevées de groupements résiduels et non réagis d'isocyanate immobilisés dans le réseau sont observées. Elles diminuent nettement lorsque la proportion originale de résine UF est importante par rapport à celle du pMDI. Sous des conditions de traitement rapides, la résine UF, même avec un bas rapport molaire comme c'est le cas ici, semble s'autocondenser grâce à une proportion exceptionnellement élevée de ponts type méthylène-éther plutôt que de ponts méthylène simples. Les groupements hydroxyméthyl non réagis sont également présents en proportions non négligeables dans le réseau autocondensé de la résine UF.

III.1.2. Analyse par TMA des mélanges collants UF+pMDI

La figure III.8 montre que l'ajout de pMDI dans la résine (UF) de rapport molaire (U : F) = (1 : 1,6) permet d'augmenter de façon très significative le module d'élasticité. Il passe de 2450 MPa (contrôle) à 3220, 3400 et 3600 Mpa respectivement pour les mélanges à 5, 10 et 15% soient 31, 39 et 47% d'augmentation.

Alors que la valeur contrôle de 2450 MPa est atteinte en un peu plus de 6 minutes, l'ajout de pMDI permet d'atteindre cette valeur en des temps plus courts, de l'ordre de 4 minutes. Avec 5, 10 et 15% de pMDI, la réduction de temps est estimée respectivement à 33, 43 et 36%.

Cela permet d'envisager une diminution du temps de pressage lors de la fabrication des panneaux de particules.

Au cours de cette étude, les valeurs optimales du module d'élasticité de l'échantillon encollé ont été obtenues pour le mélange collant à 85% UF et 15% pMDI (3600 MPa).

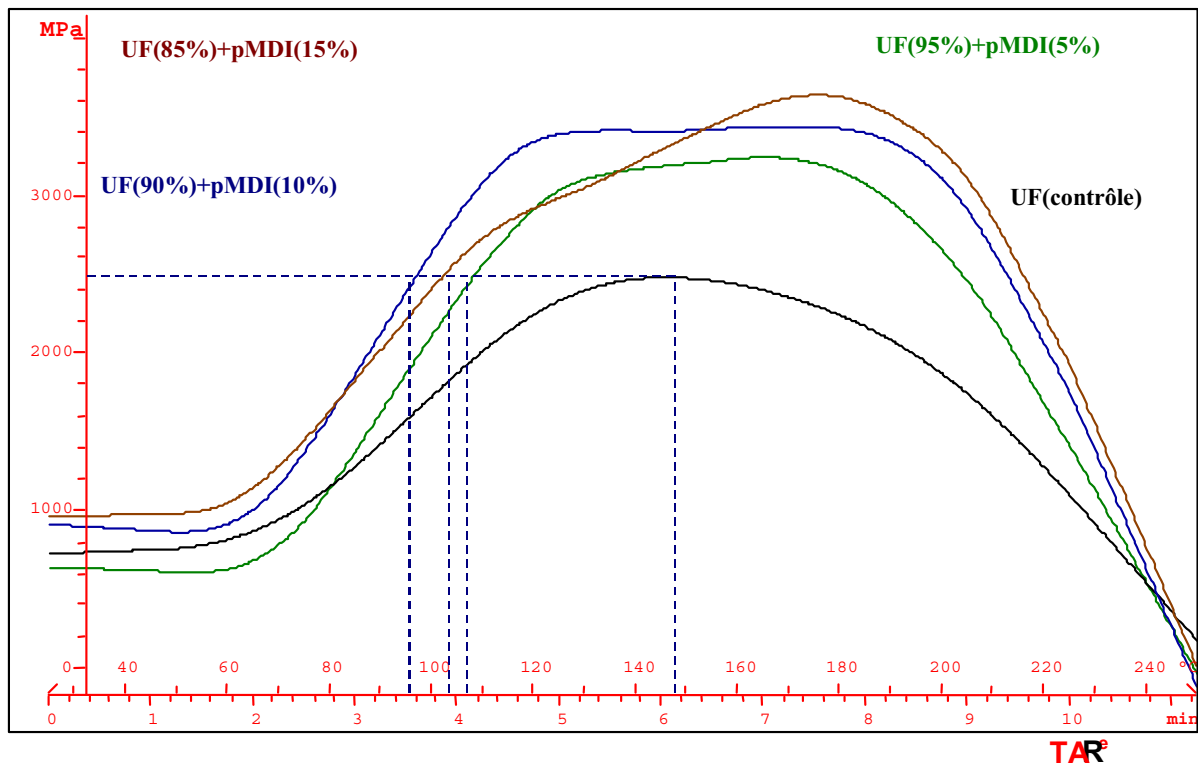


Figure III.8. Evolution du module d'élasticité en fonction de la température pour un échantillon de placage de hêtre encollé avec un mélange collant UF+pMDI.

III.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de contreplaqués avec des mélanges collants UF+pMDI

Les figures III.9 et III.10 montrent les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des interfaces entre deux couches de panneaux de contreplaqué collés par les mélanges collants UF (contrôle) et UF 85% + pMDI 15%. Dans les zones entourées en rouge et en bleu, nous pouvons voir les joints de colle interstitiels ainsi que la colle qui a pénétré dans les deux placages.

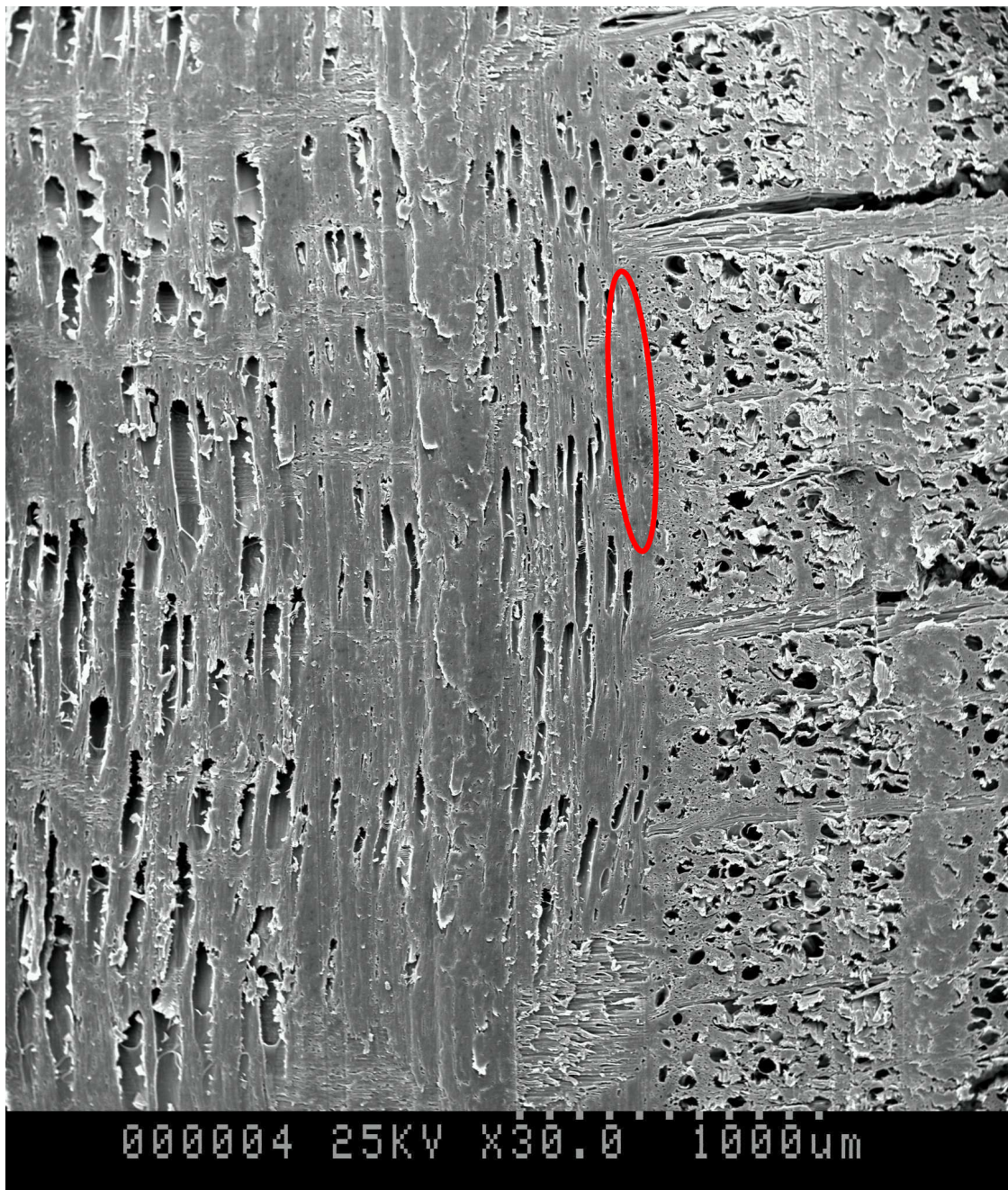


Figure III.9. Photographie par microscopie électronique à balayage (MEB) d'échantillons de panneau de contreplaqué avec le mélange collant UF (contrôle).

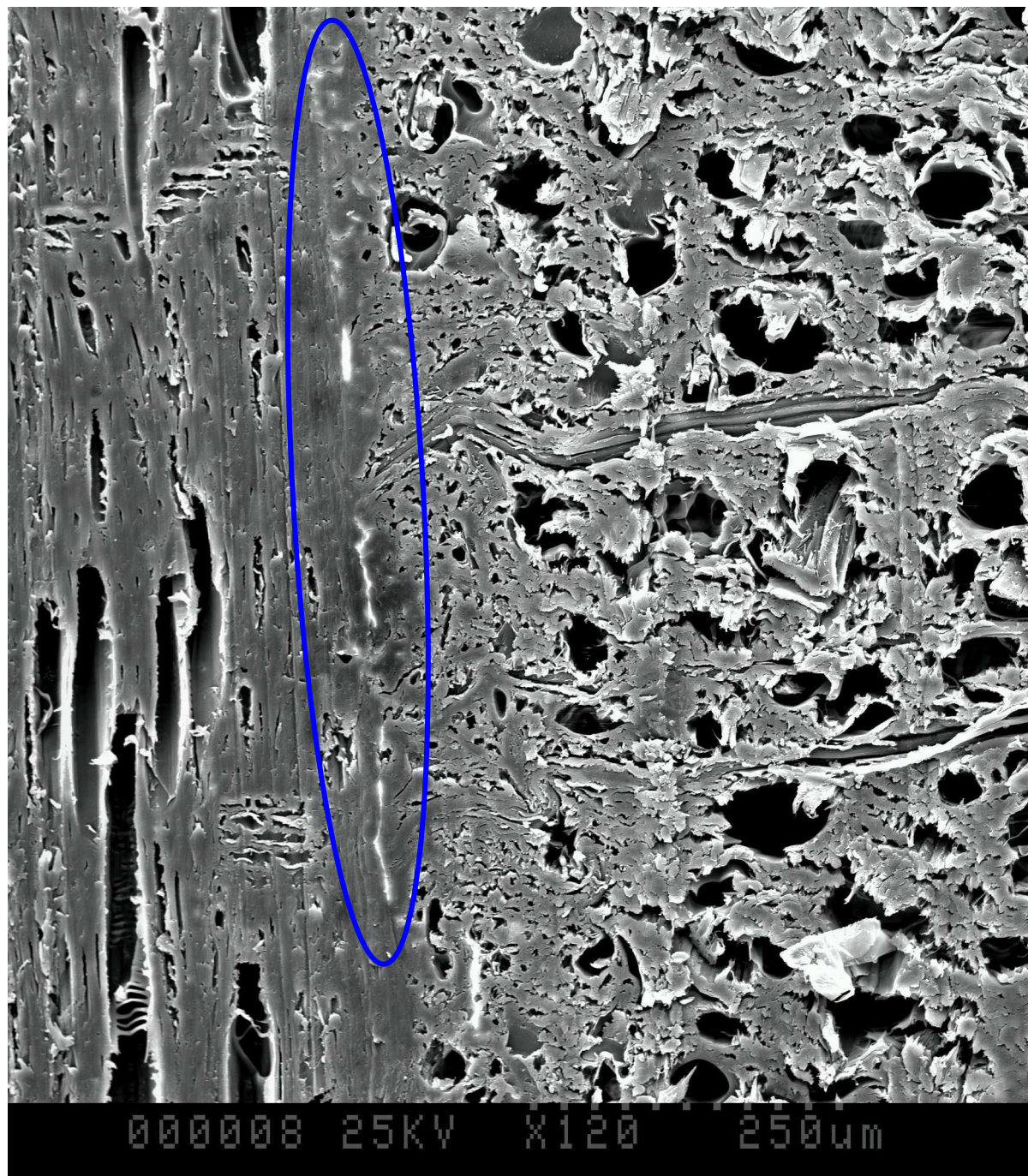


Figure III.10. Photographie par microscopie électronique à balayage (MEB) d'échantillons de panneau de contreplaqué avec le mélange collant (85%UF+ 15%pMDI).

Une simple observation par MEB ne permet pas de quantifier de façon satisfaisante le degré de pénétration de la colle dans la structure du placage. Aussi, nous avons décidé de réaliser des mesures densitométriques.

III.1.4. Analyse par microdensitométrie (rayon X) des contreplaqués fabriqués avec des mélanges collants UF+pMDI

Les panneaux de contreplaqués ont été fabriqués avec des mélanges collants UF/pMDI avec les rapports massiques (UF : pMDI) : 100 :0 (UF de contrôle), 95 :5, 90 :10 et 85 :15 selon le protocole détaillé en II.5.3. Nous les avons analysés par microdensitométrie (rayon X).

Les figures III.11 à III.14 montrent les profils de densité et la carte microdensitométrique de rayon X avec l'indication de la densité en kg/m^3 , pour les échantillons réalisés respectivement avec les mélanges collants 100%UF (contrôle), 95%UF+5%pMDI, 90%UF+10%pMDI et 85%UF+15%pMDI.

Pour discuter et montrer les différences significatives entre les figures III.11 à III.14, nous expliquons la structure des profils de densité.

- Sur chaque profil de densité des échantillons de contreplaqué, apparaissent deux pics qui correspondent aux densités des joints de colle entre deux couches de placage. Les densités des joints de colle sont forcément plus élevées que celle des autres couches quel que soit le mélange collant utilisé pour la fabrication du panneau de contreplaqué.
- On observe également des épaulements par rapport aux pics précédents et qui correspondent à la densité des zones où la colle a pénétré dans le bois. La différence de structure et donc de porosité des placages explique cette différence de densité observée sur les 4 figures.
- Sur chaque profil, la densité minimale mesurée est de l'ordre de 600 à 650 kg/m^3 et correspond à la densité du bois de hêtre des placages extérieurs (cf. Figures III.11 à III.14).
- La densité du placage intérieur est supérieure à la précédente du fait de la pénétration de la colle (sauf sur la figure III.12). On observe également que plus la porosité de ce placage est importante et plus la pente des pics est faible et inversement.

Ces observations sont valables pour l'ensemble des 4 courbes

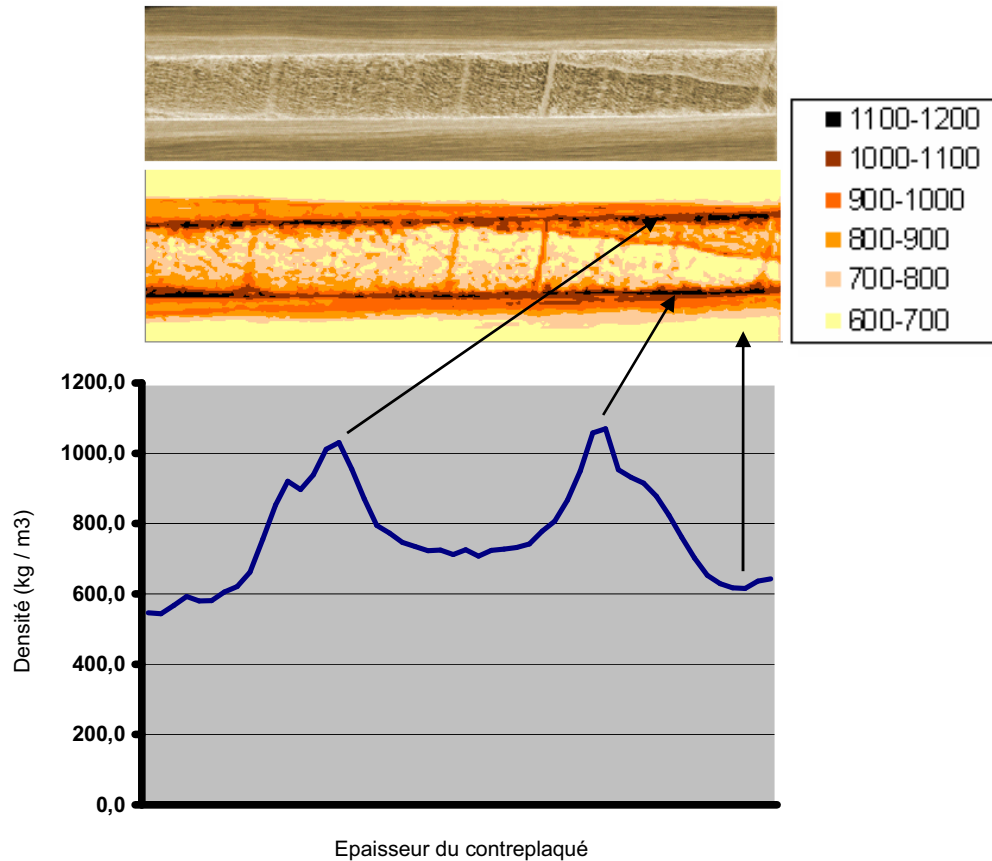


Figure III.11. Spécimen de contreplaqué fabriqué avec le mélange collant de UF (panneau de contrôle). *Partie supérieure* : Carte microdensitométrique de rayon X avec indication de la densité en kg/m^3 . *Partie inférieure* : profil de densité de contreplaqué le long de l'épaisseur du panneau.

Nous pouvons maintenant comparer la figure III.11 (contrôle) avec les figures III.12, III.13 et III.14. Cette comparaison montre que les pics relatifs aux joints collés sur la courbe de contrôle (cf. Figure III.11) sont plus larges que ceux sur les autres courbes. En affinant un peu l'analyse de la courbe contrôle, on voit que la densité relevée au niveau des épaulements est plus élevée et se rapproche de celle des joints de colle. En général, la viscosité des mélanges collants diminue lorsqu'ils sont chauffés. Aussi lors de la fabrication des panneaux, la température de la presse abaisse la viscosité des résines UF et UF/pMDI qui peuvent pénétrer davantage et plus rapidement dans les placages. Simultanément, la chaleur de la presse tend à favoriser la réaction entre les résines pMDI et UF ce qui entraîne une augmentation du poids moléculaire et donc une baisse de viscosité moins importante que pour la résine UF seule. Les mélanges collants UF/pMDI restent de ce fait davantage sur les surfaces des placages et cela améliore leur collage.

En comparant les figures III.11 à III.14, il semblerait que l'ajout progressif de pMDI dans la résine UF augmente la densité des joints de colle entre deux couches de bois, surtout pour le mélange à 15% de pMDI où cette densité est maximale. Remarque : Nous verrons par la suite que la résistance au cisaillement augmente avec le taux de pMDI et qu'elle est la plus élevée pour le mélange à 15% (cf. Tableau III.1).

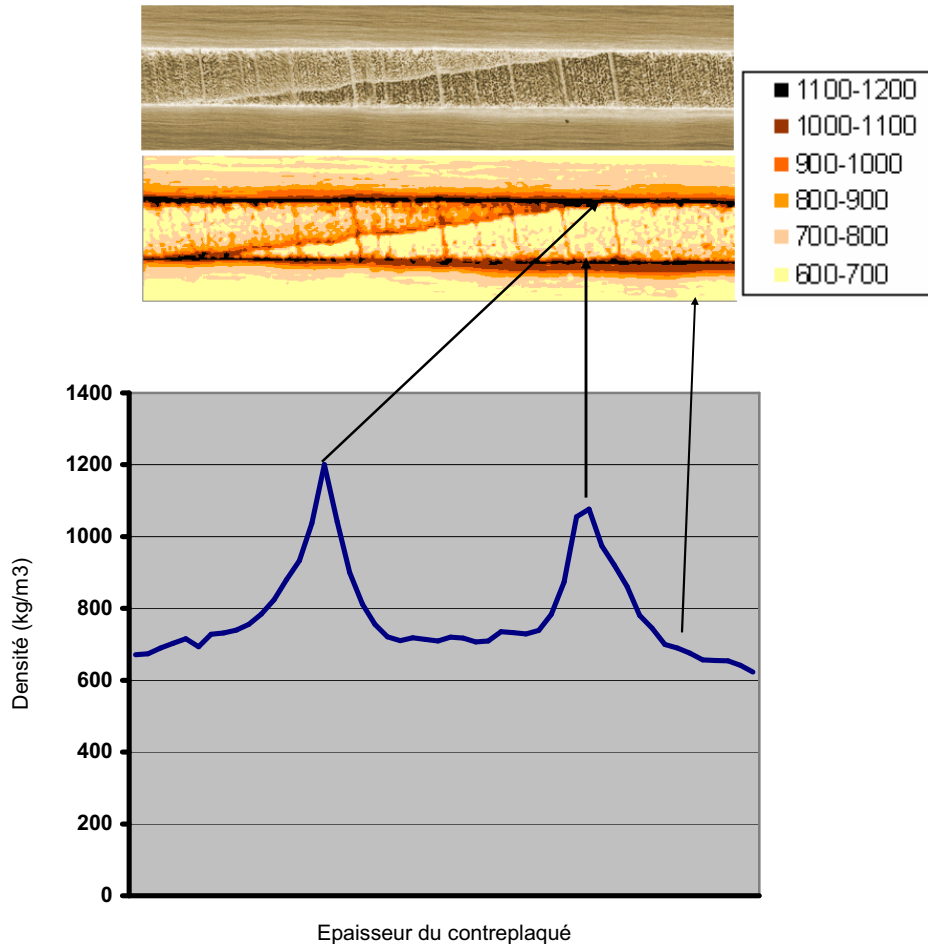


Figure III.12. Spécimen de contreplaqué fabriqué avec le mélange collant de 95%UF+5%pMDI. *Partie supérieure* : Carte microdensitométrique de rayon X avec indication de la densité en kg/m^3 . *Partie inférieure* : profil de densité du contreplaqué le long de l'épaisseur du panneau.

Sur la figure III.12, il y a une augmentation remarquable de la densité d'un des joints de colle (1200 kg/m^3) qui s'apparente davantage à un artefact et que l'on ne parvient pas à expliquer.

La comparaison entre les figures III.11 à III.14 aussi indique que sur chaque profil de densité de contreplaqué, la densité du placage intérieur, en forme de cuvette, augmente graduellement avec l'augmentation du pourcentage de pMDI dans la résine UF.

Comme la figure III.11 (panneau de contrôle) le montre, la densité du placage intérieur, en forme de cuvette, est quasiment de 700 kg/m^3 . Une addition de 5% de pMDI dans la résine UF ne modifie pas beaucoup cette densité (cf. Figure III.12). En revanche, avec 10% ou 15% de pMDI dans la résine UF, la densité augmente jusqu'à 750 kg/m^3 et 800 kg/m^3 respectivement (cf. Figures III.13 et III.14). L'augmentation du pourcentage de pMDI (au-delà de 5%) dans la résine UF entraîne donc progressivement une augmentation de la densité du placage intérieur dans la fabrication des panneaux de contreplaqué.

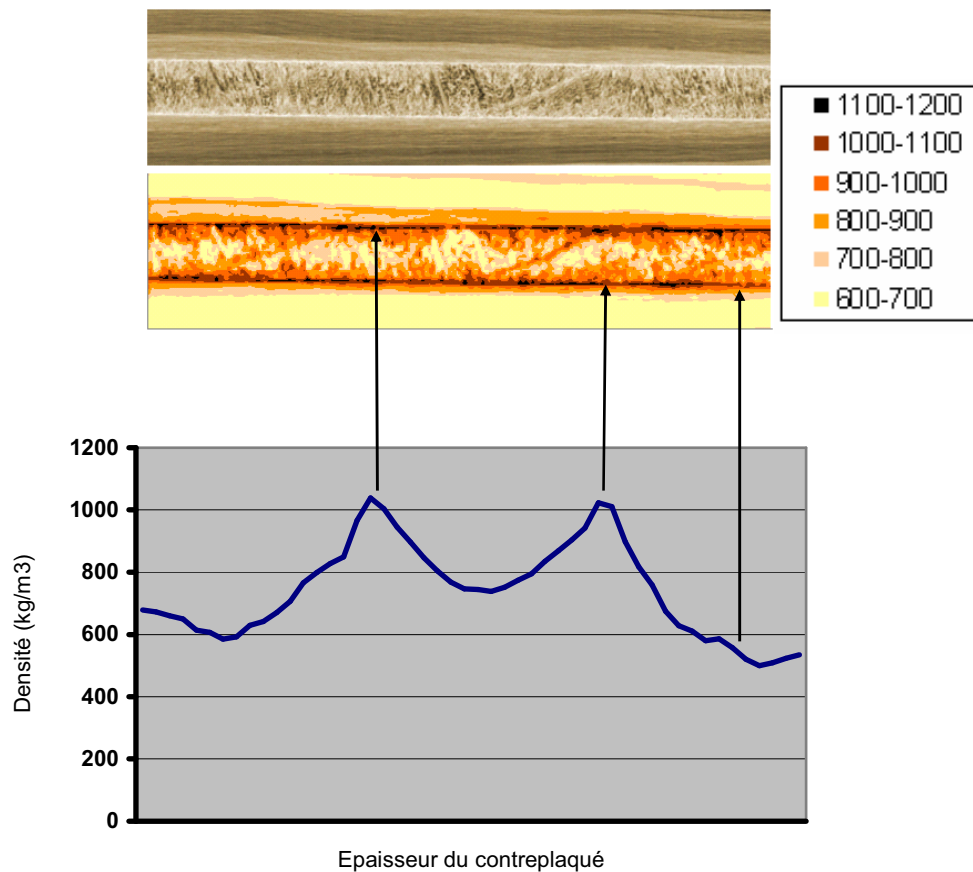


Figure III.13. Specimen de contreplaqué fabriqué avec le mélange collant de 90%UF+10%pMDI. *Partie supérieure* : Carte microdensitométrique de rayon X avec indication de la densité en kg/m^3 . *Partie inférieure* : profil de densité de contreplaqué le long de l'épaisseur du panneau.

Notons que pour la fabrication des panneaux de contreplaqué, nous avons commencé par encoller les deux côtés du placage intérieur avant d'y apposer deux placages secs. La colle est donc restée plus de temps au contact du placage intérieur et a davantage pénétré.

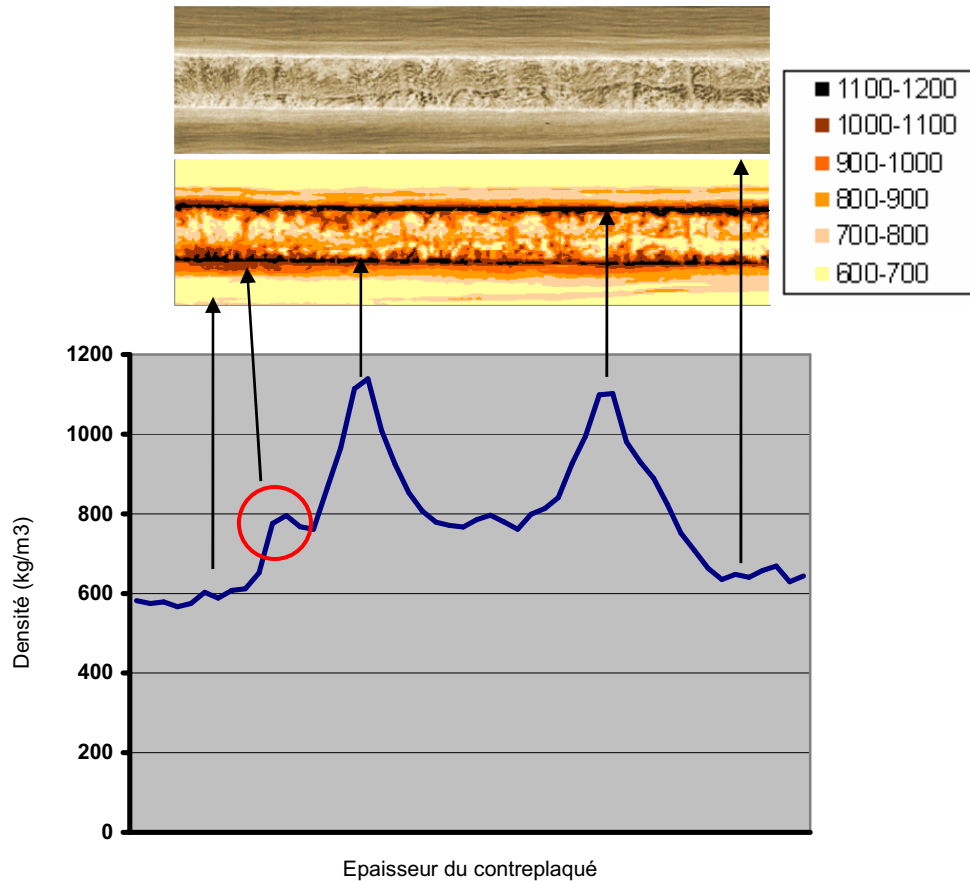


Figure III.14. Spécimen de contreplaqué fabriqué avec le mélange collant de 85%UF+15%pMDI. *Partie supérieure* : Carte microdensitométrique de rayon X avec indication de la densité en kg/m^3 . *Partie inférieure* : profil de densité de contreplaqué le long de l'épaisseur du panneau.

Sur le profil de densité de la figure III.14, on observe un pic entouré en rouge. Ce pic peut être interprété de la façon suivante. Le mélange collant (85%UF+15%pMDI) a pénétré dans le placage extérieur comme dans une éponge. La réaction entre les résines pMDI et UF étant favorisée lors du pressage du panneau en raison de l'augmentation de température, la densité a donc augmenté dans cette zone de placage.

III.1.5. Résultats et discussions des essais de résistance au cisaillement pour des panneaux de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants UF+pMDI

Pour réaliser ces essais, les panneaux de contreplaqué fabriqués selon le protocole détaillé en II.5.3 ont été coupés selon la norme EN 314.

Le tableau III.1 regroupe l'ensemble des résultats et indique que la résistance au cisaillement des panneaux de contreplaqués, quelles que soient les conditions de test appliquées (normales, immersion en eau froide ou bouillante) est généralement améliorée lorsque le pourcentage de pMDI augmente dans la résine UF :

Tableau III.1. a) Résultats des résistances au cisaillement des échantillons de contreplaqué : conditions normales, immersion dans l'eau froide (24h) et dans l'eau bouillante pendant différents temps (min). b) Écart-type de résistance au cisaillement c) Variation de la résistance au cisaillement par rapport au contrôle (%).

a)

Résistance au cisaillement (N/mm ²)											
	Normal	Eau froide 24 H	Eau bouillante (min)								
			3	5	7	11	15	19	23	27	30
UF contrôle	2,00	1,91	2,27	1,96	1,87	0,42	0	0	0	0	0
UF/pMDI 95/5	2,07	2,00	2,88	2,41	2,02	1,84	0	0	0	0	0
UF/pMDI 90/10	2,13	2,00	2,49	2,52	2,21	1,70	1,28	1,25	0	0	0
UF/pMDI 85/15	1,89	2,26	2,57	2,32	2,18	1,90	1,95	1,49	0,71	0,61	0

b)

Écart-type de résistance au cisaillement (N/mm ²)											
	Normal	Eau froide 24 H	Eau bouillante (min)								
			3	5	7	11	15	19	23	27	30
UF contrôle	0,18	0,46	0,19	0,09	0,44	0,11					
UF/pMDI 95/5	0,15	0,40	0,43	0,35	0,37	0,31					
UF/pMDI 90/10	0,17	0,35	0,22	0,25	0,31	0,19	0,24	0,26			
UF/pMDI 85/15	0,13	0,19	0,16	0,21	0,13	0,25	0,11	0,17	0,11	0,10	

c)

Variation de la résistance au cisaillement par rapport au contrôle (%)

	Normal	Eau froide 24 H	Eau bouillante (min)			
			3	5	7	11
UF/pMDI 95/5	+3,5	+4,7	+26,9	+23,0	+8,0	+338,1
UF/pMDI 90/10	+6,5	+4,7	+9,7	+28,6	+18,2	+304,8
UF/pMDI 85/15	-5,5	+18,3	+13,2	+18,4	+16,6	+352,4

La figure III.15 montre que la résistance au cisaillement des panneaux de contreplaqués après immersion dans l'eau froide pendant 24 H s'améliore avec une augmentation du pourcentage d'isocyanate présent. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le mélange collant (85%UF+15%pMDI).

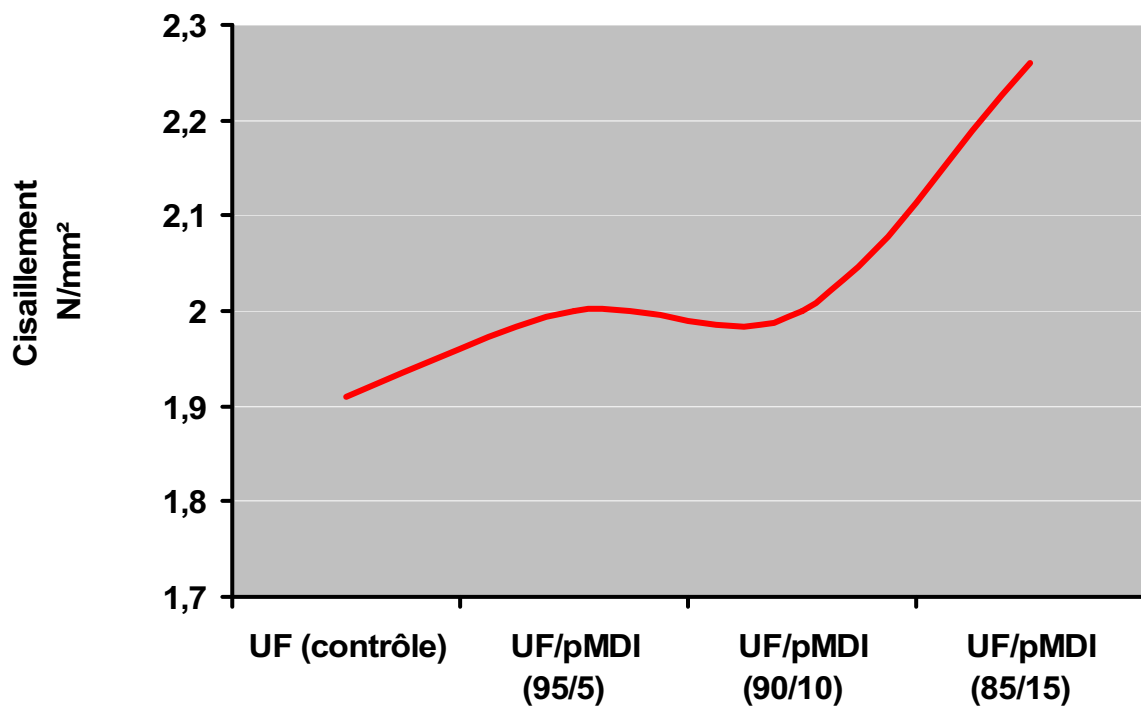


Figure III.15. Résistance au cisaillement des contreplaqués après immersion dans l'eau froide pendant 24 H.

La figure III.16 indique que la résistance au cisaillement des panneaux de contreplaqués après immersion dans l'eau bouillante pendant 3, 5, 7, 11, 15, 19, 23, 27 minutes est d'autant

meilleure que du pMDI est présent dans la résine. Les résultats les plus encourageants sont obtenus avec le mélange collant (85%UF+15%pMDI) puisque même après 15 minutes (et jusqu'à 27 minutes) d'immersion, la résistance du panneau n'est toujours pas nulle comme c'est le cas pour la résine UF de contrôle.

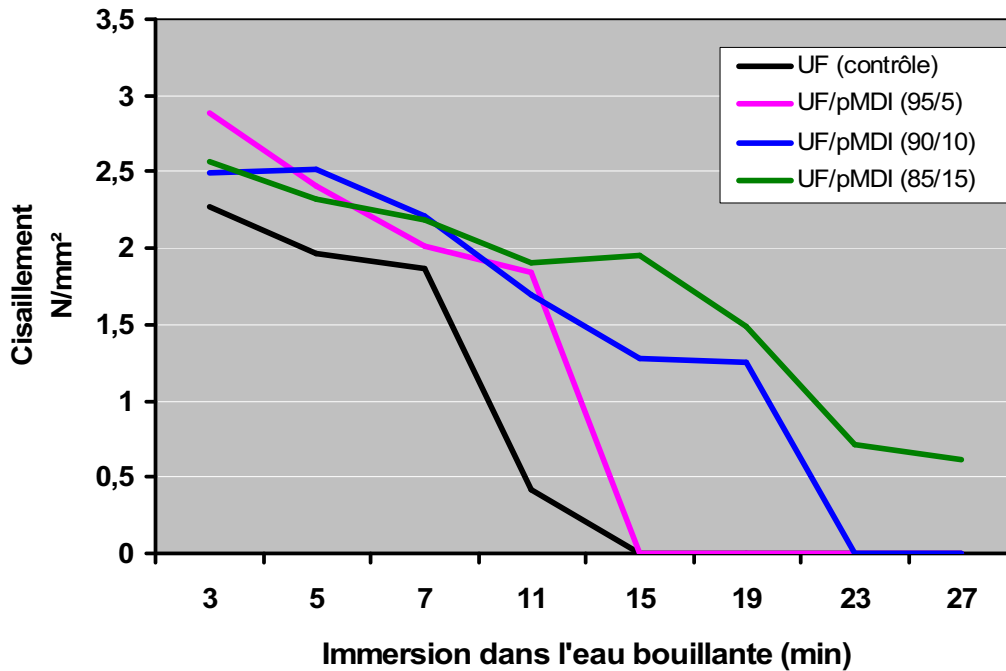


Figure III.16. Résistance au cisaillement des contreplaqués après immersion dans l'eau bouillante pendant 3, 5, 7, 11, 15, 19, 23, 27 minutes.

Dans cette étude, la valeur optimale de la résistance au cisaillement est obtenue avec le mélange collant (85%UF+15%pMDI).

Note : Lorsque les panneaux sont testés sous conditions normales, la résistance du panneau fabriqué avec le mélange (85%UF+15%pMDI) est réduite de 5,5% par rapport au contrôle mais la valeur obtenue reste néanmoins supérieure à celle stipulée dans le texte de la norme.

III.1.6. Résultats et discussions des essais de cohésion interne (IB) pour des panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF+pMDI

Plusieurs panneaux de particules ont été fabriqués au laboratoire selon le protocole décrit en II.4.3 puis découpés en échantillons de 50×50×13 mm destinés aux tests. Nous avons fabriqué 4 types de panneaux à partir des 4 mélanges collants contenant des taux variables de pMDI : 0% (UF seule = contrôle), 5%, 10% et 15% par rapport à la résine urée formol (UF) solide de rapport molaire (U : F) = (1 : 1,6).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2. Il apparaît que la qualité du collage est meilleure et que la cohésion interne des échantillons augmente avec le taux de pMDI dans le mélange collant UF+pMDI.

Ainsi avec un taux de 5, 10 et 15% de pMDI dans la résine UF, la cohésion interne (IB) augmente de 33, 42 et 43 % respectivement par rapport à la cohésion de l'échantillon contrôle en passant de 0,96 à 1,28 ; 1,36 et 1,37 N/mm².

Tableau III.2. Résultats des essais de la cohésion interne (IB) des panneaux de particules avec les mélanges collants UF+ pMDI.

Résines	Cohésion interne (IB) N/mm ²	variation/contrôle
100%UF (contrôle)	0,96 ± 0,13	
95%UF + 5%pMDI	1,28 ± 0,14	+ 33%
90%UF + 10%pMDI	1,36 ± 0,11	+ 42%
85%UF + 15%pMDI	1,37 ± 0,11	+ 43%

La figure III.17 montre que la cohésion interne (IB) des panneaux de particules augmente progressivement avec une quantité croissante de pMDI dans la résine urée formol (UF) pour tendre vers un palier pour un taux de pMDI de 15%.

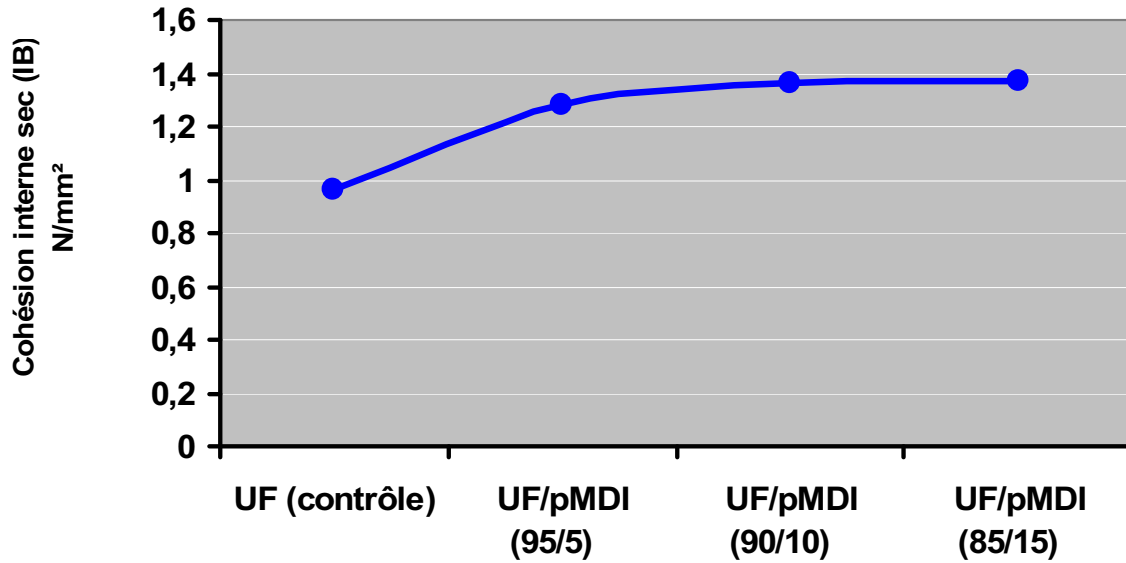


Figure III.17. Variation de la cohésion interne (IB) des panneaux de particules collés avec les mélanges collants UF+ pMDI.

III.1.7. Conclusion

Un faible taux d'encollage de pMDI améliore les caractéristiques de la plupart des résines, à pH acide (UF).

L'addition de 5 à 15% de pMDI dans des résines UF de rapport formaldéhyde-urée (1,6 :1) permet d'obtenir des panneaux qui supportent une exposition extérieure.

De plus, le prix de revient du mélange collant ainsi préparé, bien qu'un peu plus élevé que celui d'une résine UF seule, est inférieur à celui des résines PF et MUF qu'on tend à privilégier pour la fabrication des panneaux destinés à une utilisation extérieure.

Un système adhésif UF/pMDI pour panneaux de particules ou contreplaqués présente un certain nombre d'avantages, à savoir :

- Une réduction du prix de revient
- Une bonne résistance en utilisation extérieure
- Une diminution du temps de pressage lors de la fabrication des panneaux de particules et contreplaqués
- Une faible émission de formaldéhyde

III.1.8. Références

- [1] **Despres A., Pizzi A., Delmotte L.** ^{13}C NMR investigation of the reaction in water of UF resins with blocked emulsifiable isocyanates. *J.Appl.Polymer Sci.* (2006) vol. 99(2), p. 589-596
- [2] **Pizzi A., Valenzuela J., Westermeyer, C.** *Holzforschung* (1993), 47, 69.
- [3] **Simon C., George B., Pizzi A.** *J.Appl.Polym.Sci.* (2002), 86, 3681.
- [4] **Shadurka V., Binder W.G., Dunky M., Kantner W.** Blocked isocyanates in UF resins: reaction pathways and cross-linking, Proceedings of the 7th panel products symposium, *Llandudno, Wales, UK*, October (2003) p. 57.
- [5] **Pizzi A., Valenzuela J., Westermeyer C.** *Holzforschung* (1993), 47, 69
- [6] **Adcock T., Wolcott M.P., Peyer S.M.** Urea formaldehyde/diphenylmethane diisocyanate copolymer adhesives: possible use as an adhesive system for straw based particleboard. Proceedings of the third European panel products symposium, *Llandudno, UK*, (1999) pages 67-76
- [7] **Shupe T., Hse C.-Y.** Conditions of application for straw particleboard, *Holz Roh Werkstoff* (2005), in press
- [8] **FESYP**, Fédération Européenne des Syndicats de Fabricants de Panneaux de Particules, Gel Time Test, Bruxelles, Belgium
- [9] **Cheung I.-S., Maciel G.E.** *J.Appl.Polym.Sci.* (1994), 52, 1637.
- [10] **Pizzi A.** Wood Adhesives Chemistry and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, (1983) pages 60-62
- [11] **Soulard C., Kamoun C., Pizzi A.** *J.Appl.Polym.Sci.*, (1999), 72, 277.
- [12] **Pizzi A., Valenzuela J., Westermeyer C.** Non-emulsifiable, water-based diisocyanate adhesives for exterior plywood- Part 2: theory application and industrial results. *Holzforschung* (1993) 47(1): 69-72
- [13] **Pizzi A., Walton T.** Non-emulsifiable, water-based diisocyanate adhesives for exterior plywood- Part 1: novel reaction mechanisms and their chemical evidence. *Holzforschung* (1992) 46(6): 541-547
- [14] **Wieland S., Pizzi A., Hill S., Grigsby W., Pichelin F.** *J. Appl Polym Sci.* (2006), 100, page1624-1632.
- [15] **Mansouri H.R., Pizzi A., Leban J.M.** Improved Water Resistance of UF Adhesives for Plywood by Small pMDI Additions. *Holz als Roh- und Werkstoff* (2006) 64 : 218-220.

III.2. Cas des mélanges collants comportant du polyuréthane en poudre (PUR)

III.2.1. Résultats et discussions des essais en cisaillement pour des panneaux de contreplaqués fabriqués avec des mélanges collants UF+PUR

Les panneaux de contreplaqué ont été fabriqués selon le protocole expliqué en II.5.3 puis ont été découpés en échantillons selon la norme EN 314 pour tester leur résistance au cisaillement. Les mélanges collants sont constitués d'une charge (farine de blé) et de PUR additionnés à une résine UF commerciale (BASF 350).

Les rapports massiques testés sont les suivants (Farine de blé : PUR : UF) =

(50 : 0 : 100), (40 : 0 : 100), (0 : 40 : 100), (0 : 50 : 100), (20 : 20 : 100), (25 : 25 : 100), (10 : 30 : 100) et (10 : 40 : 100).

Le tableau III.3 regroupe l'ensemble des résultats.

L'ajout de PUR dans la résine urée formol commerciale (BASF 350), quelle que soit sa quantité, augmente la résistance au cisaillement des panneaux. Les valeurs déterminées sont supérieures à celles stipulées dans la norme.

Pour les mélanges collants comportant 40 ou 50 % de charges globales, les propriétés des panneaux (résistance au cisaillement normal, à l'eau froide ou durée maximale de résistance à l'eau bouillante avant délamination) passent par un optimum pour les proportions (farine de blé/PUR) = 10/30 et 10/40 (% par rapport à la masse de résine solide).

De plus, seuls ces mélanges permettent de mesurer une résistance à l'eau bouillante.

Tableau III.3. a) Résultats des essais de cisaillement normal, à l'eau froide et à l'eau bouillante pour les panneaux de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR. b) Variation de la résistance au cisaillement par rapport au contrôle (%).

a)

Farine de blé (%)	PUR poudre (%)	Cisaillement normal (N/mm ²)	Cisaillement Eau froide 24 h (N/mm ²)	(min)*	Résistance à l'eau bouillante			
					5min	10min	15min	20min
					(N/mm ²)			
40 (contrôle)	0	1,22 ± 0,18	0	7,5 ± 0,07	0	0	0	0
20	20	2,04 ± 0,11	1,30 ± 0,16	12 ± 0,07	0	0	0	0
10	30	1,85 ± 0,15	1,30 ± 0,09	16,5 ± 0,11	1,21 ± 0,03	0,8 ± 0,01	0,51 ± 0,03	0
0	40	1,81 ± 0,09	0,73 ± 0,08	10 ± 0,09	0	0	0	0
50 (contrôle)	0	1,54 ± 0,10	0,88 ± 0,10	9,5 ± 0,10	0,84 ± 0,02	0	0	0
25	25	2,02 ± 0,17	1,03 ± 0,13	12,5 ± 0,10	0	0	0	0
10	40	2,26 ± 0,14	1,47 ± 0,09	17 ± 0,05	1,36 ± 0,14	0,93 ± 0,09	0,66 ± 0,05	0
0	50	1,86 ± 0,16	1,09 ± 0,23	13 ± 0,12	0	0	0	0

* Résistance à l'eau bouillante des échantillons = temps (min) avant délamination

b)

	<i>Cisaillement normal</i>	<i>Cisaillement 24 h eau froide</i>	<i>Résistance à l'eau bouillante (min)*</i>	
			<i>5 min</i>	
<i>Farine 20% + PUR 20%</i>	+ 67 %	—	+ 60 %	—
<i>Farine 10% + PUR 30%</i>	+ 51 %	—	+ 120 %	—
<i>PUR 40%</i>	+ 48 %	—	+ 33 %	—
<i>Farine 25% + PUR 25%</i>	+ 31 %	+ 17 %	+ 32 %	—
<i>Farine 10% + PUR 40%</i>	+ 47 %	+ 67 %	+ 79 %	+ 62 %
<i>PUR 50%</i>	+ 21 %	+ 24 %	+ 37 %	—

* Résistance à l'eau bouillante des échantillons = temps (min) avant délamination

Pour les mélanges collants comportant 40 % de charges globales

D'après les figures III.18 et III.19, le remplacement intégral de la farine de blé par du PUR conduit à des résultats supérieurs au contrôle. On note une augmentation de 48 % de la valeur de cisaillement normal et de 33% de la résistance à l'eau bouillante. On peut de plus déterminer une résistance au cisaillement après immersion dans l'eau froide ce qui n'était pas possible avec le panneau contrôle (délaminé).

Les résultats obtenus avec les deux autres mélanges testés sont meilleurs que le contrôle et que le mélange collant comportant uniquement le PUR. A résistance de cisaillement à l'eau

froide équivalente, la résistance au cisaillement normal dans le cas du mélange 20/20 est supérieure à celle du mélange 10/30 alors que sa résistance à l'eau bouillante est moins bonne. C'est d'ailleurs pourquoi le mélange 10/30 est plus intéressant que le mélange 20/20.

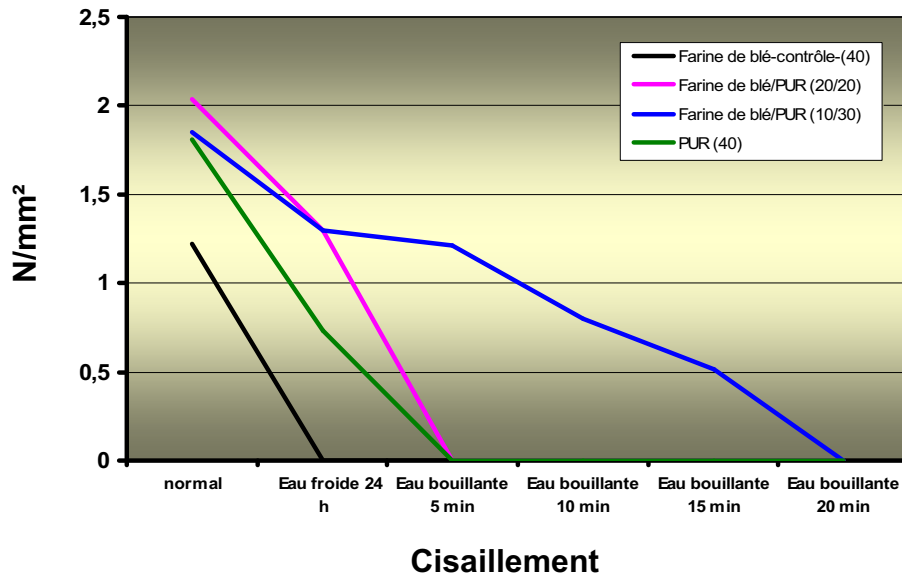


Figure III.18. Résistance au cisaillement normal à l'eau froide et à l'eau bouillante pour les panneaux de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR à hauteur de 40%.

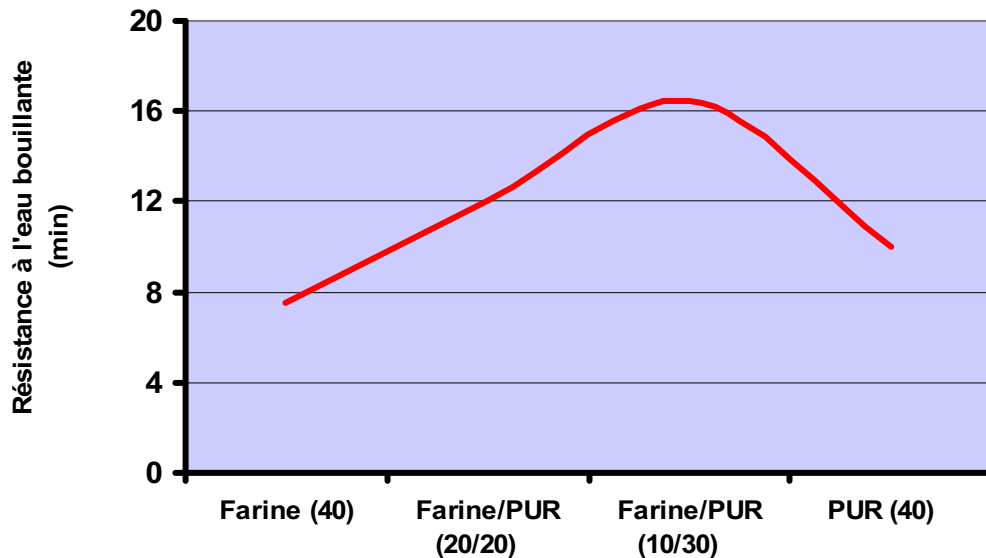


Figure III.19. Résistance à l'eau bouillante (temps avant délamination) des échantillons de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR à hauteur de 40%.

Pour les mélanges collants comportant 50 % de charges globales

D'après les figures III.20 et III.21, les résultats obtenus avec les mélanges comportant 50% de PUR ou la même quantité des deux charges (25/25) sont quasiment équivalents si ce n'est pour la résistance au cisaillement normal. On n'obtient que 21% d'augmentation par rapport au contrôle avec le mélange à base de PUR seul contre 31% avec l'autre mélange.

Les meilleures performances sont clairement obtenues avec le mélange (farine de blé/PUR) (10/40). Là encore, il faut souligner l'excellente résistance des panneaux à l'eau bouillante.

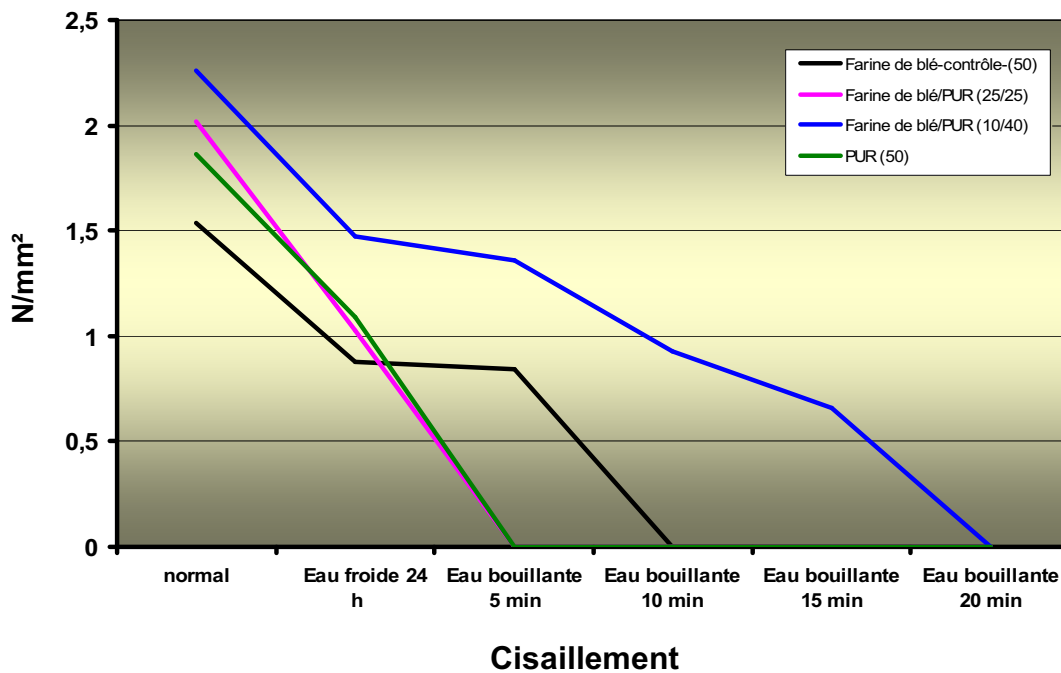


Figure III.20. Résistance au cisaillement normal à l'eau froide et à l'eau bouillante pour les panneaux de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR à hauteur de 50%.

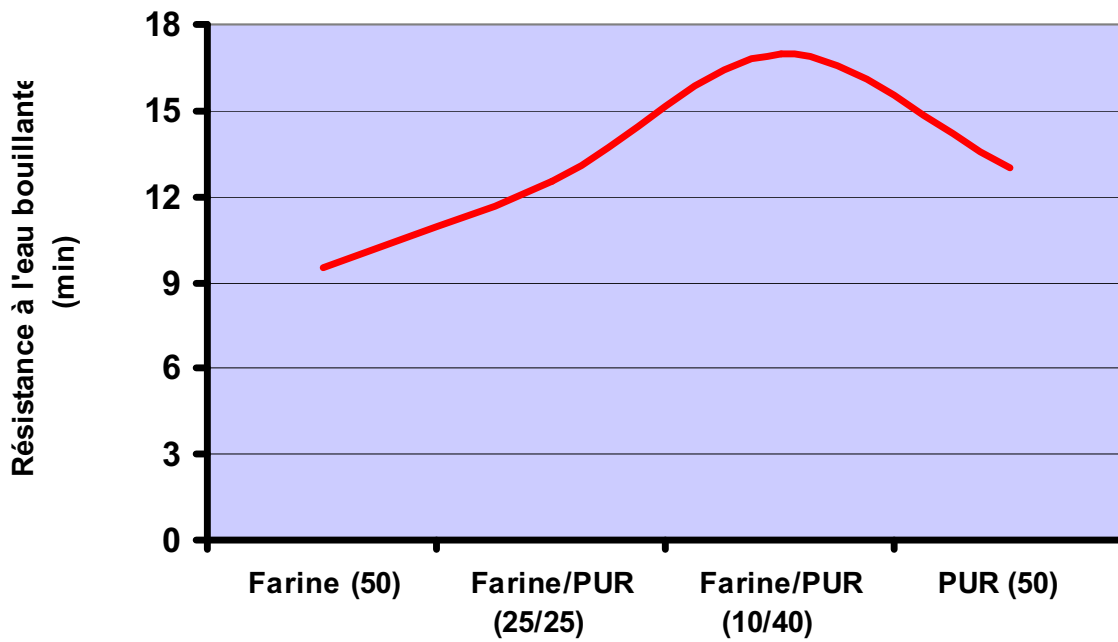


Figure III.21. Résistance à l'eau bouillante (temps avant délamination) des échantillons de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR à hauteur de 50%.

Le polyuréthane en poudre (PUR) apparaît non seulement comme une charge mais aussi comme un « extender » permettant d'obtenir des résultats très satisfaisants lorsqu'il est incorporé dans une résine à base d'urée formol lors de tests de résistance au cisaillement normal, à l'eau froide et surtout à l'eau bouillante.

D'après cette étude, les valeurs optimales de la résistance au cisaillement des échantillons de contreplaqué ont été obtenues avec le mélange 30% PUR+10% farine de blé dans la résine UF commerciale (BASF 350).

III.2.2. Résultats et discussion des essais pour panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants UF+PUR

Les panneaux de particules ont été fabriqués selon le protocole décrit en II.4.3 puis découpés en échantillons de dimensions 50×50×13 mm pour les tests.

Nous avons fabriqué 4 types de panneaux de particules avec les mélanges collants UF commerciale (BASF 350) additionnée de polyuréthane en poudre (PUR) selon les rapports massiques suivants :

(UF : PUR : copeaux anhydres) = (9 : 0 : 100) contrôle

(UF : PUR : copeaux anhydres) = (9 : 1 : 100)

(UF : PUR : copeaux anhydres) = (8 : 0 : 100) contrôle

(UF : PUR : copeaux anhydres) = (8 : 2 : 100)

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.4 et montrent que pour la fabrication des panneaux de particules avec la résine UF commerciale, nous pouvons utiliser le polyuréthane en poudre (PUR) comme charge collante (Extender).

- Pour un ajout de 1% de PUR en poudre par rapport à la masse de particules sèches, la cohésion interne (IB) des échantillons des panneaux de particules évolue de 0,79 MPa (contrôle) à 0,90 MPa soit 14% d'augmentation et le gonflement des échantillons après immersion dans l'eau froide pendant 2H diminue de 31,3% à 27,1% ce qui correspond à une réduction de 13%.
- Pour un ajout de 2% de PUR, la cohésion interne (IB) des échantillons croît de 0,56 MPa (contrôle) à 0,61 MPa soit 9% d'augmentation et le gonflement après immersion dans l'eau froide pendant 2H diminue de 33,0% à 30,7% ce qui correspond à une réduction de 7%.

Les valeurs optimales ont été obtenues avec 9% UF commerciale (BASF 350) additionnée d'1% de PUR par rapport à la masse de copeaux. Une quantité de PUR trop élevée par rapport à la résine UF va au détriment des propriétés de cohésion et de gonflement.

Tableau III.4. a) Résultats de cohésion interne (IB) et de gonflement à l'eau froide (2h) et (24 h) pour des panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF+PUR. b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).

a)

Résine UF (%)	PUR poudre (%)	Cohésion interne (IB) (MPa)	Gonflement eau froide (2 h) (%)	Gonflement eau froide (24 h) (%)
9 (contrôle)	-	$0,79 \pm 0,10$	$31,3 \pm 0,54$	$36,7 \pm 0,91$
9	1	$0,90 \pm 0,07$	$27,1 \pm 0,99$	$31,6 \pm 0,95$
8 (contrôle)	-	$0,56 \pm 0,06$	$33 \pm 0,72$	$37,7 \pm 0,69$
8	2	$0,61 \pm 0,03$	$30,7 \pm 0,61$	$34,7 \pm 0,98$

b)	<i>Cohésion interne (IB)</i> <i>Normale</i>	<i>Gonflement 2 h</i> <i>Eau froide</i>	<i>Gonflement 24 h</i> <i>Eau froide</i>
UF (9%) + PUR (1%)	+ 14 %	- 13 %	- 14 %
UF (8%) + PUR (2%)	+ 9 %	- 7 %	- 8 %

III.2.3. Résultats et discussion des essais en cisaillement pour des panneaux de contreplaqués fabriqués avec des mélanges collants PF+PUR

Les panneaux de contreplaqué ont été fabriqués avec la résine à base de phénol formol (PF) de rapport molaire (P : F = 1 : 1,7) synthétisée au laboratoire selon le protocole décrit en II.5.3. De la farine de bois ainsi que du polyuréthane en poudre (PUR) ont été ajoutés en tant que charges dans le mélange collant suivant différents rapports massiques :

(Farine du bois : PUR : PF) = (20 : 0 : 100) pour le contrôle et (0 : 20 : 100).

Les panneaux de contreplaqué ont été découpés en échantillons destinés aux tests selon la norme EN 314.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.5 et montrent que le polyuréthane en poudre (PUR) peut être utilisé en tant que charge collante (Extender) pour la fabrication des panneaux de contreplaqué avec la résine PF. Le PUR est de plus une bien meilleure charge que la farine de bois. Un ajout de 20% PUR dans la résine PF accroît la résistance au cisaillement normal des échantillons de 2,13 N/mm² (contrôle) à 3,53 N/mm² soit 66% d'augmentation. Après immersion dans l'eau froide ou l'eau bouillante, l'augmentation de résistance est encore de 20 ou 31%.

Tableau III.5. a) Résultats des essais de cisaillement normal, après immersion dans l'eau froide et l'eau bouillante pour les panneaux de contreplaqués fabriqués avec les mélanges collants (PF+farine du bois) et (PF+PUR) b) Variation de la résistance au cisaillement par rapport au contrôle (%).

a)	<i>Cisaillement Normal (N/mm²)</i>	<i>Cisaillement 24 h eau froide (N/mm²)</i>	<i>Cisaillement 6 h eau bouillante (N/mm²)</i>
<i>Farine du bois 20 % (contrôle)</i>	2,13 ± 0,27	2,94 ± 0,25	2,56 ± 0,25
<i>PUR 20%</i>	3,53 ± 0,54	3,52 ± 0,22	3,36 ± 0,31

b)	<i>Cisaillement normal</i>	<i>Cisaillement 24 h eau froide</i>	<i>Cisaillement 6 h eau bouillante</i>
<i>PUR 20%</i>	+ 66 %	+ 20 %	+ 31 %

III.2.4. Résultats et discussion des essais de cohésion interne (IB) pour les panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants PF+PUR

Les panneaux de particules ont été fabriqués au laboratoire à partir de la résine PF de rapport molaire (P : F = 1 : 1,7) additionnée ou non de PUR selon le protocole décrit en II.4.3. Le taux d'encollage varie de 6% à 9% de résine solide PF, par rapport à la masse des copeaux anhydres.

Les panneaux de particules, après un ponçage de surface, ont été découpés en échantillons de 50×50×13 mm destinés aux tests.

Nous avons fabriqué 4 types de panneaux de particules avec les mélanges collants PF comportant ou non le polyuréthane en poudre (PUR) selon les rapports massiques suivants :

(PF : PUR : copeaux anhydres) = (9 : 0 : 100) contrôle

(PF : PUR : copeaux anhydres) = (8 : 1 : 100)

(PF : PUR : copeaux anhydres) = (7 : 2 : 100)

(PF : PUR : copeaux anhydres) = (6 : 3 : 100)

Les résultats regroupés dans le tableau III.6 indiquent que nous pouvons utiliser le polyuréthane en poudre (PUR) en tant que charge collante (Extender) pour la fabrication des panneaux de particules avec la résine PF. Nous pouvons comparer les résultats de la manière suivante :

- En remplaçant 1% de la résine PF par du PUR, la cohésion interne (IB) des échantillons évolue de 0,54 MPa (panneau de contrôle) à 0,61 MPa soit 13% d'augmentation. Après immersion des échantillons pendant 2 h dans l'eau bouillante, la cohésion interne (IB) passe de 0,18 MPa (panneau de contrôle) à 0,23 MPa ce qui correspond à une augmentation de 28%.
- Pour un ajout de 2% de PUR, la cohésion interne (IB) des échantillons ne change pas par rapport au contrôle mais elle augmente de 0,18 MPa (panneau de contrôle) à 0,28 MPa (56% de hausse) après immersion des échantillons pendant 2 h dans l'eau bouillante.
- Des résultats dramatiques sont obtenus lorsque l'on remplace 3% de résine PF par du PUR. Dans ce cas, le taux de résine PF (6%) n'est pas suffisant.

D'après cette étude, le mélange collant optimal du point de vue des propriétés est composé de 7% de PF et 2% de PUR. L'ajout de cette quantité de PUR améliore en effet les propriétés des panneaux par rapport au panneau contrôle. Ce mélange est également optimal du point de vue économique car il comporte moins de résine PF dans sa formulation.

Tableau III.6. a) Résultats des essais de cohésion interne (IB) normale et après immersion dans l'eau bouillante pendant 2 h pour les panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants PF+ polyuréthane en poudre (PUR). b) Variation de la cohésion interne (IB) par rapport au contrôle (%).

a)			
Résine PF (%)	PUR poudre (%)	Cohésion interne (IB) (MPa)	Cohésion interne (IB) Eau bouillante 2 h (MPa)
9 (contrôle)	-	0,54 ± 0,10	0,18 ± 0,02
8	1	0,61 ± 0,10	0,23 ± 0,04
7	2	0,53 ± 0,06	0,28 ± 0,06
6	3	0,15 ± 0,04	0,0

b)	<i>Cohésion interne (IB)</i>	<i>Cohésion interne (IB)</i>
	<i>Normale</i>	<i>Eau bouillante 2 h</i>
PF (8%) + PUR (1%)	+ 13 %	+ 28 %
PF (7%) + PUR (2%)	0 %	+ 56 %
PF (6%) + PUR (3%)	- 72 %	—

Les résultats dans les tableaux III.3 à III.6 qui démontrent des améliorations inattendues et remarquables de la résistance des panneaux à sec ou après immersion soulèvent la question de la façon dont la poudre de PUR agit. Le PUR a-t-il seulement d'excellentes propriétés de charge ? Ou bien réagit-il avec les adhésifs UF et PF ? Est-ce qu'une réaction en phase hétérogène des groupes méthylol des adhésifs sur l'anneau aromatique et les groupes amides du PUR durci peut être envisagée ? Et si oui, dans quelle mesure ? Le pH de durcissement, acide pour les résines UF, alcalin pour les résines PF, influence-t-il les résultats ou une réaction hypothétique ? Pour répondre à ces questions, les mélanges collants durcis de UF/PUR et de PF/PUR de rapports massiques respectifs de 1 :0,3 et 1 :0,4 ont été analysés par spectroscopies infrarouges en phase solide (FT - IR) et RMN (^{13}C).

III.2.5. Analyse par infrarouge (FT-IR) des mélanges collants PF+PUR

Les spectres FT-IR de la résine PF, de la poudre de PUR et du mélange collant durci de PF+40% PUR sont présentés sur les figures III.22, III.23 et III.24. Sur la figure III.24 les différences qui apparaissent par rapport aux spectres des matériaux d'origine sont petites mais intéressantes. Pour le mélange, le pic correspondant à un des vibrateurs $>C=O$ (pic double à $1700-1730\text{ cm}^{-1}$) provenant du polyuréthane est tellement faible qu'il disparaît quasiment. L'autre pic $>C=O$ du polyuréthane, à 1650 cm^{-1} devient nettement plus petit. Ce pic recouvre le pic à 1650 cm^{-1} du $C=O$ relatif au formaldéhyde libre de la résine PF seule ce qui indique une diminution marquée du formaldéhyde libre dans le système. Le pic à 1550 cm^{-1} correspondant aux groupements méthylène du polyol constitutif du PUR devient également nettement plus petit. La diminution de ces deux pics (1650 cm^{-1} pour la résine et 1550 cm^{-1} pour le PUR) est telle que le pic des $>C=O$ du PUR à 1600 cm^{-1} sur la figure III.23, qui demeure inchangé, devient prépondérant sur la figure III.24. Cela signifie qu'il y a une diminution d'au moins deux types de groupements carbonyles du polyuréthane dans le mélange PF/PUR durci.

Par ailleurs, l'absence de pic dans la région de 2250 cm^{-1} sur les figures III.23 et III.24 semble indiquer que tout l'isocyanate a réagi.

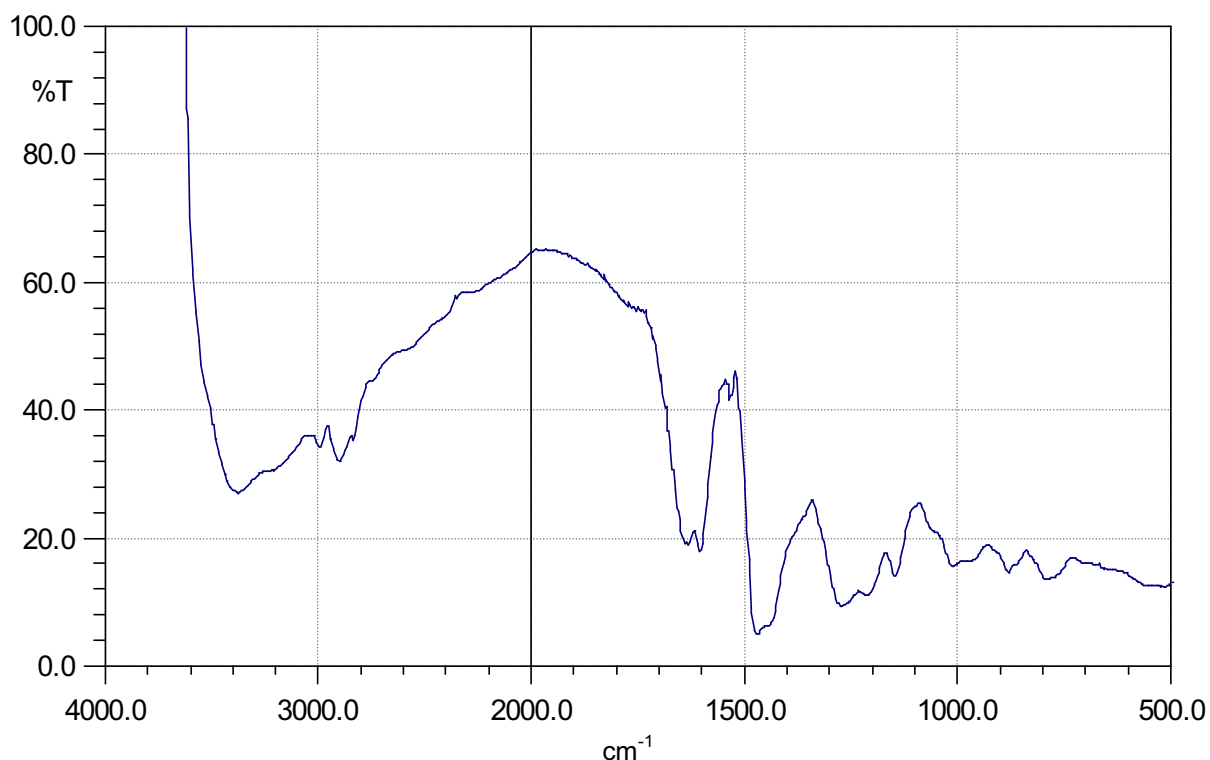


Figure III.22. Spectre Infrarouge (FT-IR) de la résine PF durcie.

Trois types de liaisons C=O peuvent exister dans les polyuréthanes, à savoir :

celles qui appartiennent au pont uréthane, celles qui appartiennent aux intermédiaires de l'acide carbamique immobilisés dans le réseau et celles qui proviennent du biuret, des allophénates et des urées substituées. Logiquement la proportion de ces derniers ne doit pas varier.

Ceci signifie que la quantité des ponts uréthanes et des intermédiaires de l'acide carbamique diminuent. La diminution des derniers est logique puisqu'ils peuvent réagir avec l'eau qui provient de la résine PF alors que la diminution des premiers indique clairement qu'il se passe une réaction. Les réactions capables d'expliquer cela reposent avant tout sur une diminution des liaisons uréthane, la seule alternative étant une réaction d'hydrolyse du pont uréthane en présence d'une grande quantité d'eau provenant de la résine PF pour former une amine et finalement les polyurées et les biurets, comme on peut s'y attendre en chimie des isocyanates et des uréthanes.

Les réactions de transestérification impliquant le pont uréthane ne semblent pas possibles car la diminution des groupements uréthane observés par FT-IR ne confirme pas cette hypothèse.

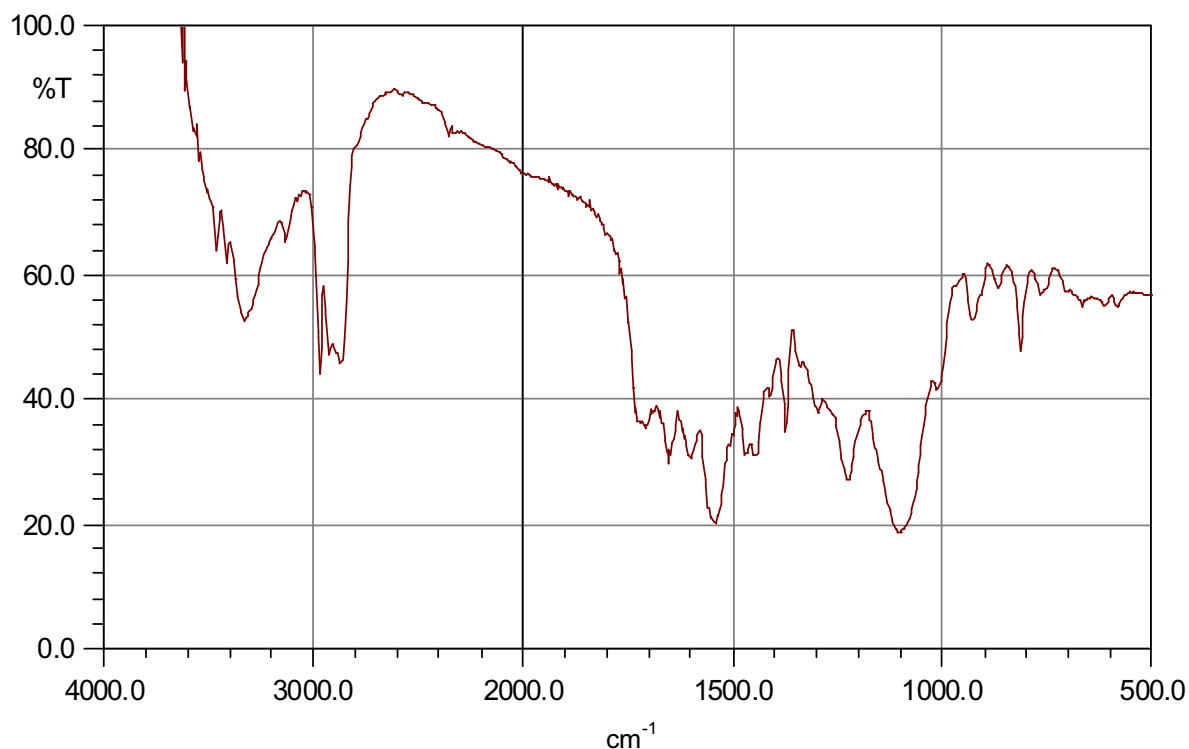


Figure III.23. Spectre Infrarouge (FT-IR) du polyuréthane en poudre (PUR).

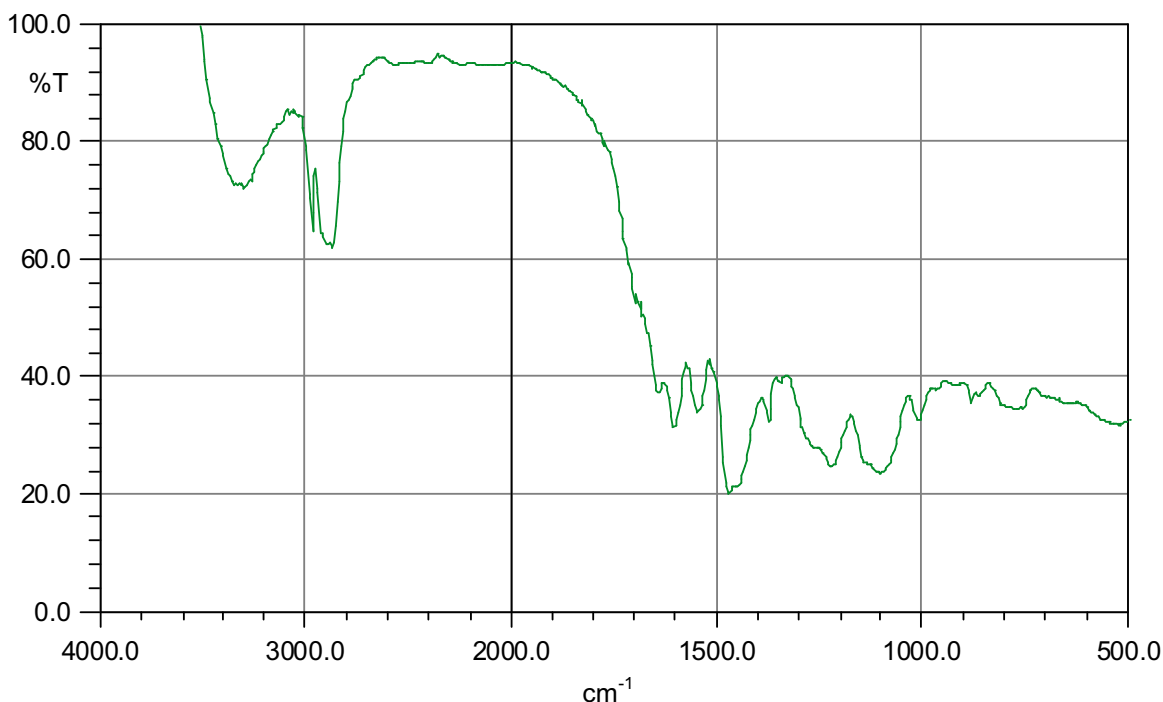
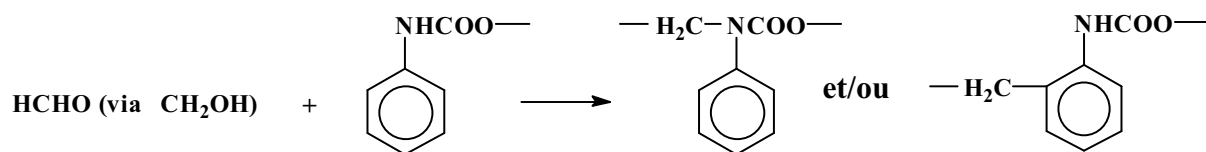


Figure III.24. Spectre Infrarouge (FT-IR) du mélange collant durci de PF+ 40% PUR.

Cependant le pic à 1650 cm^{-1} représente également le groupement carbonyle $>\text{C}=\text{O}$ dans le formaldéhyde qui n'a pas réagi. Sa diminution indique que le formaldéhyde peut réagir avec l'anneau aromatique de la résine PF ou avec celui du pMDI (qui est davantage actif du fait des groupements isocyanates ou amides de l'uréthane) pour donner des pontages méthylène du type :



Équation III.1

Cette réaction est confirmée par la diminution du pic relatif au diméthylène éther à 1280 cm^{-1} entre la figure III.22 de la résine PF seule et la figure III.24 du mélange PF+PUR indiquant le réarrangement de ces ponts en ponts méthylène. Ceci a pour conséquence de libérer davantage de formaldéhyde libre, qui sera consommé par la réaction schématisée dans l'équation III.1. Aucune autre réaction ne semble envisageable d'après ce que nous pouvons observer sur les spectres de FT-IR. De plus, il n'est pas possible d'évaluer l'ampleur de la réaction de l'équation III.1 ci-dessus à partir des spectres IR présentés.

Remarque : Aucune différence n'est apparente entre les spectres de la résine UF et du mélange collant UF+PUR (fournis en annexes). Ceci indique que dans le cas de la résine UF, la poudre micronisée de PUR fonctionne juste comme une charge collante (extender) et aucune réaction ne se produit. La différence observée dans le cas de la résine PF peut être attribuée au fait que les conditions de pH ne sont pas les mêmes. En effet, les résines UF sont à durcissement acide (pH 4) alors que les résines PF sont à durcissement alcalin (pH 11-13).

III.2.6. Analyse par RMN (^{13}C) en phase solide des mélanges collants PF, PUR et PF+PUR

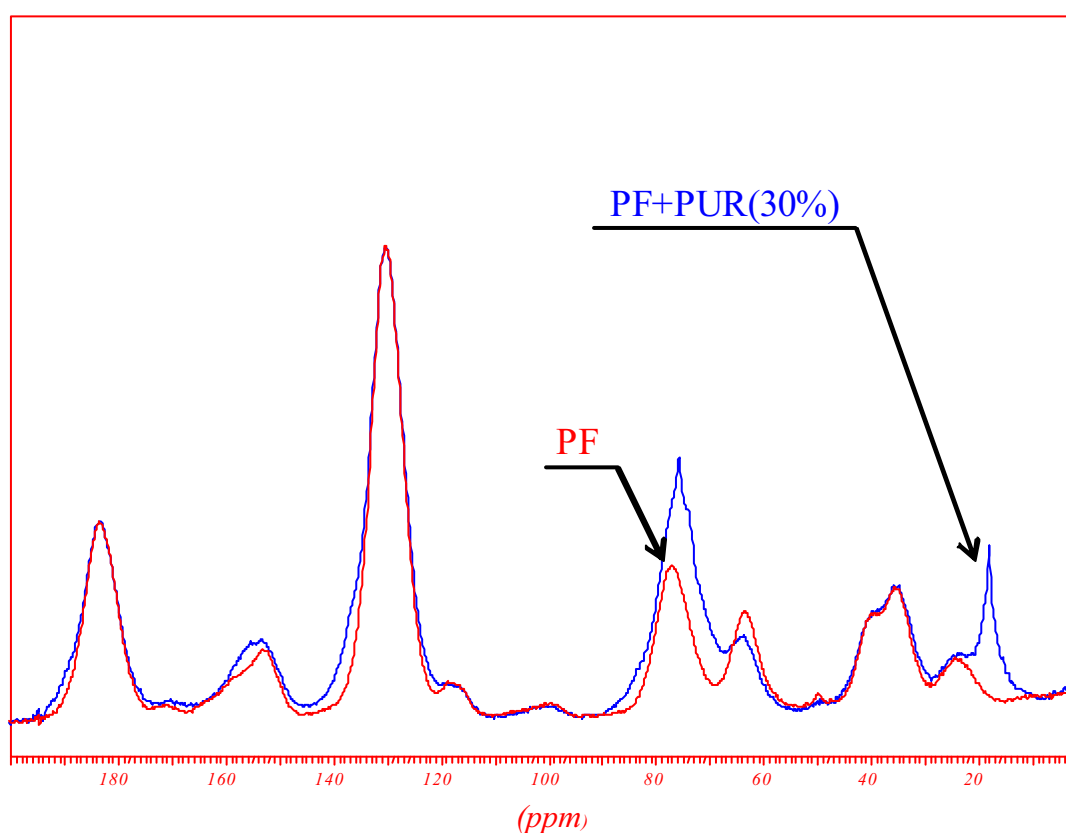


Figure III.25. Superposition des spectres RMN (^{13}C) en phase solide de la résine PF et du mélange collant PF+PUR durcis.

Sur les figures III.25 et III.26 sont présentés les spectres de RMN (^{13}C) en phase solide du PUR en poudre, de la résine PF et du mélange collant (70%PF+30%PUR).

On observe seulement une différence intéressante en comparant les spectres : la bande de $-\text{CH}_2\text{OH}$ à 65-66 ppm diminue en passant de la résine PF seule au mélange PF+PUR. Cela

confirme que la réaction de l'équation III.1 existe, sous des conditions de durcissement alcalines. Mais il est impossible à partir de ces données de définir son ampleur.

Remarque : Les spectres RMN (^{13}C) en phase solide de la résine UF BASF 350 seule et du mélange collant UF+PUR ne présentent pas de différence et de ce fait, nous pouvons conclure qu'aucune réaction ne se produit entre la résine et le PUR (aussi les spectres ne sont pas présentés ici mais reportés en annexes).

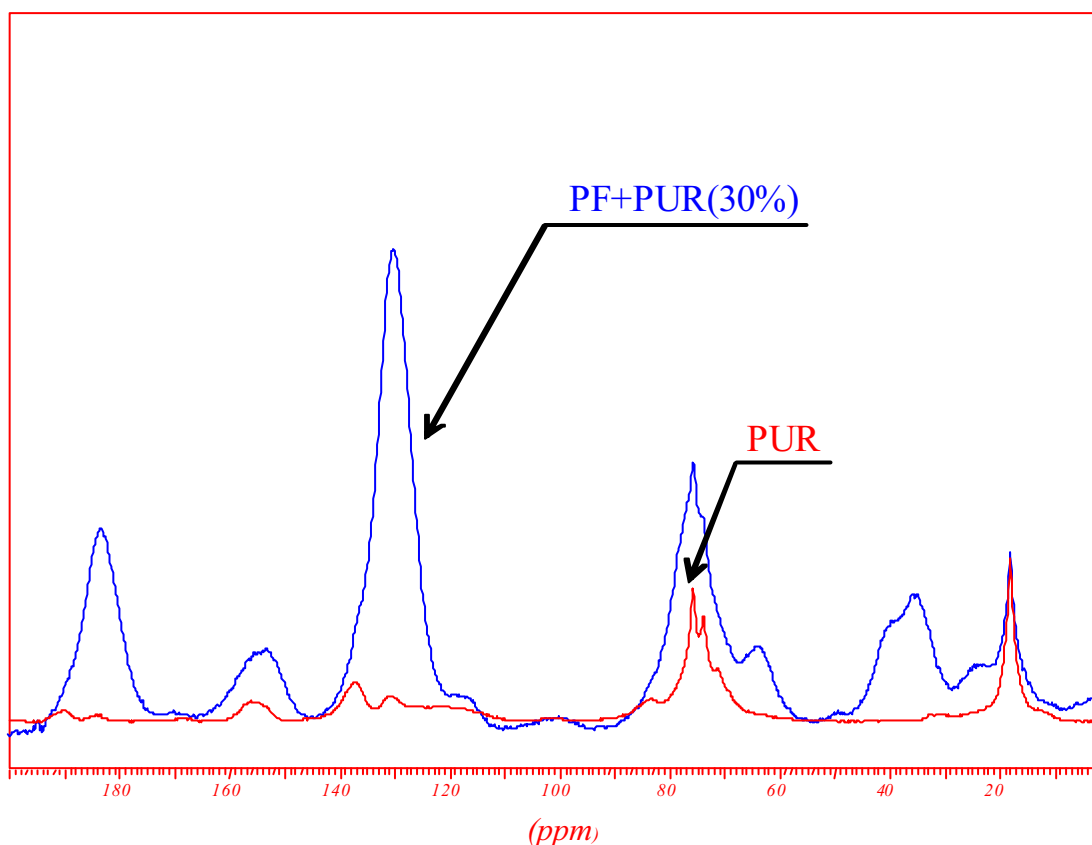


Figure III.26. Superposition des spectres RMN (^{13}C) en phase solide du polyuréthane en poudre (PUR) et du mélange collant durci de PF+PUR.

III.2.7. Résultats et discussions des essais pour les panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants pMDI+PUR

Les panneaux de particules ont été fabriqués au laboratoire selon le protocole décrit en II.4.3 puis découpés en échantillons destinés aux tests. Le taux d'encollage est de 5% de résine par rapport aux copeaux anhydres. Nous avons fabriqué 2 types de panneaux de particules avec les mélanges collants pMDI+ PUR selon les rapports massiques suivants :

(pMDI : PUR : particules sèches) = (5 : 0 : 100) contrôle

(pMDI : PUR : particules sèches) = (4,5 : 0,5 : 100)

Tableau III.7. a) Résultats des essais de gonflement à l'eau froide et de la cohésion interne (IB) pour des panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants pMDI+PUR. b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).

a)

Résine pMDI (%)	PUR poudre (%)	Gonflement Eau froide (2 h) %	Gonflement Eau froide (24 h) %	Cohésion interne (IB) N/mm ²
5 (contrôle)	-	4,1 ± 0,44	15,4 ± 0,68	0,82 ± 0,09
4,5	0,5	5,5 ± 0,66	21,7 ± 0,84	0,83 ± 0,12

b)	<i>Gonflement 2 h Eau froide</i>	<i>Gonflement 24 h Eau froide</i>	<i>Cohésion interne (IB) Normale</i>
pMDI (4,5%) + PUR (0,5%)	+ 34 %	+ 41 %	0 %

Les résultats dans le tableau III.7 montrent que le polyuréthane en poudre (PUR) ne peut pas être utilisé en tant que charge collante (extender) pour la fabrication des panneaux de particules avec la résine pMDI.

Après un ajout de 0,5% de PUR dans la résine pMDI, les valeurs de gonflement à l'eau froide obtenues sont plus mauvaises que celles du contrôle même si la cohésion interne (IB) reste équivalente.

III.2.8. Conclusion

En conclusion, la résine PF et la poudre micronisée de PUR semblent réagir sous des conditions alcalines (alors qu'aucune réaction n'est mise en évidence dans le cas de la résine UF à durcissement acide). Quoiqu'il en soit, il semblerait qu'il y ait un effet positif du PUR en mélange avec PF ou UF (il agirait comme une charge collante (extender)) sans quoi l'amélioration de la résistance des joints collés avec la résine UF ne peut être expliquée. De plus, l'addition de PUR (produit de rebut et donc peu coûteux) améliore la résistance à l'eau des résines UF et PF ce qui est particulièrement intéressant dans le cas des résines UF où l'addition d'une telle charge évite l'utilisation de produits alimentaires tels que la farine de blé pour le même usage mais avec des résultats bien meilleurs. Cet effet de charge/extender n'est pas dû au groupement isocyanate qui est régénéré au cours du chauffage, puisque les résultats de FT-IR et de RMN confirment l'absence de ces groupes.

La seule explication qui peut être avancée est que la poudre de PUR peut s'écouler en surface suite à sa fusion partielle et présente un caractère poisseux et thermoplastique qui contribue à améliorer l'adhésion.

Il a déjà été montré que les poudres de PUR fondent partiellement et peuvent servir à souder du bois par friction quoique à des températures bien plus élevées que celles auxquelles nous réalisons nos joints collés (Pichelin 2006).

Note : la poudre de PUR seule ne fond pas en masse aux températures de pressage des panneaux utilisées.

III.2.9. Références

- [1] **Mansouri H.R, Pizzi A.** Recycled Polyurethane NanoPowders as Active Extenders of UF and PF Wood Panel Adhesives, *Holz als Roh- und Werkstoff*, (2007) 65 :293-299.
- [2] **Bauer G., Kugler M., Chakrabarti R.S.** Recycling of PUR flexible foams: solvolysis with carboxylic acids fills the gap. *Kunststoffe* (1999) 89(2): 85-88
- [3] **Berthevas P., Aguirre F., Tu J.** Recent developments in the recycling of flexible PU foams back into new PU foam products. Proceedings of the Polyurethanes Expo 2001 Conference, Columbus, Ohio, USA, (2001) pp 17-29
- [4] **Berthevas P., Santoro G., Wevers R., Gruenbauer H., Pizzi A.** Recycled polyurethane foam powder can be used in conjunction with pMDI in particle boards to obtain the required properties while reducing costs, Proceedings 9th European Panel Products Symposium, *Llandudno*, UK , (2005) pp 40-47
- [5] **Berthevas P., Villwock R., Martel B., Aguirre F.** Mobius PU recycling technology anf Dow's voranol and voractif polyols produce green slabstyoockfoams. Proceedings 2004 Polyurethanes Conference, Las Vegas (Nevada), USA (2004)
- [6] **Despres A., Pizzi A., Delmotte L.** 13C NMR investigation of the reaction in water of UF resins with blocked emulsified isocyanates, *J.Appl.Polymer Sci.*, (2006) 99(2): 589-596
- [7] **European Norm EN 312-5 and 7-** Particleboard- Specifications (1999)
- [8] **Huntsman Polyurethanes Brochure:** MDI/(M)UF hybrid systems in particleboard (2006)
- [9] **Martel B., Villwock R., Stone H.** Polymeric foam powder processing techniques, Foam Powder Products, and foams produced containing those foam powders. US patent 6,670,404 December 30 (2003)
- [10] **Neuray M.P., Wirth J., Sulzbach H.M.** Methods for the recycling of polyurethanes, Proceedings of the 2000 Polyurethane conference, Boston, Massachussets, USA, (2000) pp 37-48
- [11] **Pichelin F.** private communication (2006)
- [12] **Pizzi A., Stephanou A.** On the chemistry, behaviour and cure acceleration of phenol-formaldehyde resins under very alkaline conditions, *J.Appl.Polymer Sci.*, (1993) 49, 2157-2160
- [13] **Pizzi A., Walton T.** Non-emulsifiable, water-based diisocyanate adhesives for exterior plywood, Part 1, *Holzforschung*, (1992) 46(6), 541-547

- [14] **Shutov F.** Recycling of polyurethane foam waste derived from used automotive seats. Proceedings of the 15th International Conference on Solid Waste Technology and Management. Philadelphia, PA, USA, (1999) pp 3D/1-3D/6
- [15] **Simon C., George B., Pizzi A.** Copolymerization in UF/pMDI adhesives networks, *J.Appl.Polymer Sci.*, (2002) 86 (14): 3681 - 3688.
- [16] **Stone H., Villwock R., Martel B.** Recent technical advances in recycling of scrap polyurethane foam as finely ground powder in flexible foam, Proceedings of the 2000 Polyurethane conference, Boston, Massachusetts, USA, (2000) pp 3-10
- [17] **Wagner J., Peltzer K., Wirth J.** Process for powdering polyurethane, polycarbamide and/or polyurethane/polycarbamide materials in a rolling mill, Europea Patent EP 0711 331 B1 (1994)
- [18] **Weigand E., Raschofer W., Hermann M., Baumann G.F., Nakamura M.** Recycling polyurethanes put into practice. Proceedings Polyurethanes World Congress, Vancouver, BC, Canada, (1993) pp. 211-217
- [19] **Wieland S., Pizzi A., Hill S., Grigsby W., Pichelin F.** The reaction in water of UF resins with isocyanates at short curing times: a ¹³C NMR investigation, *J.Appl.Polymer Sci.*, (2006) 100(2): 1624-1632
- [20] **You K.K., Durocher D.T., Kierkus P.C.H., Fishback T.L.** Chemical recycling of polyurethanes and application of the recyclates, Proceedings Polyurethanes World Congress, Amsterdam, the Netherlands, (1997) pp. 598-692

III.3. Cas des mélanges collants UF+Albumine

III.3.1. Résultats et discussion des essais pour les panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants UF+Albumine

Les panneaux de particules ont été fabriqués au laboratoire selon le protocole décrit en II.4.3 puis découpés en échantillons destinés aux tests. Le taux d'encollage est de 10% de résine solide UF commerciale (BASF 350) par rapport à la masse des copeaux anhydres.

Nous avons fabriqué 3 types des panneaux de particules avec les mélanges collants UF+Albumine, selon les rapports massiques indiqués dans le tableau II.6.

Tableau III.8. a) Résultats des essais de gonflement à l'eau froide et à l'eau bouillante et de cohésion interne (IB) normale et après immersion dans l'eau bouillante pour des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF+ Albumine b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).

a)	<i>Panneaux A</i> <i>(contrôle)</i>	<i>Panneaux B</i>	<i>Panneaux C</i>
<i>Masse volumique</i> (kg/m ³)	720	753	752
<i>Gonflement %</i> 2 h Eau froide	25,1 ± 1,86	9,90 ± 0,85	9,50 ± 1,07
<i>Gonflement %</i> 24 h Eau froide	29,30 ± 2,42	21,70 ± 1,09	22,90 ± 0,98
<i>Gonflement %</i> 6 min Eau bouillante	86,62 ± 2,17	45,25 ± 2,18	45,54 ± 2,28
<i>Gonflement %</i> 10 min Eau bouillante	106,47 ± 1,90	62,21 ± 0,35	62,10 ± 0,05
<i>Gonflement %</i> 15 min Eau bouillante	192,18 ± 2,12	64,68 ± 1,43	69,98 ± 1,59
<i>Gonflement %</i> Séchage après 10 min eau bouillante	78,96 ± 8,41	41,23 ± 6,99	40,87 ± 8,13
<i>Cohésion interne</i> (normale) Mpa	0,95 ± 0,11	0,62 ± 0,08	0,63 ± 0,02
<i>Cohésion interne</i> 6 min Eau bouillante (MPa)	0,07 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,20 ± 0,02
<i>Cohésion interne</i> 10 min Eau bouillante (MPa)	0,00	0,15 ± 0,00	0,16 ± 0,00
<i>Cohésion interne</i> 15 min Eau bouillante (MPa)	0,00	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01

b)	Variation des résultats par rapport au contrôle (%)	
	<i>Panneaux B</i>	<i>Panneaux C</i>
Gonflement 2 h Eau froide	- 61 %	- 62 %
Gonflement 24 h Eau froide	- 26 %	- 22 %
Gonflement 6 min Eau bouillante	- 48 %	- 47 %
Gonflement 10 min Eau bouillante	- 42 %	- 42 %
Gonflement 15 min Eau bouillante	- 66 %	- 64 %
Gonflement Séchage après 10 min eau bouillante	- 48 %	- 48 %
Cohésion interne (IB) 6 min Eau bouillante	+ 129 %	+ 186 %

Qu'il s'agisse des panneaux B ou des panneaux C, nous constatons que l'ajout d'albumine dans le mélange collant entraîne une diminution considérable des valeurs de gonflement à l'eau froide ou bouillante et une augmentation très sensible de la cohésion interne après immersion dans l'eau bouillante. En revanche, la cohésion interne normale diminue si de l'albumine est ajoutée au mélange collant et ce pour les deux types de panneaux (cf. Tableau III.8).

D'après cette étude, les valeurs optimales ont été obtenues pour les panneaux de type C en ce sens qu'elles sont supérieures à celles des panneaux A (contrôle) et B (cf. Tableau III.8).

D'après la figure III.27 qui présente l'évolution de la cohésion interne des panneaux après immersion dans l'eau bouillante, la présence d'albumine dans le mélange collant utilisé pour la fabrication des panneaux B et C augmente leur cohésion interne (IB). En effet celle-ci est deux fois et demie à trois fois plus élevée que la cohésion interne des échantillons de panneaux A (contrôle). Cela s'explique par le fait que les groupements amides secondaires présents dans le squelette de la chaîne d'albumine peuvent réagir avec les groupements méthylol de la résine UF comme le montre l'équation III.2. Cette réaction peut se produire dans des temps suffisamment courts pour rendre possible l'utilisation des protéines dans les adhésifs pour panneaux de particules [1].

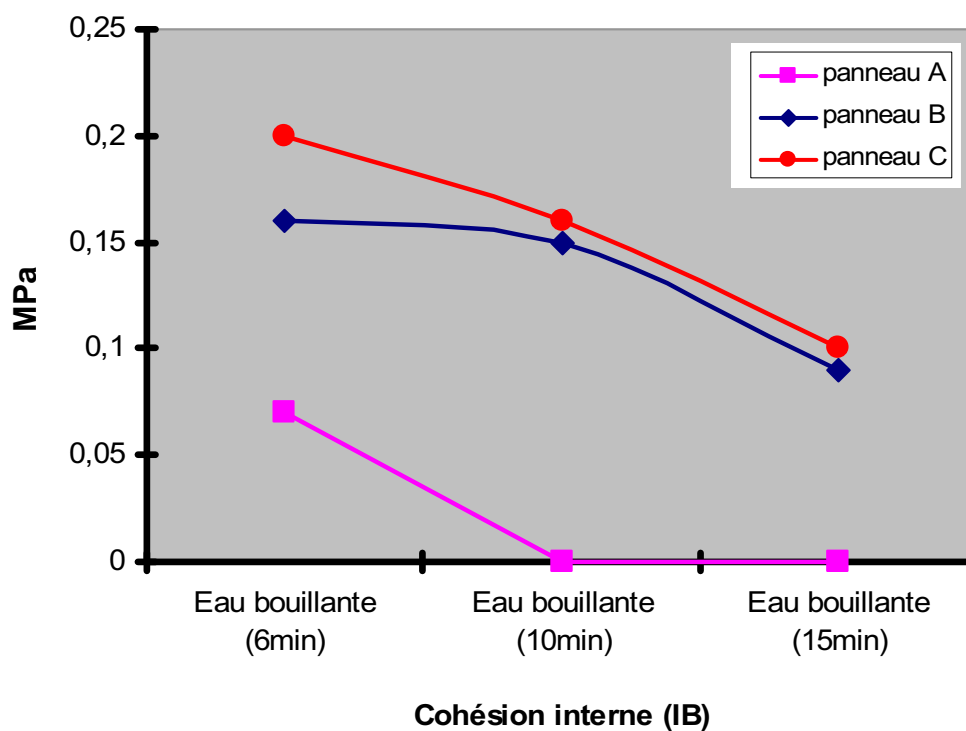
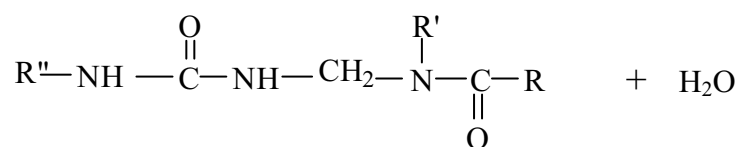
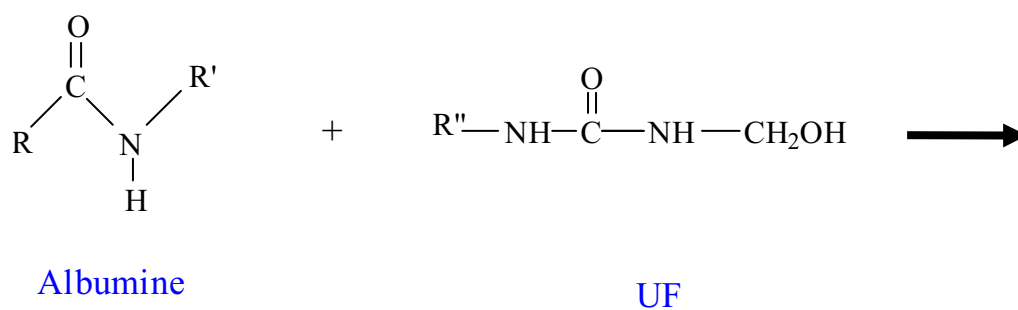


Figure III.27. Evolution de la cohésion interne (IB) des échantillons de panneaux de particules avec le mélange UF+ Albumine après immersion dans l'eau bouillante.



Équation III.2

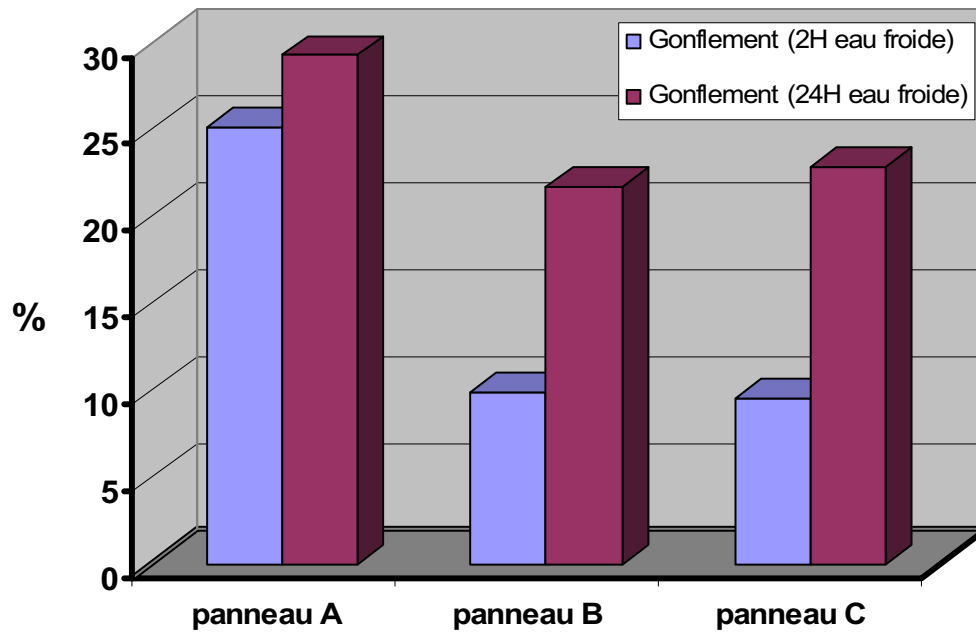


Figure III.28. Evolution du gonflement après immersion dans l'eau froide des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec le mélange UF+ Albumine.

La figure III.28 indique que le gonflement après immersion dans l'eau froide pendant 2H et 24H des échantillons des panneaux B et C, diminue avec l'ajout d'albumine dans la résine UF commerciale (BASF 350). Il est possible que le complexe (albumine, huile, eau), n'étant pas soluble dans l'eau froide, reste emprisonné dans la structure poreuse des panneaux et empêche la pénétration de l'eau d'où un gonflement moindre.

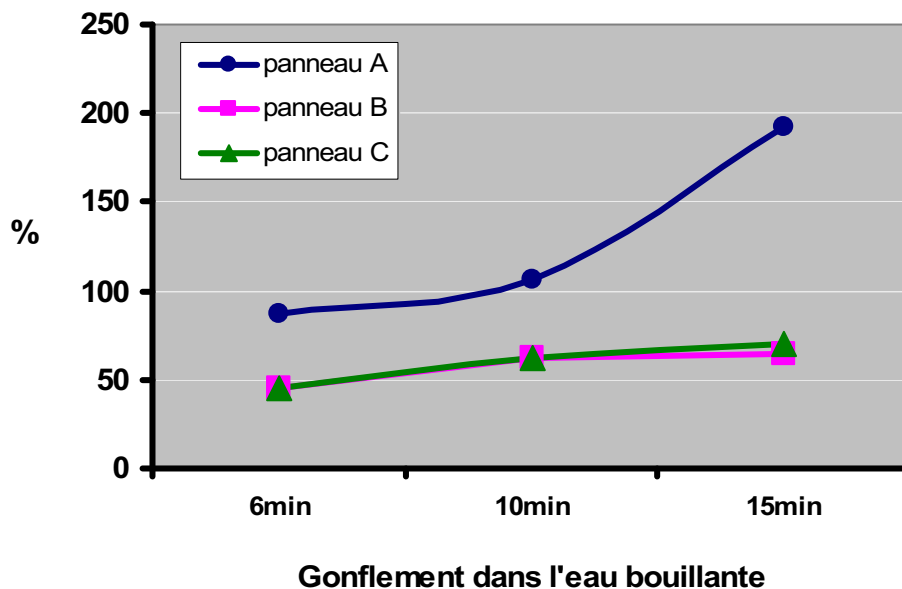


Figure III.29. Evolution du gonflement des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec le mélange UF+ Albumine après immersion dans l'eau bouillante.

D'après la figure III.29, il apparaît que la présence d'albumine dans les mélanges collants utilisés pour les panneaux B et C diminue le gonflement après immersion dans l'eau bouillante. Il est un peu moins de deux fois inférieur à celui des échantillons contrôles et semble tendre vers une valeur limite d'environ 70%. Là encore, cela s'explique par le fait que les groupements amides dans le squelette de la chaîne d'albumine peuvent réagir sur les groupements méthylol de la résine UF. Après fabrication des panneaux de particules, le mélange (albumine, huile, eau) est piégé à l'intérieur et n'est soluble ni dans l'eau froide ni dans l'eau bouillante.

III.3.2. Conclusion

L'ajout d'une faible quantité d'albumine modifie favorablement les caractéristiques des résines UF. Ainsi, le gonflement à l'eau froide ou bouillante est réduit et la cohésion interne est améliorée ce qui rend possible l'utilisation des panneaux à l'extérieur et en milieu humide. L'addition d'albumine permet également d'abaisser le prix de revient de la résine par rapport aux résines MUF et PF.

III.3.3. Références

- [1] **Wang S., Pizzi A.** *Holz als Roh- und Werkstoff*, (1997) Vol. 55, 158
- [2] **Yang I., Kuo M., Myers J., Pu A.** *J. Wood Sci.* (2006) Vol. 52, 503-508
- [3] **Dinwoodie J.M.** in *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Vol. 1 (A. Pizzi, ed.), Marcel Dekker, New York, (1983), pp. 1-58.
- [4] **Pizzi A.** *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Vol. I (A. Pizzi, ed.), Marcel Dekker, New York, (1983), pp. 59-104.
- [5] **Pizzi A.** *Advanced Wood Adhesives Technology*, Marcel Dekker, New York, (1994)
- [6] **Mansouri H.R., Pizzi A., Leban J.M.** *Holz als Roh- und Werkstoff* (2006) 64: 218-220.

III.4. Cas des mélanges collants UF+Polyéther fluoré (PolyFox)

III.4.1. Résultats et discussions des essais pour les panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants UF2 (BASF 350) + Polyéther Fluoré non-ionique (PolyFox PF-151N)

Les panneaux de particules ont été fabriqués au laboratoire selon le protocole décrit en II.4.3 puis ont été découpés en échantillons destinés aux tests. Le taux d'encollage est de 10% de résine solide UF2 commerciale (BASF 350) par rapport à la masse de copeaux anhydres.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.9.

Tableau III.9. a) Résultats des essais de gonflement et de cohésion interne (IB) pour les panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF2 + PolyFox PF-151N. b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).

a)

	PolyFox PF-151N (%)*	Masse volumique (kg/m ³)	Gonflement Eau froide (2H) (%)	Gonflement Eau froide (24H) (%)	Cohésion interne (IB) (MPa)
UF 2 (contrôle)	0	701	6,28 ± 1,22	16,06 ± 1,05	0,45 ± 0,05
UF 2	0,05	702	4,29 ± 0,66	14,34 ± 0,82	0,50 ± 0,14
UF 2	0,11	706	3,75 ± 0,24	13,62 ± 0,64	0,57 ± 0,04
UF 2	0,25	719	4,55 ± 0,52	15,41 ± 0,65	0,65 ± 0,07

b)

	PolyFox PF-151N (%)*	<i>Gonflement 2 h</i> <i>Eau froide</i>	<i>Gonflement 24 h</i> <i>Eau froide</i>	<i>Cohésion interne</i> <i>(IB)</i>
UF 2	0,05	- 32 %	- 11 %	+ 11 %
UF 2	0,11	- 40 %	- 15 %	+ 27 %
UF 2	0,25	- 28 %	- 4 %	+ 44 %

* pourcentage de polyfox PF-151N par rapport à la masse de résine UF2 solide.

D'après le tableau III.9, l'ajout de PolyFox PF-151N dans la résine UF2 commerciale améliore de façon générale les résultats des essais sur panneaux par rapport au contrôle.

Le gonflement dans l'eau froide après 2 ou 24 heures diminue de 30-40 ou 10-15% respectivement et la cohésion interne augmente d'environ 10-30% à partir du moment où le polyéther fluoré est ajouté à 0,05 et 0,11%. Avec 0,25% de polyéther fluoré, les valeurs de gonflement à l'eau restent du même ordre de grandeur qu'avec les autres pourcentages voire moins bons.

C'est le résultat d'un effet observé fréquemment avec les agents tensioactifs en général. À des concentrations plus élevées, l'aggrégation et la formation de micelles, *vide supra*, se produisent et rendent les molécules inefficaces. En outre, un excès d'agents tensioactifs peut générer des difficultés de mouillage ou une perte d'adhérence au niveau des interfaces. Généralement une courbe représentant une propriété en fonction de la concentration en agents tensioactifs tend à être concave tournée vers le bas et hyperbolique avec l'apex de la courbe coïncidant avec la concentration micellaire critique ou avec la saturation de l'interface.

Cela est illustré par les courbes des figures III.30 et III.31.

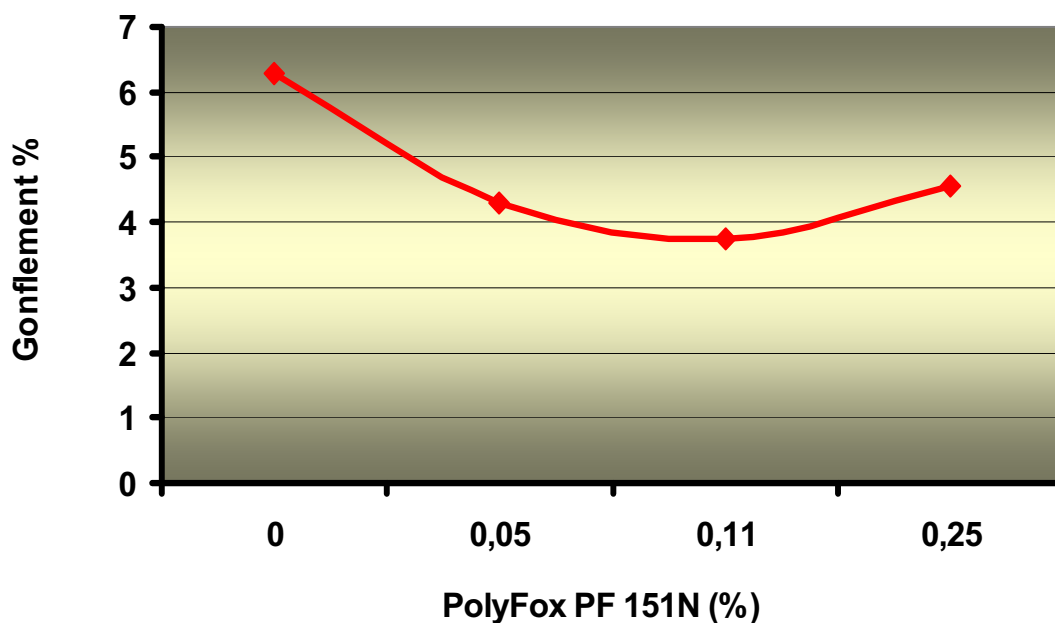


Figure III.30. Influence de la quantité de PolyFox sur le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 2H, avec les mélanges collants UF2 (BASF 350) + PolyFox PF-151N.

La figure III.30 montre qu'après avoir mis des échantillons de panneaux de particules, sous l'eau froide pendant 2H, le gonflement est moindre lorsque la quantité de PolyFox PF-151N mélangée à la résine UF2 commerciale (BASF 350) augmente. De plus, cette courbe indique que pour obtenir le meilleur résultat de gonflement, la quantité optimale de PolyFox PF-151N à ajouter est de 0,11% en masse dans le mélange collant UF2, ceci permettant d'obtenir une valeur de 3,75% de gonflement.

La figure III.31 indique qu'après avoir mis des échantillons de panneaux de particules, sous l'eau froide pendant 24 H, le gonflement est moins important lorsque la quantité de PolyFox PF-151N ajoutée à la résine UF2 commerciale (BASF 350) augmente. Comme précédemment, la quantité optimale de PolyFox PF-151N est de 0,11% en masse dans le mélange collant UF2, ceci permettant d'obtenir une valeur de gonflement de 13,62%.

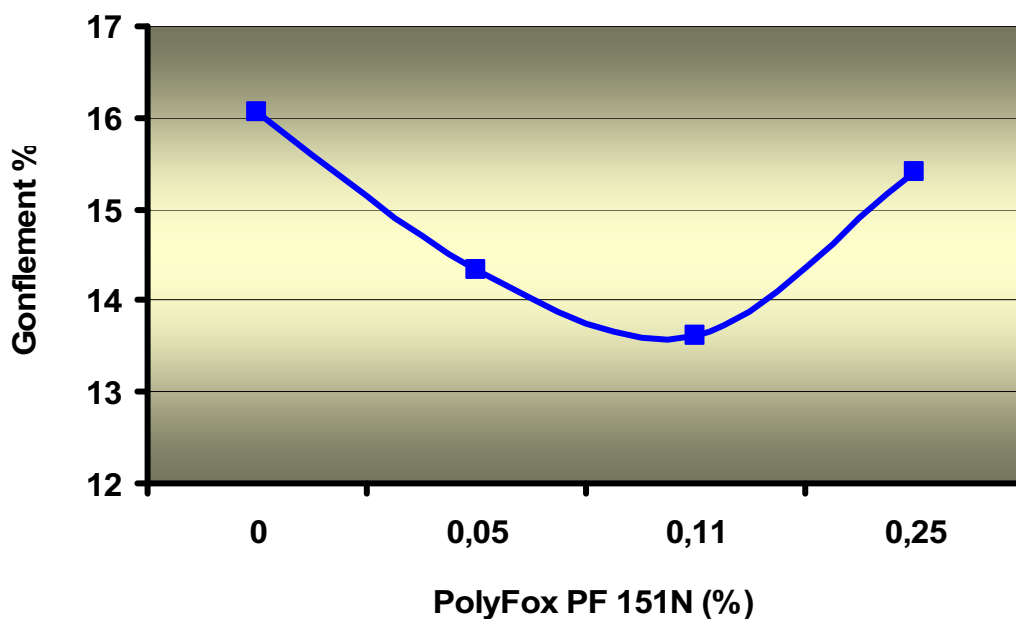


Figure III.31. Influence de la quantité de PolyFox sur le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 24 H, avec les mélanges collants UF2 (BASF 350) + PolyFox PF-151N.

En ce qui concerne la cohésion interne, le meilleur résultat soit 0,65 Mpa (= +44% par rapport au contrôle) est obtenu pour une quantité de PolyFox PF-151N de 0,25% en masse dans le mélange collant UF2 (cf. Figure III.32).

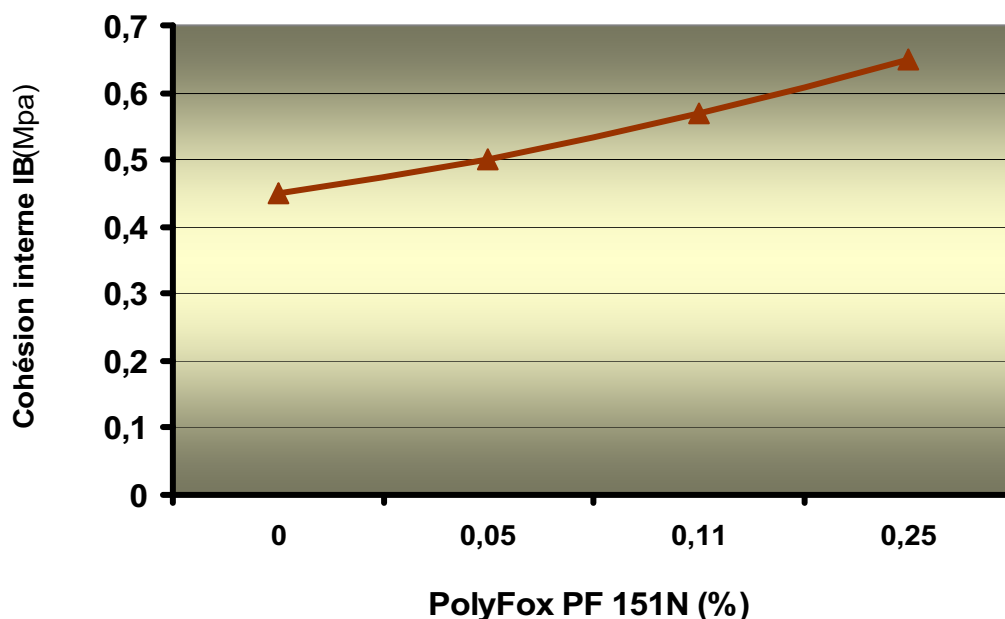


Figure III.32. Influence de la quantité de PolyFox sur la cohésion interne (IB) des échantillons de panneaux de particules avec les mélanges collants UF2 (BASF 350) + PolyFox PF-151N.

D'après cette étude, les résultats optimaux, des points de vue des propriétés et du coût, ont été obtenus avec les mélanges collants contenant 0,11% en masse de PolyFox PF-151N par rapport à la résine UF2 commerciale (BASF 350) solide.

Note : Les polyéthers fluorés sont généralement ajoutés sous forme pure ou sous forme de solutions concentrées au-dessus de la concentration micellaire critique. Afin de fonctionner efficacement comme agents tensioactifs, les agrégats ou les micelles de polyéthers fluorés doivent être solvatés. Or la cinétique de solvation pour ces systèmes est lente (12 à 24 heures) comparée à celle d'agents tensioactifs hydrocarbonés [18-19].

III.4.2. Résultats et discussions des essais sur les panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants UF1 (Dynea) avec différents Polyéthers Fluorés (PolyFox)

Les panneaux de particules ont été fabriqués au laboratoire selon le protocole décrit en II.4.3 puis été découpés en échantillons destinés aux tests. Le taux d'encollage est de 10% de résine solide UF1 commerciale (Dynea) par rapport à la masse de copeaux anhydres. Pour comparer les différents polyéthers fluorés (PolyFox), nous les avons appliqués au même pourcentage dans la résine UF1 (Dynea). Cette quantité a été choisie à 0,11% d'après les résultats de l'étude précédente.

Nous avons fabriqué 4 types des panneaux de particules avec les mélanges collants suivants :
UF1 (Dynea) seule pour le contrôle.

UF1 (Dynea) + PolyFox PF-151N (Polyéther Fluoré non-ionique).

UF1 (Dynea) + PolyFox PF-156A (Polyéther Fluoré anionique di (ammonium sulfate) sel).

UF1 (Dynea) + PolyFox PF-159 (Polyéther Fluoré non-ionique).

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.10.

Tableau III.10. a) Résultats des essais de gonflement et de cohésion interne pour des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF1 (Dynea) + différents polyéthers fluorés (PolyFox). b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).

a)		PolyFox 0,11%*	Masse volumique (kg/m ³)	Gonflement Eau froide (2 h) (%)	Gonflement Eau froide (24 h) (%)	Cohésion interne (MPa)
UF 1 (contrôle)		0	698	3,65 ± 0,35	24,19 ± 1,80	0,77 ± 0,09
UF 1	PF-151N		708	3,20 ± 0,32	23,56 ± 1,30	0,82 ± 0,07
UF 1	PF-156A		696	5,05 ± 0,63	27,08 ± 2,36	0,82 ± 0,10
UF 1	PF-159		703	4,13 ± 0,44	26,24 ± 2,23	0,88 ± 0,07

b)		<i>Gonflement 2 h</i> <i>Eau froide</i>	<i>Gonflement 24 h</i> <i>Eau froide</i>	<i>Cohésion interne</i> <i>(IB)</i>
PolyFox 0,11(%)*				
UF 1	PF-151N	- 12 %	- 11 %	+ 7 %
UF 1	PF-156A	+ 38 %	+ 12 %	+ 7 %
UF 1	PF-159	+ 13 %	+ 8 %	+ 14 %

* pourcentage massique de PolyFox par rapport à la résine UF1 solide.

Le tableau III.10 montre que seul le PolyFox PF-151N améliore les résultats des essais, qu'il s'agisse du gonflement à l'eau froide (2 h) et (24 h), ou de la cohésion interne (IB). En effet, avec 0,11% de ce polyéther fluoré, le gonflement des échantillons après immersion pendant 2 ou 24 heures est réduit respectivement de 12 et 11 % par rapport au contrôle et la cohésion interne passe de 0,77 Mpa (contrôle) à 0,82 MPa soit une augmentation de 7%.

Le PolyFox PF-151N semble donc plus intéressant que les PolyFox (PF-156A) et (PF-159), qui, bien que conduisant à une augmentation de la cohésion interne de 7 et 14% respectivement, entraînent malheureusement une augmentation du gonflement qui peut atteindre 38 ou 13% après 2 heures d'immersion.

L'ensemble de ces observations apparaît plus clairement sur les figures III.33, III.34 et III.35. La figure III.33 indique que le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 2H est réduit par rapport au contrôle seulement lorsque le PolyFox PF-151N est ajouté au mélange collant UF1 (Dynea) + PolyFox. Avec les deux autres polyéthers fluorés (PolyFox PF-156A et PolyFox PF-159), les résultats sont même moins bons que ceux obtenus avec la résine seule.

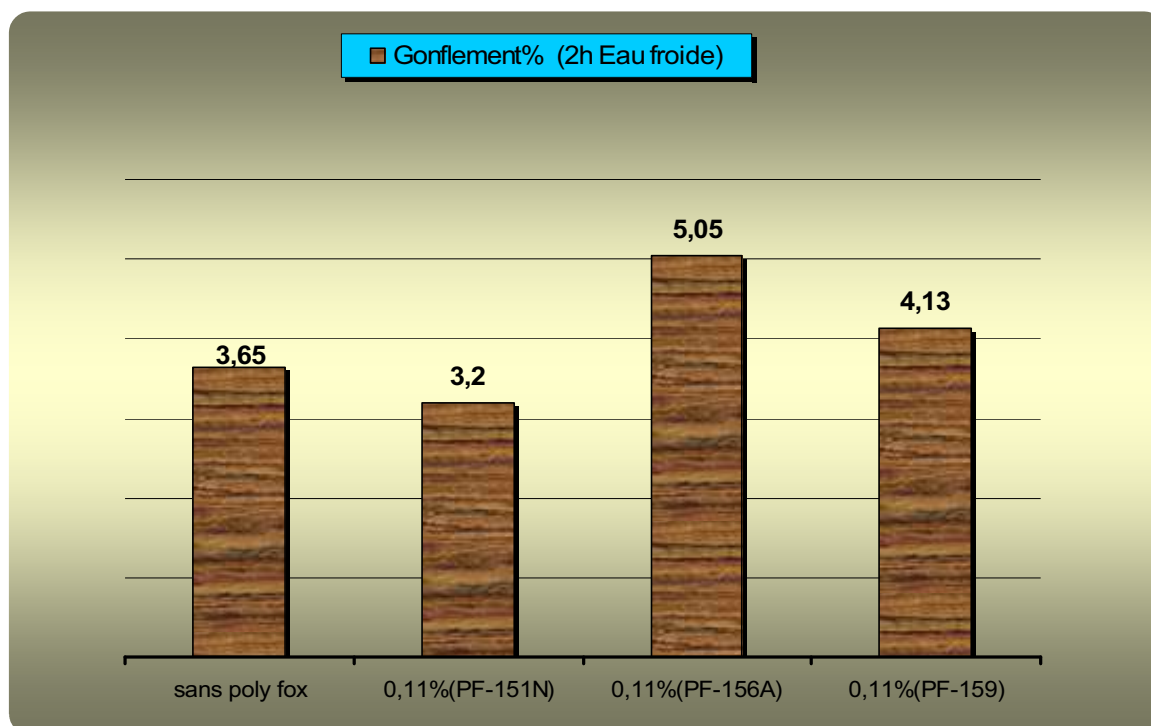


Figure III.33. Influence des différents PolyFox sur le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 2H, avec les mélanges collants UF1 (Dynea) + PolyFox.

La figure III.34 montre que le gonflement des panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 24H, s'améliore là aussi uniquement avec le PolyFox PF-151N dans le mélange collant UF1 (Dynea) + PolyFox. L'emploi des 2 autres polyéthers fluorés conduit à des résultats très mauvais et bien en deçà de ceux obtenus avec la résine seule.

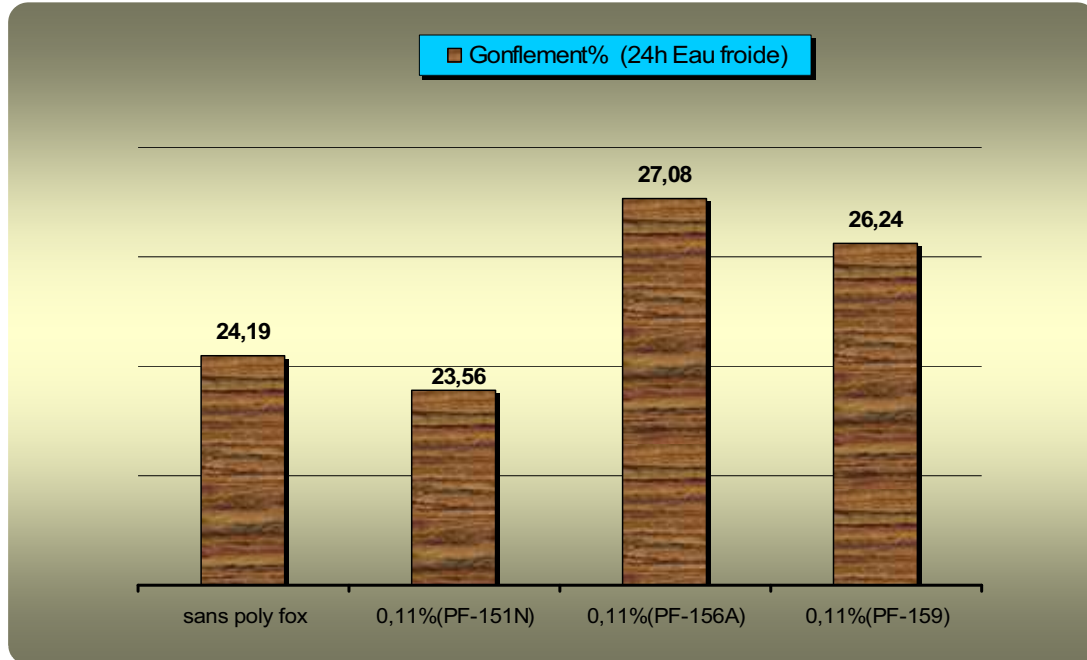


Figure III.34. Influence des différents PolyFox sur le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 24H, avec les mélanges collants UF1 (Dynea) + PolyFox.

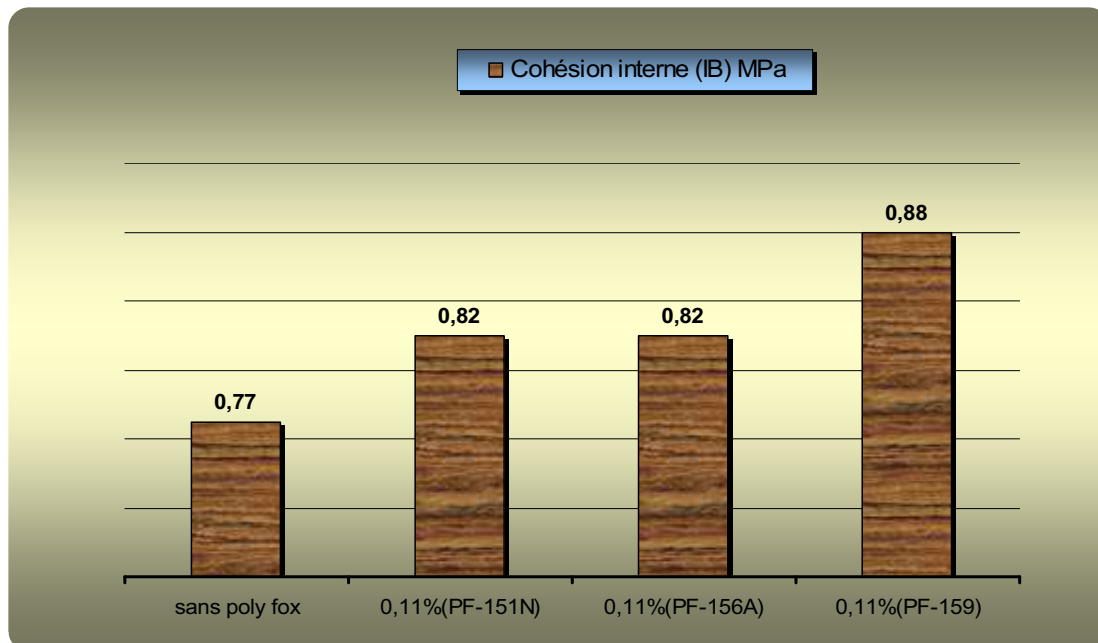


Figure III.35. Influence des différents PolyFox sur la cohésion interne (IB) des échantillons de panneaux de particules avec les mélanges collants UF1 (Dynea) + PolyFox.

La figure III.35 indique que le meilleur résultat de cohésion interne (IB) des panneaux de particules est obtenu pour le PolyFox PF-159 dans les mélanges collants UF1 (Dynea) + PolyFox.

De cette étude, les valeurs optimales des essais ont été obtenues avec les mélanges collants à 0,11% de PolyFox PF-151N dans la résine UF1 commerciale (Dynea) et les polyéthers fluorés peuvent être classés en fonction de leur efficacité selon l'ordre suivant : PF156<PF159<PF151.

Note : ces expériences ont été menées pour savoir assez rapidement si un additif de type polyéther fluoré améliore la qualité des adhésifs pour panneaux de particules. Aussi des panneaux à une couche ont été préparés. C'est la raison pour laquelle la moyenne des pourcentages de gonflement à l'eau rapportée dans le tableau III.10 est plus importante que pour les panneaux commerciaux de trois couches.

Pour des panneaux de trois couches, les résultats moyens de gonflement seraient environ la moitié de ceux rapportés dans les tableaux III.9 et III.10.

III.4.3. Etude du mouillage des mélanges collants UF+PolyFox par mesure de l'angle de contact

L'addition d'une petite quantité d'un polyéther fluoré semble améliorer considérablement les performances des résines UF dans les applications telles que celles des adhésifs pour panneaux de particules. Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons cherché à caractériser la mouillabilité des surfaces par la mesure de l'évolution de l'angle de contact d'une goutte de résine UF avec ou sans additif fluoré. Les résultats sont présentés sur la figure III.36.

La courbe supérieure de la figure III.36 correspond au contrôle, à savoir l'évolution de l'angle de contact d'une goutte de résine UF additionnée de 0,11% d'eau. La courbe inférieure correspond à l'évolution de l'angle de contact d'une goutte de résine UF dans laquelle 0,11% de polyéther fluoré (PolyFox PF-151N) a été ajouté.

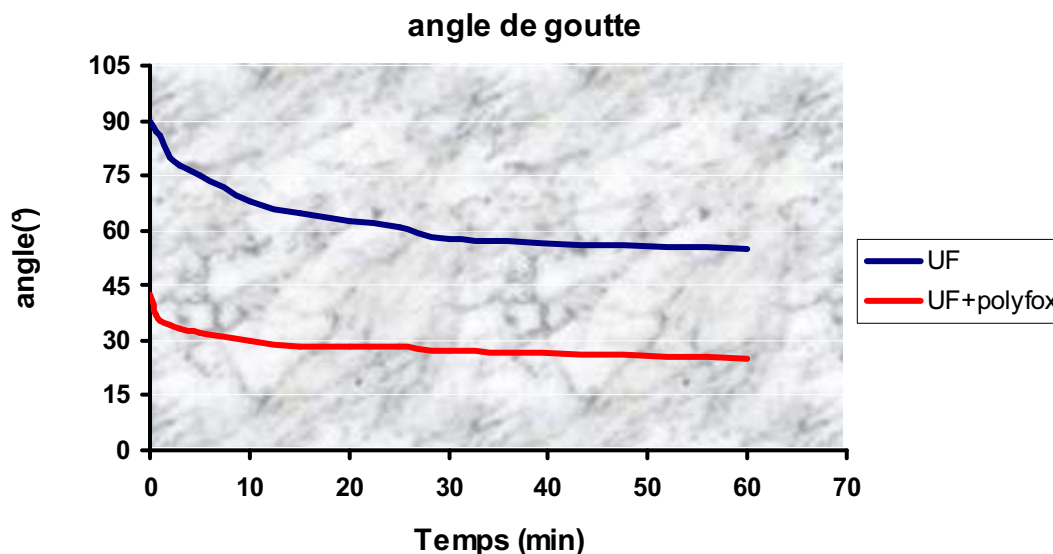


Figure III.36. Variation de l'angle de contact de la résine UF sans ou avec PolyFox en fonction du temps.

Initialement, l'angle mesuré pour la résine avec PolyFox est inférieur de 2 fois à celui de la résine témoin. Le mélange UF + PolyFox mouille donc mieux la surface. Ce résultat est assez inattendu compte tenu du fait que les résultats de gonflement étaient meilleurs (plus petits) en présence de l'additif ce qui laisse transparaître le caractère plus hydrophobe des panneaux. Nous nous attendions à mesurer un angle au moins aussi important que pour le témoin. Cependant, les valeurs plus élevées de cohésion interne (IB) (cf. Tableau III.9), couplées à un meilleur mouillage (par conséquent un angle de contact inférieur) de la surface des particules par le mélange comportant le polyéther fluoré, indiquent qu'un mécanisme différent semble être à l'origine de cet effet.

Le polyéther fluoré permet à la résine de mouiller plus efficacement le substrat, condition nécessaire pour avoir une adhérence appropriée entre deux surfaces. Une meilleure adhérence se traduit par une plus haute résistance IB du panneau (cf. Tableaux III.10 et III.9). Alors que les résines aminoplastiques telles que les résines UF forment en partie des suspensions colloïdales [20-22], tout additif capable d'abaisser la tension superficielle favorisera la rupture des agrégats et par conséquent la formation d'un film ce qui permet d'améliorer l'adhésion et le recouvrement de la surface par la résine. L'augmentation du mouillage et des performances du panneau bois avec l'additif polyéther fluoré est une conséquence des propriétés uniques d'un surfactant éthoxylé avec une chaîne courte de perfluoroalkyle.

Typiquement, les agents tensioactifs fluorés utilisés sont des amphiphiles beaucoup plus efficaces que leurs analogues hydrocarbonés. Remarque : La longueur de la chaîne perfluoroalkyle du tensioactif peut avoir une influence sur sa compatibilité avec les résines. Ainsi des tensioactifs avec des chaînes plus longues ne devraient pas être très efficaces pour nos résines. Les polyéthers fluorés utilisés ici ont des tensions superficielles moyennes à la saturation (20-30 mN/m) [23-24] comparativement aux agents tensioactifs à longues chaînes perfluoroalkyles (18-22 mN/m) [25] et donc présentent une compatibilité aux interfaces satisfaisante. La compatibilité accrue entre les deux interfaces (résine UF et bois) devrait abaisser la tension interfaciale entre les deux matériaux et améliorer le mouillage.

III.4.4. Analyse par RMN (^{13}C) en phase liquide des résines UF1 (Dynea) et UF2 (BASF 350)

Il est intéressant de comparer les deux résines pour voir si des différences fondamentales existent entre elles. Les figures III.37 et III.38 montrent les spectres RMN (^{13}C) des résines UF1 et UF2. Au premier abord, les deux résines semblent identiques, mais en affinant l'analyse et en intégrant les pics (cf. Tableau III.11), quelques différences deviennent évidentes. Bien que ces deux résines soient des exemples types de formulations UF, il apparaît que UF2 est une résine plus « avancée » et plus polymérisée que UF1. Les valeurs de l'intégration des pics correspondant au $>\text{C}=\text{O}$ des urées poly-réagies et aux ponts méthylène ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$) et ($-(\text{-CH}_2\text{-})\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH}-$) sont en effet plus élevées par rapport au $>\text{C}=\text{O}$ de l'urée non réagie. La résine UF2 peut comporter des proportions de formaldéhyde plus importantes que la résine UF1. Cela apparaît au niveau de l'intégration des pics relatifs aux groupements réactifs méthylol ($-\text{CH}_2\text{OH}$), plus élevée dans la résine UF2.

Cependant, il faut noter que la résine UF2 est une résine plus ancienne que UF1 et elle a été stockée pendant quelques mois avant utilisation. Aussi, utilisée sans additif, elle donne des panneaux de mauvaise qualité avec une cohésion interne et un gonflement très mauvais. En outre, son état colloïdal est plus avancé et nécessite l'ajout d'un agent filmogène qui permet d'abaisser la tension interfaciale et améliorer l'adhérence.

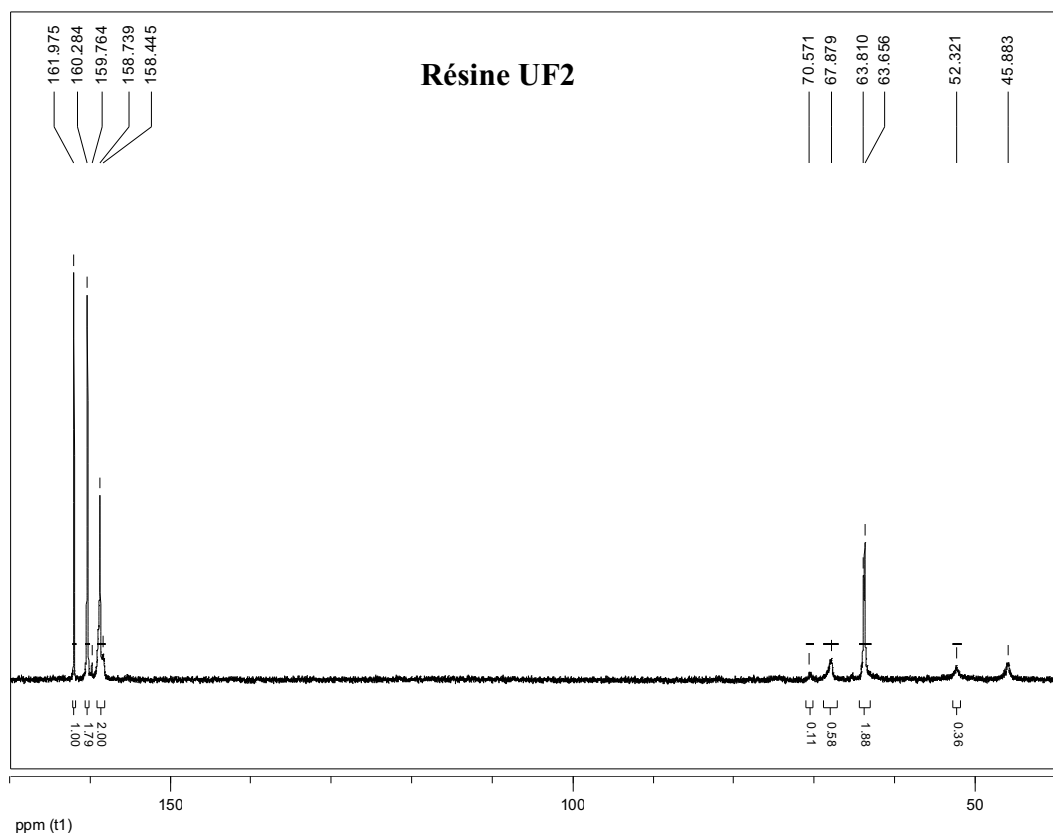


Figure III.37. Spectre RMN (^{13}C) de la résine UF2 commerciale (BASF 350).

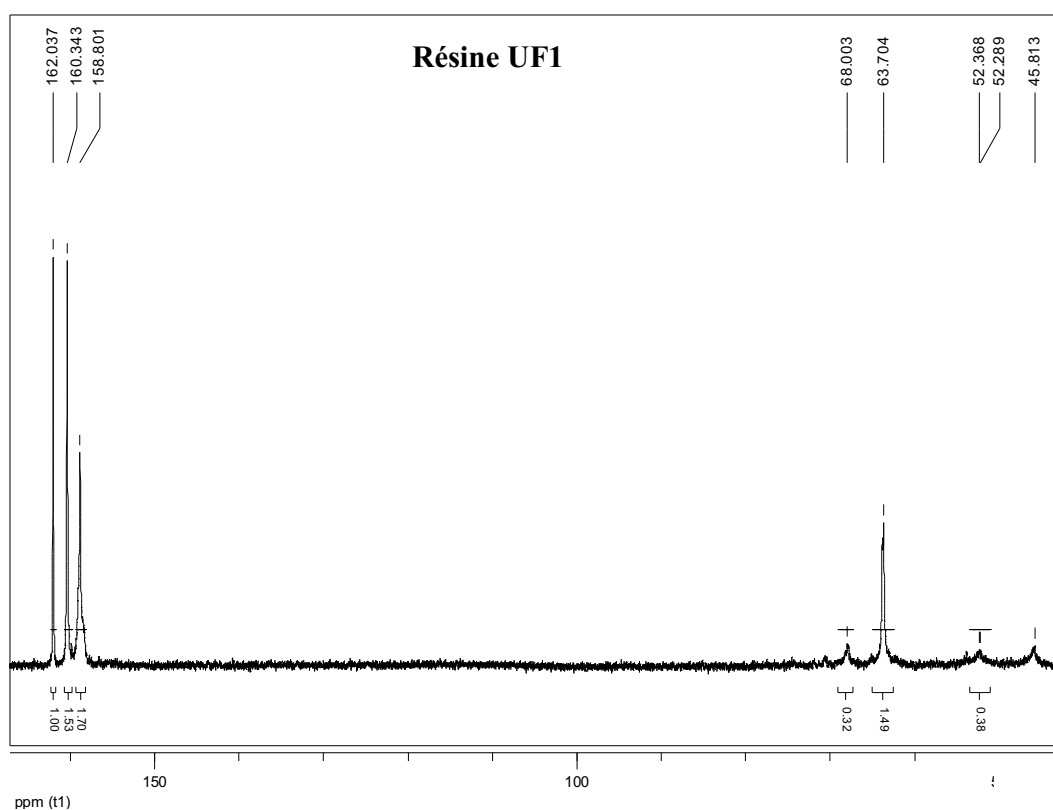


Figure III.38. Spectre RMN (^{13}C) de la résine UF1 commerciale (Dynea).

Tableau III.11. Déplacements chimiques et intégrations des pics principaux pour les résines UF1 (Dynea) et UF2 (BASF 350).

	Déplacements chimiques (ppm)	UF1 intégral	UF2 intégral
>C=O urée, monoréagi	162	1,00	1,00
>C=O N,N'-urée, biréagi	160	1,53	1,79
>C=O urée, triréagi	158-159	1,70	2,00
-NH-CH ₂ OCH ₂ -NH-	70-71	-	0,11
-N(CH ₂ OH) ₂	67-68	0,32	0,58
-CH ₂ OH	63-64	1,49	1,88
-(-CH ₂ -)N-CH ₂ -NH- branché	52-53	0,38	0,36
-NH-CH ₂ -NH- linéaire	45-46	-	-

III.4.5. Conclusion

L'ajout de polyéthers fluorés permet d'améliorer considérablement le gonflement dans l'eau froide et la cohésion interne (IB) des panneaux de particules collés avec des résines à base d'urée-formol (UF). L'effet est maximal pour environ 0,11% d'additif par rapport à la masse de résine solide. Plus la résine UF est avancée et par conséquent plus son état colloïdal est prononcé et plus l'effet des polyéthers fluorés semble évident. Les agents tensioactifs diminuent légèrement la tension superficielle de la résine ce qui favorise le mouillage du substrat et par conséquent améliore l'adhérence bois-résine. L'addition du polyéther fluoré à la résine doit être réalisée bien avant d'utiliser le mélange collant de façon à solvater complètement l'additif et obtenir des résultats satisfaisants.

III.4.6. Références

- [1] **Dinwoodie J.M.** in Wood Adhesives Chemistry and Technology, Vol. 1 (A. Pizzi, ed.), Marcel Dekker, New York, (1983), pp. 1-58.
- [2] **Pizzi A.** in Wood Adhesives Chemistry and Technology, Vol. I (A. Pizzi, ed.), Marcel Dekker, New York, (1983), pp. 59-104.
- [3] **Pizzi A.** Advanced Wood Adhesives Technology, Marcel Dekker, New York, (1994)
- [4] **Pizzi A.** *J.Adhesion Sci.Technol.*, (1990), 4, 573
- [5] **Pizzi A.** *J.Adhesion Sci.Technol.*, (1990), 4, 589
- [6] **Meyer B.** Urea-formaldehyde resins, Addison Wesley, Reading, *Massachusetts*, (1979)
- [7] **Breitmaier E. et al.** Carbon-13 NMR Spectroscopy, 3rd edition, VCH, Weinheim, (1987).
- [8] **Pichelin F., Kamoun C., Pizzi A.** *Holz Roh Werkstoff* (1999), 57, 305.
- [9] **Kamoun C., Pizzi A.** *Holzforschung Holzverwertung*, (2000), 52, 16.
- [10] **Kamoun C., Pizzi A.** *Holzforschung Holzverwertung*, (2000), 52, 66.
- [11] **Wehrli F.W., Wirthlin T.** Interpretation of ¹³C NMR spectra, Heyden, London (1978)
- [12] **Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W.** Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, 2nd edition, *Springer-Verlag*, Berlin, (1989)
- [13] **Ferg E.E., Pizzi A., Levendis A.D.** *J. Appl Polymer Sci* (1994), 50, 907
- [14] **Gu J., Higuchi M., Morita M., Hse C.-Y.** *Mokuzai Gakkaishi* (1995), 41, 1115
- [15] **Maciel G.E., et al.** *Macromolecules* (1983), 16, 598.
- [16] **Tomita B., Hatono S.** *J Polymer Sci Chem Ed* (1978), 16, 2509.
- [17] **Tomita B., Hse C.-Y.** *Mokuzai Gakkaishi* (1995), 41, 490.
- [18] **Eastoe J., Dalton J. S., Downer A., Jones G., Clarke D.** *Langmuir* (1998), 14, 1937.
- [19] **Yushmanov P.V., Furo I., Stilbs P.** *Langmuir* (2006), 22, 2002.
- [20] **Despres A., Pizzi A.** *J.Appl.Polymer Sci.* (2006), 100, 1406
- [21] **Zanetti M., Pizzi A.** *J.Appl.Polymer Sci.* (2004), 91, 2690
- [22] **Pizzi A., George B., Zanetti M., Meausoone P.-J.** *J.Appl.Polymer Sci.* 2005, 96, 655
- [23] **Kausch C.M. et al.** *Langmuir* (2002), 18, 5933.
- [24] **Kausch C.M. et al.** *Langmuir* (2003), 19, 7182.
- [25] **Kissa E.**, Fluorinated Surfactants-Synthesis, Properties and Applications. Marcel Dekker: New York, (1994)
- [26] **Mansouri, H.R., Thomas R.R., Garnier S., Pizzi A.** Fluorinated Polyether Additives to improve the performance of Urea-Formaldehyde adhesives for wood panels. *Journal of Applied Polymer Science*, in press (2007).

III.5. Cas des mélanges collants Urée formaldéhyde propionaldéhyde (UFP)

III.5.1. Analyse par RMN (^{13}C) en phase liquide des mélanges collants UP et UFP

Un certain nombre de résines UP différentes ont été préparées (cf. Tableau III.12). De manière un peu surprenante, aucune de ces résines, malgré l'addition d'un durcisseur, n'a durci lors des essais de temps de gel à 100°C. Ceci pourrait indiquer que l'urée et l'aldéhyde propylique n'ont pas réagi. Cependant, toutes les résines gélifient très rapidement, présentant une durée de conservation « shelf life » limitée allant de 1 heure pour UP4 et UP5 à 2 semaines pour UP1, ce qui indique que les résines sont très avancées et bien polymérisées.

Tableau III.12. Proportions des différents constituants pour la préparation des résines UP.

	UP1	UP2	UP3	UP4	UP5	UP6	UP7	UP8
Urée	60	60	60	60	60	60	60	60
Eau	60	30	30	60	120	60	30	40
Propanal 97%	35	35	60	120	120	60	35	20
Temps de réaction (min)	10	30	30	30	30	30	60	25
Propanal/urée (rapport molaire)	0,58	0,58	1,0	2,0	2,0	1,0	0,58	0,33
Durée de conservation (h)	336	48	48	1	1	48	5	168

Ces données sont donc contradictoires. Si la réactivité de la résine était si basse pour ne pas observer de gel à 100°C, même en présence d'un durcisseur, il ne serait pas possible d'avoir une durée de conservation « shelf life » aussi courte à température ambiante. Réciproquement, si la durée de conservation courte observée devait correspondre à une résine de réactivité très élevée, elle présenterait des temps de gel très courts.

L'examen RMN (^{13}C) de toutes les résines a permis de montrer que l'urée et l'aldéhyde propylique avaient bien réagi, mais pas de façon intensive.

Ainsi, sur la figure III.39, le spectre RMN (^{13}C) de UP6 montre clairement les deux premiers produits de réaction $\text{H}_2\text{NCONH-CH(-OH)CH}_2\text{CH}_3$ et de condensation (à taux de condensation faible) $\text{H}_2\text{NCONH-CH(-CH}_2\text{CH}_3\text{)-HNCONH}_2$. Le fait que le taux de réaction du propanal avec l'urée soit faible et mène seulement à des dimères n'est pas illogique. Cela indique que la vitesse de durcissement d'une telle résine doit être très lente d'où un temps de gel très long

comme nous l'avons observé expérimentalement. Les données des essais de temps de gel sont donc correctes. La raison de la durée de conservation courte peut aussi être attribuée à l'effet hydrophobe ou intolérance à l'eau de la chaîne CHCH_2CH_3 du propanal à partir du moment où il est introduit en quantité suffisante dans la résine. Ceci entraîne une précipitation d'une grande part de la résine UP. A partir du spectre de RMN (^{13}C) de la figure III.39 et du tableau III.13, il s'avère que la séparation de phase se produit dès que deux ponts de propanal ont été formés entre les molécules d'urée. Les oligomères une fois précipités, ne peuvent plus réagir puisqu'ils sont exclus de la phase aqueuse où l'ensemble des réactions de condensation se produisent.

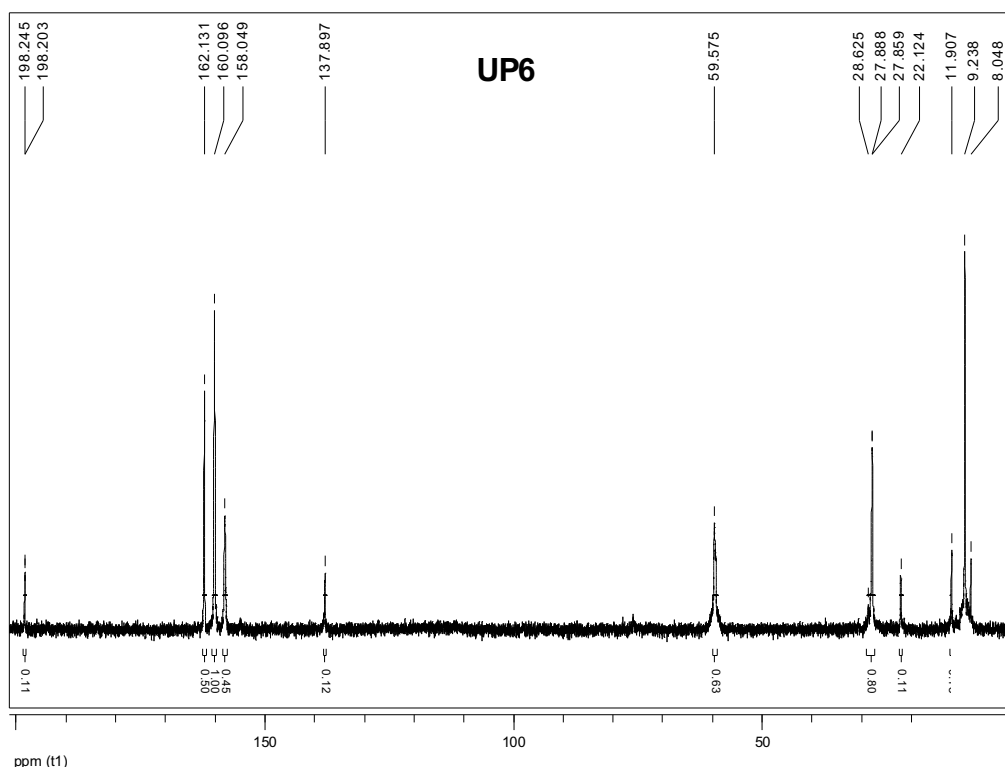


Figure III.39. Spectre RMN (^{13}C) en phase liquide de la résine UP6.

D'après ces résultats, les résines UP pâtissent de l'effet hydrophobe conféré par la chaîne alkyle du propanal en ce sens que la réaction se trouve fortement limitée. En revanche, une résine UF mélangée avec du propanal en faible proportion pourrait être préparée afin d'exploiter la propriété d'intolérance à l'eau de la chaîne alkyle.

La résine UFP1 est un mélange de rapport molaire ($\text{U} : \text{F} : \text{P} = 1 : 1,3 : 0,4$), qui a été développé pour employer les propriétés du propanal. Cette résine présente les mêmes problèmes que les résines UP mais à un degré moindre. Elle a notamment une durée de conservation plus longue, au moins 4 semaines avant que la séparation de phase ne commence.

Tableau III.13. Déplacements chimiques mesurés par RMN (^{13}C) pour les résines UP et UFP1.

Groupes	ppm
Résines ^a UP	
H_2NCONH_2	162
$\text{H}_2\text{NCONH-CH(-OH)CH}_2\text{CH}_3$	160
$\text{H}_2\text{NCONH-CH(-CH}_2\text{CH}_3\text{)-HNCONH}_2$	158
$\text{H}_2\text{NCONH-CH(-OH)CH}_2\text{CH}_3$	59,6
$\text{H}_2\text{NCONH-CH(-CH}_2\text{CH}_3\text{)-HNCONH}_2$	59,6
$\text{R-HNCONH-CH(-OH)CH}_2\text{CH}_3$	27,8
$(\text{HO-})_2\text{CH-CH}_2\text{CH}_3$	22,1
$\text{R-HNCONH-CH(-OH)CH}_2\text{CH}_3$	9,2
$(\text{HO-})_2\text{CH-CH}_2\text{CH}_3$	8,6
Résine ^b UFP1	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ avec / ou	
CH_3COO^-	180,5
HCOO^-	170,3
H_2NCONH_2	162,1
$\text{H}_2\text{NCONH-R}'$	160,4
$\text{R}'\text{-HNCONH-R}'$	158,9
$\text{H}_2\text{NCONH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-HNCONH}_2$	67,9
$\text{H}_2\text{NCONH-CH}_2\text{OH}$	63,6
$\text{H}_2\text{NCONH-CH(-OH)CH}_2\text{CH}_3$	59,6
$\text{H}_2\text{NCONH-CH(-CH}_2\text{CH}_3\text{)-HNCONH}_2$	59,6
$\text{-NH-(-CH-R'')-CH}_2\text{-NH-}$	52,4
$\text{-NH-CH}_2\text{-NH-}$	45,9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ avec / ou	
$\text{R-HNCONH-CH(-OH)CH}_2\text{CH}_3$	28,5
$(\text{HO-})_2\text{CH-CH}_2\text{CH}_3$	23,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	9,6

^a R = -H ou -CH(-OH)CH₂CH₃

^b R' = -CH₂- ou -CH(-CH₂CH₃)- et R'' = -H ou -CH(-CH₂CH₃)-

La résine UFP1 a été mélangée à la résine commerciale UF (BASF 350) en proportions limitées pour conserver les propriétés de la résine UF tout en améliorant le gonflement du panneau à l'eau.

La figure III.40 montre le spectre RMN (^{13}C) en phase liquide de la résine UFP1 et les déplacements chimiques sont récapitulés dans le tableau III.13. Il est intéressant de noter que les pics relatifs au propanal sont très petits ce qui indique que même à ce faible degré de réaction, la résine est dans un état intermédiaire entre la solution et la séparation de phase, avec une grande partie du propanal qui a déjà réagi. Pour toutes les résines UP et UFP, la partie précipitée se trouve sous forme colloïdale comme les résines aminoplastiques qui sont pré-gélifiées ou sous forme de gel physique [10-15]. Il est intéressant de noter que dans le cas de ces résines, l'état de gel physique se produit bien en amont de la phase de gélification chimique ou de durcissement.

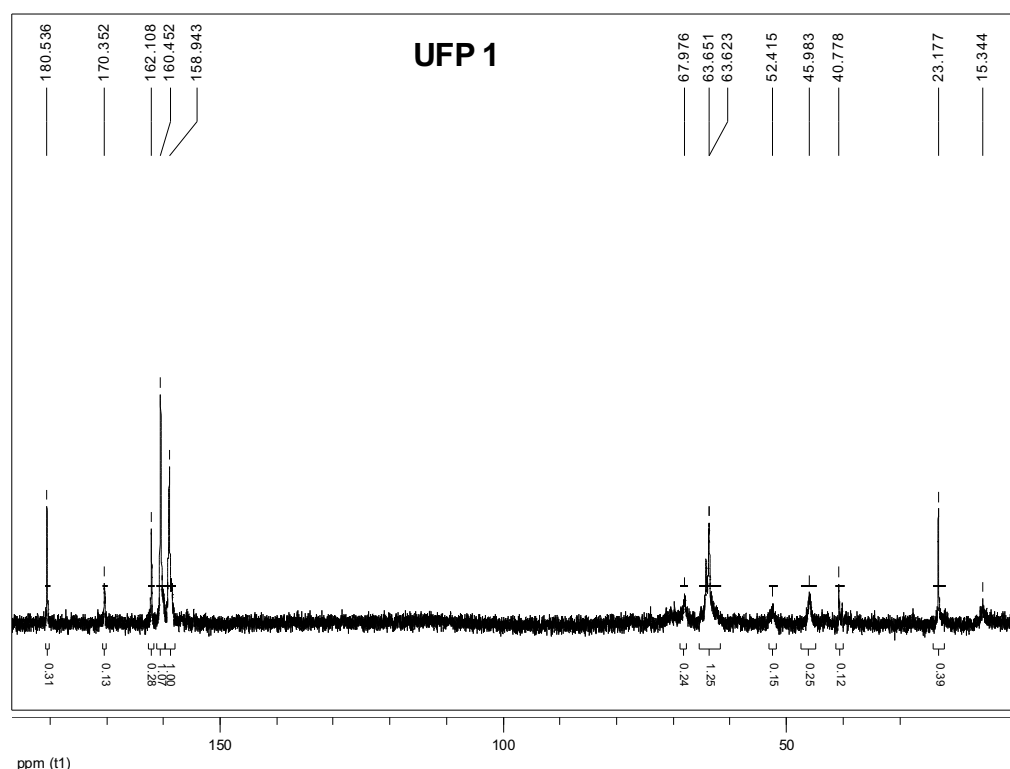


Figure III.40. Spectre RMN (^{13}C) en phase liquide de la résine UFP1.

III.5.2. Analyse par GPC des mélanges collants UP et UFP

Nous pouvons également mettre en évidence l'existence de la séparation de phase par la chromatographie par perméation de gel (GPC) quand ceci est fait sans préfiltrage des résines. Sur les figures III.41 à III.43 sont présentés les chromatogrammes d'une solution concentrée d'urée dans l'eau (témoin), et des résines UP2 et UP6. Avec la solution d'urée témoin, on observe un pic de forte intensité pour une masse M_n 223-229. Cette expérience a été répétée plusieurs fois avec des solutions toujours concentrées mais avec différentes quantités d'eau.

Parfois un pic d'intensité beaucoup plus faible apparaît pour M_n 114-120. La masse molaire d'urée étant de 60 g.mol^{-1} , il est évident que la concentration élevée pousse l'urée à être fortement associée par des forces secondaires.

Aussi, une masse M_n de 223 peut correspondre à une association du type

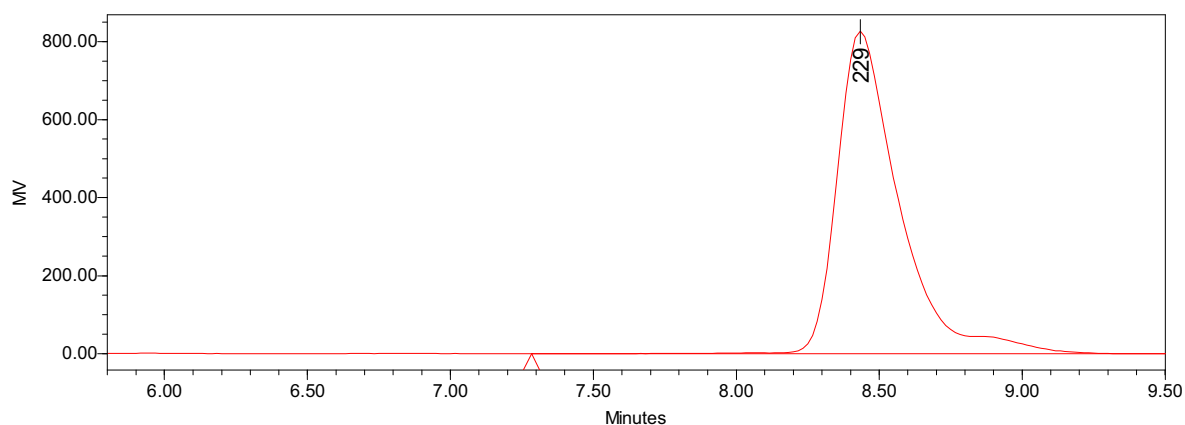
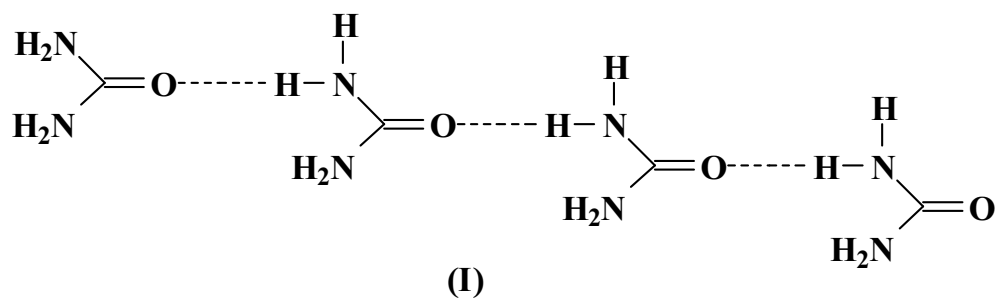


Figure III.41. Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la solution concentrée d'urée (contrôle).

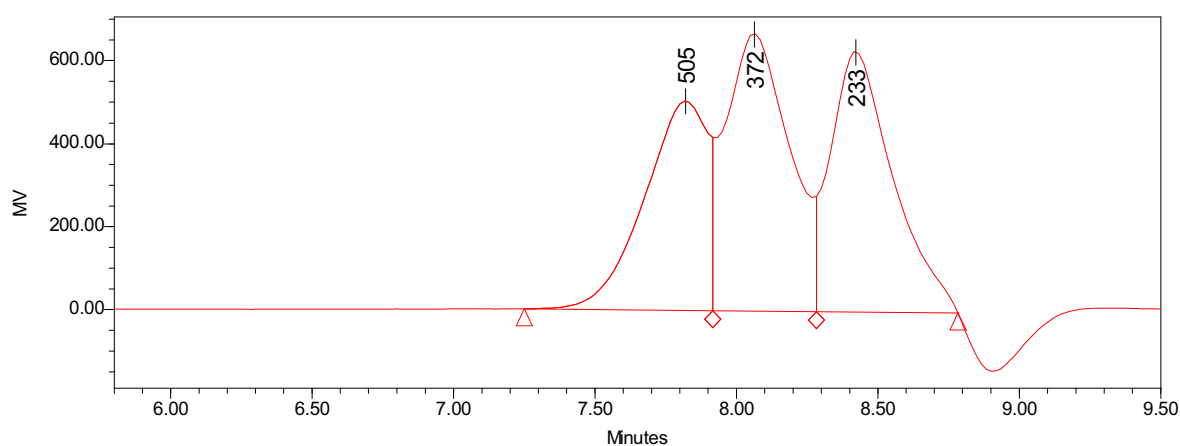


Figure III.42. Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la résine UP2.

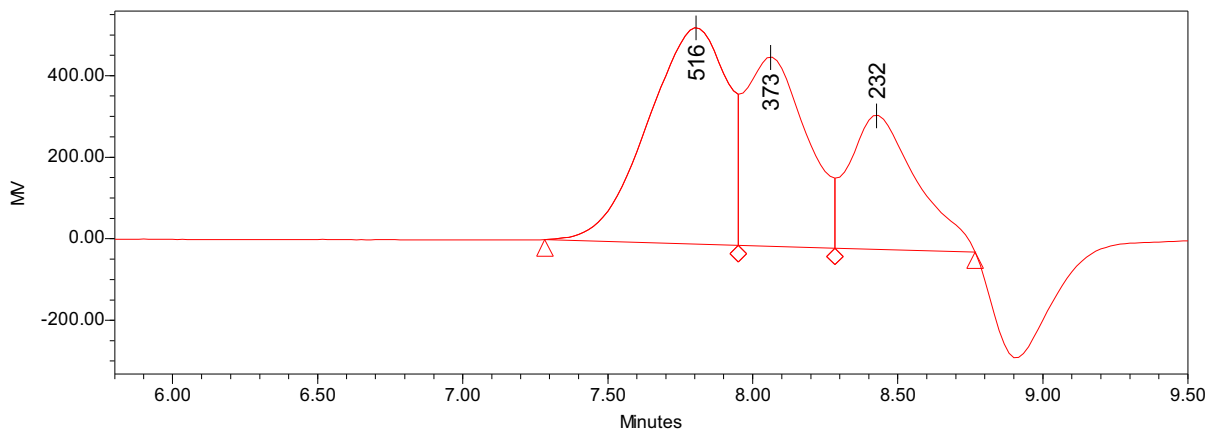
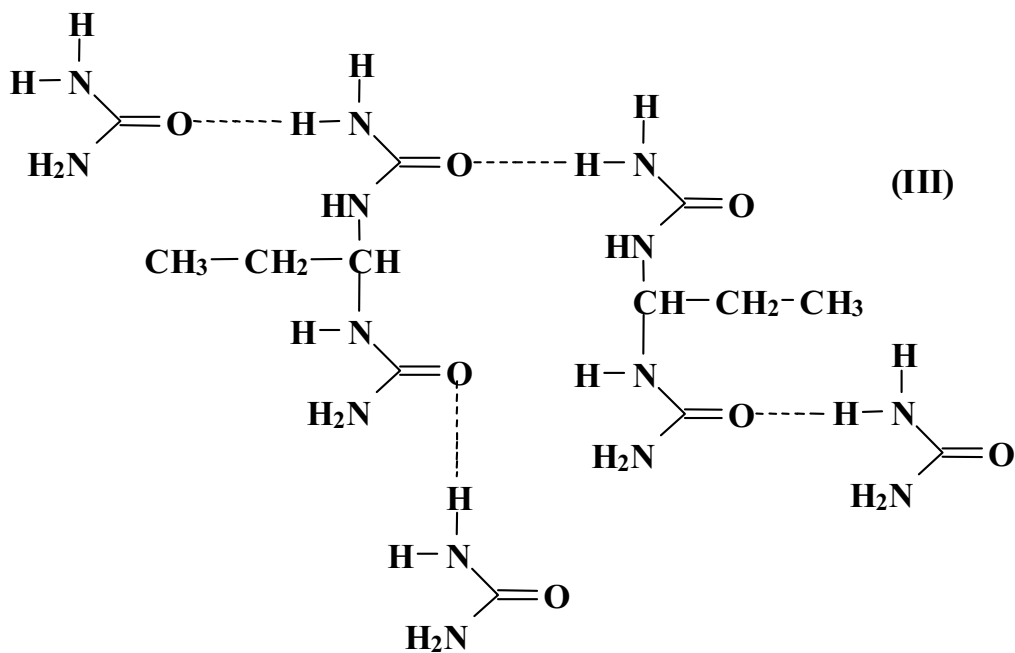
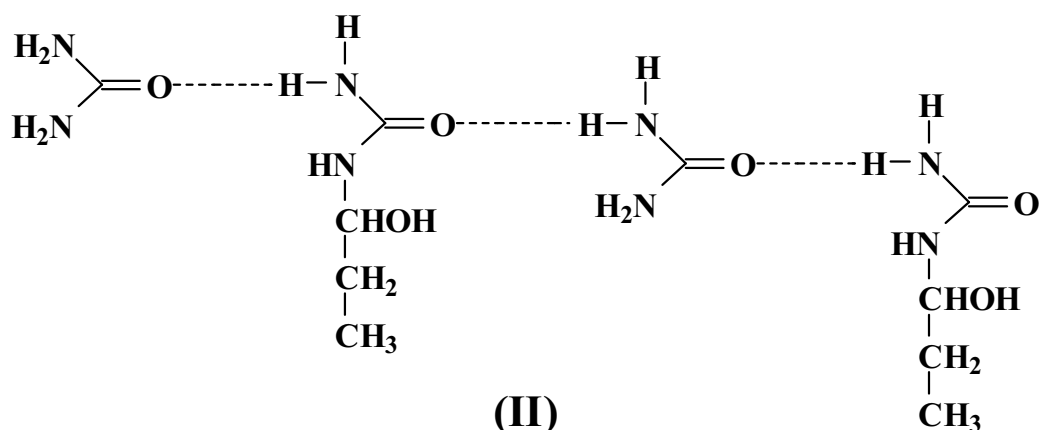


Figure III.43. Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la résine UP6. Note : Le chromatogramme de la résine UP4 est identique à celui-ci.

Avec les résines UP2 (cf. Figure III.42) et UP6 (cf. Figure III.43), nous pouvons observer trois signaux sur les chromatogrammes pour des M_n à 232-3 (I), 372-3 (II) et 505-516 (III) d'intensité relative différente selon les résines examinées. Le signal (I) correspond à l'urée seule, le signal (III), à un mélange d'urées -dont certaines ont réagi avec le propionaldéhyde et d'autres non- liées par des forces secondaires. Pour M_n 505, la formule suivante peut être proposée



Le Signal (II) correspond quant à lui à un cas intermédiaire de type



Ce sont seulement des exemples des structures les plus fréquentes or la largeur des signaux indique que de nombreuses espèces intermédiaires entre (I), (II) et (III) sont présentes. Les structures correspondant aux signaux (I), (II), et (III) sont en conformité avec celles mises en évidence par RMN et montrées sur la figure III.39 pour ce qui concerne les résines UP (cf. aussi Tableau III.13).

En comparant les figures III.42 et III.43, nous pouvons observer des différences d'amplitude des signaux (I), (II) et (III). L'augmentation de la proportion de propanal (UP6 en figure III.43) et l'allongement du temps de réaction (UP4 qui a la même distribution de masse que UP6) vont dans le sens de l'accroissement des signaux II et III comme on peut s'y attendre. À mesure que la proportion relative de (III) augmente, la durée de conservation de la résine diminue car le gel physique étant dû au phénomène de séparation de phase se forme plus tôt.

Dans le cas de la résine UFP, le chromatogramme de GPC (cf. Figure III.44) présente également trois signaux principaux, mais on observe un déplacement important et une augmentation d'amplitude des signaux vers les masses moléculaires plus élevées. Ainsi, le premier pic pour M_n 273 indique sur les 4 urées coordonnées soit la présence de trois ponts méthylène $-CH_2-$ qui proviennent de la réaction sur le formaldéhyde soit la présence d'un pont méthylène $(-CH_2-)$ et d'un groupement méthylol $-CH_2OH$ ($M_n \geq 42$). Les deux structures ainsi que d'autres intermédiaires sont susceptibles d'être présentes dans la résine.

Il apparaît d'après le pic III sur la figure III.44 que le schéma présenté plus haut pour les résines UP est reconduit pour la résine UFP mais avec des dimères et des trimères de méthylène-bisurée monométhylolée, toujours en présence de condensats UP.

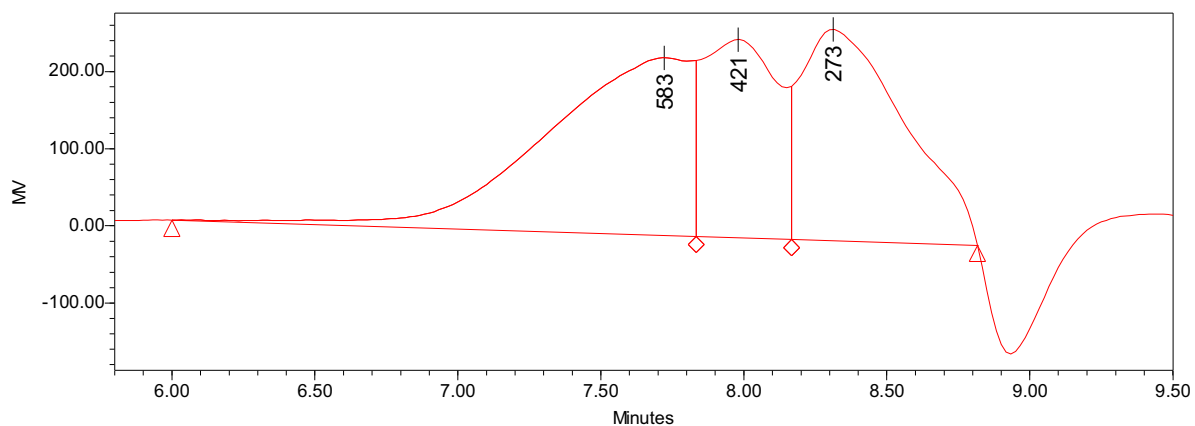


Figure III.44. Chromatographie par perméation de gel (GPC) de résine UFP (UFP1).

III.5.3. Résultats et discussions des essais pour panneaux de particules fabriqués avec des mélanges collants Urée Formaldéhyde Propionaldéhyde (UFP)

Les panneaux de particules ont été fabriqués au laboratoire selon le protocole décrit en II.4.3 puis ont été découpés en échantillons destinés aux tests. Le taux d'encollage varie de 8% à 10% de résine solide UF commerciale (BASF 350) par rapport à la masse des copeaux anhydres.

Nous avons fabriqué 5 types de panneaux de particules avec les mélanges collants UF commerciale (BASF 350) additionnée de résine Urée Formaldéhyde Propionaldéhyde (UFP) selon les rapports massiques suivants :

- (UF : UFP : particules sèches) = (10 : 0 : 100) contrôle
- (UF : UFP : particules sèches) = (9,5 : 0,5 : 100)
- (UF : UFP : particules sèches) = (9 : 1 : 100)
- (UF : UFP : particules sèches) = (8,5 : 1,5 : 100)
- (UF : UFP : particules sèches) = (8 : 2 : 100)

Les résultats des tests sont regroupés dans le tableau III.14 et présentés sur les figures III.45 et III.46.

Il ressort de cette étude que les valeurs optimales des essais sur les échantillons de panneaux de particules ont été obtenues avec le mélange collant (95%UF+5%UFP1). Dans ce cas, le gonflement des échantillons dans l'eau froide après 2 heures et 24 heures d'immersion est considérablement diminué alors qu'une proportion plus élevée de résine UFP1 dans le mélange n'améliore pas significativement les résultats (cf. Figure III.45). Suite à l'immersion des échantillons dans l'eau bouillante, il apparaît que les panneaux fabriqués ne possèdent pas de bonnes propriétés pour une utilisation extérieure même si une augmentation de la proportion de UFP1 diminue légèrement le pourcentage de gonflement sans amélioration de la cohésion interne en mode normal (cf. Figures III.45 et III.46).

Ces résines peuvent servir pour la fabrication de panneaux destinés à une utilisation intérieure uniquement, le mélange collant à 5% de UFP1 étant le plus performant. De plus, il faut noter que pour des proportions plus élevées de UFP1, les problèmes décrits ci-dessus concernant les temps de gel allongés et les durées de conservation raccourcies apparaissent.

Tableau III.14. a) Résultats des essais pour les panneaux de particules collés avec la résine UF commerciale (BASF 350) contenant différents pourcentages de la résine UFP1 b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).

a)	Résines				
	UF (contrôle)	UF 95%+UFP 5%	UF 90%+UFP 10%	UF 85%+UFP 15%	UF 80%+UFP 20%
Gonflement % 2 h Eau froide	25,1±1,86	13,64 ± 1,67	18,99 ± 1,54	18,31 ± 0,90	14,65 ± 1,10
Gonflement % 24 h Eau froide	29,30±2,24	20,70 ± 1,17	20,60 ± 1,16	21,10 ± 1,13	22,40 ± 1,15
Gonflement % 6 min Eau bouillante	86,62±2,47	64,02 ± 2,59	60,47 ± 2,90	61,09 ± 1,99	54,51 ± 2,03
Gonflement % 10 min Eau bouillante	106,47±3,1	88,80 ± 3,21	85,87 ± 4,89	88,67 ± 3,04	86,14 ± 3,40
Gonflement % Séchage après 10 min eau bouillante	73,01±1,89	59,69 ± 1,51	47,85 ± 1,79	44,30 ± 1,40	44,33 ± 1,52
Cohésion interne (normale) MPa	0,95 ± 0,11	0,81 ± 0,03	0,92 ± 0,06	0,67 ± 0,06	0,78 ± 0,07
Cohésion interne 6 min Eau bouillante MPa	0,07 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,17 ± 0,01
Cohésion interne 10 min Eau bouillante MPa	0,01 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00

b)	Variation des résultats par rapport au contrôle (%)			
	UF 95%+UFP 5%	UF 90%+UFP 10%	UF 85%+UFP 15%	UF 80%+UFP 20%
Gonflement 2 h Eau froide	- 46 %	- 24 %	- 27 %	- 42 %
Gonflement 24 h Eau froide	- 29 %	- 30 %	- 29 %	- 24 %
Gonflement 6 min Eau bouillante	- 26 %	- 30 %	- 29 %	- 37 %
Gonflement 10 min Eau bouillante	- 17 %	- 19 %	- 18 %	- 19 %
Gonflement Séchage après 10 min eau bouillante	- 18 %	- 34 %	- 39 %	- 39 %
Cohésion interne (normale)	- 15 %	- 3 %	- 29 %	- 18 %
Cohésion interne 6 min Eau bouillante	+ 100 %	+ 129 %	+ 86 %	+ 143 %
Cohésion interne 10 min Eau bouillante	+ 500 %	+ 200 %	+ 400 %	+ 300 %

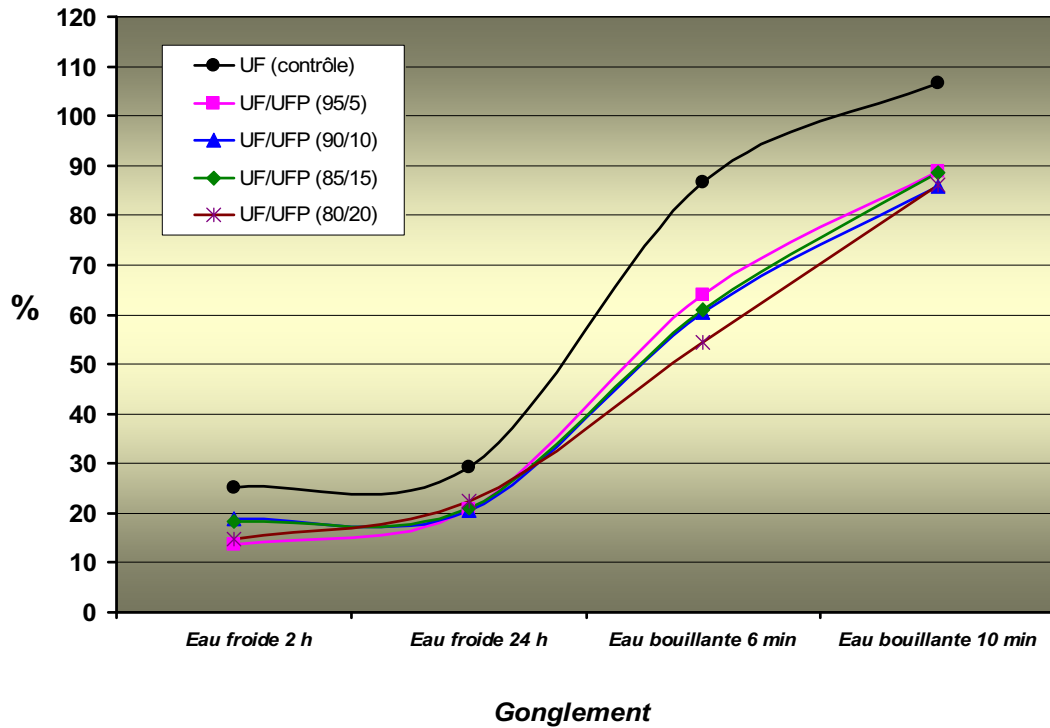


Figure III.45. Evolution du gonflement après immersion dans l'eau froide et l'eau bouillante des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec le mélange UF/UFP.

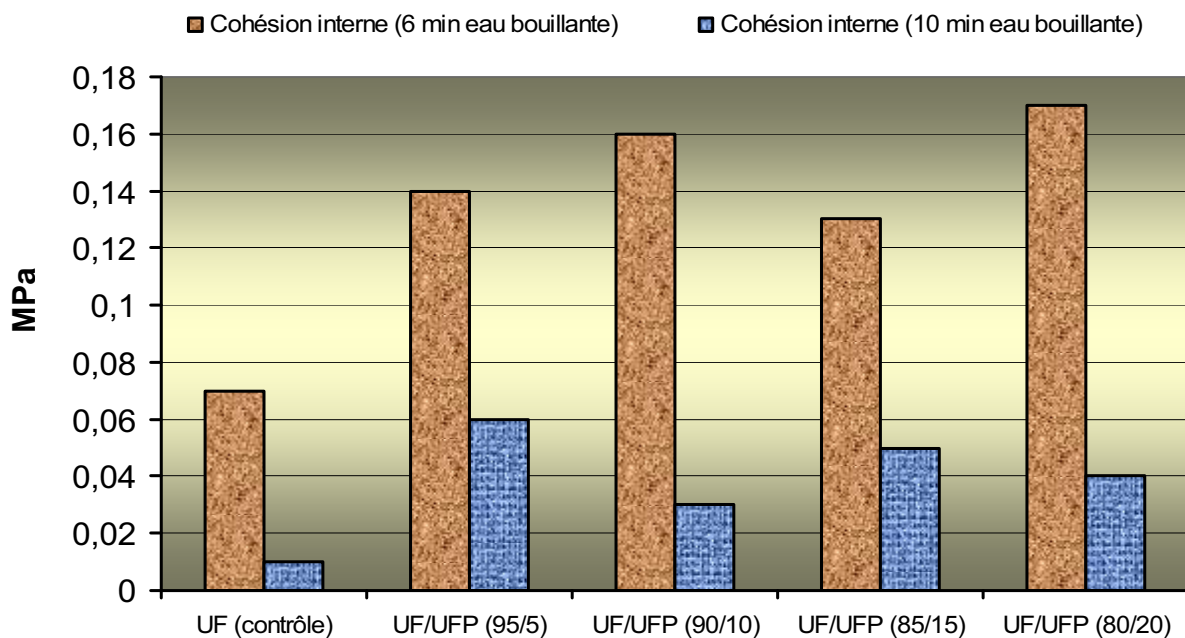


Figure III.46. Evolution de la cohésion interne (IB) des échantillons de panneaux de particules avec le mélange UF/UFP après immersion dans l'eau bouillante.

III.5.4. Conclusion

En conclusion, la tolérance à l'eau et le gonflement des panneaux de bois de catégorie « intérieur » sont améliorés par l'utilisation de résines UF comportant de petites quantités de polycondensats UFP. En effet, l'incorporation de la chaîne alkyle du propanal confère un effet hydrophobe à la résine.

Dans les résines UP et UFP, il y a coexistence de deux phases séparées en équilibre, à savoir une phase en solution et la seconde dans un état de gel physique. Ce dernier est différent de l'état de gel physique observé sur des résines UF vieilles ou avancées. Ce gel physique est provoqué par l'insertion dans la résine de la chaîne hydrofuge du propanal qui a réagi avec l'urée.

III.5.5. Références

- [1] **Pizzi A., Valenzuela J., Westermeyer C.** *Holzforschung* (1993), 47, 69
- [2] **Pizzi A.** *Advanced Wood Adhesives Technology*, Dekker, New York (1994)
- [3] **Adcock T., Wolcott M.P., Peyer S.M.** Urea formaldehyde/diphenylmethane diisocyanate copolymer adhesives: possible use as an adhesive system for straw based particleboard. Proceedings of the third European panel products symposium, Llandudno, UK, (1999) pages 67-76
- [4] **Simon C., George B., Pizzi A.** *J.Appl.Polymer Sci.* (2002), 86, 3681
- [5] **Wieland S., Pizzi A., Hill S., Grigsby W., Pichelin F.** *J.Appl.Polymer Sci.* (2006), in press
- [6] **Despres A., Pizzi A., Delmotte L.** *J.Appl.Polymer Sci.* (2006), 99, 589
- [7] **Ebewele R.O., Myers G.E., River B.E., Koutsky J.A.** *J.Appl.Polym.Sci.* (1991), 42, 2997
- [8] **Ebewele R.O., Myers G.E., River B.E., Koutsky J.A.** *J.Appl.Polym.Sci.* (1991), 43, 1483
- [9] **Wang S., Pizzi A.** *Holz Roh Werkstoff* (1997), 55, 9
- [10] **Zanetti M., Pizzi A.** *J.Appl.Polymer Sci.* (2004), 91, 2690
- [11] **Pizzi A., George B., Zanetti M., Meausoone P.-J.** *J.Appl.Polymer Sci.*, (2005) 96(3) : 655-659
- [12] **Despres A., Pizzi A.** *J.Appl.Polymer Sci.* (2006), in press
- [13] **Jahromi S., Litvinov V., Geladé E.** *J.Polymer Sci., Phys. Ed.*, (1999), 37, 3307
- [14] **Jahromi S.** *Macromol.Chem.Phys.* (1999), 200, 223
- [15] **Jahromi S.** *Polymer* (1999), 40, 5103
- [16] **Mansouri H.R., Pizzi A.** *J.Appl.Polymer Sci.* (2006), Vol. 102, 5131-5136

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les objectifs de ce travail de thèse étaient de mettre au point différentes formulations adhésives pour panneaux de particules ou contreplaqués afin d'améliorer leurs propriétés, particulièrement leur tenue à l'eau pour les utiliser dans des conditions extérieures.

Nous avons donc été amenés d'une part à synthétiser des résines modifiées et à les appliquer et d'autre part à caractériser les propriétés des panneaux obtenus.

Ainsi nous avons testé l'effet provoqué par ajout dans des résines Urée-Formol et Phénol-Formol, de différents additifs : polymère de diphenylméthane diisocyanate pMDI, poudre micronisée de polyuréthane PUR, albumine, polyéther fluoré PolyFox, polycondensats UF à base de propionaldéhyde UFP.

Nous faisons le point pour chacun d'entre eux :

Mélanges collants UF/pMDI

Un faible taux d'encollage de pMDI améliore les caractéristiques de la plupart des résines, à pH acide (UF). L'addition de 5 à 15% de pMDI dans des résines UF de rapport formaldéhyde-urée (1,6 :1) permet d'obtenir des panneaux qui supportent une exposition extérieure.

De plus, le prix de revient du mélange collant ainsi préparé, bien qu'un peu plus élevé que celui d'une résine UF seule, est inférieur à celui des résines PF et MUF qu'on tend à privilégier pour la fabrication des panneaux destinés à une utilisation extérieure.

Un système adhésif UF/pMDI pour panneaux de particules ou contreplaqués présente un certain nombre d'avantages, à savoir :

- Une réduction du prix de revient
- Une bonne résistance en utilisation extérieure
- Une diminution du temps de pressage lors de la fabrication des panneaux de particules et contreplaqués
- Une faible émission de formaldéhyde

Mélanges collants PF ou UF/ PUR

La résine PF et la poudre micronisée de PUR semblent réagir sous des conditions alcalines (alors qu'aucune réaction n'est mise en évidence dans le cas de la résine UF à durcissement acide). Quoi qu'il en soit, il semblerait qu'il y ait un effet positif du PUR en mélange avec PF ou UF (il agirait comme une charge collante (extender)) sans quoi l'amélioration de la résistance des joints collés avec la résine UF ne peut être expliquée. De plus, l'addition de PUR (produit de rebut et donc peu coûteux) améliore la résistance à l'eau des résines UF et PF ce qui est particulièrement intéressant dans le cas des résines UF pour lesquelles l'addition d'une telle charge évite l'utilisation de produits alimentaires tels que la farine de blé pour le même usage et avec des résultats bien meilleurs. Cet effet de charge/extender n'est pas dû au groupement isocyanate qui est régénéré au cours du chauffage puisque les résultats de FT-IR et de RMN confirment l'absence de ces groupes.

La seule explication qui peut être avancée est que la poudre de PUR peut s'écouler en surface suite à sa fusion partielle et présente un caractère poisseux et thermoplastique qui contribue à améliorer l'adhésion.

Mélanges collants UF/Albumine

L'ajout d'une faible quantité d'albumine modifie favorablement les caractéristiques des résines UF. Ainsi, le gonflement à l'eau froide ou bouillante est réduit et la cohésion interne est améliorée ce qui rend possible l'utilisation des panneaux à l'extérieur et en milieu humide. L'addition d'albumine permet également d'abaisser le prix de revient de la résine par rapport aux résines MUF et PF.

Mélanges collants UF/PolyFox

L'ajout de polyéthers fluorés permet d'améliorer considérablement le gonflement dans l'eau froide et la cohésion interne (IB) des panneaux de particules collés avec des résines à base d'urée-formol (UF). L'effet est maximal pour environ 0,11% d'additif par rapport à la masse de résine solide. Plus la résine UF est avancée et par conséquent plus son état colloïdal est prononcé et plus l'effet des polyéthers fluorés semble être évident. Les agents tensioactifs diminuent légèrement la tension superficielle de la résine ce qui favorise le mouillage du substrat et par conséquent améliore l'adhérence bois-résine. L'addition du polyéther fluoré à

la résine doit être réalisée bien avant d'utiliser le mélange collant de façon à solvater complètement l'additif et obtenir des résultats satisfaisants.

Mélanges collants UF/UFP

La tolérance à l'eau et le gonflement des panneaux de bois de catégorie « intérieur » sont améliorés par l'utilisation de résines UF comportant de petites quantités de polycondensats UFP. En effet, l'incorporation de la chaîne alkyle du propanal confère un effet hydrophobe à la résine. Dans les résines UP et UFP, il y a coexistence de deux phases séparées en équilibre, à savoir une phase en solution et la seconde dans un état de gel physique. Ce dernier est différent de l'état de gel physique observé sur des résines UF vieilles ou avancées. Ce gel physique est provoqué par l'insertion dans la résine de la chaîne hydrofuge du propanal qui a réagi avec l'urée.

Il ressort donc que les objectifs fixés ont été majoritairement atteints. Néanmoins, si ce travail de thèse a permis d'étudier l'effet de l'ensemble des additifs sélectionnés sur les propriétés des résines UF, il serait intéressant de le compléter pour les résines PF. De même, il serait judicieux de resserrer les recherches sur les additifs qui améliorent de façon indubitable les propriétés des résines. Ainsi, il faudrait prolonger les essais avec l'albumine dont la proportion dans les mélanges collants n'a pas été changée et tester d'autres PolyFox car les tensioactifs semblent favoriser l'interface bois-adhésif et leur présence permet d'obtenir une cohésion interne des panneaux plus forte. Enfin, il serait bon de vérifier que les résultats très prometteurs obtenus avec la poudre micronisée de polyuréthane peuvent être observés avec du polyuréthane de rebut ou de moins bonne qualité, cela en vue de réduire encore le coût de la résine.

PUBLICATIONS EN RAPPORT AVEC LE TRAVAIL DE THESE

- [1] **Mansouri H.R., Pizzi A., Leban J.M.** Improved Water Resistance of UF Adhesives for Plywood by Small pMDI Additions. *J.Holz als Roh- und Werkstoff* (2006), 64:218-220
- [2] **Mansouri H.R. et Pizzi A.** Recycled Polyurethane NanoPowders as Active Extenders of UF and PF Wood Panel Adhesives. *J. Holz als Roh- und Werkstoff*, (2007), 65 :293-299
- [3] **Mansouri H.R., Pizzi A.** Urea-Formaldehyde-Propionaldehyde Physical Gelation Resins for Improved Swelling in Water. *Journal of Applied Polymer Science*, (2006), Vol. 102, 5131-5136
- [4] **Mansouri, H.R., Thomas R.R., Garnier S., Pizzi A.** Fluorinated Polyether Additives to improve the performance of Urea-Formaldehyde adhesives for wood panels. *Journal of Applied Polymer Science*, in press (2007).

Hamid Reza Mansouri · Antonio Pizzi · Jean-Michel Leban

Improved water resistance of UF adhesives for plywood by small pMDI additions

Published online: 12 October 2005

© Springer-Verlag 2005

Abstract Addition of small amounts of isocyanate (pMDI), between 10% and 15% by weight, to UF resins for plywood considerably improve the UF glue line water resistance. Analysis of the plywood by X-ray microdensitometry indicate that on both sides of the glue lines there is a local density increase which reflects either some adhesive diffusion in the wood layers immediately in contact with the glue line, or some extent of wood densification as a result of the gluing process, or both.

1 Introduction

Urea-formaldehyde (UF) resins are the most used resins for interior-grade plywood application. However, the construction of the plywood panel itself affords better protection of the glue line from water attack than in other types of wood panels. The major defect of UF resins is their high sensitivity to water attack, fortification with small amounts of melamine being generally used to yield better results, even for interior-grade panels. Hybrid resins in which polymeric isocyanate (pMDI) is used to reinforce the characteristics of full exterior-grade resins are already known for several applications (Adcock et al. 1999, Pizzi and Walton 1992, Pizzi et al. 1993, Simon et al. 2002, Shadurka et al. 2003, Despres et al. 2005). Combining then hybrid resins with the more suitable plywood panel architecture led to the use of small proportions of pMDI to upgrade the water resistance of UF plywood glue lines in the same manner as is current practice with melamine addition to UF resins.

2 Materials and methods

Duplicate three-layer laboratory plywood panels of $450 \times 450 \times 6$ mm were prepared using two urea-formaldehyde (UF) adhesives of U:F molar ratio = 1:1.6 and 1:1.8, and beech (*Fagus sylvatica*) veneers. To each UF glue-mix a small amount of polymeric diphenylmethane isocyanate (pMDI) was added. Thus, glue-mixes composed of UF:pMDI weight ratios of 100:0 (UF control), 95:5, 90:10 and 85:15 were prepared. To all these glue mixes were added (a) 2% ammonium sulphate hardener, solids on UF resin solids, the ammonium sulphate being predissolved to a 30% solution in water, and (b) 30% wheat flour by weight on the UF resin solids content used. The glue-spread used was $300\text{--}320 \text{ g/m}^2$ of liquid glue-mix double glue line (dgl). Pressing time was 5 minutes at 120°C and 11 kg/cm^2 pressure. The plywood panels were cut according to EN 314. After being tested for dry tensile strength and for strength after 24 hours cold water soaking, other specimens were placed in boiling water for 30 minutes and several of them tested for residual tensile strength after immersion in boiling water for 3, 5, 7, 11, 15, 19, 23, 27 and 30 minutes. The results obtained with the UF of U:F molar ratio 1:1.6 are reported in Table 1.

Plywood specimens were tested by X-ray microdensitometry. The X-ray microdensitometry equipment consisted of a X-ray tube producing “soft rays” (low energy level) with long wave characteristics emitted through a beryllium window. These were used to produce a X-ray negative photograph of approx. 2 mm thick sample slices, conditioned at 12% moisture content, at a distance of 2.5 m from the tube. This distance is important to minimise blurring of the image on the film frame (18×24 cm) which was used. The usual exposure conditions were: 4 hours, 7.5 kW and 12 mA. Two plain wood calibration samples were placed on each negative photograph in order to calculate wood density values. The plywood specimens were tested in this manner on an equipment consisting of an electric generator (INEL XRG3000), a X-ray tube (SIEMENS FK60-04 Mo, 60 kV-2.0 kW) and a KODAK film negative Industrex

H.R. Mansouri
Dept. of Wood Science and Technology, University of Zabol, Zabol, Iran

H.R. Mansouri · A. Pizzi (✉)
ENSTIB-LERMAB, University of Nancy 1, Epinal, France
E-mail: pizzi@enstib.u-nancy.fr

J.-M. Leban
INRA, Centre de Recherche de Champenoux, Champenoux, France

Recycled micronized polyurethane powders as active extenders of UF and PF wood panel adhesives

Hamid Reza Mansouri · Antonio Pizzi

Published online: 3 February 2007
© Springer-Verlag 2007

Abstract The addition of micronized polyurethane powders obtained from waste flexible polyurethanes to urea-formaldehyde (UF) resins and to phenol-formaldehyde (PF) resins improves markedly the performance of the panels prepared with these resins, namely plywood and particleboard. Infrared spectrophotometry (FT-IR) indicates that to some limited extent a reaction does appear to occur between micronized PUR waste powder and PF resin when the mix is cured under alkaline conditions. There appears to be no reaction at all instead between acid-setting UF resins and PUR powder. In both cases an active filler or extender effect appears to occur, otherwise the improvement in dry strength of UF-bonded joints cannot be explained. Even when reaction does evidently not occur, the addition of PUR powder improves markedly the water resistance of UF and PF resins. This active extender/filler effect is not due to any isocyanate group being re-generated on heating as both FT-IR and NMR confirm the absence of these groups.

Rezikierte, mikronisierte Polyurethanpulver als aktive Füllstoffe für UF- und PF-Klebstoffe für plattenförmige Holzwerkstoffe

Zusammenfassung Durch Zugabe von mikronisierten Polyurethanpulvern, die aus Abfällen von weichem Polyurethan gewonnen wurden, zu Harnstoff-Formaldehyd- (UF) und Phenolformaldehydharzen (PF) werden die Eigenschaften von den damit hergestellten Sperrholz- und Spanplatten deutlich verbessert. Die Infrarotspektrophotometrie (FT-IR) zeigt, dass bei Aushärtung unter alkalischen Bedingungen

in gewissem Umfang eine Reaktion zwischen dem mikronisierten PUR-Pulver und dem PF-Harz stattfindet. Dagegen reagieren säurehärtende UF-Harze und PUR-Pulver überhaupt nicht miteinander. In beiden Fällen scheint ein aktiver Streckmittel- oder Füllstoffeffekt aufzutreten, denn anders lässt sich die Verbesserung der Trockenfestigkeit von UF-verleimten Verbindungen nicht erklären. Auch wenn augenscheinlich keine Reaktion stattfindet, wird durch die Zugabe von PUR-Pulver die Wasserbeständigkeit von UF- und PF-Harzen merklich verbessert. Dieser aktive Streckmittel-/Füllstoffeffekt kann nicht auf eine Regenerierung der Isocyanatgruppen beim Erhitzen zurückgeführt werden, da sowohl mit FT-IR als auch mit NMR solche Gruppen nicht nachgewiesen werden konnten.

1 Introduction

The flexible polyurethane foam market is a 3 million tons/year global industry serving furniture, bedding and automotive applications, as well as many other smaller users. The process of manufacture of polyurethane foam generates a considerable amount of non-saleable products (Berthevas et al. 2005). Manufacturing trimmings and off-cuts, called trim foam, typically represent between 15% and 20% of the total foam production. Industry statistics suggest that availability of waste trim foam, thus trim foam not used for useful purposes, is currently amounting to almost 300 000 tons/year in the USA and is likely to increase to more than 400 000 tons/year in the near future (Berthevas et al. 2005).

Various chemical alternatives to break down trim foam to polyols for re-use in polyurethane manufacture have been proposed, but all with rather limited success (Bauer et al. 1999, Berthevas et al. 2001, Shutov 1999, Weigand et al.

H. R. Mansouri · A. Pizzi (✉)
ENSTIB-LERMAB, University of Nancy 1,
Epinal, France
e-mail: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr

Urea-Formaldehyde-Propionaldehyde Physical Gelation Resins for Improved Swelling in Water

H. R. Mansouri, A. Pizzi

ENSTIB-LERMAB, University of Nancy 1, Epinal, France

Received 10 January 2006; accepted 24 March 2006

DOI 10.1002/app.24477

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Urea-formaldehyde (UF) resins' water tolerance and swelling thickness of interior-grade wood panels bonded with UF resins were improved markedly by introducing small amounts of UFPropional (UFP) polycondensates into the UF resin. ^{13}C NMR of urea-propanal (UP) resins showed that urea and propanal do react up to the formation of dimers. The water repellancy imparted by insertion in the resin of the alkyl chain of propanal limits the proportion of propanal that can be used. Gel permeation chromatography showed that this appears to be so because UP resins and UFP resins exist as an equilibrium between two separate intermingling phases, namely one in solution and the second in a state of physical gelation. This latter is

different from the state of physical gelation observed on ageing or advancement of formaldehyde-only based polycondensation resins. This physical gelation is brought on by the insertion in the resin of the water repellent chain of the propanal reacted with urea and constitutes a new state of physical gelation of polycondensates other than what was already reported in the literature. © 2006 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 102: 5131–5136, 2006

Key words: physical gelation; colloids; resins; swelling; water resistance; urea-formaldehyde; propanal; wood adhesives

INTRODUCTION

Water resistance and in particular swelling thickness of urea-formaldehyde (UF) bonded wood particle-board is always a subject of investigation to improve the performance of the UF adhesive in moist/wet conditions. Several systems have been researched and published over the years to indicate several routes of possible improvement. One route is the well-established addition of melamine to UF resins and their coreaction. Other routes have also been tried, among these even coreaction of UF resins with small amounts of isocyanates.^{1–6}

Among many other systems, of particular interest is the system based on the addition of aliphatic long chain di- and tri-amines,^{7,8} which was originally proposed to introduce better flexibility, hence better stress distribution in a hardened plywood glue-line. This was followed by the coreaction of a short chain aliphatic dialdehyde, succinaldehyde, to form UF-succinaldehyde resins capable of yielding plywood of improved water resistance.⁹ Succinaldehyde is a dialdehyde, involving after reaction with urea a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ chain being inserted between ureas. This improves water repellancy, but also decreases its density of crosslinking. Both systems were excellent for plywood, where the construction of the panel protects more the glue-line from water dete-

rioration. It would be interesting to ascertain whether insertion of an aliphatic $(-\text{CH}_2-)_n$ chain as a pendant chain (rather than inserted) to the UF resin network would improve water resistance of the resin and swelling thickness of a board. For this purpose, what is needed is an aliphatic compound carrying a single aldehyde or amine/amide group. The length of the aliphatic chain cannot be too long, as very low solubility of the compound would severely limit or even completely inhibit its reaction with a water-based system such as UF. Thus, a C_4 chain such as in butyraldehyde will already inhibit coreaction in water with a UF. Of the aliphatic compounds tried, the longest chains while the compound was still relatively soluble to have sufficient coreaction were propionaldehyde ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) and propionamide ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$).

This article deals with the preparation of urea-propionaldehyde resin precursors and their reaction with UF resins to yield UFPropionaldehyde (UFP) resins, as well as with the coreaction of propionamide with UF resins to yield UFPropionamide (UFPam) resins. The adhesives were tested on particleboard, where the more open panel construction (when compared with plywood) would show best any improvements the coreaction was able to introduce.

EXPERIMENTAL

Resins preparation and testing

The UF resin used was of commercial grade (BASF 350). The urea-propanal (UP) resin series were pre-

Correspondence to: A. Pizzi (pizzi@enstib.uhp-nancy.fr).

Fluorinated Polyether Additives To Improve the Performance of Urea–Formaldehyde Adhesives for Wood Panels

H. R. Mansouri,¹ R. R. Thomas,² S. Garnier,³ A. Pizzi¹

AQ1

¹ENSTIB-LERMAB, University of Nancy 1, Epinal, France

²Omnova Solutions, Incorporated, Akron, Ohio

³Omnova Solutions, Incorporated, Hemel Hempstead, United Kingdom

Received 20 December 2006; accepted 12 April 2007

DOI 10.1002/app.26749

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Small amounts of fluorinated polyethers, and in particular a nonionic fluorinated polyether, can upgrade considerably the cold-water swelling and internal bond strength of wood particleboard bonded with urea–formaldehyde (UF) resins. The effect is maximized at an additive concentration of about 0.1 wt % with respect to the adhesive resin solid content. The effect of the fluorinated polyether appears to be greater with older UF resins, which have a more pro-

nounced colloidal state. The mechanism appears to be somewhat related to the reduction of the interfacial tension of the resins, with improved substrate wetting leading to better adhesion. The addition of a fluorinated polyether well in advance of resin use further enhances the improvement. © 2007 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 000: 000–000, 2007

Key words: additives; adhesives; polyethers

INTRODUCTION

Urea–formaldehyde (UF) resins are polycondensates and constitute the most important and most used class of thermosetting wood adhesives. They are used in great quantities, million of tons yearly, for the production of wood particleboard, plywood, and other wood-panel types. The most important factors determining the properties of UF resins are (1) the relative molar proportions of urea and formaldehyde, (2) the reaction temperature, and (3) the various pH values at which condensation takes place. These factors influence the rate of the increase in the molecular weight of the resin. Therefore, the characteristics of the final resin differ considerably when one of these parameters is changed.

The advantages of UF adhesives include (1) initial water solubility (rendering them eminently suitable for bulk and relatively inexpensive production), (2) hardness, (3) nonflammability, (4) good thermal properties, (5) absence of color in cured polymers, and (6) easy adaptability to a variety of curing conditions.^{1,2} The greatest disadvantage of UF adhesive resins is bond deterioration caused by water and moisture. This is due to hydrolysis of their amino-

methylene bond and to the interference that water induces in the adhesion of hardened UF to wood substrates.^{3–5} Therefore, pure UF adhesives are used only for interior applications.

Many additives have been used⁶ to improve one or another aspect of UF-resin performance, with various levels of success. Some characteristics that are of importance in UF-bonded particleboards are the swelling in water of the panel (dimensional stability) and the panel tensile strength perpendicular to the board plane, which is known better as the internal bond (IB) strength. The latter is related directly to the UF-adhesive formulation and the mechanical performance of the hardened adhesive. The former is associated with the adhesive formulation and mechanical performance but is a result of the loss of structural integrity due to a deficiency of water resistance of the resin. Thus, any improvement obtained with small proportions of additives opens up new possibilities of improving this aspect of UF-resin performance.

Fluorinated poly(oxetane) surfactants are water-dispersible materials used to improve flow, leveling, and surface appearance in aqueous coatings. Theory does not immediately identify them as strong candidates to improve the performance of UF adhesives for wood when added to the resins in very small proportions. This article deals with the finding that fluorinated polymer surfactants, available commercially, improve the performance of UF resins as applied to wood panels.

Correspondence to: A. Pizzi (antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr).

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 000, 000–000 (2007)
© 2007 Wiley Periodicals, Inc.

 **WILEY**
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

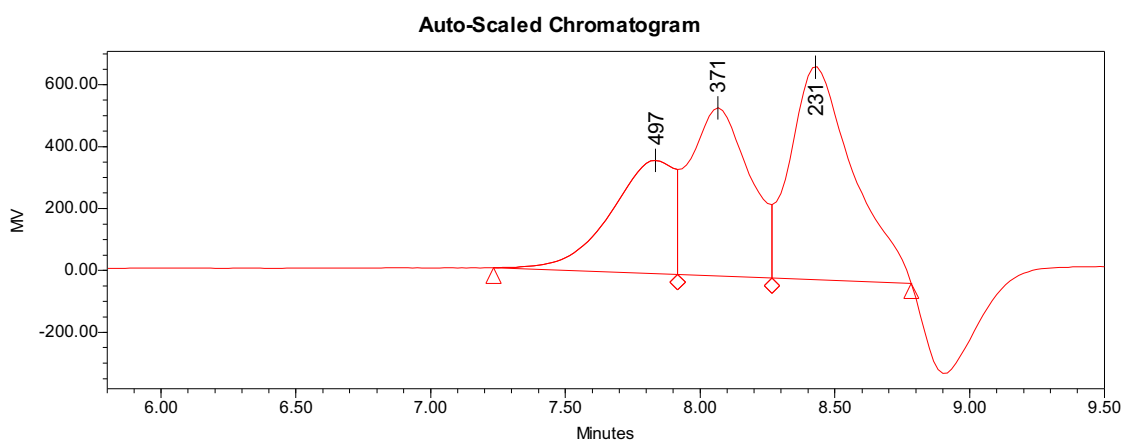
ANNEXES (GPC)

- a)* Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la résine UP1
- b)* Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la résine UP3
- c)* Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la résine UP4
- d)* Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la résine UP5
- e)* Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la solution de propanal (contrôle)
- f)* Chromatographie par perméation de gel (GPC) des résines (UP6, UP5, UP4, UP3, UP2, UP1), de l'urée, du propanal.

a)

SampleName hamid up1
 Sample Type Broad Unknown
 Injection 1
 SampleWeight 1.00000
 Dilution 1.00000
 Injection Volume 20.00 ul
 Eluant DMF
 Acq Method Set DMF
 Processing Method Crbe etalon hamid

System Name LERMAB
 Project Name Aurélien
 Channel 410
 Column Waters Styragel HR1
 Channel Description Refraction indice
 Run Time 12.00 Minutes
 Date Acquired 27/09/05 11:04:31
 Flow 1ml/min



GPC Results

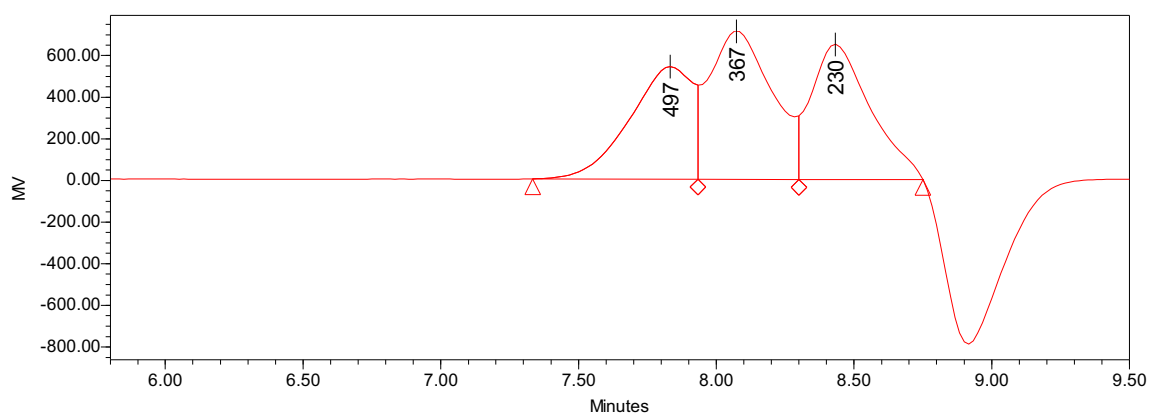
	SampleName	Retention Time	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	hamid up1	7.834	539	551	497	564	580	1.021686
2	hamid up1	8.066	361	367	371	372	377	1.014768
3	hamid up1	8.428	216	221	231	226	231	1.024365

b)

SampleName hamid up3
 Sample Type Broad Unknown
 Injection 1
 SampleWeight 1.00000
 Dilution 1.00000
 Injection Volume 20.00 ul
 Eluant DMF
 Acq Method Set DMF
 Processing Method Crbe etalon hamid

System Name LERMAB
 Project Name Aurélien
 Channel 410
 Column Waters Styragel HR1
 Channel Description Refraction indice
 Run Time 12.00 Minutes
 Date Acquired 27/09/05 11:35:05
 Flow 1ml/min

Auto-Scaled Chromatogram



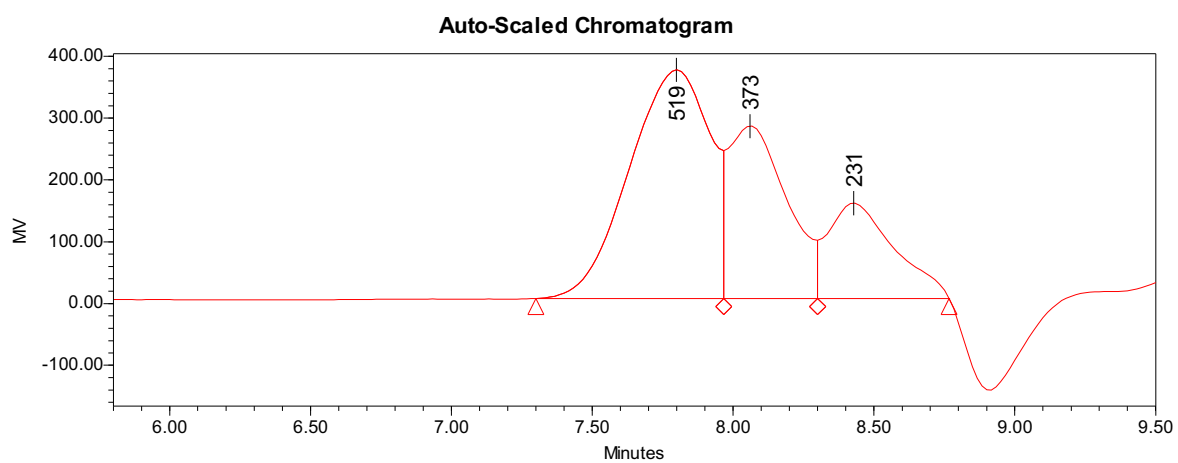
GPC Results

	SampleName	Retention Time	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	hamid up3	7.833	525	535	497	545	557	1.017667
2	hamid up3	8.074	352	358	367	363	369	1.016243
3	hamid up3	8.433	217	221	230	225	229	1.018819

c)

SampleName hamid up4
 Sample Type Broad Unknown
 Injection 1
 SampleWeight 1.00000
 Dilution 1.00000
 Injection Volume 20.00 ul
 Eluant DMF
 Acq Method Set DMF
 Processing Method Crbe etalon hamid

System Name LERMAB
 Project Name Aurélien
 Channel 410
 Column Waters Styragel HR1
 Channel Description Refraction indice
 Run Time 12.00 Minutes
 Date Acquired 27/09/05 11:47:37
 Flow 1ml/min



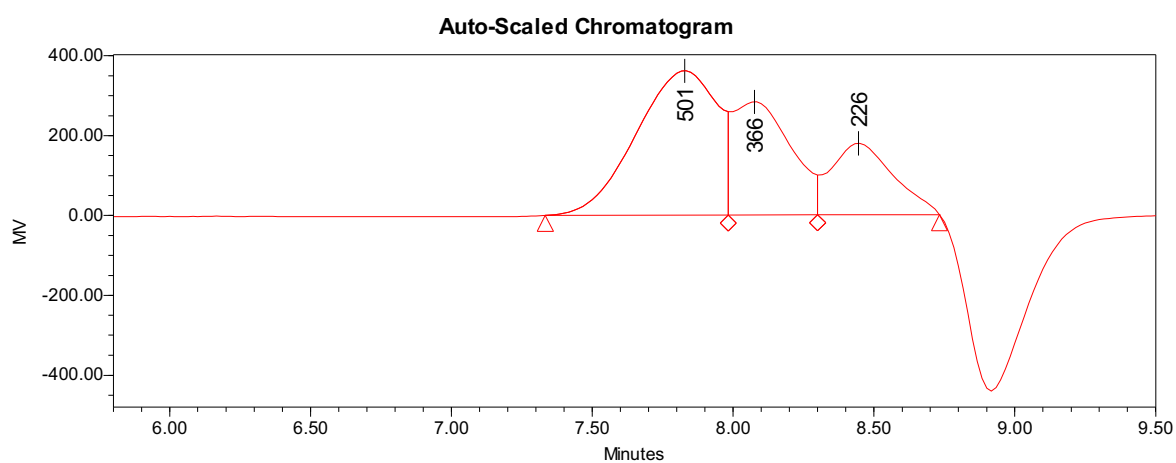
GPC Results

	SampleName	Retention Time	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	hamid up4	7.799	535	548	519	562	577	1.023948
2	hamid up4	8.061	351	356	373	361	365	1.013641
3	hamid up4	8.428	215	219	231	224	228	1.022848

d)

SampleName hamid up5
Sample Type Broad Unknown
Injection 1
SampleWeight 1.00000
Dilution 1.00000
Injection Volume 20.00 ul
Eluant DMF
Acq Method Set DMF
Processing Method Crbe etalon hamid

System Name LERMAB
Project Name Aurélien
Channel 410
Column Waters Styragel HR1
Channel Description Refraction indice
Run Time 12.00 Minutes
Date Acquired 27/09/05 12:00:43
Flow 1ml/min



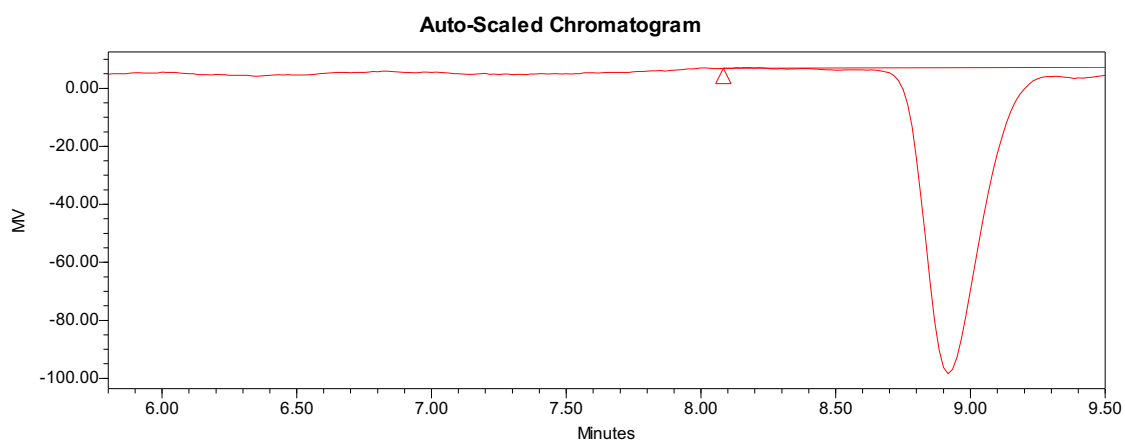
GPC Results

	SampleName	Retention Time	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	hamid up5	7.828	520	533	501	546	561	1.024200
2	hamid up5	8.076	346	350	366	355	359	1.012610
3	hamid up5	8.446	217	221	226	225	228	1.018381

e)

SampleName propanal
 Sample Type Broad Unknown
 Injection 1
 SampleWeight 1.00000
 Dilution 1.00000
 Injection Volume 20.00 ul
 Eluant DMF
 Acq Method Set DMF
 Processing Method Crbe etalon hamid

System Name LERMAB
 Project Name Aurélien
 Channel 410
 Column Waters Styragel HR1
 Channel Description Refraction indice
 Run Time 12.00 Minutes
 Date Acquired 27/09/05 10:37:29
 Flow 1ml/min

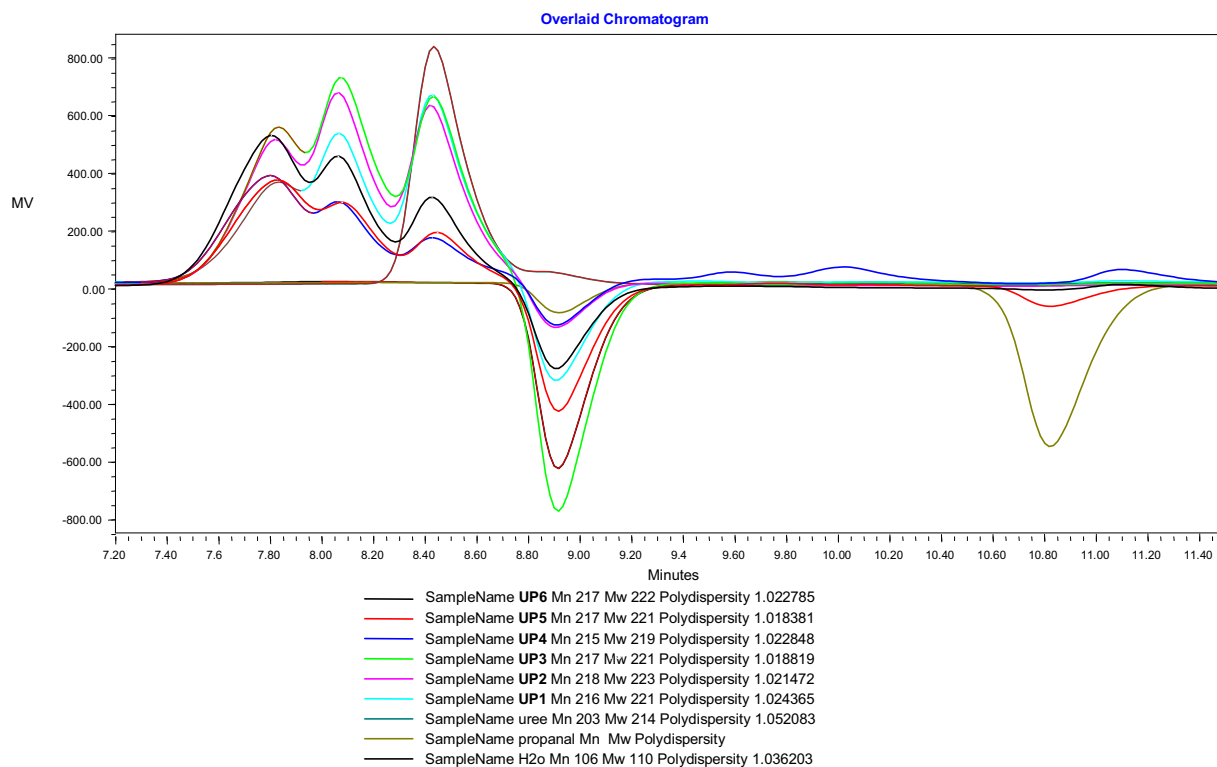


GPC Results

	SampleName	Retention Time	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	propanal	8.000						
2	propanal	10.822						



Current Date 28/09/05

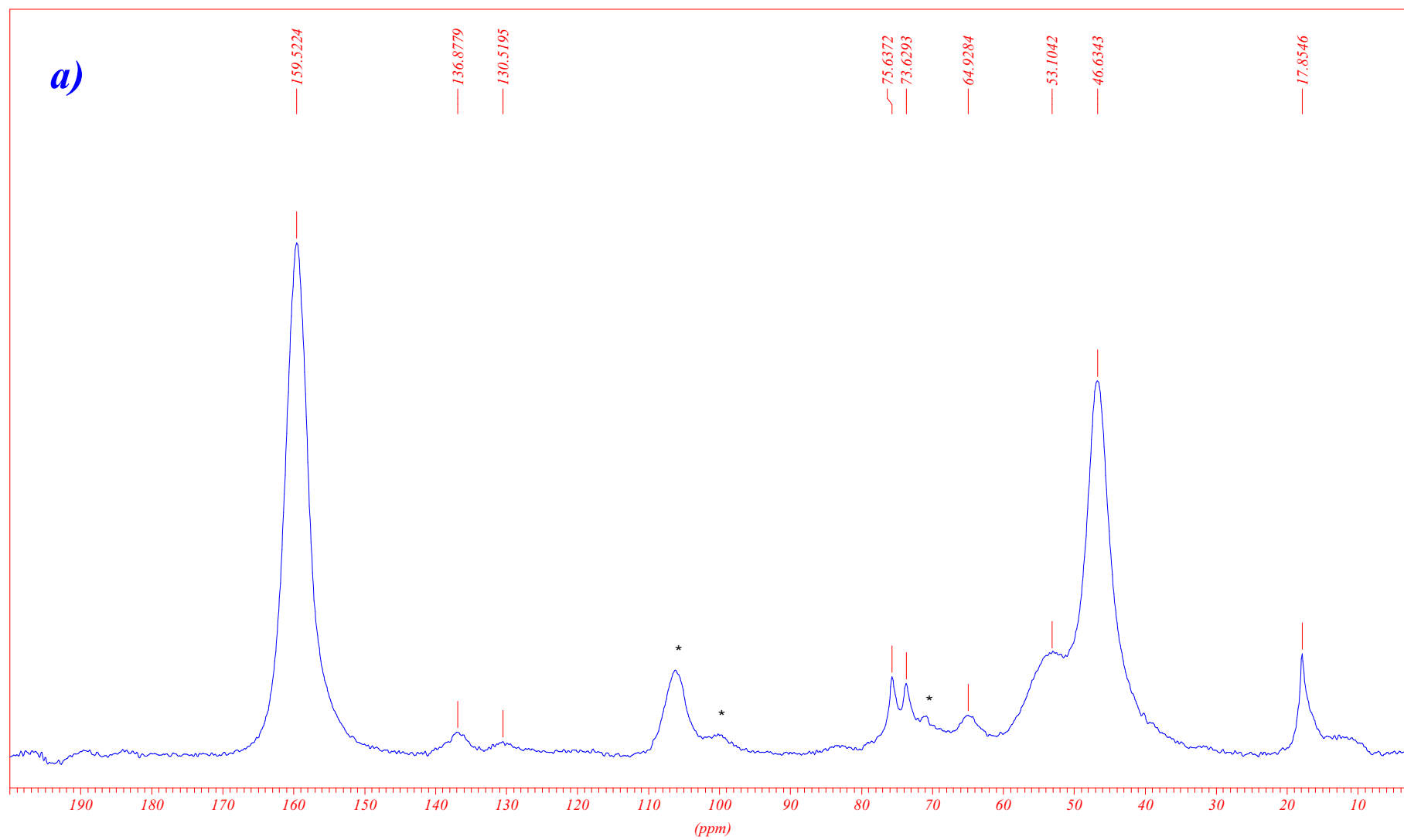


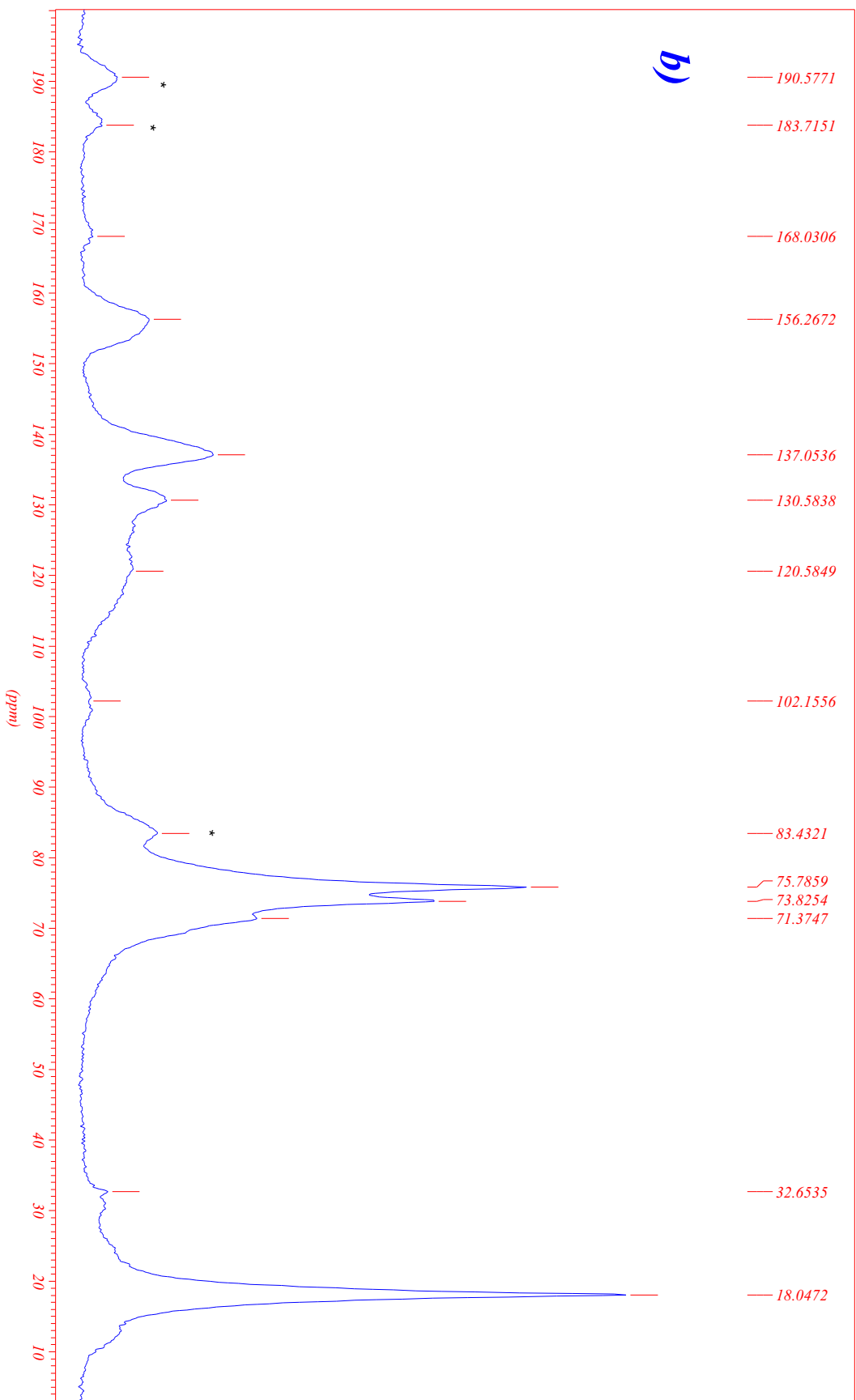
ANNEXES (RMN)

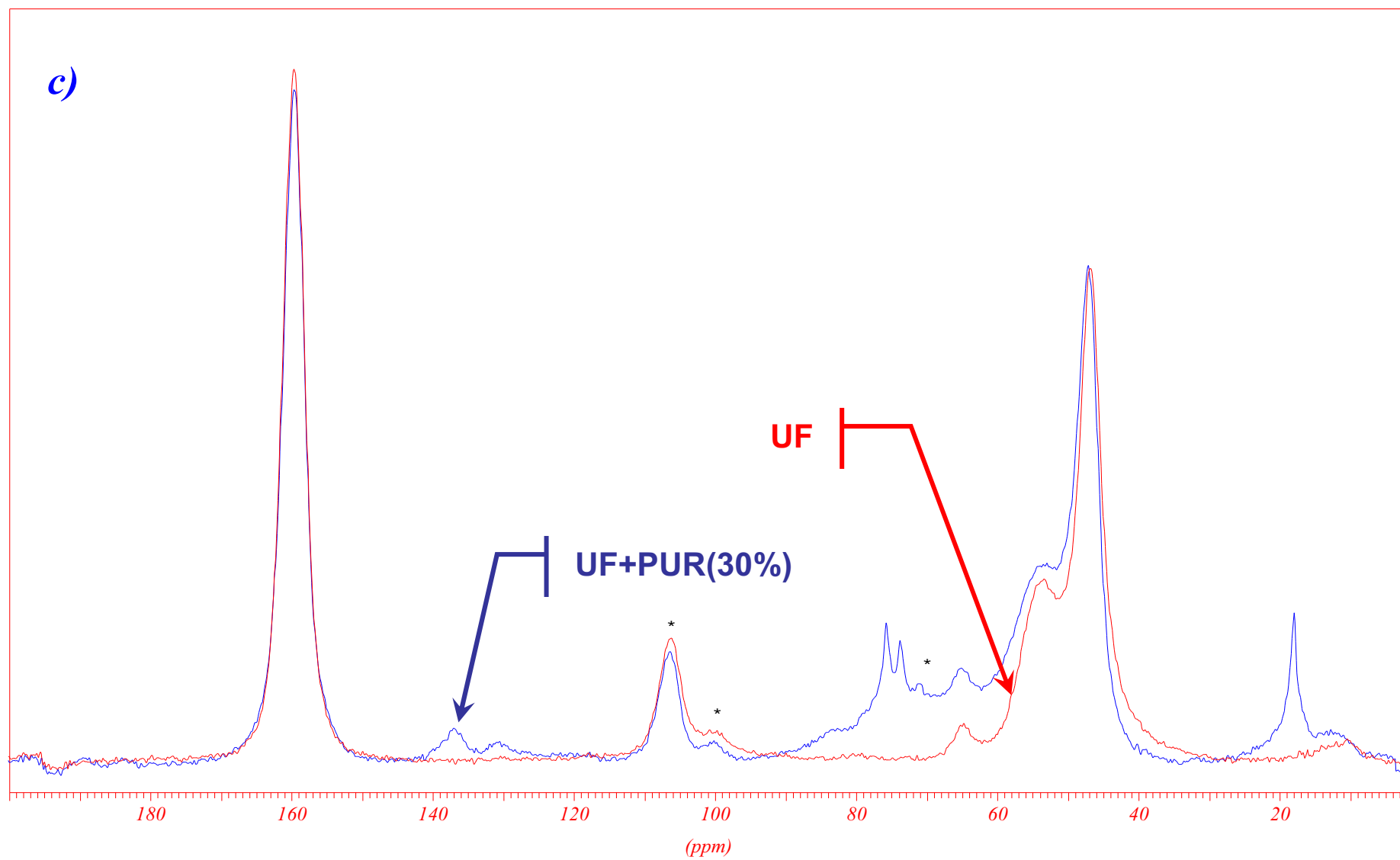
- a)* Spectre ^{13}C RMN CP-MAS¹ en phase solide du mélange collant UF (BASF 350) +PUR 30% durci
- b)* Spectre ^{13}C RMN CP-MAS en phase solide du polyuréthane en poudre (PUR)
- c)* Superposition des spectres ^{13}C RMN CP-MAS en phase solide de la résine UF (BASF 350) et du mélange collant UF+PUR 30% durcis
- d)* Superposition des spectres ^{13}C RMN CP-MAS en phase solide du polyuréthane en poudre (PUR) et du mélange collant de UF+PUR 30% durcis
- e)* Spectre ^{13}C RMN CP-MAS en phase solide de la résine PF synthétisée de rapport molaire (P : F) = (1 :1,76)
- f)* Spectre ^{13}C RMN CP-MAS en phase solide du mélange collant PF synthétisée+PUR 30% durci
- g)* Spectre ^{13}C RMN en phase liquide de la résine UP7
- h)* Spectre ^{13}C RMN en phase liquide de la résine UP8

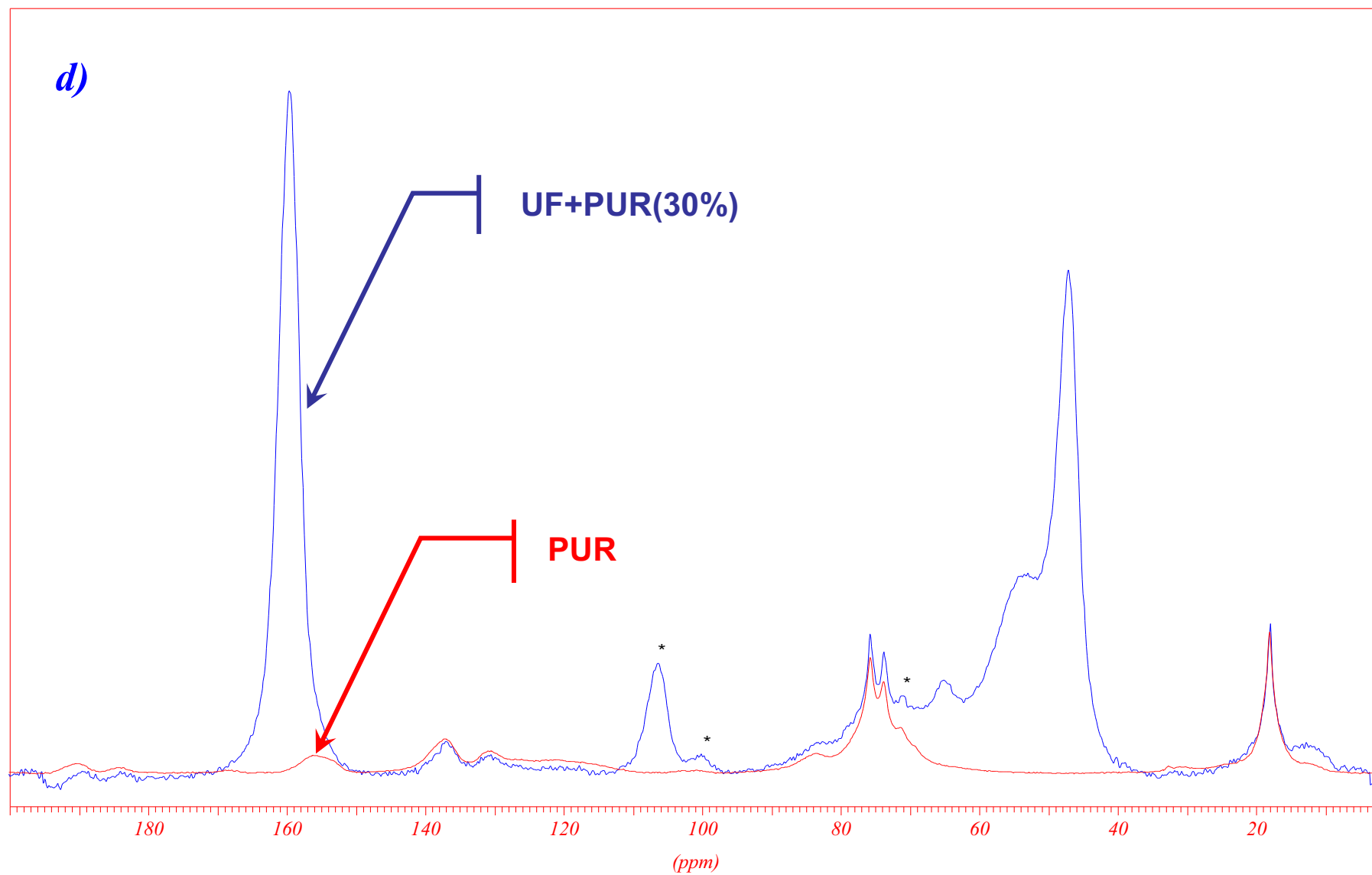
¹ Cross Polarization – Magic Angle Spinning

¹³C CPMAS UF+pure(30%)

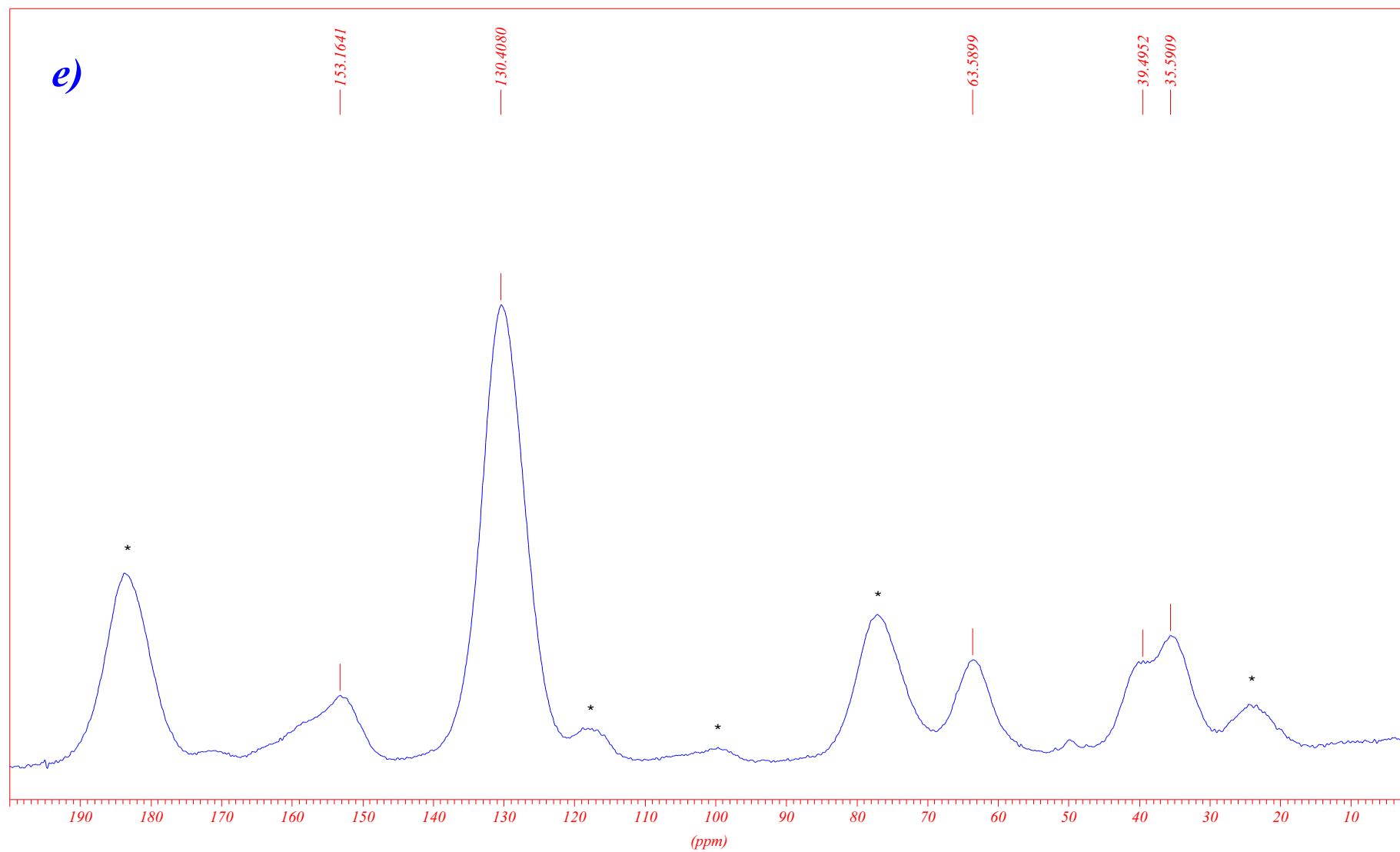




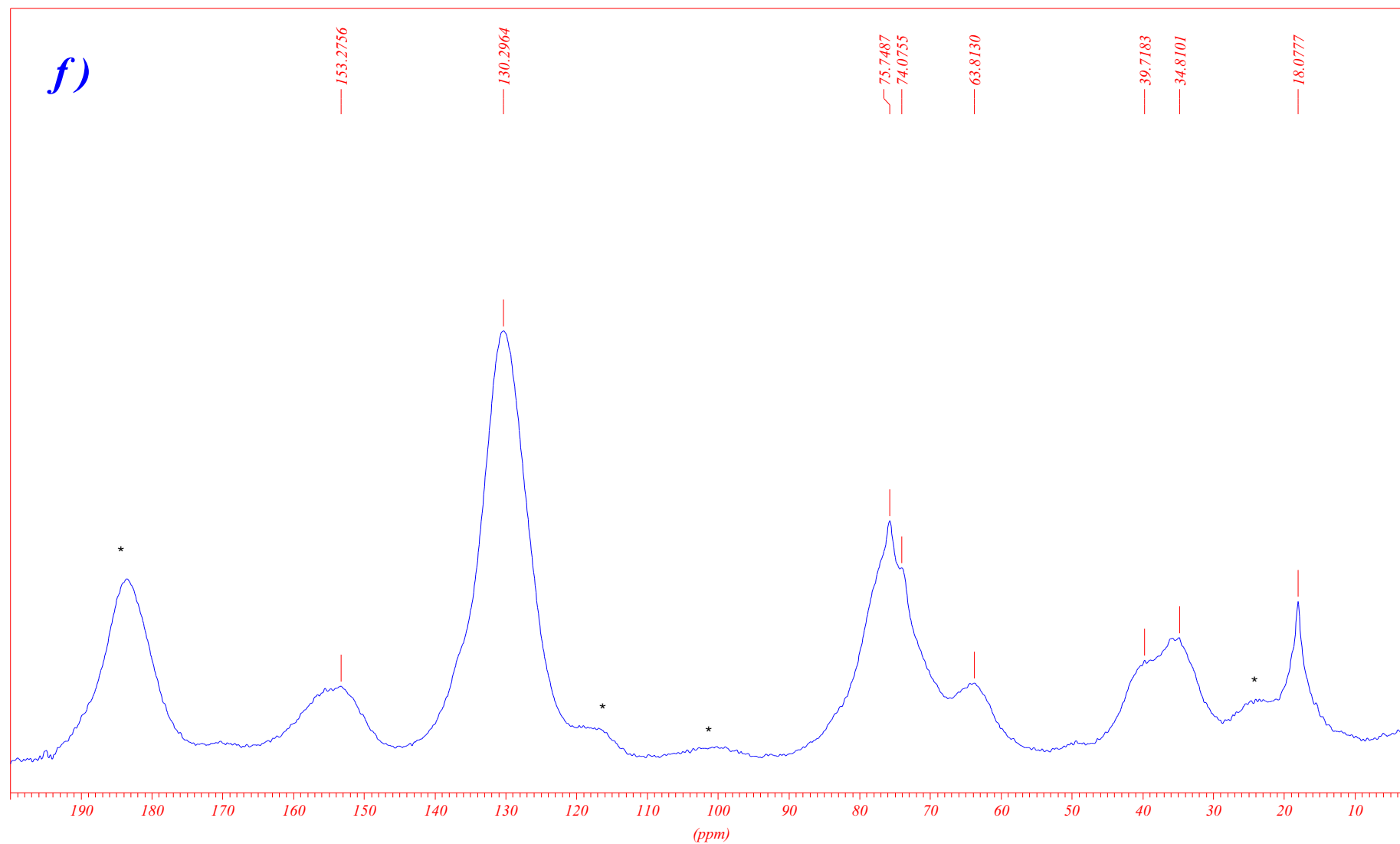


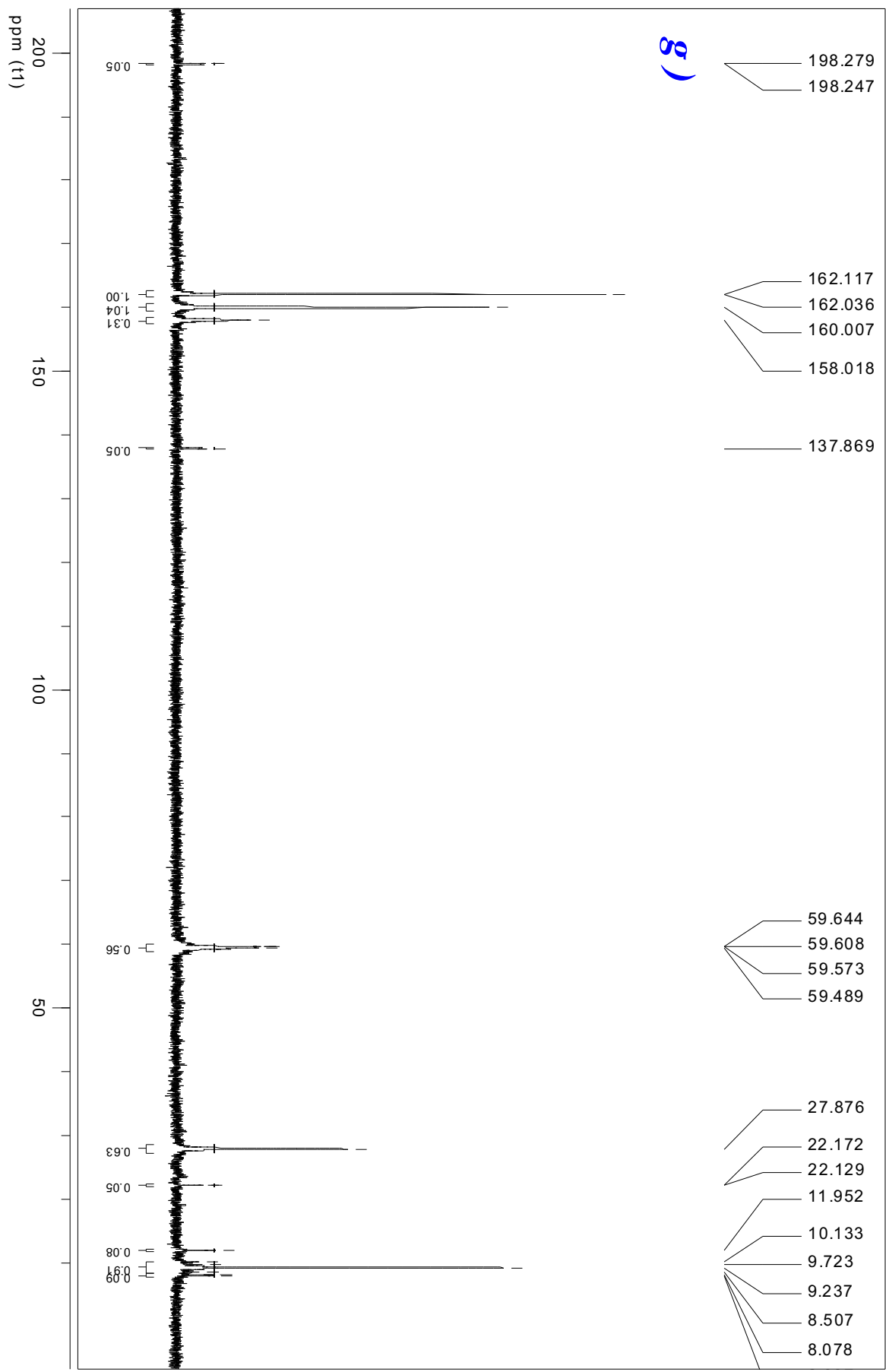


¹³C CPMAS Pf contrôle T_c=1ms

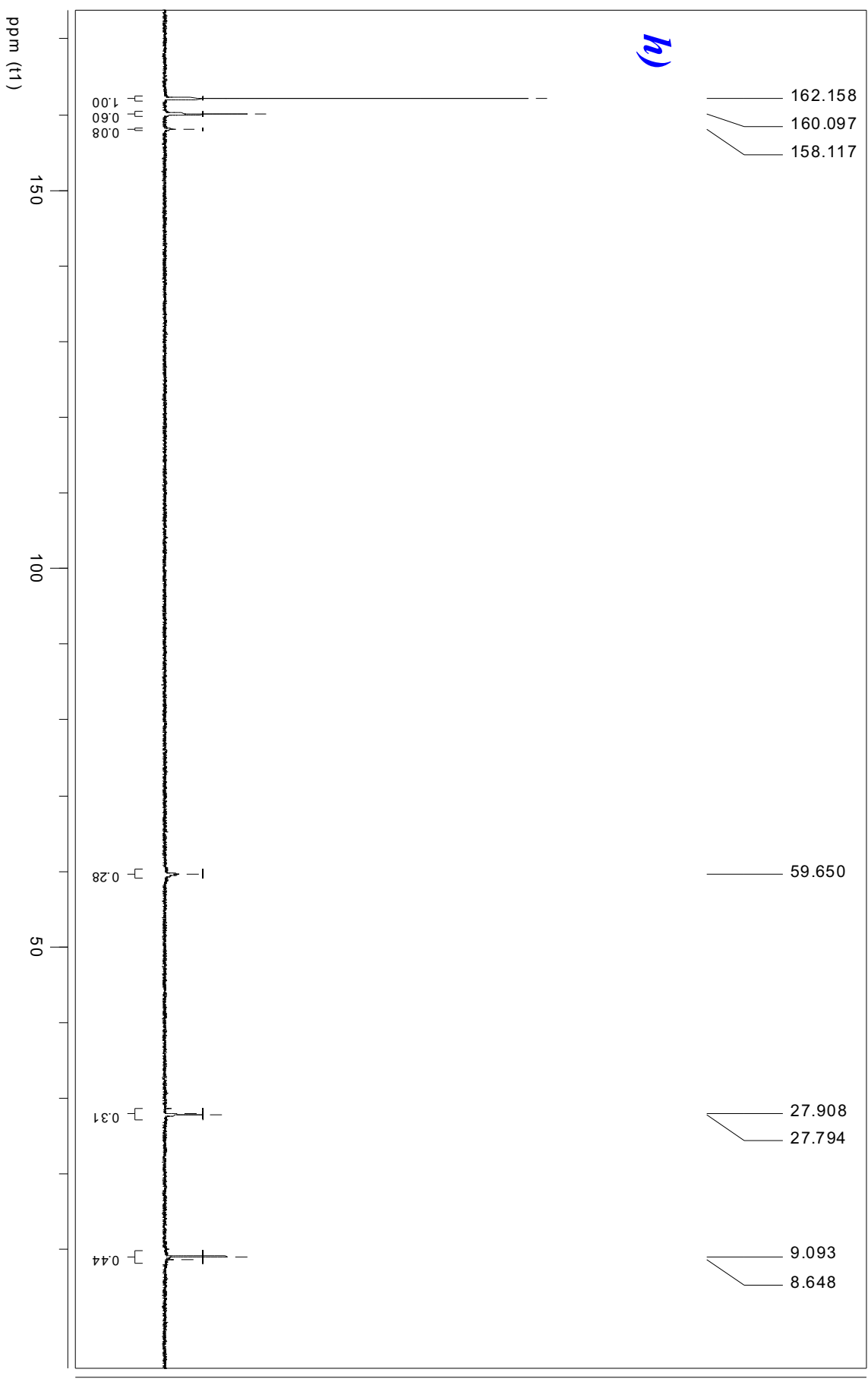


¹³C CPMAS PF+pur(30%) tc=1ms





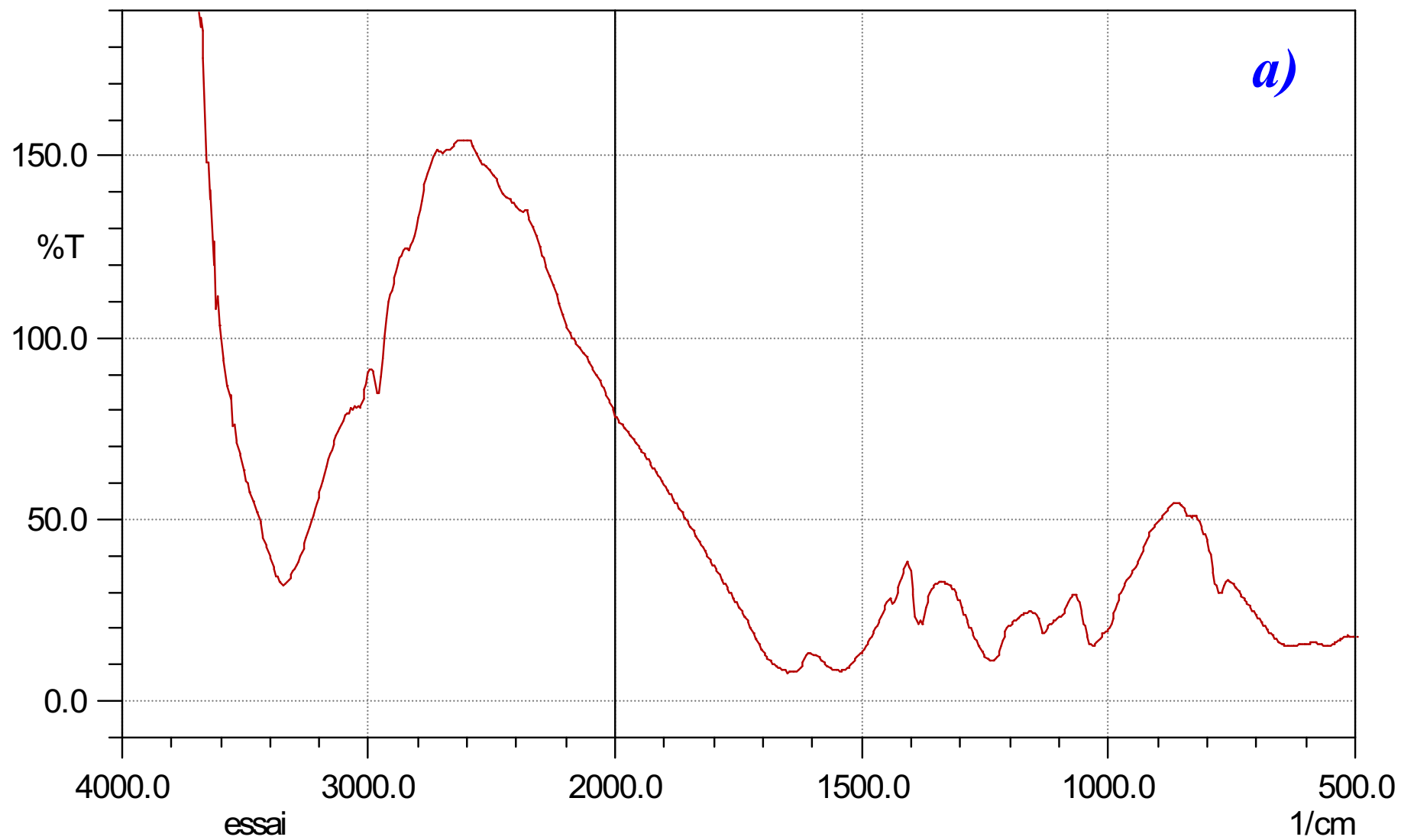
h)

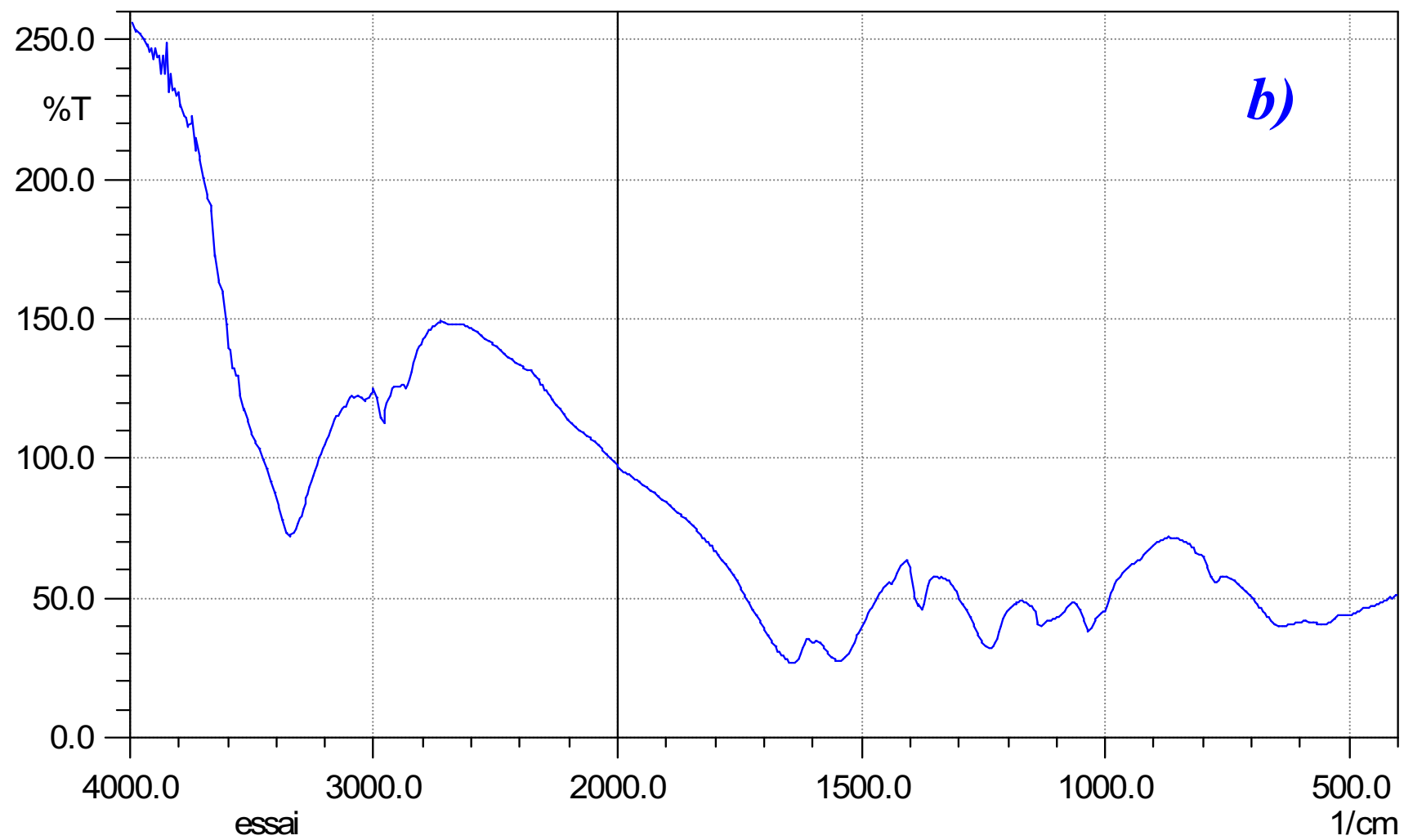


ANNEXES (IR)

- a)* Spectre Infrarouge (FT-IR) de la résine UF (BASF 350) durcie
- b)* Spectre Infrarouge (FT-IR) du mélange collant durci d'UF (BASF 350) + 40% PUR

a)





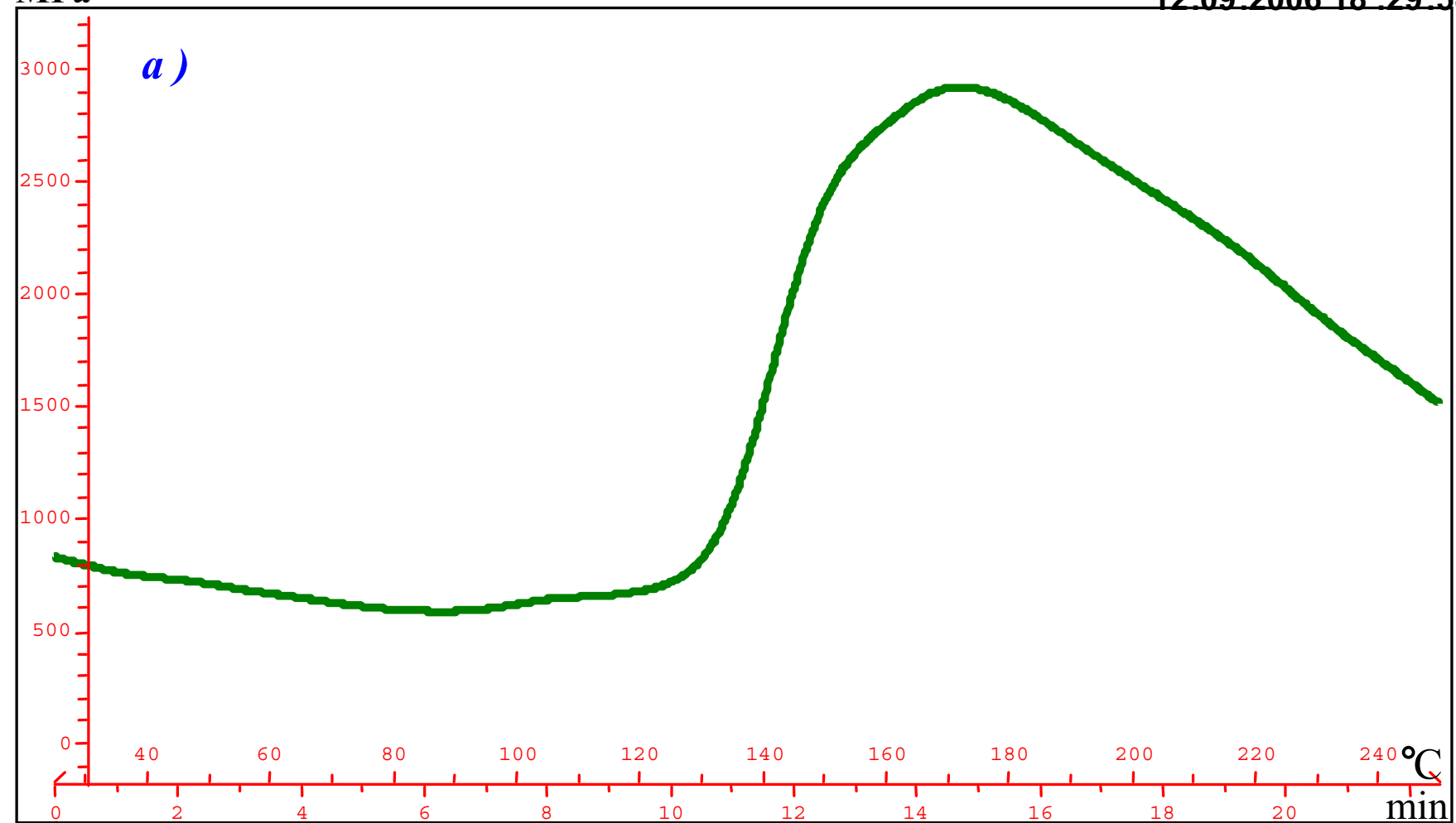
ANNEXES (TMA)

- a)* Evolution du module d'élasticité en fonction de la température pour un échantillon de placage de hêtre encollé avec la résine PF de rapport molaire $(P : F) = (1 : 1,76)$

- b)* Evolution du module d'élasticité en fonction de la température pour un échantillon de placage de hêtre encollé avec la résine PUF de rapport molaire $(P : U : F) = (1 : 0,24 : 1,7)$

MPa

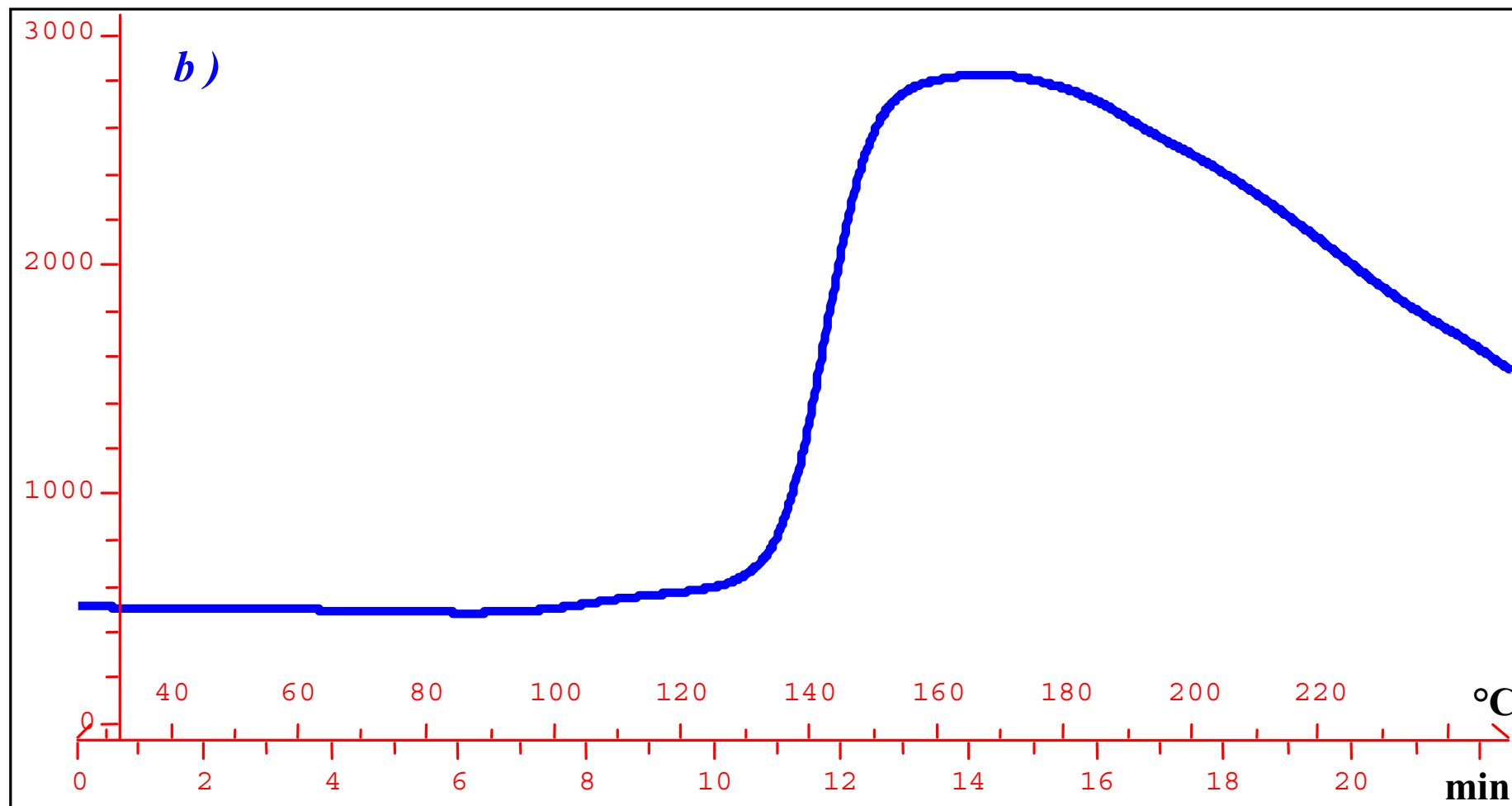
12.09.2006 18:29:58



CERMAB : Laboratoire

MPa

13.09.2006 17:48:22



CERMAB : Laboratoire

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de méthylolation.....	10
Figure I.2. Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de condensation.....	11
Figure I.3. Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie.	11
Figure I.4. Influence du pH sur les réactions d'addition et de condensation de l'urée et du formaldéhyde [5].	12
Figure I.5. Diagramme de synthèse d'une résine UF.	13
Figure I.6. ^{13}C -RMN d'une résine UF 1 :1,8.....	15
Figure I.7. Structure d'une résine MUF (c) : produit de condensation entre la mélamine (a) et l'urée méthylolée (b).....	19
Figure I.8. Diagramme de synthèse d'une résine MUF (UMU) [23].	22
Figure I.9. Structure d'une résine MUF durcie selon Higuchi et al. (1991) [24].	23
Figure I.10. Spectre RMN (^{13}C) d'une résine MUF 47 :53.	25
Figure I.11. Influence du milieu acide sur le phénol et le formaldéhyde.	27
Figure I.12. Réactions de substitution et de condensation des novolaques.	27
Figure I.13. Mécanisme de condensation du mélange phénol-formaldéhyde en milieu alcalin.....	28
Figure I.14. Evolution du poids moléculaire moyen des novolaques en fonction du rapport molaire phénol/formaldéhyde [33].	30
Figure I.15. Formation de ponts de type méthylène ou méthylène-éther à partir d'un intermédiaire issu d'un monoalcool phénolique partiellement substitué.	31
Figure I.16. Réaction de l'intermédiaire chlorométhylphénol avec le phénol.	34
Figure I.17. Représentation schématique du durcissement de résines PF [50].	38
Figure I.18. Valeurs expérimentales de temps de gel en fonction du pH d'une résine PF [56].	39
Figure I.19. Comparaison de l'adhésion bois/thermodurcissables dans le cas d'adhésifs isocyanates et PF [90].	45
Figure I.20. Formation d'un uréthane par réaction cellulose-isocyanate.	46
Figure I.21. Exemple de distribution de la taille de copeaux, du taux d'encollage et de la distribution de la résine solide [79]. Le taux d'encollage total est estimé à 8% (résine solide / copeaux anhydres).49	
Figure II.1. Réacteur industriel – acier inox [82].	76
Figure II.2. Réacteur utilisé pour la synthèse des résines.....	77
Figure II.3. Appareil de Chromatographie par Perméation de Gel (GPC).	85

Figure II.4. Schéma simplifié du principe de la GPC.....	86
Figure II.5. Représentation d'un gel d'exclusion.	87
Figure II.6. Variation du volume d'élution en fonction de log MM.	88
Figure II.7. Elution des solutés dans l'ordre inverse des masses moléculaires.....	89
Figure II.8. Spectres originaux des étalons de PEG (Mw : 8000, 6000, 3400, 2000, 1500, 600, 400, 300 et 200).....	90
Figure II.9. Courbe de calibration de Log M _w en fonction du temps de rétention.	90
Figure II.10. Appareil de RMN (a) Schéma de RMN (b).....	92
Figure II.11. Spectrophotomètre infrarouge FTIR-8400.	94
Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR en mode transmission.....	94
Figure II.13. Forme prise par une goutte sur un solide mouillable ou non mouillable.	96
Figure II.14. Dispositif utilisé pour effectuer les mesures d'angle de contact.	97
Figure II.15. Interface informatique permettant une mesure facile de l'angle de contact.	97
Figure II.16. Appareil d'analyse thermomécanique TMA.	98
Figure II.17. Représentation schématique de l'appareil TMA.	99
Figure II.18. Module TMA pour flexion trois points.	100
Figure II.19. Représentation schématique d'un échantillon pour une analyse thermomécanique en flexion trois points.....	101
Figure II.20. Représentation schématique des forces s'appliquant sur un échantillon lors d'une analyse thermomécanique en flexion trois points.	101
Figure II.21. Agrandissement schématisé de la déflexion donnée par l'appareil.	102
Figure II.22. Thermogramme TMA (évolution de la flèche de déflexion).	104
Figure II.23. Evolution du module d'élasticité apparent d'une résine UF de rapport molaire (F/U) = (1,6).	104
Figure II.24. Appareil de microscopie électronique à balayage (MEB).....	105
Figure II.25. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	106
Figure II.26. Poire de diffusion.	107
Figure II.27. Représentation schématique de la distribution en énergie des électrons émis par un échantillon.	108
Figure II.28. Exemple d'images en densité obtenues sur du chêne (en haut) et du hêtre (en bas).....	110
Figure II.29. Exemple d'images obtenues pour le bois Sapin de Douglas, profil de radiographie (en haut), et profil densitométrique (en bas).....	111

Figure II.30. Exemple de panneau pré-pressé (presse continue) [81].	115
Figure II.31. Problèmes liés à une vitesse de ponçage du panneau trop élevée.	115
Figure II.32. Presse utilisée au laboratoire.	118
Figure II.33. Schématisation du cycle de pressage pour la fabrication de panneaux au laboratoire.	118
Figure II.34. Structure des polyéthers fluorés PolyFox utilisés.	123
Figure II.35. Schéma d'une ligne de fabrication de panneaux de contreplaqué [48].	125
Figure II.36. Déroulage d'une bille de bois.	125
Figure II.37. Construction schématique d'un contreplaqué à 5 feuilles.	126
Figure II.38. Dispositif industriel pour le pressage des panneaux de contreplaqués.	127
Figure II.39. Schéma d'un panneau de contreplaqué à 5 couches.	127
Figure II.40. Exemple d'éprouvette de cisaillement pour un contreplaqué de 3 plis.	132
Figure II.41. Appareillage pour les tests de cisaillement sur les panneaux de contreplaqués.	133
Figure III.1. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci obtenu par la réaction du pMDI non émulsionné avec de l'eau à 100°C après gélification en 241 secondes.	144
Figure III.2. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide de la résine UF avec 1% de chlorure d'ammonium (durcisseur), qui a été durcie à 100°C en 100 secondes.	145
Figure III.3. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 10/90 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).	146
Figure III.4. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 25/75 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).	147
Figure III.5. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 50/50 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).	147
Figure III.6. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 70/30 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).	148
Figure III.7. Spectre RMN (^{13}C) en phase solide du produit durci qui a été obtenu par la réaction à 100°C dans l'eau de UF/pMDI dans les proportions massiques 90/10 avec 1% de chlorure d'ammonium (= durcisseur).	149
Figure III.8. Evolution du module d'élasticité en fonction de la température pour un échantillon de placage de hêtre encollé avec un mélange collant UF+pMDI.	151
Figure III.9. Photographie par microscopie électronique à balayage (MEB) d'échantillons de panneau de contreplaqué avec le mélange collant UF (contrôle).	152

Figure III.10. Photographie par microscopie électronique à balayage (MEB) d'échantillons de panneau de contreplaqué avec le mélange collant (85%UF+ 15%pMDI).....	153
Figure III.11. Spécimen de contreplaqué fabriqué avec le mélange collant de UF (panneau de contrôle). <i>Partie supérieure</i> : Carte microdensitométrique de rayon X avec indication de la densité en kg/m ³ . <i>Partie inférieure</i> : profil de densité de contreplaqué le long de l'épaisseur du panneau.....	155
Figure III.12. Spécimen de contreplaqué fabriqué avec le mélange collant de 95%UF+5%pMDI. <i>Partie supérieure</i> : Carte microdensitométrique de rayon X avec indication de la densité en kg/m ³ . <i>Partie inférieure</i> : profil de densité du contreplaqué le long de l'épaisseur du panneau.....	156
Figure III.13. Spécimen de contreplaqué fabriqué avec le mélange collant de 90%UF+10%pMDI. <i>Partie supérieure</i> : Carte microdensitométrique de rayon X avec indication de la densité en kg/m ³ . <i>Partie inférieure</i> : profil de densité de contreplaqué le long de l'épaisseur du panneau.	157
Figure III.14. Spécimen de contreplaqué fabriqué avec le mélange collant de 85%UF+15%pMDI. <i>Partie supérieure</i> : Carte microdensitométrique de rayon X avec indication de la densité en kg/m ³ . <i>Partie inférieure</i> : profil de densité de contreplaqué le long de l'épaisseur du panneau.	158
Figure III.15. Résistance au cisaillement des contreplaqués après immersion dans l'eau froide pendant 24 H.	160
Figure III.16. Résistance au cisaillement des contreplaqués après immersion dans l'eau bouillante pendant 3, 5, 7, 11, 15, 19, 23, 27 minutes.....	161
Figure III.17. Variation de la cohésion interne (IB) des panneaux de particules collés avec les mélanges collants UF+ pMDI.	163
Figure III.18. Résistance au cisaillement normal à l'eau froide et à l'eau bouillante pour les panneaux de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR à hauteur de 40%.	167
Figure III.19. Résistance à l'eau bouillante (temps avant délamination) des échantillons de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR à hauteur de 40%.	167
Figure III.20. Résistance au cisaillement normal à l'eau froide et à l'eau bouillante pour les panneaux de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR à hauteur de 50%.	168
Figure III.21. Résistance à l'eau bouillante (temps avant délamination) des échantillons de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR à hauteur de 50%.	169
Figure III.22. Spectre Infrarouge (FT-IR) de la résine PF durcie.....	175
Figure III.23. Spectre Infrarouge (FT-IR) du polyuréthane en poudre (PUR).	176
Figure III.24. Spectre Infrarouge (FT-IR) du mélange collant durci de PF+ 40% PUR.	177
Figure III.25. Superposition des spectres RMN (¹³ C) en phase solide de la résine PF et du mélange collant PF+PUR durcis.....	178
Figure III.26. Superposition des spectres RMN (¹³ C) en phase solide du polyuréthane en poudre (PUR) et du mélange collant durci de PF+PUR.	179

Figure III.27. Evolution de la cohésion interne (IB) des échantillons de panneaux de particules avec le mélange UF+ Albumine après immersion dans l'eau bouillante.	186
Figure III.28. Evolution du gonflement après immersion dans l'eau froide des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec le mélange UF+ Albumine.....	187
Figure III.29. Evolution du gonflement des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec le mélange UF+ Albumine après immersion dans l'eau bouillante.	187
Figure III.30. Influence de la quantité de PolyFox sur le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 2H, avec les mélanges collants UF2 (BASF 350) + PolyFox PF-151N.....	191
Figure III.31. Influence de la quantité de PolyFox sur le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 24 H, avec les mélanges collants UF2 (BASF 350) + PolyFox PF-151N.	192
Figure III.32. Influence de la quantité de PolyFox sur la cohésion interne (IB) des échantillons de panneaux de particules avec les mélanges collants UF2 (BASF 350) + PolyFox PF-151N.	193
Figure III.33. Influence des différents PolyFox sur le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 2H, avec les mélanges collants UF1 (Dynea) + PolyFox.	195
Figure III.34. Influence des différents PolyFox sur le gonflement des échantillons de panneaux de particules après immersion dans l'eau froide pendant 24H, avec les mélanges collants UF1 (Dynea) + PolyFox.	196
Figure III.35. Influence des différents PolyFox sur la cohésion interne (IB) des échantillons de panneaux de particules avec les mélanges collants UF1 (Dynea) + PolyFox.	196
Figure III.36. Variation de l'angle de contact de la résine UF sans ou avec PolyFox en fonction du temps.	198
Figure III.37. Spectre RMN (^{13}C) de la résine UF2 commerciale (BASF 350).	200
Figure III.38. Spectre RMN (^{13}C) de la résine UF1 commerciale (Dynea).....	200
Figure III.39. Spectre RMN (^{13}C) en phase liquide de la résine UP6.	204
Figure III.40. Spectre RMN (^{13}C) en phase liquide de la résine UFP1.	206
Figure III.41. Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la solution concentrée d'urée (contrôle).	207
Figure III.42. Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la résine UP2.	207
Figure III.43. Chromatographie par perméation de gel (GPC) de la résine UP6. Note : Le chromatogramme de la résine UP4 est identique à celui-ci.....	208
Figure III.44. Chromatographie par perméation de gel (GPC) de résine UFP (UFP1).	210
Figure III.45. Evolution du gonflement après immersion dans l'eau froide et l'eau bouillante des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec le mélange UF/UFP.	213
Figure III.46. Evolution de la cohésion interne (IB) des échantillons de panneaux de particules avec le mélange UF/UFP après immersion dans l'eau bouillante.	213

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Produits résultant du durcissement du para-hydroxydiméthylalcool à 140 °C pendant 0,5-1 heure [33].	37
Tableau I.2. Exemple de calcul du taux d'humidité dans la couche interne d'un panneau de particules [84].	52
Tableau I.3. Nombre minimal m de petites éprouvettes découpées dans chaque panneau.	58
Tableau I.4. Exigences générales à la sortie d'usine.	59
Tableau I.5. Exigences pour les panneaux dont l'épaisseur est comprise dans la gamme de 13 à 20 mm décrites dans les parties de 2 à 7 de la norme EN 312, [99]-[104].	60
Tableau I.6. Concentration maximale (ppm) de formaldéhyde dans un lieu clos [109].	62
Tableau I.7. Effet de la circulation d'air sur la quantité de formaldéhyde émise par des panneaux de particules [111].	63
Tableau I.8. Comparaison des valeurs obtenues sur des panneaux de particules de différentes épaisseurs [110].	64
Tableau I.9. Classes d'émission pour panneaux de particules, MDF et contreplaqués.	65
Tableau I.10. Nouvelles classes d'émission en discussion.	65
Tableau I.11. Dénomination des classes de collage.	66
Tableau I.12. Critères d'évaluation de la résistance au cisaillement.	67
Tableau II.1 Composition de la résine UF (F/U=1,6) fabriquée en laboratoire.	78
Tableau II.2 Composition de la résine PF (F/P=1,76) fabriquée en laboratoire.	79
Tableau II.3. Caractérisation des résines UF.	84
Tableau II.4. Composition en masse des mélanges UF/PUR pour la fabrication des panneaux de particules.	119
Tableau II.5. Composition en masse des mélanges PF/PUR pour la fabrication des panneaux de particules.	120
Tableau II.6. Composition en masse des mélanges UF/Albumine pour la fabrication des panneaux de particules.	120
Tableau II.7. Composition en masse des mélanges UF/UFP pour la fabrication des panneaux de particules.	121
Tableau II.8. Composition en masse des mélanges UF/PF-151N pour la fabrication des panneaux de particules.	122
Tableau II.9. Composition en masse des mélanges UF/PolyFox pour la fabrication des panneaux de particules.	122
Tableau II.10. Composition en masse des mélanges UF/PUR pour la fabrication des panneaux de contreplaqués.	129

Tableau II.11. Composition en masse des mélanges PF/PUR pour la fabrication des panneaux de contreplaqués.....	129
Tableau II.12. Exigences pour les panneaux de contreplaqués pour milieux secs, humides, extérieurs.	135
Tableau III.1. a) Résultats des résistances au cisaillement des échantillons de contreplaqué : conditions normales, immersion dans l'eau froide (24h) et dans l'eau bouillante pendant différents temps (min). b) Écart-type de résistance au cisaillement c) Variation de la résistance au cisaillement par rapport au contrôle (%).	159
Tableau III.2. Résultats des essais de la cohésion interne (IB) des panneaux de particules avec les mélanges collants UF+ pMDI.	162
Tableau III.3. a) Résultats des essais de cisaillement normal, à l'eau froide et à l'eau bouillante pour les panneaux de contreplaqué fabriqués avec les mélanges collants contenant les charges farine de blé et PUR. b) Variation de la résistance au cisaillement par rapport au contrôle (%).	166
Tableau III.4. a) Résultats de cohésion interne (IB) et de gonflement à l'eau froide (2h) et (24 h) pour des panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF+PUR. b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).	171
Tableau III.5. a) Résultats des essais de cisaillement normal, après immersion dans l'eau froide et l'eau bouillante pour les panneaux de contreplaqués fabriqués avec les mélanges collants (PF+farine du bois) et (PF+PUR) b) Variation de la résistance au cisaillement par rapport au contrôle (%).	172
Tableau III.6. a) Résultats des essais de cohésion interne (IB) normale et après immersion dans l'eau bouillante pendant 2 h pour les panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants PF+ polyuréthane en poudre (PUR). b) Variation de la cohésion interne (IB) par rapport au contrôle (%).	174
Tableau III.7. a) Résultats des essais de gonflement à l'eau froide et de la cohésion interne (IB) pour des panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants pMDI+PUR. b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).	180
Tableau III.8. a) Résultats des essais de gonflement à l'eau froide et à l'eau bouillante et de cohésion interne (IB) normale et après immersion dans l'eau bouillante pour des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF+ Albumine b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).	184
Tableau III.9. a) Résultats des essais de gonflement et de cohésion interne (IB) pour les panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF2 + PolyFox PF-151N. b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).	190
Tableau III.10. a) Résultats des essais de gonflement et de cohésion interne pour des échantillons de panneaux de particules fabriqués avec les mélanges collants UF1 (Dynea) + différents polyéthers fluorés (PolyFox). b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).	194
Tableau III.11. Déplacements chimiques et intégrations des pics principaux pour les résines UF1 (Dynea) et UF2 (BASF 350).	201
Tableau III.12. Proportions des différents constituants pour la préparation des résines UP.	203
Tableau III.13. Déplacements chimiques mesurés par RMN (¹³ C) pour les résines UP et UPF1.	205
Tableau III.14. a) Résultats des essais pour les panneaux de particules collés avec la résine UF commerciale (BASF 350) contenant différents pourcentages de la résine UFP1 b) Variation des résultats par rapport au contrôle (%).	212

Résumé

Amélioration des résines Urée-Formaldéhyde et Phénol-Formaldéhyde pour le collage des panneaux à base de bois

Nous avons cherché à améliorer les caractéristiques des résines aminoplastiques et phénoliques utilisées dans la fabrication des panneaux de particules et de contreplaqués. Pour cela nous avons incorporé différents additifs ou charges dans les résines. Il s'agit du polymère de diphenylméthane diisocyanate pMDI, du polyuréthane sous forme de poudre micronisée PUR, de l'albumine, de divers polyéthers fluorés PolyFox et de polycondensats UF à base de propionaldéhyde UFP.

L'ensemble des formulations et des méthodes de préparation des résines est présenté dans ce mémoire. Au laboratoire, nous avons synthétisé quatre types de résines : UF (Urée-Formaldéhyde), PF (Phénol-Formaldéhyde), UFP (Urée-Formaldéhyde-Propionaldéhyde) et UP (Urée-Propionaldéhyde). Nous avons également appliqué deux résines commerciales UF. Les résines ont été analysées par RMN ^{13}C , GPC, TMA et IR. Les panneaux de particules et de contreplaqués ont été fabriqués avec les différents mélanges collants, analysés pour certains d'entre eux par microdensitométrie et MEB et tous testés selon les normes européennes.

Pour les *panneaux de particules*, les résultats optimaux ont été obtenus avec les mélanges collants suivants :

- (8,5%UF + 1,5%pMDI) par rapport à la masse des copeaux secs dans les systèmes UF/pMDI
- (9%UF + 1%PUR en poudre) par rapport à la masse des copeaux secs dans les systèmes UF/PUR
- (7%PF + 2%PUR en poudre) par rapport à la masse des copeaux secs dans les systèmes PF/PUR
- (10%UF + 2%Albumine) par rapport à la masse des copeaux secs dans les systèmes UF/Albumine
- 0,11% en masse de PolyFox PF-151N par rapport aux résines UF solides dans les systèmes UF/PolyFox
- (9,5%UF + 0,5%UFP) par rapport à la masse des copeaux secs dans les systèmes UF/UFP

Pour les *panneaux de contreplaqués*, les meilleurs résultats ont été obtenus avec :

- le mélange collant (85%UF + 15%pMDI) dans les systèmes UF/pMDI
- la charge collante (10% farine de blé + 30% PUR) par rapport à la résine UF solide dans les systèmes UF/PUR
- la charge collante 20% PUR par rapport à la résine PF solide dans les systèmes PF/PUR

Mots clés : résines aminoplastiques, phénoliques, urée-formaldéhyde, UF, phénol-formaldéhyde, PF, pMDI, PUR en poudre, polyéthers fluorés, propionaldéhyde, TMA, RMN ^{13}C , GPC, FT-IR, microdensitométrie, mélange collant, charge collante, gonflement, cohésion interne, cisaillement, panneaux de particules, contreplaqués.

Summary

Improvement of Urea-Formaldehyde and Phenol-Formaldehyde resins for bonding wood based panels

The work in this thesis has tried to improve the characteristics of aminoplastic and phenolic resins used to make wood particleboard and plywood. To achieve this a number of different additives, active extenders and fillers have been added to the resins. These were polymeric diphenylmethane diisocyanate (pMDI), micronized waste polyurethane (PUR) powders, a protein namely albumin, a number of fluorinated polyethers (PolyFox) and urea-formaldehyde (UF) polycondensates in which part of the formaldehyde was substituted with propionaldehyde to form urea (formaldehyde-propionaldehyde (UFP) resins.

The totality of the formulations and methodologies used for the preparation of the resins is presented in this thesis. Four types of laboratory resins have been synthesised: UF (Urea-Formaldehyde), PF (Phenol-Formaldehyde), UFP (Urea-Formaldehyde-Propionaldehyde) and UP (Urea-Propionaldehyde). Two commercial UF resins have also been used. All the resins were analysed by ^{13}C NMR, gel permeation chromatography (GPC), thermomechanical analysis (TMA) and infrared spectrometry (FT-IR). The plywood and wood particleboard were prepared with the different glue-mixes, and tested according to the specifications of the relevant European Norms. Some of the panels were also analysed by X-ray microdensitometry and MEB.

In the case of *wood particleboard*, the best results were obtained with the following glue-mixes:

- 8,5%UF + 1,5%pMDI, solids on dry wood solids for the UF/pMDI copolymers
- 9%UF + 1% PUR powders, solids on dry wood solids in the UF/PUR resin systems
- 7%PF + 2%PUR powders, solids on dry wood solids in the PF/PUR resin systems
- 10%UF + 2% albumin, solids on dry wood solids in the UF/Albumin resin systems
- 0.11% by mass of PolyFox PF-151N fluorinated polyether on UF resin solids in the UF/PolyFox resin systems
- 9,5%UF + 0,5%UFP, solids on dry wood solids in the UF/UFP resin systems

In the case of the *plywood panels*, the best results were obtained with the following glue-mixes:

- 85%UF + 15%pMDI for the UF/pMDI copolymers
- The extender/filler (10%wheat flour + 30%PUR powder), on UF resin solids in the UF/PUR systems
- The extender/filler 20% PUR powder, on PF resin solids in the PF/PUR resin systems

Keywords: aminoplastic resins, phenolic resins, urea-formaldehyde, UF, phenol-formaldehyde, PF, pMDI, polyurethane powders, PUR, fluorinated polyethers, propionaldehyde, thermomechanical analysis, TMA, ^{13}C NMR, GPC, FT-IR, microdensitometry, glue-mixes, extender, swelling, cohesion, internal bond, shear strength, wood particleboard, plywood.