



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

UTILISATION DES POLYURÉTHANES RECYCLÉS COMME SUBSTITUT DES COLLES PMDI DANS LA PRODUCTION DES PANNEAUX DÉRIVÉS BOIS

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement: le 04-06-2010
pour l'obtention du titre de

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

Spécialité : Sciences du Bois

par

Reto PATTIS

Directeur de thèse: Prof. Dr. Antonio PIZZI

Co-encadrant de thèse: Dr. Frédéric PICHELIN

Composition du jury

Président:	Dr. Jean-Michel Leban	Directeur de recherche INRA, Champenoux, France
Rapporteurs:	Prof. Marie-Pierre Laborie	Institute of Forest Utilization and Work Sciences, University of Freiburg, Freiburg, Allemagne
	Prof. Bernard De Jeso	Université Bordeaux 1, Talence, France
Examineurs:	Dr. Jean-Michel Leban	Directeur de recherche INRA, Champenoux, France
	Dr. Urs von Arx	Haute école spécialisée bernoise, Bienne, Suisse

Préface

Ce travail de thèse de l'Université de Nancy I intitulé «utilisation des polyuréthanes recyclés comme substitution des colles pMDI dans la production de panneaux dérivés bois» a été une collaboration des entreprises Mobius Technologies et Kronotec. Ce projet a été supporté financièrement par les deux partenaires industriels et l'agence Suisse pour la promotion de l'innovation CTI.

Les objectifs du travail présent étaient de trouver un catalyseur qui permette de baisser la température de réactivation de la poudre de polyuréthane. Il avait pour objectif scientifique la compréhension de la réactivation de la poudre de polyuréthane et les interactions qui se produisent à la surface du bois en combinaison avec des adhésifs classiques.

Le fait que des déchets de l'industrie des mousses de polyuréthane pourraient être utilisés comme matière première dans la production des panneaux est très intéressant à plusieurs points de vue:

- Le point de vue économique, qui donne aux producteurs du panneau OSB l'opportunité de baisser les coûts d'adhésif et d'être plus compétitif vis-à-vis de la concurrence directe et par rapport aux autres produits de substitution comme par exemple les contreplaqués.
- Le point de vue écologique, qui fait intervenir moins de matières premières pour la production des panneaux et pour les rendre plus attractifs.
- Le point de vue technologique, qui augmente avec chaque effort de recherche la compréhension de la matière sur laquelle les producteurs de panneaux travaillent, indépendamment du résultat.

Les partenaires scientifiques de ce projet de développement étaient l'École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois (Enstib – France), la Haute école spécialisée bernoise, Architecture, bois et génie Civil (HESB – Suisse) et les collaborateurs des entreprises Mobius Technologies et Kronotec.

Remerciements

Merci tout d'abord à mon directeur de thèse, Prof. Antonio Pizzi et à mon co-encadrant Frédéric Pichelin, d'avoir assuré la direction de cette étude. J'ai apprécié l'autonomie avec laquelle ils m'ont laissé évoluer.

Merci à Thomas Grafenauer (Kronoholding), Joachim Hasch (Kronopol) et Dean Budney (Mobius Technologies) d'avoir soutenu cette thèse du point de vue économique.

Je remercie les chimistes Urs von Arx, Paul Berthevas et Dirk Grunwald, pour leurs conseils très avisés, leur soutien pour les questions de chimie et la bonne communication. Merci à Milena Properzi pour la gestion du projet, ce qui m'a permis de me concentrer sur les points scientifiques de ce travail. Merci à Michael Grossenbacher et Dirk Müller pour leurs conseils pour les essais pratiques au laboratoire et les informations concernant les constatations sur les lignes industrielles.

Merci à tout le personnel de l'unité matériau et bois de la Haute Ecole Spécialisée Bernoise pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur grande réactivité.

Je remercie enfin Christelle Ganne-Chédeville et Marion Noël pour avoir amélioré la lisibilité et la mise en forme de ce manuscrit et avoir supprimé les traces de ma langue maternelle dans le texte en français.

Résumé

La poudre de polyuréthane à base de déchets de mousse de polyuréthane a des capacités de liant classique sous certaines conditions. Ceci est très intéressant du point de vue écologique car cela permet de rallonger le cycle de vie du polyuréthane et d'économiser le premier substituant de la colle classique qui est produit à partir de 100% de matière première.

Le but de cette étude était d'améliorer l'application de la poudre de polyuréthane, comme substituant de la colle pMDI, dans la production des panneaux OSB.

Une importante partie de ce travail était de mieux comprendre la réactivation de la poudre de polyuréthane et les conditions nécessaires pour que la poudre puisse fonctionner de façon optimale.

Des résultats de recherche ont montré que l'uréthane est dégradé à une température de 165°C en groupements d'isocyanate et de polyols. La formation d'isocyanate a pu être démontrée par plusieurs méthodes. Le savoir a été généré dans des laboratoires et confirmé avec des essais pratiques sur des lignes industrielles.

Un des objectifs principaux de ce travail était de baisser la température de décomposition de la poudre de polyuréthane à un niveau suffisamment bas pour que la poudre puisse être utilisée non seulement dans les couches externes mais aussi dans la couche médiane du panneau.

Dans la première phase de ce travail la poudre de polyuréthane sans additifs a été analysée. Ensuite une sélection entre différents catalyseurs utilisés dans la production de mousse de polyuréthane a été effectuée. Pour pouvoir quantifier la capacité du catalyseur une machine permettant de produire des disques à base de polyuréthane pur a été développée. Cette machine a fourni la base pour pouvoir sélectionner le catalyseur le plus performant. Ainsi cette machine donne à l'entreprise Mobius Technologies une très bonne et simple solution pour déterminer les propriétés de la poudre de polyuréthane traitée ou non traitée et pour en déterminer la qualité.

Enfin, les résultats de la recherche ont pu être mis en application à l'échelle industrielle sur des lignes industrielles d'OSB chez les entreprises Kronoply, Kronofrance et chez un producteur d'outre-mer qui reste anonyme dans ce document pour des raisons de discrétion liée à l'entreprise Mobius Technologies.

Il a été possible de baisser la température de décomposition de la poudre jusqu'à 147°C, grâce au catalyseur employé. L'objectif de 120°C comme température de décomposition n'a donc pas été atteint.

Mots-clés: adhésion, poudre de polyuréthane, poudre de polyuréthane micronisée, isocyanate, panneau dérivé bois, recyclage

Abstract

The polyurethane powder based on recycled material or polyurethane slab stocks shows bonding properties under certain circumstances. This is interesting from the ecological point of view, because the product life cycle of the polyurethane is prolonged. In addition to that the powder can be used as substitute for standard adhesives which are produced on 100% non renewable resources.

The goal of this project was the improvement of the application of polyurethane powder, as substitute of pMDI-adhesives, which are used in the production of OSB boards.

One major aspect of the study was the understanding of the reactivation of the polyurethane powder and to find out the conditions for an optimized use of the powder.

The results of the research demonstrated that at the degradation temperature of about 165°C the urethane bond is decomposed into isocyanates and polyols, which is already well known in polyurethane chemistry. The reverse reaction to polyurethanes could be proved by several methods. This was done in lab scale and also under industrial conditions.

The main objective of the present study was to lower the activation temperature of the polyurethane powder as pMDI adhesive substitute in the core and the surface layer of wood based panels.

In the start-up phase the polyurethane powder was used and analysed without any additives. Later on a selection of different typical polyurethane catalysts were used. To quantify the efficiency of different catalysts a special machine was constructed. This new developed machine provided us with the results to select the most performing catalyst. In addition this machine was used as an easy and efficient quality control tool of Mobius Technologies.

The results were used to apply the polyurethane powder on industrial production units of Kronoply (Germany), Kronofrance (France) and unstated OSB-producer in overseas.

It was possible to lower the activation temperature by the use of a catalyst to about 147°C. The ambitious intent to reach a temperature of 120°C was not achieved.

Key words: adhesion, polyurethane powder, micronized polyurethane powder, isocyanates, wood based panels, recycling

Sommaire

REMERCIEMENTS	2
RÉSUMÉ	3
ABSTRACT	4
SOMMAIRE	5
TABLE DES MATIÈRES	6
INTRODUCTION	9
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
2 MATÉRIAUX ET MÉTHODES	61
3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	88
4 CONCLUSIONS GÉNÉRALES, LIMITES DES SOLUTIONS ET PERSPECTIVES	178
5 ANNEXES	181

Table des matières

REMERCIEMENTS	2
RÉSUMÉ	3
ABSTRACT	4
SOMMAIRE	5
TABLE DES MATIÈRES	6
INTRODUCTION	9
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
1.1 Le bois	11
1.1.1 Structure de la paroi cellulaire	13
1.1.2 Composition chimique du bois	14
1.2 Types d'adhésifs utilisés dans la fabrication des panneaux dérivés bois	17
1.2.1 Les aminoplastes et les phénoplastes	17
1.2.2 Colles isocyanate	22
1.3 Les polyuréthanes	27
1.3.1 Production des isocyanates	27
1.3.2 Production de polyuréthane	30
1.3.3 Structure du polyuréthane	33
1.3.4 Additifs utilisés dans la production des polyuréthanes	33
1.3.5 Décomposition du polyuréthane	37
1.3.6 Recyclage du polyuréthane	40
1.4 Adhésion et revêtement de surface	47
1.5 Panneaux OSB	50
1.5.1 Histoire de l'OSB	50
1.5.2 Objectifs et applications de l'OSB	50
1.5.3 Production des panneaux OSB	50
1.6 Analyses physiques et chimiques	57
1.6.1 Calorimétrie différentielle à balayage	57
1.6.2 Analyse thermogravimétrique	58
1.6.3 Analyse thermomécanique	58
1.6.4 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	58
1.6.5 Spectroscopie infrarouge	58
1.6.6 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	59
2 MATÉRIAUX ET MÉTHODES	61
2.1 Démarche	61
2.2 Matériaux	61
2.2.1 Mousse de polyuréthane recyclée	61
2.2.2 Catalyseurs à base d'amines	61
2.2.3 Catalyseurs à base de métaux	61
2.2.4 Source ultérieure de polyol	62
2.2.5 Polyméthylène-diisocyanate (pMDI)	62
2.3 Microscopie électronique à balayage	62
2.4 Mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage	62
2.4.1 Calculs d'énergie d'activation	63
2.5 Mesures thermogravimétriques	63
2.6 Mesures dynamiques de l'angle de contact	63
2.7 Analyse thermomécanique (TMA)	64
2.8 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	66
2.8.1 Thermodésorption	67

2.8.2	Piégeage des produits gazeux.....	68
2.8.3	Chromatographie en phase gazeuse.....	68
2.8.4	Spectrométrie de masse	68
2.9	Analyse de la spectroscopie infrarouge	69
2.9.1	Analyse de la spectroscopie infrarouge à réflexion totale avec Golden Gate	69
2.10	Analyses par résonance magnétique nucléaire du solide ¹³C.....	70
2.11	Caractérisation des panneaux dérivés bois	71
2.12	Caractérisation des colles	71
2.13	Production des disques de mousse de polyuréthane à l'échelle du laboratoire avec un prototype de presse 72	
2.13.1	Paramètres de pressage des disques MPU avec catalyseurs.....	72
2.13.2	Préparation de la poudre de polyuréthane - catalyseur.....	73
2.13.3	Préparation des échantillons	73
2.13.4	Propriétés mécaniques des disques poudre de polyuréthane – catalyseur	76
2.13.5	Paramètres de pressage des disques avec copeaux de surface de panneaux de particules, de MPU et de MPU-catalyseur.....	77
2.14	Production des panneaux à deux couches	78
2.15	Production des panneaux à l'échelle du laboratoire	79
2.15.1	Production des panneaux OSB avec catalyseur à l'échelle du laboratoire	80
2.16	Production des panneaux OSB à l'échelle industrielle	85
2.16.1	Production des panneaux avec de la poudre de polyuréthane sans catalyseur dans la couche externe 85	
2.16.2	Production des panneaux avec de la poudre de polyuréthane avec catalyseur dans la couche externe chez Kronoply en Allemagne	85
2.16.3	Production de panneaux avec de la poudre de polyuréthane avec catalyseur dans la couche externe chez un producteur d'outre-mer	86
2.17	Base pour les calculs du modèle de la surface spécifique de colle pMDI-MPU	86
2.18	Base pour le modèle économique.....	87
3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	88
3.1	Propriétés de la poudre de polyuréthane pure en tant qu'adhésif (sans addition de catalyseur).....	88
3.1.1	Structure de la poudre de polyuréthane	88
3.1.2	Viscosité de mélanges avec de la poudre de polyuréthane et différents types de colles	89
3.1.3	Influence de la poudre de polyuréthane sur l'angle de contact de différentes colles	90
3.1.4	Résultats calorifiques (DSC)	94
3.1.5	Résultats des analyses thermomécaniques.....	101
3.1.6	Résultats FTIR de la poudre de polyuréthane.....	104
3.1.7	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du ¹³ C	109
3.1.8	Perte de masse sous influence thermique.....	112
3.1.9	Caractérisation des produits gazeux.....	113
3.1.10	Caractérisation de disques de mousse PUR.....	116
3.1.11	Caractérisation de panneaux avec de la poudre de polyuréthane dans les couches externes	118
3.1.12	Résumé et conséquences de l'utilisation de MPU	120
3.2	Réactivation du polyuréthane par des catalyseurs.....	121
3.2.1	Catalyseurs à base d'amines tertiaires	121
3.2.2	Catalyseurs à base de métaux.....	126
3.2.3	Sélection du catalyseur	138
3.2.4	L'influence du bois sur la décomposition du polyuréthane.....	139
3.2.5	Influence du catalyseur sur la colle pMDI	141
3.2.6	Production des panneaux au niveau du laboratoire (ARC-Edmonton).....	141
3.2.7	Production industrielle des panneaux OSB avec un mélange MPU-catalyseur	152
3.3	Poudre de polyuréthane comme agent épaississant actif	156
3.4	Modèle du comportement de la poudre de polyuréthane recyclée	161

3.4.1	Décomposition de la poudre de polyuréthane pure.....	161
3.4.2	Influences des paramètres de pressage sur la réactivation de la poudre de polyuréthane.....	164
3.4.3	Polyuréthane en contact avec une colle classique.....	166
3.4.4	Facteur de compression.....	170
3.4.5	Surface spécifique de colle pMDI-MPU.....	172
3.5	Calcul économique.....	174
3.5.1	Fluctuations des prix des matières premières.....	174
3.5.2	Conséquences financières de l'utilisation de poudre de polyuréthane pour les producteurs des panneaux OSB.....	175
4	CONCLUSIONS GÉNÉRALES, LIMITES DES SOLUTIONS ET PERSPECTIVES.....	178
5	ANNEXES.....	181
5.1	Mesures de DSC.....	181
5.2	Mesures FTIR.....	184
5.3	Analyse thermogravimétrique.....	186
5.4	Spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	187
5.4.1	CPG/SM de poudre de polyuréthane souple MPU200R.....	189
5.5	Mesure calorimétrique DSC.....	193
5.5.1	Catalyseurs à base de métaux.....	193
5.6	Résistance mécanique des disques de polyuréthane.....	201
5.6.1	Cohésion Interne des disques de polyuréthane pur.....	201
5.6.2	Valeurs effectives des résistances à la traction des disques.....	202
5.6.3	Production des disques de polyuréthane avec des copeaux de surfaces.....	204
5.7	Production des panneaux OSB à l'échelle du laboratoire.....	205
5.8	Résultats des essais industriels des panneaux produits sur la ligne OSB de l'entreprise Kronoply.....	214
5.9	Résultats des essais industriels des panneaux produits sur la ligne OSB d'outre mer.....	215
5.10	Valeurs exactes de résistances au cisaillement du contreplaqué avec différents mélanges de colle.....	217
5.11	Résultat du modèle de la surface spécifique d'une mélange de colle pMDI avec MPU.....	218
5.12	Fiches techniques.....	219
5.12.1	MPU200R.....	219
5.12.2	Huntsman Suprasec 5025.....	220
5.13	Tableaux.....	222
5.14	Figures.....	223
5.15	Références bibliographiques.....	229

Introduction

La concurrence et le coût des matières premières ont augmenté très fortement ces dernières années. Les producteurs de panneaux sont forcés d'optimiser leur production. Cela signifie qu'ils sont forcés d'augmenter la capacité de production pour baisser les coûts fixes par unité produite et de baisser les coûts des matières premières sans changer les propriétés de leurs produits finis.

En plus de l'objectif de baisser les coûts de production, les industriels du panneau ont pour objectif d'améliorer leurs produits du point de vue écologique. L'entreprise Mobius Technologies offre aux producteurs d'OSB l'opportunité de faire des économies lors de la production grâce à ses produits.

Le second objectif des producteurs d'OSB est d'augmenter la compétitivité des panneaux OSB face à d'autres produits de substitution possibles comme par exemple le contreplaqué.

Des résultats de recherche de Dow Chemical ont montré qu'il est possible de décomposer des polyuréthanes en deux groupes fonctionnels primaires – isocyanate et le hydroxyle. Les isocyanates libres issus d'uréthane décomposé réagissent rapidement avec les groupements hydroxyles présents à proximité. Cette propriété est très intéressante pour réutiliser les déchets dans la production et la transformation des mousses polyuréthane.

Mobius Technologies a développée des technologies, permettant de pulvériser les déchets de polyuréthane en une poudre très fine et de les réutiliser dans la production des panneaux OSB comme adhésif sur la base des mécanismes décrits au dessous. Mobius Technologies a introduit ce produit dans la production d'OSB comme substitut de la colle pMDI dans la couche externe sans avoir de considérables changements des propriétés des panneaux. L'avantage de prix par rapport à la colle pMDI classique est considérable.

Jusqu'à présent la poudre de polyuréthane est utilisée uniquement dans les couches externes des panneaux OSB. Une série d'essais de plusieurs mois a été réalisée sur les lignes d'OSB des entreprises Kronoply et Kronopol qui font partie du Swiss Krono Group.

La réactivation de la poudre de polyuréthane n'était pas possible dans la couche médiane des panneaux sous des conditions classiques, car les températures au cœur des panneaux étaient trop basses pendant le processus de pressage.

Le but est donc de trouver une méthode pour pouvoir réactiver la poudre de polyuréthane dans la couche médiane et donc de baisser sa température de décomposition.

L'idée est de baisser la température de décomposition de la poudre de polyuréthane grâce à des catalyseurs classiques qui sont déjà utilisés dans la production de mousses de polyuréthane. **Le travail présent se base sur l'hypothèse que les réactions chimiques sont réversibles. Il devrait donc être possible de baisser la température de décomposition aussi bien que la température de réticulation.**

L'École Nationale Supérieure des Technologies et Industries de Bois (Epinal, France) et la Haute école spécialisée bernoise (Bienne, Suisse) ont de très bons contacts avec les entreprises Mobius Technologies et le producteur de panneaux dérivés bois Swiss Krono Group.

Un producteur dans le recyclage de poudre de polyuréthane, un producteur de panneaux dérivés bois et des instituts de recherche profondément enracinés dans l'industrie du bois donnent une très bonne constellation pour un projet de recherche. L'agence Suisse pour la promotion de l'innovation CTI a ainsi fourni des subsides, car ce projet a de forts intérêts économiques et écologiques.

1 Etude bibliographique

1.1 Le bois

Le bois est composé de différents tissus. L'écorce est formée de l'écorce externe (suber), tissu inerte qui protège le bois contre les impacts extérieurs et de l'écorce interne (liber), qui conduit la sève élaborée des feuilles aux racines.

Entre l'écorce et le bois se trouve le cambium. Le cambium ou assise génératrice libéro-ligneuse, est composé des cellules initiales qui ont la faculté de se diviser en cellules libériennes ou ligneuses. Les cellules libériennes peuvent se diviser de nouveau. Les cellules ligneuses forment le bois et augmentent le diamètre de l'arbre.

L'aubier est la couche active qui se situe sous le cambium. Ses cellules, nommées trachéides, conduisent de l'eau et des substances nutritives vers la cime de l'arbre. Dans les zones tempérées, le bois produit au printemps des cellules avec des parois minces, avec une grande capacité de conduction. À l'automne, il se forme des cellules avec des parois épaisses permettant le soutien mécanique, mais qui conduisent moins de sève que les cellules produites au printemps.

Dans l'aubier on trouve aussi des cellules parenchyme. Elles permettent de stocker de l'amidon et du sucre. À cause de la teneur en amidon et en sucre dans l'aubier, beaucoup d'insectes et de champignons attaquent cette partie du bois. La durabilité de l'aubier n'est donc pas très élevée. Avec le temps les cellules de l'aubier subissent d'importantes modifications anatomiques, chimiques et physiques: c'est la duraminisation.

Le duramen n'a qu'une fonction mécanique. Pendant la duraminisation les vaisseaux se ferment et le flux de sèves est bloqué. L'apparence du duramen peut être très différente de celle de l'aubier. En général les essences de bois avec un duramen foncé sont très durables. En effet, le duramen contient certains produits, surtout des produits phénoliques, qui évitent une attaque des prédateurs (Fengel et Wegener, 2003; Jodin et Keller, 1994).

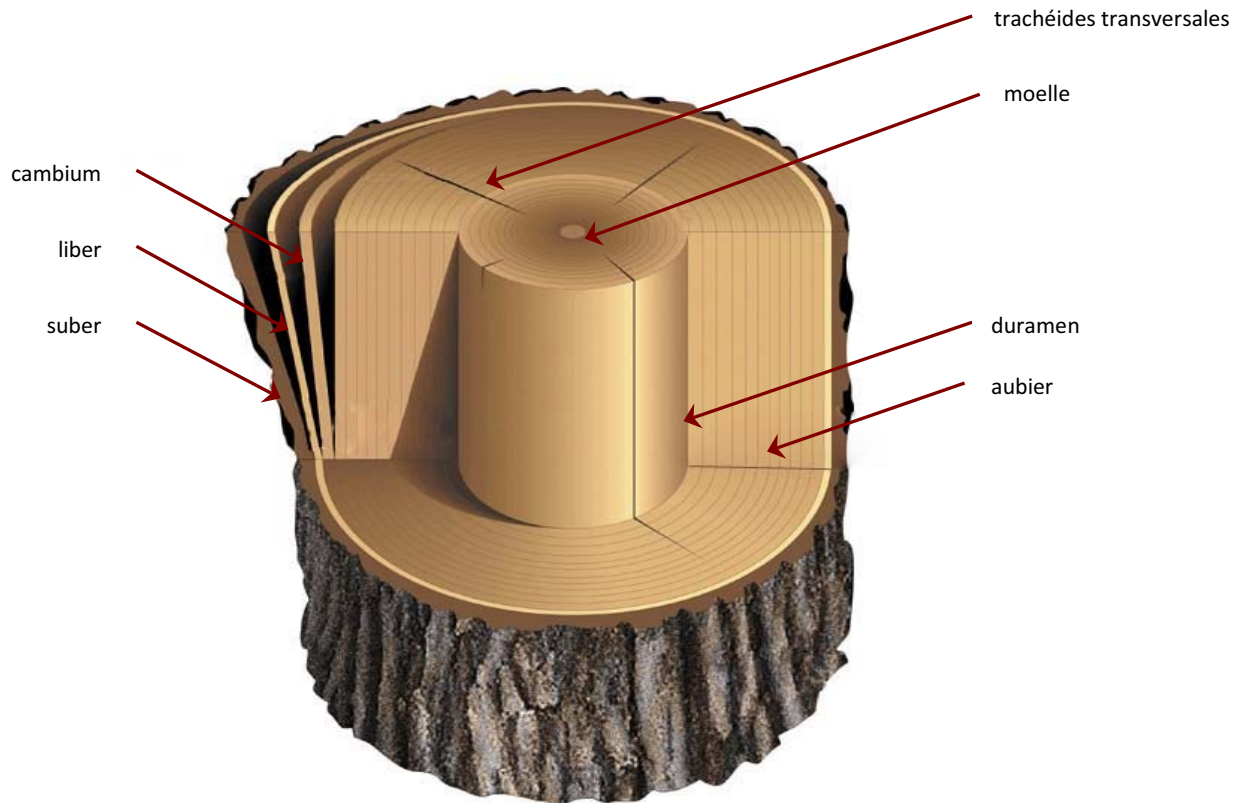


figure 1: Coupes transversale et radiale dans un billon (Www.Bilderwoerterbuch.Com, 2008)

Les tissus formés par le cambium se différencient en cellules ayant trois fonctions principales qui sont la conduction des matières nutritives, le soutien mécanique de la tige et le stockage de substances.

L'anatomie du bois est étudiée communément selon trois plans perpendiculaires: le plan transversal, radial et tangentiel. Il s'agit donc d'un matériau anisotrope.

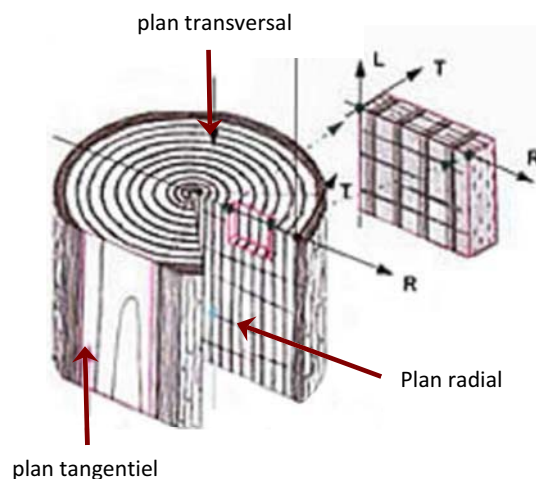


figure 2: Plans de référence du bois (Noël, 2007)

Chez les résineux il existe deux principaux types de cellules. Les trachéides et les cellules de parenchyme qui forment une anatomie régulière et uniforme. Les trachéides représentent 90% des cellules et remplissent les fonctions de conduction de la sève et le soutien mécanique. Les cellules de parenchymes sont des cellules avec des parois minces qui ont la fonction de stockage. Chez les feuillus, chaque fonction est remplie par un type de cellule particulier. Les vaisseaux conduisent la

sève brute, les fibres assurent la résistance mécanique et les cellules de parenchyme stockent les réserves.

1.1.1 Structure de la paroi cellulaire

Les cellules du bois se composent de plusieurs couches. Une couche intercellulaire ou lamelle moyenne, qui soude les cellules entre elles et une paroi cellulaire, elle-même divisée en plusieurs couches.

La lamelle moyenne est composée principalement de lignine avec une petite quantité de produits pectiques. Dans le procédé de défibrage du bois pour la production de panneaux de fibres (MDF), le bois est chauffé avec de la vapeur d'eau pour ramollir la lamelle moyenne permettant ainsi de séparer les fibres.

La paroi primaire, entre la lamelle moyenne et la paroi secondaire, est constituée de microfibrilles de cellulose, de lignine, de substances pectiques et d'hémicelluloses.

La paroi secondaire est très épaisse, rigide et avec une teneur très élevée en cellulose (Kishi, Harada et Saiki, 1977). L'angle des microfibrilles des couches S1 à S3 est différent et augmente la résistance des fibres.

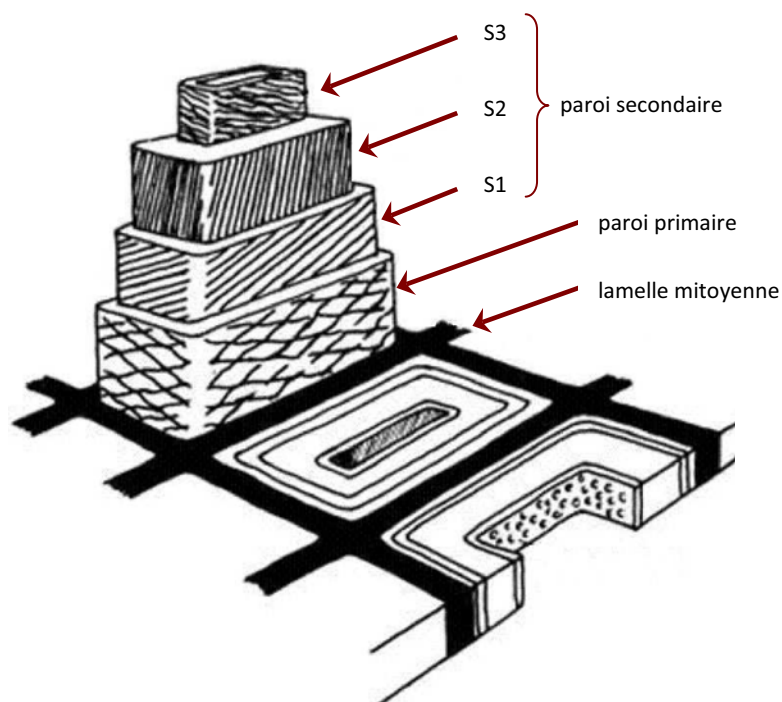


figure 3: Structure schématique de la paroi cellulaire de trachéides de fibres (Fengel, 2003)

Le bois a une structure comparable au béton armé. Dans le cas du béton c'est l'armature qui donne la résistance à la traction. Dans le cas du bois la cellulose ou bien les fibres jouent le rôle d'armature. Le béton, dans le cas du béton armé, ou la lignine, dans le cas du bois, permet de donner une bonne résistance à la compression.

1.1.2 Composition chimique du bois

Les substances chimiques constituant le bois peuvent être divisées en deux principaux groupes: les substances macromoléculaires et les substances de faible masse molaire. Les substances de faible masse molaire sont très spécifiques selon les espèces (Fengel et Wegener, 2003).

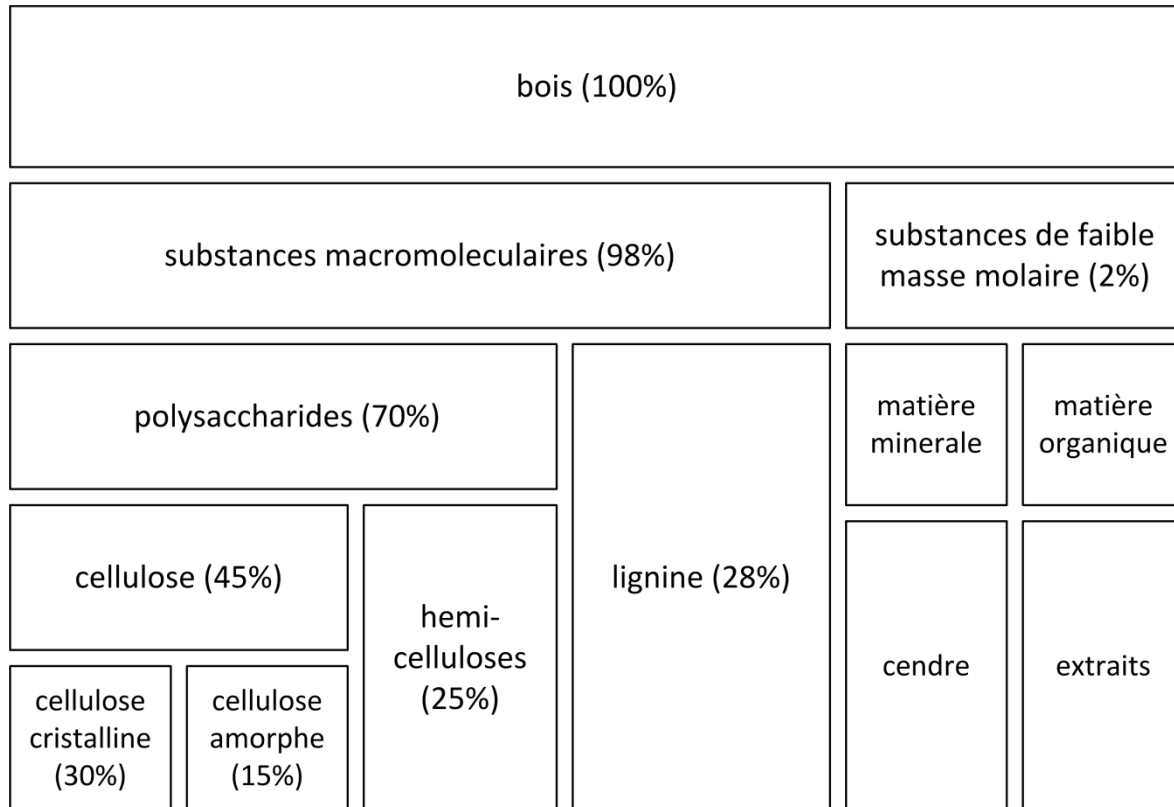


figure 4: Substance du bois avec des pourcentages approximatifs (Noël, 2007)

1.1.2.1 Cellulose

La **cellulose** est un polymère linéaire constitué d'unités de cellobioses sur lesquelles se trouvent des groupes fonctionnels hydroxyles qui réagissent entre eux pour former des liaisons hydrogène. Des liaisons hydrogène peuvent également se former entre la cellulose et les groupes hydroxyle (-OH) de l'eau.

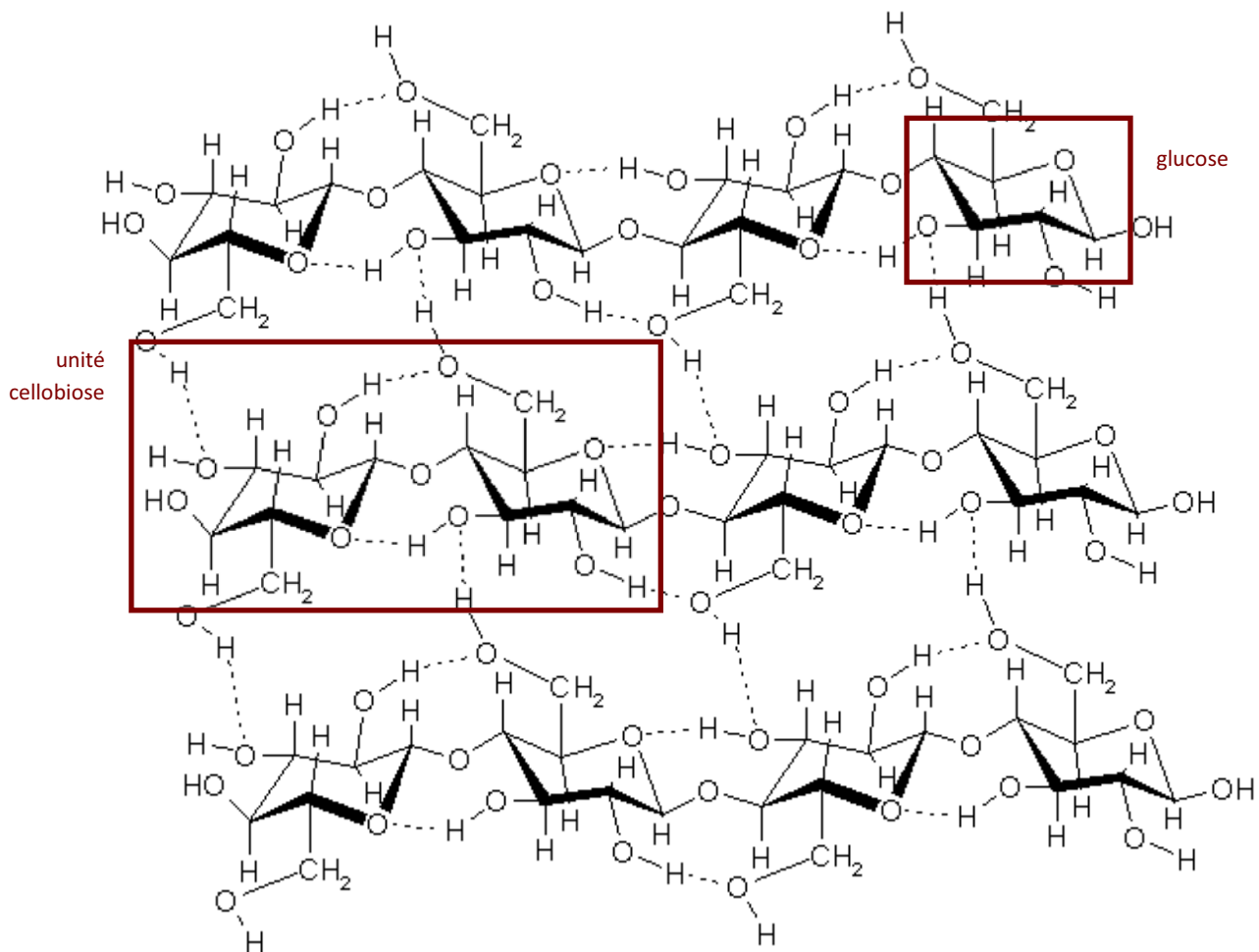


figure 5: Stéréochimie de la cellulose avec les liaisons hydrogène (Www.Steve.Gb.Com, 2008)

Le degré de polymérisation, ou bien la longueur des chaînes, est définie par le nombre d'unités de glucoses d'une chaîne. Les celluloses peuvent avoir un degré de polymérisation jusqu'à 15'000 (Kürschner, 1966). Les macromolécules de cellulose sont réunies en fibrilles. A l'intérieur des fibrilles il existe des régions cristallines et des régions amorphes (Blazej, Suty et Krokoska, 1975).

1.1.2.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont de petites chaînes de plusieurs types de monomères comme des hexoses (mannoses, galactoses, glycoses), pentoses (xylozes et arabinoses) et des dérivés de sucre (acides uroniques) (Blazej, Suty et Krokoska, 1975). Chez les résineux, les hémicelluloses sont constituées à 75% d'hexoses à 25% de pentoses. Dans le cas des feuillus, leur proportion est approximativement inversée (Haluk, 1994).

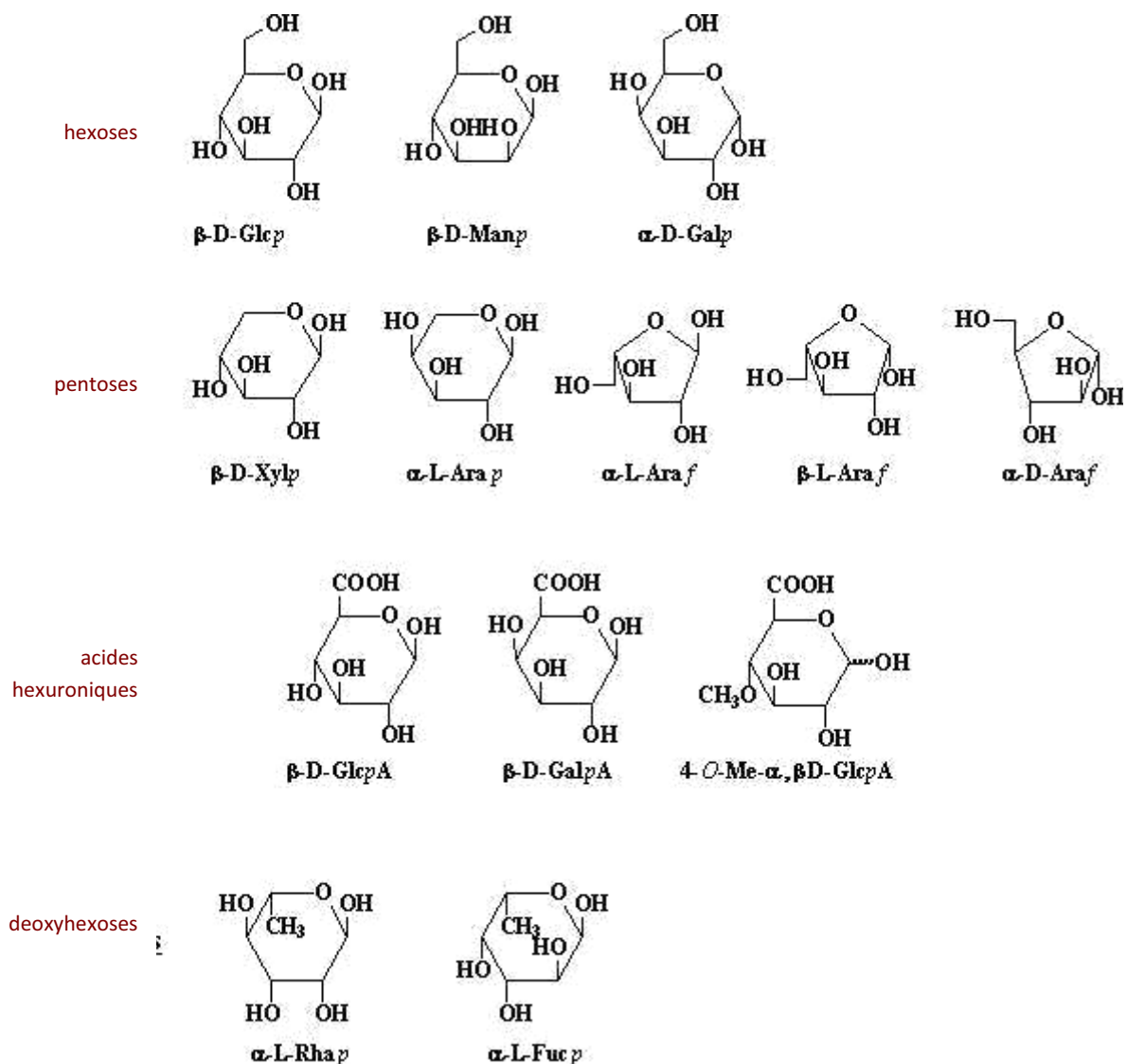


figure 6: Constituants des hémicelluloses

1.1.2.3 Lignine

Après les celluloses, les lignines sont les polymères les plus importants du bois. La teneur en lignine peut varier entre 20 et 40%. La structure des lignines est très complexe étant donné le grand nombre de types de liaisons existantes et l'association désordonnée des monomères.

La structure phénolique de la lignine augmente la résistance du bois, ou bien de la fibre, contre les attaques chimiques ou biologiques (Zeppenfeld et Grunwald, 2005).

Il existe un grand nombre de lignines différentes dans le bois (Haluk, 1994).

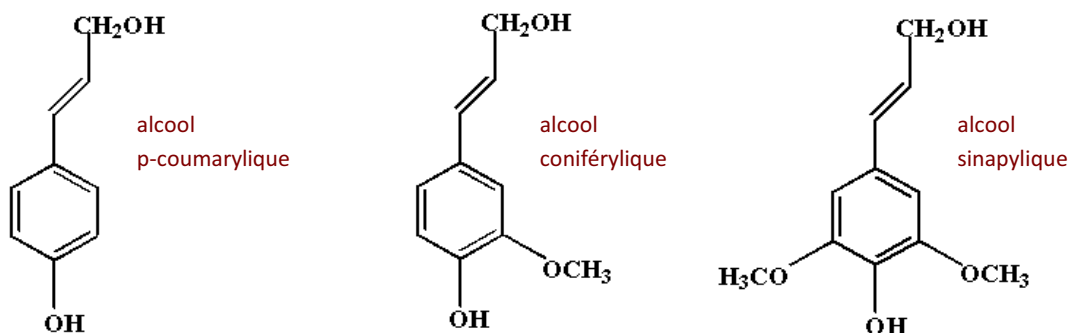


figure 7: Monomères de la lignine (Www.Uky.Edu, 2008)

1.2 Types d'adhésifs utilisés dans la fabrication des panneaux dérivés bois

Ce sous chapitre présente les informations sur les liants qui sont utilisés dans l'industrie des panneaux. Toutes les colles qui sont mentionnées ici sont thermodurcissables.

Le taux d'encollage correspond à la quantité de résine utilisée pour la fabrication d'un panneau. Il est couramment exprimé en pourcentage de résine solide par rapport à la masse de copeaux anhydres, utilisés pour la fabrication des couches internes et externes du panneau. Les taux d'encollage peuvent varier très fortement, selon le type de résine appliqué.



Les taux d'encollage pour des panneaux de particules classiques, produits avec une colle urée-formol varient pour les couches externes de 9 à 11% et pour la couche interne de 7 à 10%. Pour des panneaux d'OSB¹, produits avec du MUPF² les taux d'encollage dans les couches externes varient entre 11 et 13%. Les taux d'encollage pour des panneaux d'OSB produits avec du pMDI³ sont inférieurs à 6%. Les taux d'encollage donnent seulement une information, si l'on compare des panneaux de mêmes densités. C'est pour cette raison que l'expression des quantités de colle en kg de masse sèche par m³ est préférée dans l'industrie du panneau.

1.2.1 Les aminoplastes et les phénoplastes

Les aminoplastes sont un groupe de colles dont l'urée est l'un des composants principaux. Les colles UF⁴, MF⁵, PF⁶, RF⁷ et les hybrides comme les MUF etc. sont produits à partir de l'azote et du pétrole. Les différentes étapes de la synthèse de ces colles sont présentées sur la figure suivante:

¹ OSB = Oriented Strand Board

² MUPF = colle melamine-urée-phénole-formaldehyde

³ pMDI = poly méthylène-diphényle-diisocyanate

⁴ UF = urée-formol

⁵ MF = mélamine-formole

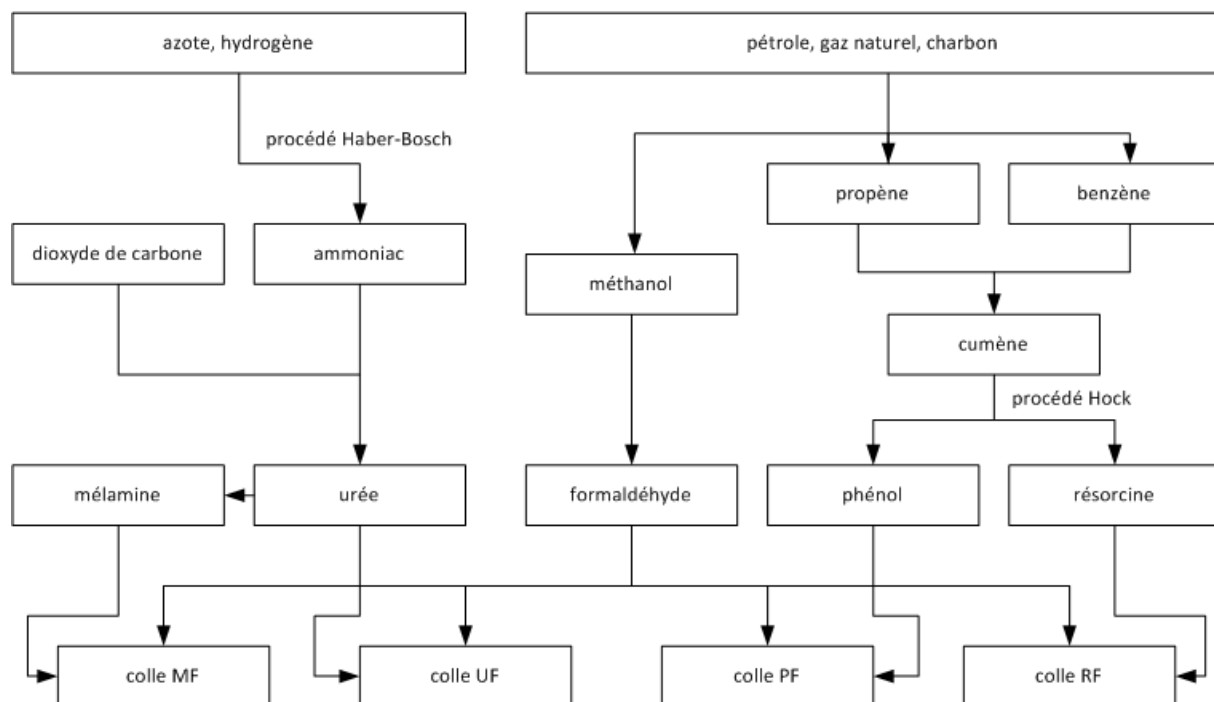


figure 8: Matières premières intervenant dans la synthèse des colles aminoplastes (Wecobis.lai.Fzk.De, 2009)

1.2.1.1 Résines urée-formaldéhyde

Les résines UF sont les colles les plus utilisées dans la production des panneaux de faible résistance à l'eau à cause de leur coût peu élevé en matières premières, pour leur réactivité élevée et leur grande tolérance aux charges ou matériaux de remplissage. Ces résines peuvent être utilisées comme systèmes de colles durcissant à froid ou à chaud (Zeppenfeld et Grunwald, 2005).

La consommation européenne des résines UF se situe aux alentours de 5.1 million t/a (Grostad et Dunky, 2008).

1.2.1.1.1 Synthèse et réticulation des résines d'urée-formaldéhyde

Dans une première étape l'urée et le formaldéhyde réagissent en solution aqueuse. Le formaldéhyde réagit avec l'urée par addition et il se forme des liaisons du type monométhylolurée (1), diméthylolurée (2) et triméthylolurée (3). Cette réaction se produit en milieu alcalin.

⁶ PF = phénol-formol

⁷ RF = résorcine-formol

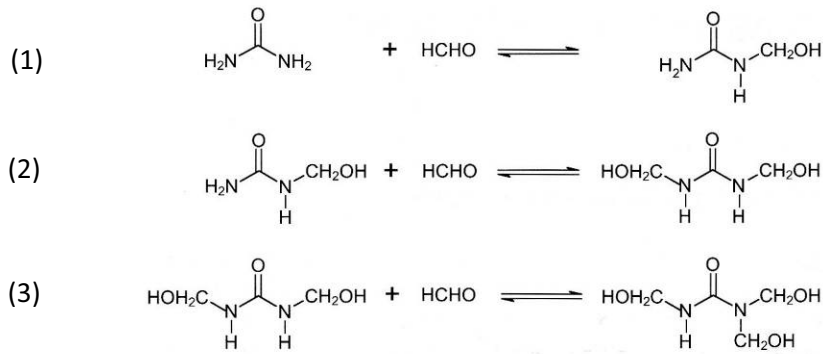


figure 9: Réaction d'addition du formaldéhyde avec l'urée (Zeppenfeld et Grunwald 2005)

En chauffant le milieu et en baissant le pH, les méthylolurées condensent en produits de poids moléculaire élevé. Il se forme surtout du méthylène, du méthylène-éther et du polyoxyméthylène. Le méthylène-éther et le polyoxyméthylène ne sont pas stables et peuvent être hydrolysés ce qui est l'une des causes principales des émissions de formaldéhyde des produits finaux.

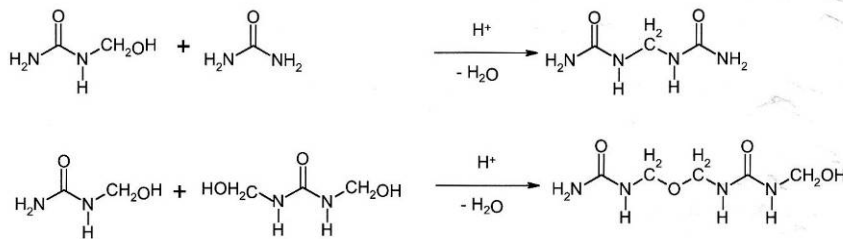


figure 10: Polycondensation des méthylolurées (Zeppenfeld et Grunwald 2005)

Le degré de polycondensation (n) de cette résine se situe entre 1 et 1500. Selon l'utilisation, son poids molaire est de 100 à 400 g/mol. La valeur du rapport entre l'urée la formaldéhyde (urée : formaldéhyde) a une très grande influence sur la vitesse du durcissement et les performances mécaniques de la colle (Pizzi, 1994). Un des plus grands désavantages des colles UF est leur tendance à l'hydrolyse en présence d'eau et/ou d'acide, surtout à températures élevées (Pizzi, 1983). Les colles utilisées pour produire les panneaux E1⁸ ont un rapport molaire urée : formol de 1 : 0.9 jusqu'à 1 : 1.1 (Zeppenfeld et Grunwald, 2005).

1.2.1.2 Résines mélamine-urée-formaldéhyde

Les résines MUF ressemblent du point de vue de leur structure chimique fortement aux résines UF (Zeppenfeld et Grunwald, 2005). L'avantage des colles MUF par rapport aux colles UF est leur meilleure résistance à l'hydrolyse en présence d'humidité (Cremonini et Pizzi, 1997). La mélamine peut être additionnée pendant la production de la résine de manière similaire à l'ajout de l'urée dans la production des résines UF (Pizzi, 1983). La mélamine est souvent additionnée pour produire des

⁸ E1 = correspondre à un panneau avec des taux d'émissions de formaldéhyde inférieure à 6.5 mg/100 g par panneaux. La classification des panneaux selon la norme EN312 pour les émissions de formaldéhyde avec la méthode d'essai selon EN120 (perforateur).

colles UF avec de faibles taux d'émission de formaldéhyde. La raison principale est la bonne résistance à l'hydrolyse de la résine, qui évite une libération du formaldéhyde.

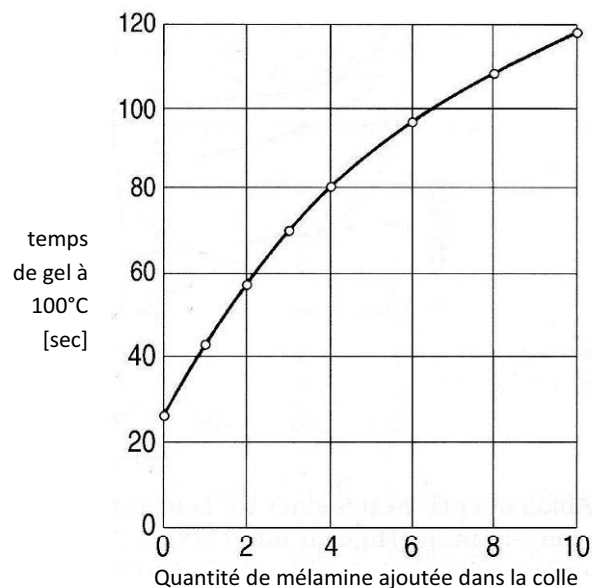


figure 11: Augmentation du temps de gel en fonction de l'addition de mélamine dans une colle UF avec un rapport molaire de 1:1.9 (Dunky et Niemz 2002)

Des résines mélamine-formaldéhyde MF (sans addition d'urée) sont rarement utilisées à cause du prix élevée de la mélamine. Le prix de la mélamine est 4 à 5 fois plus élevé que le prix de l'urée.

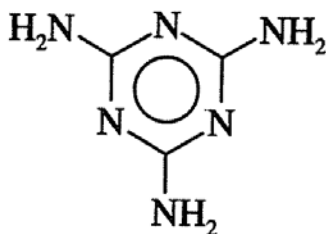


figure 12: Structure de la mélamine

1.2.1.3 Résines phénol-formaldéhyde

L'utilisation des colles phénol-formaldéhyde (PF) a été développée à la fin du 19^{ième} siècle. Leur introduction commerciale a eu lieu à partir de 1903 (Pizzi, 1983). Aujourd'hui les résines PF sont, après les résines UF et MUF, les plus utilisées dans l'industrie (Zeppenfeld et Grunwald, 2005). Les résines phénoliques sont aussi utilisées sous forme de poudre dans la production des panneaux OSB.

Les résines phénoliques peuvent être obtenues par deux méthodes différentes. Les résines résoles sont obtenues en milieu alcalin en excès de formaldéhyde. Les résines novolaques sont obtenues en milieu acide en défaut de formaldéhyde. Le durcissement final des novolaques se produit seulement en présence de formaldéhyde (Zeppenfeld et Grunwald, 2005).

Les résines résoles sont normalement utilisées dans les productions des panneaux dérivés bois. Le durcissement des colles phénoliques est plus lent que celui des aminoplastes (Dunky et Niemz, 2002). Un autre point négatif du point de vue de la compétitivité est le coût des colles PF qui est très élevé.

Les colles PF sont très résistantes à l'eau. À cause de leur teneur élevée en substances alcalines, les panneaux produits avec des colles PF sont assez hygroscopiques. (Dunky et Niemz, 2002). La figure suivante présente l'humidité d'équilibre des panneaux en fonction de l'humidité relative de l'air.

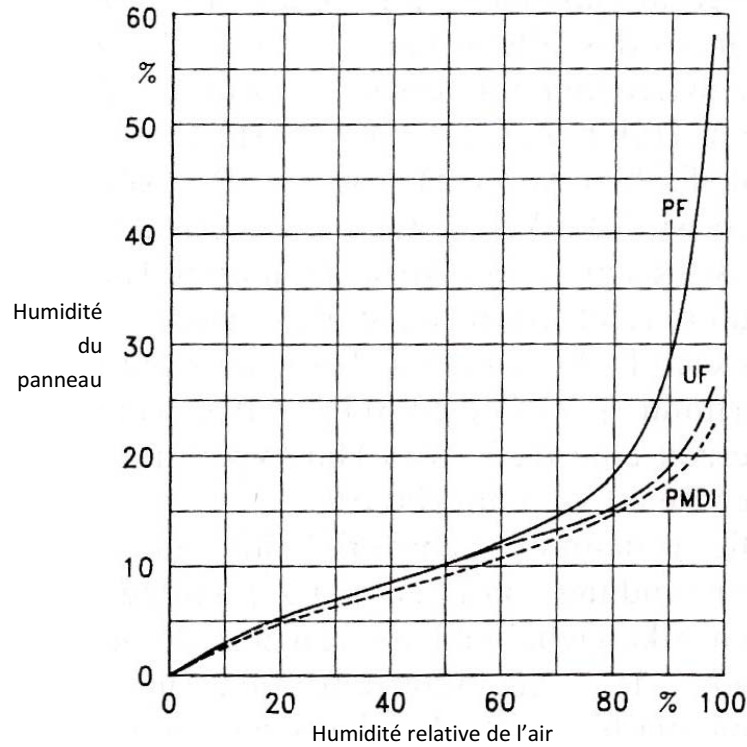


figure 13: Humidité des panneaux produits avec différents adhésifs en fonction de l'humidité relative de l'air (Deppe et Ernst, 2000)

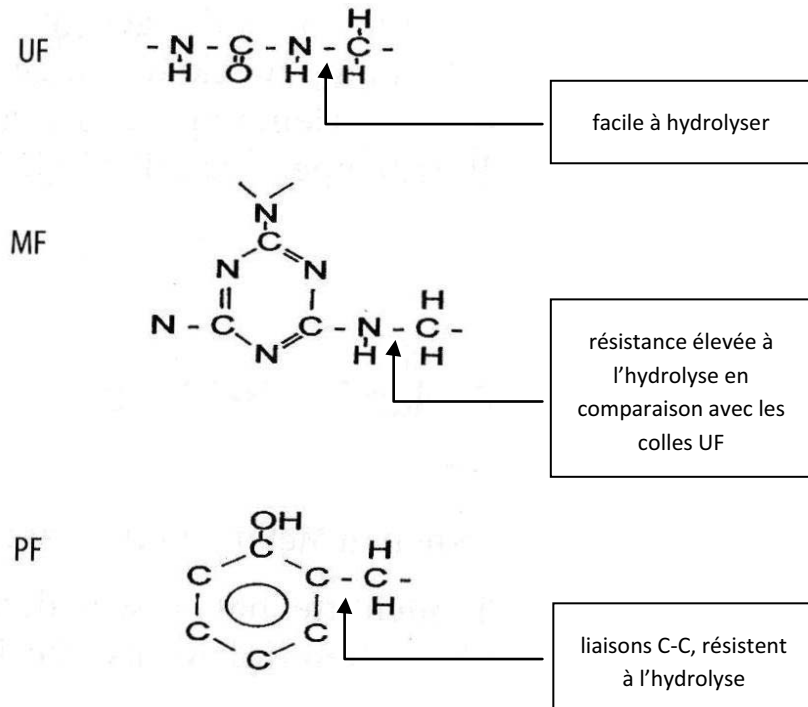


figure 14: Résistance à l'hydrolyse des colles UF, MF et PF au niveau moléculaire (Dunky et Niemz, 2002)

La figure 14 montre la résistance à l'hydrolyse des colles UF, MF et PF au niveau moléculaire.

1.2.2 Colles isocyanate

Les adhésifs à base d'isocyanates sont utilisés comme liants dans l'industrie des panneaux de particules depuis 1973. Dans l'industrie des panneaux seuls des polymères de diphenylméthane diisocyanate (pMDI) (Deppe et Ernst, 2000) sont utilisés. Ces diisocyanates sont produits par la réaction des amines et du phosgène. Les propriétés de ces adhésifs se basent surtout sur la réactivité des groupes isocyanates⁹ (Pizzi, 1983).

Les colles pMDI sont caractérisées par une très bonne résistance à l'eau, une absence totale de formaldéhyde et de très bonnes performances mécaniques. Le prix des colles pMDI est très élevé et varie entre 1200 et 2000 €/t. Seules de très faibles quantités d'adhésif pouvant être inférieures à 5% sont nécessaires pour produire des panneaux OSB. Les colles pMDI permettent de réduire la densité nécessaire des panneaux avec les mêmes propriétés en comparaison avec des colles à base de formaldéhyde (Deppe, 1977). La bonne performance des colles pMDI justifie leur utilisation malgré leur prix élevé.

Dans la production de MDI trois isomères sont présents. La différence entre les isomères se situe dans la position des groupes N=C=O sur le cycle aromatique. À cause de leur géométrie, les isomères 4,4' MDI sont les plus réactifs. La figure suivante montre les différents isomères (Dunky et Niemz, 2002).

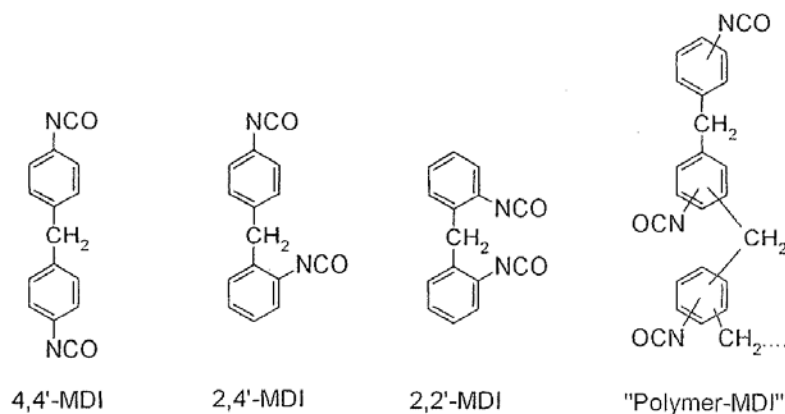


figure 15: Trois isomères dans le pMDI et un exemple d'un polymère (Uhlig, 2001)

Si une molécule est liée avec plus de 3 cycles aromatiques on parle de pMDI. Une molécule de pMDI avec trois cycles aromatiques et trois groupes N=C=O est une molécule à trois fonctionnalités. Plus la fonctionnalité est élevée, moins la molécule est réactive. En effet la quantité des N=C=O en position para, bien accessible, diminue.

⁹ groupes isocyanates = R-N=C=O

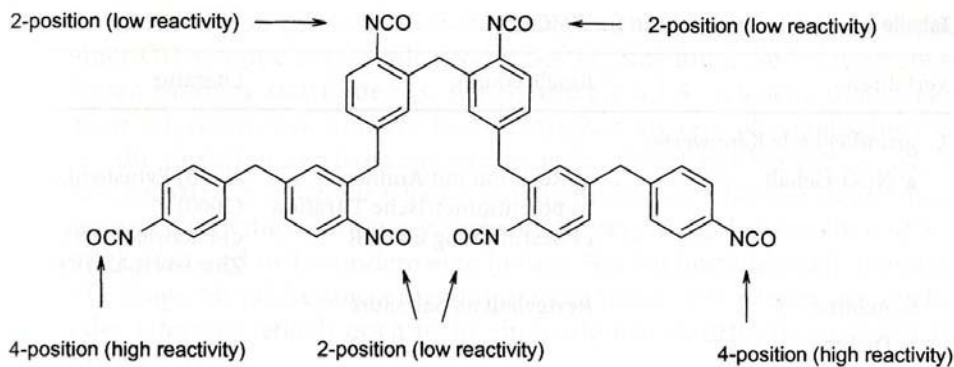


figure 16: Hexaisocyanate dans le pMDI (Dunky et Niemz, 2002)

La teneur en groupes N=C=O dans des colles pMDI usuelles se situe entre 30 et 33% et la teneur en chlorure d'hydrogène est inférieure à 200 ppm (Dunky et Niemz, 2002). Le chlorure d'hydrogène est un résidu qui n'a pas été extrait pendant la production des isocyanates.

La formation des uréthanes, qui est une réaction entre un isocyanate et une source de groupes hydroxyles, peut être décrite de la manière suivante:

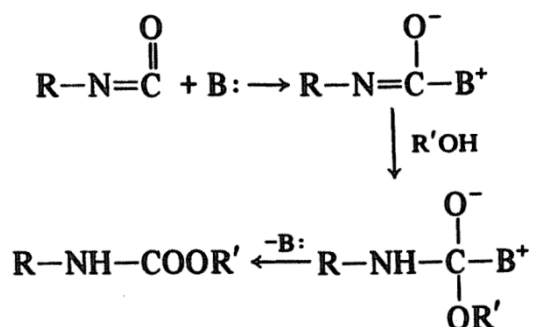


figure 17: Réaction des isocyanates (Odiان, 1991)

1.2.2.1 Colles pMDI et le bois

La tension superficielle¹⁰ et la viscosité du pMDI sont très basses. Il semble que le pMDI n'ait pas seulement la capacité de pénétrer dans les structures macromoléculaires du bois mais aussi de pénétrer dans les structures moléculaires du bois. Ceci a pour conséquence un très fort ancrage et un renforcement du bois (Dunky et Niemz, 2002).

Mais la pénétration de l'adhésif peut aussi être très élevée et l'absorption de l'adhésif dans le substrat peut être trop grande. Dans ce cas, il ne reste plus assez d'adhésif à la surface du substrat pour une bonne adhésion avec un autre substrat (Roll, 1995).

Avec un faible taux d'encollage de 2 à 3 % il est possible d'obtenir un film complet sur la surface du bois (Johns et Pizzi, 1989).

¹⁰ La tension superficielle de pMDI est d'environ 0.05 N/m, la tension superficielle de l'eau est d'environ 0.076 N/m (Dunky et Niemz, 2002)

Les groupes d'isocyanates ont beaucoup d'affinité avec les groupes hydroxyles et peuvent réagir avec les groupes hydroxyles de la cellulose (Wittmann, 1976). Dans ce cas, les groupes hydroxyles du bois sont bloqués par le pMDI. Ceci diminue l'affinité du bois avec l'eau. Il est possible d'influencer directement cet effet en modifiant le taux d'encollage (Deppe, 1977).

Lors de la fabrication des panneaux, la température obtenue au cœur du panneau est autour de 105 – 110°C, durant 30 à 60 secondes. Des essais qui ont été réalisés à une température de 120°C pendant 2 heures ont montré que pour 1000 à 1600 liaisons résine-résine, il n'y a qu'une liaison bois-résine formée (Allan, Neogi et Pizzi, 1971). Une réaction possible entre le bois et la colle pMDI est la réaction entre les hydrogènes de l'anneau aromatique de la colle pMDI et les groupes hydroxyles du bois. Cette réaction a été décrite par (Pizzi et Walton, 1992b).

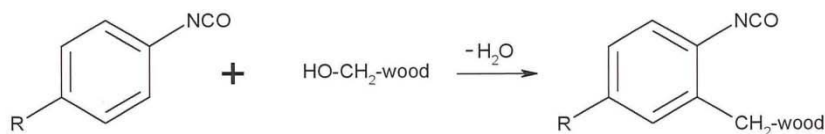


figure 18: Pont méthylène formé entre le bois et les groupements hydrogènes de la colle pMDI (Phanopoulos, 2007)

La **pénétration** de la colle est très fortement influencée par l'anatomie du bois. Les différences entre les structures du bois sont bien connues. Des différences de profondeur de la pénétration de colle pMDI dans le bois entre différentes essences de bois ont été observées. L'influence de la présence d'humidité a aussi été discutée. Il semble que pour du bois sec (à 0% d'humidité) la pénétration dans le bois est faible (Gruver et Brown, 2006) ; (Buckley, Phanopoulos, Khaleque, Engelen, Holwill et Michette, 2002). Selon (Gindl, Schöberl et Jeronimidis, 2004) il n'était pas possible de détecter de la colle pMDI dans les parois cellulaires. Pour obtenir un encollage de bonne qualité il est important que la colle pénètre assez profondément dans la structure du bois.

1.2.2.1.1 Réactions initiales du pMDI

Les groupes isocyanates sont des groupes fonctionnels très réactifs qui peuvent réagir dans plusieurs réactions d'addition lors de la production des panneaux. Les trois réactions initiales importantes des groupes isocyanates sont définies ainsi :

1. Les isocyanates réagissent très facilement avec les groupes hydroxyles des polyols et forment des groupes urethanes.

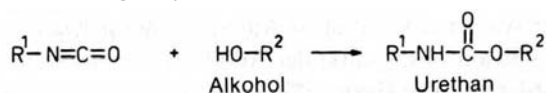


figure 19: Formation d'un pont uréthane (Kircher, 1992b)

2. Les isocyanates réagissent avec les amines.

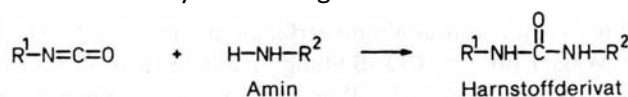


figure 20: Formation d'une urée substituée (Kircher, 1992b)

3. Les isocyanates réagissent avec l'eau. Dans une première étape il se forme de l'acide carbamique qui est instable. Dans une deuxième étape, du dioxyde de carbone se dégage de l'acide carbamique et il se forme des amines primaires. Les amines vont réagir avec des groupes isocyanates formant des dérivés d'urée. Le dioxyde de carbone est le gaz qui permet le moussage.

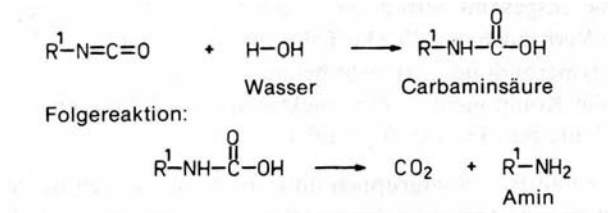


figure 21: Formation d'une urée substituée dérivée de l'acide carbamique (Kircher, 1992b)

L'humidité relative de l'air peut déjà initier une réaction en chaîne. Des isocyanates bloqués, plus stables en présence d'eau, ont été développés (Pizzi, 2006). Ces isocyanates ne sont pas utilisés dans la production de OSB à cause de leur prix élevé. La réaction des isocyanates avec les amines est beaucoup plus rapide que la réaction avec l'eau. Une petite quantité d'eau peut initier une réaction en chaîne.

1.2.2.1.2 Les catalyseurs pour les colles pMDI

Des réactifs pour isocyanate peuvent être des polyols ou des alcools qui fournissent des groupes hydroxyles (-OH) ou des amines qui fournissent des groupes amine (-NH₂ ou -NH).

Dans la production d'OSB avec des colles pMDI on utilise aussi de polyols liquides comme source de groupes hydroxyles. L'addition des polyols se fait en général seulement dans la couche interne du panneau. Dans les couches externes il y a toujours suffisamment de chaleur, respectivement assez d'énergie pour la réaction des pMDI avec de l'eau ou les hydroxyles du bois. Ajouté à cela, l'humidité est beaucoup plus élevée dans les couches externes, ce qui accélère aussi la réaction du pMDI.

Les panneaux d'OSB sont souvent produits aussi avec des colles MUPF dans les couches externes et de la colle pMDI dans la couche interne. Dans ce cas de l'urée est ajouté dans la couche interne du panneau pour capter le formaldéhyde libre contenu dans la couche externe.

1.2.2.1.3 Colles pMDI utilisées comme catalyseur pour d'autres types de colles

La colle pMDI est souvent utilisée dans les lignes de fabrication des panneaux de particules dans la couche interne comme durcisseur. Il existe plusieurs raisons justifiant cette utilisation. Les colles pMDI n'amènent pas d'eau supplémentaire dans la couche interne car ces colles ne contiennent pas d'eau. Par conséquent la colle ne contribue pas, pendant le pressage à chaud, à l'augmentation de la pression de vapeur dans le panneaux. Ceci évite que ces derniers gonflent et cassent après le pressage. Il est ainsi possible de réduire le temps de pressage jusqu'à 20% (Mcelrath, 1993).

Les colles classiques (UF, MF, PF) ne réagissent pas avec les groupes fonctionnels -NCO. Le pMDI forme des polyuréés et la colle classique durcit par la formation de ponts méthylène. (Pizzi et Walton, 1992a).

La colle pMDI a aussi une très grande affinité pour le métal. C'est pour cette raison que la colle pMDI n'est pas utilisée dans la couche externe pour la production des panneaux de particules standards.

Pourtant, dans la production des panneaux d'OSB, elle est appliquée dans la couche externe. Dans ce cas il est nécessaire d'appliquer un agent de démoulage sur la surface des bandes métalliques de la presse pour éviter que les copeaux y adhèrent.

Les colles UF ont besoin en général d'un durcisseur. Ceci permet de baisser le pH de la colle et donc d'accélérer la réaction. Il s'agit par exemple de sulfate d'ammonium ou de nitrate d'ammonium. Ces sels sont hygroscopiques et absorbent l'eau ce qui peut provoquer une dégradation du panneau. Avec l'utilisation des pMDI, la quantité de sels hygroscopiques nécessaire est diminuée et par conséquent la dégradation du panneau aussi.

Initialement, les colles pMDI ont été utilisées dans la production des panneaux de particules uniquement pour des panneaux à résistance élevée à l'eau, de type V100. Comme les colles pMDI n'émettent pas de formaldéhyde, elles sont aussi de plus en plus utilisées pour les panneaux standards (Deppe et Ernst, 2000).

1.3 Les polyuréthanes

Le chapitre suivant explique les propriétés chimiques des polyuréthanes et leur principales utilisations jusqu'à la fin du cycle de vie du produit.

1.3.1 Production des isocyanates

Le polyuréthane est un produit d'addition à base d'isocyanates et de polyols. Le terme «isocyanate» est utilisé pour les composants contenant des groupes fonctionnels $R-N=C=O$ (Aneja, 2002).

Le chimiste français Charles-Adolphe Wurtz décrit pour la première fois en 1848 la production d'isocyanates (Uhlig, 2001). En 1937, Otto Bayer débute la production de polyuréthanes (PUR) à l'échelle du laboratoire et en 1940 à l'échelle industrielle. À cette époque le marché des polyuréthanes était encore très petit. Aujourd'hui, la production annuelle de polyuréthanes dépasse les 10 millions de tonnes par an (Www.Plasmarte.Com, 2008).

Selon leur formulation, les PUR peuvent avoir des propriétés physiques très différentes. Ils peuvent être plus ou moins flexibles, élastiques, rigides, légers... Le terme polyuréthane est utilisé pour une grande palette de produits de réaction où des ponts uréthanes sont formés dans la dernière étape de la synthèse (Kircher, 1992b). À peu près 80% des polyuréthanes sont utilisés pour la production des mousses (Uhlig, 2001).

Tous les types de polyuréthane se basent sur un petit nombre d'isocyanates. Les isocyanates les plus utilisés sont les diisocyanates de toluène (TDI) et les diisocyanates de diphenylméthylène (MDI).

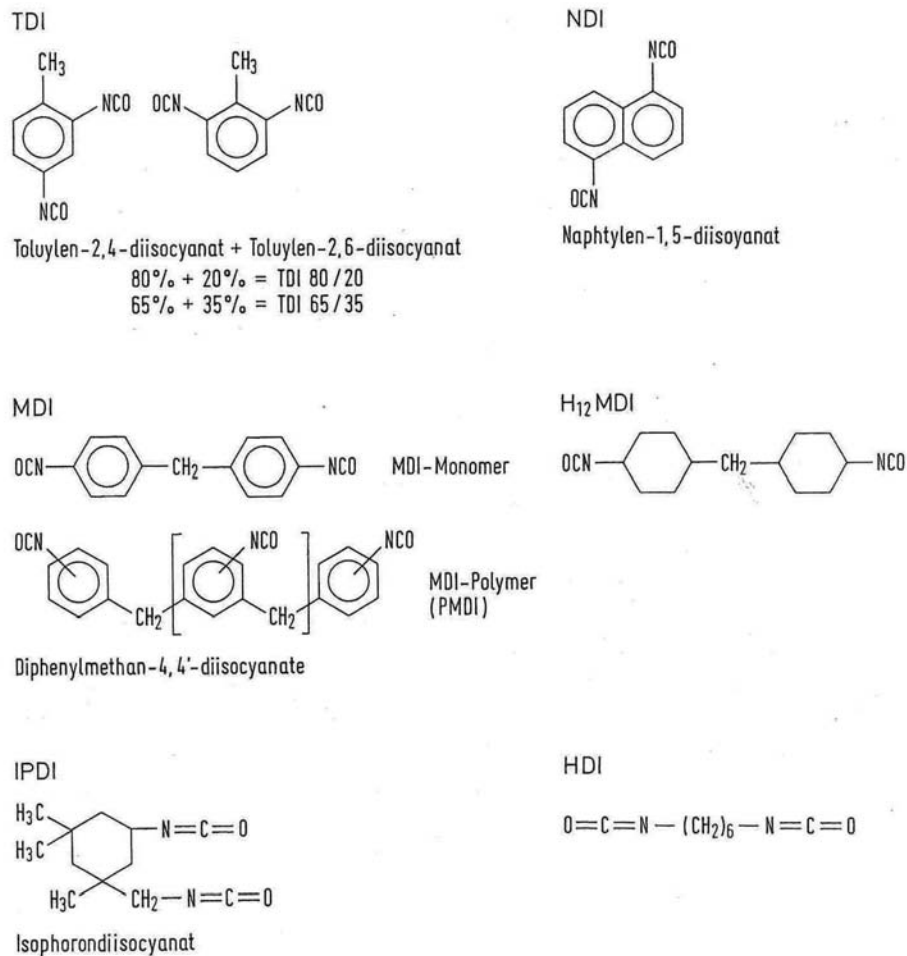


figure 22: Di- et polyisocyanates utilisés dans l'industrie du polyuréthane (Uhlig, 2001)

Pour les applications industrielles les deux principaux types d'isocyanates (MDI et TDI) sont commercialisés. La formulation des différents polyuréthanes peut présenter d'importantes différences.

1.3.1.1 Diisocyanates de toluène (TDI)

Le toluène est le produit de base de ce type d'isocyanate. La première étape de la production est la nitration (introduction des groupes nitriques $-\text{NO}_2$). Après la nitration, une hydrogénation catalytique est effectuée en présence d'hydrogène. L'étape finale est la phosgénation. Il se produit une réaction entre le phosgène et les groupes NH_2 du produit intermédiaire, formant des groupes d'isocyanates, liés à l'hydrocarbure aromatique et libération de chlorure d'hydrogène.

Le phosgène est un produit très toxique. En cas d'inhalation il réagit avec l'eau et il se forme du dioxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique dans les poumons provoquant la mort. Le phosgène est transformé dans la production d'isocyanate et ne constitue donc pas un danger dans l'application suivante.

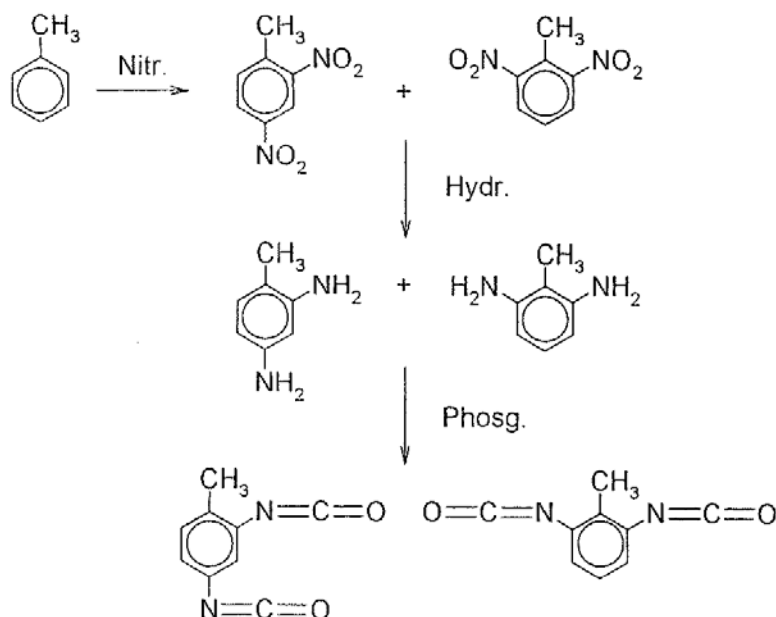


figure 23: Synthèse de diisocyanate de toluène (TDI) (Uhlig, 2001)

Après la nitration, deux produits de base pour la production sont obtenus: Le toluène-2,4-diisocyanate (2,4-TDI) et le toluène-2,6-diisocyanate (2,6-TDI). Les 2,4 TDI sont beaucoup plus réactifs que les 2,6-TDI, car l'encombrement stérique de la molécule gêne la réaction. Le terme encombrement stérique est utilisé quand une partie d'une molécule gêne l'approche d'un réactif ou d'une autre partie de la molécule. Par conséquent la vitesse de réaction du 2,4-TDI est beaucoup plus élevée que celle du 2,6-TDI (Uhlig, 2001).

tableau 1: Vitesse de réaction de différents types de TDI avec le polyéther polyol ou avec l'eau (Uhlig, 2001)

K (1 x mol ⁻¹ x s ⁻¹)	polyéther polyol	eau
2.4-TDI	21 x 10 ⁻⁴	5.8 x 10 ⁻⁴
2.6-TDI	7.4 x 10 ⁻⁴	4.2 x 10 ⁻⁴

Le TDI est l'isocyanate le plus important dans la production des mousses flexibles.

1.3.1.2 Diisocyanates de Diphenylméthylène (MDI)

Les MDI ou les pMDI (poly-MDI) sont surtout utilisés pour la production des mousses rigides. La production de MDI est réalisée à partir d'une réaction de condensation du benzène, du nitrobenzène ou de l'aniline avec du formaldéhyde. Des molécules d'eau sont libérées pendant la réaction de condensation.

L'étape suivante est la phosgénation qui forme les groupes isocyanates à la place des groupes -NH₂.

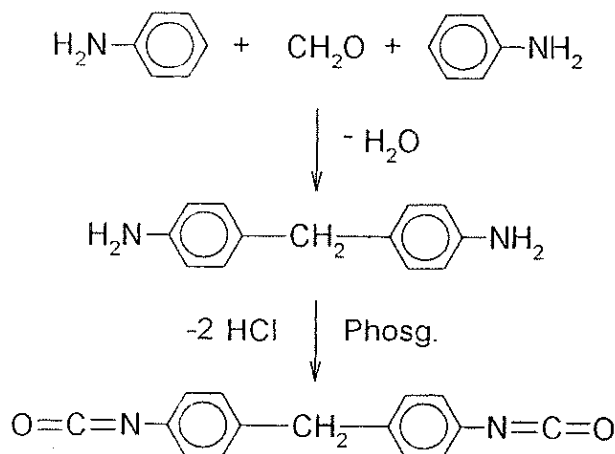


figure 24: Synthèse de diisocyanates de diphenylméthylène (MDI) à base d'aniline et formaldéhyde (Uhlig, 2001)

Pendant la production des MDI, il se forme plusieurs isomères de MDI. Ces isomères se différencient par la position de leurs groupes $-\text{NCO}$. Les isomères de MDI sont représentés sur figure 15, chapitre 1.2.2. Dans la production d'isocyanate, différents polymères sont générés avec différentes longueurs de chaînes. La distribution des polymères en fonction de leur quantité de cycles aromatiques est de l'ordre de grandeur suivant:

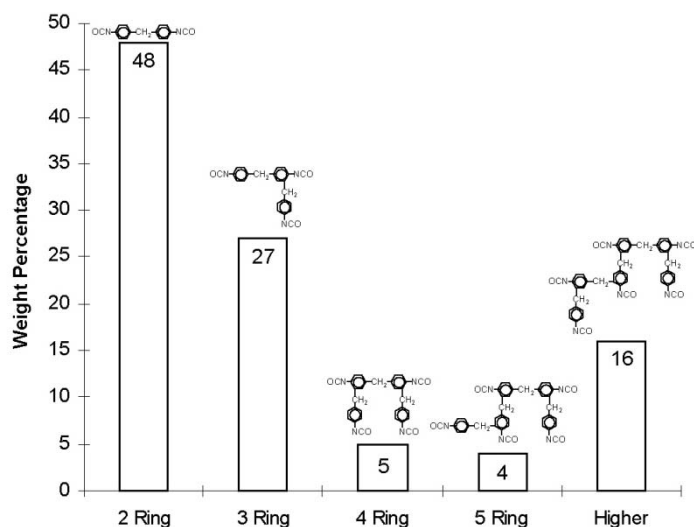


figure 25: Distribution des mono- et polymères lors de la production de MDI (Aneja, 2002)

1.3.2 Production de polyuréthane

L'isocyanate est un groupe fonctionnel très réactif qui peut réagir par addition avec une multitude de produits. Les plus importants sont ceux possédant des molécules avec des groupements hydrogène réactifs qui sont faciles à substituer (Kircher, 1992a). Les constituants principaux du polyuréthane sont le polyether, ou polyester, qui donne les propriétés de souplesse au polyuréthane et les éléments à base de diisocyanate qui sont les segments durs donnant des propriétés de rigidité au polyuréthane. Les éléments rigides correspondent à une réticulation transversale dans la matrice souple.

La réaction principale d'addition peut être illustrée dans la façon suivante:

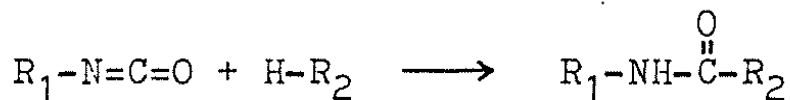


figure 26: Réaction d'addition avec des groupes d'isocyanates (Kircher, 1992a)

Le produit H-R₂ est, dans le cas classique, un polyol mais peut être également une impureté ou un produit final. Une autre réaction très importante de la chimie du polyuréthane est la capacité du polyuréthane à s'additionner lui-même (formation d'allophanate). Les propriétés des polyuréthanes peuvent être fortement influencées grâce aux différentes formulations et additifs. Les réactions les plus importantes des groupes isocyanates sont les suivantes:

a)	$R^1-N=C=O + HO-R^2 \longrightarrow R^1-NH-\overset{O}{\parallel}C-O-R^2$ <p style="text-align: center;">Alkohol Urethan</p>
b)	$R^1-N=C=O + H-OH \longrightarrow R^1-NH-\overset{O}{\parallel}C-OH$ <p style="text-align: center;">Wasser Carbaminsäure</p> <p>Folgereaktion:</p> $R^1-NH-\overset{O}{\parallel}C-OH \longrightarrow CO_2 + R^1-NH_2$ <p style="text-align: center;"> Amin</p>
c)	$R^1-N=C=O + H-NH-R^2 \longrightarrow R^1-NH-\overset{O}{\parallel}C-NH-R^2$ <p style="text-align: center;">Amin Harnstoffderivat</p>
d)	$R^1-N=C=O + HOOC-R^2 \longrightarrow R^1-NH-\overset{O}{\parallel}C-O-\overset{O}{\parallel}C-R^2$ <p style="text-align: center;">Carbonsäure gemischtes Anhydrid</p> <p>Folgereaktion:</p> $R^1-NH-\overset{O}{\parallel}C-O-\overset{O}{\parallel}C-R^2 \longrightarrow R^1-NH-\overset{O}{\parallel}C-R^2 + CO_2$ <p style="text-align: center;"> Amid</p>
e)	$R^1-N=C=O + R^2-O-\overset{O}{\parallel}C-NH-R^1 \longrightarrow R^2-O-\overset{O}{\parallel}C-\underset{R^1}{N}-\overset{O}{\parallel}C-NH-R^1$ <p style="text-align: center;">Urethan Allophanat</p>
f)	$R^1-N=C=O + \underset{R^1}{HN}-\overset{O}{\parallel}C-NH-R^2 \longrightarrow R^1-NH-\overset{O}{\parallel}C-\underset{R^1}{N}-\overset{O}{\parallel}C-NH-R^2$ <p style="text-align: center;">Harnstoff Biuret</p>

figure 27: Réactions importantes des groupes d'isocyanates (Kircher, 1992)

Les allophanates et biurets sont des substances intéressantes pour cette application étant donné qu'elles sont une source de groupes -NCO. En effet l'allophanate est un groupe fonctionnel constitué d'un groupe isocyanate et d'un uréthane. Le biuret est un groupe fonctionnel constitué d'une urée et d'un isocyanate. Les températures de décomposition de ces deux produits sont assez basses et pour notre application très intéressantes (chapitre 1.3.6.4.).

tableau 2: Distribution approximative des groupes fonctionnels dans la mousse polyuréthane (Berthevas, Scholer, Grossenbacher, Budney et Villwock, 2008)

	PUR flexible	PUR rigide
uréthane	15-20	50-60
urée (urée di-substituée)	70-80	20-25
allophanate, biuret et carbodiimides (R-N=C=N=R')	5-10	5-10
isocyanurate	0	0-10
quantité approximative disponible dans la production d'OSB	15-25	50-65

Les quantités indiquées dans le tableau 2 sont des estimations et peuvent varier très fortement. Les allophanates et les biurets se forment à la fin de la production des mousses PU par réaction respective avec les liaisons uréthane et les liaisons urée des groupes -NCO excédentaires par rapport à la quantité stœchiométrique c'est-à-dire la quantité exacte requise pour réagir avec les -OH des polyols et de l'eau présents dans le mélange. Lorsque la quantité exacte d'isocyanates requise pour ces réactions est utilisée, on dit que l'on produit la mousse avec un index d'isocyanates de 100. Si l'index est de 100 il n'y a pas, ou très peu, de réactions secondaires formant des allophanates et des biurets.

C'est le cas pour des mousses souples viscoélastiques qui sont en général produites avec des index d'isocyanate de 80 à 95. La plupart des mousses flexibles en bloc¹¹ sont produites à des index de 105 à 115 allant même jusqu'à 120 à 130 en Chine (Berthevas, 2009). Il est donc difficile de savoir dans une poudre de polyuréthane quelle est la proportion de liaisons allophanates ou de biurets présents. Dans le brevet déposé par Mobius Technologies sur l'utilisation des mousses de polyuréthane recyclées dans la production de panneaux OSB, les valeurs indiquées sont de 5 à 10% (Berthevas, Scholer, Grossenbacher, Budney et Villwock, 2008).

Les mousses rigides PUR ont des index isocyanate de 150 à 200 et contiennent donc beaucoup plus d'allophanates et biurets que celles indiquées dans le brevet de Mobius Technologies (Berthevas, 2009).

Les quantités de liaisons uréthanes dans les mousses rigides sont plus élevées que dans les mousses flexibles, du fait du nombre d'hydroxyle beaucoup plus élevée des polyols utilisés.

Ce qui permet de donner de bonnes performances aux mousses flexibles, est, en grande partie, la séparation des phases entre les zones ou «boules» polyurée et les zones «souples». Les « boules » polyurée sont agglomérées et maintenues par des liaisons faibles du type liaisons hydrogène ou liaisons de van der Waals. La matrice flexible est constituée de chaînes de polyéthers flexibles assemblées par des liaisons uréthanes.

La façon dont les quantités approximatives disponibles du tableau 2 dans la production d'OSB ont été déterminées ne paraît pas claire.

¹¹ mousse en bloc, en anglais = slabstock

1.3.3 Structure du polyuréthane

La structure de la mousse de polyuréthane flexible est présentée sur la figure 28. Dans ce cas il s'agit d'une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes. La taille des cellules peut être définie grâce aux différents agents de moussage.

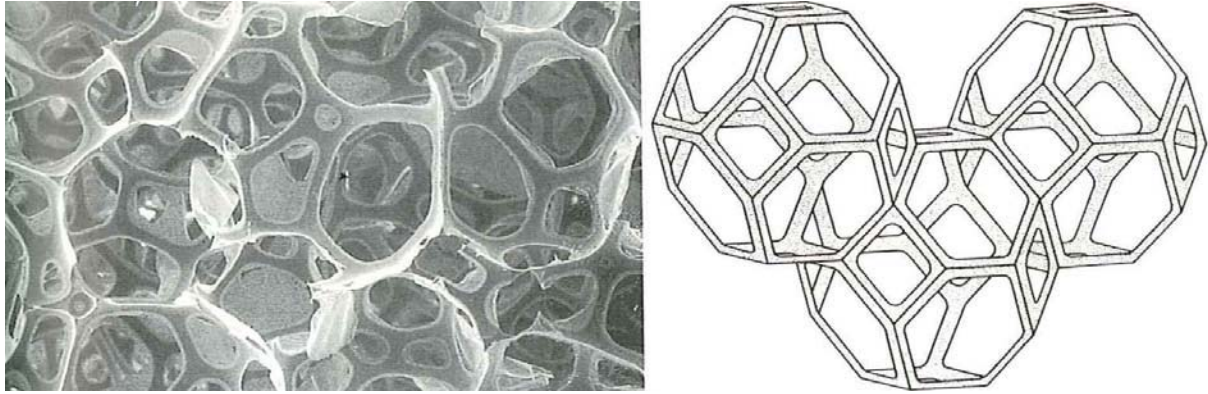


figure 28: Structure d'une mousse de polyuréthane (Baugh, 1992)

1.3.4 Additifs utilisés dans la production des polyuréthanes

Beaucoup d'additifs sont utilisés dans la production des polyuréthanes afin de conférer au polyuréthane les propriétés voulues. Il s'agit de propriétés extrêmement différentes: grande/petites cellules, cellules fermées/ouvertes, rigide/souple, différences de densité, etc. Les additifs sont présentés dans les sous-chapitres suivants.

Le tableau 3 montre les proportions des différents composants intervenant dans la production des mousses flexibles. Selon la propriété à conférer, la proportion des différents composants varie.

tableau 3: Composants pour la formulation de mousse de polyuréthane flexible (Aneja, 2002)

composant	proportion massique
polyol	100
charges inorganiques	0-150
eau	1.5-7.5
catalyseurs à base d'amines	0.1-1.0
catalyseurs stanniques	0.0-0.5
agent réticulant	0-5
isocyanates	25-85

La quantité d'isocyanates peut être aussi variable selon le type de production. La quantité d'isocyanates indiquée par (Aneja, 2002) est du même ordre de grandeur que celle indiquée par (Berthevas, 2009).

1.3.4.1 Catalyseurs

Les catalyseurs sont utilisés pour augmenter la vitesse de réaction de la formation des polyuréthanes, de la réticulation latérale¹² et de l'activité de moussage (Tosoh, 2002). Ces catalyseurs peuvent être à base d'amines tertiaires ou à base de métaux (Uhlig, 2001).

La réactivité entre l'isocyanate et les différentes molécules contenant des hydrogènes actifs est très variable. En présence de plusieurs hydrogènes actifs certaines réactions sont avantagées. Ces informations sont importantes pour la production, mais aussi pour la décomposition du PU et les nouvelles reticulations du PU.

tableau 4: Réactivité des différents composants avec les groupes isocyanates (Aneja, 2002)

composant avec un hydrogène actif	structure de la molécule	taux relatif de la réaction à 25°C
amine primaire (aliphatique)	R-NH_2	100
amine secondaire (aliphatique)	$\text{R}_2\text{-NH}$	20 - 50
amine primaire (aromatique)	Ar-NH_2	200 - 300
hydroxyle primaire	$\text{R-CH}_2\text{-OH}$	100
eau	H_2O	100
acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-C-OH} \end{array}$	40
hydroxyle secondaire	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R-CH-OH} \end{array}$	30
urée	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-NH-C-NH-R}' \end{array}$	15
hydroxyle tertiaire	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R-C-OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	0.5
uréthane	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-NH-C-O-CH}_2\text{-R}' \end{array}$	0.3
amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-C-NH}_2 \end{array}$	0.1

L'urée semble réagir encore plus lentement que d'autres amines secondaires.

¹² réticulation latérale = cross-linking

Une autre information contradictoire avec le tableau précédent, est la comparaison de la vitesse de réaction entre les isocyanates et l'eau ou entre les isocyanates et les hydroxyles primaires. Selon (Aneja, 2002) la vitesse de réaction est la même.

Des essais avec de la colle pMDI en combinaison avec de la colle phénol-formol ont montré que les isocyanates reagissent 36 fois plus vite avec les groupes hydroxyles primaires ($-\text{CH}_2\text{OH}$) du phénol qu'avec l'eau, même si l'eau est en excès avec un rapport molaire $-\text{NCO}:\text{H}_2\text{O}$ de 1:85 (Pizzi et Walton, 1992b). Les informations de (Aneja, 2002) concernant les vitesses de réaction ne sont pas suffisantes pour en déduire une explication logique. De toute évidence il semble qu'elles sont fausses.

1.3.4.1.1 Catalyseurs à base d'amines tertiaires

Les amines tertiaires sont des molécules avec un ou plusieurs azotes tri-substitué¹³. Cela signifie qu'elles n'ont pas d'hydrogènes libres à disposition pouvant réagir avec des isocyanates. Elles fonctionnent seulement comme catalyseur et ne peuvent pas réagir directement avec la colle pMDI. Les catalyseurs à base d'amines tertiaires ont des paires d'électrons libres. Ils peuvent agir comme donneurs d'électrons et provoquer par exemple une réticulation ou un moussage. Les amines tertiaires chargées négativement se lient au carbone du groupement $-\text{NCO}$ chargé positivement ou à l'hydrogène du groupement $-\text{OH}$ et provoquent un état de transition de formation active d'uréthane. Avec la plupart des catalyseurs, plus le pH est élevé et plus l'activité augmente. Les molécules sont donc plus nucléophiles à pH élevé et agissent comme bases de Lewis. L'encombrement stérique a une grande influence sur l'activité des amines tertiaires. Selon l'accessibilité des électrons l'effet catalytique peut augmenter ou bien diminuer. Ce type de catalyseur se volatilise pendant la production de la mousse polyuréthane (Www.Polyurethane.Org, 2008).

Les amines secondaires ou primaires ayant des groupements hydrogènes peuvent réagir directement avec des groupes isocyanates.

1.3.4.1.2 Catalyseurs à base de métaux

Il s'agit de complexes métalliques. Un métal avec des lacunes d'électrons, donc un ion métal chargé positivement est enrobé d'une ou de plusieurs molécules chargées négativement. Ces catalyseurs à base de métaux sont formés d'une combinaison d'un ion métallique et de l'acétylacétonate. L'anion, l'acétylacétonate, entoure le métal chargé positivement. Le métal se trouve au centre du complexe. Il est un accepteur d'électrons et fonctionne comme un acide de Lewis.

¹³ groupe substitué = l'hydrogène est remplacé par un autre atome, souvent par du carbone

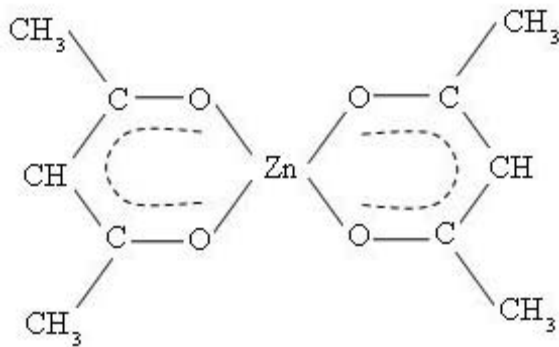


figure 29: Structure de l'acétylacétonate de zinc(II) (Brahma, 2008)

Un acide de Lewis peut créer une liaison covalente avec une base de Lewis. Une base de Lewis possède au moins un doublet d'électrons libres sur sa couche de valence.

Un acide de Lewis est donc un accepteur d'électron et est chargé parcellément positif. Les métaux sont associés aux oxygènes des groupements -NCO et activent l'affinité aux électrons du carbone (Tosoh, 2002). La figure suivante montre les électrons de valence et les charges de l'isocyanate.

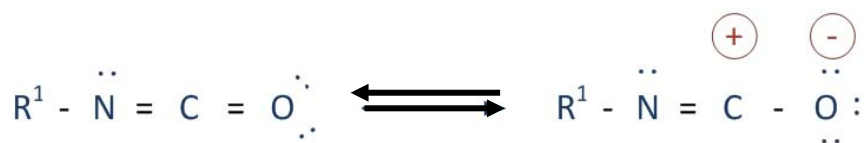


figure 30: Electrons de valence de l'isocyanate

1.3.4.2 Surfactant

Les surfactants sont des produits qui baissent la tension superficielle des composants les laissant se mélanger plus facilement. La réaction est plus homogène si les produits sont mieux mélangés.

Les surfactant permettent aussi d'influencer la grandeur et la structure des cellules de la mousse PUR (structure ouverte ou fermée).

1.3.4.3 Agents d'expansion

On différencie les agents d'expansion selon qu'ils sont chimiques ou physiques. Le fonctionnement des agents d'expansion chimiques se base sur le dégagement du dioxyde de carbone dû à une réaction chimique comme par exemple la réaction entre les isocyanates et l'eau. Les agents physiques d'expansion sont des produits qui s'évaporent aux températures atteintes pendant la réaction et entraînent de cette manière l'effet de gonflement. Les chlorofluorocarbures¹⁴ sont des agents d'expansion très connus. Ces produits sont responsables de la destruction de la couche d'ozone et par conséquent sont aujourd'hui interdits (Protocol-De-Montréal, 1987). Les produits qui

¹⁴ Chlorofluorocarbures = CFC

peuvent remplacer les chlorofluorocarbones sont (Volkert, Adams, Bock, Falke, Just, Lutter, Scholten et Zscheische, 1995):

- L'acétone
- Le méthylènechloride
- L'ammoniumformiate ($\text{NH}_4+\text{HCOO}^-$). L'énergie dégagée par la réaction de l'eau avec l'isocyanate, décompose l'ammoniumformiate. Il se forme de l'ammoniaque, du CO_2 et, en petites quantités, du CO.

D'autres additifs sont utilisés dans la fabrication des mousses PU tels que les agents anti-feu, les agents qui ralentissent le vieillissement, les pigments, les biocides, les antistatiques et les agents de démoulage.

1.3.4.4 Potentiel de Morse

Le Potentiel de Morse définit l'énergie en fonction de la distance internucléaire. La quantité d'énergie introduite dans un système pour obtenir une réaction, ou une décomposition, augmente en fonction de la distance entre les molécules. Si la distance est trop faible, la force de la répulsion est très grande. Il existe donc une distance optimale où la quantité d'énergie nécessaire pour une réaction est très faible et où la réaction se produit facilement. Si la distance entre deux molécules est trop élevée, l'énergie est nulle et la réaction n'aura pas lieu. Sur le graphique suivant l'abscisse correspond à la distance intranucléaire et l'ordonnée au niveau d'énergie pour différentes distances. Plus la distance au produit à catalyser est élevée, plus le potentiel d'activation du catalyseur diminue.

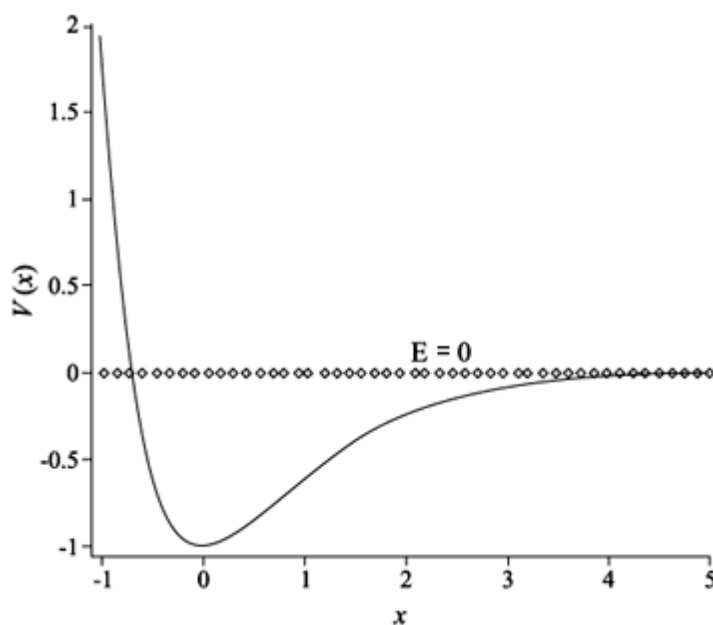


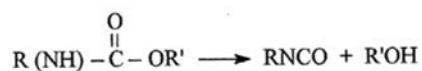
figure 31: Potentiel de Morse en fonction du niveau d'énergie

1.3.5 Décomposition du polyuréthane

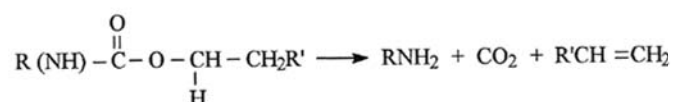
Il existe quatre principaux mécanismes possibles pour décomposer le polyuréthane. La décomposition du polyuréthane peut conduire à la formation d'alcools et d'isocyanates, à la

formation d'amines primaires avec des oléfines, à la formation d'amines secondaires avec du dioxyde de carbone, ou à une transestérification avec un déplacement bimoléculaire (Pielichowski et Njuguna, 2005).

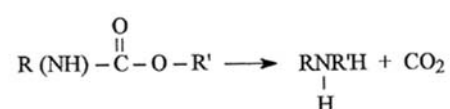
I. Dissociation to isocyanate and alcohol



II. Formation of primary amine and olefin



III. Formation of secondary amine



IV. Transesterification type bimolecular displacement

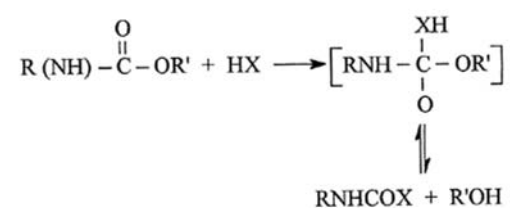


figure 32: Mécanismes de décomposition du polyuréthane (Pielichowski et Njuguna, 2005)

En 2002 a été remarqué qu'il est possible de former des isocyanates à base de polyuréthanes dans certaines conditions. Cela signifie que les groupes d'uréthanes peuvent être décomposés en produits de base (isocyanate et polyol). Cette décomposition peut seulement se produire à des températures supérieures à 165°C. Les mousses polyisocyanurates¹⁵ sont généralement utilisées comme matériau d'isolation à températures élevées (Kircher, 1992a) et ne se laissent pas décomposer comme la mousse PUR (Berthevas, 2007-2010).

L'énergie de dissociation des liaisons C-O qui doivent être attaquées sur le polyuréthane pour former des isocyanates est supérieure à l'énergie qu'il faut pour décomposer la liaison amine C-N. Ceci a aussi été décrit par (Feindt, 1979). Cependant la décomposition de la liaison C-O semble être favorisée par la cinétique. Les énergies de dissociation pour plusieurs types de liaisons sont présentées dans le tableau 5.

¹⁵ Polyisocyanurat = PIR

tableau 5: Énergie moyenne de dissociation pour différents types de liaison (Users.Rcn.Com, 2008)

type de liaison	énergie de dissociation [kcal/mol]	énergie de dissociation [kJ/mol]
C-H	98	410
O-H	110	460
C-C	80	335
C-O	78	326
H-H	103	431
C-N	65	272

Les produits de dégradation pouvant se former sont présentés sur le graphique suivant. Plusieurs de ces produits peuvent être aussi gazeux mais ils sont présents en faible quantité. Selon le type de polyuréthane, les types de produits de dégradation varient. La figure 33 montre qu'il peut y avoir des résidus de chlore dans le polyuréthane. L'isocyanate, un des composants principaux du polyuréthane, dû à son mode de production, contient plusieurs résidus chlorés à l'état de traces (Berthevas, 2007-2010). La formation de cyanure d'hydrogène (HCN) et d'acétonitrile (CH₃CN) peut déjà se produire à des températures entre 200 et 300°C en présence d'oxygène (Pielichowski et Njuguna, 2005). Ces produits peuvent se former en cas d'incendie. Les composés chlorés sont des résidus et des additifs qui peuvent être utilisés dans la production du polyuréthane.

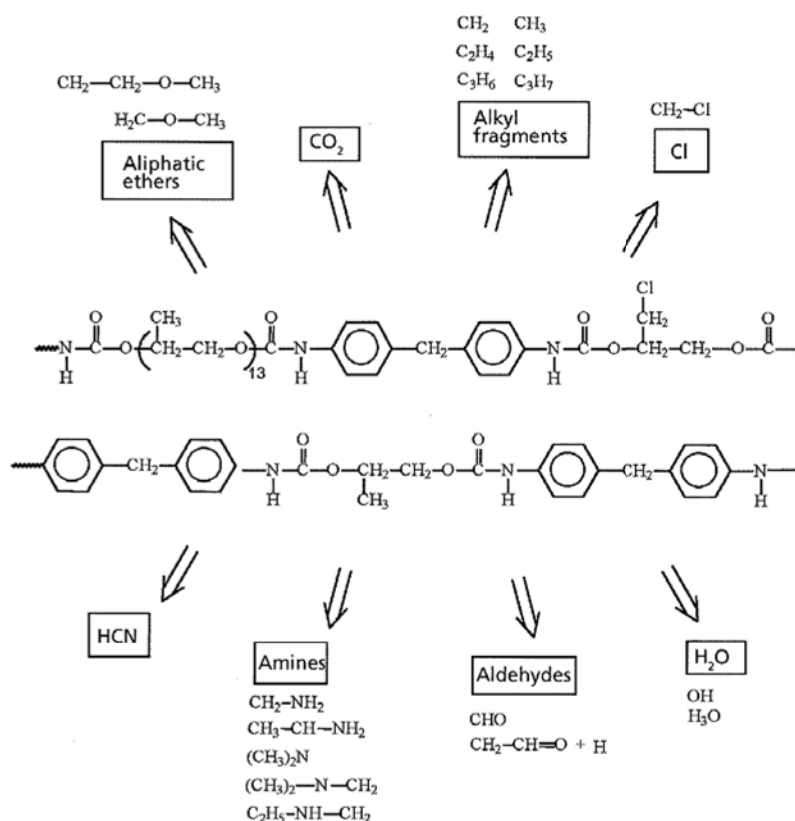


figure 33: Produits de décomposition du polyuréthane (Pielichowski et Njuguna, 2005)

1.3.6 Recyclage du polyuréthane

La mousse de polyuréthane est en général produite en grands blocs. Elle est utilisée dans la fabrication de sièges automobiles, de matelas, de matériaux d'isolations, etc. Lors de l'usinage des blocs de polyuréthane, de grandes quantités de déchets sont produites. Le volume exact des quantités de ces déchets n'est pas connu. Il devrait se situer approximativement aux alentours des 820'000 t/a, dont 320'000 t/a sont issus de l'usinage et 500'000 t/a proviennent des produits en fin de vie (Www.Polyurethane.Org, 2008). Une partie des déchets d'usinage est réutilisée dans la production des mousses PU. Les produits en fin de vie sont surtout revalorisés énergétiquement.

Cependant des efforts ont déjà été réalisés afin d'obtenir une utilisation plus raisonnable que celle de la revalorisation énergétique. Les possibilités de recyclage de la mousse de polyuréthane sont présentées dans les sous-chapitres suivants.

Aujourd'hui les possibilités d'utilisation des déchets de l'industrie du polyuréthane sont les suivantes (Weigand, 1996):

- Recyclage mécanique
- Traitement chimique
- Traitement thermochimique
- Récupération thermique

1.3.6.1 Recyclage mécanique

Le recyclage mécanique signifie que la mousse PUR est réduite sous forme de poudre ou de copeaux de PUR et est réutilisée en production généralement mélangée avec d'autres liants. La première étape du recyclage mécanique consiste en la réduction et l'homogénéisation de la taille de la mousse.

La majeure partie des systèmes mécaniques nécessite un effet de cisaillement qui permet de casser la structure de la mousse.

Le recyclage mécanique réduit les déchets en particules de quelques millimètres jusqu'aux poudres avec des particules de 50 µm (Andreolli, Cairati, Aros, Berthevas et Villwock, 2000). Des morceaux de dimension définie sont la base de tout le recyclage mécanique. La taille des morceaux peut aller jusqu'à plusieurs mm selon l'emploi envisagé.

Les systèmes courants, employés pour le recyclage de mousses de PUR, sont les systèmes équipés de cylindres ou de matrices. Pour les systèmes à cylindres le principe de fonctionnement se base sur deux cylindres tournant à vitesses différentes. La différence de vitesse provoque un effet de cisaillement entre les deux cylindres, permettant ainsi de rompre la mousse polyuréthane.

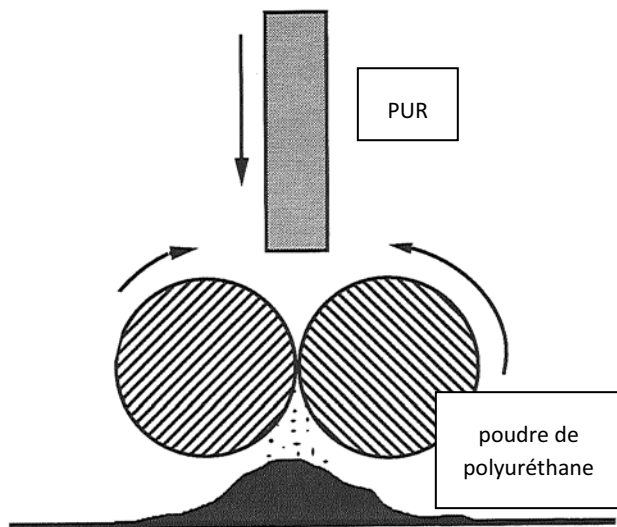


figure 34: Moulin à cylindre (Rasshofer, 1994)

Pour les systèmes à matrice, les flocons de mousse de PUR sont pressés par les cylindres sur une matrice, qui entraîne une réduction de la taille des particules.

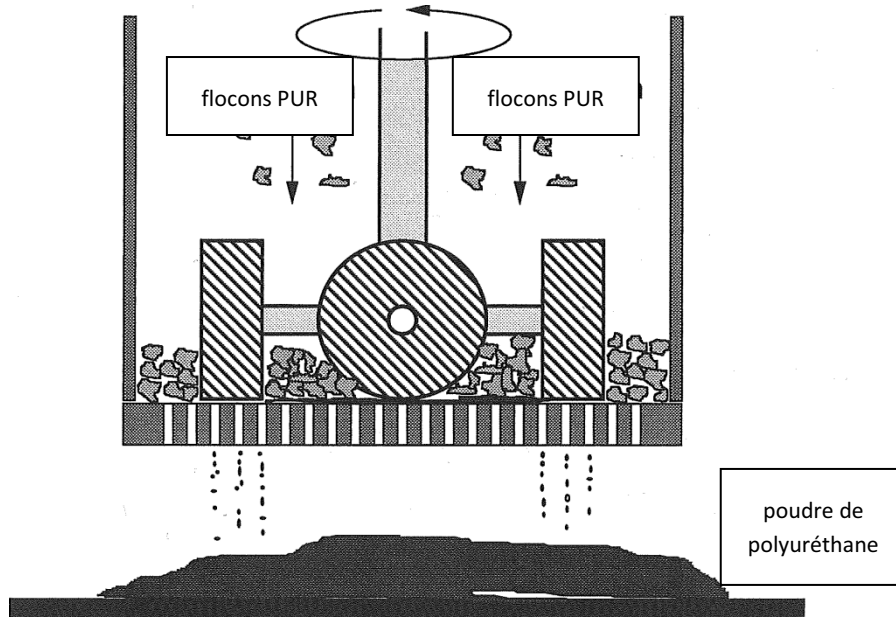


figure 35: Moulin à matrice (Rasshofer, 1994)

La structure de la poudre de polyuréthane est très ramifiée. La taille de la poudre est assez homogène car elle est triée dans des séparateurs. Pour le recyclage, on utilise soit des copeaux, soit de la poudre de polyuréthane. Ce matériel peut être réutilisé de plusieurs façons. Cette poudre est souvent utilisée dans l'industrie du polyuréthane comme charge inerte ou comme diluant pour les polyols utilisés dans la production de mousses polyuréthane. (Zia, Bhatti et Bhatti, 2007).

1.3.6.1.1 Pressage avec adhésifs (Adhesive Pressing)

L'une des méthodes de réutilisation des produits moulés est d'encoller les morceaux ou les copeaux de polyuréthane recyclé et de presser des panneaux à chaud (Www.Isopa.Org, 2005). Le principe est

similaire à celui de la production de panneaux de particules à la différence que l'on utilise des particules de polyuréthane à la place des particules de bois.

1.3.6.1.2 Pièces moulées sous pression (compression moulding)

Il est possible de produire des pièces contenant 100% de poudre de polyuréthane recyclé (RIM). Une température de 180°C et une pression de 350 bar sont suffisantes pour ramollir les particules. Grâce à l'ajout de glycol et un pressage à 195°C, il est même possible d'obtenir des propriétés plus élevées que celle de la mousse vierge (Zia, Bhatti et Bhatti, 2007). Il existe aussi des mélanges avec des colles polyester où le polyester est chargé avec des grandes quantités de poudres (Hulme et Goodhead, 2003).

1.3.6.2 Traitement chimique

Le but des différents traitements chimiques est de décomposer le polyuréthane en matières premières en se concentrant particulièrement sur le polyol. Ces produits sont de nouveau réutilisés dans la production de polyuréthane. Il existe plusieurs méthodes pour décomposer le polyuréthane de manière chimique. La plupart des technologies de traitements chimiques n'ont pas été transférées dans l'industrie, car elles sont souvent trop onéreuses.

1.3.6.2.1 Hydrolyse

L'hydrolyse est la réaction entre le polyuréthane et l'eau en absence d'oxygène. Pour cette réaction, on utilise de l'eau sous forme vapeur à 200°C. Les produits générés dans ces conditions sont des polyols et des amines intermédiaires (Scheirs, 1998). Les produits de décomposition peuvent être utilisés dans la production de polyuréthane ou comme carburant.

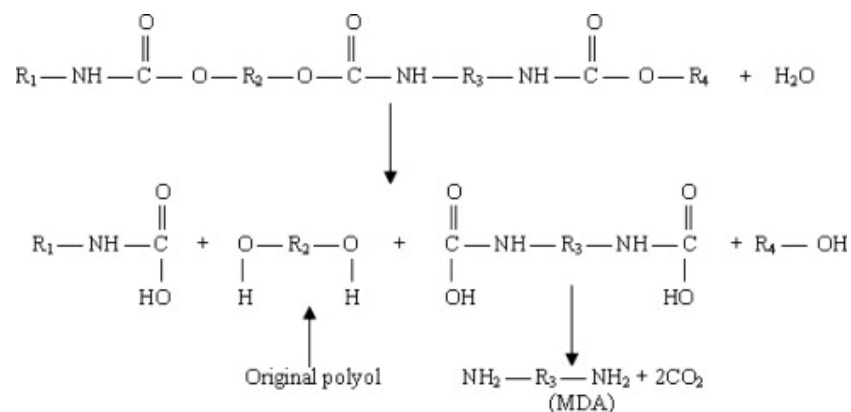


figure 36: Hydrolyse du polyuréthane avec la formation des polyols et des diamines (dans ce cas du diphenyl-méthane-diamine (MDA)) (Scheirs, 1998)

1.3.6.2.2 Glycolyse

Si le polyuréthane réagit avec des diols vers 200°C, on parle de glycolyse. La glycolyse est la méthode la plus répandue pour décomposer les mousses de polyuréthane rigides et souples. L'objectif est de récupérer les polyols pour la production de polyuréthane (Www.Americanchemistry.Com, 2009). Des catalyseurs, notamment le di-éthylène glycol (DEG), sont généralement utilisés pour accélérer la

décomposition. Pour des températures inférieures à 180°C, l'efficacité du catalyseur est insuffisante. Pour des températures au-dessus de 220°C, des réactions indésirables se produisent avec les amines. Après la décomposition, le polyuréthane décomposé est refroidi, filtré et mélangé avec des polyols vierges. Il est possible de produire un mélange de polyols recyclés et de polyols vierges avec une proportion de 1: 1 sans avoir de perte de qualité du matériau. Ce processus dure environ 8 heures (Wu, Chang et Li, 2002). Le di-butyl-tin-dilaurate n'a pas d'impact positif sur la décomposition du polyuréthane (Murai, 2003).

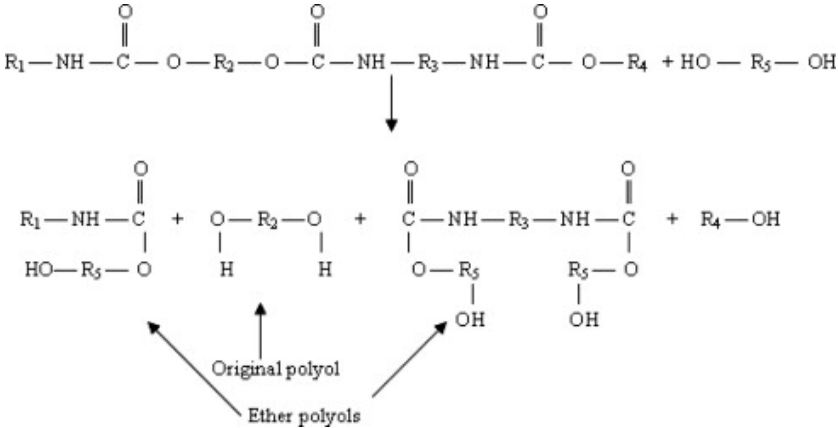


figure 37: Glycolyse de polyuréthane avec la formation des éthers polyols (Scheirs, 1998)

1.3.6.2.3 Alcoolyse

L'alcoolyse correspond à la décomposition du polyuréthane réagissant avec un alcool. Cette réaction se produit à des températures élevées, sous pression et en absence d'oxygène afin de décomposer le polyuréthane en produits gazeux, huiles et solides (Zia, Bhatti et Bhatti, 2007).

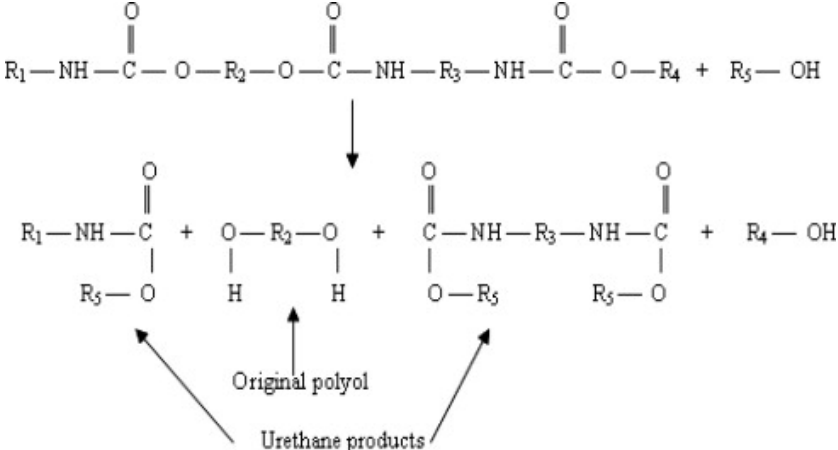


figure 38: Alcoolyse de polyuréthane formant des polyols et des uréthanes (Scheirs, 1998)

1.3.6.2.4 Hydro-glycolyse

Le processus de l'hydro-glycolyse est le même que celui de la glycolyse avec des additions d'eau supplémentaire. Le catalyseur utilisé pour ce processus est l'hydroxyde de lithium. La décomposition du polyuréthane se produit à des températures autour de 200°C.

1.3.6.2.5 Aminolyse

La décomposition des polyuréthanes induite par des amines peut se produire pour des températures à partir de 120°C. Les catalyseurs utilisés pour cette réaction sont les di-butyle-amines, les éthanol-amines, le lactame et l'hydroxyde de potassium. Ce genre de décomposition est encore à l'état de recherche et n'est pas encore utilisé dans l'industrie. Les produits de décomposition sont des polyols, des amines aromatiques et des uréthanes.

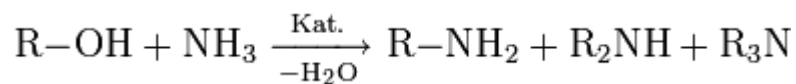


figure 39: Réaction d'un polyol avec de l'ammoniac (Www.Polyurethane.Org, 2008)

1.3.6.3 Traitement thermomécanique

La décomposition par traitement thermomécanique signifie que les déchets de polyuréthane sont dans un premier temps broyés et dans un deuxième temps soumis à des températures élevées.

1.3.6.3.1 Pyrolyse

La pyrolyse du polyuréthane est réalisée sous azote pour des températures variant entre 250°C et 1200°C. Il se produit une perte de masse importante à partir de 250°C. Jusqu'à 300°C, la perte de masse est d'environ de 80%. Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montrent plusieurs pics exothermiques entre 250°C et 490°C. La réaction la plus importante a lieu à 250°C. Une deuxième réaction à lieu entre 340°C et 490°C. En théorie, les uréthanes peuvent se dissoudre dans les isocyanates et l'alcool (Lattimer, Polce et Wesdemiotis, 1998) (Bilbao, Mastral, Ceamanos et Aldea, 1996).

1.3.6.3.2 Gazéification

La gazéification est un processus exothermique, donc une combustion, à des températures entre 1200°C et 1500°C, en présence d'oxygène ou d'air et à une pression de 20-80 bar. Lors de ce processus il se produit des gaz de raffinage: du méthanol, de l'ammoniac et des oxo-alcools. Des produits secondaires non désirés, comme des cendres, sont aussi produits.

1.3.6.4 Récupération thermique

La récupération thermique n'a pas pour but la décomposition et la réutilisation du polyuréthane en produit secondaire, mais la production d'énergie. Les températures de dissociation des différents composants du polyuréthane sont indiquées dans le tableau suivant. Les polyuréthanes avec des groupements isocyanates aliphatiques sont utilisés seulement pour des applications spéciales. Les

polyuréthanes avec des groupements aromatiques ou cycliques sont utilisés pour la plupart des produits, aussi dans le cas de la poudre utilisée dans cette étude.

tableau 6: Température minimale de dissociation (Szycher, 1999)

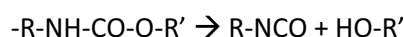
liaison		température minimales de dissociation [°C]
allophanate	aliphatique/aromatique	85-105 / 100-120
biuret	aliphatique/aromatique	100-110 / 115-125
uréthane	aliphatique/aromatique	160-180 / 180-200
urée di-substituée ¹⁶		235-250

Les réactions de l'isocyanate avec les différents composants qui sont décrits dans le tableau 6 sont présentées schématiquement sur la figure 27.

Selon (Berthevas, Scholer, Grossenbacher, Budney et Villwock, 2008), la stabilité des allophanates n'est pas bien connue et la température de dissociation du biuret est de 200°C. Cette information est contradictoire avec les informations indiquées dans le tableau 6. Selon (Aneja, 2002) toutes les réactions ne sont pas réversibles. Ceci est aussi en contradiction avec les données de (Szycher, 1999). Les facteurs décisifs sont, dans ce cas, la température et l'énergie introduite dans le système. Plus la température est élevée, plus la décomposition est favorisée.

1.3.6.5 Détection d'isocyanates dans la poudre de polyuréthane décomposée

La «naissance» d'isocyanates comme produits de décomposition a été traitée théoriquement et est décrite de la manière suivante (Lattimer, Polce et Wesdemiotis, 1998; Ravey et Pearce, 1997):



Ravey et Pearce en 1997 avaient constaté, grâce à des mesures CPG/SM¹⁷ et non sans difficulté, la formation d'isocyanates comme produits de décomposition. Le problème principal, lors de la détection des isocyanates contenus dans la mousse décomposée thermiquement, est que ces derniers réagissent très rapidement avec d'autres substances issues de la décomposition.

1.3.6.5.1 Détection avec le CPG/SM

Ravey et Pearce (1997) ont effectué des essais où de la poudre de polyuréthane était chauffée dans des tuyaux en verre. Dans une première phase la poudre de polyuréthane a été décomposée à 320°C pendant 10 min sous vide. Quand l'éprouvette était refroidie, un solvant a été additionné (acétone) avec le but d'extraire les isocyanates. Le solvant, chargé avec des produits de décomposition et de reformation du polyuréthane, a été analysé par CPG/SM. Le solvant avait une couleur brun-jaune. La

¹⁶ urée di-substituée = les hydrogène de l'urée sont remplacés par une autre molécule

¹⁷ CPG/SM = chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse

composition du polyuréthane reformé après le cycle de chauffage était différente de celle du polyuréthane vierge. Cela concerne surtout le 2,4 TDI et le 2,6 TDI tels qu'ils sont décrits sur la figure 22. Ceci constitue une preuve indirecte de la formation d'isocyanates. En se fondant sur les produits de réaction, basés sur la décomposition des polyuréthanes, ils ont pu démontrer la «naissance» d'isocyanates.

De l'isocyanate a été détecté quand un flux de gaz vecteur (dans ce cas de l'hélium) passait par le tuyau de verre qui a été introduit dans le four et chauffé immédiatement. Les gaz passaient directement sur la colonne CPG et les isocyanates n'avaient pas le temps de réagir avec les autres produits de décomposition. Les chercheurs ont pu remarquer que plus le flux de gaz porteur était grand, plus la quantité d'isocyanates détectée était élevée (Ravey et Pearce, 1997).

1.3.6.6 Conclusion

Plusieurs méthodes de recyclage du polyuréthane ont été présentées. Le broyage et l'addition de produits broyés sont des techniques utilisées dans l'industrie et constituent la base pour toutes les méthodes de recyclage. Concernant les traitements chimiques et thermochimiques, seule la glycolyse est commercialisée pour des raisons économiques (Zia, Bhatti et Bhatti, 2007). Le but de la plupart des systèmes développés est de récupérer des polyols.

1.3.6.7 Mobius Technologies Inc.

Mobius Technologies est une entreprise spécialisée dans le traitement ou le broyage des déchets de mousse de polyuréthane. Cette entreprise possède un brevet (Martel et Villwock, 2003) pour le broyage des mousses polyuréthane avec des moulins à cylindres et a donc la compétence du génie mécanique et de l'ingénierie des moulins pour le broyage.

Les poudres produites par Mobius Technologies sont commercialisées sous le nom de «micronized polyurethane» ou MPU. Mobius Technologies développe actuellement le recyclage et l'application de poudres de polyuréthane dans différents secteurs, ce qui constitue sa source principale de revenus.

Des résultats de recherche ont montré qu'il était possible de substituer en partie la colle d'isocyanates (pMDI) par de la poudre de polyuréthane dans la production des panneaux de particules sans changer les propriétés des panneaux (Berthevas, Santoro, Wevers, Gruenbauer et Pizzi, 2005). Aujourd'hui il existe des usines d'OSB qui substituent 40% des isocyanates dans les couches externes du panneau. Dans la couche interne du panneau, il n'est pas possible de substituer la colle pMDI, car la température pendant le pressage n'est pas suffisamment élevée pour activer la poudre de polyuréthane (Berthevas, 2007-2010). Avec l'addition de poudre de polyuréthane dans des colles urée-formol ou phénol-formol il est possible d'améliorer les propriétés des panneaux de particules ou du contreplaqué. La résistance à l'eau a été améliorée grâce à la poudre de polyuréthane. Des co-réactions ont été constatées entre la colle phénolique et la poudre de polyuréthane. Des réactions entre la poudre de polyuréthane et de la colle urée-formol n'ont pas été observées. La poudre de polyuréthane est une charge active/réactive (Mansouri et Pizzi, 2007).

1.3.6.8 Catalyseurs pour la poudre de polyuréthane

Dans l'industrie du polyuréthane on utilise surtout deux groupes de catalyseurs: Les catalyseurs à base d'amines et les catalyseurs métalliques.

La formation des isocyanates à partir d'uréthanes passe par une rupture de la liaison C-O et le transfert d'un hydrogène de l'isocyanate au polyol. Le catalyseur doit donc attaquer cette liaison.

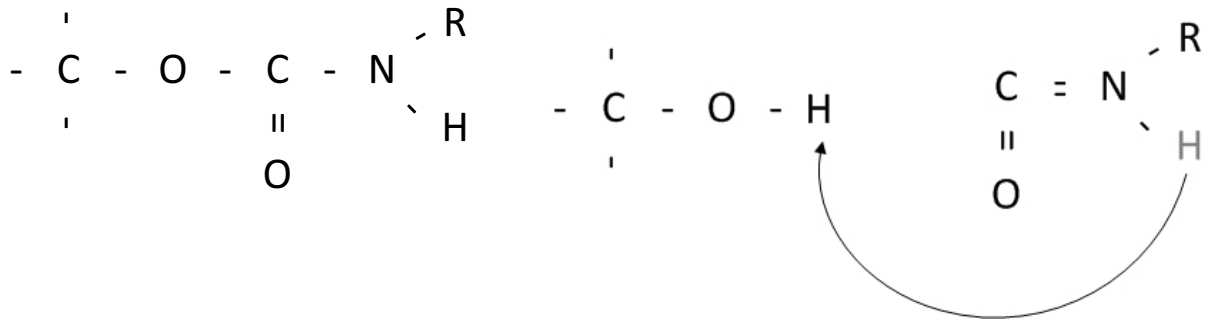


figure 40: Uréthane

figure 41: Décomposition des uréthanes (en gris; la position de la molécule avant la catalyse

Les catalyseurs à base d'amines tertiaires favorisent la décomposition des polyuréthanes par un transfert d'électrons (Schmidheiny, 2000).

Les catalyseurs à base de métaux fonctionnent comme un acide de Lewis et sont des accepteurs d'électron. De cette manière la liaison C-O de l'uréthane peut être rompue.

1.4 Adhésion et revêtement de surface

L'adhésion d'un produit sur un autre est une combinaison de plusieurs effets qui peuvent être physico-mécaniques ou d'adsorption physique ou chimique. La morphologie de la surface a une très grande influence sur le processus d'adhésion et sur le revêtement de surface.

Les principaux modèles et théories de l'adhésion sont:

- L'ancrage mécanique
- L'interaction polarité
- L'électrostatisme
- L'interdiffusion
- La liaison chimique
- Les forces intermoléculaires, interatomiques
- L'adsorption
- Le modèle thermodynamique

Chaque modèle est valable dans des conditions précises et pour une classe d'adhésif donnée. Il n'existe pas de théorie universelle capable de relier les propriétés physico-chimiques des matériaux à la résistance des joints obtenus. L'adhésion est un processus très complexe où il est difficile d'estimer l'influence des différents modèles d'adhésion.

L'ancrage mécanique consiste en un accrochage de la colle durcie dans le substrat. Ce modèle explique que l'adhésion est produite de façon physique.

La théorie de **l'interaction polaire** consiste en une meilleure adhésion entre des produits polaires. Selon cette théorie, l'adhésion sur une surface de bois polaire est meilleure avec une colle PVAc polaire qu'avec une colle PVAc apolaire.

L'électrostatisme est basé sur la théorie qu'un transfert de charges électriques se produit entre les surfaces de la colle durcie et le substrat (Zeppenfeld et Grunwald, 2005). Le processus conduit en général à la formation d'une double couche électrique à l'interface.

La théorie de **l'interdiffusion** explique que les chaînes macromoléculaires des deux matériaux en contact diffusent à travers l'interface supérieure à la température de transition vitreuse t_g et réalisent la cohésion de l'ensemble (Vojutskii et Vakula, 1963). Cette théorie explique très bien le mécanisme d'adhésion de deux thermoplastes mais peut aussi être appliquée pour le bois. La température, la taille des molécules, la morphologie de molécules, la polarité et la pression ont une grande influence sur la mesure de la diffusion (Zeppenfeld et Grunwald, 2005).

Des réactions chimiques peuvent se produire à l'interface entre le solide et le liquide. On parle alors de **liaisons chimiques**. Ces réactions de type covalentes ou ioniques influencent de façon importante la résistance à la rupture.

Certains matériaux peuvent adhérer par des forces **interatomiques et intermoléculaires** établies par des différences de charges. Les liaisons les plus connues sont les liaisons Van der Waals. Il s'agit des forces entre deux dipôles où la charge négative d'un dipôle attire la partie chargée positivement d'un autre dipôle. Ce type de liaison existe aussi entre un dipôle et une molécule apolaire. Le dipôle polarise la molécule apolaire.

L'atome d'hydrogène peut s'approcher des atomes accepteurs d'électrons, comme par exemple l'oxygène, et créer des liaisons hydrogène.

Le modèle thermodynamique a été établi par *Dupré* en 1869. Pour séparer de manière réversible et isotherme deux solides, il faut dépenser le travail thermodynamique d'adhésion (W_a). Le travail d'adhésion s'exprime avec l'énergie de séparation à l'interface solide-liquide.

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl}$$

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

La théorie d'adsorption a été établie en 1964 par *Sharpe* et *Schonhorn*. Elle relie les deux théories de Young et de Dupré et met en évidence l'énergie interfaciale avec le mouillage. Cette équation est connue sous le nom de Young-Dupré (Zeppenfeld et Grunwald, 2005).

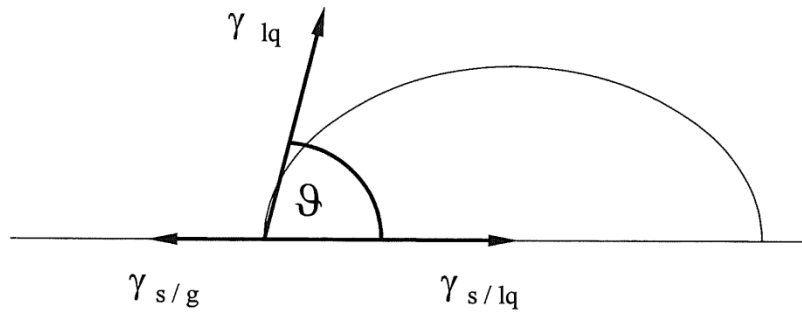


figure 42: Les trois forces de l'adsorption aux interfaces et l'angle de contact résultant. Tension superficielle du liquide (γ_{lq}), tension interfaciale entre le liquide et le gaz (air) ($\gamma_{s/g}$), tension interfaciale entre le liquide et le solide ($\gamma_{s/lq}$), l'angle de contact (α)

Young a décrit l'équilibre d'énergie interfaciale entre le solide et le gaz, le solide et le liquide et le liquide et le gaz. Cet équilibre se stabilise pour un certain angle de contact de la goutte du liquide.

$$\gamma_{s/g} = -\gamma_{s/lq} + \gamma_{lq} \cos \alpha$$

La fusion du modèle thermodynamique et du modèle d'adsorption donne l'équation de Young-Dupré.

$$W_a = \gamma_{lq} + \gamma_{lq} \cos \alpha = \gamma_{lq} \times (1 + \cos \alpha)$$

1.5 Panneaux OSB

Ce chapitre met surtout l'accent sur la production des panneaux de particules et des panneaux de grandes particules orientées¹⁸ depuis l'encollage jusqu'au pressage. Les autres étapes (hors encollage et pressage) seront expliquées brièvement.

1.5.1 Histoire de l'OSB

Les panneaux OSB sont les produits dérivés du bois les plus récents. En 1952 M. Elmendorf effectua les premiers tests avec des panneaux liés à du ciment et en orientant les couches afin d'augmenter leurs résistances mécaniques. Pendant les années cinquante différents travaux sur l'orientation des copeaux ont été effectués au WKI sous la direction de M. Klauditz. 15 ans plus tard les Américains ont commencé à produire de l'OSB avec des surfaces couvertes de feuilles de placage. En 1980-1981 trois usines supplémentaires démarrèrent la production de panneaux OSB aux Etats Unis. Les premières lignes de production d'OSB en Europe furent celles de Norboard à Inverness (Ecosse) et Isoroy à Châtelleraut en 1985 (Deppe et Ernst, 2000).

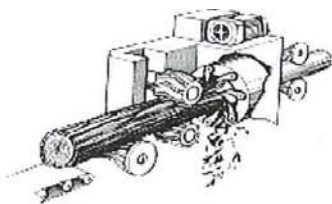
1.5.2 Objectifs et applications de l'OSB

En raison de ses propriétés mécaniques élevées et de l'orientation des lamelles dans le panneau, l'OSB est particulièrement recommandé pour des applications structurelles et est largement utilisé pour les planchers, les toitures et les murs en ossature bois. Il existe également un large champ d'applications pour lesquelles l'OSB peut être utilisé. On distingue les différents types d'OSB selon leurs différents niveaux de sollicitation mécanique et les différentes conditions climatiques dans lesquelles ils vont être utilisés (En300 - Norme Européenne, 2006).

L'OSB est étonnamment polyvalent. Son champ d'application s'étend en permanence car de plus en plus d'utilisateurs ou transformateurs découvrent ses avantages. Les panneaux OSB sont utilisés dans une grande variété de structures mais également de plus en plus dans le packaging, les caisses et les palettes.

1.5.3 Production des panneaux OSB

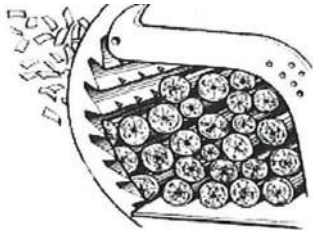
1.5.3.1 Ecorçage et production des lamelles



Le panneau OSB est produit à partir de lamelles de bois issues de bois ronds de petit diamètre. La première étape de la production est l'écorticage du bois rond. Le système le plus utilisé est l'écorticage à tambour. Le bois passe par un tambour d'écorticage qui tourne. Grâce à ce mouvement, les grumes qui sont dans le tambour se frottent l'une à l'autre et l'écorce se détache. Les étapes intermédiaires, sans

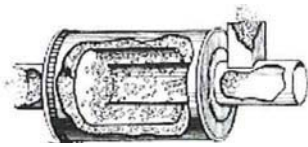
influence directe sur la technologie comme par exemple la détection de métaux, ne sont pas décrites dans ce travail.

¹⁸ panneaux de grandes particules orientées = Oriented Strand Boards ou Oriented Structural Boards (OSB)

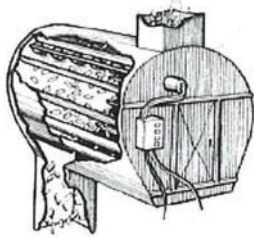


Les lamelles d'OSB sont de longs copeaux coupés dans la direction tangentielle du bois. Ces copeaux ont une longueur entre 60 et 100 mm, une largeur entre 15 et 20 mm et une épaisseur entre 0.5 et 0.7 mm (Heller, 1995). Plusieurs grumes sont assemblées, fixées et introduites dans la coupeuse. À l'intérieur de la corbeille se trouvent des couteaux qui coupent le bois et produisent les copeaux. La corbeille se déplace et coupe le bois. La coupeuse coupe plusieurs fois les grumes en lamelles. Les lamelles humides sont stockées dans un silo avant de passer à l'étape de séchage.

1.5.3.2 Séchage et collage



Les copeaux humides sont séchés jusqu'à une humidité inférieure à 5%. Pendant ce processus, les copeaux sont exposés pendant 20 à 30 minutes à une température entre 200 et 400°C (Www.Glunz.De, 2008). Le triage après le séchage est fait par un tambour qui tourne. Dans ce tambour se trouvent des grilles qui trient les copeaux selon leur taille. Les copeaux sont triés en quatre fractions: Les copeaux sur-mesure, les copeaux pour la couche externe, les copeaux pour la couche interne et les copeaux fins qui ne sont pas utilisés pour la production de panneaux. Les copeaux des couches externes et internes sont stockés dans des silos différents.



Dans la production d'OSB il existe toujours deux lignes d'encollage qui sont séparées. L'encollage pour les copeaux de la couche externe et l'encollage pour la couche interne. Les deux installations fonctionnent avec le même principe. Dans les deux cas, les copeaux passent par un tambour qui tourne sur son axe. Les copeaux montent sur les parois structurées du tambour et tournent en tombant plusieurs fois. Il est ainsi possible d'assurer que les deux faces des copeaux soient bien encollées. Les colles sont apportées par l'intermédiaire de buses propulsant un «brouillard» de colle très fin. Ces buses s'appellent des atomiseurs. Le dosage de la colle est toujours calculé en pourcentage de masse de colle sèche par rapport à la masse de copeaux secs (humidité 0%).

En général les colles suivantes sont utilisées:

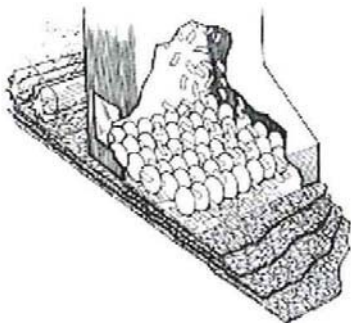
- PMDI (couche externe et interne)
- MUPF (couche externe)
- MUF (couche externe)
- PF (couche externe)

Le pMDI est toujours utilisé comme liant dans la couche interne. En Europe les panneaux sont produits en général avec du MUPF et du pMDI ou uniquement avec du pMDI. En Amérique du Nord les panneaux sont produits surtout avec des colles phénoliques PF.

Les colles phénoliques peuvent être additionnées dans le tambour à l'état sec (poudre) ou à l'état liquide par les atomiseurs. Des colles phénoliques en forme de poudre (résols) sont catalysées en augmentant le pH par soude caustique. La vapeur qui se forme durant le processus de pressage liquéfie la colle phénolique en forme de poudre et donne, par conséquent, de la mobilité aux

phénols. L'avantage de l'emploi des colles phénoliques sous forme de poudre est la répartition homogène de la poudre sur les copeaux d'OSB. Les copeaux de peuplier [*Populus tremula*] ont, par exemple, la tendance à boucler et forment de petits tuyaux. Les colles liquides ne pénètrent pas à l'intérieur de ces tuyaux, par contre, l'encollage peut être effectué avec de la colle sous forme de poudre (Pilato et Knop, 1985). Lorsque l'on travaille avec des colles sous forme de poudre, il est nécessaire d'avoir une humidité plus élevée des copeaux afin de mobiliser les phénols et de fixer la poudre sur les copeaux (Grunwald, 2009).

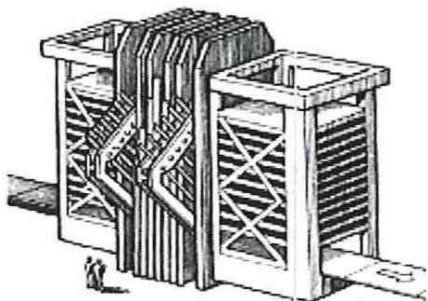
1.5.3.3 Conformation



Les lamelles sont alignées dans des conformateurs parallèlement au sens de la production (direction longitudinale) pour les couches externes et dans le sens perpendiculaire (direction transversale) pour la couche interne. Les conformateurs forment un «matelas» sur la bande de formation. Le premier et le quatrième conformateur forment les deux couches externes qui sont orientées dans la direction longitudinale. Les deux autres conformateurs forment la couche interne qui est orientée dans la direction transversale. Les différentes orientations des couches donnent au panneau OSB ses bonnes caractéristiques mécaniques, notamment en flexion. La résistance mécanique de ces panneaux semble plus élevée que celle des contreplaqués.

Pour augmenter la performance des lignes, il existe plusieurs systèmes qui donnent la possibilité de préchauffer le matelas, après les conformateurs, juste avant la presse. Ces systèmes apportent de l'énergie par vapeur saturée, par air chaud (non saturé avec de l'eau) passant par le matelas, ou en utilisant un chauffage microondes. Le préchauffage peut augmenter la température du matelas qui se situe normalement entre 30°C et 60°C. Plus la température est élevée et plus le système de préchauffage est loin de la presse, plus le risque de pré-durcissement augmente. Les coûts énergétiques des systèmes microondes sont élevés. Les systèmes de préchauffage peuvent augmenter la variation des paramètres de production ce qui peut avoir des conséquences négatives sur la qualité des panneaux.

1.5.3.4 Pressage



On considère la presse comme le cœur de l'usine d'OSB. La presse ne doit répondre en principe qu'aux exigences suivantes:

La presse doit apporter de l'énergie sous forme de chaleur nécessaire au durcissement de la colle et elle doit être capable de comprimer le matelas conformé jusqu'à l'épaisseur désirée. Les différents systèmes de presse peuvent être divisés en deux groupes principaux selon le procédé de travail:

- presses à étages
- presses en continu

Les **presses mono-étages** produisent un panneau par tact. Les presses multi-étages produisent plusieurs panneaux avec chaque tact, selon la quantité d'étages. Les presses se différencient souvent par le fait que l'on peut encore y ajouter une machine de processus comme par exemple un préchauffage microonde, un chauffage vapeur, différents systèmes de conformation, différents systèmes de chargement, etc. Beaucoup de modifications technologiques intéressantes ont été réalisées sur ce type de presse.

Les **presses multi-étages** sont surtout utilisées pour la production d'OSB en Amérique du Nord. Le temps de pressage spécifique des presses multi-étages est supérieur au temps de pressage des presses en continu. Cependant les presses multi-étages ont une bonne productivité car la surface des plaques chauffantes est très grande. Les plus grandes presses multi-étages produisent jusqu'à 2500 m³ de panneaux par jour.

Les **presses en continu uni-bandes** correspondent à une technologie plutôt ancienne. On appelle ce type de presses «Bison-Mende» ou «presse calandre». Le cœur de ces presses est constitué d'un cylindre tournant chauffé. Une bande métallique (en bleu sur la figure 43) passe autour du cylindre. Le panneau passe entre le cylindre et la bande. Plusieurs petits cylindres chauffés pressent la bande métallique et le panneau vers le grand cylindre. Le panneau «infini» qui est produit avec cette presse est ensuite découpé avec une scie pour obtenir la longueur désirée. Le refroidissement de la bande baisse les contraintes des panneaux présentant une flèche permettant ainsi d'obtenir des panneaux pratiquement droits n'ayant qu'une tension résiduelle. Ces presses ne peuvent produire que des panneaux minces avec une épaisseur inférieure à 12 mm. L'épaisseur idéale pour ce système est de 3 à 8 mm.

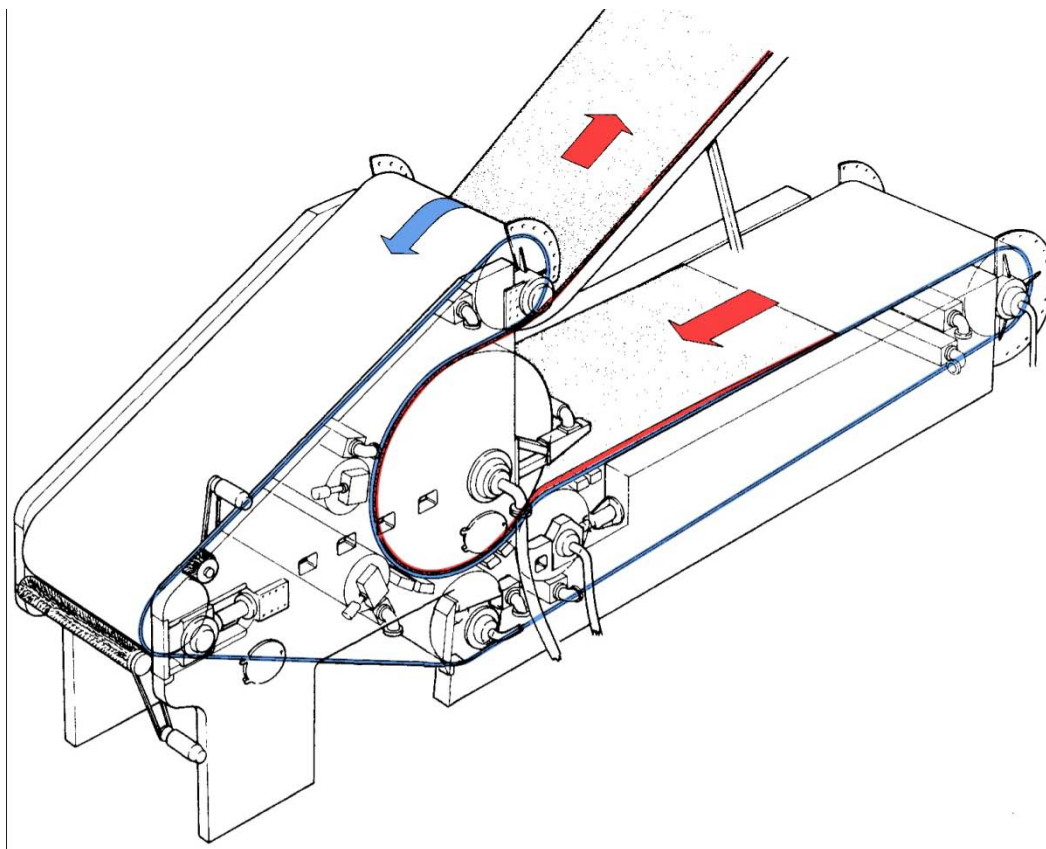


figure 43: Presse calandre, Bison-Mende (Www.Sandvik.Com, 2008)

Les presses calandre ont besoin de peu d'entretien car il n'y a que peu de pièces mobiles. Ces presses sont uniquement utilisées pour des panneaux de particules classiques et des panneaux de fibres. Ce type de presse n'a jamais été utilisé pour produire des panneaux OSB.

La figure 44 montre le schéma d'une ligne de production de panneaux de particules avec successivement le conformateur (1), la pré-presse (2), la presse calandre (3) et la scie de découpage (4).

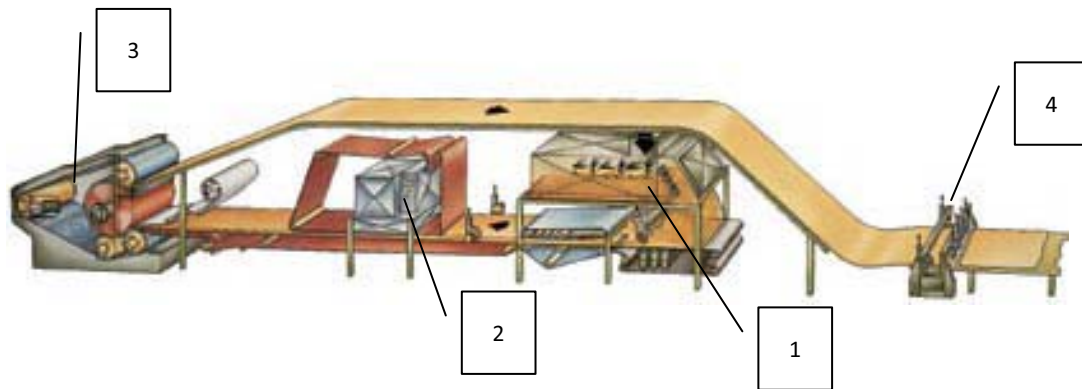


figure 44: Schéma d'une ligne calandre (Www.Sandvik.Com, 2008)

Les **presses en continu double-bandes** ont quatre tambours qui font tourner deux bandes métalliques et des plaques chauffantes (éléments en rouge sur la figure suivante) qui apportent la température nécessaire pour faire durcir la colle dans le panneau. Des cylindres exercent une force sur les plaques chauffantes et les bandes qui compriment le panneau. Selon le fabricant de la presse, la position des cylindres peut être différente, sans changer le principe de travail. Les plaques chauffantes apportent la température nécessaire pour le durcissement de la colle. Les plaques chauffantes sont divisées en plusieurs sections. Dans chaque section il est possible de choisir une température spécifique. Au début de la presse les températures se situent autour de 230°C et en sortie de presse elles sont inférieures à 200°C. Avec un système hydraulique bien adapté il est possible de créer les profils de pression souhaités.

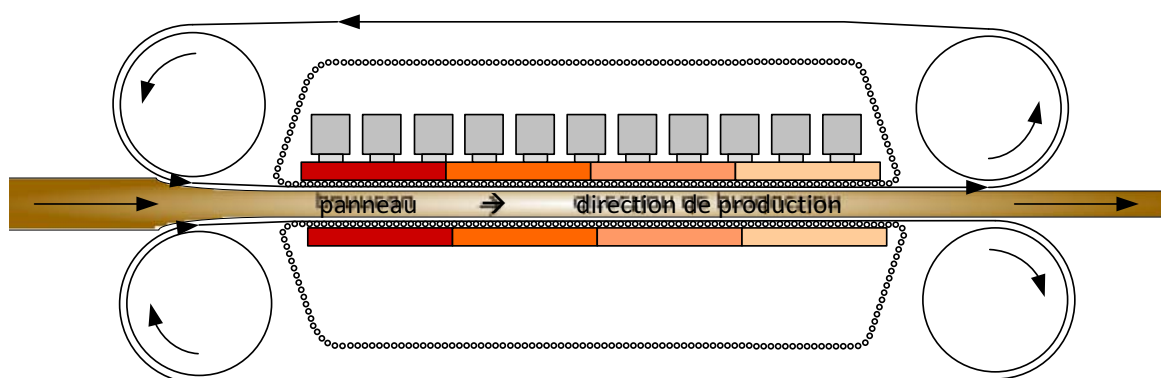


figure 45: Presse en continu doublebande, vue de côté

Il existe deux principes de fonctionnement des presses multi-bandes pour la production des panneaux dérivés bois. La différence entre ces principes se situe dans la transition entre les plaques chauffantes et les bandes métalliques. Les bandes métalliques se déplacent sur les plaques chauffantes qui elles sont fixes. Il existe donc un problème de friction entre les bandes et les plaques

chauffantes. Un système à rouleaux tournants existe pour permettre la transition entre les plaques chauffantes et les chaînes. Ces rouleaux se situent entre les bandes et les plaques, et tournent avec une vitesse deux fois plus lente que celle des bandes. De cette manière aucun frottement ne se produit entre la bande et les plaques chauffantes. Ce système s'est imposé sur le marché et est commercialisé par les entreprises allemandes Dieffenbacher et Siempelkamp. Un système avec des chaînes à la place des rouleaux a été élaboré par l'entreprise allemande Küsters qui a été rachetée par Metso puis plus tard par Siempelkamp.

Il existe aussi un autre système avec un petit film d'huile évitant le frottement entre les plaques chauffantes. Ce système est du point de vue technologique très intéressant, mais n'a jamais eu d'importance sur le marché, car trop difficile à mettre en œuvre. Il n'a jamais été utilisé pour la production des panneaux OSB. Les presses avec ce système de film d'huile ont été vendues sous le nom de «Hydrodyn». Elles ne sont aujourd'hui plus construites, car ce système était assez difficile à exploiter. Le principe de fonctionnement de ces presses est indiqué sur la figure 46.

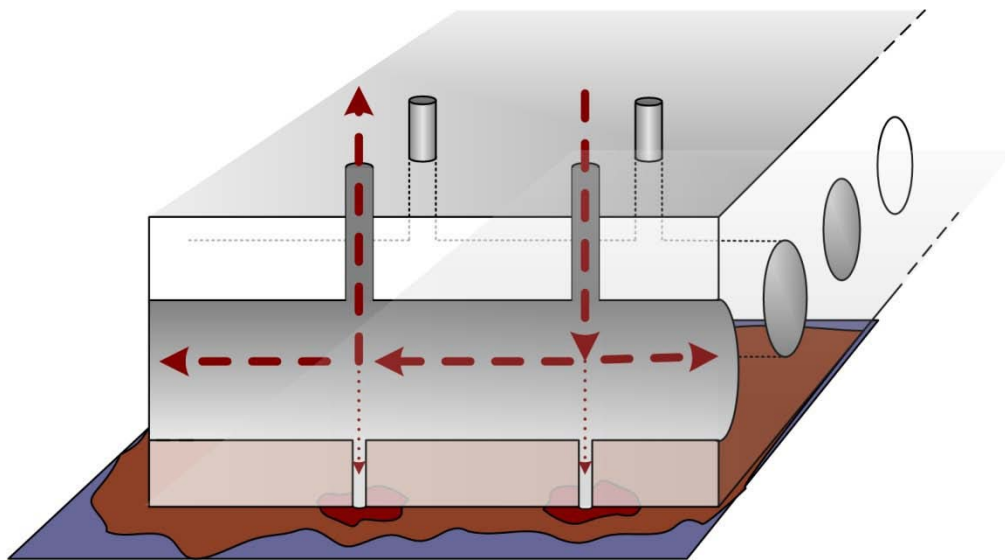


figure 46 : Plaque chauffante avec bande métallique (système Hydrodyn)

L'huile chaude (symbolisée en brun sur la figure 46), qui pour tous les autres systèmes de presses ne chauffe que les plaques chauffantes, a chez cette presse la fonction supplémentaire de diminuer le frottement entre les plaques chauffantes et la bande métallique.

Les panneaux qui sortent de la presse sont délinés et coupés aux dimensions désirées. Les panneaux passent par des installations de refroidissement avant d'être cerclés par paquets selon les exigences des clients. Un petit volume de panneaux OSB est poncé.

1.5.3.5 Caractérisation des panneaux OSB

Les caractéristiques principales des panneaux OSB sont les suivantes:

tableau 7: Caractéristique principales des différents types de panneaux OSB (En300 - Norme Européenne, 2006)

caractéristique	sens du panneau	unité	épaisseur [mm]		
			6 à 10	11 à 17	18 à 27
OSB/1 (emplois en milieu sec)					
résistance à la flexion	sens longitudinal	MPa	20	18	16
	sens transversal		10	9	8
module d'élasticité en flexion	sens longitudinal		2500		
	sens transversal		1200		
cohésion interne			0.3	0.28	0.26
gonflement en épaisseur 24 h			%	25	
OSB/2 (emplois en milieu sec)					
résistance à la flexion	sens longitudinal	MPa	22	20	18
	sens transversal		11	10	9
module d'élasticité en flexion	sens longitudinal		3500		
	sens transversal		1400		
cohésion interne			0.34	0.32	0.3
gonflement en épaisseur 24 h			%	20	
OSB/3 (emplois en milieu humide)					
résistance à la flexion	sens longitudinal	MPa	22	20	18
	sens transversal		11	10	9
module d'élasticité en flexion	sens longitudinal		3500		
	sens transversal		1400		
cohésion interne			0.34	0.32	0.3
gonflement en épaisseur 24 h			%	15	
résistance à la flexion après essai cyclique		MPa	9	8	7
cohésion interne après essai cyclique			0.18	0.15	0.13
cohésion interne après épreuve à l'eau bouillante			0.15	0.13	0.12
OSB/4 (emplois en milieu humide)					
résistance à la flexion	sens longitudinal	MPa	30	28	26
	sens transversal		16	15	14
module d'élasticité en flexion	sens longitudinal		4800		
	sens transversal		1900		
cohésion interne			0.5	0.45	0.4
gonflement en épaisseur 24 h			%	12	
résistance à la flexion après essai cyclique		MPa	15	14	13
cohésion interne après essai cyclique			0.21	0.17	0.15
cohésion interne après épreuve à l'eau bouillante			0.17	0.15	0.13

Les valeurs indiquées en vert sont les valeurs des 5%-fractales. Les valeurs indiquées en rouge sont les valeurs des 95%-fractales.

1.6 Analyses physiques et chimiques

1.6.1 Calorimétrie différentielle à balayage¹⁹

La plupart des réactions chimiques et plusieurs transitions physiques se rapportent à la génération ou la consommation d'énergie (Höhne, Hemminger et Flammersheim, 1995). Le but de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est de mesurer la température absorbée ou libérée pendant une phase de chauffage ou de refroidissement et l'énergie générée ou consommée d'une réaction. L'appareil mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Le thermogramme de DSC représente donc la variation du flux enthalpique, c'est-à-dire le flux de chaleur dégagé ou absorbé (Godard et Merlin, 1997). Le matériau à analyser est placé dans des petites cuvettes. La cuvette de référence reste vide.

La DSC donne la possibilité d'identifier les caractéristiques suivantes:

- La température de transition vitreuse T_g
- La température de fusion et cristallisation
- Les enthalpies de réaction
- La température de décomposition
- Le changement de phase

Il existe deux systèmes de DSC qui fonctionnent avec des principes différents. Pour les deux systèmes il est nécessaire d'avoir une éprouvette de référence et une éprouvette à tester.

1.6.1.1 Principe de compensation²⁰

Cette méthode a été inventée par l'entreprise Perkin Elmer. L'éprouvette de référence et l'éprouvette à tester sont dans deux fours différents. La température est toujours maintenue égale dans les deux fours, les variations de température se font simultanément. La quantité d'énergie absorbée ou dégagée par l'éprouvette à tester donne l'information s'il se passe une transition endothermique ou exothermique. La DSC à principe de compensation a une résolution plus élevée que la DSC à principe des flux de chaleur (Skoog, Douglas, Holler, James, Crouch et Stanley, 1998).

1.6.1.2 Principe des flux de chaleur²¹

Cette méthode a été inventée par Du Pont de Nemours – Mettler. L'éprouvette de référence et l'éprouvette à tester sont dans le même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal de température est ensuite converti en signal de puissance calorifique. Cette technique permet de mesurer les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température donnée. La température de chauffe, fournie par une résistance électrique, varie linéairement.

¹⁹ En anglais Differential Scanning Calorimetry (DSC)

²⁰ En anglais Power Compensation (DSC)

²¹ En anglais Heat Flux (DSC)

1.6.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est un type de caractérisation destiné à déterminer les changements de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Le produit à analyser est placé dans une cuvette d'oxyde d'aluminium (matériau très résistant à la température).

1.6.3 Analyse thermomécanique

L'analyse thermomécanique²² (TMA) est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer l'influence de la température sur les propriétés mécaniques d'un produit. La TMA peut être utilisée pour une grande palette d'essais et permet de détecter la température de gel, le point de fusion et la température de transition vitreuse.

1.6.4 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire²³ (RMN) est basée sur la mesure de l'absorption d'ondes électromagnétiques dans des fréquences de 4 à 1000 MHz (Skoog, Holler et Nieman, 2003b). La RMN est une méthode très importante pour la détermination de la structure des molécules. Les substances analysables par RMN doivent avoir un total de protons et de neutrons impair, ce qui crée un moment magnétique, le spin. Le champ magnétique défini, induit à une fréquence définie, change le spin d'une substance. Ce changement du spin change le niveau d'énergie de l'atome. Ce changement de niveau peut avoir lieu à différentes fréquences. Selon la déviation de la fréquence il est possible de déterminer les atomes voisins et, par conséquent, la structure de l'atome. La déviation de la fréquence est donnée en ppm.

Les isotopes les plus intéressants pour la détermination des structures sont le ^1H , ^{13}C , ^{19}F et le ^{31}P . La déviation des champs magnétiques est classiquement donnée en ppm et correspond au décalage relatif²⁴ basé sur le noyau de l'atome.

Les signaux RMN ^{13}C sont à peu près 6000 fois plus faibles que les signaux de RMN ^1H . Ceci est dû au faible gisement de l'isotope ^{13}C (1.1%). L'avantage de la RMN ^{13}C est qu'elle permet d'avoir une très bonne analyse des structures organiques. Avec les informations basées sur la RMN ^{13}C on obtient plus d'informations sur la chaîne carbonée que sur la périphérie. De plus, moins de chevauchements des signaux se produisent avec la RMN ^{13}C qu'avec la RMN ^1H (Skoog et Leary, 1996). Selon la position du ^{13}C dans la molécule, les signaux peuvent être décalés, car les champs magnétiques peuvent être blindés par les atomes voisins.

1.6.5 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un processus d'analyse physique qui permet de déterminer quantitativement les groupes fonctionnels d'une substance, ce qui permet une clarification des structures. Le principe de mesure est le suivant: le produit à analyser est soumis à des ondes électromagnétiques avec des fréquences définies dans le domaine de l'infrarouge (12800 et 10 cm^{-1}).

²² En anglais: Thermomechanical Analysis TMA

²³ Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), en anglais: Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

²⁴ Décalage relatif en anglais = Chemical shift

Le rayonnement infrarouge est énergétique au niveau des pulsations des liaisons moléculaires. L'énergie émise à une certaine fréquence est absorbée par la molécule, si cette liaison est existante. Selon la position de la liaison, le degré d'absorption augmente.

Il existe plusieurs méthodes de spectroscopie infrarouge. La méthode la plus utilisée est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier²⁵ (FTIR) (Skoog, Holler et Nieman, 2003a).

1.6.6 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse couplé à un système de chromatographie en phase gazeuse²⁶ (GC/MS) est une association d'une méthode séparative et d'une méthode d'identification permettant d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces. La GC-MS est une méthode d'analyse combinée, souvent utilisée en médecine, car elle permet l'analyse de traces et la détermination de structures moléculaires de manière extrêmement sensible. Les limites de détection souvent atteintes sont inférieures au nanogramme²⁷ et même parfois au picogramme²⁸. De très faibles quantités peuvent être détectées et identifiées (Www.Cnr.Ac.Ma, 2008). Des produits inconnus peuvent être identifiés dans le spectromètre de masse par les fragments des molécules.

La GC-MS permet l'analyse de composés thermiquement stables, de masse moléculaire inférieure à 1000 u²⁹ (Www.Chez.Com, 2008).

1.6.6.1 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation des molécules d'un mélange. La CPG s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne. La colonne peut être apolaire ou polaire selon la nature des composants à analyser. La longueur de la colonne peut être entre 10 et 200 m. La colonne se trouve dans un four qui peut être chauffé rapidement jusqu'à 400°C. La substance à analyser est décomposée avant la colonne. Un gaz vecteur (hélium ou azote) porte les composants dans la colonne. Selon l'affinité des composants avec la colonne, les différentes molécules de la substance restent plus ou moins longtemps dans la colonne. La CPG est donc une méthode de tri pour des molécules en fonction du temps.

1.6.6.2 Spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse (SM) suit la CPG. Les molécules qui sortent de la CPG sont soumises à une source d'électrons ou source d'ions qui fait décomposer la molécule en fragments chargés généralement positivement. Les molécules se décomposent toujours de la même façon. Selon les fragments des molécules trouvés il est possible de déterminer la structure de la molécule.

²⁵ Spectroscopie à transformée de Fourier = FTIR

²⁶ Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (CPG/SM) (en anglais gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

²⁷ Nanogramme = 10⁻⁹g

²⁸ Picogramme = 10⁻¹²g

²⁹ u = masse relative d'une molécule (g/mol)

Le SM est équipé d'un quadripôle, quatre électrodes qui créent un champ magnétique sous vide. Selon le champ magnétique, les ions sont catapultés du piège ionique quadripolaire au détecteur qui crée un signal électrique. Le champ magnétique donne des informations sur l'ion et le détecteur des informations concernant la quantité. L'ensemble des ions et la quantité de chaque ion permet de déterminer le type de la molécule du produit gazeux.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Démarche

Ce travail se déroule en plusieurs étapes. Il commence dans le laboratoire de chimie pour améliorer le savoir sur les réactions de la poudre de polyuréthane, des colles et des adhésifs. Ensuite un premier up-scaling a lieu dans le laboratoire des matériaux pour obtenir des données mécaniques et une première optimisation. Enfin La troisième phase concerne des essais réalisés sur une ligne industrielle pour connaître les limites du système.

2.2 Matériaux

2.2.1 Mousse de polyuréthane recyclée

Plusieurs types de poudres à base de mousses PUR recyclées (MPU) ont été utilisés pour les essais. Elles sont commercialisées par Mobius Technologies sous les noms suivants:

- MPU 200R à base de poudre de mousse flexible
- MPU200R à base de mousse flexible, chauffée pendant 24 h à 150°C pour des mesures de DSC et de TMA
- MPU300-2 EU, à base de mousse rigide. Dans la suite de ce travail, cette poudre sera nommée seulement MPU300
- MPU300-2 NA, à base de mousse rigide. Cette poudre a seulement été utilisée en comparaison avec la poudre standard MPU300.

2.2.2 Catalyseurs à base d'amines

Les catalyseurs qui ont été utilisés pour les essais sont les suivants:

- Toyocat DT (Tosoh) – Bis(2-diméthylaminoéthyl)méthylamine)
- Toyocat-MR (Tosoh) - (N,N,N',N'-Tétraméthyl-1,6-hexanediamine) – CAS-No. 111-18-2 – concentration >98%
- Toyocat-ETS (Tosoh) – Bis(2-diméthylaminoéthyl)éther – CAS-No. 3033-62-3 – concentration 98%
- Toyocat-D60 (Tosoh) – Tertiary Amines – concentration >98%
- TEDA (Moventive et Tosoh) – Triéthylendiamine – CAS-No. 280-57-9 – concentration 100%
- A-33 (Moventive) – Triéthylendiamine – CAS-No. 280-57-9 – concentration 33% dans dipropylène glycol.
- C-41 (Moventive) – 1,3,5-Tris[3-(Diméthylamino)propyl]-s-hexhydrotriazine – CAS-No. 15875-13-5 – concentration 100%
- DMEA (Moventive) – N,N-Diméthylethanolamine – CAS-No. 108-01-0 – >99%

2.2.3 Catalyseurs à base de métaux

- Acétylacétonate de zinc hydrate (Fluka) – $C_{10}H_{14}O_4Zn$ – CAS No. 108503-47-5

- Acétylacétonate de zinc(II) pour la synthèse (Merck-Schuchardt) – $C_{10}H_{14}O_4Zn$ –CAS No. 14024-63-6
- Acétylacétonate de fer (III)(Fluka) – $C_{15}H_{21}FeO_6$ – CAS No. 14024 -18-1
- Acétylacétonate de nickel (II) (Aldrich) – $(C_5H_8O_2)_2Ni$ – CAS No. 3264-82-2
- Acétylacétonate de cobalt (II) (Aldrich) – $(C_5H_8O_2)_2Co$ – CAS No. 14024 - 48 7
- Acétylacétonate de cobalt (III) (Aldrich) – $(C_5H_8O_2)_3Co$ – CAS No. 21679-46-9
- Acétylacétonate de chromium (III) (Aldrich) – $(C_5H_8O_2)_3Cr$ – CAS No. 21679-31-2
- 2-Étylhexanoate d'étain – CAS No. 310-10-0
- Dilaurate de dibutylétain – $C_{32}H_{64}O_4Sn$ – CAS No. 77-58-8

2.2.4 Source ultérieure de polyol

Du diéthylèneglycol de Fluka, avec une concentration de >98%, EC No. 2038722 a été utilisé comme source de groupes hydroxyles pour des mesures de DSC.

2.2.5 Polyméthylènediisocyanate (pMDI)

Pour les études préliminaires, la colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 a été utilisée. Dans l'industrie des panneaux OSB un type de colle similaire est utilisé mais dont les propriétés varient beaucoup plus.

2.3 Microscopie électronique à balayage

Les mesures de MEB ont été effectuées avec l'appareil Hitachi TM-1000. L'agrandissement peut être de 20 à 10'000 fois. Un agrandissement de 1500 fois a été choisi pour les mesures de cette étude. La résolution est de 30 nm par pixel. Les mesures ont été menées avec la poudre de polyuréthane à base de mousse rigide, MPU300.

2.4 Mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage

Des mesures de DSC ont surtout été réalisées pour déterminer l'influence des catalyseurs sur la température de réactivation. L'appareil utilisé est le Mettler DSC30 – low-temperature-cell.

1. Etape: Préparation du mélange MPU-catalyseur ou MPU-catalyseur-pMDI

La préparation du mélange MPU-catalyseur ou MPU-catalyseur-pMDI est toujours réalisée dans un petit mortier et dans le même ordre. Pour garantir que le catalyseur soit en contact avec le MPU, le MPU est d'abord mélangé avec le catalyseur. Dans un deuxième temps, du pMDI est ajouté au mélange MPU-catalyseur.

Les proportions entre la poudre de polyuréthane, le catalyseur et la colle pMDI sont toujours indiquées sur les figures.

2. Etape: Le remplissage des cuvettes

Le mélange est transvasé dans des cuvettes. Le couvercle des cuvettes présente une bosse. S'il y a une production de gaz, ceux-ci déforment la bosse et restent en contact avec le mélange.

Les mesures ont été effectuées, soit avec des cuvettes fermées hermétiquement, soit avec des couvercles de cuvettes percés permettant aux produits volatiles de s'échapper.

Pour les tests de DSC des cuvettes de 40 μl ³⁰ est de 160 μl ont été utilisées. La quantité de remplissage était environ 10 à 100 mg.

3. Etape: Mesure

La mesure de DSC a été réalisée à l'aide de plusieurs programmes de chauffage. Les températures ont varié entre 30 et 250°C. Le taux de chauffage a été de 0.5 °C par minute jusqu'à 10°C par minute.

4. Etape: Analyse, évaluation de la mesure

Après la mesure les analyses ont été effectuées. L'attention a été surtout portée sur la température de réaction. L'intensité de la réaction n'avait pas une importance élevée. Pour compenser les différences de quantités de remplissage entre les différentes cuvettes, une normalisation des résultats a été réalisée par rapport à une référence de 1 W/g du mélange.

2.4.1 Calculs d'énergie d'activation

Les mesures calorimétriques à différents taux de chauffage sont la base pour déterminer l'énergie d'activation du système de poudre polyuréthane-catalyseur. Les taux de chauffage utilisés pour déterminer l'énergie d'activation ont été de 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 et 50.0 K/min.

La dérivée première sert à déterminer la température à laquelle le flux d'énergie change. Les calculs ont été réalisés selon l'équation de Kissinger (Kim, Shim et Kim, 1996; Vyazovki, 2002) (Kissinger, 1957). Les unités de mesure de Kissinger ne sont pas évidentes à comprendre. L'ordonnée est le logarithme naturel du taux de chauffage [K/s] divisé par la température de réaction au carré [K²]. L'abscisse est l'inverse de la température de réaction [K] multiplié par 1000 [1/K*1000]. Les résultats obtenus à différents taux de chauffage donnent différentes valeurs ou bien différents points sur le graphique. La pente de la courbe de tendance se rapporte à la consommation d'énergie.

2.5 Mesures thermogravimétriques

Pour l'analyse thermogravimétrique de la poudre MPU 200 R des cuvettes d'oxyde d'aluminium de 70 μl ont été utilisées. L'éprouvette a été chauffée de 40 à 250°C et de 40 à 500°C, avec un taux de chauffage de 5 K/min. Les quantités de poudre testées ont été de 15 et 25 mg. La poudre qui a été utilisée a été séchée à 103°C avec une reprise d'humidité d'environ 0.5%. Ces mesures ont été effectuées avec la TGA Mettler TG 50 avec un contrôleur TC10A/TC15.

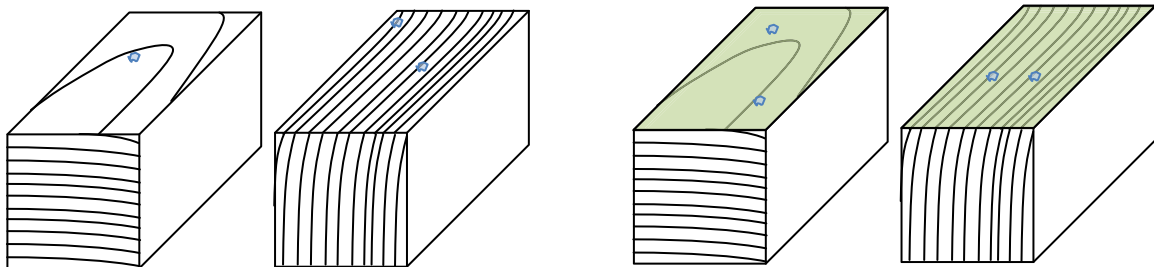
2.6 Mesures dynamiques de l'angle de contact

La détermination de l'angle de contact a été réalisée sur le système optique Krüss DSA10-Mk2 T10. Les résultats de cette mesure montrent le changement de l'angle de contact d'une gouttelette en fonction du temps. Des échantillons d'épicéa (*Picea abies*) et de hêtre (*Fagus sylvatica*,) conditionnés préalablement dans un climat de 23°C et de 65% d'humidité pendant plusieurs semaines, donc à une

³⁰ 1 μl = 1 mm³

humidité de 9% et préalablement poncés (grain 100), ont été utilisés pour cette mesure. L'orientation des échantillons est prise en considération dans les tests. Les gouttelettes de liquide sont appliquées sur les faces tangentielle-longitudinale (coupe tangentielle) et radiale-longitudinale (coupe radiale).

La moitié des échantillons est recouverte avec de la poudre MPU 200R (90 – 120 g/m²). L'application de la poudre est faite avec une passoire. Les liquides utilisés pour les mesures sont de l'eau distillée et de la colle pMDI Huntsman Suprasec 5025. Les gouttelettes d'eau ont un poids de 12 mg et les gouttelettes de pMDI ont poids 8 mg ou un volume de 6 µl. Les gouttelettes sur la face des échantillons sont appliquées sur le bois d'été, pour obtenir des résultats plus homogènes. Toutes ces mesures ont été réalisées à température ambiante.



Éprouvette sans revêtement

Éprouvette avec revêtement

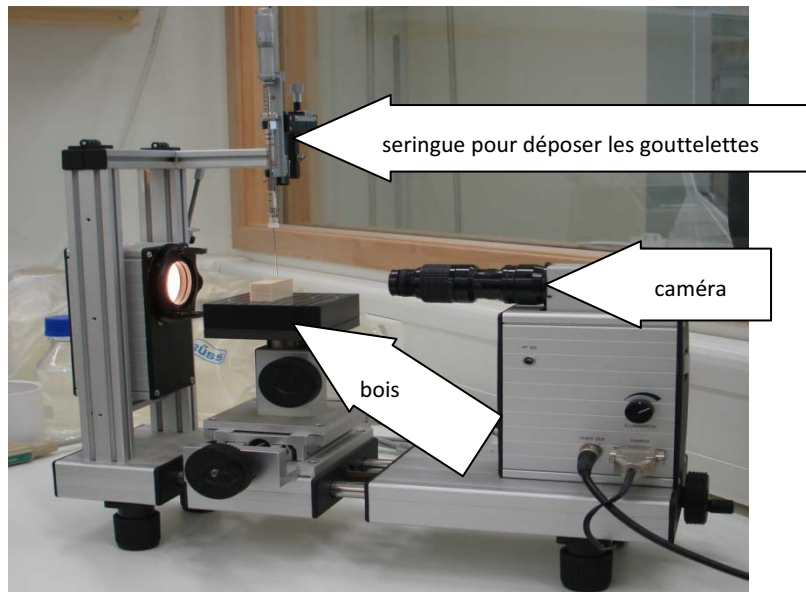


figure 47: Équipement pour les mesures de l'angle de contact

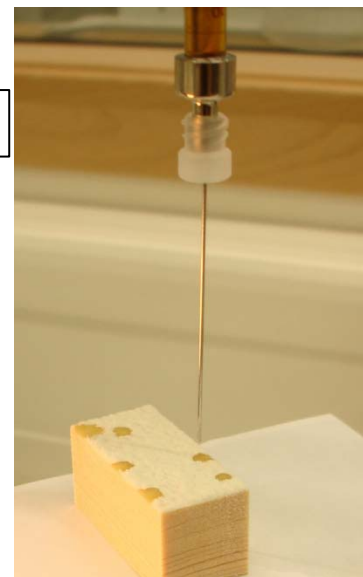


figure 48: Mesure avec de la colle pMDI

2.7 Analyse thermomécanique (TMA)

Dans le contexte de ce travail nous nous intéressons seulement, pour la TMA, à la flexion trois points dont l'échantillon est constitué de deux morceaux de placage encollés. Ces mesures ont été faites avec l'appareil Mettler 40.

La TMA³¹ est une technique d'analyse thermique pour déterminer l'influence de la température sur les propriétés mécaniques d'un produit. C'est donc un test de flexion à 3 points dans une cellule chauffante. Dans le cas de la colle il est possible de voir le changement de viscosité en fonction de la température ou bien le changement du module d'élasticité. Le module d'élasticité montre le changement de la rigidité de l'échantillon en fonction de la température et du temps.

Pour ces essais, des morceaux de placage de hêtre avec une longueur de 20-21 mm, une largeur de 5 mm et une épaisseur de 0.5 mm ont été utilisés. La distance entre les deux appuis est de 18mm.

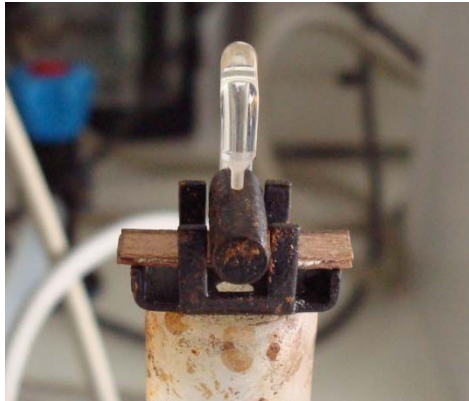


figure 49: Cœur de la TMA – flexion à 3 points

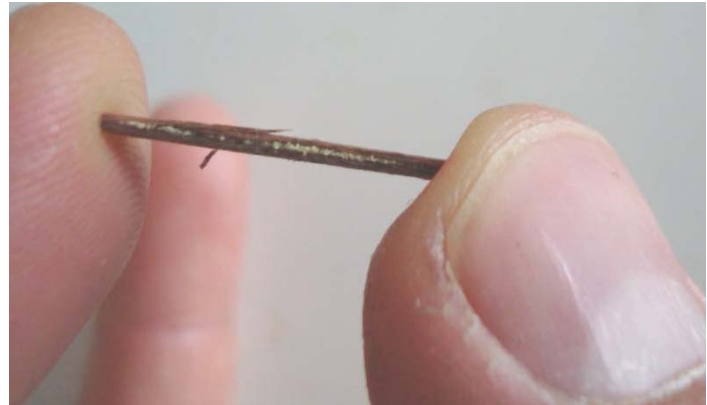


figure 50: Epreuve après la mesure TMA (deux couches de placage avec un joint de colle)

La force maximale appliquée est de 0.5N avec une amplitude 10 s. Les éprouvettes ont été chauffées avec une vitesse de 10 et 20°C/min et une température de 40 à 200°C. L'adhésif a été appliqué entre les deux placages. L'adhésif utilisé était, dans la plupart des cas, un mélange de poudre polyuréthane, de colle pMDI et de catalyseur. Ce mélange avait une consistance pâteuse se laissant plus ou moins bien appliquer sur les éprouvettes de bois. Entre 25 et 50 mg de colle ont été appliqués. Dans le cas de la poudre pure sans colle pMDI, la quantité appliquée était de 5 à 9 mg.

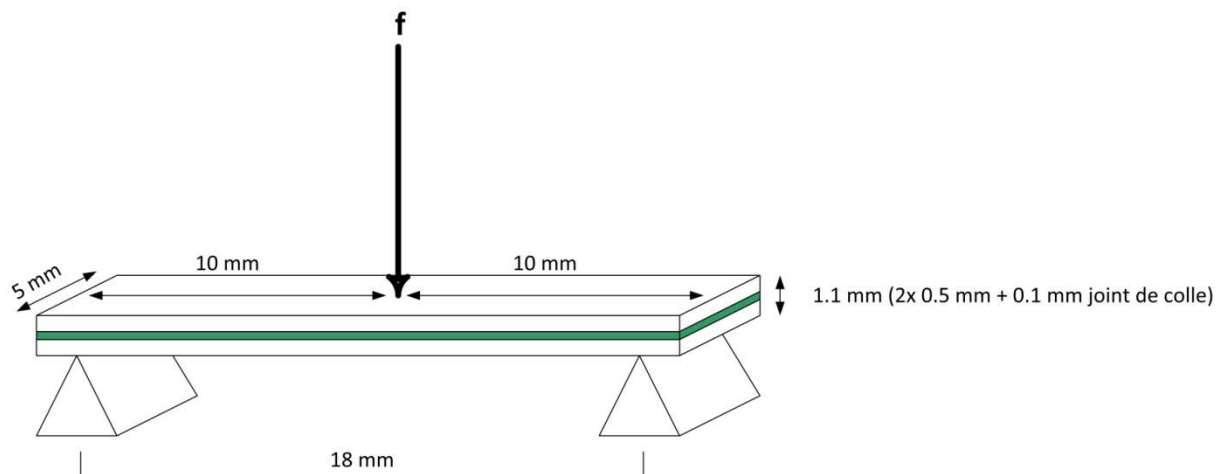


figure 51: Analyse Thermomécanique (TMA), flexion 3 points

³¹ En anglais: Thermomechanical Analysis TMA

tableau 8: Proportion des produits dans le joint de colle des éprouvettes de TMA

Adhésifs testés avec la TMA

- (1) MPU200R
- (2) MPU200R qui a été traité thermiquement à 150°C pendant 25 h
- (3) pMDI Huntsman Suprasec 5025
- (4) MPU200R (25-50%) + pMDI Huntsman Suprasec 5025 dans différentes proportions (50-75%)
- (5) MPU200R (90%) + catalyseurs à base d'amines (10%)
- (6) MPU200R (30%) + catalyseurs à base d'amines (10%) + pMDI Suprasec 5025 (60%)
- (7) MPU200R (80%) + catalyseurs à base de métal (20%)
- (8) MPU200R (40%) + catalyseurs à base de métal (10%) + pMDI Suprasec 5025 (50%)

Pour les mélanges avec MPU, catalyseur et pMDI, la poudre de polyuréthane a d'abord été mélangée avec le catalyseur, puis la colle pMDI a été ajoutée dans une deuxième phase. Ainsi il a été possible d'assurer que le catalyseur soit en contact avec la poudre de polyuréthane.

2.8 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Les produits analysés par CPG/SM ont été, soit de la poudre de polyuréthane MPU200R à base de mousse flexible, soit les gaz dégagés aux différentes températures. Ces mesures ont été effectuées avec les appareils Agilent Technologies 6890 N GC et Agilent Technologies 5975 Inert Mass Selective Detector.

Le schéma suivant montre les différentes étapes de l'analyse CPG/SM faite dans cadre de ce travail. Tout d'abord les éprouvettes sont collectées puis soumises à la thermodésorption. Les produits gazeux sont piégés, et enfin suivent la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse.

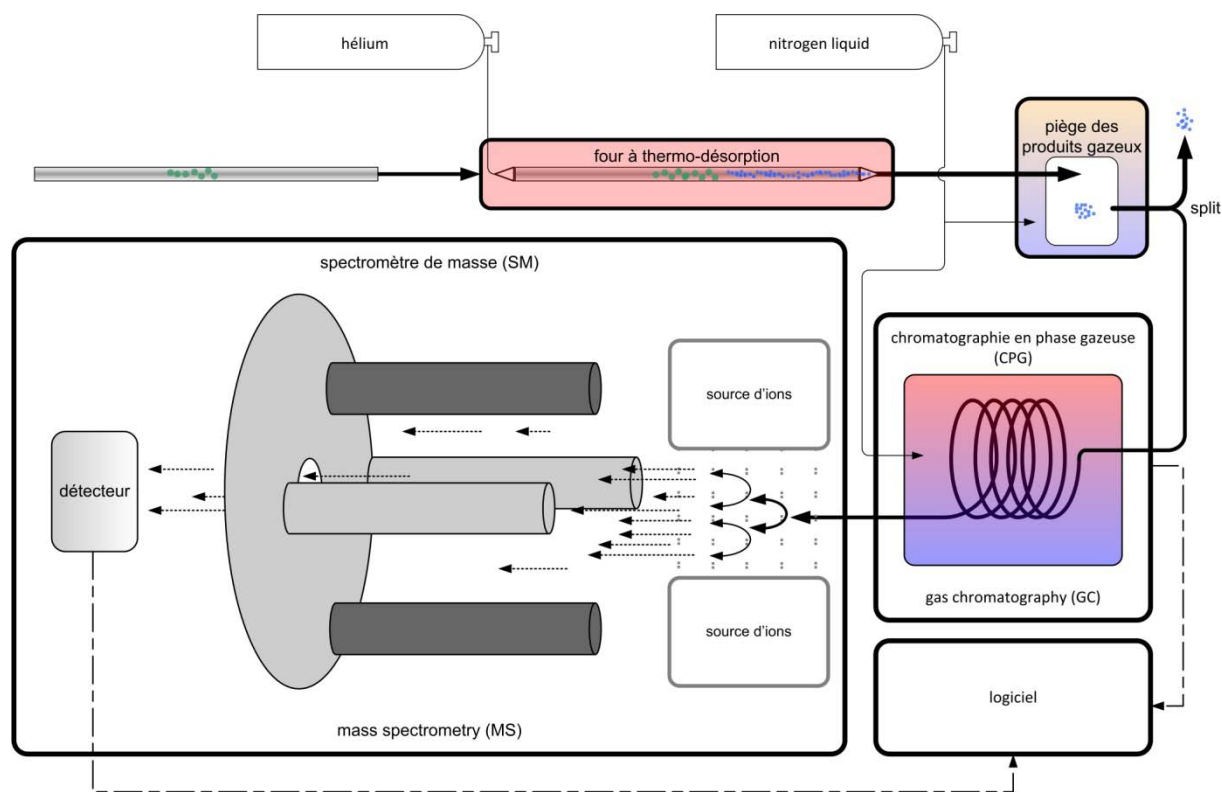


figure 52: Schéma du CPG/SM

2.8.1 Thermodésorption

Des cuvettes en verre ont été remplies avec 0.8 à 1.2 mg de MPU200R. Ces cuvettes ont été chauffées dans un four à thermodésorption aux températures indiquées dans le tableau 9. Pour la première série de mesures, il s'agit de CPG/SM avec chauffage graduel de la poudre. Une cuvette remplie de poudre a tout d'abord été chauffée jusqu'à 140°C, puis les gaz ont été analysés à 160°C. Puis la cuvette a été de nouveau chauffée jusqu'à 165°C avec analyse des gaz et ainsi de suite jusqu'à ce que la température de 220°C soit atteinte. Cela signifie que la même éprouvette a été chauffée 7 fois.

Pour la deuxième série de mesures, les analyses de gaz et les mesures ont été effectuées à une seule température.

La température initiale dans le four à thermo-désorption était de 60°C. Le taux de chauffage était par conséquent de 60°C jusqu'à la température indiquée sur le tableau 9. La température finale a été maintenue pendant 5 minutes. Le gaz vecteur pour les produits gazeux était de l'hélium. Le flux des gaz n'était pas partagé après la thermodésorption.

tableau 9: Mesures CPG/SM

éprouvette	température et nom de l'éprouvette						
	140°C	160°C	165°C	170°C	180°C	200°C	220°C
1	140 M1	160 M2	165 M3	170 M4	180 M5	200 M6	220 M7
2		160 M1					
3			165 M1				
4				170 M1			
5					180 M1		
6						200 M1	
7							220 M1

2.8.2 Piégeage des produits gazeux

Les gaz sortant de la mousse sont condensés dans le piège froid³² à une température de -30°C. Après avoir capté tous les produits gazeux sortant de la mousse, le piège a été chauffé de -30°C jusqu'à 280°C avec un taux de chauffage de 12°C/s. La température finale de 280°C a été maintenue pendant 3 min. Les produits se volatilisent pendant le chauffage et entrent dans la colonne. Le flux d'hélium chargé en produits volatils issus de la poudre était de 45 ml/min, mais un flux de 1.5 ml/min seulement est conduit vers la colonne.

2.8.3 Chromatographie en phase gazeuse

Les gaz passent dans la CPG par une colonne apolaire DB-5ms avec une longueur de 30 m, un diamètre nominal de 250 µm, et une épaisseur nominale du film de 0.25 µm à un flux d'hélium constant de 1.5 ml/min et une température de 40°C pendant 2 min. La colonne a été chauffée de 40 à 100°C avec un taux de chauffage de 16°C/s puis de 100°C-280°C avec un taux de chauffage de 10°C/s. Une température de 280°C a été maintenue pendant 4 minutes. Les molécules ont été séparées sur la colonne suivant leurs affinités avec la phase stationnaire. Les molécules se déplacent vers la source d'ions avec différentes vitesses. Le temps de rétention est une donnée importante pour la détermination des composés chimiques.

2.8.4 Spectrométrie de masse

La source d'ionisation est une partie de la spectrométrie de masse qui vaporise les molécules et les ionise. Cela se produit à une énergie de 70 eV³³. Grâce à l'analyse des éléments ionisés qui sont spécifiques pour chaque molécule il est possible de déterminer la molécule d'origine. La température de la source d'ions est de 230°C. Les ions sont accélérés et passent par quatre électrodes parallèles - le quadripôle – qui est un piège à ions. Le quadripôle crée un champ magnétique. Dans le quadripôle

³² en anglais CIS cold injection system

³³ eV = électronvolt

se produit une sélection par le rapport masse/charge (m/q), changeant le champ magnétique. Les différents ions arrivent à différents temps sur le détecteur. L'ensemble du processus est réalisé sous vide. La température du quadripôle était à 150°C. Le détecteur de masse a détecté des ions ou molécules avec une masse de 10 à 400 g/mol. La vitesse du détecteur était de 3.66 scans par seconde.

2.9 Analyse de la spectroscopie infrarouge

Les analyses au spectromètre à transformée de Fourier (FTIR-Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ont été réalisées avec l'appareil Perkin Elmer Spectrum 100. Ce FTIR travaille en réflexion totale³⁴. Les résultats correspondent à la moyenne de 8 mesures. Chaque mesure a été précédée d'une calibration de l'appareil. Pour améliorer la mesure, les produits solides ont été directement analysés avec l'unité ATR (Attenuated Total Reflectance).

Les essais ont été effectués avec plusieurs produits à température ambiante. La poudre de polyuréthane qui a été testée, était sans traitement thermique et avec traitement thermique dans la DSC à températures de 200°C, 250°C et 300°C (taux de chauffage 5°C/min), sous atmosphère normale et sous azote. Après avoir chauffé les échantillons dans la DSC, les poudres ont été immédiatement sorties des cuvettes et placées sur l'unité ATR de la FTIR. Pendant la manipulation la poudre ne reste pas sous azote et il est possible que des réactions d'oxydation se produisent.

La colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 a aussi été analysée par FTIR.

2.9.1 Analyse de la spectroscopie infrarouge à réflexion totale avec Golden Gate

Le Golden Gate de Specac est un four adapté au Spectrum 100 de Perkin Elmer. Avec ce four il est possible de chauffer le produit à tester jusqu'à 300°C tout en mesurant des spectres infrarouge à réflexion totale. L'aire autour du diamant ainsi que le diamant du spectroscopie sont chauffés à la température désirée.

³⁴ spectroscopie infrarouge à réflexion totale en anglais = Attenuated Total Reflection (ATR)



figure 53: Golden Gate Specac

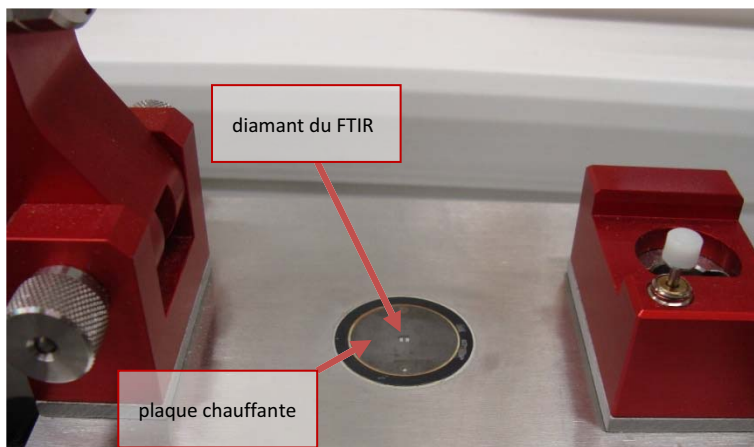


figure 54: Élement chauffant avec le diamant du Golden Gate Specac

2.10 Analyses par résonance magnétique nucléaire du solide ^{13}C

Les analyses par résonance magnétique nucléaire ^{13}C en phase solide sont principalement basées sur la technique CP-MAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning) qui permet d'analyser la composition des polymères sous forme solide et d'étudier en détail leur structure et leurs conformations.

Les analyses RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide de mousses polyuréthane/pMDI/catalyseur durcies ont été réalisées sur un spectromètre RMN Bruker Avance DRX 200 FT à une fréquence de 50.33 MHz et spin d'échantillonnage de 5.0 kHz. La durée de l'impulsion à 90° était de 5 μs , le temps de contact de 1 ms, le temps d'acquisition 50 ms, le nombre de transitions de 2000, le délai de recyclage 2.5 ms, et le programme de découplage utilisé était le TPPM 15. Les déplacements chimiques étaient déterminés par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Le calcul des différents déplacements possibles pour les différentes structures possibles était vérifié par rapport à des valeurs de déplacement déjà disponibles dans la littérature (Despres, Pizzi et Delmotte, 2006).

Les spectroscopies RMN ont été réalisées avec des échantillons qui ont été chauffés dans la DSC de 40°C à $100/200/250^\circ\text{C}$ avec un taux de chauffage de 2.5 K/min. Les échantillons ont été produits dans la DSC pour avoir un contrôle du chauffage. La durée entre la production des échantillons et l'analyse RMN était de 2 à 3 mois.

³⁵ Résonance Magnétique Nucléaire = RMN

2.11 Caractérisation des panneaux dérivés bois

Les analyses classiques pour les panneaux dérivés bois servent à déterminer leurs propriétés mécaniques. Les propriétés thermiques, acoustiques, fluage, durabilité, résistance au feu... ne sont pas mesurées. Les analyses classiques sont les suivantes:

EN323 (1993) Mesure de la masse volumique

EN310 (1993) Résistance en flexion et module d'élasticité

EN319 (1993) Traction perpendiculaire aux faces (cohésion interne)

Cohésion interne après essai cyclique

Cohésion interne après épreuve à l'eau bouillante

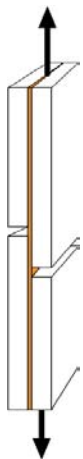
EN321 (2001) Essai cyclique

Un cycle consiste en une immersion dans l'eau à 20°C pendant 70h, une exposition au gel entre -12 et -25°C durant 24h et un séchage à 70°C pendant 70h. L'épreuve complète dure 21 jours (3 cycles).

EN1087-1 (1995) Essai avec des éprouvettes immergées dans de l'eau bouillante pendant 2h (chauffage jusqu'à 100°C pendant 90min, 2h à 100°C). La cohésion interne selon la norme EN319 est déterminée après l'immersion dans l'eau bouillante.

EN322 (1993) Mesure de l'humidité

2.12 Caractérisation des colles



Les performances de colles, ou bien mélanges de différentes colles, ont été déterminées selon la norme EN205 (2003). Il s'agit d'un panneau à deux couches avec une couche d'adhésif entre les deux couches. Après avoir produit ces panneaux, il faut couper les échantillons sur mesure et effectuer l'usinage dans l'épaisseur de chaque côté, jusqu'au joint de colle.

Les valeurs mécaniques qui doivent être obtenues avec cet essai sont décrites dans la norme EN12765 (2001). Les valeurs moyennes de résistance se situent entre 2 et 8 MPa (après immersion dans l'eau) et 10 MPa (état sec).

2.13 Production des disques de mousse de polyuréthane à l'échelle du laboratoire avec un prototype de presse

La presse-traction est une construction qui a été réalisée dans les laboratoires de la Haute école spécialisée bernoise. Elle permet de produire des panneaux sous des conditions très précises. Deux plaques chauffantes peuvent être fixées dans une machine de test mécanique universelle. Dans ce cas il s'agit d'une Schenk Universalprüfmaschine 250kN. Le capteur dynamométrique et le capteur de distance de la machine permettent d'obtenir des informations concernant la plastification du produit. Si le panneau est pressé sur les plaques chauffantes il est possible de tester la résistance à la traction du panneau produit, immédiatement après la production. De cette manière il est possible de déterminer la résistance à chaud. Grâce à des capteurs de température il est possible de suivre les températures à l'intérieur du panneau. Le moule permet de conformer le panneau avant le pressage.

Le diamètre des plaques chauffantes est de 300 mm. La force maximale appliquée de 250 kN, ce qui correspond à une pression spécifique de 3.6 MPa.

Une aspiration a été installée sur la machine de test permettant d'éviter le contact avec la poudre de polyuréthane et les catalyseurs.

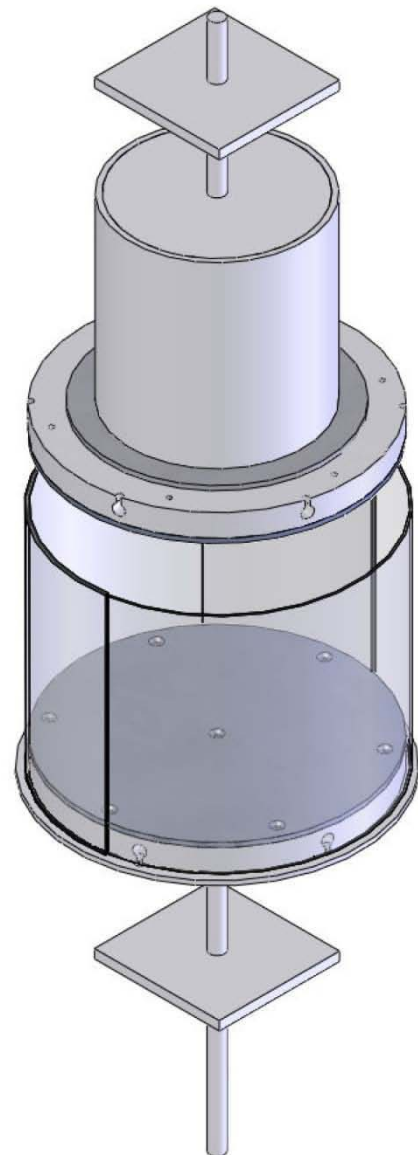
Cette presse a été utilisée dans cette étude afin de produire des disques de mousse de polyuréthane pur ou de mousse de polyuréthane avec différents catalyseurs. L'ensemble a été installé sur une machine de tests mécaniques. Ce système permet de réduire les variations des paramètres du processus et d'obtenir des résultats plus fiables.

2.13.1 Paramètres de pressage des disques MPU avec catalyseurs

Des disques à base de poudre de polyuréthane ont été produits avec les paramètres de pressage suivants:

Température des plaques chauffantes: 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 165°C, 180°C ($\pm 5^\circ\text{C}$ pour toutes les valeurs).

Pression spécifique: 3.6 MPa



Pression hydraulique: 250 kN

Vitesse de fermeture jusqu'à l'obtention de la pression de 250 kN: 50 mm/min

Temps de pressage:

1. variante pour les températures entre 100 et 130°C: 1h de pressage avec chauffage des plaques chauffantes, 3h sans chauffage (total temps de pressage: 2h).

2. variante pour les températures entre 140 et 180°C: 1h avec chauffage des plaques chauffantes, 3h sans chauffage.

Diamètre de la plaque: 300 mm (ronde)

Masse des disques avant le pressage: La quantité de poudre versée dans le conformateur était pour tous les disques de 380 g.

Épaisseur finale: La pression de 3.6 MPa a déterminé l'épaisseur finale. L'épaisseur mesurée était comprise entre 4 et 5.5 mm. Le volume de poudre mis dans le conformateur était toujours le même. L'épaisseur variait selon la densité du produit final. Plus la réactivation du produit était élevée, plus les disques produits étaient fins.

Les épanchements de matériaux par les bords ont été évités grâce au bord métallique et à l'utilisation de papier d'aluminium pendant la conformation.

2.13.2 Préparation de la poudre de polyuréthane - catalyseur

La production des disques a été effectuée avec de la poudre de polyuréthane pur de MPU300, MPU200R et de mélanges de 95% de poudre de polyuréthane et 5% de catalyseur.

Les catalyseurs suivants ont été testés:

- Acétylacétonate de zinc hydrate (Fluka) – $C_{10}H_{14}O_4Zn$ – CAS No. 108503-47-5
- Acétylacétonate de zinc(II) pour la synthèse (Merck-Schuchardt) – $C_{10}H_{14}O_4Zn$ – CAS No. 14024-63-6
- Acétylacétonate de fer (III) (Fluka) – $C_{15}H_{21}FeO_6$ – CAS No. 14024 -18-1
- Acétylacétonate de nickel (II) (Aldrich) – $(C_5H_8O_2)_2Ni$ – CAS No. 3264-82-2
- Acétylacétonate de cobalt (III) (Aldrich) – $(C_5H_8O_2)_3Co$ – CAS No. 21679-46-9

2.13.3 Préparation des échantillons

Les catalyseurs ont été pulvérisés ou broyés dans un grand mortier d'un diamètre de 120mm.



figure 55: Mortier pour la pulvérisation du catalyseur.

Dans un deuxième temps, le catalyseur pulvérisé a été mélangé avec la poudre de polyuréthane. Le mélange MPU-catalyseur a été mélangé plusieurs fois. De plus le récipient contenant la poudre de polyuréthane et le catalyseur a été soumis à agitation pendant plusieurs minutes.



figure 56: Production du mélange MPU-catalyseur

Pour éviter que le mélange de MPU-catalyseur soit en contact avec la peau ou les muqueuses, la poudre a été versée dans le conformateur de disques. Le conformateur de disques est une construction formée de deux panneaux ayant une ouverture de 300 mm au milieu. Le volume conformé correspondait à 2120 cm^3 de poudre de polyuréthane. Entre le premier et le deuxième panneau un papier aluminium a été posé et bien appuyé dans le trou du panneau inférieur. La feuille d'aluminium forme donc une espèce de récipient.



figure 57: Conformation du disque



figure 58: Conformation du disque

Une quantité indéfinie de poudre a été versée dans le conformateur. A l'aide d'une règle, la poudre a été répartie, sans pression, dans le conformateur de disques. Le disque a été pressé très légèrement.

La poudre excédentaire n'a pas été utilisée. La répartition verticale de la poudre grâce à la règle permet d'obtenir une répartition très homogène.



figure 59: Pré pressage du disque



figure 60: Disque conformé dans le conformateur

Ensuite, la poudre de polyuréthane a été pré-pressée et le panneau supérieur du conformateur a été retiré. Le papier aluminium a été découpé et le disque est ensuite prêt pour être libéré du panneau inférieur.



figure 61: Disque conformé avant pressage



figure 62: Presse sous pression



figure 63: Disque disposé dans la presse avant le cycle de pressage

Les disques produits ont l'apparence suivante:



figure 64: Disque de MPU300 pur

2.13.4 Propriétés mécaniques des disques poudre de polyuréthane – catalyseur

Les disques de polyuréthane ont été testés avec deux méthodes. Les résistances mécaniques ont été déterminées avec une machine de test Zwick Z2.5. La boîte dynamométrique permet d'exercer des forces jusqu'à 2.5kN.

Cohésion interne

La cohésion interne a été mesurée selon les indications de la norme EN319 à la différence que les échantillons ont été découpés à la dimension de 30x30mm et non de 50x50mm, comme le préconise la norme. Les échantillons ont été testés avec la machine Zwick 1454 à 20kN.

Resistance à traction

Pour des essais de résistance à la traction, 6 échantillons de 30x160mm ont été découpés dans les disques et ont été usiné sur les côtés comme indiqué ci-dessous. Le temps jusqu'à la rupture était en moyenne de 60 secondes.

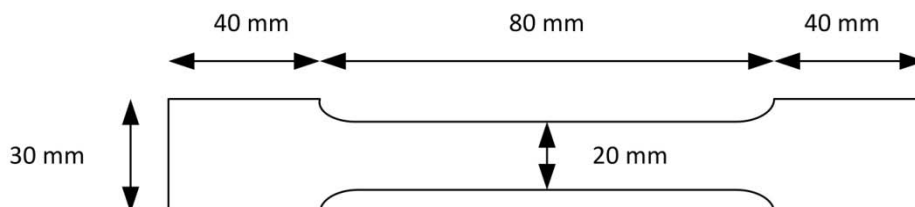


figure 65: Échantillon pour la détermination de la résistance en traction

2.13.5 Paramètres de pressage des disques avec copeaux de surface de panneaux de particules, de MPU et de MPU-catalyseur

Les copeaux de surface utilisés ont été livrés par le producteur de panneaux de particules Kronoswiss de Menznau. L'encollage est décrit dans le tableau suivant. La conformation a été effectuée exactement comme décrite dans le chapitre 2.13.3. L'humidité des copeaux encollés avec le MPU était de 4.5% et l'humidité des copeaux encollés avec la colle pMDI était située entre 8 et 9%.

La presse montait en pression pendant 60 secondes jusqu'à atteindre 250 kN. Cette pression correspond à une pression spécifique de 3.57 MPa. Après ces 60 secondes la distance d'ouverture de la presse était maintenue constante jusqu'à la fin du cycle de pressage donnant ainsi l'épaisseur du panneau. Avant chaque cycle de pressage, la presse a été préchauffée. Le temps de chauffage et la température variaient.

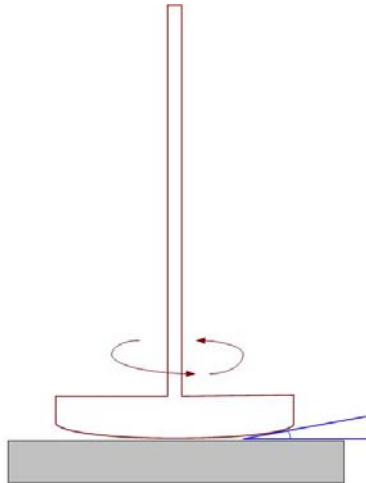
tableau 10: Plan de production pour les disques avec copeaux-MPU/copeaux-MPU-catalyseur/copeaux-pMDI/copeaux-pMDI-catalyseur

temps de chauffage / temps de pressage [min]	température des plaques chauffantes				
	110°C	135°C	145°C	155°C	165°C
60/180	75% copeaux de surface, 25% MPU300	75% copeaux de surface, 25% MPU300			
60/180	75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc
30/180		75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc			
120/180		75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc			
60/180		75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc			
0 (plaques préchauffées) /180		copeaux de surface encollés avec 15% de colle pMDI sur bois			
0 (plaques préchauffées) /180		copeaux de surface encollés avec 15% de colle pMDI sur bois + 5% hydrate d'acétylacétate de zinc sur colle			

2.14 Production des panneaux à deux couches

Mesure de viscosité

Pour la production des panneaux à deux couches il était nécessaire dans un premier temps de déterminer la viscosité du mélange MPU-colle classique afin d'ajuster la quantité nécessaire de MPU pour obtenir la viscosité désirée.



Les mesures de viscosité ont été effectuées avec un viscosimètre Contraves Cone-Plate 150 muni d'une commande Mettler Rhemoamt RM 260. La rondelle utilisée avait un diamètre de 30 mm et un angle de 2.0° (indiqué en bleu sur la figure de gauche). La vitesse de rotation de la rondelle était de 500 tr/min.

La procédure de mesure consiste en déposer une gouttelette d'adhésif sur un cylindre métallique fixe (indiqué en gris sur la figure de gauche) puis abaisser la rondelle sur le cylindre. La rondelle est ensuite mise en rotation. L'adhésif crée ainsi des efforts de cisaillement dont la valeur permet le calcul de la viscosité.

Les mesures de viscosité ont été effectuées avec de la farine et de la poudre de polyuréthane rigide MPU300 comme agents épaississants. Les adhésifs utilisés étaient une colle pMDI (Huntsman Suprasec 5025), une colle PF (Dynea Prefere 14J330) et une colle UF (Kronogluue DLC5). Le viscosimètre a été calibré avec de la glycérine.

Production des panneaux à deux-couches

Des panneaux à deux couches ont été produits avec des lamelles de hêtre [*Fagus sylvatica*] de dimension de 520x75x4 mm. 2 couches de 5 lamelles constituaient un panneau. Les différentes combinaisons d'adhésifs ont été mélangées et appliquées à la spatule.



figure 66: Lames de hêtre sans adhésif



figure 67: Lames de hêtre après l'application d'un mélange de colle PF-MPU



figure 68: Machine de test

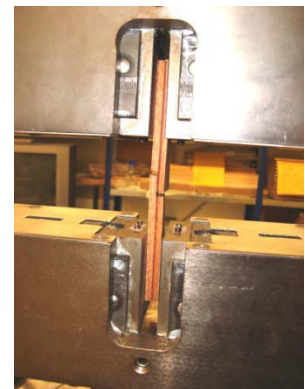


figure 69: Échantillon inséré dans la machine de test

2.15 Production des panneaux à l'échelle du laboratoire

tableau 11: Paramètres et mélanges d'adhésifs pour la production de panneaux deux couches

panneaux à deux couches							
mélange d'adhésif	10% MPU300 + 90% pMDI Suprasec 5025	10% MPU300-catalyseur (mélange de 95% MPU, 5% AcAcZn-hydrat) + 90% pMDI Suprasec 5025	10% MPU300 + 90% Dynea Prefere 14J330	10% MPU300-catalyseur (mélange de 95% MPU, 5% AcAcZn-hydrat) + 90% Dynea Prefere 14J330	10% MPU300 + 90% Kronoglué DL5c (rajout de 2% de sulfat ammonium sur colle UF)	10% MPU300-catalyseur (mélange de 95% MPU, 5% AcAcZn-hydrat) + 90% Kronoglué DL5c (rajout de 2% de sulfat ammonium sur colle UF)	10% farine blanche (type 45) + 90% pMDI Suprasec 5025
quantité d'adhésif [g/m ²]	300	300	150	150	200	200	300
température des plaques chauffantes [°C]	110						
	135						
	180						
pression spécifique [MPa]	2						
pressage	600 s à 2 MPa (375.95 kN), après diminution de 1 kN/s jusqu'à 75.95 kN, 10 s à 75.95, ouverture de la presse						

Programme de pressage des panneaux à deux couches

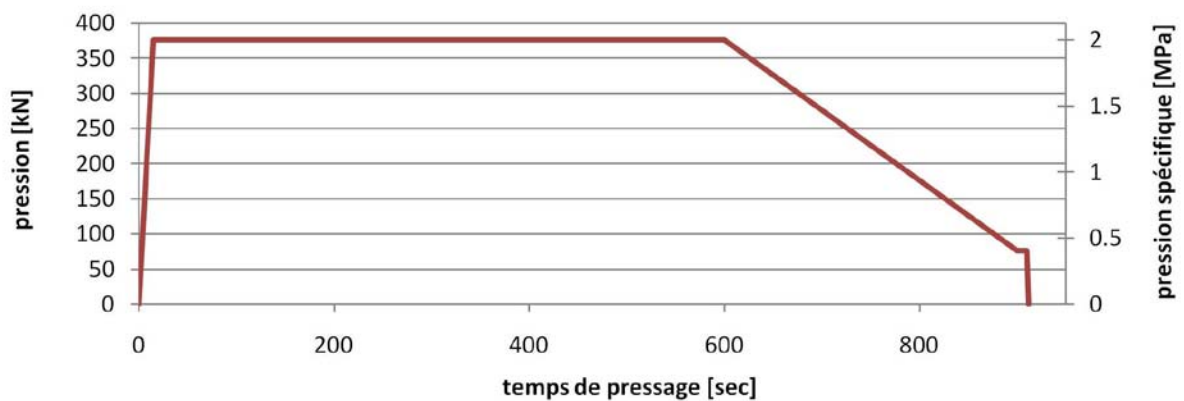


figure 70: Diagramme de pression pour les panneaux à deux couches

Les panneaux à deux couches ont été testés selon la norme EN205 (2003) à l'état sec et après 24 h d'immersion dans l'eau à 23°C, après avoir été climatisés pendant 10 jours à 23°C et 50% d'humidité relative de l'air (HR).

2.15.1 Production des panneaux OSB avec catalyseur à l'échelle du laboratoire

La production des panneaux OSB à l'échelle du laboratoire a été effectuée au Canada dans les laboratoires de l'Alberta Research Council (ARC) à Edmonton.

Les panneaux de la première série ont été produits avec des grandes copeaux de peuplier [*Populus tremula*]. Les panneaux de la deuxième série ont été produits avec des grands copeaux de pin Weymouth [*Pinus strobus*] d'une usine Huber. Les copeaux avaient une épaisseur de 0.7 mm et une longueur de 115 mm. Les copeaux avaient, pour la majorité, une largeur comprise entre 15 et 25 mm. L'humidité des copeaux séchés était de 1.7 à 1.9%.

La colle pMDI utilisée dans ces essais était la colle Huntsman Rubinate 1840. La couche externe a été encollée avec 5.5 % de colle pMDI par rapport à la masse sèche du bois pour tous les panneaux. Les encollages de la couche médiane effectués sont indiqués dans le tableau suivant. De la paraffine Esso TK 818-778 a été utilisée comme agent hydrophobe. La paraffine a été chauffée pour être liquéfiée et ensuite appliquée à chaud par les buses. La proportion de paraffine était de 1.5% dans les deux couches pour tous les panneaux.

tableau 12: Paramètres d'encollage des panneaux OSB à l'échelle du laboratoire (ARC-Canada)

	encollage couche interne					
	colle pMDI [%]	taux relatif de colle pMDI [%]	MPU [%]	type de MPU	taux relatif de MPU [%]	taux relatif d'encollage total, par rapport au taux d'encollage du panneau de référence [%]
1 (100% pMDI - référence 1-10)	5.5	100	0	sans MPU	0	100
2 (60% pMDI)	3.3	60	0	sans MPU	0	60
3 (60% pMDI + 50% MPU)	3.3	60	2.75	MPU 300 sans catalyseur	50	110
4 (60% pMDI + 50% MPU-0.5%)	3.3	60	2.75	MPU 300 avec 0.5% de AcAcZn-hydrate	50	110
5 (60% pMDI + 50% MPU-1.0%)	3.3	60	2.75	MPU 300 avec 1% de AcAcZn-hydrate	50	110
6 (60% pMDI + 50% MPU-2.0%)	3.3	60	2.75	MPU 300 avec 2.0% de AcAcZn-hydrate	50	110
7(60% pMDI + 50% MPU-5.0%)	3.3	60	2.75	MPU 300 avec 5% de AcAcZn-hydrate	50	110
8 (60% pMDI + 50% MPU-0.5%) (17.5 s/mm)	3.3	60	2.75	MPU 300 avec 0.5% de AcAcZn-hydrate	50	110
9 (60% pMDI + 90% MPU-2.0%)	3.3	60	4.95	MPU 300 avec 2.0% de AcAcZn-hydrate	90	150
10 (100% pMDI référence 10-17)	5.5	100	0	sans MPU	0	100
11 (60% pMDI - 50% MPU-1.0%)	3.3	60	2.75	MPU 300 avec 1.0% de AcAcZn-hydrate	50	110
13 (60% pMDI - 70% MPU-1.0%)	3.3	60	3.85	MPU 300 avec 1.0% de AcAcZn-hydrate	70	130
14 (60% pMDI - 50% MPU-0.3%)	3.3	60	2.75	MPU 300 avec 0.3% de AcAcZn-hydrate	50	110
15 (60% pMDI - 70% MPU-0.3%)	3.3	60	3.85	MPU 300 avec 0.3% de AcAcZn-hydrate	70	130
16 (60% pMDI - 70% MPU-0.2%)	3.3	60	3.85	MPU 300 avec 0.2% de AcAcZn-hydrate	70	130

La colle pMDI a été remplacée par de la poudre de polyuréthane MPU300 (rigide), et de la MPU traitée avec de l'acétylacétonate de zinc hydraté à trois différents taux (1:200, 1:100, 1:50).

Ces panneaux ont été produits par un groupe de 5 personnes (1 à l'encollage, 2 à la conformation, 1 au pressage, 1 à la mesure du panneau).

L'**encollage** a été réalisé à l'aide d'une encolleuse classique pour la production d'OSB, un coil. Ce coil avait un diamètre de 8 pieds et une épaisseur de 4 pieds. La séquence d'encollage était la suivante :

1. Addition d'**eau** dans le coil. Vitesse de rotation du coil: 12 tr/min.
2. Addition de **MPU/MPU-catalyseur** dans le coil à une vitesse de 6 tr/min. Le dosage de MPU durait entre 70 et 80 secondes et a été effectué par de l'air comprimé avec l'installation

utilisée pour le dosage de poudre phénolique. Le temps de mélange après l'addition de MPU était de 1 minute.

3. Addition de **colle pMDI** à une vitesse de 24 rpm du coil. La colle a été injectée par un atomiseur avec un diamètre de 120 mm et une vitesse de rotation de 12'000 rpm.
4. Addition de **paraffine** à une vitesse de 12 rpm.

Les différentes vitesses du coil ont été choisies afin d'optimiser la distribution des produits ajoutés. Les panneaux de référence ne contenaient pas de poudre de polyuréthane. Dans ce cas, l'encollage a été réalisé sans deuxième étape.

Le taux d'encollage total des panneaux produits avec le MPU est plus élevé que le taux d'encollage des panneaux produits uniquement avec de la colle pMDI. En effet on suppose que dans le laboratoire il existe une certaine perte de MPU par aspiration.



figure 71: Coil, blender systems 8 x 4 pieds

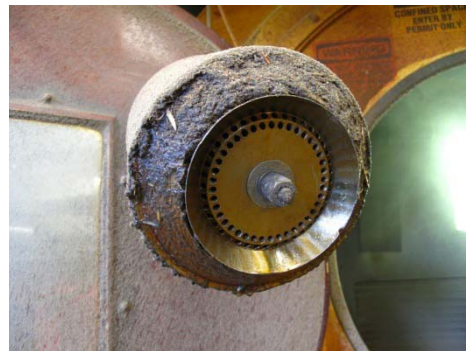


figure 72: Atomiseur concorde model EL-4, serial 95-306

La densité cible de ces panneaux était de 665 kg/m^3 pour une épaisseur de 18 mm. Les panneaux ont été conformés à la main avec des cadres de $865 \times 865 \text{ mm}$. Le rapport entre la couche externe et couche médiane était de 1:1 (2 couches externes à 2.18 kg et 1 couche médiane à 4.35 kg).



figure 73: Conformation

La presse a été construite par l'entreprise Dieffenbacher avec une commande construite par l'ARC. Les plaques chauffantes de la presse avaient pour dimensions 860 x 860 mm. La pression maximale était de 450 t. La température et la pression de vapeur au cœur du panneau ont été mesurées pendant le cycle de pressage grâce à un système de mesure dit « PressMan » développé par l'ARC. Il est souvent utilisé dans l'industrie pour optimiser la production.



figure 74: Presse Dieffenbacher (860 mm x 860 mm)



figure 75: Technologie des capteurs PressMan (pression de vapeur et température)



figure 76: Insertion de deux PressMan dans le panneau

Le programme de pressage était le suivant:

tableau 13: Programme de pressage ARC

	déplacement de la presse [mm]	temps de la séquence du programme [s]	temps total [s]	temps total [s] pour la série 8
1	31.7	6	6	6
2	25.15	8	14	14
4	24	7	21	21
5	22.61	7	28	28
6	21.34	7	35	35
7	20.07	5	40	40
8	19.2	5	45	45
9	18.72	5	50	50
10	18.36	5	55	55
11	17.86	5	60	60
12	17.65	4	64	64
13	17.65	1	65	65
14	17.65	385/175	450	240
15	19.33	10	460	250
16	21.87	20	480	270
17	203.2	10	490	280
température des plaques chauffantes : 200°C				

La courbe rouge sur la figure 139 montre les déplacements de la presse pour la série 8, où le temps de pressage a été réduit. Le temps de pressage spécifique était de 17.5 s/mm. La courbe bleue décrit les déplacements entre les plaques chauffantes des séries 1 à 7. Ces séries (1 à 7) ont été produites avec une vitesse spécifique de 30.8 s/mm.



figure 77: Panneau fini en sortie de presse

Le panneau brut a été coupé tout de suite après le pressage à la dimension 710 x 710 mm. Un contrôle préliminaire de la densité et de l'épaisseur de chaque panneau a ensuite été effectué.

La cohésion interne des panneaux a été mesurée selon la norme EN319 ainsi que le gonflement après 24 h d'immersion dans l'eau à 20°C. Les mesures de cohésion interne ont été effectuées sur une machine de test Instron 4202.

2.15.1.1 Mesure du profil de densité

Des mesures du profil de densité ont été faites sur des panneaux de la deuxième série pin Weymouth, [*Pinus strobus*] produits au laboratoire de l'ARC à Edmonton au Canada. Elles ont été réalisées au laboratoire de l'Enstib avec l'appareil GreCon, DAX-5000.

2.16 Production des panneaux OSB à l'échelle industrielle

2.16.1 Production des panneaux avec de la poudre de polyuréthane sans catalyseur dans la couche externe

Les essais avec la poudre de polyuréthane pur, utilisée dans la couche de surface, ont été réalisés par Mobius chez différents producteurs de panneaux OSB. La majorité des résultats ont été obtenus dans l'usine de Kronoply à Heiligengrabe en Allemagne. Les autres producteurs de panneaux ont été laissés anonymes étant donné qu'ils sont liés par contrat de confidentialité avec Mobius Technologies.

Les essais avec de la poudre de polyuréthane et des catalyseurs ont été réalisés chez Kronoply. L'usine Kronoply est équipée d'une presse Siempelkamp ContiRoll d'une largeur de 2.8 m et d'une longueur de 43 m. La majeure partie du bois utilisé est de l'épicéa [*Picea abies*]. La colle Huntsman Suprasec 1483 est utilisée. Le taux d'encollage de la couche externe était de 3.5% par rapport à masse de bois sec et celui de la couche interne était de 3.5%. Le diamètre du tambour d'encollage est de 3.4 m et tourne avec une vitesse de 17.8 tr/min. La pente du tambour est de 3°. La MPU appliquée était à base de mousse de polyuréthane rigide et commercialisée par l'entreprise Mobius Technologies sous le nom de MPU300-2. L'injection de la poudre de polyuréthane a été faite par l'intermédiaire d'une buse. La vitesse d'injection était de 17 m/s.

La presse est équipée de 5 circuits de chauffage présents dans les plaques chauffantes. Les températures des plaques chauffantes de la presse variaient de 200 à 250°C. Des thermocouples étaient placés au centre de la plaque chauffante. La pression spécifique était au maximum de 4 MPa. La vitesse de production était inférieure à 7 s/mm.

2.16.2 Production des panneaux avec de la poudre de polyuréthane avec catalyseur dans la couche externe chez Kronoply en Allemagne

La poudre modifiée (M2MPU201 qui correspond à le MPU 300-2 avec 2% d'hydrate d'acétylacétate de zinc) a été utilisée dans les couches externes pour la production de panneaux OSB. Le taux d'encollage dans les couches externes était de 4.2%. Le degré de substitution était de 50%. Une série a été produite avec 4.2% de colle pMDI et 2.1% de M2MPU201.

Pour cet essai, des panneaux ont été produits avec une épaisseur de 12 mm et une densité variant de 640 à 660 kg/m³.

2.16.3 Production de panneaux avec de la poudre de polyuréthane avec catalyseur dans la couche externe chez un producteur d'outre-mer

Cette série a été réalisée par Mobius Technologies chez un producteur d'outre mer. Etant donné que Mobius Technologies a un accord de confidentialité avec ce producteur, les données concernant la production sont limitées. Les tests ont été réalisés sur une presse multi-étage avec du pin Weymouth [*Pinus strobus*]. L'essai pour 6 panneaux permettant la confirmation des propriétés mécaniques pour le laboratoire durait plusieurs heures.

Épaisseur du panneau: 23/32 inch = 18.3 mm

Proportion couche externe/interne: 60% - 40%

Quantité de colle pMDI dans la couche externe: 5%

Type de MPU: MPU300 avec 5% d'hydrate d'acétylacétate de zinc

Taux de substitution de colle pMDI dans la couche externe par un mélange MPU-catalyseur: 20%

Les panneaux ont été testés selon la norme (Ps2-04, 2004) avec des dimensions d'échantillons de 1220x2440 mm (48x96 inch).

2.17 Base pour les calculs du modèle de la surface spécifique de colle pMDI-MPU

La densité de la colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 est de 1.23 g/cm³. Pour ce calcul, une densité de la poudre de polyuréthane MPU300-2 de 0.25 g/cm³ a été prise en compte.

Un petit calcul a été effectué pour illustrer le changement de la surface spécifique de l'adhésif par ajout de MPU. Pour simplifier le calcul, 1 g de gouttelettes de colle pMDI avec un diamètre de 60 µm ont été comparées avec des cylindres de polyuréthane de longueur de 1 mm et de diamètre de 30 µm. Le diamètre de 25.4 µm (0.001 inch) correspond aux parties les plus épaisses de la structure de la poudre de polyuréthane. Le calcul est donc assez prudent.

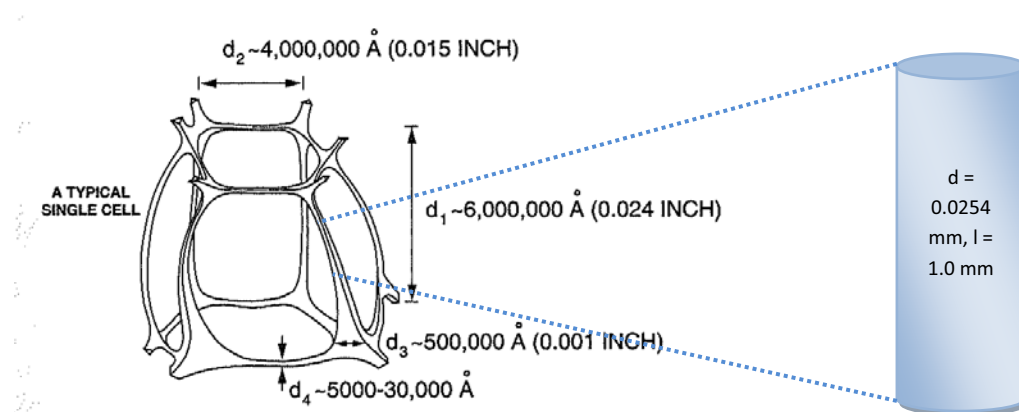


figure 78: Modèle simplifié de la morphologie du polyuréthane (Baugh, 1992)

2.18 Base pour le modèle économique

Pour le calcul économique les données suivantes ont été utilisées:

Production annuelle de la ligne OSB:	320'000 m ³ /an (320 jours à 24 h à 1'000 m ³)
Coûts de l'installation du dosage:	150'000 € par couche
Durée d'amortissement du dosage:	3 ans (amortissement linéaire)
Entretien du dosage:	10% de l'investissement par année
Coûts d'énergie:	0.18 €/m ³ de panneau pour chaque couche
Quantité de colle utilisée:	35 kg/m ³
Proportion de couche externe:	35%
Proportion de couche interne:	65%
Degré de substitution:	40% (40% MPU + 60% pMDI, comparé avec 100% pMDI)
Prix de la colle pMDI, si rien d'autre indiqué:	1250 €/t
Prix de le MPU sans catalyseur, si rien d'autre indiqué:	700 €/t
Prix de le MPU avec catalyseur, si rien d'autre indiqué:	950 €/t

3 Résultats et discussion

Dans ce chapitre sont présentés, dans une première partie, les résultats des tests réalisés avec de la poudre de polyuréthane pur, **sans** catalyseur (chapitre 3.1).

Dans le chapitre 3.2 les résultats des mesures réalisées **avec** le MPU et le catalyseur sont présentés. Les résultats des catalyseurs à base d'amines puis ceux des catalyseurs à base de métaux y sont aussi présentés.

Dans le chapitre 3.4 un modèle permettant d'expliquer le comportement chimique de la poudre de polyuréthane est décrit.

Enfin le chapitre 3.5 présente l'évaluation économique décisive pour l'appréciation de la compétitivité du produit développé.

3.1 Propriétés de la poudre de polyuréthane pure en tant qu'adhésif (sans addition de catalyseur)

3.1.1 Structure de la poudre de polyuréthane

Des images réalisées à l'aide du microscope électronique à balayage ont permis de fournir des informations supplémentaires concernant la structure cellulaire de la poudre de polyuréthane (voir chapitre 1.3.3). La figure 79 présente la structure schématique du polyuréthane. La poudre analysée avec le microscope électronique à balayage montre des fragments de cellules de polyuréthane. Ces fragments laissent imaginer la structure initiale cellulaire, en réseaux et à couches successives du polyuréthane.

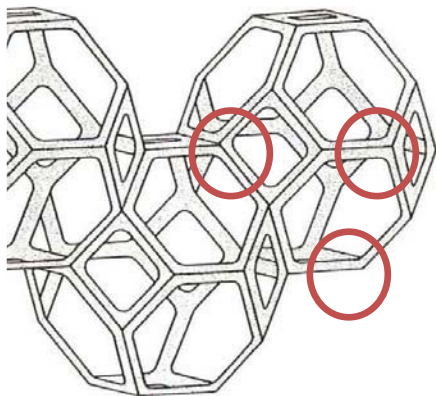
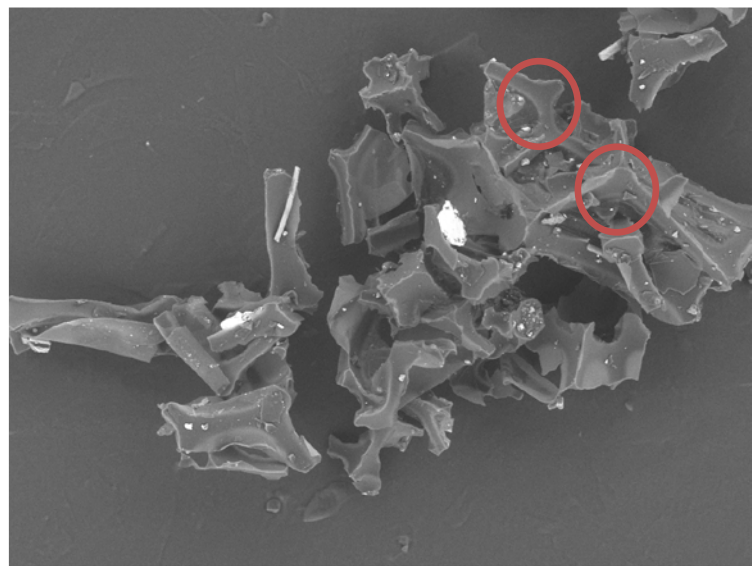


figure 79: Schéma de la structure cellulaire du polyuréthane



TM-1000_0213 2009.02.18 10:14 L D2.6 x200 500 um

figure 80: MPU300 vue au microscope électronique à balayage. Les zones marquées correspondent à des impuretés métalliques

Des impuretés métalliques sont bien visibles sur la figure 81. Ce type d'impureté ne pose pas de gros problèmes et ne devrait pas avoir d'effet (négatif ou positif) sur la réactivation du polyuréthane. Cependant ces impuretés pourraient avoir un effet sur la performance du produit. Il est connu par exemple que les lubrifiants ont un effet négatif sur la performance de la poudre de polyuréthane.

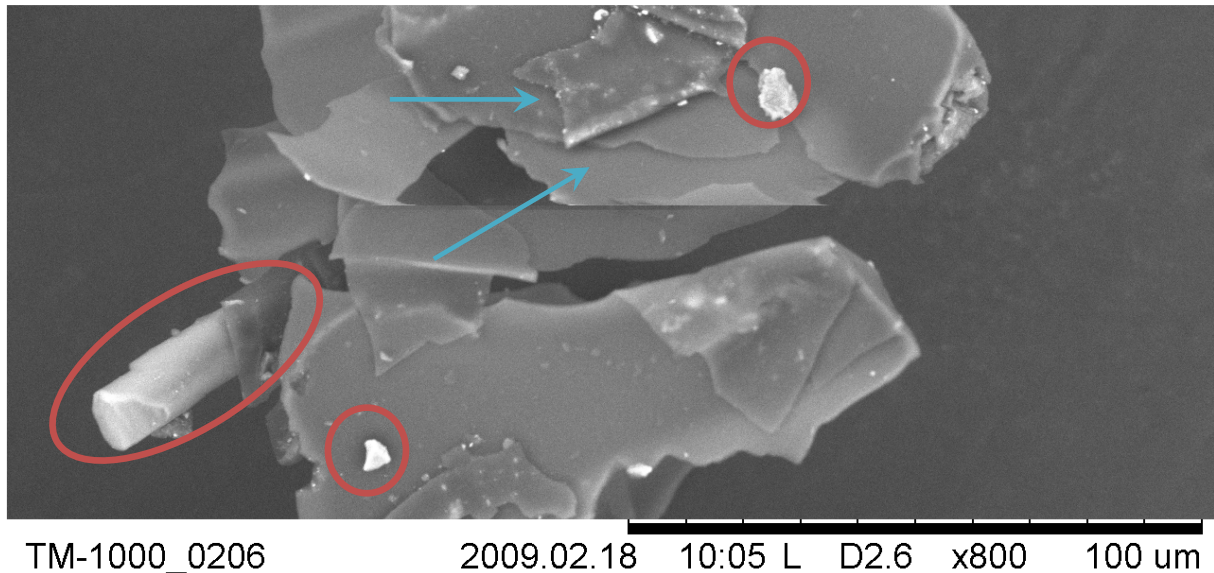


figure 81: Structure de la MPU300 avec des couches successives (flèches bleues) et des impuretés (cercles rouges)

3.1.2 Viscosité de mélanges avec de la poudre de polyuréthane et différents types de colles

Les mesures de viscosité ont été effectuées afin de mettre en évidence l'effet d'une particule de MPU venant en contact avec un adhésif classique. Ce phénomène est intéressant et permet d'expliquer quelques effets connus dans la production de panneaux de particules et pour comprendre les phénomènes liés à l'utilisation de la poudre de polyuréthane dans la production de contreplaqués.

La figure suivante montre très clairement qu'il n'est pas facile d'influencer la viscosité de la colle pMDI avec de la farine (courbe violette). La viscosité reste trop basse et la colle pénètre trop dans le bois, par conséquent il n'y a pas assez de colle sur le bois pour un encollage correct. C'est pour cette raison que la colle pMDI pure n'est pas utilisée dans la production des contreplaqués. Avec la poudre de polyuréthane il est possible d'augmenter la viscosité, cela signifie que les interactions à l'interface des deux produits (MPU-pMDI et farine-pMDI) sont différentes. Pour une quantité de 10% seulement de MPU dans un mélange avec colle pMDI la viscosité est déjà supérieure à 2000 mPas. Pour la production d'OSB, il est important que la colle pMDI n'ait pas une viscosité plus élevée que 500 mPas. Si la viscosité est trop élevée, les atomiseurs de l'encolleuse se bouchent et ne fonctionnent plus. Dans le cas de la production d'OSB, la colle pMDI n'est pas mélangée mécaniquement avec la poudre de polyuréthane. Cependant, une certaine quantité de poudre s'agglomère aux gouttelettes de colle pendant l'encollage. Il y a donc de la colle pMDI, du MPU et un mélange de MPU-pMDI lors de l'encollage. Des panneaux d'OSB ont été produits avec un mélange de colle dans les couches externes de 60% de colle pMDI et 40% de MPU. Les résultats sont décrits par la suite. La colle pMDI pénètre très fortement dans le bois. Cela a déjà été constaté par (Buckley, Phanopoulos, Khaleque, Engelen, Holwill et Michette, 2002; Gruver et Brown, 2006). La poudre de polyuréthane réduit la

forte pénétration de la colle pMDI dans le bois. La quantité de colle nécessaire pour un bon encollage des copeaux est donc plus élevée.

La colle pMDI est une colle très performante avec une résistance extraordinaire à l'humidité. Des tests avec cette colle pour la fabrication de contreplaqués sont présentés dans la suite de ce travail. En effet il est possible d'influencer et contrôler la viscosité de l'adhésif pendant la production des panneaux.

Avec de la colle UF la viscosité augmente plus vite qu'avec de la colle PF et une addition de MPU. La viscosité de la colle UF augmente plus vite car il y a moins d'eau dans la colle. La colle UF a une proportion de matière solide de 66% tandis que la colle PF a une proportion de matière solide de 44%.

Évolution de la viscosité de différents adhésifs en fonction de la quantité de MPU300 ou farine ajoutée

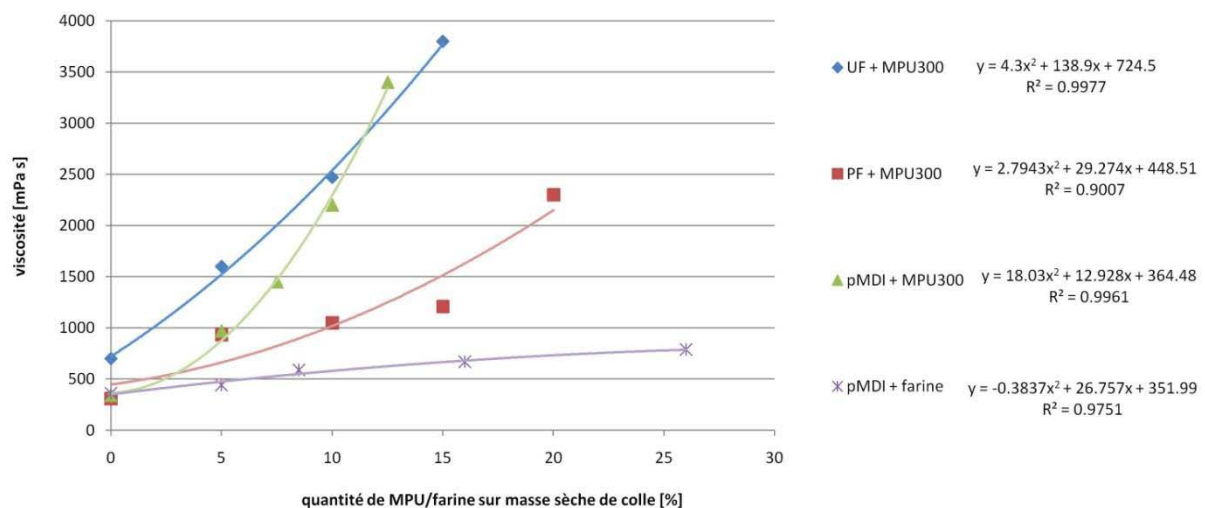


figure 82: Changement de viscosité de différents adhésifs en fonction de la quantité de MPU ou de farine ajoutée

Lorsque la viscosité augmente deux effets sont directement influencés: la quantité de colle restant à disposition à la surface du bois pour effectuer l'encollage des copeaux augmente mais la colle pénètre moins bien dans la surface du copeau qui, présentant des fissures, n'est pas «réparée» et remplie de colle. Lorsque la viscosité augmente l'eau pénètre plus facilement dans le bois et le gonflement s'amplifie. Une viscosité trop élevée a un effet négatif sur l'adhésion entre l'adhésif et le substrat.

3.1.3 Influence de la poudre de polyuréthane sur l'angle de contact de différentes colles

L'objectif principal de cette étude est de mieux comprendre l'effet de mouillage de la poudre de polyuréthane par la colle pMDI et la pénétration de l'adhésif dans le bois. Les mesures dynamiques de l'angle de contact montrent le changement de l'angle de contact d'un liquide, dans ce cas l'eau et la colle pMDI, avec le bois en fonction du temps. Cette mesure montre l'influence de la poudre de polyuréthane et l'ordre de grandeur de rétention de la colle pMDI. Elle permet de simuler certains

effets se produisant pendant le processus d'encollage sur les lignes de production industrielles. Avant de discuter les résultats, quelques facteurs influençant les mesures et les résultats sont présentés. L'angle de contact est le résultat de l'équilibre d'énergie qui est influencé par beaucoup d'autres facteurs (décrits dans le chapitre 1.4).

Les essais ont montré que la poudre MPU ralentit la pénétration du liquide dans le bois. Le MPU peut agir comme une barrière qui diminue la vitesse de pénétration du liquide dans le bois. Le graphique suivant montre des mesures d'angle de contact de l'eau sur le bois d'été des échantillons d'épicéa avec et sans revêtement de MPU. Les essais qui ont été réalisés sur des échantillons avec un revêtement de MPU sont indiqués en bleu. Les courbes vertes correspondent à l'angle de contact sur le bois sans revêtement.

La couche de MPU a retenu les gouttelettes d'eau entre 70 et 180 secondes. Après que les gouttelettes aient diffusé dans le revêtement de MPU il n'était plus possible de mesurer l'angle de contact car elles commencent à pénétrer dans le bois. Comme les gouttelettes sont en contact avec le bois beaucoup plus tard, la pénétration est ralentie ce qui permet d'augmenter la quantité d'eau ou de colle restant à disposition pour l'encollage. Une partie de l'eau ou de la colle pMDI reste agglomérée au MPU juste à la surface du bois.

L'orientation des échantillons de bois a une très grande influence sur les résultats obtenus. Les résultats les plus constants et significatifs sont obtenus sur le bois de printemps en coupe tangentielle. Les résultats obtenus en coupe radiale ne sont pas exploitables. En orientation radiale il n'était possible de placer la gouttelette que sur du bois de printemps, car les cernes du bois d'été étaient trop étroits. L'influence des différences de densité du bois de printemps et du bois d'été sont trop grandes pour donner un résultat objectif. Les résultats suivants ont été obtenus en coupe tangentielle sur du bois de printemps.

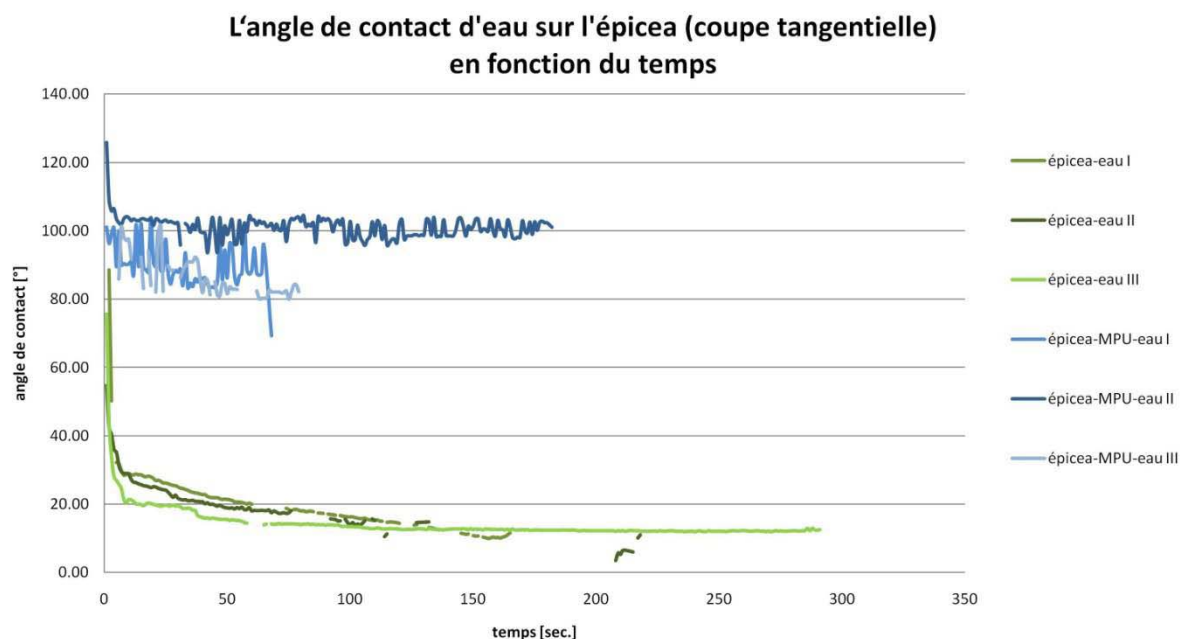


Figure 83: Angle de contact d'eau sur l'épicéa en fonction du temps

Les photographies suivantes ont été prises pendant les mesures d'angle de contact. Elles montrent très bien l'influence de la couche de MPU sur l'angle de contact.

La figure 84 montre une gouttelette d'eau sur un échantillon d'épicéa sans revêtement de poudre de polyuréthane 10 secondes après mouillage. La décroissance de l'angle de contact est très rapide jusqu'à atteindre un angle de contact inférieur à 20°.

La figure 85 montre une gouttelette sur un échantillon d'épicéa avec une couche intermédiaire de poudre de polyuréthane 10 secondes après le mouillage. Il n'y a presque pas de mouillage de la gouttelette d'eau sur la poudre de polyuréthane, l'angle de contact est très élevé.

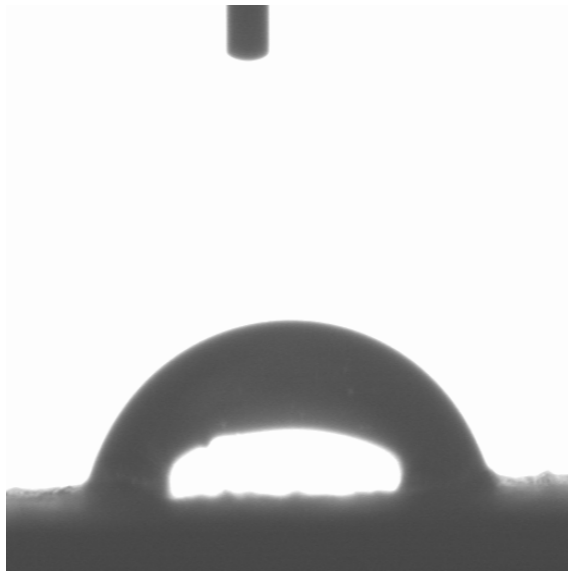


figure 84: Gouttelette d'eau sur un échantillon d'épicéa

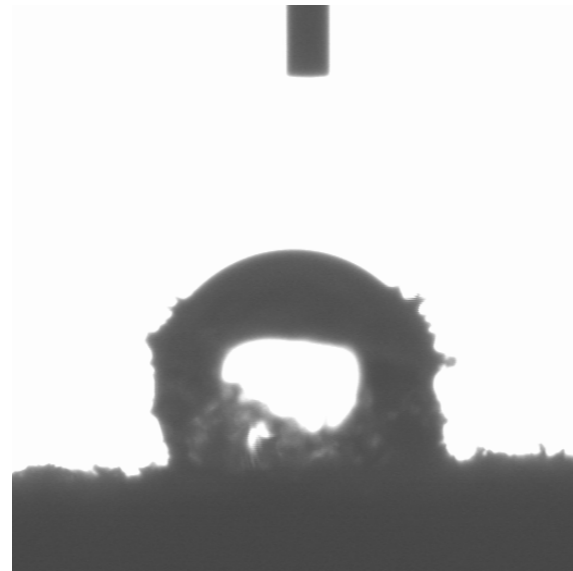


figure 85: Gouttelette d'eau sur un échantillon d'épicéa avec revêtement de MPU

Les essais avec les gouttelettes d'eau ont donné des images beaucoup plus nettes qu'avec les gouttelettes de colle pMDI. Ceci s'explique par la différence entre la tension superficielle de l'eau et celle de la colle pMDI. L'eau a une tension superficielle plus élevée que les colles pMDI. La tension superficielle de la colle pMDI est d'environ 0.05 N/m, tandis que la tension superficielle de l'eau est d'environ 0.076 N/m (Dunky et Niemz, 2002). Cela signifie que la colle pMDI a des propriétés plus mouillantes que l'eau et, par conséquent, l'angle de contact de la colle pMDI sur le substrat est supérieur à celui de l'eau sur le substrat.

Les essais ont montré que les MPU agissent comme des agents évitant ou diminuant la pénétration dans le substrat. Ceci a été constaté pendant l'application de la colle pMDI sur le MPU. Comme le pMDI a une tension superficielle plus petite que celle de l'eau, le pMDI a la capacité d'enrober les particules de MPU. Ainsi, les gouttelettes de colle sont plus grandes et la capacité de pénétration de la colle se trouve diminuée. L'essence a aussi une influence sur la pénétration de la colle dans la structure du bois. Pendant ces essais il a été constaté que la colle pMDI pénètre moins bien dans le hêtre que dans l'épicéa. Ceci dû au fait que le hêtre est beaucoup plus dense que l'épicéa et sa surface est moins poreuse que celle de l'épicéa.

Pendant les essais il a été remarqué à plusieurs reprises que les gouttelettes n'adhéraient pas à la surface et glissaient très rapidement. Ceci peut être attribué à l'accumulation d'un mélange de pMDI et MPU lors de la fabrication des panneaux tel qu'il a déjà été constaté dans les essais industriels.

Un autre effet qui pourrait faciliter la fixation de la poudre de polyuréthane sur le bois est l'électrostatisme tel qu'il a été décrit par les chercheurs (Grob, Zhidomirov et Abronin, 1982). Cette

théorie est basée sur le transfert de charges électriques lors du contact entre le substrat et la colle. Ce processus conduit en général à la formation d'une double couche électrique à l'interface.

Pendant le processus d'encollage des panneaux OSB la poudre de polyuréthane est injectée dans l'encolleuse à une vitesse de 18 m/s. Il se produit alors un frottement entre les particules de polyuréthane recyclé et les copeaux de bois générant une charge électrostatique. Cet effet a été aussi constaté pendant les essais industriels. Si la vitesse d'injection de la poudre de polyuréthane dans le tambour d'encollage était augmentée, la répartition du MPU s'améliorerait. La fixation de la poudre de polyuréthane sur le bois pourrait encore être améliorée grâce aux charges électriques produites par le frottement.

La morphologie de surface et les interactions physico-chimiques entre le liquide et les solides ont un effet considérable sur le comportement du revêtement. Le bois est un dipôle très fort. En effet, la présence de nombreux groupes hydroxyles sur la cellulose et les hémicelluloses font que le bois a beaucoup d'affinité avec l'eau, mais aussi la colle pMDI qui contient des groupes d'isocyanates libres. Les interactions polaires sont très fortes et la colle pMDI pénètre bien dans le bois. Par conséquent, il reste moins de colle à disposition pour enrober les copeaux et garantir une bonne l'adhésion entre les copeaux.

La poudre de polyuréthane est un produit apolaire, elle diminue donc les forces dues à la gravité des charges des dipôles augmentant ainsi la distance entre le bois et la colle pMDI. Cet effet est comparable avec l'effet lotus d'Edward Lorenz³⁶. Une surface apolaire avec une rugosité très prononcée donne aux surfaces de la fleur de lotus une propriété très apolaire. Dans les finitions modernes pour le bois, les groupes hydroxyles libres sont bloqués grâce à un vernis spécifique. Ce vernis contient des molécules avec une extrémité apolaire et une extrémité polaire. L'extrémité polaire s'oriente vers le bois polaire et l'extrémité apolaire reste à la surface. Des nanoparticules sont souvent encore ajoutées pour augmenter la rugosité du système de finition. Cette même théorie pourrait avoir une grande influence sur l'encollage des copeaux avec la colle pMDI.

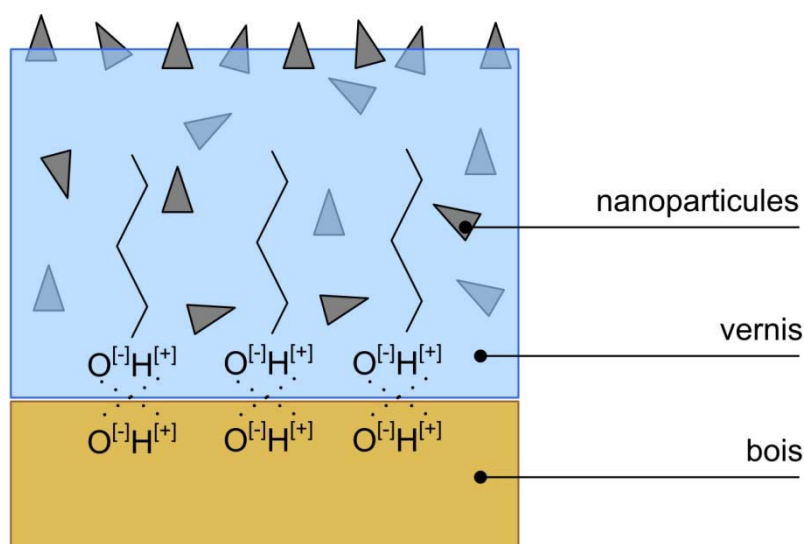


figure 86: Schéma d'une finition avec effet lotus d'Edward Lorenz

³⁶ Effet papillon d'Edward Lorenz, en anglais = Lotus effect

Il y a donc plusieurs aspects physiques et chimiques caractéristiques de la poudre de polyuréthane:

- La poudre de polyuréthane diminue la vitesse de pénétration de la colle pMDI dans le bois et fonctionne comme barrière ou retardateur. Il y a plusieurs théories qui peuvent être utilisées pour démontrer ce fait. L'intensité et l'effet individuel de chaque mécanisme isolé n'est pas connue.
- La poudre de polyuréthane peut s'agglomérer avec la colle pMDI. Le mélange poudre polyuréthane-pMDI reste en majeure partie à la surface du bois, à disposition pour la cohésion entre les copeaux de bois. A cause de la faible pénétration de la colle pMDI, le bois est plus sujet au gonflement.
- La colle pMDI peut se déplacer sur la poudre de polyuréthane. Des accumulations indésirables de poudre polyuréthane – colle pMDI peuvent se former.

3.1.4 Résultats calorifiques (DSC)

Le but primaire des mesures de DSC a été de détecter la réaction de formation d'isocyanates à base de la poudre de polyuréthane et d'en mesurer l'énergie. Cette réaction devrait être endothermique, car la formation d'uréthanes à partir d'un isocyanate et d'un alcool est exothermique. La poudre de polyuréthane pur et les mélanges de poudre de polyuréthane avec colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 ont été testés. Les tests avec pMDI fourniraient une preuve indirecte de ce phénomène si les polyols du polyuréthane décomposé réagissaient avec la colle pMDI.

Mesures de DSC avec poudre flexible et rigide

Les mesures calorifiques de la poudre de polyuréthane produite à base de mousse flexible, commercialisée par Mobius Technologies sous le nom MPU200 et de la mousse rigide MPU300 ont donné des résultats difficiles à interpréter. Les deux courbes sur la figure suivante montrent une réaction exothermique déjà entre 80°C et 120°C. Cette réaction exothermique correspond probablement à la décomposition des allophanates en uréthanes et isocyanates. Ces isocyanates peuvent réagir avec l'eau qui est présente en très petite quantité. Une certaine quantité d'eau qui est aussi évaporée. L'humidité de la poudre se situe autour de 1.5% (proportion par rapport à la masse sèche). Comme le transfert d'énergie dans la poudre est lent, ce processus se produit très lentement.

Pour une température de 160 à 170°C les liaisons uréthane s'ouvrent (Berthevas, 2007-2010). La formation des groupes isocyanates ou bien la décomposition des uréthanes sont des réactions endothermiques. Les valeurs des énergies de réaction de la décomposition et la formation s'annulent. Il se décompose des uréthanes en même temps qu'il s'en forme. Il n'est donc pas possible de constater une nette réaction et de démontrer la formation d'isocyanates avec de la poudre de polyuréthane pur. Ce phénomène est bien visible dans le cas de la poudre flexible (courbe rouge sur la figure suivante). Pour des températures plus élevées, la pyrolyse et la décomposition des uréthanes commencent.

La seconde raison pour laquelle il est impossible de constater l'ouverture des groupes uréthanes pour une certaine température est que la quantité de mousse diminue fortement rendant la mesure d'énergie de réaction impossible. Le contact de la mousse avec la cuvette est très mauvais rendant les mesures difficiles à réaliser.

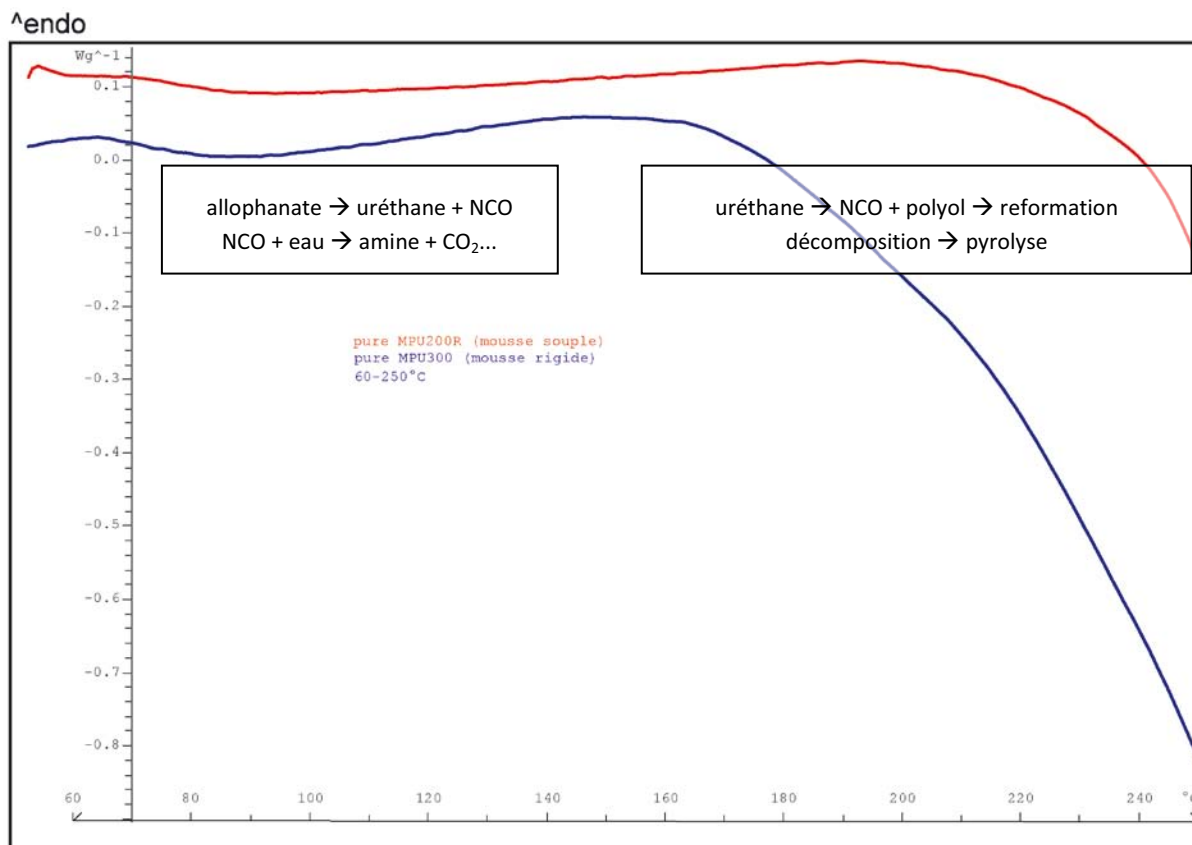


figure 87: Mesure de DSC avec mousse rigide (courbe bleue) et flexible (courbe rouge) sous atmosphère normale (40-250°C, 5K/min)

Mesures de DSC avec poudre de polyuréthane flexible sous air et sous azote

La figure 88 montre la consommation et le dégagement d'énergie de deux éprouvettes de poudre de polyuréthane mesurées dans des cuvettes avec un trou dans le couvercle, sous atmosphère d'azote (courbe rouge) et sous air (courbe bleue).

Au début du cycle du chauffage une réaction endothermique apparaît. La valeur mesurée correspond à l'énergie nécessaire pour chauffer les échantillons. Jusqu'à 200°C, les valeurs d'énergie sont identiques. Cela signifie que l'oxygène et l'humidité d'air n'ont pas d'effet sur la poudre de polyuréthane dans les domaines de température considérés.

À une température de 220°C les polyéthers des polyols qui ont été utilisés pour la production de la mousse de polyuréthane se décomposent lentement. La valeur maximum est atteinte à 250°C. Ce pic exothermique est beaucoup plus prononcé dans le cas de la mesure sous air que dans le cas de la mesure sous azote. Ceci s'explique par le fait qu'il se produit une combustion. Ces résultats correspondent exactement à ceux trouvés dans la littérature (Bilbao, Mastral, Ceamanos et Aldea, 1996). À partir de 200°C la dégradation thermique s'accélère et la pyrolyse s'impose. Ce phénomène peut aussi être constaté avec les mesures thermogravimétriques sur lesquelles apparaît une perte de masse importante jusqu'à 350°C. La figure 174 montre la perte de masse en fonction de la température.

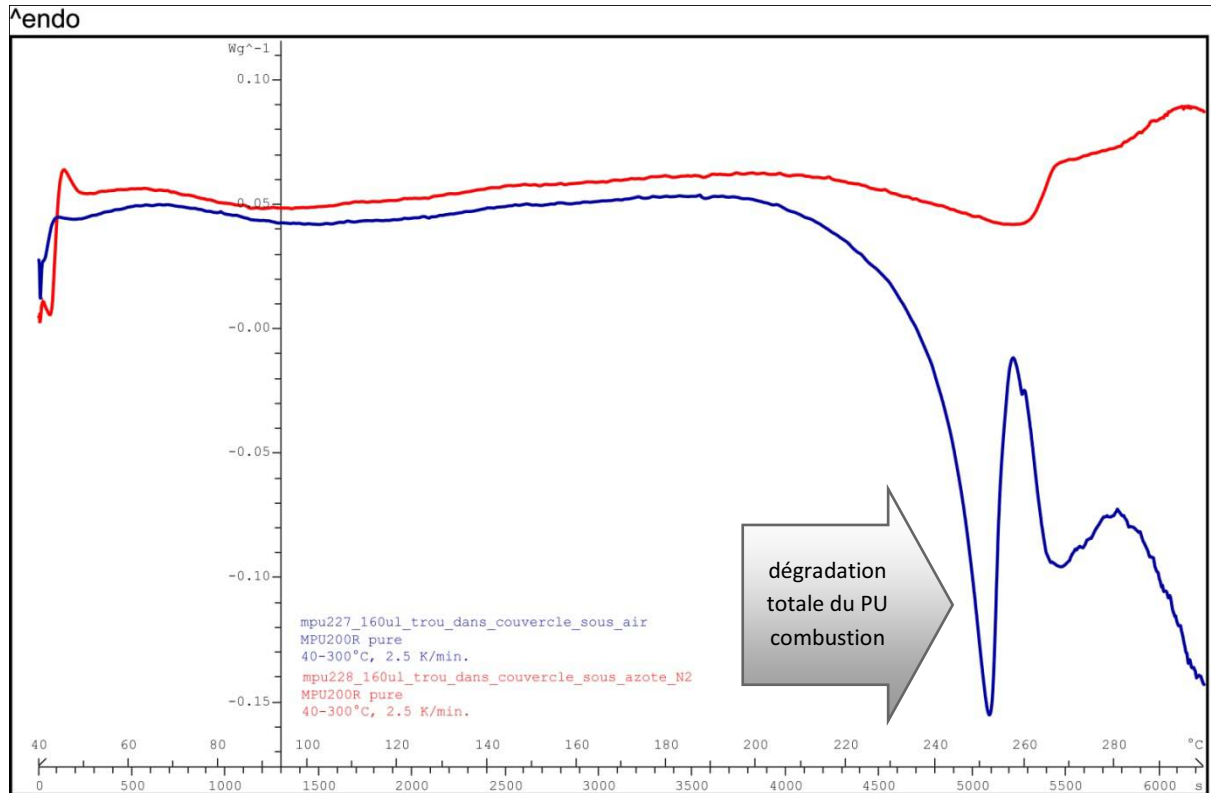


figure 88: Mesure de DSC avec du MPU200R (40-300°C, 2.5 K/min) sous atmosphère normale (bleu) et sous azote (rouge)

Changements de couleur et de dimension sous l'influence de la température

La poudre de polyuréthane ne change pas de couleur jusqu'à une température de 200°C. A partir de 250°C les échantillons rétrécissent de façon considérable. Si l'on augmente la température jusqu'à 300°C la poudre change de couleur, passant au brun, et des traces de combustion sont visibles.



figure 89: MPU200R, à gauche chauffée à 200°C, au centre chauffée à 250°C, à droite chauffée jusqu'à 300°C

À une température supérieure à 250°C une petite quantité de liquide huileux apparaît dans les cuvettes. La face interne de la cuvette ainsi que la surface de la poudre deviennent huileuses. Ce liquide sera analysé avec la FTIR. Ces résultats sont discutés dans le chapitre 3.1.6. Les facteurs influençant la production des liquides, qui sont des produits de décomposition du polyuréthane, sont les suivants: la **température** apporte l'énergie pour la décomposition du polyuréthane. La **pression** de vapeur d'eau et des produits volatils qui se détachent de la mousse crée des efforts de

cisaillement dans la structure du polyuréthane. Le troisième facteur influent est le **temps**, qui a une influence importante sur la dégradation de la mousse. Plus le temps est long, plus le matériau pourra être dégradé. Plusieurs processus connus de décomposition du polyuréthane, avec pour but de recycler les polyols ou bien d'autres produits issus du polyuréthane, durent plusieurs heures et sont conduits sous pression (Zia, Bhatti et Bhatti, 2007).

La figure suivante montre un échantillon de poudre de polyuréthane écrasé après un chauffage jusqu'à 300°C. La surface de la poudre apparaît légèrement huileuse et brillante. L'intérieur de l'échantillon n'est pas aussi foncé que l'extérieur. Les bords de l'éprouvette se sont fortement colorés. L'intérieur de l'éprouvette n'a presque pas changé de couleur. La quantité d'énergie apportée au bord est plus élevée que dans le centre de l'échantillon. Le changement de couleur est donc un signe d'un impact thermique qui est responsable de la dégradation de la poudre. Cela signifie qu'uniquement une petite partie de la poudre est décomposée ou pyrolysée.



figure 90: Cuvette vide avec l'éprouvette écrasée, chauffée à 300°C



figure 91: Perte de dimension des échantillons

Les essais ont été effectués sous atmosphère normale et sous azote pour garantir qu'il ne se produise pas de réactions d'oxydation ou de réactions avec l'eau de l'air pouvant former des groupes uréthanes. En présence d'air la couleur de la poudre est la même que sous azote. Cela signifie que le changement de couleur n'est pas dû à une réaction d'oxydation mais à une pyrolyse en absence d'oxygène. Ce changement de couleur ainsi que le dégagement de gaz jaunâtres est aussi décrit dans la littérature (Pielichowski et Njuguna, 2005). Selon Pielichowski et Njuguna (2005) il est possible que les gaz formés contiennent de l'acide cyanhydrique.

Un autre phénomène remarquable est que la poudre ne rétrécit pas en absence d'air et à températures élevées.

Poudre de polyuréthane avec diéthylèneglycol

Les mesures de DSC de poudre de polyuréthane en combinaison avec du diéthylèneglycol ont fourni des résultats nettement plus clairs. La «naissance» des groupes isocyanates libres, respectivement la décomposition ou ouverture des liaisons covalentes uréthanes, peut être mise en évidence avec des mesures de DSC.

Avec des mesures de poudre pure seule, sous azote ou sous atmosphère normale, il n'a pas été possible de prouver la «naissance» des isocyanates basée sur la décomposition de la poudre de polyuréthane. Avec des mesures de DSC elle se serait manifestée par un dégagement ou une consommation d'énergie. Le diéthylèneglycol³⁷ a été utilisé afin de donner aux isocyanates libres un partenaire de réaction pour former des uréthanes et pour constater un dégagement d'énergie indirectement.

Le flux d'énergie endothermique jusqu'à 165°C correspond à l'énergie nécessaire pour évaporer une partie du diéthylèneglycol et pour affaiblir les groupes uréthanes. À 164°C le flux d'énergie devient moins endothermique. La décomposition des uréthanes commence et les isocyanates libres réagissent avec le diéthylèneglycol. Les groupes hydroxyles des extrémités du diéthylèneglycol réagissent avec les isocyanates libres formant des liaisons covalentes uréthanes. Cette réaction se produit jusqu'à des températures de 175-180°C. À une température plus élevée il n'est plus possible d'observer la suite de cette réaction.

Les mesures du mélange MPU200R et diéthylèneglycol sont assez difficiles à réaliser. Le diéthylèneglycol s'évapore rapidement. S'il y a trop de diéthylèneglycol dans le mélange, le phénomène d'évaporation, qui consomme beaucoup d'énergie, masque la décomposition des uréthanes et la nouvelle formation des isocyanates. S'il y a trop peu de diéthylèneglycol, le diéthylèneglycol s'évapore totalement avant que le système ait atteint la température où la liaison C-O de l'uréthane est attaquée. D'autres paramètres comme la quantité de produit dans les cuvettes et le taux de chauffage de la DSC ont une très grande influence sur le résultat. Il était difficile de trouver la bonne combinaison de paramètres permettant de mettre en évidence cette réaction.

Résultats calorifiques de poudre de polyuréthane en mélange avec de la colle pMDI

Les mesures de DSC avec un mélange de poudre de polyuréthane MPU200R et colle pMDI ont montré des réactions très importantes qui permettent d'améliorer la compréhension des réactions possibles entre MPU et pMDI. Les signaux des mesures de DSC du MPU sont très faibles car les réactions se produisent seulement à la surface du MPU. La surface du MPU constitue le seul point de contact entre la colle pMDI, le catalyseur et le MPU. Par conséquent une majeure partie de la masse du MPU ne contribue pas au résultat et ne génère pas d'énergie. De plus, la réaction se produit en continu et ne donne pas un signal de haute intensité et à une certaine température.

Réaction entre le MPU200R (sans traitement thermique à 150°C) et la colle pMDI

La figure 92 représente deux mesures de DSC d'un mélange de MPU200R et de colle pMDI. Les deux mesures ont été effectuées avec un couvercle fermé hermétiquement.

Entre 100 et 165°C aucun changement de la valeur d'énergie n'est visible. Seule apparaît une petite quantité d'énergie nécessaire pour chauffer le produit dans la cuvette. Cette énergie est très faible et donc négligeable.

En chauffant le MPU des produits sont générés, à des températures relativement basses, qui réagissent avec la colle pMDI. La colle pMDI a déjà réagi progressivement jusqu'à 165°C avec les amines issus du MPU. C'est pour cette raison qu'il n'est pas possible de constater une réaction

³⁷ diéthylèneglycol = HO-CH₂-CH₂-OH

exothermique entre les polyols de l'uréthane - qui sont un produit de décomposition de la mousse de polyuréthane - et la colle pMDI. La production des amines est décrite dans le chapitre 3.1.9.

La colle pMDI a ainsi formé un réseau relativement stable autour la poudre de polyuréthane. À partir de 165°C il se produit une réaction endothermique dans le mélange. Il s'agit d'une transition vitreuse (t_g) du polyuréthane formant des groupes $-N=C=O$ libres. Comme il n'existe pas de partenaires de réaction accessibles pour les groupes isocyanates qui se sont formés à partir de la mousse, la structure de la masse MPU-pMDI change. La colle pMDI crée un réseau qui empêche ou diminue la mobilité des molécules. On constate donc une transition vitreuse à une température entre 165°C et 180°C. En anglais on parle dans ce cas aussi de « cracking temperature » t_c au lieu de t_g . Le passage du niveau d'énergie de -0.02 W/g à 0.00 W/g est très faible.

À 220°C la courbe noire sur la figure suivante montre clairement un pic. La cuvette était fermée hermétiquement jusqu'à cette température. Ce pic correspond à une perte de pression et montre un changement de volume des gaz contenus dans la cuvette et la perte de matière à cet instant (Schmidt, 2008). La figure 170 montre plusieurs exemples de pertes de pression.

À 225°C le niveau d'énergie de la courbe bleue sur la figure suivante se change légèrement. À partir de cet instant la décomposition des chaînes polyéther des polyols se produit. La décomposition des polyéthers ou bien d'autres polyols utilisés dans la production de mousse n'a pas d'importance pour l'utilisation dans la production de panneaux, car ces températures ne sont jamais atteintes lors du pressage.

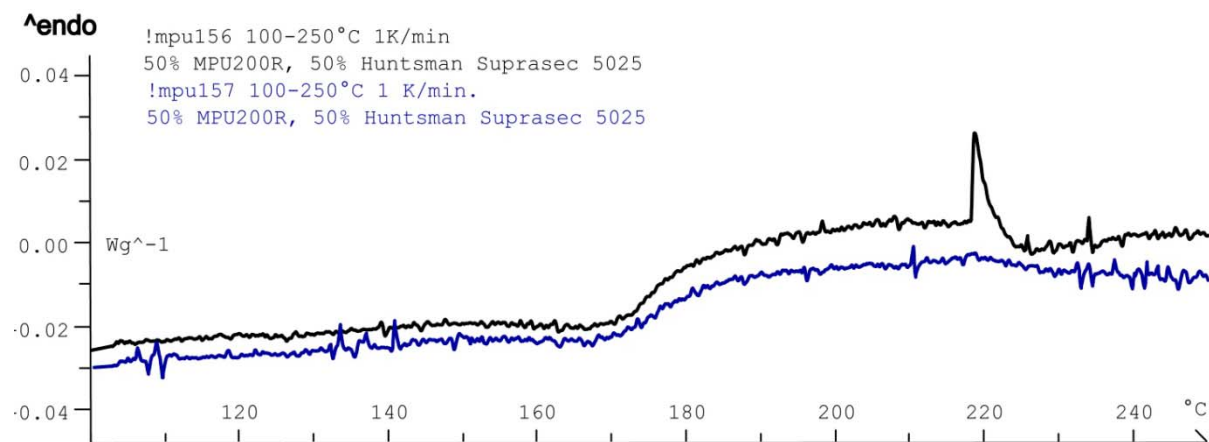


figure 92: Différences d'énergie entre deux mesures de DSC d'un mélange de 50% de MPU200R et 50% de Huntsmans Suprasec 5025 (100-250°C - 1K/min)

La figure 92 ne montre aucune indication permettant de supposer que la mousse de polyuréthane pourra changer d'état d'agrégation, c'est à dire qu'elle ne ramollira pas.

Réaction entre le MPU200R avec traitement thermique à 150°C et la colle pMDI

La réaction entre la colle pMDI et la poudre de polyuréthane MPU200R n'avait pas été mise en évidence jusqu'alors. Afin de l'observer, des mesures de DSC ont été réalisées avec de la mousse polyuréthane qui a été traitée dans un four à 150°C pendant 24 h. Le but de ce traitement thermique

était de détacher et d'extraire des produits volatils comme les amines et l'eau de la poudre de polyuréthane qui seraient accessibles à la colle pMDI.

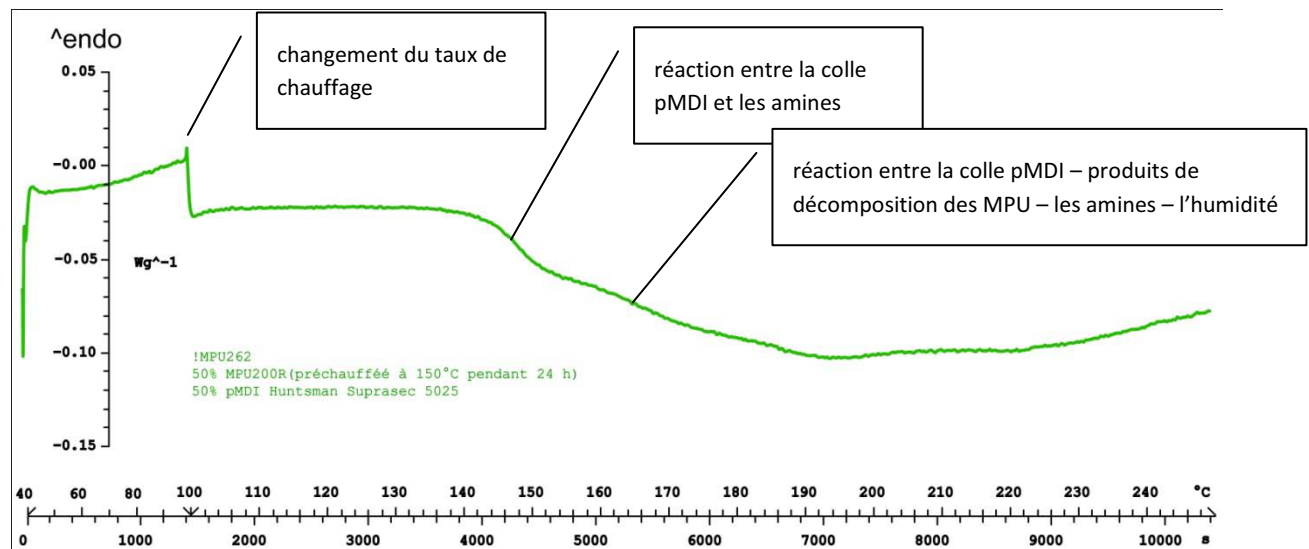


figure 93: Flux d'énergie d'un mélange de 50% de colle pMDI Huntsman suprasec 5025 et 50% de poudre de polyuréthane MPU200R préchauffée à 150°C pendant 24 h (taux de chauffage de la mesure de DSC 40-100°C 2.5 K/min., 100-250°C 1K/min.)

Le flux d'énergie sur la figure 93 montre qu'une réaction exothermique se produit à des températures supérieures à 140°C. Cette quantité d'énergie met en évidence la réaction entre des produits volatils, qui sont générés à cette température, et la colle pMDI. À partir de 165°C, le flux augmente légèrement et il se produit aussi une réaction avec les uréthanes décomposés. Cette quantité d'énergie démontre qu'il se produit une réaction exothermique entre le polyol de la poudre de polyuréthane décomposé et la colle pMDI. À ces températures plusieurs réactions peuvent se produire:

- Décomposition de la poudre de polyuréthane (endothermique)
- Réaction entre l'isocyanate de la poudre de polyuréthane décomposé avec le polyol (exothermique)
- Réaction entre la colle pMDI et le polyol de l'uréthane décomposé (exothermique)
- Réaction des isocyanates du pMDI ou de la poudre de polyuréthane décomposé avec des amines ou l'eau (exothermique)

Avec la mesure de DSC il est seulement possible d'observer l'ensemble des valeurs des énergies de ces réactions. L'analyse de la contribution à la quantité d'énergie d'une seule réaction n'est pas possible.

Influence de la préparation des cuvettes sur les mesures de DSC

Les mesures de DSC ont montré plusieurs réactions qui consomment ou produisent de l'énergie. La difficulté avec la DSC est d'assigner le dégagement ou la consommation d'énergie à une réaction spécifique. Il est difficile d'interpréter les réactions car elles ne peuvent pas être dépistées sur la DSC à cause d'influences non connues. Le couvercle de la cuvette a une très grande influence sur la mesure. Le couvercle évite que les gaz (vapeur d'eau ou produits volatils issus de la décomposition

de l'échantillon) s'échappent. Les produits gazeux produisent une pression dans la cuvette qui pourrait provoquer des efforts de cisaillement dans le matériau pour une pression plus élevée.

Résumé des mesures de DSC

Ce chapitre a montré que la DSC est une possibilité pour déterminer les réactions qui se produisent dans la poudre de polyuréthane à différentes températures. L'interprétation des quantités d'énergie observées n'est cependant pas évidente.

Le taux de chauffage a une très grande influence sur les réactions. Un taux de chauffage trop long peut avoir comme conséquence une perte importante de la masse testée et constitue une perte de temps. Nous avons constaté qu'un taux de chauffage inférieur à 1K/min est trop court pour permettre d'observer une réaction. La pesée, c'est-à-dire la quantité de produit introduit dans les cuvettes, a aussi une influence sur les résultats (Nürnberg et Surmann, 1999).

Il est nécessaire que le mélange soit toujours bien en contact avec la cuvette. Si la surface du mélange en contact avec la cuvette diminue, l'intensité du signal diminue. La mousse de polyuréthane recyclé a tendance à rétrécir. Ceci a une influence négative sur la précision et la reproductibilité des essais.

Les mesures de DSC permettent de confirmer plusieurs résultats qui ont été trouvés par d'autres auteurs. L'apparition de produits huileux issus du polyuréthane décomposé a été constatée dans les cuvettes. La pression qui est exercée dans la cuvette a une influence sur l'intensité de la réaction de dégradation. Presque tous les systèmes de décomposition chimique ou thermochimique se produisent sous pression. Pourtant, les systèmes mentionnés dans la littérature sont décrits pour des pressions beaucoup plus élevées (Zia, Bhatti et Bhatti, 2007). Les températures de dégradation sont les mêmes que celles de la littérature (Bilbao, Mastral, Ceamanos et Aldea, 1996).

La poudre de polyuréthane a des propriétés isolantes. La détermination de l'énergie de réactivation est assez difficile car le niveau d'énergie est très bas. Le contact de la poudre de polyuréthane avec les cuvettes n'est pas très bon par conséquent la «réponse du produit» ou «le flux d'énergie» est très faible.

3.1.5 Résultats des analyses thermomécaniques

La mesure thermomécanique³⁸ montre indirectement, par le calcul du module d'élasticité, le changement de viscosité et le changement de structure d'un produit en fonction de la température. Le but est de déterminer à quelle température la poudre de polyuréthane commence à réticuler ou à agglomérer c'est-à-dire à quelle température la résistance commence à augmenter.

Analyse thermomécanique avec la poudre de polyuréthane pur

Les mesures d'analyse thermomécanique avec la poudre de polyuréthane pur ont montré une mauvaise adhésion de la poudre sur le bois et une mauvaise cohésion entre les particules de poudre.

³⁸ Analyse thermomécanique, en anglais thermomechanical analysis (TMA)

Ces résultats ne peuvent pas être utilisés pour des évaluations quantitatives de la performance de la poudre de polyuréthane pur.



figure 94: Epreuve de placage de hêtre avec MPU200R après TMA - mauvaise adhésion et cohésion

La quantité de groupes réactifs présents dans la poudre pure et permettant une bonne résistance est trop petite. La structure cubique de la poudre est défavorable à la formation d'une bonne couche d'adhésif entre les deux pièces de placage. En effet, la surface de contact entre les grains de la poudre est trop petite. De plus, la poudre devient de plus en plus souple lorsque la température augmente. Par conséquent il n'est pas possible de transférer les forces d'un placage de bois à l'autre et d'augmenter le module d'élasticité.

L'échantillon à tester est en mouvement permanent pendant la mesure. Des liaisons peuvent donc être cassées à cause de ce mouvement. L'ensemble de ces phénomènes explique qu'aucune hausse du module d'élasticité des échantillons testés n'a été observée.

Analyse thermomécanique avec la poudre de polyuréthane avec la colle pMDI

La figure 95 montre deux TMA avec de la poudre de polyuréthane et du pMDI en proportions différentes. Les éprouvettes ont été chauffées de 40 à 200°C puis refroidies jusqu'à la température initiale de la mesure.

Les résultats de TMA ne montrent pas d'augmentation significative de la résistance du joint de colle. La décroissance du module d'élasticité au début des mesures (à 60°C) est due de la préparation de l'échantillon. Les particules de poudre s'agglomèrent et se compriment. Cette diminution du module d'élasticité n'est pas significative.

La faible hausse du module d'élasticité entre 60 et 120°C s'explique par le fait qu'une petite quantité de colle pMDI réagit avec l'eau du polyuréthane, le bois et les groupes hydroxyles du bois ou une très faible quantité d'amines issues de la poudre. La quantité de groupes hydroxyles n'est pas assez grande pour que toute la colle pMDI puisse réagir. C'est la raison pour laquelle le module d'élasticité

n'augmente que légèrement. La mesure effectuée avec une plus grande quantité de MPU (courbe rouge sur la figure suivante) montre une augmentation du module d'élasticité plus grande que la mesure effectuée avec une quantité plus faible de MPU (courbe bleue). Lorsque la quantité de colle pMDI est plus élevée, le module d'élasticité est plus bas car la quantité d'eau et d'amines dans le mélange est plus faible.

Une faible baisse du module d'élasticité jusqu'à 170°C a été observée pour les mesures de la poudre de polyuréthane en combinaison avec la colle pMDI. La poudre de polyuréthane se décompose et le module d'élasticité diminue. La formation de groupes réactifs d'isocyanates se produit progressivement pendant le chauffage à partir de 165 et de 180°C.

L'augmentation de température à partir de 170°C montre la «naissance» de polyuréthanes à base de groupes hydroxyles du polyuréthane décomposé et d'isocyanates du pMDI ou d'isocyanates du polyuréthane décomposé.

Ces valeurs sont cependant relativement basses car le mouvement permanent empêche une bonne adhésion du bois. Ce changement de structure est aussi visible sur les mesures de DSC. D'autre part la rigidité de la poudre est très faible pendant qu'elle est encore chaude. Elle augmente lorsque l'échantillon refroidit.

Lors du refroidissement, la décomposition des uréthanes diminue puis s'arrête et la réorganisation des MPU continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus assez de polyol à disposition. La rigidité augmente et par conséquent le module d'élasticité aussi.

Comme la colle pMDI pénètre dans le bois et ne permet pas d'adhésion entre les deux pièces de placage, les mesures avec uniquement de la colle pMDI ne sont pas possibles. Ce problème est connu et c'est aussi la raison pour laquelle la colle pMDI n'est pas appliquée en production.

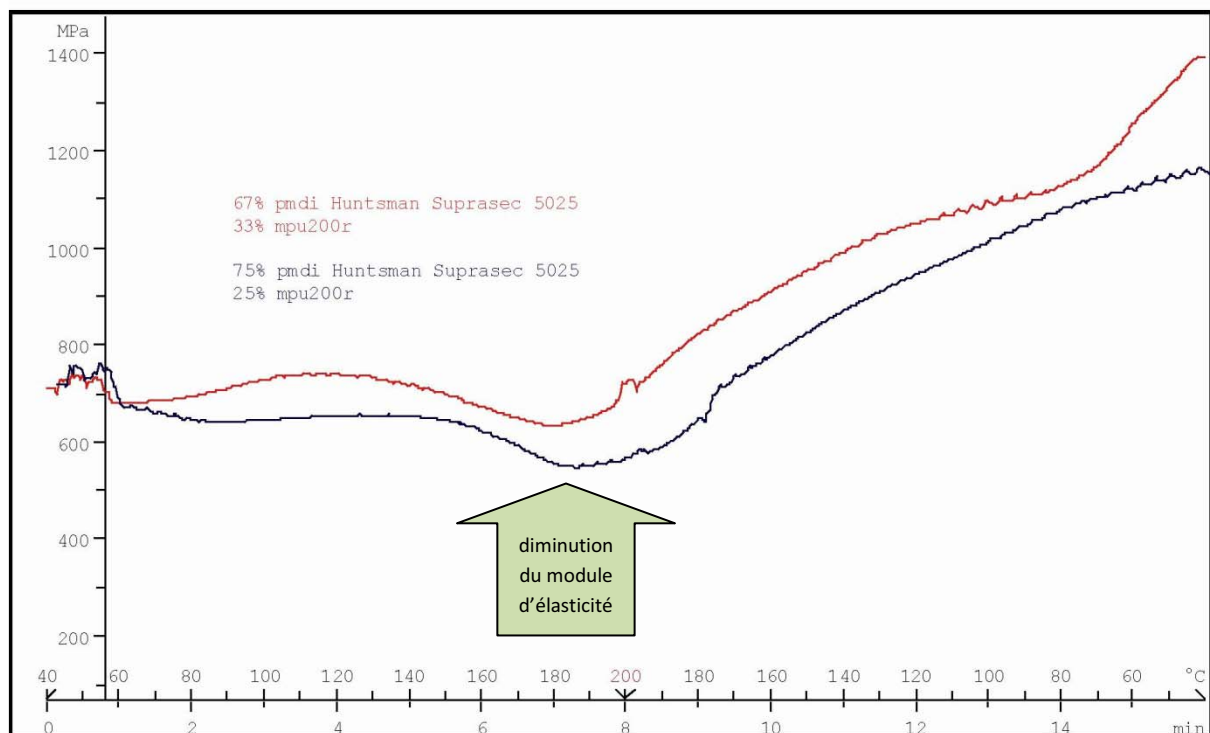


figure 95: TMA avec des ratios MPU200R : colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 de 1 : 2 et 1 : 3, chauffage de 40-200°C avec refroidissement jusqu'à 40°C, taux de chauffage 20K/min.

3.1.6 Résultats FTIR de la poudre de polyuréthane

Selon les résultats de recherche des groupes isocyanates ont été détectés en chauffant de la poudre de polyuréthane (Berthevas, 2007-2010).

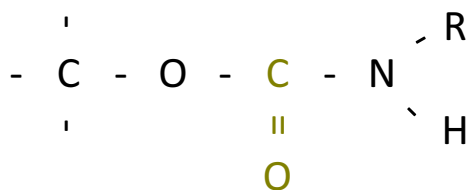
Les mesures FTIR ont été effectuées pour détecter les groupes isocyanates issus de la mousse de polyuréthane et pour les mettre en corrélation avec les quantités d'énergie mesurées par DSC. La mousse a été testée sans être chauffée préalablement. Le but était d'observer s'il existait des différences entre les spectres FTIR des échantillons sans traitement thermique et de ceux avec traitement thermique.

Les bandes d'absorption qui nous intéressent sont les bandes des groupes isocyanates et des uréthanes.

Isocyanate: $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ à $2270 \text{ cm}^{-1} \pm 10$

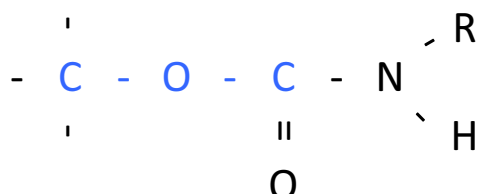
Uréthane: $\text{C}=\text{O}$ à $1725 \text{ cm}^{-1} \pm 20$

$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ à $1230 \text{ cm}^{-1} \pm 20$



3.1.6.1.1.1 figure 97: Structure d'isocyanate (2270 cm-1)

3.1.6.1.1 figure 96: Structure d'uréthane (1715 cm-1)



3.1.6.1.1.1.1 figure 98: Structure d'uréthane (1230 cm-1)

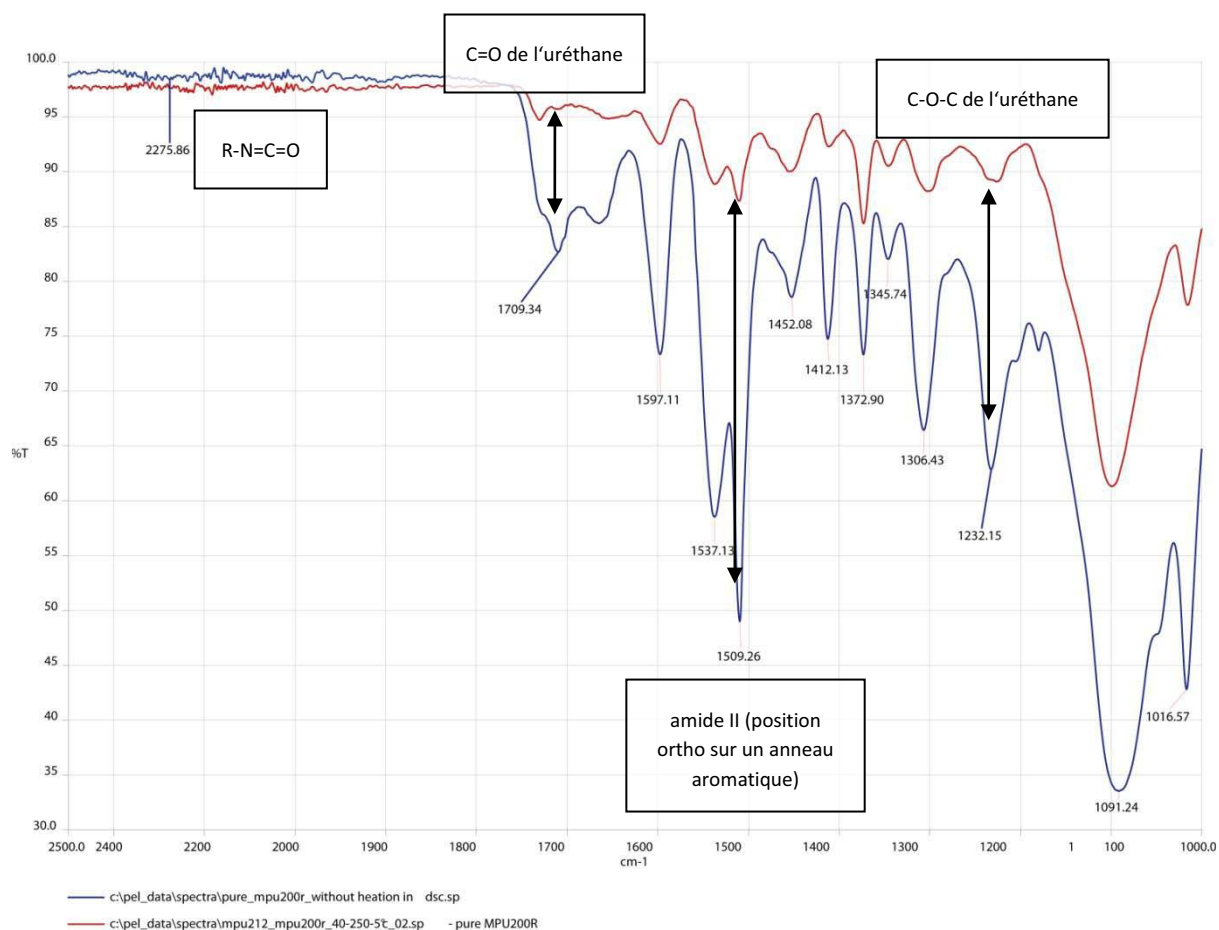


figure 99: Spectre FTIR de la poudre de polyuréthane traitée et non traitée thermiquement dans la DSC

La figure 99 présente deux spectres FTIR. La courbe rouge correspond au spectre de la poudre de polyuréthane MPU200R qui a été chauffée jusqu'à 250°C. La courbe bleue correspond au spectre de la poudre vierge sans traitement thermique. Les liaisons C=O et les C-O-C des uréthanes, qui sont des produits de réaction des isocyanates lors de la production de polyuréthane, sont d'un intérêt majeur. De plus, les liaisons N=C=O qui sont produites à partir des uréthanes nous intéressent aussi. Les

résultats montrent que les liaisons C-O-C à 1232 cm^{-1} et les liaisons C=O³⁹ à 1709 cm^{-1} sont dégradées thermiquement pendant le chauffage. Les études de Ravey et Pearce (1997) ont montré des résultats assez similaires. Les auteurs ont observé, entre 1750 et 1500 cm^{-1} , des différences entre les spectres des produits de pyrolyse et de la mousse de polyuréthane non traitée. Le pic à 1508 cm^{-1} montre la réaction ou bien dégradation des amides (II) des anneaux aromatiques. La dégradation de la fonction carbonyle à 1709 cm^{-1} a aussi été observée. La formation de polyol a été constatée (Ravey et Pearce, 1997) ce qui constitue une preuve indirecte de la décomposition.

Cependant il n'est pas possible d'observer une formation significative de liaisons R-N=C=O dans la poudre traitée thermiquement. Cela correspond aussi aux résultats de Ravey et Pearce (1997).

Le bruit des signaux autour 2270 cm^{-1} correspond à une petite concentration d'isocyanates libre. Pour pouvoir détecter des fonctions dans ce domaine d'absorption avec l'appareil FTIR la quantité de matériau doit être plus grande. L'énergie d'une vibration et donc la longueur d'onde de son pic d'absorption peut être influencée par (ou couplée avec) d'autres oscillations de la molécule (Skoog, Holler et Nieman, 2003a).

Pour chaque échantillon huit spectres ont été effectués. Les spectres présentés correspondent à la moyenne de huit mesures. La différence entre la première mesure et la moyenne de huit mesures est négligeable, cela signifie que pour des temps courts il ne devrait pas y avoir beaucoup de variation. Ces spectres sont présentés dans le chapitre 5.2.

Mesures FTIR sous azote

Pour éviter que les N=C=O libres ne réagissent pas avec d'autres produits, comme la vapeur d'eau par exemple, cet essai a été répété sous azote.

³⁹ C=O → fonction carbonyle

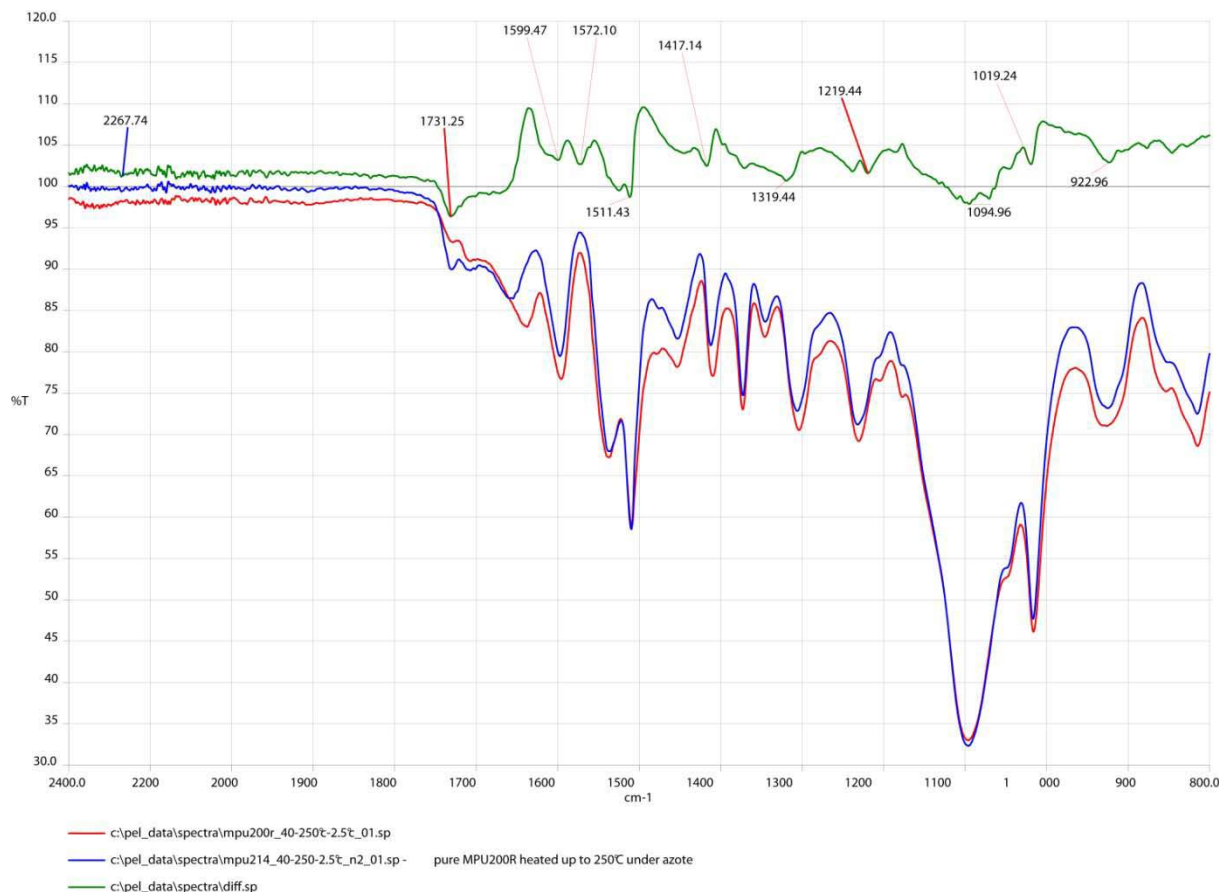


figure 100: Comparaison de deux spectres FTIR : le spectre de poudre chauffée sous azote (bleu), le spectre de poudre chauffée sous atmosphère normale (rouge) et la différence des signaux des deux spectres (vert)

La comparaison des spectres de poudre de polyuréthane chauffée sous atmosphère normale et sous azote ne montre pas de grandes différences. Les groupes isocyanates libres n'ont pas pu être détectés. Il n'y a donc pas de différence si l'éprouvette est préparée sous azote ou sous air. La dégradation thermique des uréthanes peut aussi être observée sous atmosphère d'azote.

La figure 99 et la figure 100 ne montrent pas la présence de groupes isocyanates à 2270cm^{-1} en quantité significative. Les spectres de la figure 99 montrent une dégradation des uréthanes à 1230cm^{-1} et à 1715cm^{-1} . La figure 100 affirme que l'atmosphère n'a pas d'effet sur les réactions des produits de décomposition de la mousse.

Produit de dégradation huileux

Un liquide huileux apparaissant à la surface de la poudre de polyuréthane pendant le cycle de chauffage de la DSC a été observé lors des mesures (chapitre 3.1.4). Ce liquide apparaît pour des températures supérieures à 250°C . Les analyses FTIR de ce liquide n'ont pas montré une concentration plus élevée de groupes isocyanates que dans la poudre chauffée préalablement et analysée par FTIR. Le polyuréthane a été décomposé. Plusieurs auteurs ont décrit l'existence de produits huileux et d'autres liquides (Scheirs, 1998; Www.Isopa.Org, 2005; Www.Polyurethane.Org, 2008).

Les spectres FTIR montrent, qu'il n'y a pas une grande quantité de polyols avec des groupements OH-libres dans ce liquide. L'explication correspondante est que, de nouveau, les réactions de

décomposition et de réorganisation des uréthanes devaient être plus ou moins à l'équilibre aussi à cette température plus élevée. La vitesse de réaction de l'isocyanate avec des amines et de l'eau de la couche monomère où l'humidité d'air est plus grande qu'avec des alcools (Aneja, 2002). C'est pour cela que des résidus du polyol ont été détectés car l'affinité des NCO est plus grande vis-à-vis de l'eau, et ces derniers n'ont pas trouvé de partenaires pour réagir.

Spectres de colle pMDI et poudre de polyuréthane

Dans le chapitre 5.2 les résultats des spectres de la colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 avec MPU200R sont comparés. Le spectre de la colle pMDI montre une très grande quantité de fonctionnalités N=C=O. La différence entre les différents spectres de la colle se trouve dans la quantité des isocyanates libres et dans la quantité des uréthanes. La quantité des fonctions C=O des uréthanes de la colle pMDI est assez élevée. Cela est dû probablement au fait que la colle n'était pas stockée absolument hermétiquement et qu'elle pouvait donc réagir avec l'humidité de l'air. Le pic des fonctions C-O-C est très petit. Cette analyse montre que la FTIR pourrait être un très bon système adapté au contrôle de la qualité des colles pMDI.

Type de polyol dans la mousse polyuréthane du type MPU200R

Le spectre bleu sur la figure 99 montre un très grand pic à 1091.24 cm^{-1} . La fonction C-O-C d'un polyol de polyéther absorbe les rayons infrarouge à une longueur d'onde de $1110 \text{ cm}^{-1} \pm 30$ (Ciba-Geigy). Cela signifie que dans la production de polyuréthane un éther comme le polyol a été principalement utilisé et a réagi avec l'isocyanate. La mousse PUR produite avec un polyol de polyéther est plus stable à l'hydrolyse et moins facile à décomposer que la mousse produite avec un polyol de polyester (Uhlig, 2001).

Un ester serait mis en évidence par des pics à $1735 \text{ cm}^{-1} \pm 10$ (C-O) et à $1180 \text{ cm}^{-1} \pm 20$ (C-O-C). Ces pics ne sont pas visibles dans les mesures FTIR qui ont été faites avec la mousse flexible MPU200.

Récapitulation des mesures FTIR

La sensibilité de la FTIR-ATR n'est pas très grande et il faut que les fonctions recherchées soient présentes en quantités suffisamment importantes pour être détectées. Comme la décomposition des uréthanes ou bien la formation des isocyanates sont des réactions qui se produisent en continu, la quantité d'isocyanates présente dans le milieu au moment de la mesure est très faible. La décomposition se passe relativement lentement et il y a toujours que peu d'isocyanates présents. Ceci a été observé lors des TMA et des DSC. La quantité de NCO libres est donc très petite et ne peut pas être détectée par l'appareil. Cela explique pourquoi il n'est pas possible de voir clairement un pic à 2270 cm^{-1} . La formation des polyols a été observée. Le polyol utilisé dans la production de la mousse était principalement un éther. La vitesse de réaction des isocyanates avec les amines et l'eau est très grande. Les isocyanates ont probablement réagi avec les amines et l'eau de la couche monomère avant de réagir avec le polyol. C'est la raison pour laquelle il était possible de détecter une certaine quantité de polyols. Les résultats obtenus correspondent avec les résultats de la littérature (Ravey et Pearce, 1997; Scheirs, 1998; Wwww.Isopa.Org, 2005) .

D'autre part, l'hypothèse qu'il se forme une grande quantité de produits de dégradation gazeux avec une teneur très élevée en groupes NCO peut être faite. Cette supposition est peu probable, car la

perte de masse de la mousse de polyuréthane est d'environ 1 % lorsqu'elle est chauffée. Des mesures GC/MS, qui seront présentées par la suite, permettront de vérifier cette supposition.

3.1.7 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C

Des mesures de RMN ^{13}C en phase solide de poudre de polyuréthane ont été réalisées afin d'observer un éventuel changement de structure de la poudre de polyuréthane dû au chauffage et pour mettre en évidence la «naissance» de groupes isocyanates.

Pour l'analyse des résultats RMN rappelons la composition des polyuréthanes. Le polyuréthane se compose d'un isocyanate et d'un polyol. Ci-dessous sont représentés deux exemples de structure d'isocyanates possibles:

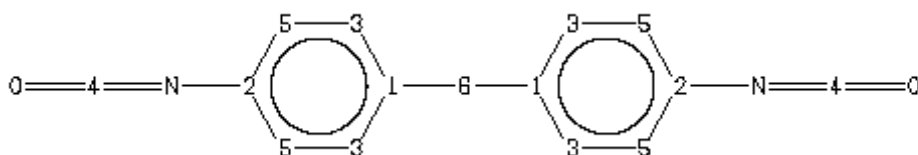


figure 101: Structure du methylenedi(p-phenylene) diisocyanate (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2008)

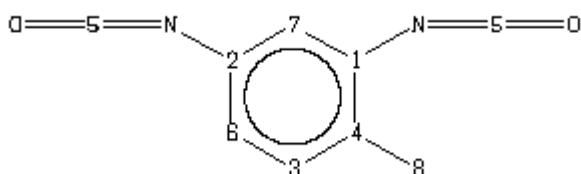


figure 102: Structure du 4-methyl-m-phenylene diisocyanate

Les déplacements chimiques⁴⁰ des ^{13}C de ce produit peuvent varier selon l'influence des atomes voisins. Les carbones des groupes NCO se trouvent autour de 125 ppm. Le tableau suivant présente les déplacements chimiques de deux types d'isocyanates:

⁴⁰ déplacement chimique = chemical shift

tableau 14: Chemical shift/déplacement chimique pour des mesures RMN de deux types d'isocyanates

methylenedi(p-phenylene) diisocyanate		4-methyl-m-phenylene diisocyanate	
ppm	¹³ C	ppm	¹³ C
138.37	1	133.34	1
131.68	2	132.17	2
129.96	3	131.47	3
124.94	4	130.65	4
124.83	5	124.98	5
40.72	6	122.25	6
		121.02	7
		17.79	8

Le polyol du polyuréthane est, dans le cas de la mousse de polyuréthane MPU200R, un éther. Ceci a déjà été présenté dans le chapitre précédent. La structure d'un éther est une chaîne avec des carbones, des oxygènes et des groupes hydroxyles en bout de chaîne. Un diol est un éther avec deux groupes hydroxyles et des alcools bivalents. La structure d'un alcool peut être la suivante (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2008):

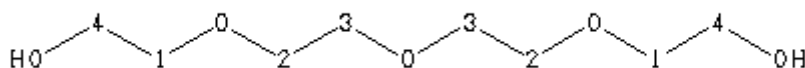


figure 103: Structure du 3,6,9-trioxa-1,11-undecanediol

Le déplacement chimique de ce polyol est et le suivant:

tableau 15: Chemical shift/déplacement chimique pour des mesures RMN d'un éther

3,6,9-trioxa-1,11- undecanediol	
ppm	¹³ C
72.79	1
70.5	2
70.06	3
61.45	4

La figure suivante présente les spectres de la poudre de polyuréthane traitée thermiquement à 250° dans la DSC (rouge) et de la poudre qui n'a pas été chauffée. Dans les spectres de la mousse de polyuréthane on trouve des pics correspondants au polyol et des pics correspondant à l'isocyanate. Il existe une différence très importante entre ces deux spectres : l'épaulement ou pic rudimentaire de la fonction chimique à 124.136 ppm, qui correspond à un carbone du groupement R-N=C=O. Cet épaulement est dû à une faible quantité d'isocyanates libres qui ont été libérés pendant le cycle de chauffage et qui n'ont pas réagi. Il n'y avait donc pas de groupes hydroxyles suffisamment proches pour réagir.

Les mesures de RMN ont été réalisées plusieurs semaines après la production des éprouvettes. Les éprouvettes ont été stockées durant cette période dans une boîte isolée hermétiquement. Il n'y a donc pas eu de réaction possible avec l'humidité de l'air durant le stockage.

La forte diminution des pics des groupements CH₂ du polyol (à 71 ppm, 73 ppm et 75 ppm) après le cycle de chauffage dans la DSC est due à la grande influence de la température. La forte décroissance des pics caractéristiques des polyols montre aussi qu'une partie des polyols se sont volatilisés. Ce phénomène ne se produit que pour des températures très élevées, supérieures à 240°C. La décomposition des polyols libérant des fumées jaunes a été aussi mentionnée dans la littérature (Wu, Chang et Li, 2002; Zia, Bhatti et Bhatti, 2007) et correspond à nos expériences. La décomposition industrielle a lieu sous des pressions élevées pour éviter que les polyols ne se volatilisent. Ils restent donc liquides.

Le pic du décalage chimique à 18.509 ppm est caractéristique des groupes méthyles attachés à des anneaux aromatiques.

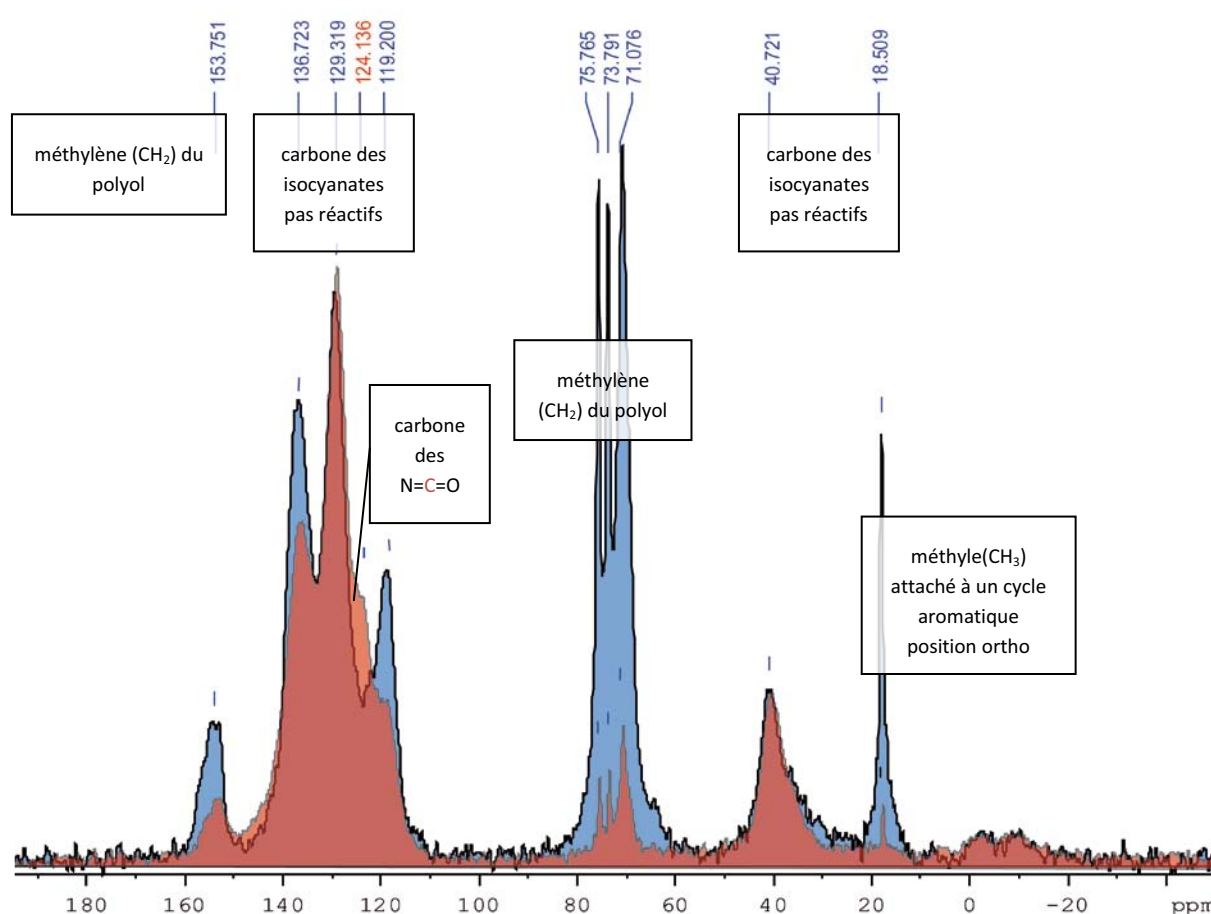


figure 104: Spectres RMN CP-MAS 13C du polyuréthane MPU200R sans traitement thermique (bleu) et avec traitement thermique (rouge)

Encombrement stérique

On parle d'encombrement stérique lorsqu'une partie d'une molécule gêne l'approche d'un réactif. La position des isocyanates sur les hydrocarbures aromatiques a une grande influence sur l'accessibilité des réactifs. Selon la position des groupes -NCO sur l'anneau aromatique, la probabilité de réagir est favorisée ou défavorisée. Les molécules contenant un anneau aromatique ont une structure très

rigide. La mobilité de ces molécules est donc mauvaise. Par exemple le 4-méthyl-m-phénylene diisocyanate (figure 102) est une molécule très rigide. Le méthylènedi(p-phénylene) diisocyanate (figure 101) est une molécule très flexible. Le carbone du groupe méthylène situé entre les deux anneaux aromatiques permet un mouvement autour de 40 ppm. La mobilité est donc beaucoup plus grande et, dans une masse comme la poudre de polyuréthane, l'accès aux réactifs est favorisé.

Spectre de RMN ^{13}C de colles hybrides

Les spectres d'un mélange de colle UF et de colle pMDI ont prouvé l'existence d'isocyanates libres dans des colles hybrides (Wieland, Pizzi, Hill, Grigsby et Pichlin, 2005). Le spectre de RMN ^{13}C du système de colle pMDI/MPU200R qui a été mesuré dans ce travail ne montre pas d'isocyanates libres après que la colle ait durci à une température de 250°C. Cela signifie que tous les isocyanates avaient réagi. La figure 177 est une comparaison entre les spectres du mélange pMDI/MPU et de la mousse MPU pure.

Le mélange pMDI/MPU est une masse pâteuse où les particules de poudre de polyuréthane sont enrobées de colle pMDI. Selon la littérature (Szycher, 1999; Zia, Bhatti et Bhatti, 2007) plusieurs réactifs pouvant réagir avec les groupes NCO sont libérés pour des températures relativement basses (inférieures à 160°C). La colle pMDI est très réactive et réagit déjà à de telles températures avec l'eau contenue dans l'air ou avec d'autres produits de dégazage issus de la poudre de polyuréthane et forme immédiatement un réseau relativement fort et perméable. Ce réseau évite que les polyols se volatilisent. Ils restent donc à disposition comme réactifs pour les isocyanates. C'est la raison pour laquelle il n'est pas possible de trouver des isocyanates libres.

Récapitulation sur les spectres RMN ^{13}C

Avec les mesures de RMN il a été possible de trouver des isocyanates libres dans la mousse de polyuréthane pure. Les mesures d'un hybride (colle pMDI et poudre de polyuréthane) ne montraient pas l'existence d'isocyanates libres.

Nous supposons que la colle pMDI qui a enrobé la poudre de polyuréthane, joue un rôle de barrière évitant que les produits volatils s'échappent. Ainsi les produits volatils, très mobiles, restent accessibles pour les isocyanates et réagissent en formant des uréthanes. Les produits volatils vont être présentés par la suite.

3.1.8 Perte de masse sous influence thermique

Pour évaluer quantitativement la perte de masse de la poudre de polyuréthane pendant le chauffage, des mesures thermogravimétriques ont été menées.

Les deux courbes de la figure 105 montrent le résultat de la thermogravimétrie de la poudre pure humide et de la poudre sèche. La perte de masse totale jusqu'à 250°C est de 2.8%. La perte de masse due à la vaporisation de l'eau est d'environ 0.8%. La perte de masse due aux produits de décomposition est donc de 2%. Cela signifie que la quantité des gaz produits est très basse.

La figure 174 du chapitre 5.3 montre la perte de masse jusqu'à 500°C. Ces températures ne sont plus intéressantes pour notre application mais montrent que les majeures dégradations du matériau se produisent jusqu'à 350°C. Cette constatation coïncide avec la littérature (Bilbao, Mastral, Ceamanos et Aldea, 1996; Zia, Bhatti et Bhatti, 2007) qui montre que la perte de masse débute à 250°C. Jusqu'à

300°C la masse correspond à 20% de la masse initiale. Ces températures sont influencées aussi par le taux de chauffage.

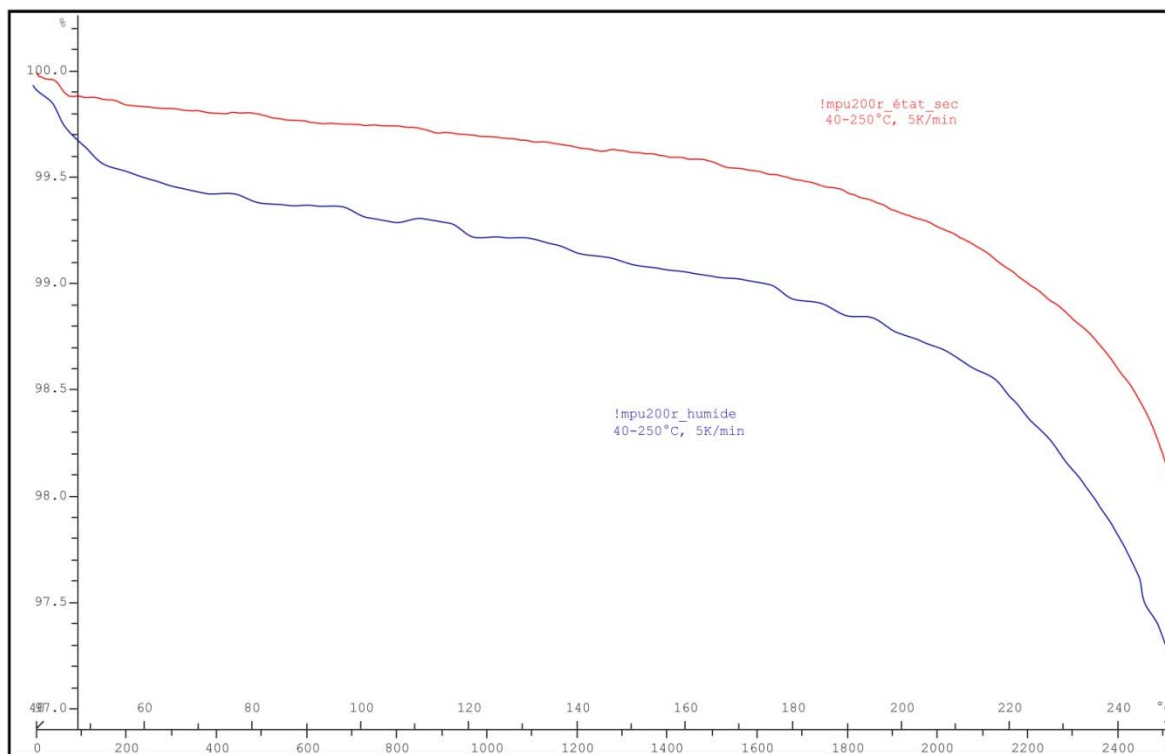


figure 105: Analyse thermogravimétrique de poudre de polyuréthane MPU200R humide et sèche de 40°C à 250°C (5°K/min)

3.1.9 Caractérisation des produits gazeux

Les mesures de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) de poudre de polyuréthane MPU200R ont été réalisées afin d'identifier les produits volatils issus de la dégradation thermique. La poudre de polyuréthane chauffée ainsi que le gaz s'échappant de la poudre lors du traitement thermique ont été analysés.

La quantité de ces produits volatils est très faible jusqu'à 250°C où se produit la pyrolyse.

Les résultats suivants sont qualitatifs. La quantité de chacun des produits n'est pas prise en compte, étant donné qu'il s'agit des très faibles quantités. Une évaluation quantitative donnerait de trop grandes erreurs. Le produit à mesurer est soumis à plusieurs cycles de chauffage et refroidissement dans la CPG/SM. La probabilité qu'il se produise des réactions ne peut pas être exclue, mais elle est faible.

Produits volatils caractérisés à 160°C avec CPG/SM

Les mesures de CPG/SM ont révélé plusieurs produits à base d'amine qui se volatilisent lorsque la poudre est chauffée. Les amines ou polyamines sont, avec les polyols, les réactifs les plus importants utilisés dans l'industrie de polyuréthane. La diversité de ces produits est très grande telle qu'elle a été décrite par (Uhlig, 2001). Les produits qui se volatilisent sont surtout des catalyseurs, qui permettent une réaction entre l'isocyanate et le polyol, mais qui peuvent aussi réagir directement avec des isocyanates. À 160°C, la décomposition thermique de l'uréthane démarre provoquant la rupture de certaines liaisons du polyuréthane. Les substances ainsi obtenues sont cependant de masse molaire encore trop élevée pour se volatiliser. Les isocyanates libres n'ont donc pas été

détectés dans les gaz issus du polyuréthane lors du cycle de chauffage. Les produits trouvés sont indiqués sur la figure suivante:

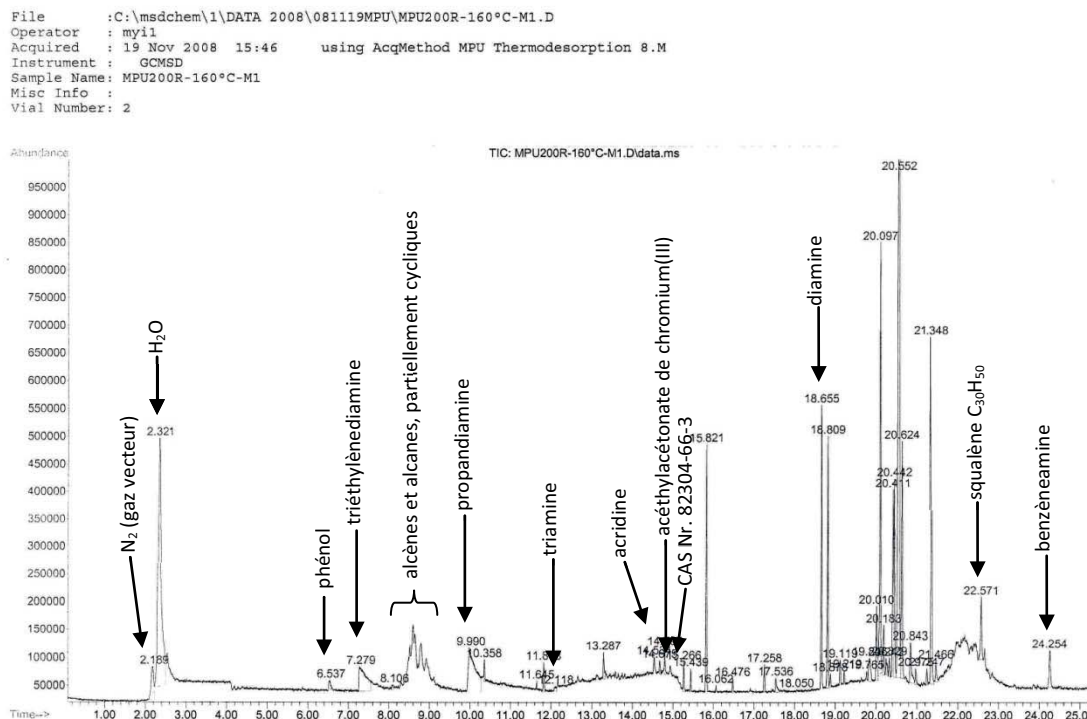


figure 106: CPG/SM de MPU200R, chauffée à 160°C (éprouvette Nr. 2, tableau 9: Mesures CPG/SM, chapitre 2.8.1)

L'azote qui a été trouvé dans cette mesure correspond aux signaux du gaz vecteur du CPG/MS. La vapeur d'eau sortant de la poudre donne aussi un pic. Une partie de l'eau observée devrait aussi être issue de la couche monomère. L'eau, dipôle puissant, se fixe sur le polyuréthane par des forces de Van der Waals.

Phénol

Le phénol est utilisé pour masquer les isocyanates. À des températures élevées, le phénol se détache et l'isocyanate est accessible pour réagir (Fieser et Fieser, 1963).

Triéthylènediamine

Le pic à 7.279 correspond aux résidus du **triéthylènediamine**, un catalyseur qui est utilisé souvent dans la production de mousse de polyuréthane. Ce catalyseur a avant tout les propriétés d'accélérer le processus de gélification. Ses propriétés en tant qu'agent de gonflement (réaction avec l'eau produisant du CO₂) ne sont pas trop fortes (Tosoh, 2002).

Propanamine, triamine, benzèneamine/aniline

Les différents produits avec des groupes fonctionnels amines sont utilisés comme réactant.

L'**Acridine** est un hétérocycle d'azote et ses sels donnent une fluorescence bleue en solution (Fieser et Fieser, 1963). Ce produit est donc utilisé pour marquer le polyuréthane.

L'Acétylacétonate de chromium (III) est un catalyseur utilisé dans l'industrie de polyuréthane pour accélérer la réticulation (CAS 82304-66-3, 7.9, di-t-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-dione).

Squalène

Les squalènes sont des molécules qui polymérisent très vite. Elles sont bien solubles dans les solvants apolaires comme l'acétone ou l'éther. Les squalènes sont utilisés pour augmenter la réticulation.

Produits volatils caractérisés à 220°C avec CPG/SM

La figure 106 présente les résultats CPG/SM de la poudre de polyuréthane qui a été chauffée graduellement jusqu'à 220°C. Cette éprouvette a été chauffée 7 fois et la mousse de polyuréthane a été soumise à un impact thermique assez important. L'ensemble des résultats de cet essai est présenté dans l'annexe 5.4.1.

A partir de 220°C des isocyanates (R-N=C=O) ont été détectés dans les gaz. La molécule d'isocyanate a un radical si petit qu'elle est volatile. Par conséquent la quantité d'isocyanates volatils est négligeable et représente peu de dangers pour l'homme ce qui est un avantage en matière de sécurité du travail. Aucune formation d'acide cyanhydrique (HCN) n'a pu être détectée dans les produits gazeux, telle qu'elle avait été décrite par (Pielichowski et Njuguna, 2005).

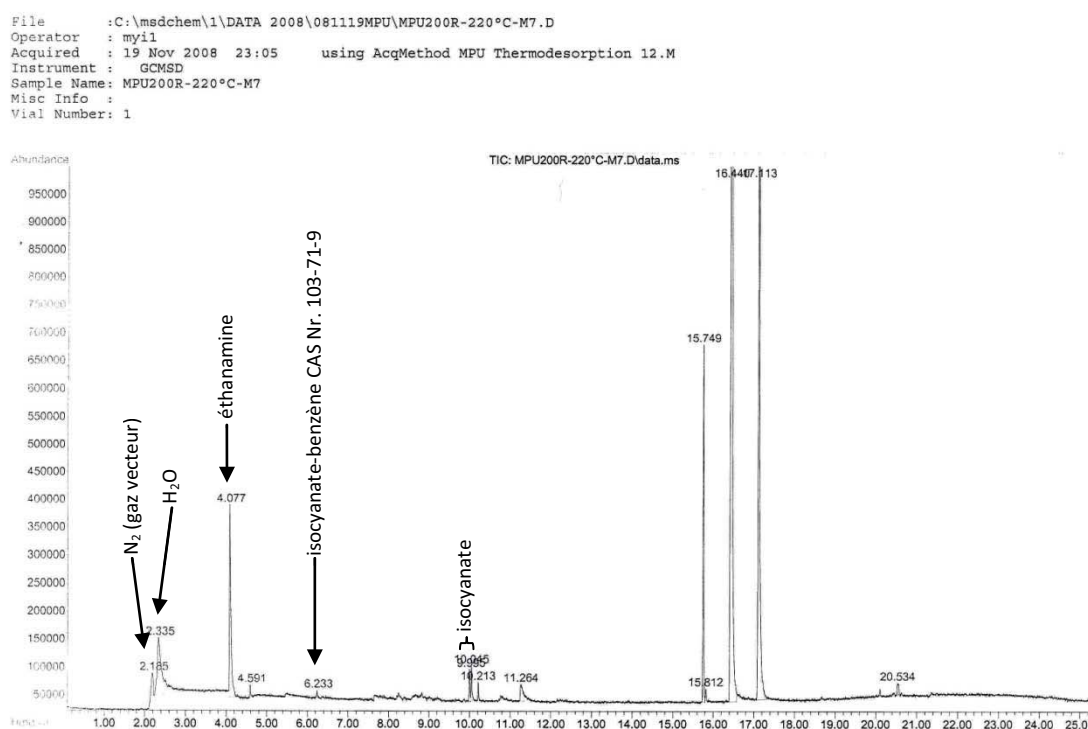


figure 107: CPG/SM de MPU200R chauffée, 7^{ème} cycle de chauffage à 220°C (éprouvette Nr. 1, tableau 9: Mesures CPG/SM, chapitre 2.8.1)

Des isocyanates peuvent être détectés dans les produits gazeux à des températures supérieures à 220°C. Il n'a pas été possible d'identifier tous les pics. Nous faisons l'hypothèse que les pics observés correspondent aux premiers produits de la pyrolyse⁴¹ qui se volatilisent. L'énergie introduite dans le système pour décomposer la poudre de polyuréthane est très grande.

Récapitulation des spectres CPG/SM

Les spectres CPG/SM ont montré que pour des températures basses, ce sont principalement des amines qui se volatilisent. Selon la littérature la dégradation thermique peut commencer déjà à 85°C

⁴¹ pyrolyse = décomposition en absence d'air ou oxygène

(Szycher, 1999). Quelle que soit la température et le type de polyuréthane, la pression a une grande influence et crée des forces de cisaillement sur la structure des molécules.

Des isocyanates très fortement décomposés, probablement jusqu'à la taille du monomère car volatils, ont été remarqués à 220°C. Cela signifie que le danger qui pourrait être causé par la présence d'isocyanates volatils dans la production est négligeable, surtout si l'on considère que la quantité volatilisée est très faible. Aucun cyanure d'hydrogène ($\text{H-C}\equiv\text{N}$) n'a été détecté lors de ces mesures. Cela correspond aux résultats des mesures des gaz qui ont été réalisées sur la ligne d'OSB de l'entreprise Kronoply lors de l'utilisation de poudre de polyuréthane dans la couche externe (Grunwald, 2009).

L'utilisation du piège CPG qui permet de collecter les produits gazeux sortant de la mousse de polyuréthane rend ces mesures critiquables. En effet ce piégeage se passe à -30°C ensuite le piège est chauffé à 280°C avec une vitesse très élevée. À de telles températures il est possible qu'il se produise des réactions chimiques entre les différents produits volatils qui ont été piégés.

Plusieurs pics, qui n'ont pas pu être identifiés, pourraient correspondre à des produits de décomposition qui ont de nouveau réagi dans le piège. Cette étape intermédiaire peut donc avoir une influence sur les résultats.

3.1.10 Caractérisation de disques de mousse PUR

Lors des discussions avec les partenaires du projet, l'hypothèse que la mousse de polyuréthane peut fondre et re-durcir comme une colle thermoplastique a été émise. Avec de simples il a été possible de montrer que cette hypothèse était fautive.

L'évaluation des résultats de la presse a montré clairement que la mousse de polyuréthane ou des composants contenus dans la mousse ne fondent pas. Le diagramme suivant de la production des plaques de polyuréthane pur indique la valeur de la pression résultante ou bien « contre-pression » de la poudre de polyuréthane pendant le cycle de pressage. La contre-pression reste constante pendant tout le cycle de pressage. Un thermocouple positionné au milieu de la plaque de polyuréthane permet de relever la vitesse de l'augmentation de la température au centre de la plaque.

Ces informations obtenues pendant la production des plaques de polyuréthane pur montrent que la pression des plaques chauffantes ne diminue pas de manière régulière. Si le produit avait fondu, la résistance de la presse aurait diminué, car les espaces vides dans la plaque se seraient remplis de liquide. La décomposition et la re-formation des uréthanes n'est pas une fusion. Le terme vitrification est donc plus adapté, car il décrit une re-formation de la structure sans phase liquide. Cela se vérifie aussi grâce aux mesures de DSC qui n'ont pas révélé un changement de phase de la poudre de polyuréthane pur.

Diagramme de pressage des plaques de MPU200R pure

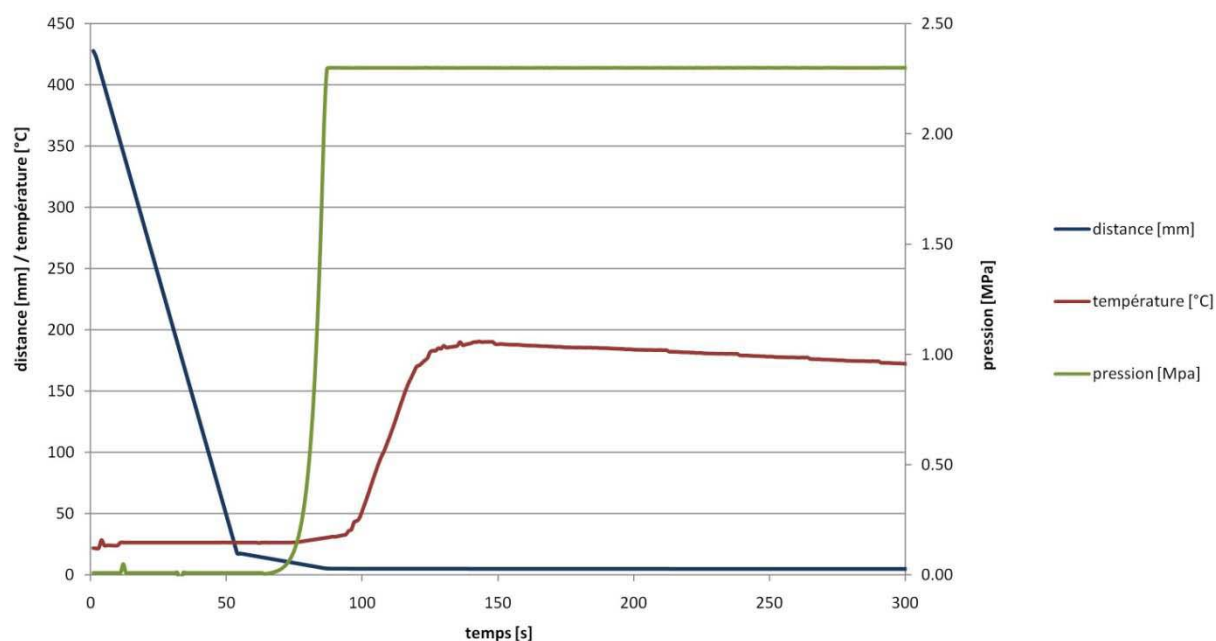


figure 108: Pression et température pendant le cycle de pressage de MPU200R

Les propriétés mécaniques des plaques de poudre de polyuréthane peuvent être très différentes selon le type de déchets de polyuréthane qui ont été pulvérisés. Dans le cadre de ce travail, plusieurs tests ont été effectués avec différents types de polyuréthane. Les propriétés obtenues peuvent beaucoup varier. Dans le cadre de ce travail nous avons développé une méthode fiable pour produire des échantillons et pour les tester à la traction.

La figure suivante présente les résultats des résistances à la traction pour trois type de MPU ayant des sources différentes de polyuréthane. Le polyuréthane MPU300-2 EU est le polyuréthane utilisé principalement dans ce travail. Les polyuréthanes MPU200 Dui et MPU300-2 NA ont été testés pour inspecter la performance d'autres produits. Les valeurs moyennes obtenues avec le MPU200 Dui sont légèrement plus élevées que celles du MPU300-2 EU. Comme les quantités de MPU200 Dui présentes sur le marché des déchets de polyuréthane sont peu importantes, les essais ont été poursuivis uniquement avec le MPU300-2 EU.

Les faibles résistances du MPU300-2 NA qui ont été observées peuvent avoir différentes raisons. Il s'agit d'un produit contaminé avec des huiles qui ont un effet négatif sur la cohésion des plaques. Des impuretés visibles aussi pour d'autres types de MPU ont donné de mauvaises valeurs de résistance. Les variations de qualité du polyuréthane pourraient être un défi pour Mobius Technologies qui doit garantir une certaine constance de qualité pour ses produits.

Le tableau suivant montre les valeurs de résistance détaillées de différentes mesures. Pour éliminer l'influence de la densité les valeurs de résistance à la traction ont été normalisées à 1150 kg/m^3 . L'écart des densités et l'écart type des valeurs de résistance sont très similaires.

tableau 16: Résultats des mesures de différents types de polyuréthane micronisés pressés à 170°C

polyuréthane	résistance à la traction [MPa]	densité [kg/m ³]	résistance normalisée à 1150 kg/m ³ [MPa]	écart type [MPa]
MPU 300-2 EU	12.72	1176	12.4	1.93
MPU 200 Dui	13.01	1148	13.0	1.82
MPU 300-2 NA	6.68	1197	6.4	1.42

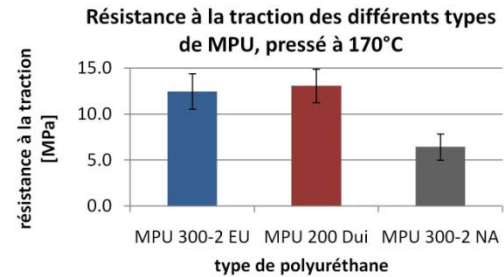


figure 109: Mesure de traction avec l'écart-type de trois différents types de MPU

3.1.11 Caractérisation de panneaux avec de la poudre de polyuréthane dans les couches externes

Dans ce chapitre nous allons discuter les résultats des essais qui ont été faits à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle. Les essais sur des lignes de différents producteurs de panneaux OSB ont été réalisés par Mobius Technologies. Les résultats qui sont présentés ont été effectués par Mobius Technologies chez le producteur de panneaux OSB Kronoply en Allemagne.

Dans tous ces essais la colle pMDI n'a été substituée que dans la couche externe étant donné que la température nécessaire pour réactiver la poudre de polyuréthane sans catalyseur est atteinte seulement dans la couche externe. La solidité de la couche externe est déterminée par des tests de résistance à la flexion.

Les essais ont été réalisés pour permettre d'observer l'influence de la poudre de polyuréthane dans la couche externe du panneau et pour pouvoir quantifier son impact sur la qualité de l'encollage. Ces essais ont été effectués sur la ligne d'OSB de l'entreprise Kronoply.

Les figures suivantes montrent les résultats d'un cas optimal produit avec du MPU300 (poudre à base de mousse rigide). Dans cette production les paramètres de pressage n'ont pas été changés. Seuls la quantité et le type de mélange de l'adhésif (colle pMDI et MPU) introduit dans la couche externe du panneau ont été modifiés.



figure 110: Module d'élasticité des panneaux de 10 mm d'OSB3



figure 111: Résistance à la flexion des panneaux de 10 mm d'OSB3



figure 112: Gonflement des panneaux de 10 mm d'OSB 3, après 24 h d'immersion dans l'eau

- ◆ panneau encollé uniquement avec de la colle pMDI (100% taux d'encollage normal 3.5% sur copeaux)
- ◆ panneau encollé avec une quantité de colle réduite (60% taux d'encollage normal 2.1% sur copeaux)
- ◆ panneau avec un taux d'encollage normal, constitué de 60% de colle pMDI et 40% MPU (taux d'encollage 2.1% de colle pMDI, 1.4% de MPU)
- ◆ panneau avec un taux d'encollage élevé, constitué de 100% de colle pMDI et de 40% de MPU supplémentaire, (taux d'encollage 3.5% de colle pMDI, 1.4% de MPU, taux d'encollage total 4.9% (140%))

Les résultats de cette production de panneaux OSB montrent que la poudre de polyuréthane a clairement un impact positif sur les valeurs mécaniques. Une diminution de la colle pMDI sans addition de MPU provoque une perte de la résistance à la flexion dans le sens longitudinal de 15%. Une substitution de 40% de colle pMDI provoque, dans cette production, une perte de résistance à la flexion dans le sens longitudinal de 3%. Des variations de cet ordre de grandeur ne sont pas du tout significatives dans la production des panneaux.

Une augmentation de la résistance à la flexion dans le sens transversal du panneau a même été observée. Ces diminutions ou augmentations sont négligeables, car les variations observées dans la production des panneaux sont supérieures à 3%.

Dans le cas idéal, il est possible d'obtenir les mêmes valeurs mécaniques du panneau avec une substitution de 40% de la colle pMDI avec de la poudre de polyuréthane dans les couches extérieures. Ceci a aussi été observé à l'échelle du laboratoire.

La colle pMDI a une meilleure capacité d'adhésion que la poudre de polyuréthane. La poudre de polyuréthane entraîne d'autres effets positifs qui compensent la quantité inférieure de groupes -NCO accessibles pour l'encollage dans le MPU. Il s'agit principalement du fait que la poudre de polyuréthane, à côté de sa capacité d'adhésion, possède aussi la fonction d'agent épaississant, qui évite que la colle pMDI pénètre trop vite dans le bois. Ceci a déjà été discuté dans le chapitre 3.1.2 et est aussi la raison principale de l'augmentation du gonflement utilisant la poudre de polyuréthane.

3.1.12 Résumé et conséquences de l'utilisation de MPU

Le MPU baisse la vitesse de pénétration des liquides dans le bois. La mesure de l'angle de contact a montré que le MPU agit comme une barrière qui diminue la vitesse de pénétration de la colle dans le bois.

Par conséquent il reste plus d'adhésif à la surface des copeaux pour réaliser l'encollage. Cela permet de baisser la quantité de colle pMDI à introduire dans le mélange et ainsi de réduire les coûts d'adhésif. Le MPU se lie à la colle pMDI et agit comme un agent épaississant. Cet aspect est très positif car la viscosité de la colle diminue très fortement au début du pressage avant de durcir et la pénétration du pMDI dans le bois sans MPU est accélérée.

Comme la pénétration de pMDI dans le bois est plus faible lorsqu'on utilise du MPU, le bois est moins imprégné avec de la colle et les structures du bois sont moins bloquées par la colle. C'est la raison pour laquelle l'utilisation des MPU a un effet négatif sur le gonflement du panneau. Cela signifie que la résistance à l'eau du panneau est influencée dans le sens négatif par l'utilisation de MPU. Il est possible de lutter contre cet effet en utilisant des produits hydrophobes comme par exemple une émulsion de paraffine. Ce type de phénomène a aussi été observé dans la production des panneaux OSB.

Les essais ont montré qu'il est possible de produire des panneaux d'OSB avec du MPU sans dégrader les propriétés du panneau. Du point de vue de l'économie des ressources, il serait très intéressant de continuer dans cette voie.

3.2 Réactivation du polyuréthane par des catalyseurs

L'idée de ces essais se base sur l'hypothèse que la réaction entraînée par les catalyseurs qui sont utilisés dans la production des polyuréthanes est réversible (voir chapitre 1.3.6.8). Dans le chapitre présent les résultats obtenus en utilisant de la mousse de polyuréthane avec différents catalyseurs ainsi que la sélection du catalyseur sont présentés.

3.2.1 Catalyseurs à base d'amines tertiaires

3.2.1.1 Caractérisations calorifiques des catalyseurs à base d'amines tertiaires

Les mesures de DSC ont montré des points intéressants sur le comportement des catalyseurs en combinaison avec la poudre de polyuréthane et la colle pMDI.

Dans ce chapitre seuls les catalyseurs qui ont montré une réaction sont discutés. La plupart des catalyseurs à base d'amines n'avaient pas la capacité de provoquer la décomposition du polyuréthane.

Les catalyseurs à base d'amines se volatilisent assez vite. Cela signifie que la réactivation de la poudre de polyuréthane doit se produire avant que le catalyseur se soit volatilisé.

Avec des mélanges de colle pMDI, poudre de polyuréthane et catalyseur, une réaction entre la colle pMDI et le catalyseur a été observé. La poudre de polyuréthane était alors utilisée uniquement comme charge.

N,N-Diméthyléthanolamine (DMEA)

La figure 114 montre la mesure de DSC d'un mélange de MPU200R avec de la DMEA et de la colle pMDI. Une réaction entre la DMEA et la colle pMDI est observable déjà lors de la préparation du mélange. Une partie de la colle pMDI réagit avec les groupes hydroxyles de la DMEA avant d'avoir un effet sur la poudre de polyuréthane. Le mélange MPU, DMEA et colle pMDI changeait déjà de viscosité pendant la préparation.

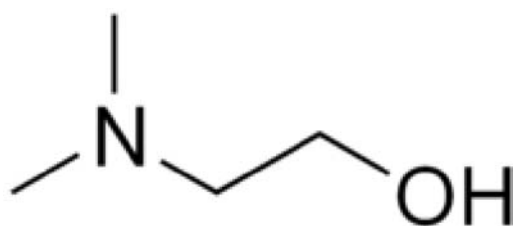


figure 113: Structure du diméthyléthanolamine (DMEA)

Une partie de la DMEA est absorbée par la poudre de polyuréthane pendant la préparation du mélange. La DMEA est un catalyseur liquide avec un point d'ébullition à 131°C. Le premier pic exothermique à 118°C visible sur la figure suivante montre une réaction de la colle pMDI avec la DMEA qui se trouve sur la poudre de polyuréthane et qui se volatilise en continu. Jusqu'à 120°C tous les isocyanates du pMDI ont réagi. À 185°C on peut constater un flux d'énergie endothermique, donc une consommation d'énergie intensive. Ceci se produit lorsqu'il y a une forte perte de pression dans la cuvette fermée hermétiquement. Les tests de DSC ont montré que la perméabilité des cuvettes a une grande influence sur le dégagement ou la consommation d'énergie. Ceci a été constaté à différentes températures. Ce pic n'a jamais été observé avec des cuvettes ouvertes. Avec les cuvettes

ouvertes une transition vitreuse (t_g) sans pic (courbe rouge), comme elle a déjà été constatée à lieu à température élevée.

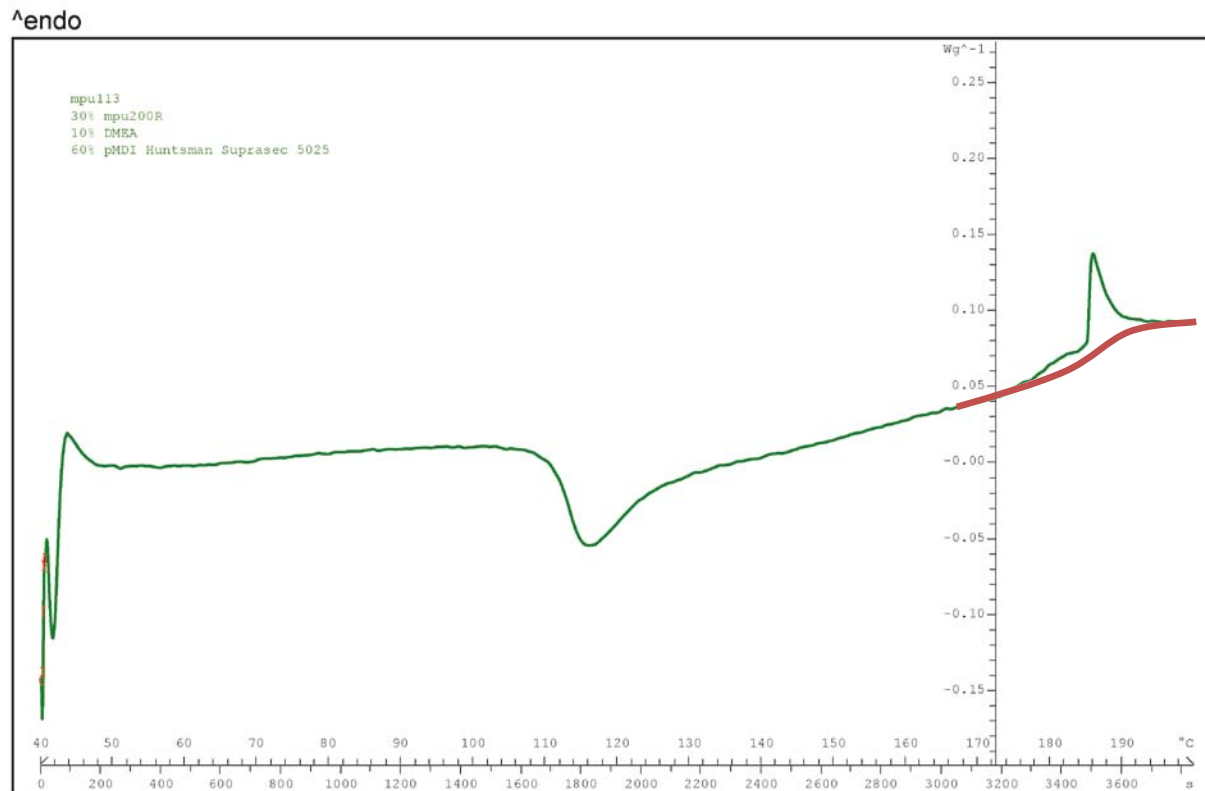


figure 114: DSC d'un mélange de 30% MPU200R, 10% DMEA et 60% colle pMDI Huntsman Suprasec 5025

Pour tous les catalyseurs liquides à base d'amines tertiaires une odeur très forte se dégageait déjà lors de la préparation des éprouvettes à température ambiante. Ces mesures ont montré que l'utilisation des catalyseurs d'amines n'est pas évidente et que des problèmes sont apparus dès le départ. La pression de la vapeur était trop basse pour notre application. Une majeure partie du catalyseur se volatilisait et ne reste plus à disposition pour la réaction. Aucun effet de catalyse des catalyseurs liquides à base d'amines sur la poudre de polyuréthane n'a pu être constaté.

La pression de vapeur est très basse et donc une perte importante de catalyseur par volatilisation due à l'effet de catalyse sur la colle pMDI exclue les catalyseurs liquides à base d'amine pour une utilisation industrielle.

Triéthylènediamine (TEDA)

La triéthylènediamine est un catalyseur solide. Les DSC et TMA avec de la TEDA montraient qu'il est beaucoup plus facile de travailler avec de la TEDA qu'avec des catalyseurs à base d'amines liquides. Le problème du pré-durcissement n'a pas été remarqué pendant la préparation des mélanges pour les mesures de DSC. La TEDA se ne décompose pas à température ambiante.



figure 115: Structure du triéthylènediamine (TEDA)

Le pic à 78 °C sur la figure 116 correspond à une réaction de déshydratation de la TEDA. Cette réaction a été constatée dans des mesures de DSC de la TEDA pure. La déshydratation est un processus endothermique.

Les molécules d'hydrogène réagissent avec l'oxygène de l'air et il se forme de l'eau. Cette petite quantité d'eau libre sous forme de vapeur réagit avec les isocyanates de la colle pMDI, formant de l'acide carbamique⁴². L'acide carbamique est un produit intermédiaire, qui se décompose en dioxyde de carbone et une amine. L'amine réagit ensuite de nouveau avec les isocyanates de la colle pMDI pour former une urée disubstituée. Ce processus est exothermique. La quantité d'isocyanate qui est transformée de cette manière est très faible. Ce type de réaction est décrit dans la littérature ((Kircher, 1992a) et figure 27). La ligne rouge en pointillés de la figure 116 montre le changement de niveau d'énergie.

Le faible pic exothermique à 165°C correspond à la réaction entre les polyols du polyuréthane décomposé et la colle pMDI formant un réseau. Le pic est très large, ça signifie que la décomposition se produit relativement lentement. Le flux endothermique à partir de 165°C correspond à l'énergie nécessaire pour le changement de phase de la TEDA. La TEDA a un point de fusion de 159.8°C et un point d'ébullition de 174°C. Il est possible que la dégradation de la poudre de polyuréthane et la formation d'isocyanates soit accélérées par la TEDA. Les mesures RMN qui sont discutées dans le chapitre 3.2.1.2 donnent plus d'informations sur la discussion de cette hypothèse.

Pour des températures supérieures à 220°C, le flux d'énergie devient exothermique. Cela signifie qu'il se produit une dégradation ou bien une combustion.

Après le cycle de chauffage le mélange semblait avoir une relativement bonne résistance mécanique. En effet, la TEDA est un fort catalyseur de gel et facilite la réticulation (Tosoh, 2002).

⁴² acide carbamique = NH_2COOH

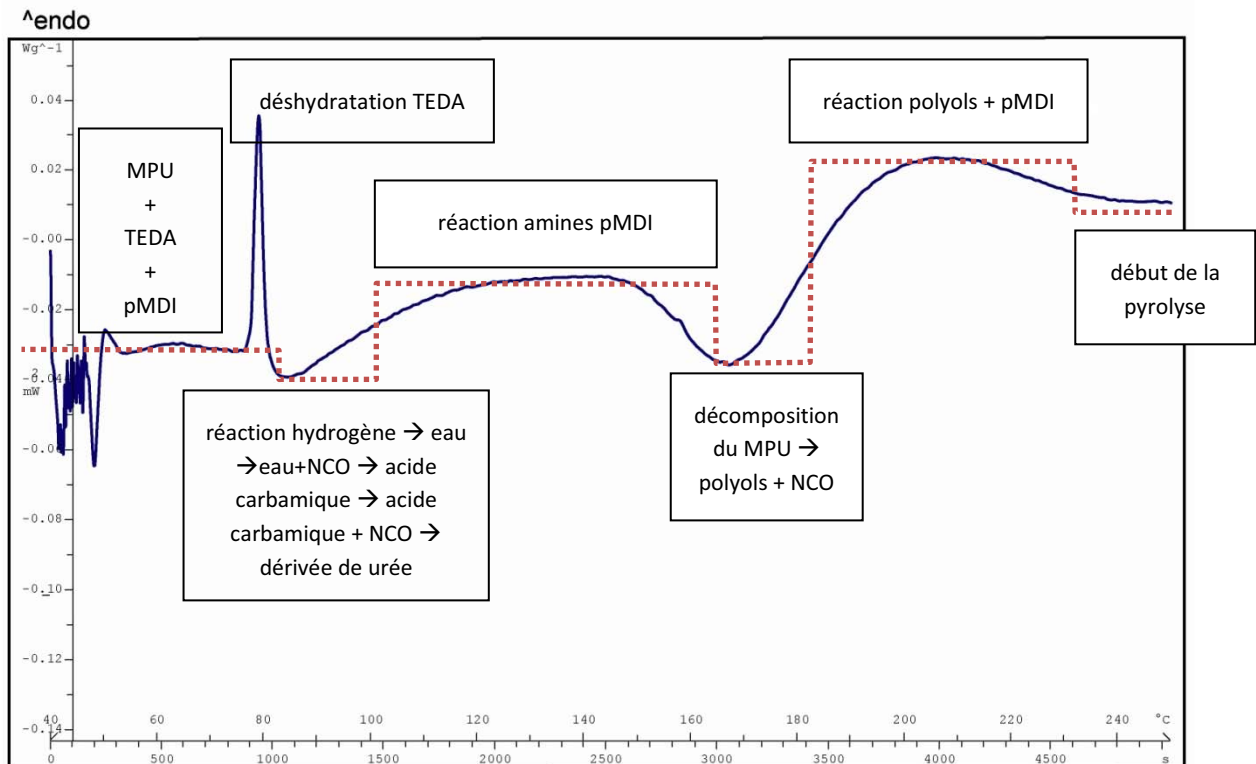


figure 116: DSC de 28% MPU200R, 7.5% TEDA, 65.5% pMDI Huntsman Suprasec 5025 (40-250°C, 2,5K/min)

La TEDA ne semble pas avoir d'effet positif sur la température de décomposition du polyuréthane. Par une observation plus minutieuse, on s'aperçoit que la TEDA catalyse la colle pMDI et il se forme un réseau très fort autour de la poudre de polyuréthane. La réactivation se produit vers 160°C. Ces températures ne sont jamais obtenues dans la couche interne lors de la production des panneaux OSB.

3.2.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ^{13}C de la triéthylènediamine (TEDA)

Les mesures de RMN ont été réalisées sur un mélange de 81% de MPU200R et de 19% de TEDA chauffé à 250°C. Selon la littérature, la TEDA a une influence sur la réticulation des isocyanates (Tosoh, 2002). Il existe probablement deux effets qui laissent présumer une quantité d'isocyanates libres plus élevée dans le mélange. Le premier effet est que l'activité de la production des NCO libres est accélérée par la TEDA. Le deuxième effet est une meilleure réticulation. Grâce à une meilleure réticulation et une catalyse de la colle pMDI, la couche externe de l'éprouvette est moins perméable et l'humidité de l'air n'entre pas jusqu'au cœur de l'éprouvette pour réagir avec les NCO libres. La réticulation élevée baisse aussi la mobilité des molécules. La figure 117 montre que l'éprouvette avec de la TEDA contient plus d'isocyanates libres que la poudre de polyuréthane pure. Le pic à 124 ppm correspond au décalage chimique du carbone des groupes R-NCO. Les pics entre 47 et 57 ppm sont les signaux des groupes méthylène de la TEDA.

Il n'est cependant pas possible d'en déduire la température de réactivation car les éprouvettes ont été chauffées jusqu'à 250°C. Les mesures de DSC ont montré qu'une première décomposition et la

formation d'isocyanates se produisent autour de 170°C. Une deuxième décomposition ou pyrolyse se produit à plus de 220°C.

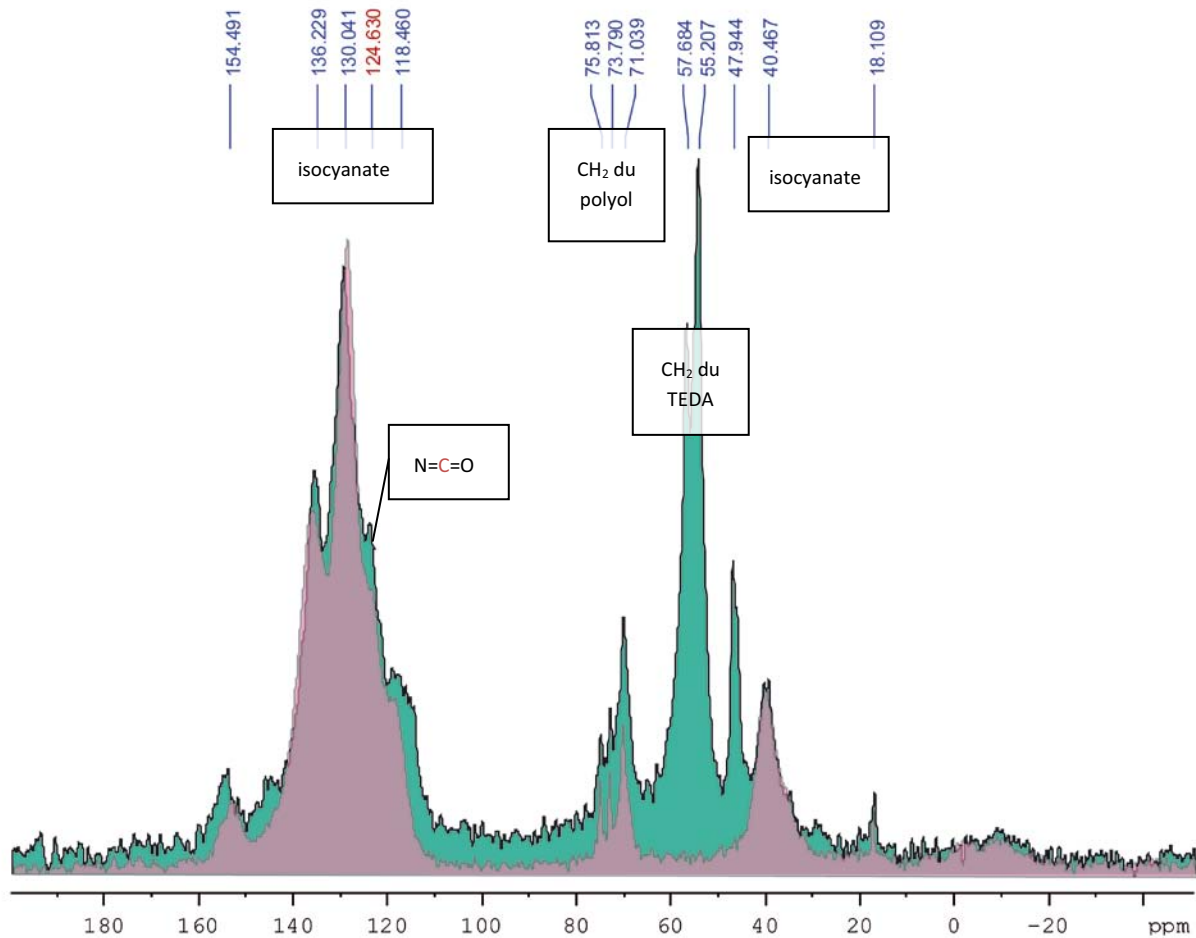


figure 117: Comparaison des deux spectres RMN : celui du MPU200R pur chauffé à 250°C (violet) et celui d'un mélange de 81% de MPU200R et 19% de TEDA (vert), tous les échantillons ont été chauffés avant la RMN jusqu'à 250°C

3.2.1.3 Conclusion sur les catalyseurs à base d'amines tertiaires

Les mesures de DSC ont permis d'observer l'effet des catalyseurs sur la température de réactivation du MPU. Ces mesures ont été réalisées pour déterminer à quelle température se produit la réaction. Mises à part les réactions exothermiques ou endothermiques identifiées par DSC, d'autres connaissances, conclusions et suppositions ont pu être émises à partir de ces mesures.

Les grandes différences entre les mesures compliquent l'interprétation. Les essais ont montré que les mesures de DSC ne sont pas une méthode d'analyse idéale pour la poudre de polyuréthane. D'une part l'énergie consommée ou dégagée est très faible et d'autre part, il n'est pas possible d'éviter que certains produits se volatilisent et ne restent pas à disposition pour la réaction dans des cuvettes classiques. Le danger que les flux d'énergie soient masqués est assez grand. Il était cependant possible d'observer plusieurs phénomènes.

L'utilisation des catalyseurs à base d'amines est problématique pour les raisons suivantes:

- La pression de vapeur des catalyseurs est très basse et le catalyseur s'évapore trop vite avant de réagir dans le milieu.

- Le temps entre la préparation du mélange et la mesure a une très grande influence étant donné que la pression de vapeur est basse. Il n'est pas possible de contrôler l'évaporation. Ceci constitue déjà un fort argument pour exclure ce type de catalyseurs. En effet, pour une utilisation industrielle, les facteurs non contrôlables ne sont pas désirables.
- En utilisant un mélange de colle pMDI, MPU avec catalyseur à base d'amines, les amines réagissent tout de suite avec les NCO du pMDI et la colle durcit déjà avant que les mesures aient commencé. Cette réaction des amines avec la colle pMDI se produit extrêmement rapidement. Ceci exclut une utilisation des catalyseurs à base d'amines dans la production des panneaux OSB, car la colle risquerait de durcir avant que le panneau soit dans la presse.
- Les catalyseurs à base d'amines sont préoccupants du point de vue du danger pour la santé de l'homme.

La conclusion principale qui peut être faite après ces essais est que les catalyseurs à base d'amines n'entraînent pas l'effet recherché. Comme nous n'avons pas trouvé de catalyseur à base d'amines tertiaires avec l'effet désiré cette voie de recherche s'arrête ici.

3.2.2 Catalyseurs à base de métaux

Les catalyseurs à base de métaux sont souvent utilisés dans la production du polyuréthane. L'objectif est de trouver un catalyseur qui provoque la décomposition de la poudre de polyuréthane et attaque la liaison C-O de l'uréthane pour former de l'isocyanate.

Les catalyseurs à base de métaux ont l'avantage de rester stables jusqu'à un certain domaine de température. Ce domaine peut varier légèrement. Dans une première étape ces catalyseurs ont été testés avec des mesures calorimétriques afin de déterminer les températures auxquelles la décomposition des catalyseurs se produit. Les catalyseurs à base de métaux changent l'environnement électronique mais ne donnent en général pas de partenaire de réaction pour la colle pMDI pour un pré-durcissement.

3.2.2.1 Mesures calorimétriques et décomposition des catalyseurs à base de métaux

Ce sous-chapitre présente les résultats obtenus par DSC ainsi que les températures de décomposition. Les usages et dangers liés à ces produits sont décrits de manière très brève dans le chapitre 5.5. L'énergie introduite dans le système varie très fortement entre les différents catalyseurs. Cette information ne permet pas d'émettre des conclusions sur l'efficacité du catalyseur car l'environnement électronique du catalyseur est déterminant. La figure 186 montre le flux d'énergie des différents catalyseurs d'acétylacétonate purs. Les catalyseurs stanniques, qui n'ont pas donné de résultats convaincants, sont présentés dans l'annexe 5.5.

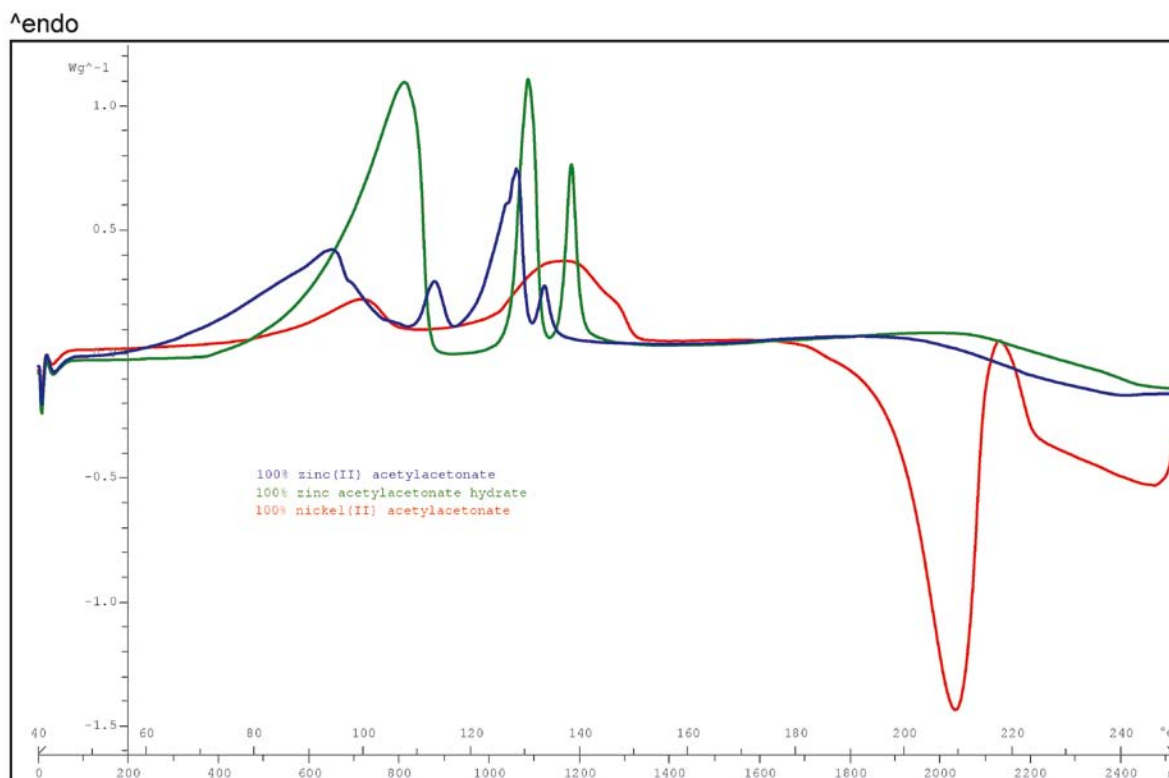


figure 118: Flux d'énergie des mesures calorimétriques des catalyseurs à base de zinc et de nickel (40-250°C, 5.0K/min)

Les catalyseurs à base de zinc (courbes verte et bleue) et nickel (courbe rouge) montrent la variation de quantité d'énergie pour des températures inférieures à 100°C.

Il n'est pas possible de déterminer à quelle température l'effet positif sur la décomposition du polyuréthane commence à s'amplifier. C'est pour cette raison que des mesures thermomécaniques ont été réalisées avec tous les catalyseurs.

Les mesures calorimétriques ont été réalisées aussi sur des mélanges de catalyseur et poudre de polyuréthane. Les quantités d'énergie des catalyseurs sont très grandes comparées à celles de la poudre de polyuréthane. Les quantités d'énergie de décomposition de la poudre de polyuréthane sont fortement diminuées par la quantité d'énergie du catalyseur.

Énergie d'activation d'acétylacétonate de zinc(II) hydraté

L'équation de Kissinger a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation du catalyseur et l'énergie de mélanges MPU-catalyseurs. Ce calcul a pour base les mesures calorimétriques du flux d'énergie et de la consommation d'énergie spécifiques.

La température de réaction et l'axe en ordonnée montre l'intensité de la réaction à différents taux de chauffage. L'augmentation ou bien la pente de la courbe montre l'énergie nécessaire pour activer le système. Il faut faire une distinction entre le catalyseur pur et un mélange de catalyseur-MPU. Le catalyseur pur a besoin de 117 kJ/mol pour être activé. Un mélange de 20% de catalyseur et de 80% de MPU a besoin de 107 kJ/mol et un mélange de 10% catalyseur et 90% de MPU consomme une énergie de 115 kJ/mol. Cela montre qu'un mélange avec une petite quantité de catalyseur consomme plus d'énergie qu'un mélange avec une quantité plus élevée de catalyseur. L'énergie

d'activation diminue si la quantité de catalyseur augmente. La poudre pourra être plus performante en présence de catalyseur, parce qu'il pourrait y avoir plus de poudre décomposée.

Equation Kissinger avec hydrate d'acétylacétonate et MPU

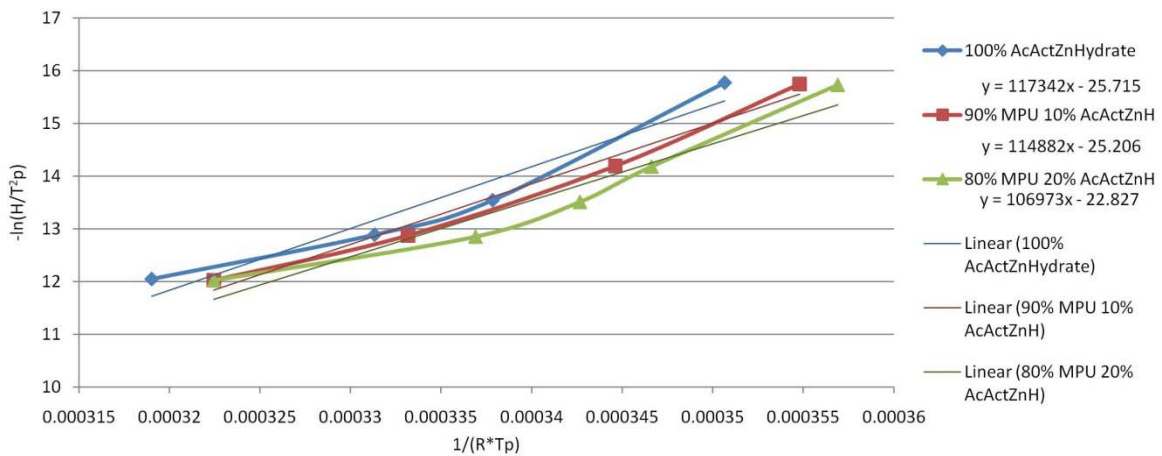


figure 119: L'énergie d'activation calculée selon l'équation de Kissinger avec différents mélanges de MPU et AcActZn hydraté

Les flux d'énergie du polyuréthane pur sont extrêmement faibles et le risque d'erreur est relativement grand. Selon le taux de chauffage choisi, le catalyseur pur consomme plusieurs W/g. Les flux d'énergie du polyuréthane pur étaient de 0.05 W/g. Il est dangereux que les résultats soient masqués par le catalyseur, parce que les flux d'énergie du catalyseur sont beaucoup plus élevés que les flux d'énergie de la poudre de polyuréthane.

Il faut bien faire la distinction entre la température d'activation et l'énergie nécessaire pour activer ou décomposer un produit à une température donnée. En ce qui concerne l'utilisation de MPU dans la production des panneaux dérivés bois, l'existence d'une certaine quantité d'énergie pour activer un système ne constitue pas un problème. Mais si la température d'activation est trop élevée les températures des plaques chauffantes des presses et les températures dans les panneaux se trouvent alors limitées.

3.2.2.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ^{13}C avec MPU rigide pur, MPU rigide avec acétylacétonate de zinc et MPU rigide avec colle pMDI

La figure suivante montre les résultats des mesures RMN de trois différents mélanges d'adhésif. La courbe bleue montre un mélange de 1:3 de MPU300:colle pMDI. Le pic à 125 ppm est le signal du carbone des groupes NCO. Cela signifie qu'il y a une importante quantité de groupes isocyanates dans ce mélange qui n'avait pas réagi. Cela n'est pas étonnant, parce qu'il y avait une très grande quantité de colle pMDI dans ce mélange et pas assez de polyols pour réagir.

Ce qui est intéressant dans cette série d'essais est la différence entre le MPU pur (courbe rouge) et le MPU avec catalyseur (courbe verte). La figure suivante montre une très faible augmentation des groupes -NCO libres dans la poudre de polyuréthane catalysée avec acétylacétonate de zinc à 125 ppm. La différence entre la poudre MPU300 catalysée et la poudre non catalysée est très petite. On ne trouve qu'un très petit pic qui constitue un indice révélant d'une quantité de groupes NCO légèrement plus grande.

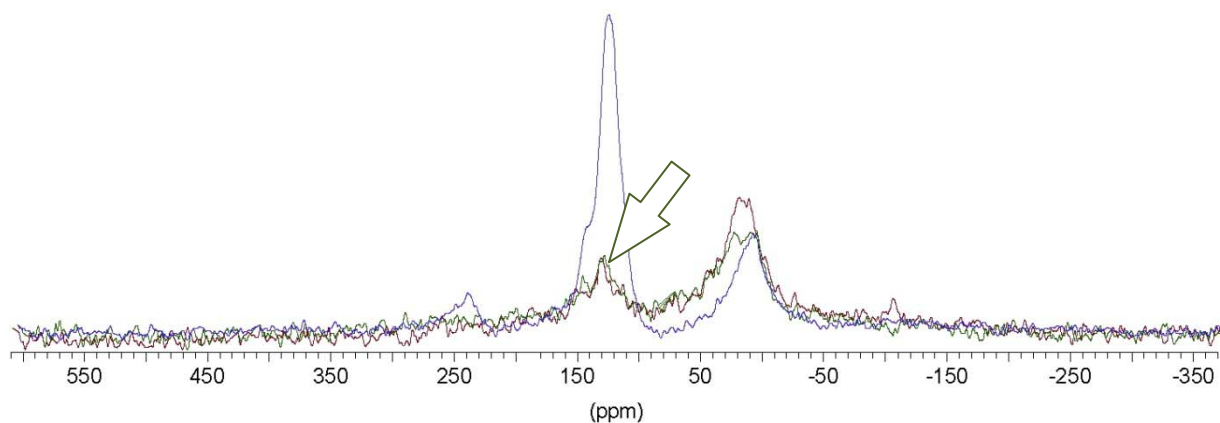


figure 120: Mesures RMN de MPU300 pure, 80% MPU300 avec 20% d'acétylacétonate de zinc et 25% de MPU300 avec 75% de colle pMDI Huntsman Suprasec 5025, chauffée à 175°C

Grâce aux mesures RMN, on détecte que les groupes NCO ont été décomposés et n'ont pas réagi. La quantité totale des groupes NCO qui a été produite pendant le cycle de chauffage ne peut pas être déterminée.

3.2.2.3 Résultats thermomécaniques des catalyseurs à base de métaux

Les mesures de calorimétrie ont permis de déterminer la température d'activation des catalyseurs. Les mesures thermomécaniques constituent une deuxième phase de sélection des catalyseurs. Elles ont été effectuées avec des mélanges de poudre de polyuréthane-catalyseur et colle pMDI-poudre de polyuréthane-catalyseur. Ces mesures ne sont, du point de vue des valeurs mécaniques, pas très intéressantes parce qu'elles sont très basses. Les résultats obtenus sont assez variables car l'adhésion entre la poudre de polyuréthane et le bois n'est pas très bonne. Selon la structure de la surface du placage, l'adhésion se trouve améliorée ou bien détériorée. On ne portera donc principalement attention qu'aux changements qualitatifs qui pourraient donner des indications concernant les températures de réactivation.

Les figures suivantes montrent les résultats d'une mesure calorifique et d'une mesure thermomécanique. Les mesures calorifiques sont effectuées sur le catalyseur pur. Les TMA sont réalisées sur un mélange de poudre de polyuréthane-catalyseur. Les courbes sont superposées afin d'obtenir plus d'informations ou de faciliter l'interprétation.

Analyses thermomécaniques avec de l'acétylacétonate de nickel (II)

Les TMA avec un mélange de MPU200R-acétylacétonate de nickel-colle pMDI montraient de légers changements du module d'élasticité. À 100°C il y a une très faible augmentation du module d'élasticité. Il est très probable que la colle pMDI réagisse jusqu'à 140°C. À 140°C la pente de l'augmentation du module d'élasticité change.

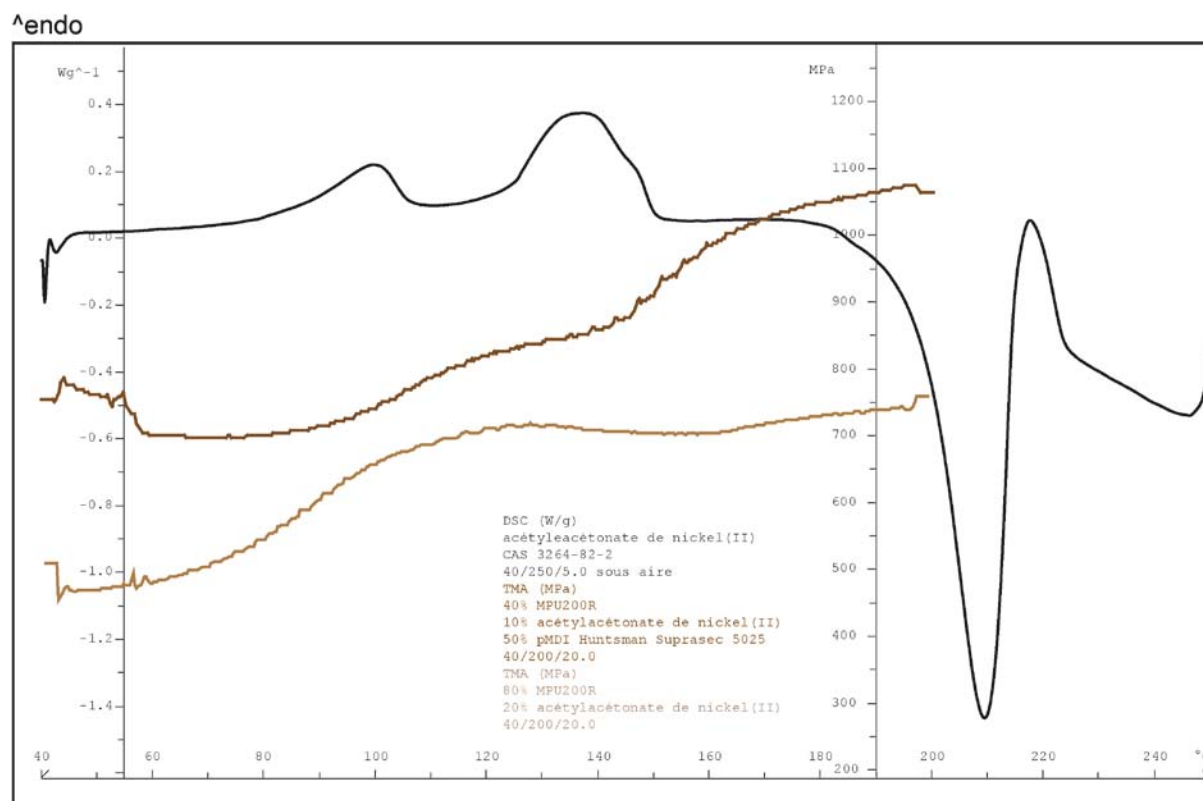


figure 121: Mesure de DSC d'acétylacétonate de nickel (courbe noire) et de TMA d'un mélange de 40% de MPU200R, 10% d'acétylacétonate de nickel et 50% de colle pMDI (courbes brunes)

Les mesures de DSC du catalyseur montraient des réactions endothermiques à 100°C et à 140°C. Pour ces valeurs de températures l'acétylacétonate de nickel(II) change de structure. Ce changement provoque une augmentation du module d'élasticité et catalyse donc le mélange MPU-colle pMDI.

Analyses thermomécaniques avec de l'acétylacétonate de zinc(II)

La courbe en vert foncé de la figure suivante montre le résultat de la mesure de DSC du catalyseur. Les pics montrent successivement la perte d'humidité et le changement de structure cristalline du catalyseur. Le premier pic montre la perte d'eau du catalyseur qui se produit jusqu'à 100°C. Ce catalyseur est peu hygroscopique. Le module d'élasticité augmente très légèrement pendant la perte d'eau du catalyseur (courbe en verte claire). En effet, la mousse entre les deux couches de placage devient plus pâteuse et collante à cause de la présence d'eau libérée. Ce phénomène n'a pas pu être mis en évidence pour chaque mesure étant donné que les variations de mesure pour des résistances si faibles masquent facilement le résultat.

L'augmentation du module d'élasticité à une température supérieure à 140°C est visible et reproductible.

^endo

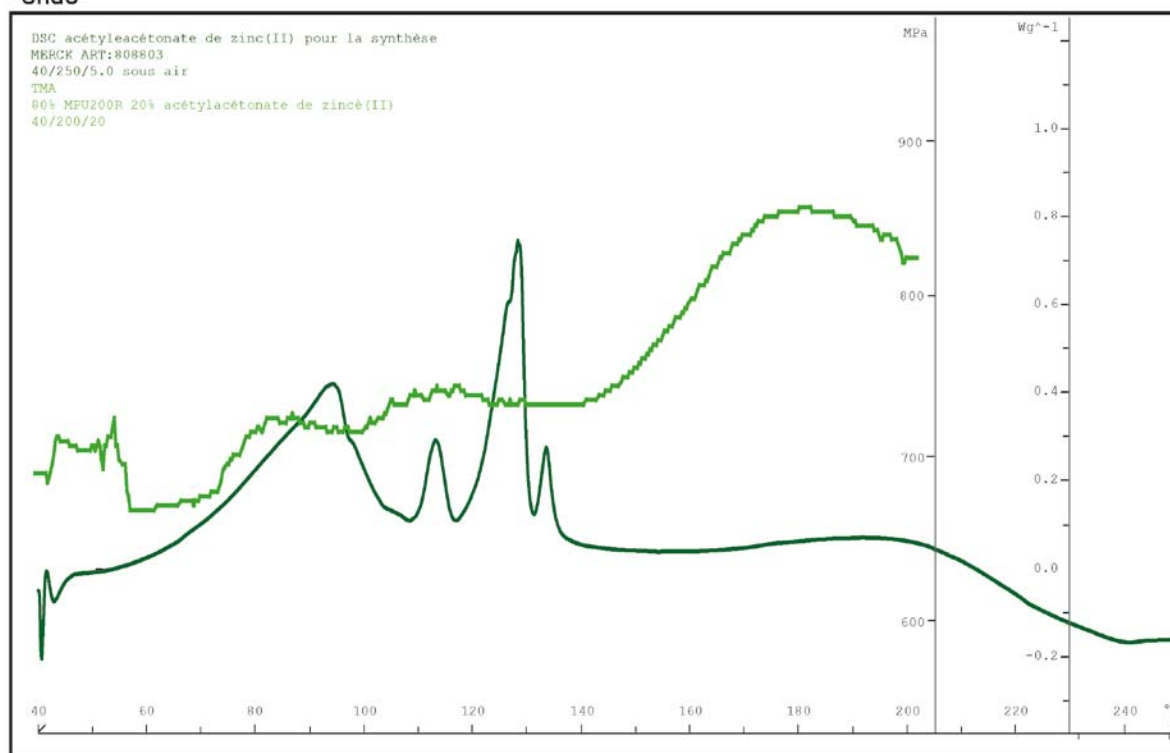


figure 122: Mesure de DSC d'acétylacétonate de zinc (courbe en verte foncée) et de TMA d'un mélange de 80% de MPU200R et de 20% d'acétylacétonate de zinc (courbe en verte claire)

Analyses thermomécaniques avec de l'hydrate d'acétylacétonate de zinc(II)

Le résultat de l'hydrate d'acétylacétonate de zinc est très similaire à celui du résultat de l'acétylacétonate de zinc. La différence entre ces deux catalyseurs est que la quantité d'eau qui est liée à la molécule n'est pas la même. Le module d'élasticité augmente à une température supérieure à 130°C. Il semble que l'intensité, ou bien la capacité de réactivation, est très similaire entre les deux types de catalyseur à base de zinc. Il est très probable que la différence de prix soit le facteur décisif pour le choix entre ces deux catalyseurs à base de zinc.

^endo

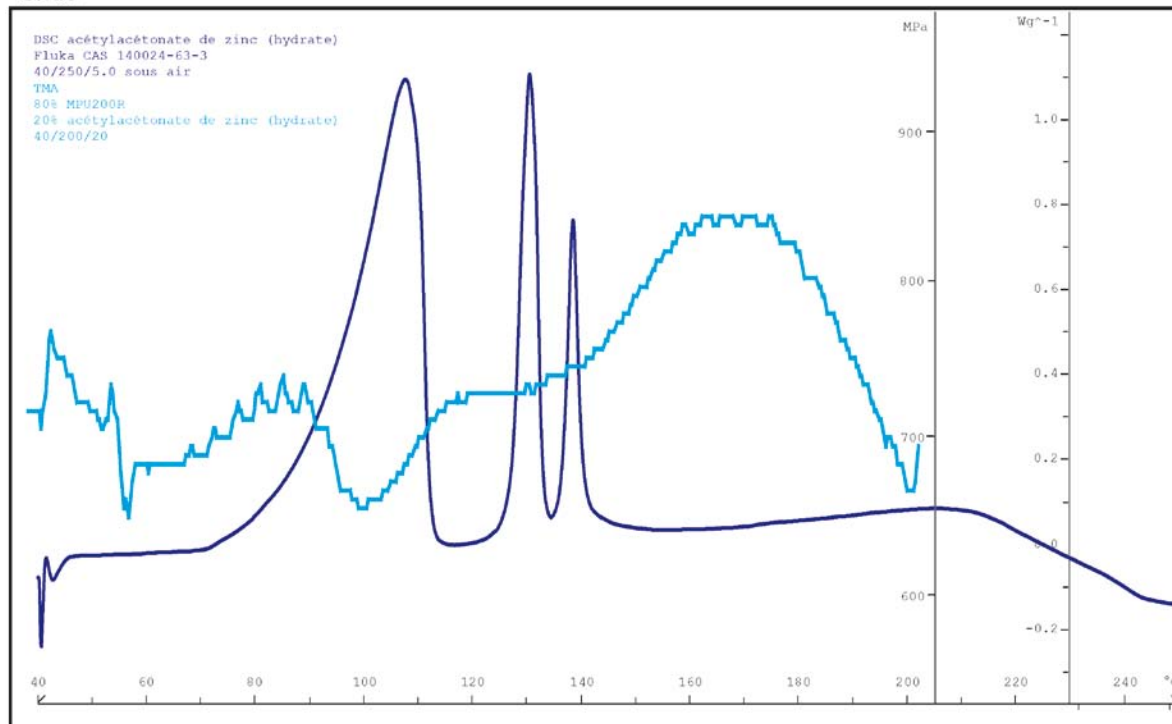


figure 123: Mesure de DSC d'hydrate d'acétylacétionate de zinc (courbe en bleue foncée) et de TMA d'un mélange de 80% de MPU200R et de 20% d'hydrate d'acétylacétionate de zinc (courbe en bleue claire)

Les TMA montrent que l'augmentation du module d'élasticité d'un mélange avec du MPU et de l'hydrate d'acétylacétionate de zinc(II) (Fluka) se produit avant celle d'un mélange avec du MPU et de l'acétylacétionate de zinc(II) pour la synthèse (Merck).

Analyses thermomécaniques avec de l'hydrate de acétylacétonate de fer(III)

Les mesures thermomécaniques du mélange de poudre de polyuréthane et d'acétylacétonate de fer montrent comme tous les catalyseurs une augmentation du module d'élasticité à 140°C. L'augmentation du module d'élasticité n'est pas si prononcée que pour les catalyseurs à bas de zinc.

^endo

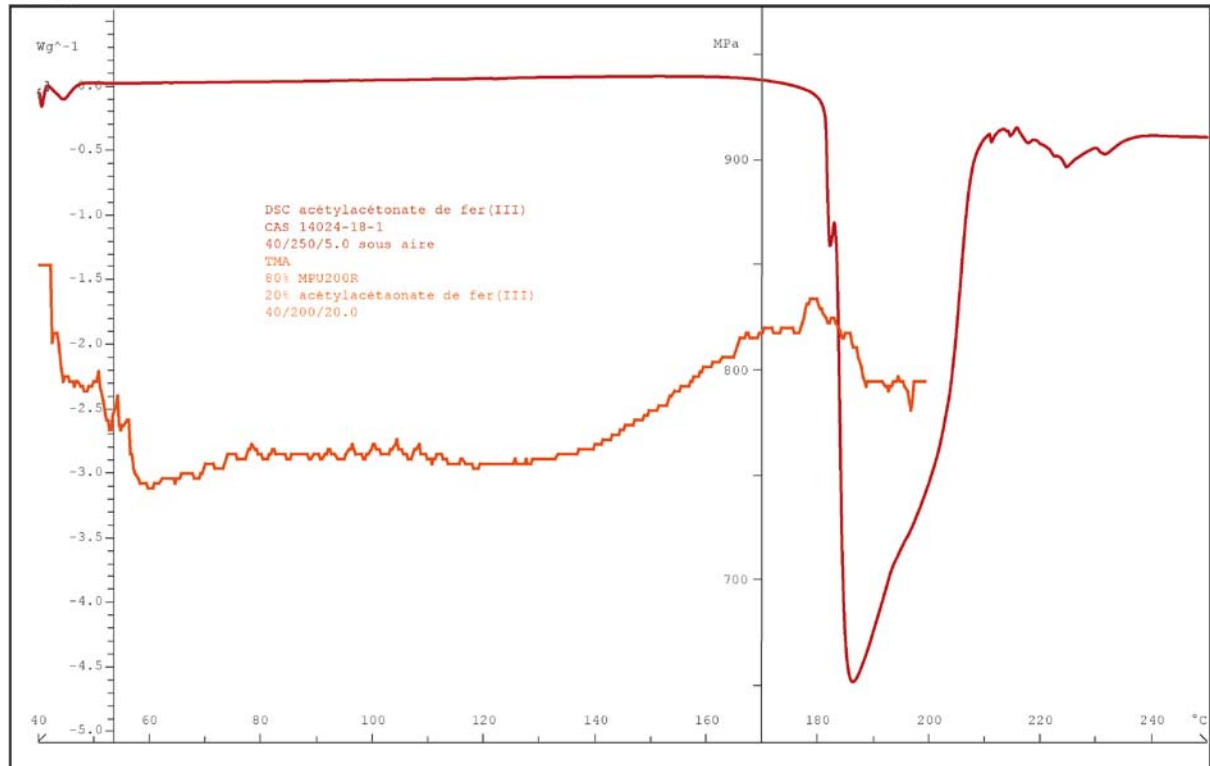


figure 124: Mesure de DSC d'acétylacétonate de fer(III) (rouge-foncé) et de TMA d'un mélange de 80% de MPU200R et 20% d'acétylacétonate de fer(III) (rouge-claire)

Résumé des mesures thermomécaniques avec des catalyseurs

L'objectif des mesures thermomécaniques était d'observer les différences entre la capacité de réactivation des différents catalyseurs. L'augmentation de la résistance mécanique en fonction de la température était très faible. L'avantage de ces catalyseurs est qu'ils permettent une température d'activation, c'est-à-dire lorsque la résistance augmente, plus basse qu'avec de la mousse polyuréthane pur. Les courbes de la poudre sans catalyseur sont présentées dans le chapitre 3.1.5.

Les flux d'énergie des mesures calorifiques ne sont pas en corrélation directe avec l'augmentation de la résistance observée avec des mesures thermomécaniques. L'ajout du catalyseur a déjà un effet, sans que celui-ci se décompose ou que la structure cristalline change. Pour les mesures avec de l'acétylacétonate de nickel(II) ou de zinc(II) il est possible de voir de légères influences des variations des flux d'énergie du catalyseur sur la résistance de l'échantillon. Les différences entre les deux catalyseurs à base de zinc(II) sont très faibles.

Il semble que tous les catalyseurs augmentent leur activité à une température de 140°C. La vitesse de l'augmentation, ou bien la pente du module d'élasticité est, pour les catalyseurs à base de zinc, plus élevée que pour l'acétylacétonate de fer. Cela signifie que les catalyseurs à base de zinc se décomposent plus vite le polyuréthane.

La faible augmentation du module d'élasticité remarquée à 100°C pourrait montrer la décomposition des allophanates telle qu'elle a été décrite par (Szycher, 1999).

Les catalyseurs stanniques ne montraient pas d'influence positive sur la réactivation de la poudre de polyuréthane. Cette constatation a déjà été faite par (Murai, 2003).

3.2.2.4 Résultats mécaniques des disques de poudre de polyuréthane MPU300-catalyseurs à base de métaux

Les résultats des TMA ont permis de définir à quelle température la résistance du joint de colle augmente. Il ne s'agit que de résultats qualitatifs. Il n'est donc pas possible de quantifier les résultats sous peine d'avoir une trop grande erreur. Des disques de poudre de polyuréthane ont donc été produits afin d'observer l'influence du catalyseur. Ces essais permettent de comprendre les phénomènes d'augmentation de la résistance du disque de polyuréthane grâce au catalyseur et en fonction de la température.

Comme il n'y a pas de substrat ou d'autres adhésifs dans ces disques, seule l'influence du bois pourrait masquer le résultat. Dans une première phase, des tests de cohésion interne ont été effectués. Ces résultats sont malheureusement inutilisables étant donné que la rupture a toujours eu lieu à l'interface entre l'échantillon et le montage de test. Ces résultats sont décrits dans l'annexe 5.6.

La méthode de test a été, par conséquent, modifiée. La résistance des disques a été déterminée par des mesures de traction donnant des résultats très intéressants et plus fiables. Ces résultats constituent la base pour la sélection du catalyseur. Les valeurs exactes relevées sont présentées dans l'annexe 5.6.2.

Les disques produits à différentes températures avec différentes formulations ont donné les résultats suivants:

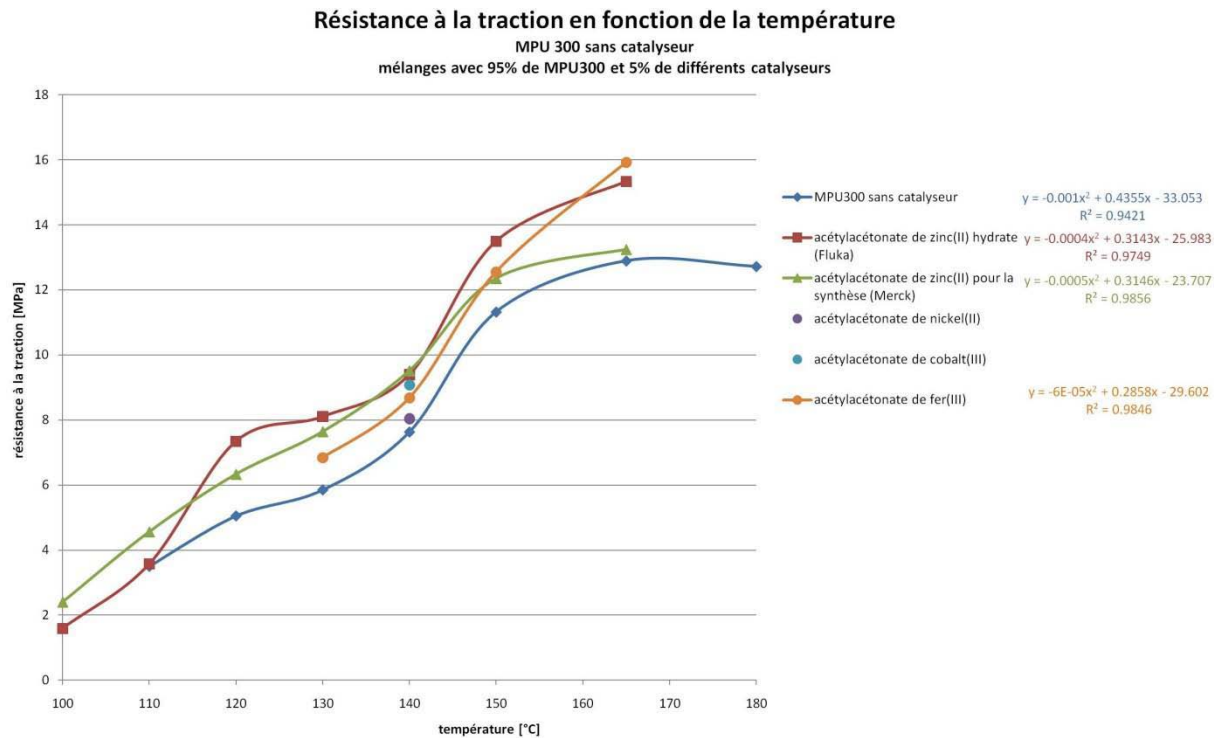


figure 125: Résistance à la traction en fonction de la température du MPU300 pur et des mélanges de 95% de MPU300 et 5% de catalyseur

La figure précédente montre très bien l'augmentation de la résistance de la poudre de polyuréthane en fonction de l'ajout des différents catalyseurs. Tous les catalyseurs ont un effet positif sur la réactivation de la poudre de polyuréthane. Cela signifie que la présence des catalyseurs est suffisante pour avoir un effet positif sur la décomposition de la poudre de polyuréthane. Une décomposition du catalyseur ne doit pas être introduite. À partir de 140°C les résistances augmentent très fortement. Cela confirme aussi les informations obtenues lors des TMA.

La courbe bleue du graphique précédente montre la résistance de la poudre de polyuréthane pure. Les points en violets et turquoise sont les valeurs moyennes respectives des catalyseurs à base de **nickel** et de **cobalt**. Comme la production des plaques avec ces deux catalyseurs est assez complexe car il faut éviter absolument tout contact direct avec l'homme, seules deux plaques avec six mesures ont été produites. Si ces mesures avaient donné des résultats intéressants, nous aurions continué dans cette voie.

Le catalyseur à base de **fer**, qui a l'impact sur la santé le plus faible, fonctionne mieux que les catalyseurs à base de nickel et de cobalt. L'évolution de cette courbe en fonction de la température est très similaire à celle du polyuréthane pur. Le catalyseur à base de fer montre aussi de bonnes performances à températures élevées. À plus de 150°C il est même aussi performant que l'hydrate de zinc.

Les catalyseurs à base de zinc sont ceux qui ont donné les meilleurs résultats. Entre 130°C et 140°C les valeurs sont presque identiques. L'**hydrate** d'acétylacétionate de **zinc** (Fluka) semble être légèrement plus performant que le l'acétylacétionate de **zinc** (Merck). Mais cette différence à 130°C n'est pas significative.

À 165°C, l'hydrate d'acétylacétonate de zinc est très performant. L'hydrate de l'acétylacétonate de zinc pourrait avoir un effet positif pendant la production des disques. Il est possible que la partie hydratée (eau sous forme cristalline) se détache et réagisse avec les groupes -NCO qui sont générés pendant la décomposition du polyuréthane. La molécule d'eau est très petite et très mobile et sa distance aux groupes réactifs est très faible. La réaction avec des groupes -NCO, qui n'ont pas encore réagi, devrait donc se produire plus vite.

Dans la production des panneaux, cet effet ne devrait pas avoir d'influence, car il y a suffisamment d'humidité dans le panneau. La couche externe a une humidité qui est supérieure à 10%. Ainsi, l'eau se vaporise dans la presse et pénètre au cœur du panneau.

Une information contradictoire qui s'oppose à cette hypothèse est que ces catalyseurs sont assez hygroscopiques. Par conséquent, l'acétylacétonate de zinc se lie facilement avec l'eau et est donc un produit très similaire à l'hydrate d'acétylacétonate de zinc. Lors des DSC, l'acétylacétonate de zinc montrait déjà une intensité de réaction plus élevée ce qu'on observe dans la (figure 191). Il est possible que les impuretés dans le produit de l'entreprise Merck gênent ces réactions. La raison permettant d'expliquer la différence entre ces deux catalyseurs n'est donc pas claire.

D'un premier abord on peut considérer ce résultat comme intéressant, mais les valeurs obtenues sont trop basses. À 120°C les résistances sont 45% plus élevées pour les échantillons avec de l'hydrate de zinc qu'avec de la poudre de polyuréthane pure.

Si l'on compare les résistances de la poudre pure obtenues à 165°C avec les résultats de la poudre avec catalyseur à 120°C il n'est plus possible de parler d'un franc succès. Les résistances correspondent à 57 % de la résistance de la poudre à 120°C, de 63% à 130°C, de 73% à 140°C et de 105% à 150°C. L'intensité du catalyseur n'est pas dans l'ordre de grandeur espéré. Nous pouvons cependant déjà parler d'un succès partiel.

À 147°C un mélange MPU-catalyseur a la même résistance que le MPU seul sans catalyseur à une température supérieure à 165°C.

$$y = -0.001 x^2 + 0.4355 x - 33.053 \text{ MPU300 pur (à } 165^\circ\text{C, } y = 11.5795)$$

$$y = -0.0004 x^2 + 0.3143 x - 25,983 \text{ Hydrat de ZnAcAct (} y = 11.5795 \rightarrow 147^\circ\text{C)}$$

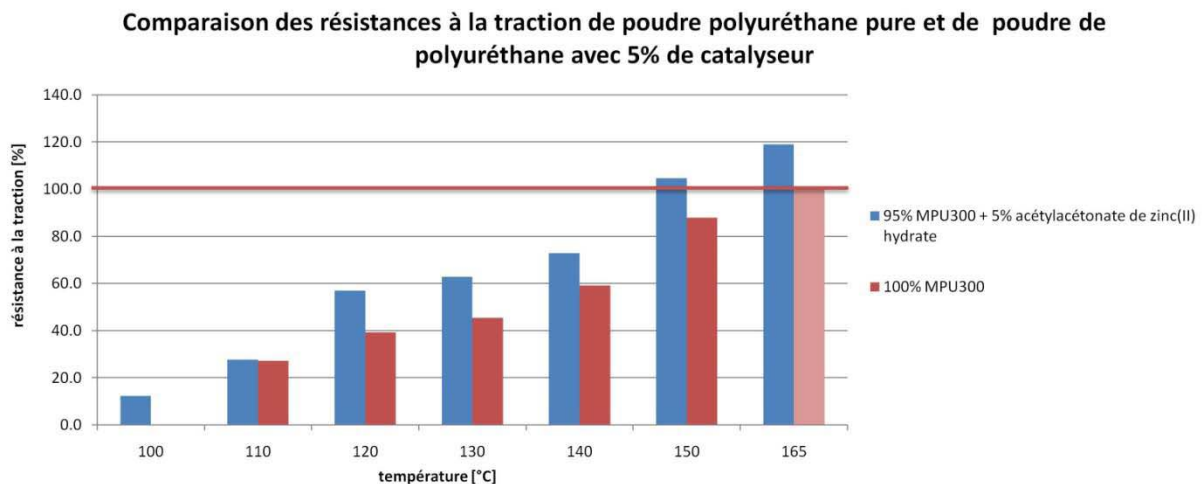


figure 126: Comparaison de la résistance à la traction de MPU300 et de MPU300-catalyseur en fonction de la température

Pour le moment on a l'impression que la poudre de polyuréthane avec catalyseur ne peut pas être utilisée dans la couche interne pour la production des panneaux. Peut-être que le catalyseur permet d'obtenir des effets positifs supplémentaires. Pour l'instant on peut considérer que le catalyseur pourrait être utilisé dans la couche externe pour la production de panneaux, afin d'augmenter les performances de la poudre et pour avoir une meilleure activation de la poudre à l'interface entre la couche externe et la couche interne. Selon la proportion de couche interne et de couche externe, il est possible, que la température à l'interface des couches soit trop petite pour activer la poudre de polyuréthane standard. Dans ce cas, l'application du catalyseur pourrait être très intéressante. C'est surtout le cas pour les producteurs de panneaux OSB dont la couche externe représente un grand pourcentage du panneau.

3.2.2.5 Concentration en allophanates et biuret

Les allophanates et le biuret permettent d'augmenter la résistance jusqu'à 140°C. Pour obtenir des groupes isocyanates à partir des allophanates ou les biurets, il est nécessaire d'attaquer la liaison C-N de la molécule. Cette liaison est plus faible que la liaison C-O qui doit être attaquée pour décomposer un uréthane. Les énergies de dissociation de ces ponts sont indiquées dans le tableau 5. Les valeurs des résistances avec catalyseur sont supérieures à celles sans catalyseur. Cela signifie que le catalyseur agit aussi sur le pont C-N des allophanates ou des biurets et crée plus d'isocyanates.

Les « boules » de polyurée⁴³ constituent une autre source d'isocyanates avec des groupes -NCO encapsulés dans la polyurée. Ces polyurées sont présentes dans les mousses où d'importantes quantités d'eau ont été utilisées. Peu d'énergie est donc nécessaire pour rendre ces groupes d'isocyanates accessibles (Huber, 1992; Ross, 1981).

Les résistances obtenues jusqu'à 140°C sont dues surtout aux allophanates. Les essais de résistance mécanique ont permis de mettre en évidence qu'il y avait des différences de résistances importantes entre différentes poudres rigides à 130°C. Les mêmes poudres ne montraient plus de différences à 170°C. Cela signifie que les poudres qui avaient une bonne résistance à 130°C avaient une plus grande concentration d'allophanate. À cette température les allophanates présents contribuent à la résistance du panneau. À 170°C l'augmentation de résistance est due aux isocyanates des uréthanes. Les différences de concentrations d'isocyanates issus des uréthanes sont très petites et les valeurs de résistance sont identiques.

L'une des possibilités existantes permettant d'augmenter la performance de la poudre utilisée dans la couche interne du panneau est d'utiliser des poudres avec de grandes concentrations d'allophanate et de biuret. La formation d'allophanates est cependant à éviter dans la production de polyuréthane flexible. En effet, pour les producteurs de polyuréthane flexible, une mousse avec une grande concentration d'allophanate est de qualité inférieure. Par conséquent il est difficile de trouver des fournisseurs qui livrent de manière permanente ce type de mousse.






⁴³ boule de polyurée = en anglais polyurea ball

3.2.3 Sélection du catalyseur

Les catalyseurs à base d'amines ne sont pas adaptés pour la réactivation de la poudre de polyuréthane. Ils sont très volatils et se volatilisent avant d'agir sur la dégradation de la poudre de polyuréthane. La TEDA, le seul catalyseur à base d'amines solide testé, est stable jusqu'à 159°C et n'augmente pas la température de décomposition du polyuréthane. La plupart des catalyseurs à base d'amines et d'étain sont liquides. Lorsque ces catalyseurs ont été utilisés dans un mélange en combinaison avec de la colle pMDI, la colle pMDI a durci immédiatement. Il pourrait donc être intéressant de les utiliser comme durcisseur, mais dans cette étude, cette propriété n'était pas recherchée.

Les catalyseurs qui ont montré les résultats les plus intéressants sont les acétylacétonates de cobalt, de nickel, de zinc et de fer. Le tableau suivant a été mis en place pour permettre une sélection systématique de ces catalyseurs. Ils ont été évalués de 1 à 3 (une bonne valeur reçoit la note 1 une mauvaise valeur la note 3).

tableau 17: Évaluation des catalyseurs présélectionnés

	acétylacétonate de zinc(II) hydrate	acétylacétonate de zinc(II)	acétylacétonate de nickel(II)	acétylacétonate de cobalt(III)	acétylacétonate de fer(III)
concentration du produit utilisé [%]	>95%	>95%	>95%	>98%	>97%
prix [CHF/100g]	79.6	89	246.5	200	66.1
prix pour 1 kg de produit pur [CHF]	837.9	936.8	2594.7	2105.3	695.8
danger	Irritant pour les yeux. Les voies respiratoires et la peau. 	Irritant pour les yeux 	Toxique: peu causer un cancer par inhalation. Nocif en cas d'ingestion. Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. 	Nocif: Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau. Ne pas respirer les poussières. 	Nocif en cas d'ingestion, irritant pour les yeux 
évaluation					
prix	1	1	3	3	1
danger pour l'homme	1	1	3	2	1
capacité de réactivation	1	2	3	3	2
total	3	4	9	8	4

Les deux catalyseurs à base de zinc ont la meilleure évaluation (la valeur du total la plus basse). Du point de vue des dangers, ces deux catalyseurs ne sont pas très préoccupants. Pour la suite du travail l'hydrate d'acétylacétate de zinc a été utilisé car les disques de polyuréthane présentaient des valeurs mécaniques légèrement plus élevées avec ce catalyseur.

3.2.4 L'influence du bois sur la décomposition du polyuréthane

Après avoir sélectionné le catalyseur, des disques ont été produits avec des copeaux de surface et de la poudre de polyuréthane ou de la poudre de polyuréthane modifiée avec catalyseur. Dans la suite du travail seul l'hydrate d'acétylacétate de zinc a été utilisé comme catalyseur.

L'influence du bois sur la poudre de polyuréthane

La figure suivante permet de comparer la résistance à la traction des disques de MPU-catalyseur avec le module d'élasticité des disques copeaux-MPU-catalyseur à différentes températures. La courbe rouge a déjà été discutée précédemment. La courbe bleue est similaire à la courbe rouge avec un décalage de température d'environ 10°C. Il faut dépasser une température de 145°C pour observer une forte augmentation du module d'élasticité et pour augmenter la performance de la poudre de polyuréthane. Il existe plusieurs raisons qui pourraient expliquer ce phénomène. Pour l'interprétation de ces résultats il faut garder en mémoire qu'il s'agit d'une comparaison de la résistance à la traction avec le module d'élasticité.

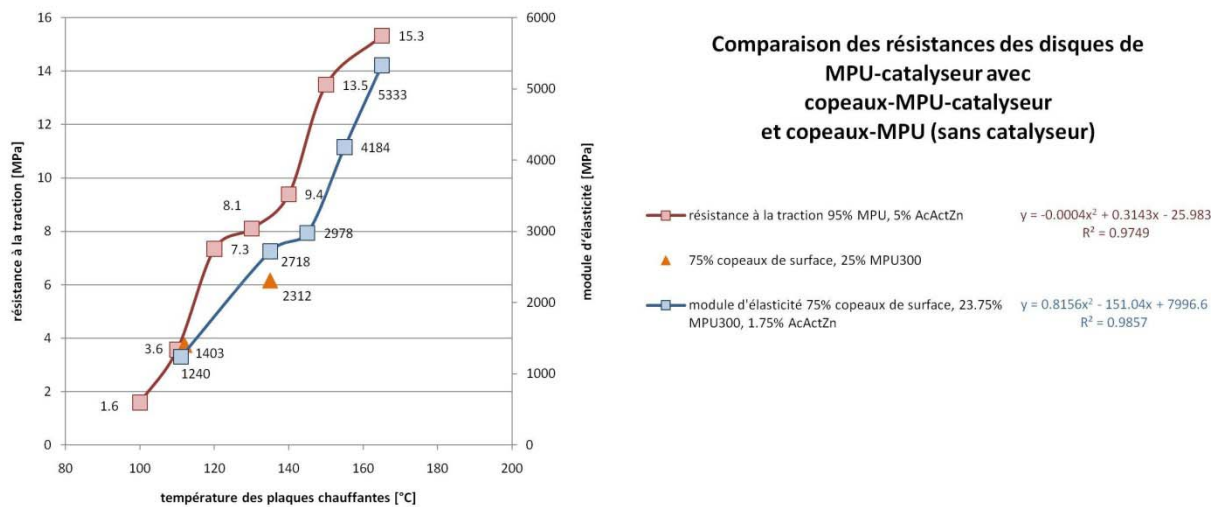


figure 127: Comparaison de la résistance à la traction (MPU-catalyseur) avec le module d'élasticité (copeaux-MPU-catalyseur)

Les triangles oranges de la figure précédente montrent les valeurs des disques produits avec des copeaux de poudre de polyuréthane et sans catalyseur. Les différences entre les valeurs de la courbe bleue et les valeurs des triangles oranges à 110°C et à 135°C sont très faibles. Le catalyseur ne montre pas d'effet à 110°C. À 135°C il semble que le catalyseur ait déjà un léger effet positif. Cependant lorsqu'on prête attention aux écarts-types des mesures, il devient difficile de prouver une amélioration grâce au catalyseur.

Différents mécanismes entrant en jeu à basses températures donnent à la poudre de polyuréthane une certaine résistance :

- À basses températures une partie de la poudre de polyuréthane devient flexible et se réoriente par fluage. Plus la température est élevée, plus cette partie devient flexible. Il peut se produire un ancrage mécanique entre les composants. La poudre de polyuréthane a donc de faibles propriétés thermoplastiques. Le bois est un élément perturbateur dans la recombinaison mécanique de la poudre de polyuréthane. C'est la raison pour laquelle on observe un décalage entre les deux courbes de la figure précédente.
- Lorsque la température est supérieure à 100°C, des allophanates peuvent se décomposer, formant des isocyanates (Szycher, 1999).
- Le biuret peut être décomposé à une température supérieure à 115°C (Szycher, 1999).
- Une petite quantité d'isocyanates libres, encapsulés dans les agglomérations d'urée peuvent être accessibles grâce à la perte de cohésion des « boules » de polyurée à températures élevées (Berthevas, 2009).

Influence du temps de pressage sur la décomposition du polyuréthane

Dans cette série d'essais, l'influence du temps de pressage sur la décomposition de la poudre de polyuréthane a été déterminée. Pour bien mettre en évidence les effets de la température, des temps de chauffage très élevés ont été choisis. La figure suivante montre qu'à 135°C le temps de chauffage n'a pas d'influence importante sur la décomposition du polyuréthane. La température est trop basse pour décomposer les uréthanes. À températures élevées (supérieures à 165°C), le temps de chauffage a une influence importante. Plus le temps de chauffage est long, plus la partie décomposée de la poudre est grande. Les mesures de DSC où la poudre était liquéfiée après un temps de chauffage très long ont mis en évidence ce phénomène. Pourtant il faut dépasser la température critique où les uréthanes sont attaqués.

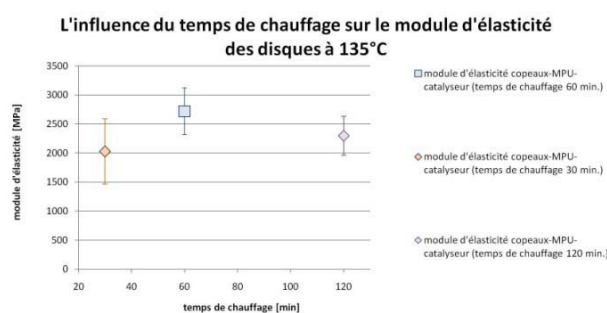


figure 128: Influence du temps de pressage sur la décomposition des uréthanes (module d'élasticité)

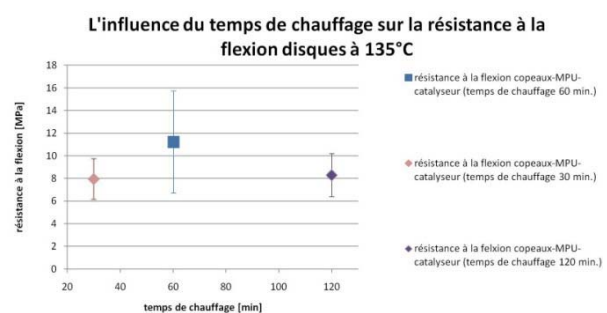


figure 129: Influence du temps de pressage sur la décomposition des uréthanes (résistance à la flexion)

Avec ces essais il n'a pas été possible d'observer les effets pour des temps de pressage courts tels qu'ils sont utilisés dans l'industrie des panneaux. Il est possible que, mise à part la formation des groupes -NCO, la poudre de polyuréthane apporte encore d'autres effets avantageux comme par exemple l'effet d'agent épaississant.

3.2.5 Influence du catalyseur sur la colle pMDI

Les catalyseurs permettant de décomposer la poudre de polyuréthane sont utilisés dans la production de mousse de polyuréthane pour accélérer le procédé. Il y a donc un effet recherché du catalyseur qui influence la décomposition de la poudre de polyuréthane, mais aussi un effet indésirable du catalyseur qui accélère la réaction de la colle pMDI. Pour pouvoir démontrer cet effet, des disques ont été produits avec les deux combinaisons copeaux-colle pMDI et copeaux-colle pMDI-catalyseur.

Les résultats montrent clairement que l'impact du catalyseur sur la colle pMDI est négatif. Les valeurs de résistance mécanique diminuent. Le système colle-catalyseur devient trop rapide et la colle réagit avant que le bois soit plastifié (problème du prédurcissement). La quantité de catalyseur par rapport à la quantité de colle pMDI était de 5%, ce qui est très élevé. Ce taux a été choisi afin d'analyser plus facilement les résultats. Comme il s'agissait de faibles quantités de catalyseur l'effet du catalyseur sur la poudre de polyuréthane devrait avoir une influence moins prononcée sur la colle pMDI ou même être absent.

Des variations des propriétés du bois sont dans le cas de ces essais négligeables, car les disques ont été produits avec des copeaux de surface de panneaux de particules. Il n'y a donc pas de danger qu'une seule particule puisse influencer très fortement les résultats comme dans les cas des grands particules de l'OSB.

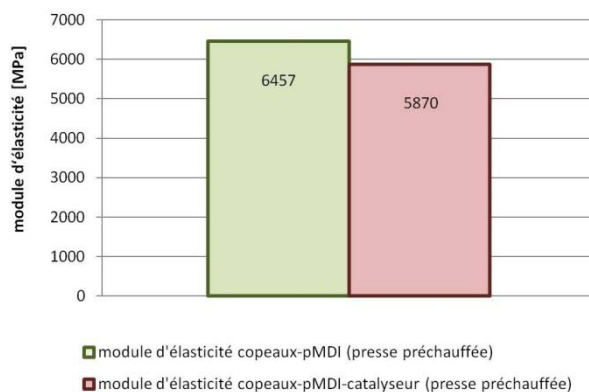


figure 130: Module d'élasticité des disques produits avec les mélanges copeaux-pMDI et copeaux-pMDI-catalyseur à 135°C

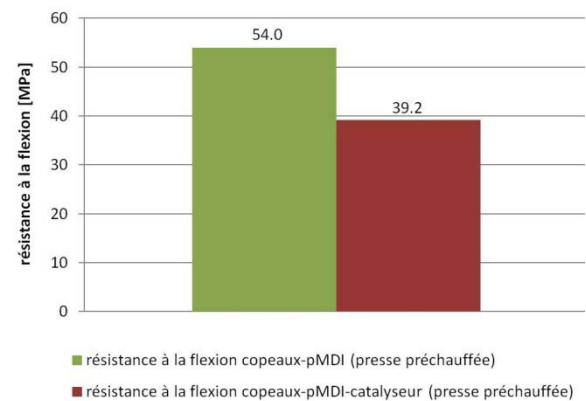


figure 131: Résistance à la flexion des disques produits avec les mélanges copeaux-pMDI et copeaux-pMDI-catalyseur à 135°C

Cet essai montre que lorsqu'on mélange le catalyseur avec de la poudre de polyuréthane et de la colle pMDI il peut aussi se produire une réaction avec la colle pMDI, ce qui constitue un danger de prédurcissement du système de la colle et qui baisse la performance. .

3.2.6 Production des panneaux au niveau du laboratoire (ARC-Edmonton)

Après avoir sélectionné le catalyseur, plusieurs panneaux ont été produits au laboratoire ce qui constituait une étape intermédiaire avant de produire des panneaux sur des lignes industrielles. La colle pMDI a été substituée avec du MPU et MPU-catalyseur dans la couche interne.

La figure 132 et figure 133 présentent les résultats de deux séries de production de panneaux à l'échelle du laboratoire. Les cohésions internes mesurées sur des panneaux de référence montrent des différences importantes entre ces deux séries. Pour ces deux séries deux différents types de copeaux ont été utilisés. Dans les panneaux de la première série, du peuplier [*Populus tremula*] a été utilisé tandis que dans les panneaux de la deuxième série, du pin weymouth [*Pinus strobus*] a été utilisé. L'utilisation de différentes essences de bois explique les différences observées. La première série a été effectuée avec de la poudre de polyuréthane avec des taux très bas de catalyseur (entre 0.2 et 1%). La deuxième série a été effectuée avec un taux assez élevé qui était situé entre 0.5% et 5%.

Pour les panneaux type laboratoire produits avec de la poudre de polyuréthane dans la couche médiane la cohésion interne a toujours été déterminée. A l'origine les mesures de la cohésion interne étaient effectuées chez les producteurs d'adhésifs afin de contrôler si la colle avait bien réticulé. Aujourd'hui la cohésion interne est un test classique permettant de déterminer la résistance d'un panneau, bien que le panneau ne soit jamais soumis à une telle charge.

Dans un premier essai, la colle pMDI a été substituée par de la poudre de polyuréthane avec des taux de catalyseurs relativement bas. En substituant 40% de la colle pMDI avec du mélange MPU-hydrate d'acétylacétate de zinc, les pertes des valeurs sont très importantes et les résistances mécaniques des panneaux ne sont pas très bonnes. 40% de la colle pMDI a été substituée par 50% de MPU dans tous les essais. En effet, on admet que 10% de MPU sont perdus par aspiration dans l'encolleuse au laboratoire.

En substituant 40% de la colle pMDI avec 70% de MPU avec catalyseur, les valeurs obtenues sont très intéressantes. Ce phénomène a seulement pu être constaté pour les panneaux produits avec du peuplier [*Populus tremula*].

Les pertes de résistance mécanique dues à l'ajout de 30% supplémentaires de MPU (total de 60% colle pMDI et 40%+30%=70% MPU) dans le panneau produits avec du pin weymouth [*Pinus strobus*] sont de 16.6% et 26%. Si on normalise la quantité de colle au niveau du panneau de référence on obtient des valeurs de résistance moins intéressantes.

Pour les séries où l'on a substitué 40% de colle pMDI avec 50% de MPU-catalyseur, on obtient des résistances entre 0.54 et 0.61 MPa. Cela correspond à une baisse de résistance de 33% par rapport au panneau de référence!

Ces résultats montrent qu'une augmentation du temps de pressage n'a pas une très grande influence sur la résistance des panneaux. Cela confirme aussi les résultats issus des tests avec les disques de MPU pur du chapitre 5.6.3.

Les différences entre les valeurs des panneaux pressés à 30.8 s/mm et celles des panneaux pressés seulement à 17.5 s/mm ne sont pas importantes.

Les résultats de la production des panneaux type laboratoire montrent que le temps de pressage, à ce niveau de température, n'a pas une très grande influence. Le facteur décisif est la valeur de la température. Pour obtenir de bonnes propriétés des panneaux il faut dépasser 145°C au cœur du panneau. Une forte augmentation de la résistance de la colle a été observée à cette température. De tels essais n'ont pas été conduits étant donné qu'ils ne seraient pas réalistes dans le cadre d'une production industrielle d'OSB.

De manière générale ces résultats sont difficiles à interpréter car il manque, pour la comparaison, des panneaux de référence produits avec seulement 60% de colle pMDI, sans addition de MPU, et des panneaux produits avec le mélange pMDI-MPU sans catalyseur.

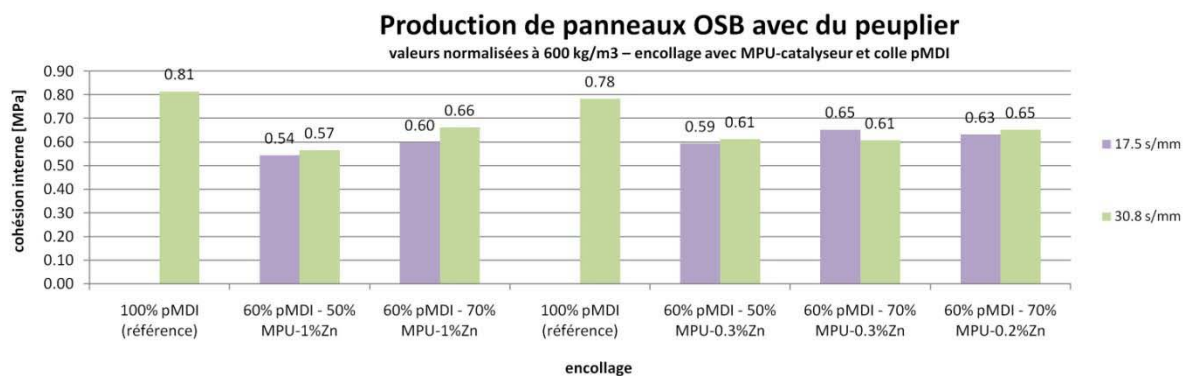


figure 132: Cohésion interne des panneaux type laboratoire produits avec du peuplier [*Populus tremula*] (valeurs normalisées à une densité de 600 kg/m³)

La série suivante (figure 133) avait pour but de mettre en évidence l'effet d'une autre essence de bois et des taux d'acétylacétonate de zinc plus élevés sur les propriétés des panneaux. Les panneaux produits avec 100% de colle pMDI sont ceux qui présentent les meilleures propriétés. Les deuxièmes panneaux de référence, encollés seulement à 60% de colle pMDI (série 2), ont des valeurs très similaires aux panneaux encollés avec le mélange pMDI-MPU (série 3). Dans ces essais, la température au cœur du panneau était située entre 135°C et 140°C. La poudre de polyuréthane joue plutôt le rôle de charge que d'adhésif.

Les écarts-types indiqués dans la figure suivante permettent de mieux interpréter les résultats. Un calcul où les variations sont prises en compte sera présenté par la suite.

Cohésion interne des panneaux laboratoires

normalisée à 640 kg/m³

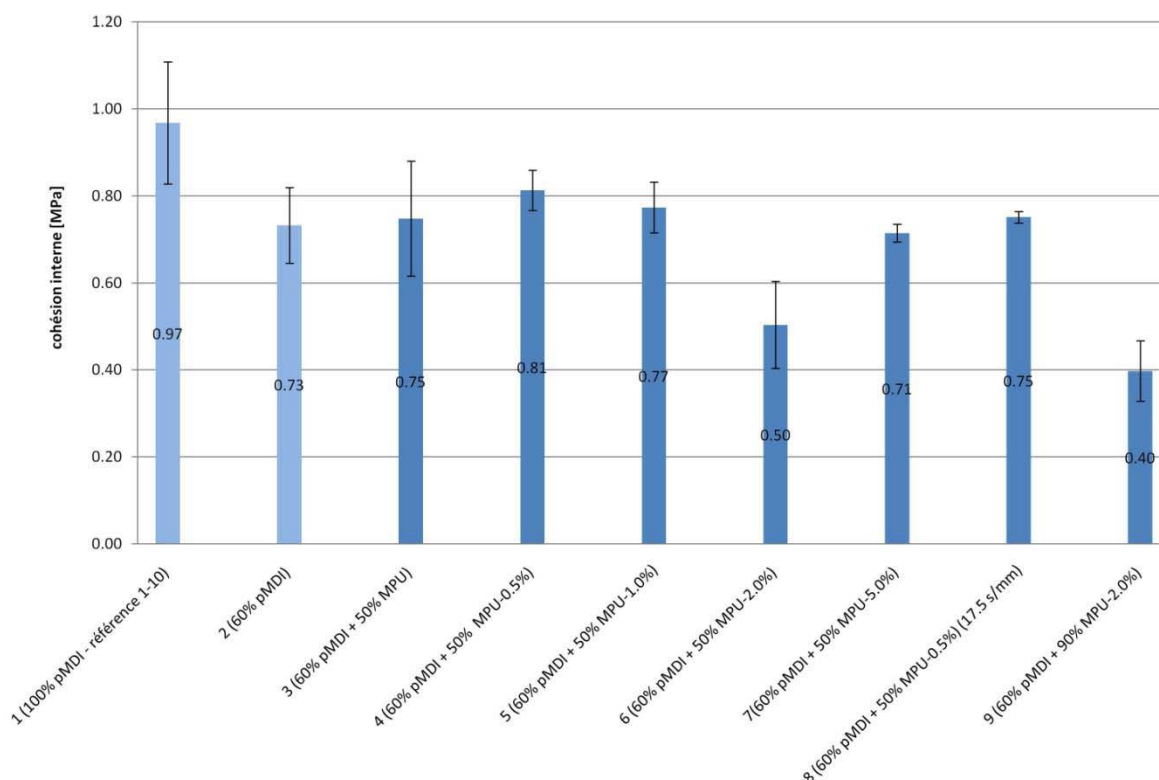


figure 133: Cohésion interne des panneaux type laboratoire produits avec du pin weymouth [*Pinus strobus*] (valeurs normalisées à une densité de 640 kg/m³)

La comparaison des séries 3 à 7 apporte des informations importantes. La perte de résistance mécanique entre les panneaux produits avec 1% et 2% de catalyseur montre très clairement que le catalyseur a un effet de durcisseur sur la colle pMDI et que la colle réagit trop tôt. Il y a donc deux phénomènes concurrents. Le catalyseur accélère la décomposition du polyuréthane mais il catalyse aussi le durcissement de la colle pMDI. Ceci a déjà été discuté précédemment. Cela explique aussi les valeurs du gonflement qui s'aggravent lorsque le taux de catalyseur augmente (figure 134). Avec un taux entre 2% et 5% de catalyseur il y a une augmentation de la cohésion interne, due à l'augmentation de la performance du MPU, qui est favorisée par le taux élevé de catalyseur. L'effet négatif du catalyseur sur la colle pMDI commence à être compensé par la poudre de polyuréthane. Le MPU commence donc à compenser les pertes de résistance de la colle pMDI.

La différence entre les séries 4 et 8 est le temps de pressage et donc la température obtenue au cœur du panneau. Les panneaux de la série 4, qui a été produite à un temps spécifique de pressage de 30.8 s/mm, montrent des valeurs de résistance mécanique légèrement meilleures que les panneaux de la série 8 qui a été produite à 17.5 s/mm. La différence est assez faible, surtout lorsqu'on tient compte des écart-types dans le calcul. L'explication est que la température au cœur du panneau pour un temps de pressage élevé ne montait pas jusqu'à la valeur où le catalyseur aurait pu démarrer la décomposition du polyuréthane. La température au cœur des panneaux produit à 30.8 s/mm ne montait qu'à 135-140°C. Il manquait donc environ 10°C pour dépasser les 147°C nécessaires. La température mesurée au cœur des panneaux produits à 17.5 s/mm était située entre 117°C et 126°C.

Si l'on compare la série 6 avec la série 9, où la quantité de mélange MPU-catalyseur a été augmentée, la cohésion interne des panneaux diminue lorsque la quantité de MPU augmente. La colle pMDI réagit trop vite car il y a beaucoup de catalyseur à disposition. En effet le catalyseur est apporté dans le système de colle par la poudre de polyuréthane, qui catalyse le durcissement de la colle pMDI. Ce phénomène ne pouvait pas être constaté dans les essais avec le peuplier [*Populus tremula*] car il y avait moins de catalyseur. La quantité de catalyseur pour les panneaux produits avec du peuplier [*Populus tremula*] était située entre 0.2% et 1% au lieu d'être entre 0.5% et 5.0%.

Une grande quantité de MPU défavorise l'adhésion entre la colle pMDI et le copeau. La colle pMDI ne peut donc plus «remplir» la surface des copeaux et les valeurs de gonflement augmentent. L'influence du catalyseur sur la décomposition du MPU n'arrive pas à compenser les pertes de performance dues à la colle pMDI.

Les valeurs de gonflement (figure suivante) donnent des indications qui pourraient confirmer cette hypothèse. La quantité des données n'est pas assez grande pour une analyse statistique bien fondée. Les petites différences entre les valeurs de gonflement montrent aussi que l'adhésif principal reste la colle pMDI.

Le panneau avec du MPU sans catalyseur gonfle plus fortement que le panneau avec des petits taux de catalyseur. Cela signifie que l'impact positif du catalyseur sur la poudre de polyuréthane est plus fort que l'impact négatif du pré-durcissement sur la colle pMDI. Les panneaux produits avec du MPU avec 5% de catalyseur ont les plus mauvaises valeurs de gonflement mais pas les plus mauvaises valeurs de résistance mécanique. La poudre de polyuréthane catalysée fonctionne donc comme un adhésif, mais reste plus à la surface que la colle pMDI.

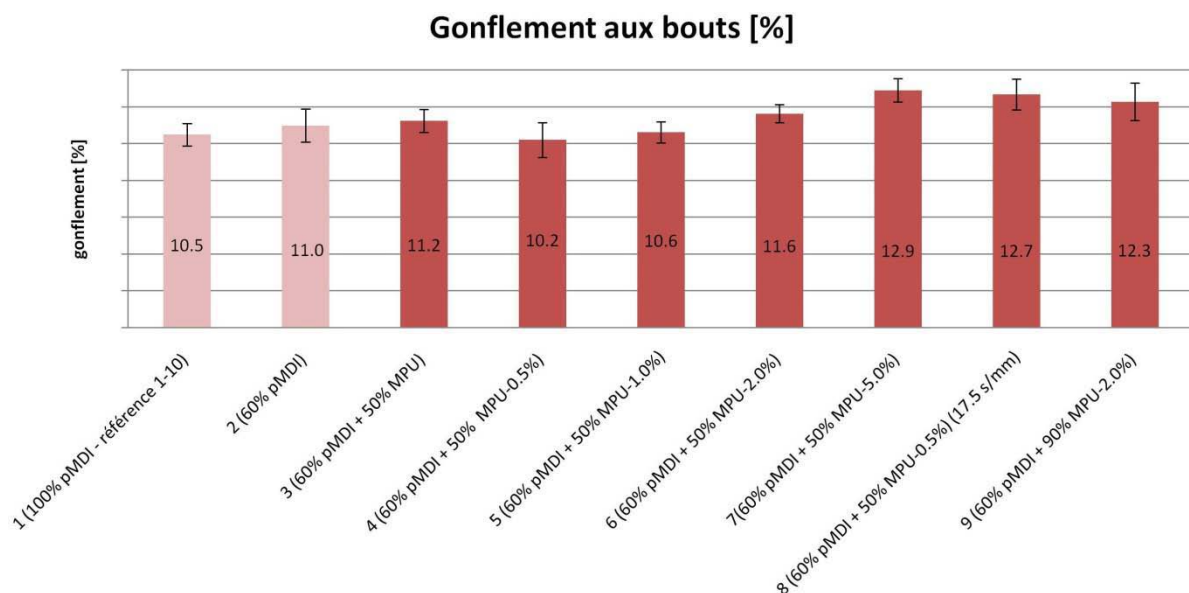


figure 134: Gonflement aux extrémités des panneaux type laboratoire (Csa-0437, 2006)

Comparaison des valeurs fractales

En comparant les valeurs fractales, les panneaux produits avec 0.5% de catalyseur montrent des valeurs meilleures que les panneaux de référence. Cette comparaison serait intéressante si l'écart-type des panneaux avec mélange MPU-pMDI était moins élevée que celui avec la colle pMDI. Il y a plusieurs facteurs qui pourraient avoir une influence. Des variations de qualité des copeaux ont été observées. Les panneaux sont conformés à la main. Le stockage pourrait avoir une influence. Pendant la production, les panneaux ont été empilés les uns sur les autres. Le panneau de référence, en bout de pile, refroidissait plus vite que les panneaux situés au centre de la pile. L'encollage pour les trois panneaux de chaque série a été fait en une fois. Le temps de pause des copeaux encollés avant d'être pressés est pour le premier panneau très court, pour la deuxième moyennement long et pour le troisième assez long. La colle pMDI pénètre donc plus ou moins bien dans le bois selon les temps de pause. Cela pourrait aussi expliquer les variations observées entre les panneaux. Il y a donc une grande quantité de facteurs qui pourraient avoir une influence sur la variation des propriétés des différents panneaux produits.

Personne ne commencerait à produire avec MPU-catalyseur sur la base de valeurs fractales. Ce sont les valeurs moyennes qui sont décisives dans le choix d'utiliser de la poudre de polyuréthane ou non.

L'aspect remarquable de ces essais est que même le panneau avec seulement 2% de catalyseur satisfait aux exigences de la norme EN300 (panneaux de lamelles minces, longues et orientées (OSB) – Définitions, classification et exigences) pour des OSB 3. Le panneau 9, où une très grande quantité de poudre de polyuréthane a été ajoutée, est le seul panneau à ne pas répondre aux exigences de cette norme.

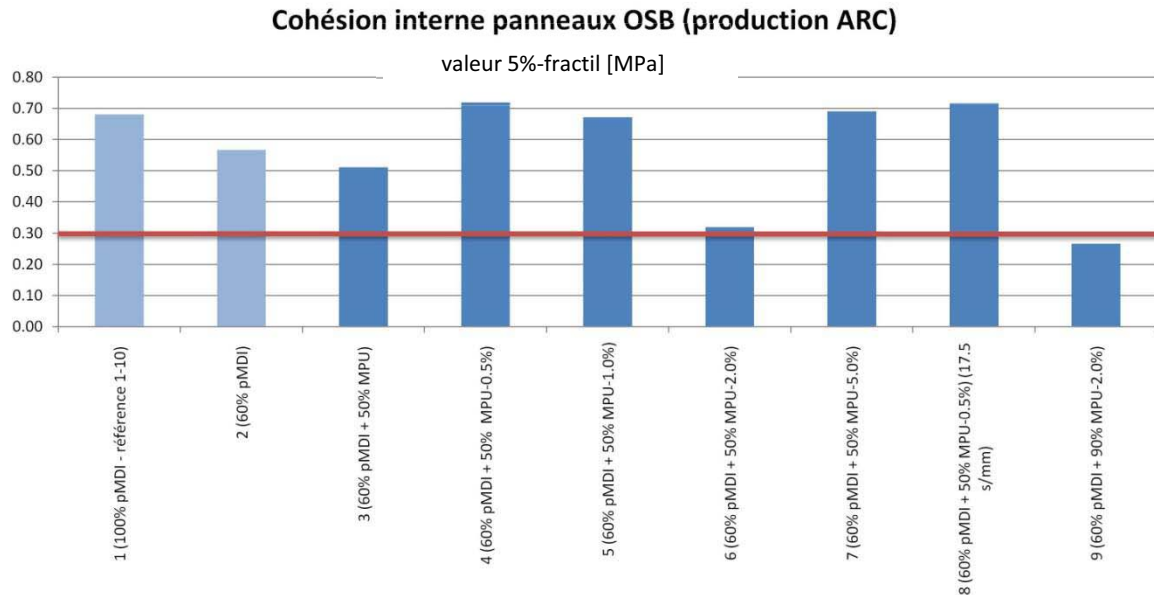


figure 135: Cohésion interne (fractale 5%) des panneaux type laboratoire produits avec du pin weymouth [*Pinus strobus*]

Influence de l'essence de bois

La question prédominante est : pourquoi est-ce que les valeurs de résistance diminuent pour les panneaux produits avec du pin weymouth [*Pinus strobus*] lorsqu'une grande quantité de MPU est ajoutée et pourquoi est-ce que cette influence n'est pas si prononcée pour le peuplier [*Populus tremula*]?

La raison peut s'expliquer en observant les différences de densité de ces deux essences. La masse volumique du peuplier [*Populus tremula*] est inférieure à la masse volumique du pin. Pour produire un panneau avec une densité de 640 kg/m^3 , il faut donc plus comprimer le panneau s'il contient du peuplier que s'il contient du pin. Si la pression exercée sur le panneau est plus élevée, le contact entre la poudre de polyuréthane et le bois s'améliore et la résistance du panneau augmente. Comme le contact entre les copeaux et la colle est meilleur dans le cas du peuplier, la viscosité du système de colle (pMDI + MPU) peut être plus élevée. Par conséquent, plus de colle reste à la surface à disposition pour l'encollage. Cet aspect sera discuté dans la suite de ce travail dans le chapitre 3.4.4. D'autre part la surface des copeaux de pin weymouth [*Pinus strobus*] est beaucoup mieux «isolée ou réparée» que celle des copeaux de peuplier [*Populus tremula*]. La présence de vaisseaux dans le peuplier donne une surface plus hérissée aux copeaux. Le pin contient beaucoup de résine ce qui rend ses copeaux beaucoup plus lisses. Le danger que la colle pénètre trop fortement dans le copeau et qu'elle ne reste pas à la surface du copeau pour effectuer l'encollage est beaucoup plus grand pour le peuplier.

L'essence de bois pourrait avoir une influence sur le degré de substitution de la colle pMDI avec poudre de polyuréthane. Si c'est le cas, il faut alors vraiment se poser la question, une substitution de 40% de colle pMDI est valable pour toutes les essences de bois. Cette question sera discutée par la suite.

Normalisation de la quantité de colle

On peut comparer les résultats des panneaux normalisés à un taux d'encollage de 100%. Ce calcul est possible si l'on suppose que la résistance du panneau est fonction linéaire de la quantité de colle et de la cohésion interne. Ce n'est pas exactement ce qu'il se passe, mais ce calcul aide à mieux évaluer la performance de la poudre de polyuréthane. Les deux premiers panneaux de référence montrent que plus la quantité de colle est élevée moins l'augmentation de la résistance de la colle est grande. L'efficacité de la colle n'est donc pas linéaire.

Les panneaux produits avec uniquement de la colle pMDI montrent des résistances nettement plus élevées que les panneaux produits avec du MPU ou avec un mélange MPU-catalyseur. Étonnamment, cet effet apparaît aussi pour la résistance très faible des panneaux de la série 9. Ce graphique montre aussi très clairement que la colle pMDI est beaucoup plus performante que le MPU et qu'elle joue le rôle d'adhésif principal.

Cohésion interne des panneaux laboratoires avec taux d'encollage normalisé

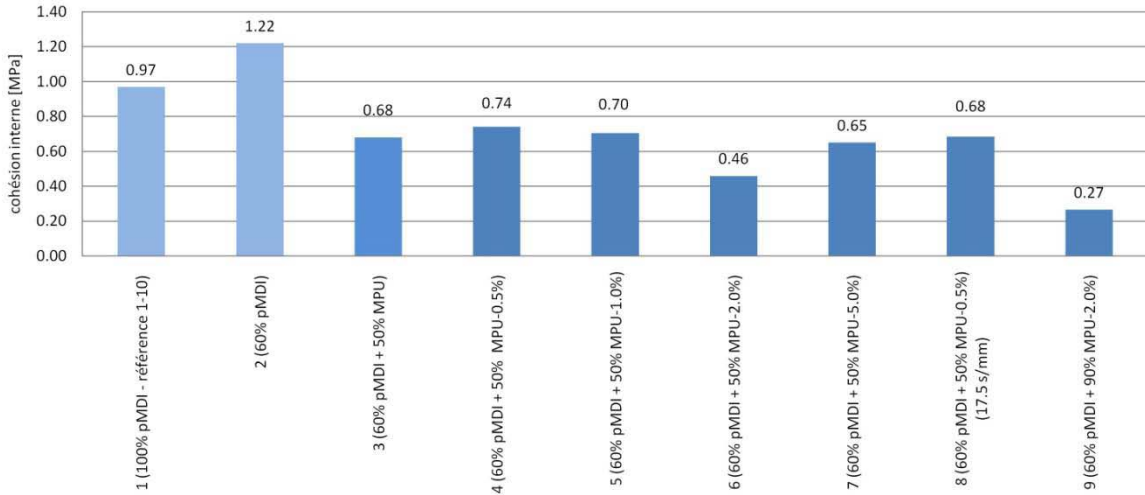


figure 136: Cohésion interne avec taux d'encollage normalisé des panneaux type laboratoire de pin weymouth [*Pinus strobus*] (valeurs normalisées à une densité de 640 kg/m³ et un taux d'encollage de 5.5%)

3.2.6.1 Diagramme de pressage

Pression spécifique

La figure 137 correspond au diagramme de pressage. Ce graphique montre l'évolution des paramètres physiques les plus importants pendant le processus de pressage. La courbe bleue correspond à la distance entre les plaques chauffantes. Au début du processus, la presse se ferme et la contre-pression du panneau (courbe verte) augmente jusqu'à 4.7 MPa. Cette valeur est bien représentative de la pression spécifique des presses industrielles. La pression diminue très vite. 15 secondes après la pression maximale, elle est inférieure à 3 MPa.

Diagramme de pressage (100% colle pMDI)

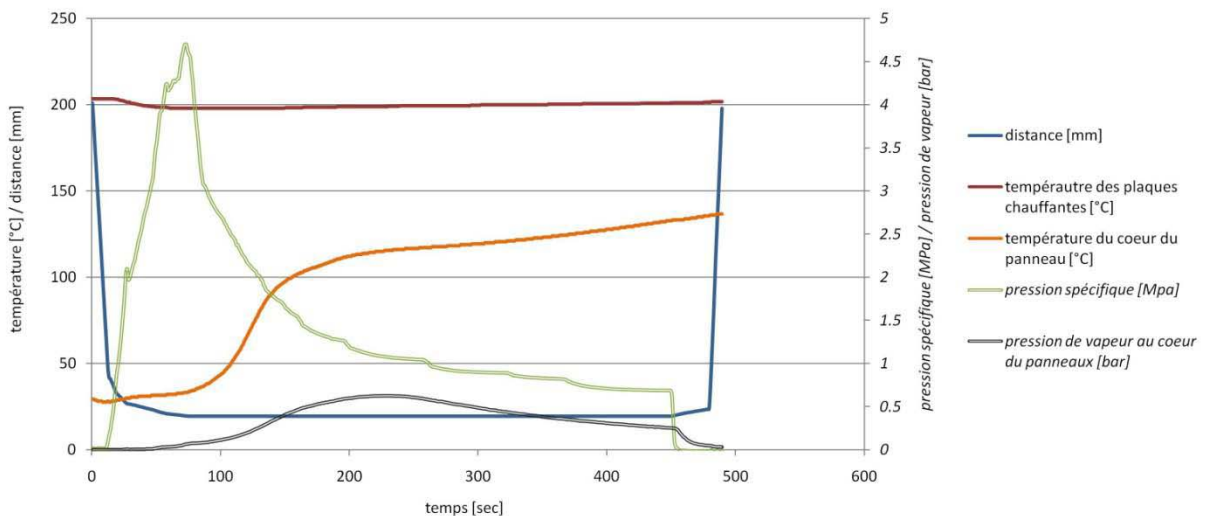


figure 137: Diagramme de pressage des panneaux type laboratoire

Chronologie (vitesse) du système de colle

Au début du pressage le bois n'est pas plastifié c'est la raison pour laquelle la contre pression du panneau augmente jusqu'à 4.7 MPa. La vapeur d'eau et la chaleur favorisent ensuite la plastification du bois faisant diminuer la contre-pression du panneau. Dans le cas idéal, la colle réagit juste après que le bois soit plastifié. La plastification du bois est un élément très important dans la production des panneaux car l'on produit des panneaux à une densité de 640 kg/m^3 avec des essences de bois qui ont une masse volumique inférieure à 500 kg/m^3 . Cela signifie qu'il faut comprimer ou bien plastifier le bois, en changeant sa structure.

Généralement si un système de colle a un durcissement trop rapide, la colle réagit trop tôt, avant que le bois soit plastifié. Dans ce cas, lorsqu'on plastifie le bois, la contre pression du panneau augmente, car la presse doit pallier les forces supplémentaires dues à de la colle qui a réagi trop tôt. Les propriétés du panneau sont moins bonnes, parce que la colle est affaiblie. Ceci est bien observable dans la production de MDF, où le panneau ne contient pas de copeaux mais des fibres qui se laissent plastifier plus facilement.

Les profils de densité indiqués sur la figure suivante correspondent aux profils des différents panneaux produits avec différents types d'encollages dans la couche interne. Les mesures de profils de densité des panneaux produits dans cette série sont très homogènes. Dans la couche externe, où la plastification est plus élevée, les copeaux ont été encollés uniquement avec de la colle pMDI sans MPU. De la colle pMDI et de la colle pMDI avec MPU ou MPU-catalyseur pur ont été introduites dans le centre du panneau avec différents taux d'encollage. L'une des conclusions que l'on peut tirer de ces mesures de profils de densité est que la colle pMDI reste l'adhésif principal, même si une partie de la colle pMDI a été influencée par la poudre de polyuréthane ou catalysée par le catalyseur. Le profil de densité ne donne, dans ce cas, pas d'information concernant les propriétés du panneau.

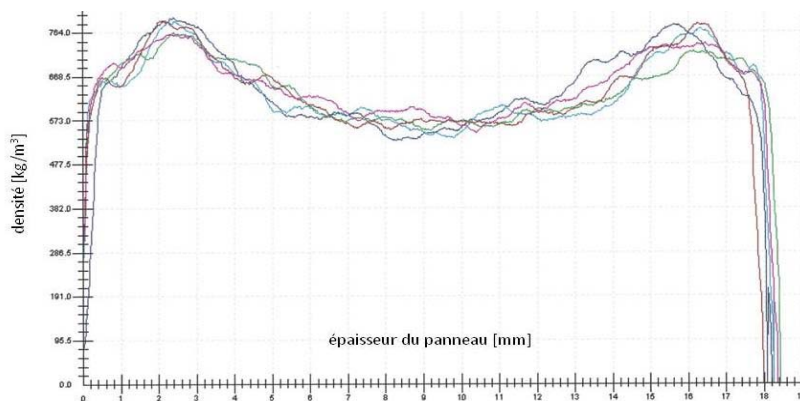


figure 138: Mesures du profil de densité des panneaux OSB produits chez l'ARC à Edmonton

Température au cœur des panneaux

La courbe orange sur la figure suivante correspond à la température mesurée au cœur du panneau. Cette température augmente jusqu'à 135°C . L'augmentation rapide de la température qui se produit après 100 s est due à la vapeur d'eau, la convection. La vapeur qui est à la surface du panneau s'échappe et pénètre très rapidement jusqu'au cœur du panneau. La majeure partie de l'énergie nécessaire à la plastification du bois et au durcissement de la colle est apportée par la vapeur. Entre 110°C et 115°C , la température au cœur du panneau augmente très lentement. La température de la

vapeur sous pression – mesurée dans le cas de ce panneau à 0.6 bar – augmentait jusqu'à 112.7°C. Cela correspond exactement à la température de la vapeur à cette pression.

L'augmentation de température après 112°C est due à la conduction de l'énergie à travers la structure du bois. Le bois, qui est un matériau isolant, évite une conduction trop rapide de la chaleur ainsi une augmentation de température est très difficile à obtenir. L'augmentation de température, comme le calcul suivant le montre, était pour nos essais jusqu'à 18 fois plus rapide par convection que par conduction.

tableau 18: Vitesse de pénétration de la chaleur jusqu'au cœur du panneau (conduction - convection)

	durée du cycle de pressage	température au cœur du panneau	conduction / convection spécifique	vitesse par rapport la pénétration de température la plus élevée
	[s]	[°C]	[°C/s]	
conduction avant le coup de vapeur	50	31.7		
	75	33.9	0.09	11.1
convection	125	73.3	0.79	1.2
	150	97.8	0.98	1.0
	175	106.1	0.33	3.0
conduction après le coup de vapeur	250	116.7		
	300	119.4	0.05	18.1
	350	123.3	0.08	12.6
	400	127.8	0.09	10.9

Temps de pressage

La figure 139 montre les pressions spécifiques, les distances entre les plaques chauffantes, la température obtenue au cœur du panneau et la pression de vapeur des panneaux produits à 30.8 s/mm et à 17.5 s/mm.

La durée de pressage inclut le temps de fermeture de la presse, le temps de chauffage et le dégazage qui ont été, dans le cas de ce travail, très longs. Les panneaux type laboratoires ont été produits avec une durée de pressage spécifique de 30.8 s/mm. Les panneaux de la série 8 ont été produits avec une durée de pressage de 17.5 s/mm. Dans l'industrie, les temps de pressage spécifiques sont de 12 s/mm pour les presses multi étage et de 8 s/mm pour les presses en continu.

La température au cœur des panneaux type laboratoire pressés à 17.5 s/mm était située entre 117°C et 120°C. Cela correspond aux températures qui sont obtenues dans l'industrie. Sur les lignes industrielles ces valeurs sont obtenues beaucoup plus rapidement, car l'humidité des copeaux de la couche externe est, en général, plus élevée. La pression de vapeur est donc par conséquent plus élevée. À cause de la petite dimension des panneaux types laboratoires, la quantité de vapeur qui sort par les chants des panneaux est plus élevée et la chaleur transfère moins vite vers le cœur des panneaux. On peut donc dire que les vitesses spécifiques de 17.5 s/mm obtenues au laboratoire sont similaires aux vitesses obtenues sur des lignes industrielles.

**Comparaison de deux programmes de pressage à différents temps
pour des panneaux OSB - 18 mm
17.5 s/mm et 30.8 s/mm**

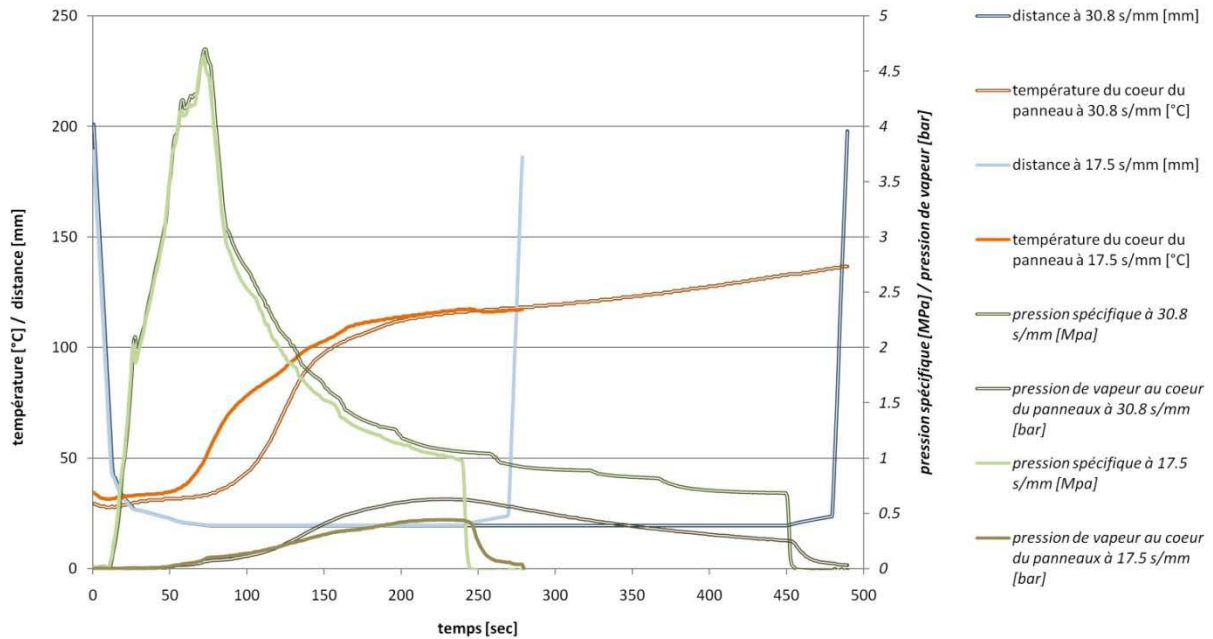


figure 139: Comparaison de deux programmes de pressage à différentes vitesses

3.2.6.2 Résumé sur la production de panneaux au niveau du laboratoire

La production de panneaux au niveau du laboratoire a mis en évidence une catalyse de la poudre de polyuréthane. L'effet du catalyseur est bien visible surtout lorsque sa concentration est élevée. La concentration de catalyseur a une très grande influence sur l'activation de la poudre de polyuréthane et le durcissement de la colle pMDI. Plus la concentration de catalyseur est grande meilleure est la réactivation de la poudre de polyuréthane. Le catalyseur accélère le durcissement de la colle pMDI ce qui n'est pas désiré dans la couche interne en production. La colle pMDI réagit trop rapidement, avant même que le bois soit plastifié. C'est le problème du pré-durcissement.

Le fait que l'essence de bois ait une grande influence sur l'efficacité du système est une information très importante. La poudre de polyuréthane catalysée fonctionne beaucoup mieux pour le peuplier [*Populus tremula*] que pour le pin weymouth [*Pinus strobus*]. Ceci est dû à la morphologie de la surface des copeaux. L'influence de l'essence de bois va être discutée dans la suite de cette étude.

L'influence du temps de pressage est négligeable. La température est le facteur décisif pour la réactivation de la poudre de polyuréthane.

Le catalyseur n'est pas assez efficace pour être appliqué dans la couche interne. La température nécessaire dans la couche interne (de 147°C) n'a jamais été atteinte pour la production des panneaux OSB. C'est pour cela que des essais industriels seront réalisés avec du MPU-catalyseur dans la couche externe afin d'augmenter la performance de la poudre de polyuréthane.

3.2.7 Production industrielle des panneaux OSB avec un mélange MPU-catalyseur

Production chez Kronoply avec un mélange MPU-catalyseur dans les couches externes du panneau

Les productions des panneaux dans les différents laboratoires ont montré que, à basse température, la décomposition de la poudre de polyuréthane n'est pas suffisante. Pour pallier cela, des tests ont été effectués chez des producteurs de panneaux OSB en utilisant de la poudre de polyuréthane modifiée avec de l'hydrate de AcAcZn dans la couche externe. Les essais ont été réalisés sur une ligne OSB industrielle de l'entreprise Kronoply à Heiligengrabe en Allemagne. Dans un premier temps, la colle pMDI a été substituée par un mélange MPU-catalyseur dans la couche externe du panneau. Les résultats détaillés sont présentés dans l'annexe 5.8. Les valeurs qui suivent correspondent aux résultats pour un encollage 100% pMDI, un encollage 50% pMDI et un encollage 50% pMDI avec du M2MPU201 (MPU rigide avec une concentration en hydrate d'acétylacétonate de zinc de 2%).

tableau 19: Propriétés mécaniques des panneaux OSB produits avec de la colle pMDI et du M2MPU201 (MPU avec 2% d'hydrate d'acétylacétonate de zinc)

	résistance à la flexion longitudinale (fractile 5%)		gonflement 24 h (fractile 95%) [%]		module d'élasticité longitudinal (moyenne)		cohésion interne		cohésion interne après immersion dans l'eau bouillante selon EN1087-1	
	[MPa]	[%]	[%]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]
100% colle pMDI (4.2%)	35.8	100.0	14.5	100.0	5144	100.0	0.36	100.0	0.22	100.0
50% colle pMDI (2.1%)	30.0	83.8	13.9	95.8	4764	92.6	0.38	105.7	0.17	75.7
50% colle pMDI + 50% MPU-cat (2.1% + 2.1%)	29.0	81.1	17.4	119.8	4742	92.2	0.39	108.8	0.16	73.7

Les valeurs de résistance à la flexion longitudinale et le module d'élasticité longitudinal montrent clairement que les panneaux produits avec 100% de colle pMDI ont les résistances les plus élevées. Avec une diminution du taux d'encollage dans la couche externe de 50%, on peut observer des pertes du module d'élasticité de 7.4 % et de la résistance à la flexion jusqu'à rupture de 16.2%. Par conséquent il reste encore du potentiel pour la baisse des taux d'encollage. Il est nécessaire d'avoir un taux d'encollage élevé afin de garantir des valeurs de gonflement acceptables. Les valeurs de gonflement représentent, pour ce type de production, une des caractéristiques les plus critiques sachant qu'il existe aussi des variations journalières.

Étonnamment on n'observe pas de différences entre les panneaux produits avec 2.1% de colle pMDI et les panneaux produits avec 2.1% de colle pMDI et 2.1% de MPU-catalyseur (99.5% de poudre de polyuréthane et 0.5% de hydrate d'acétylacétonate de zinc). L'effet de la poudre de polyuréthane n'apparaît donc pas de façon évidente. La seule valeur qui est véritablement influencée – et malheureusement de manière négative – c'est le gonflement. Les tests de gonflement ont été réalisés sans climatisation des échantillons avant l'immersion dans l'eau. Ceci influence légèrement

les valeurs mesurées et pourrait être une des raisons expliquant pourquoi la valeur du panneau à un taux d'encollage de 4.2% et plus mauvaise que celle à un taux d'encollage de 2.1%. Le gonflement du panneau dû au mélange MPU-catalyseur ne permet plus de satisfaire aux exigences de la norme pour les panneaux du type OSB 3 (valeur limite du gonflement à 15%). La question est de savoir si le gonflement est vraiment lié à la composition des couches externes. Un panneau de 12 mm d'épaisseur a peut-être 3 copeaux superposés de chaque côté du panneau formant les couches externes des copeaux OSB. La majeure partie du matériau correspond à la couche interne qui a été uniquement encollée avec de la colle pMDI pour tous les panneaux. Les valeurs les plus faciles à interpréter sont donc les modules d'élasticité.

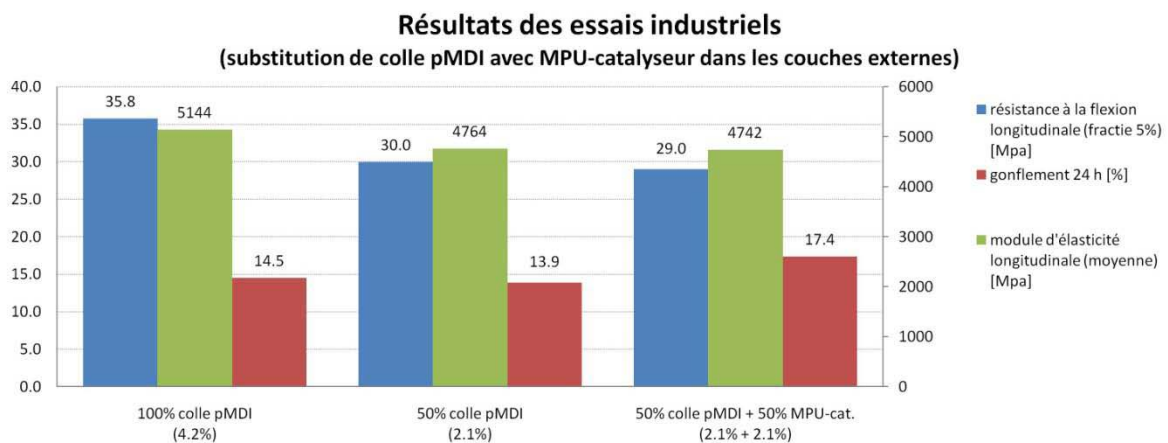


figure 140: Résultats de l'essai avec du M2MPU201 dans la couche externe du panneau

Il est fondamental de rechercher la raison pour laquelle les valeurs des panneaux avec de la poudre de polyuréthane dans les couches externes sont si mauvaises.

Si le degré de substitution est trop élevé, la colle pMDI est trop absorbée par la poudre de polyuréthane et il n'y a pas assez de colle pMDI en contact direct avec le bois pour une bonne adhésion. Ceci est aussi mis en évidence par le fait que le gonflement augmente. La poudre de polyuréthane diminue la pénétration de la colle pMDI dans le bois. S'il y a trop de poudre de polyuréthane, il pourrait même se former une couche intermédiaire entre les copeaux qui empêcherait une bonne adhésion de la colle.

L'influence de l'essence a déjà été discutée précédemment. Une autre hypothèse sur les points qui influencent la qualité du panneau pourrait être faite concernant le procédé d'encollage. Si l'encolleuse est très bien optimisée, les gouttelettes de colle pMDI ont une taille optimale. Elles doivent être suffisamment petites pour permettre une bonne distribution de la colle. Si les gouttelettes sont trop petites, la colle pénètre trop dans la structure du bois et il ne reste plus assez de colle à la surface du bois pour garantir une bonne adhésion entre les copeaux.

Lorsqu'on utilise de la poudre de polyuréthane, la colle pMDI est absorbée ou englobée par la poudre de polyuréthane. Dans ce cas la poudre de polyuréthane assure la cohésion entre les copeaux. L'effet de la colle pMDI est moins bon car elle est beaucoup plus absorbée. Comme la poudre de polyuréthane ne pénètre pas autant dans le bois que la colle pMDI, le gonflement du panneau augmente. Ceci explique la mauvaise influence qu'a la poudre de polyuréthane sur le comportement au gonflement du panneau.

Production outre-mer de panneaux OSB avec un mélange MPU-catalyseur dans la couche externe

Comme il s'agissait de respecter les intérêts de cette entreprise en gardant le secret professionnel vis-à-vis de tiers, il n'était pas possible d'obtenir des informations supplémentaires concernant les essais de Mobius Technologies chez ce producteur de panneaux. Les informations les plus importantes du point de vue scientifique nous ont été tout de même communiquées par (Grossenbacher, 2009).

Ce producteur de panneau produit avec un taux de couches externes à 60% (2x30%). L'entreprise Kronoply produit avec un taux de couches externes sensiblement en-dessous ce pourcentage. Avec des couches externes si épaisses, la température permettant la formation de l'isocyanate à base de poudre de polyuréthane à l'interface entre les couches externes et la couche interne est trop basse. Pour pallier cela, Mobius Technologies a proposé de faire un essai avec de la poudre modifiée contenant de l'hydrate d'acétylacétate de zinc. Pour cette série un taux de substitution de 20% a été choisi.

Le tableau suivant montre qu'il est possible de produire des panneaux avec un taux de substitution de 20% sans avoir de changement significatif de la résistance des panneaux. Si l'on compare les valeurs moyennes des essais entre elles, le module d'élasticité des panneaux avec MPU-catalyseur est de 2.6% plus faible que le module d'élasticité du panneau de référence. Les valeurs moyennes du gonflement avec pMDI-MPU-catalyseur sont meilleures que les valeurs du panneau de référence produits avec seulement de la colle pMDI. Cela pourrait montrer que la poudre agit aussi comme adhésif et pas uniquement comme agent évitant ou diminuant la pénétration de la colle pMDI dans le bois.

Si l'on compare les valeurs des fractales, qui correspondent à la valeur de l'écart-type multiplié par 1.89 et additionnée ou soustrait de la valeur moyenne, les résultats changent légèrement (calculé selon la norme européenne). Le module d'élasticité des panneaux avec le mélange MPU-catalyseur est seulement de 0.6% en dessous de la valeur avec encollage pMDI pure car la valeur de l'écart-type est plus faible. 0.6% est une valeur négligeable dans un processus tel que la production de panneaux OSB. Les valeurs moyennes du gonflement et les valeurs fractales donnent une marge de manœuvre permettant d'argumenter pour ou contre l'utilisation de poudre de polyuréthane. La quantité des mesures devrait être plus grande pour mettre en évidence le véritable impact de la poudre de polyuréthane.

Ces panneaux ont été produits sur une presse multi-étage avec des temps de pressage spécifiques qui sont supérieurs aux temps de pressage des presses en continu. L'augmentation du temps de pressage semble avoir un effet positif sur la performance de la poudre de polyuréthane.

tableau 20: Résultats relatifs aux essais industriels de production d'OSB avec un mélange MPU-catalyseur dans la couche externe

		module d'élasticité parallèle	gonflement des bouts
valeurs moyennes	5% colle pMDI	100.0	100.0
	moyenne des mesures avec 4% de colle pMDI et 1% de MPU-catalyseur	97.4	96.2
Fractile de 5% pour le module d'élasticité et fractile de 95% pour le gonflement des bouts	5% de colle pMDI	100.0	100.0
	moyenne des valeurs fractiles avec 4% de colle pMDI et 1% de MPU-catalyseur	99.4	101.4

Les valeurs détaillées de ces essais sont présentées dans l'annexe 5.9.

Les données du tableau précédent sont assez difficiles à interpréter. Une deuxième référence avec de la colle pMDI à 80% sans addition de MPU-catalyseur aurait été nécessaire pour permettre une meilleure analyse. L'effet de la poudre de polyuréthane ne peut pas être clairement déterminé car l'on ne connaît pas les pertes de résistance dues à une baisse du taux d'encollage de 5% à 4%. Probablement que les valeurs de résistance diminueraient avec de tels taux d'encollage car ce dernier est déjà bien optimisé, mais aucun résultat ne le prouve.

Le schéma suivant montre que l'efficacité spécifique de la colle diminue lorsque la quantité de colle augmente. Si le taux d'encollage est trop élevé, il est possible de baisser le taux d'encollage sans avoir une influence significative sur les valeurs de résistance. À un taux d'encollage très bas, une augmentation du taux d'encollage augmente sensiblement les valeurs de résistance du panneau.

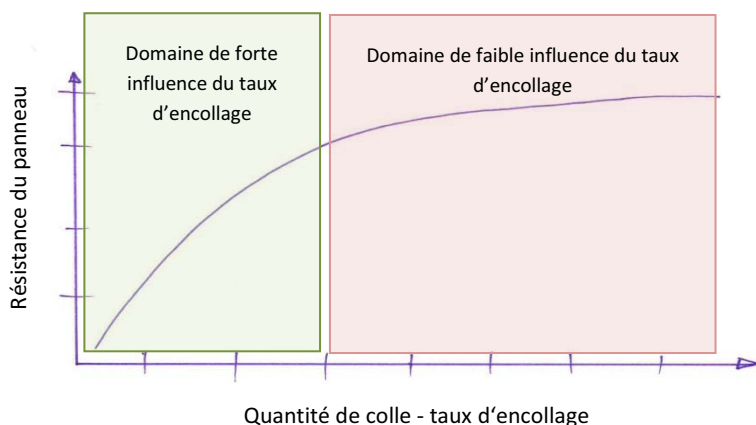


figure 141: Influence schématique du taux d'encollage sur la résistance du panneau

Mobius Technologies ne désire pas faire d'essais avec de la colle pMDI sans addition de poudre de polyuréthane afin d'obtenir une deuxième référence car le producteur des panneaux pourrait penser qu'il est aussi possible de produire des panneaux à un taux d'encollage plus bas, sans utiliser de la poudre de polyuréthane. Il va de soi que Mobius Technologies, dont l'activité est la vente et le recyclage de poudres de polyuréthane, n'est pas intéressée pour effectuer des tests d'optimisation de production de panneaux sans polyuréthane.

3.2.7.1 Résumé des essais industriels

Les essais industriels ont montré qu'il est possible de substituer une petite quantité de colle pMDI par un mélange avec du MPU. Si la proportion de couches externes du panneau est très élevée, les températures aux interfaces entre la couche interne et les couches externes ne sont plus suffisamment élevées pour permettre une décomposition de la poudre de polyuréthane standard sans catalyseur. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser la poudre de polyuréthane déjà catalysée étant donné qu'elle est plus performante à basses températures.

Dès que le taux de substitution est trop élevé, il se forme une couche de poudre de polyuréthane entre le bois et la colle et, par conséquent, les panneaux perdent de leurs performances mécaniques.

3.3 Poudre de polyuréthane comme agent épaississant actif

Les mesures de viscosité du chapitre 3.1.2 ont montré qu'il est possible d'augmenter la viscosité de la colle pMDI en ajoutant de la poudre de polyuréthane. Ceci pourrait permettre d'utiliser de la colle pMDI dans la production de contreplaqués et d'obtenir plus d'informations du joint de colle.

Jusqu'à maintenant, la colle pMDI était utilisée dans la production du contreplaqué seulement en combinaison avec d'autres colles aminoplastes. La résistance à l'eau et les propriétés mécaniques ont été améliorées grâce à l'ajout de colle pMDI dans d'autres types de colles (Pizzi, Valenzuela et Westermeyer, 1993). Plusieurs producteurs de contreplaqué, comme par exemple Garnica Plywood (Espagne) ou Masisa (Chili), utilisent un certain pourcentage de colle pMDI dans leur adhésif (Pizzi, 2009). Des tests à l'échelle du laboratoire ont montré que la résistance au feu a aussi été améliorée grâce à l'addition de colle pMDI et de tannins dans des colles phénoliques. La colle pMDI et les tannins augmentent le degré de polymérisation de la colle. La pénétration de l'adhésif dans le bois se trouve amplifiée (Cremonini, Pizzi et Tekely, 1996). La colle pMDI pure n'est pas utilisée dans ce type de production, car il n'est pas possible d'adapter la viscosité de la colle pMDI au niveau désiré avec des agents épaississants classiques comme par exemple de la farine. Des mesures de viscosité ont montré que la poudre de polyuréthane peut être utilisée comme agent épaississant de la colle pMDI. La courbe orange sur la figure 142 montre que la viscosité de la colle pMDI n'augmente pas avec l'ajout de farine.

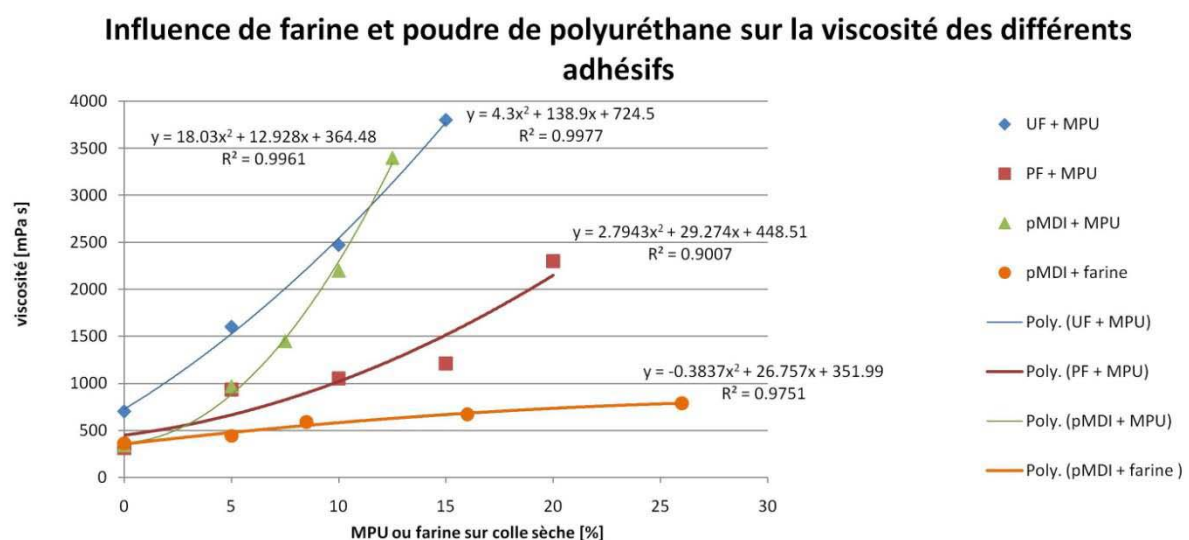


figure 142: Viscosité d'adhésifs par ajout de farine ou de MPU

Ces résultats ont motivé le lancement d'une production de contreplaqué au niveau du laboratoire afin d'observer l'influence de l'épaississant sur les performances mécaniques du joint de colle (tests selon la norme EN205). Ces panneaux ont été produits avec et sans catalyseur et à différentes températures afin d'analyser l'effet des groupes NCO produits sur le comportement de l'adhésif. D'autre part, plusieurs panneaux ont été produits avec des colles UF et PF afin d'augmenter la résistance à l'eau.

Résistance au cisaillement du joint de colle (à sec)

Les résultats des panneaux qui ont été testés à sec sont encourageants. Les panneaux ont été fabriqués à 110°C, 130°C et 180°C afin de mettre en évidence un éventuel effet des isocyanates de la poudre de polyuréthane.

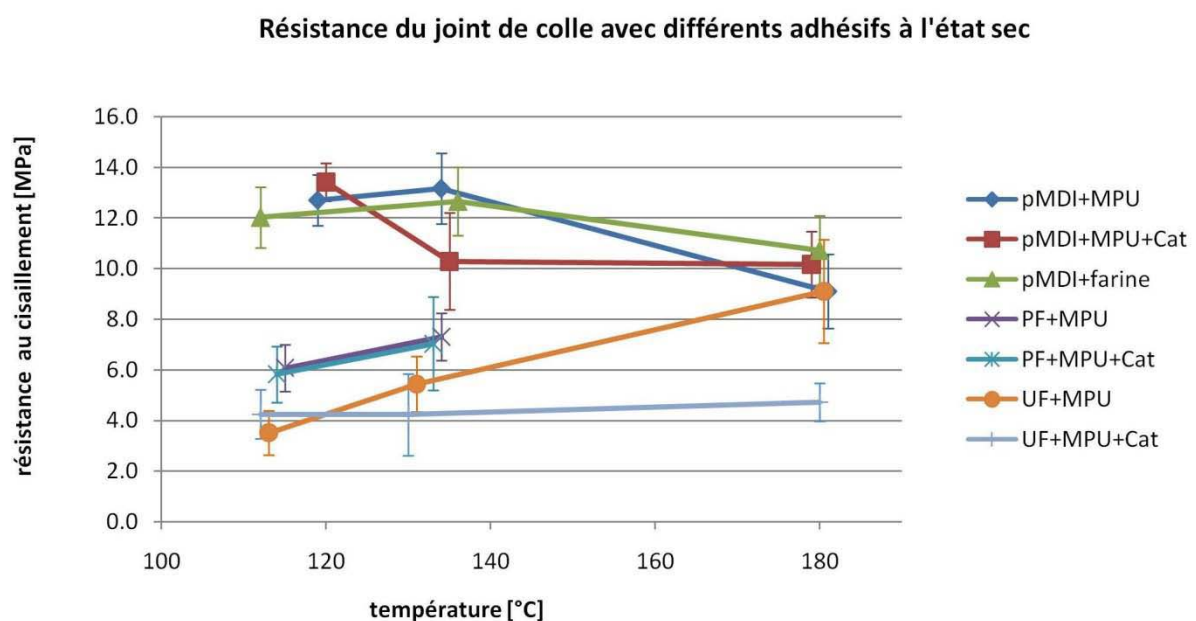


figure 143: Résistance au cisaillement du joint de colle pour différents mélanges à différentes températures

Les résultats des panneaux avec colle **pMDI** à toutes températures et ceux avec colle UF-MPU à 180°C peuvent être considérés, du point de vue statistique, comme un ensemble parce que les différences sont très petites. La rupture a toujours eu lieu dans le bois (rupture cohésive) et jamais dans le joint de colle (rupture adhésive). Les variations de ces mesures et les écarts types sont assez élevés et mettent en évidence l'hétérogénéité du matériau bois. Selon (Wagenführ, 2000), les résistances au cisaillement du hêtre [*Fagus silvatica*] sont situées entre 6.5 et 19.0 N/mm². Lors du pressage, la chaleur crée engendre des contraintes et des déformations dans le bois qui provoquent la baisse de la performance du joint de colle. Les valeurs à 180°C sont légèrement plus faibles car la chaleur a provoqué une dégradation du bois. L'effet du catalyseur dans la poudre de polyuréthane n'a pas pu être mis en évidence. Les quantités de MPU et de catalyseur du mélange sont très faibles (90% de colle pMDI, 9.5% de MPU et 0.5% de mélange). C'est la raison pour laquelle il n'est presque pas possible que seulement 9.5% ou 0.5% de la masse contribue de manière importante à la performance de l'adhésif. Le MPU agit surtout comme agent épaississant.

Les mesures des colles **UF** et **MPU** montrent des résistances plus élevées à 180°C. La raison expliquant la grande différence entre les valeurs de colle UF-MPU et de colle UF-MPU-catalyseur ne

paraît pas claire. Les lamelles de bois du mélange UF-MPU-catalyseur étaient beaucoup plus courbées après le pressage à 180°C que les lamelles du mélange UF-MPU (sans catalyseur). Les tensions dans le joint de colle et dans le matériau lui-même étaient visiblement plus élevées.

La résistance du joint de colle augmente entre 130°C et 180°C. L'augmentation de la résistance est due à la contribution des isocyanates du MPU qui forment des liaisons très fortes. À basses températures seul le système colle UF est actif. À température élevée deux systèmes fonctionnent de manière similaire : le système colle UF et le système MPU. Les valeurs après immersion dans l'eau qui sont décrites dans la suite du travail montrent l'efficacité de ces deux systèmes. La colle UF ne réagit pas avec la poudre de polyuréthane (Mansouri et Pizzi, 2007).

Pas de différence n'a été observée entre les panneaux produits avec la **colle PF** et MPU avec et sans catalyseur. Cela signifie que le catalyseur n'avait pas d'influence, ou du moins pas d'influence significative, dans cette production.

Résistance au cisaillement du joint de colle après 24 h d'immersion dans l'eau

Un des buts principaux de cette série d'essais était de voir l'influence de la colle MPU sur la résistance à l'eau du joint de colle.

Les valeurs de résistance des joints de colle diminuent toujours après l'immersion dans l'eau. En effet, lorsque le bois gonfle, des contraintes apparaissent dans le joint de colle et l'affaiblissent. La force nécessaire à appliquer pour obtenir la rupture est donc plus faible. Après l'immersion dans l'eau, les éprouvettes sont souvent déformées/courbées, ce qui augmente d'autant plus les contraintes dans le joint de colle.

Les mesures après 24 h d'immersion dans l'eau avec de la **colle pMDI** en combinaison avec du **MPU, MPU-catalyseur et farine** ont montré qu'il existe une différence entre les éprouvettes encollées avec de la farine et celles encollées avec du MPU ou un mélange MPU-catalyseur. Après l'immersion dans l'eau, les éprouvettes contenant de la farine perdent de la résistance. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la farine dans le joint de colle absorbe de l'eau et gonfle. Ce gonflement crée des contraintes supplémentaires dans le joint de colle et baisse la résistance du joint.

Les mesures avec MPU et MPU-catalyseur ont montré des valeurs assez similaires car il s'agissait de ruptures cohésives (dans le bois). Il s'agissait donc de la valeur de la résistance mécanique du bois et non de l'adhésif. Les résistances des mesures faites à 180°C varient moins car la chaleur homogénéise la structure du bois.

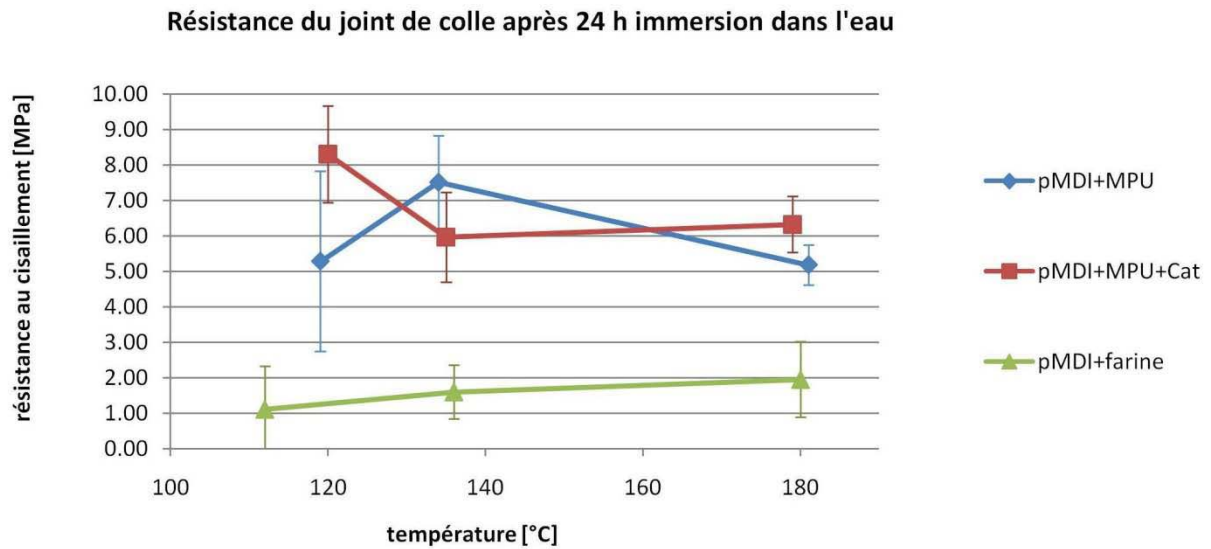


figure 144: Résistance du joint de colle pour différents mélanges avec de la colle pMDI

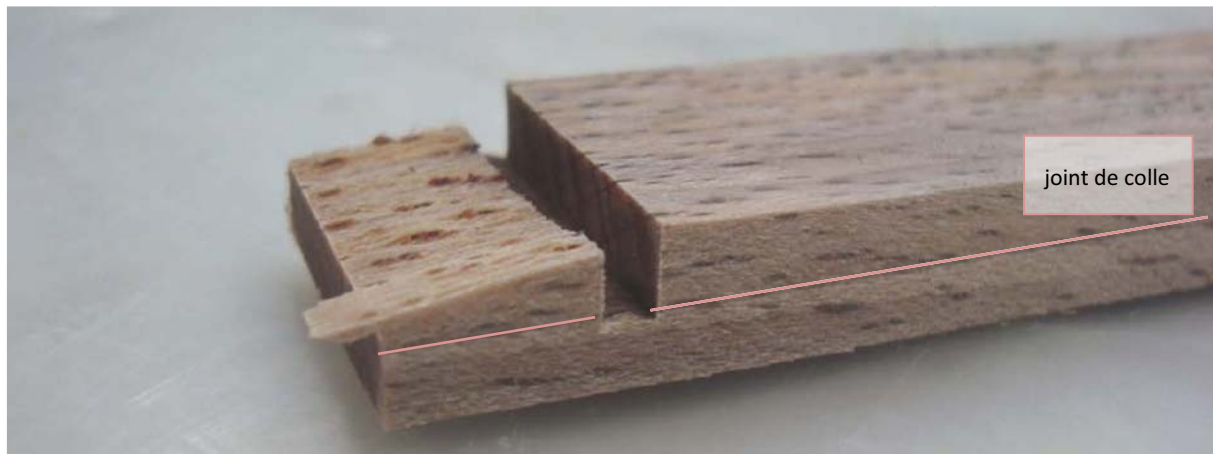


figure 145: Éprouvette de hêtre avec rupture dans le bois (cohésive)

La comparaison des valeurs obtenues avec le mélange **colle UF** et MPU montre une perte importante de la résistance du joint de colle après immersion dans l'eau. La résistance à l'eau de la colle UF est très mauvaise. Les valeurs des échantillons pressés à 110°C et 130°C sont à zéro, car pour ces températures, pas ou très peu des groupes NCO se sont formés. À 180°C les groupes isocyanates des uréthanes contribuent fortement à la résistance du joint de colle. L'ensemble des résultats de ces essais est présenté dans le chapitre 5.10.

Résistance du joint de colle (90% colle UF + 10% MPU) à l'état sec et après 24 h immersion dans l'eau

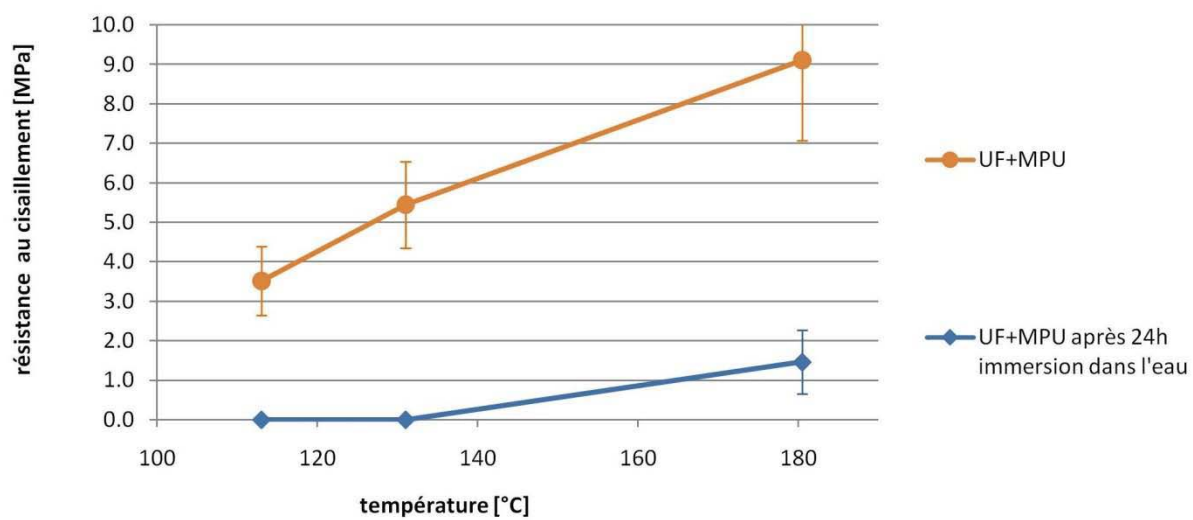


figure 146: Résistance du joint de colle des mesures avec colle UF-MPU

3.4 Modèle du comportement de la poudre de polyuréthane recyclée

Les objectifs de ce sous-chapitre sont de synthétiser les connaissances acquises sur la poudre de polyuréthane recyclée et de créer un modèle décrivant son fonctionnement. Le modèle de la poudre pure puis le modèle de cette poudre combinée à d'autres colles sont décrits.

3.4.1 Décomposition de la poudre de polyuréthane pure

La question principale qui se pose lorsqu'on travaille avec des polyuréthanes recyclés est la suivante: Comment la poudre de polyuréthane se décompose-t-elle sous l'influence de la chaleur? Les mesures RMN du chapitre 3.1.7 mettent en évidence la présence d'une petite quantité d'isocyanates libres dans la poudre de polyuréthane qui a été soumise à des températures élevées. Cela signifie qu'au moins une partie de la poudre de polyuréthane se décompose en donnant des groupes isocyanates. Mis à part les uréthanes, qui sont attaqués pour une température supérieure à 165°C, d'autres groupes isocyanates, dérivés d'allophanates et de biurets se forment également. La quantité exacte des allophanates et biurets formés n'est pas connue. Elle varie selon les différents producteurs et mousses. La température de décomposition du biuret aromatique est supérieure à 115°C et celle d'allophanate est supérieure à 100°C (Szycher, 1999).

La réaction principale qui donne au polyuréthane recyclé sa solidité est la décomposition des uréthanes en polyols et isocyanates. Les groupes isocyanates formés se réorientent et réagissent avec un autre polyol et forment un autre uréthane. La figure suivante montre le fonctionnement des réactions à l'interface de deux morceaux de poudre de polyuréthane qui se vitrifient⁴⁴.

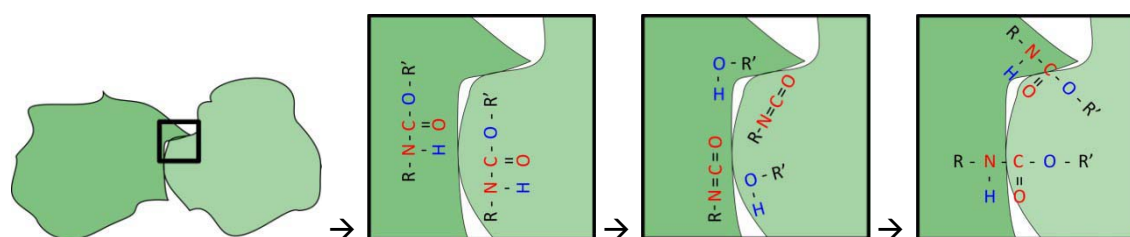


figure 147: Vitrification de la poudre de polyuréthane

Ce simple graphique montre aussi que la distance entre des particules de polyuréthane doit être très courte pour que les fragments du polyuréthane puissent se réorienter avec un partenaire de réaction sur un autre fragment. Le potentiel de Morse (chapitre 1.3.4.4) explique que plus la distance entre les molécules est élevée plus l'énergie nécessaire pour obtenir une réaction augmente. Cela signifie que le processus de pressage favorise ces réactions.

Du point de vue de l'énergie de dissociation, la décomposition de la liaison C-N de l'uréthane devrait être favorisée, étant donné qu'elle a besoin d'une plus petite quantité d'énergie pour être attaquée (Users.Rcn.Com, 2008). Dans ce cas il n'y aurait pas de formation d'isocyanate. Cette hypothèse ne prend pas en compte que le dynamisme d'une réaction peut avoir une très grande influence sur

⁴⁴ vitrifier = réorienter les molécules sans passer à la phase liquide, sans fusion

d'autres réactions et peut favoriser la décomposition d'une autre liaison. Dans la réalité la liaison C-O est attaquée.

Les liaisons C-N sont attaquées pendant la dégradation thermique des allophanates. Cette réaction a déjà lieu pour des températures relativement basses. Cela a été montré avec la production des disques de polyuréthane pur. À 100°C la quantité d'énergie du système est assez grande pour favoriser la rupture de ces liaisons. La figure suivante montre la structure d'une molécule d'allophanate. La partie rouge de la molécule correspond à un uréthane et la partie bleue est un groupe isocyanate qui a réagi avec un uréthane. Cette réaction s'est produite car il y avait un défaut de polyols disponibles et donc formation d'un uréthane. Une poudre de polyuréthane qui a une concentration élevée d'allophanates montre de meilleures résistances à basses températures. Les producteurs de mousse essaient par contre de diminuer la formation d'allophanates. L'énergie nécessaire à la dégradation des liaisons C-O, C-N et C=O est indiquée sur la figure suivante.

Les figures suivantes montrent la décomposition d'un allophanate en polyol et isocyanate:

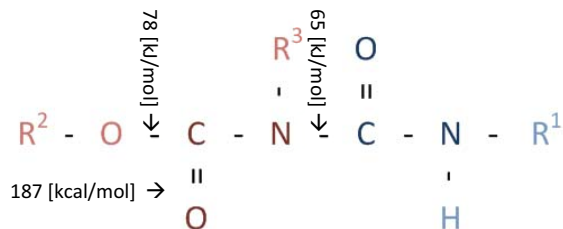


figure 148: Structure d'allophanate

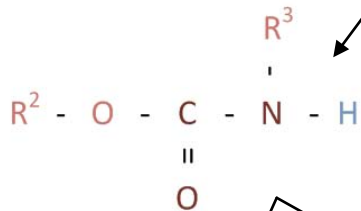


figure 149: Uréthane

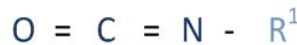


figure 150: Isocyanate de l'allophanate



figure 151: Polyol de l'uréthane

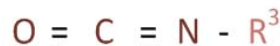


figure 152: Isocyanate de l'uréthane

L'environnement électronique des catalyseurs à base de métal affaiblit la liaison C-O de l'uréthane et la liaison C-N de l'allophanate et permet une dissociation à des températures plus basses.

Les catalyseurs à base de métaux favorisent la décomposition des polyuréthanes par un transfert d'électron (Schmidheiny, 2000).

Une autre théorie qui est valable pour une petite quantité de groupes d'isocyanates, est celle de la libération des NCO qui sont enfermés dans des agglomérations de polyuréées. Ces billes de polyuréée se forment pendant la production de mousse polyuréthane, lorsque les formulations ont une

quantité élevée d'eau (Baugh, 1992) ou d'isocyanates (en excès par rapport au rapport molaire). L'énergie nécessaire pour détruire les agglomérations de polyurée est très faible, car il n'y a pas de décomposition des molécules. Des liaisons de hydrogène faibles et de type Van der Waals deviennent faibles lors que la température augmente (Berthevas, 2009).

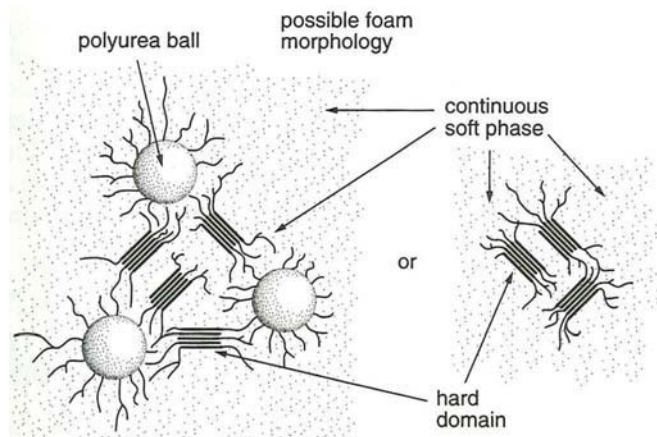


figure 153: bille de polyurée - polyurea balls (Huber, 1992)

L'utilisation de catalyseurs avec un hybride de colle (colle pMDI et MPU) présente quelques dangers. Le catalyseur peut catalyser la colle pMDI de façon à ce qu'elle commence déjà à réagir avant que les copeaux encollés soient dans la presse. Ceci a été constaté avec des catalyseurs liquides à base d'amines qui accélèrent énormément la réaction en présence d'eau.

La poudre de polyuréthane a aussi une concentration importante d'urée di-substituée qui peut atteindre, selon le type de mousse de polyuréthane, jusqu'à 80% de la mousse (Berthevas, Scholer, Grossenbacher, Budney et Villwock, 2008). L'urée di-substituée pourrait être aussi, en théorie, une source d'isocyanate. Mais la liaison C-N qui doit être attaquée reste stable jusqu'à 235-250°C (Szycher, 1999). À des températures aussi élevées il se passe immédiatement une décomposition totale, formant des produits tels que du CO, du CO₂, du NO_x etc. La symétrie de l'urée di-substituée constitue une raison supplémentaire à cette décomposition totale.

Le biuret, qui se forme en situation excès d'isocyanate lors d'une réaction d'urée di-substituée avec un isocyanate, est moins stable que les liaisons C-N de l'urée di-substituée. Par conséquent, la liaison C-N (marquée rouge dans la figure suivante) doit être attaquée de nouveau pour former un isocyanate. Les liaisons C-N de l'urée di-substituée (marquées en vert), sont assez difficiles à attaquer.

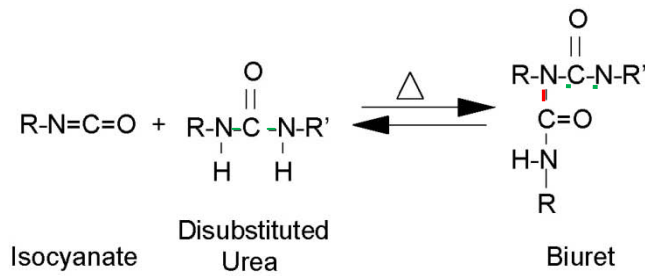


figure 154: Formation de biurée (Kaushiva, 1999)

3.4.2 Influences des paramètres de pressage sur la réactivation de la poudre de polyuréthane

Avant de discuter des détails supplémentaires concernant la réactivation de la poudre de polyuréthane dans la presse, nous allons traiter de ce qui se passe avec le panneau, dans la presse, durant le cycle de pressage.

La figure suivante illustre très bien ce qui se produit avec le panneau conformé au moment où il entre dans la presse. Dans un premier temps le panneau est comprimé très fortement. Dans le cas de cette simulation, la dimension du matelas passe de 80 mm à 22 mm. C'est dans cette phase du pressage que les pressions sont les plus élevées. La température n'augmente pas trop vite. Dès qu'une température plus élevée que 100°C est obtenue à la surface du panneau, l'eau se vaporise. La vapeur entre très rapidement jusqu'au cœur du panneau. Ce phénomène s'appelle "coup de vapeur". Le coup de vapeur est le principal moyen permettant d'emmener la chaleur jusqu'au centre du panneau.

La température au cœur du panneau augmente beaucoup plus lentement que sur les surfaces du panneau et n'atteint pas leurs températures. Les températures au cœur sont d'environ 120°C sur les lignes de production industrielles. Les températures aux surfaces atteignent 180°C au maximum. Ce graphique montre le flux de chaleur dans le panneau et explique pourquoi la poudre de polyuréthane sans catalyseur peut seulement être utilisée dans les couches externes du panneau.

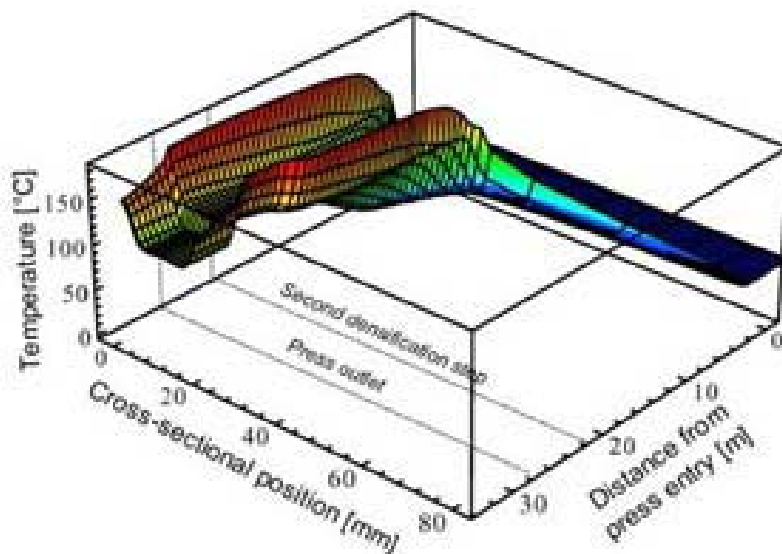


figure 155: Compression du panneau et température pendant le pressage (Thömen, 2007)

Pour la réactivation du polyuréthane, trois facteurs de pressage influencent l'efficacité de la poudre de polyuréthane:

- La **pression**: Plus la pression est élevée pendant le cycle de pressage, meilleur est le contact entre le bois et les particules de polyuréthane et donc meilleure est l'adhésion au bois. La distance entre les molécules diminue et la réaction est favorisée. Plus la pression est élevée, plus la conduction de chaleur, ou bien d'énergie, est grande. Il s'agit de savoir général qui n'a pas été démontré explicitement dans les essais de cette étude.
- La **température**: Plus la température des plaques chauffantes est élevée, plus l'énergie nécessaire à la décomposition du polyuréthane est transmise facilement dans le système. La température est un facteur physique décisif pour la décomposition du polyuréthane. Le catalyseur a un effet positif sur la température, cela signifie que la décomposition se déclenche à une température plus basse que sans catalyseur. Le catalyseur baisse la température de décomposition de 165°C à 147°C, car il provoque le transfert d'électrons. La température de réactivation de la poudre de polyuréthane est très élevée. Avec les presses classiques, il est nécessaire d'appliquer des temps de pressage très longs pour obtenir des températures supérieures à 145°C au cœur du panneau. Les presses à vapeur sont plus adaptées pour ce type d'adhésif, car elles permettent d'obtenir plus facilement des températures élevées.

La température est le facteur le plus important pour l'attaque de la liaison C-O et la formation de l'isocyanate.

- Le **temps**: Plus le temps de pressage est long, plus la quantité d'énergie introduite dans le système est grande et plus les températures au cœur du panneau sont élevées. Le temps influence l'intensité de la décomposition du polyuréthane. Le facteur décisif reste la température. Il faut absolument dépasser la température de 165°C avec la poudre sans catalyseur afin de démarrer la décomposition des uréthanes de la poudre de polyuréthane. Si un panneau de 22 mm est produit avec une vitesse de 10 s/mm, le panneau reste pendant 220 s dans la presse. Un panneau de 8 mm produit avec la même vitesse spécifique ne reste que 80 s dans la presse. L'énergie d'activation est plus faible et il se pourrait qu'il y ait moins d'uréthanes qui se soient décomposés. Ceci explique pourquoi la réactivation de la poudre de polyuréthane ne fonctionne pas si bien à vitesse de pressage élevée pour les panneaux minces. Les résultats sur les lignes de production multi-étages sont meilleurs que ceux obtenus sur les presses continues. Le temps de pressage est responsable de cette différence. En effet, avec les presses en continu le temps de pressage est en général inférieur aux temps de pressage avec les presses multi-étages. Cela signifie que le temps sous pression du panneau est plus long et l'énergie totale introduite dans le système est plus élevée. Lors de la production des panneaux à l'échelle du laboratoire, il a aussi été montré que l'influence du temps de pressage est négligeable si la température reste inférieure aux 165°C. Après le pressage, la température dans le cœur du panneau reste pendant un certain temps assez élevée. Le panneau refroidit lentement. La colle pMDI assure que le contact entre le bois et la poudre de polyuréthane reste élevé et des ponts uréthane peuvent encore se reformer dans le panneau. En production industrielle où le panneau n'est pas refroidi après

le pressage et est stocké encore chaud, les valeurs mécaniques sont supérieures à celles où ils sont refroidis avant stockage (Grossenbacher, 2009).

3.4.3 Polyuréthane en contact avec une colle classique

Pénétration

Pendant le processus de pressage, la colle présente sur les copeaux est chauffée et sa viscosité baisse. La colle pénètre dans la surface du bois et le contact entre la colle et le bois s'améliore avant que le durcissement se produise. En utilisant de la poudre de polyuréthane en combinaison avec une colle classique la pénétration de la colle classique dans le bois se trouve diminuée. Par conséquent, une plus grande quantité d'adhésif se trouve à la surface du copeau, mais l'imprégnation des copeaux avec de la colle est plus mauvaise. Les résistances mécaniques augmentent lorsque l'on utilise de la poudre de polyuréthane. En contrepartie les panneaux ont un gonflement plus élevé. Les deux figures suivantes illustrent la pénétration de la colle pMDI (brune) dans le substrat ou bois (gris) et l'effet de la poudre de polyuréthane (vert).

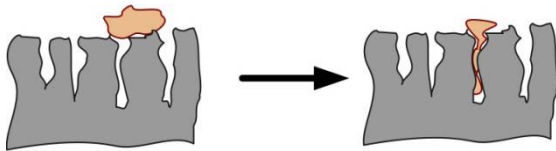


figure 156: Colle classique sur le substrat, bonne imprégnation

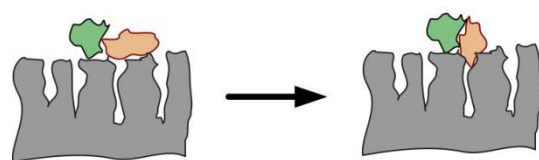


figure 157: colle classique avec MPU sur le substrat, moins bonne imprégnation

La poudre de polyuréthane est, du point de vue de sa capacité adhésive, moins bonne que la colle pMDI. Puisque la poudre de polyuréthane a l'effet de diminuer la pénétration de la colle pMDI, la capacité adhésive du système colle pMDI-MPU peut être identique. La poudre de polyuréthane profite donc de la colle pMDI qui reste à la surface. L'adhésif principal reste la colle pMDI. Ce fait a été discuté dans lors des mesures du profil de la densité.

L'influence de l'essence de bois sur la pénétration

La surface des copeaux des différentes essences de bois ont des structures avec des aspérités plus ou moins prononcées. La surface du copeau a une grande influence sur l'encollage et sur la forme de la gouttelette. Chez des feuillus, qui possèdent de grands vaisseaux, plus de colle est absorbée que chez les résineux (Meinecke et Kluditz, 1962).

Le peuplier [*Populus tremula*] a entre 70 et 90 **vaisseaux** par mm² où la colle pMDI peut pénétrer. Le diamètre du lumen des vaisseaux de peuplier varie de 35 à 70 µm. Cela signifie qu'il y a une grande porosité où la colle pMDI peut pénétrer, ou même être aspirée par capillarité dans les vaisseaux. Les résineux ont une structure beaucoup plus simple que les feuillus et n'ont pas de vaisseaux. Il y a donc moins de colle absorbée dans le bois.

Le diamètre des lumens des **fibres**⁴⁵ du peuplier [*Populus tremula*] et le diamètre des lumens des trachéides⁴⁶ du pin [*Pinus sylvestris*] sont assez similaires et ne donnent donc pas une base de discussion concernant la force capillaire.

Selon (Gruver et Brown, 2006), la profondeur de pénétration de la colle par les rayons ligneux est assez élevée chez le pin. Il semble que la colle pénètre plus profondément chez le pin que chez le peuplier. La profondeur de pénétration et la quantité de colle absorbée sont donc deux choses différentes. La quantité totale de colle absorbée par la surface du bois devrait être plus élevée chez le peuplier à cause de la présence de vaisseaux.

L'humidité du bois a une grande influence sur la pénétration. À 0% d'humidité du bois, la pénétration varie entre 200 et 650 µm. À une humidité de 5% la profondeur de la pénétration est supérieure à 800 µm. Entre 5% et 12% d'humidité du bois il n'y a pas de différences significatives de profondeur de pénétration (voir figure suivante). (Gruver et Brown, 2006) expliquent ce phénomène par le fait que les torus se ferment lorsque l'on sèche le bois jusqu'à 0% d'humidité. Le flux de liquide se trouve donc diminué.

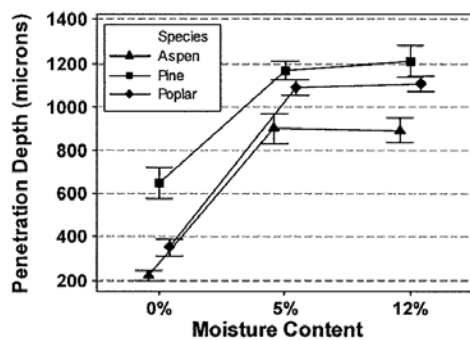


figure 158: Pénétration de colle pMDI dans la structure du bois pour différentes valeurs d'humidité (Gruver et Brown, 2006)

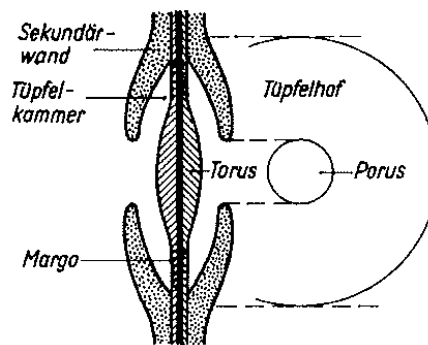


figure 159: Structure d'une ponctuation, avec torus, entre les parois de deux fibres (Wagenführ, 2000)



figure 160: Torus ouvert et torus fermé (Wagenführ, 2000)

Une diffusion de colle par les parois du bois n'a pas été constatée (Gindl, Schöberl et Jeronimidis, 2004). Le fait que la colle pénètre beaucoup plus fortement dans le bois à 5% que à 0% d'humidité du bois est contradictoire avec les mesures faites par (Bellmann, 1987). Selon Bellmann, la plupart des torus se ferment déjà pour une humidité du bois de 25% et la pénétration est diminuée.

⁴⁵ lumen de fibres du peuplier [*Populus tremula*] = 10.0 – 24.0 µm (Wagenführ, 2000)

⁴⁶ lumen des trachéides du pin sylvestre [*Pinus sylvestris*] bois final = 11.7 – 24.6 µm; bois initial = 18.5 – 54.3 µm (Wagenführ, 2000)

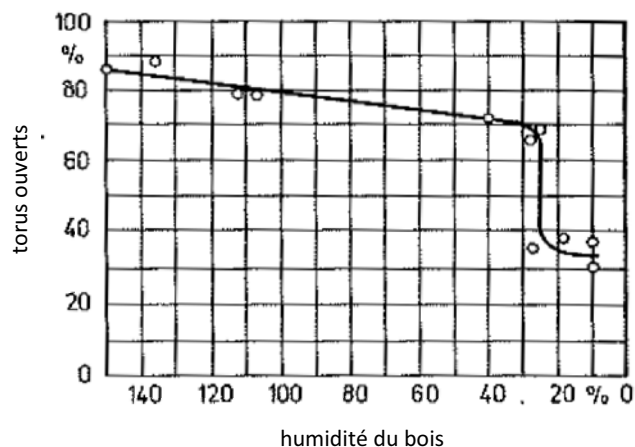


figure 161: Pourcentage des torus qui se ferment, en baissant l'humidité du bois (Bellmann, 1993)

Dans le cas de la production de panneaux OSB, tous les torus devraient être fermés, car le bois est séché en dessous de 5% d'humidité du bois. Les torus se ferment irréversiblement. Cela signifie qu'ils restent fermés même l'humidité du bois est augmentée fortement. La présence de résine pourrait expliquer aussi la faible pénétration de la colle dans le pin. Le pin sylvestre [*Pinus sylvestris*] a une teneur de 1.6% en résine (Wagenführ, 2000). Le peuplier [*Populus tremula*] ne contient pas de résine. Les surfaces contenant de la résine sont beaucoup plus difficiles à mouiller. Cela explique pourquoi la colle pMDI pénètre plus facilement dans la structure du peuplier que dans celle du pin.

L'effet de la poudre de polyuréthane comme agent épaississant est donc plus grand chez des feuillus que chez des résineux et améliore les valeurs mécaniques du panneau. Ceci a aussi été constaté par Mobius Technologies lors de la production industrielle de panneaux OSB avec du peuplier (Budney, 2009).

La qualité de la coupe et l'état des coupeuses ont aussi une grande influence sur la qualité de l'encollage (Meinecke et Klauditz, 1962).

Cette petite discussion montre que la pénétration d'un liquide dans le bois est un phénomène très complexe.

Influence de la température sur la pénétration de la colle

La température change la viscosité de la colle. Plus la température est élevée, plus la colle est liquide et plus elle pénètre profondément dans la structure du bois. Dans la production des panneaux, un moyen très simple d'augmenter la capacité d'une ligne est de préchauffer les copeaux avant la presse. Ceci provoque une augmentation de la vitesse de la ligne de production. L'augmentation de la température des copeaux a un effet sur la vitesse de pénétration. Ce phénomène a été étudié dans les laboratoires de l'entreprise Huntsman (Phanopoulos, 2007).

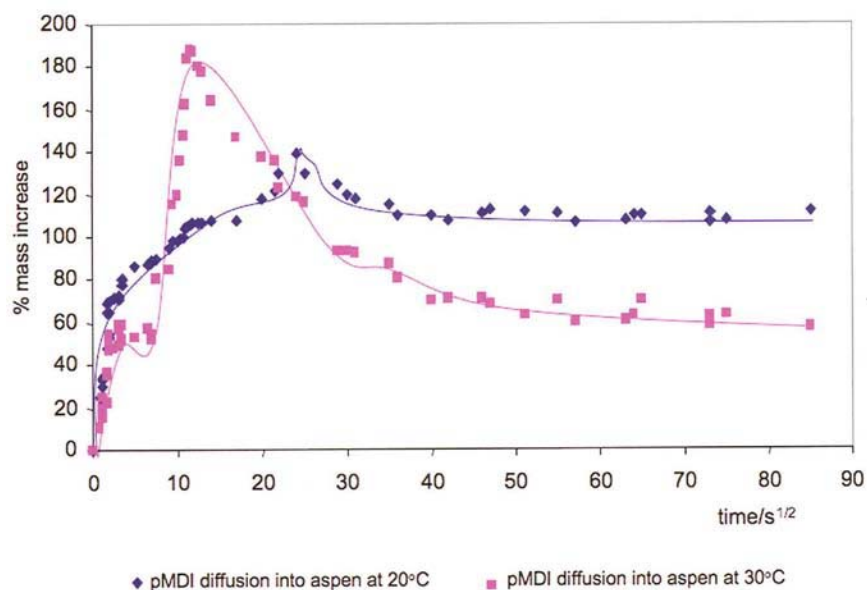


figure 162: Profil de diffusion de pMDI dans le peuplier [*Populus tremula*] à différentes températures (Phanopoulos, 2007)

Taille des gouttelettes de colle pMDI

Une autre hypothèse est que la taille des gouttelettes de colle pMDI ont une influence sur l'efficacité de la poudre de polyuréthane. Si la taille des gouttelettes de colle pMDI est grande, il reste suffisamment de colle pMDI à la surface de la particule de poudre de polyuréthane pour une bonne adhésion. La colle pMDI est responsable de la majeure partie de l'encollage et la poudre de polyuréthane évite une trop forte pénétration dans la structure du bois.

Dans le cas où les gouttelettes de colle pMDI sont très petites, la colle pMDI est trop absorbée par la poudre de polyuréthane, et le film de colle pMDI à la surface de la poudre est trop mince pour l'encollage.

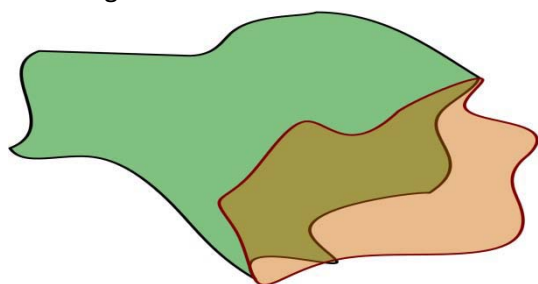


figure 163: Particule de poudre de polyuréthane avec une grande gouttelette de colle pMDI

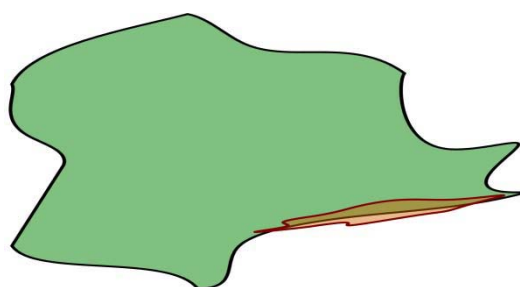


figure 164: Particule de poudre de polyuréthane avec une petite gouttelette de colle pMDI

Poudre de polyuréthane comme fournisseur de polyol

Lorsque la poudre de polyuréthane se décompose, quelques groupes hydroxyles et des isocyanates sont formés. Ces groupes hydroxyles peuvent réagir avec les groupes isocyanate de la colle pMDI. La poudre de polyuréthane contient plusieurs espèces chimiques qui peuvent réagir avec la colle pMDI. Des résidus de catalyseur, comme par exemple des amines, peuvent être contenus dans la poudre de polyuréthane. Les mesures GC/MS ont montré l'existence de plusieurs produits à base d'amine (chapitre 2.8).

3.4.3.1 Réaction des groupes d'isocyanate avec le bois

Dans la littérature, on trouve plusieurs opinions concernant la réaction chimique directe entre les groupes hydroxyle du bois et les groupes isocyanate de la colle pMDI. Cette réaction est peu probable, car la quantité importante d'eau libre, présente sous forme de vapeur et de grande mobilité, gêne cette réaction.

La vitesse de réaction avec l'eau est très élevée. Il n'y a que peu de produits qui puissent réagir plus vite avec la colle pMDI que l'eau (voir tableau 4). La quantité de groupes pMDI qui réagissent avec les groupes -OH du bois est très faible car il faut que le pMDI puisse passer à travers la couche monomacréculaire d'eau. Selon la littérature il existe seulement une liaison bois-résine pour 1000 à 1600 liaisons résine-résine (Allan, Neogi et Pizzi, 1971). De plus, des liaisons covalentes Van der Waals sont aussi présentes.

Les liaisons Van der Waals, une attraction des électrons, sont beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes. L'énergie des liaisons de Van der Waals est de 0.5 à 5 kJ/mol alors que celle des liaisons covalentes, des liaisons simples, est de 150 à 500 kJ/mol (www.wikipedia.org, 2009). Cela signifie que la colle pMDI devrait avoir des résistances au moins 30 fois plus élevées si la colle pMDI réagissait principalement avec le bois en formant des liaisons covalentes. La différence des taux d'encollage entre la colle pMDI, qui peut former des liaisons covalentes, et des systèmes qui ne forment que des liaisons de type van der Waals devrait aussi être 10 fois plus élevée. Cela n'est pas le cas.

Le taux d'encollage dans la production de panneaux OSB, produits avec de la colle pMDI est autour de 4%. Le taux d'encollage des panneaux produits avec la colle MUPF est autour de 12%. Ceci consiste en une très simple argumentation montrant qu'une majeure partie de la colle pMDI réagit avec l'eau des copeaux et ne forme donc que des liaisons faibles de type de Van der Waals avec le substrat. Ceci reflète aussi les résultats trouvés dans la littérature. Il y a donc un ancrage mécanique de l'adhésif sur, ou bien dans, les copeaux.

3.4.4 Facteur de compression

Le facteur de compression correspond au rapport entre la masse volumique du matériau avant pressage et après le pressage. Le facteur de compression se calcule dans la manière suivante:

$$\frac{\text{masse du panneaux} - \text{masse de produits chimiques [kg/m}^3\text{]}}{\text{masse volumique du bois utilisé [kg/m}^3\text{]}} = \text{facteur de compression}$$

Les produits chimiques ajoutés sont la colle, des produits hydrophobes permettant de contrôler le gonflement des panneaux et le durcisseur permettant d'accélérer la réaction de la colle. Dans la production de panneaux, l'optimisation est souvent faite avec le but de produire un panneau de petite densité. Pour garantir les résistances mécaniques nécessaires à une qualité OSB3, les panneaux ont en général une densité supérieure à 600 kg/m³. Dans le tableau suivant sont présentés trois exemples de facteurs de compression pour une densité de panneau de 640 kg/m³. En général, le hêtre [*Fagus sylvatica*] n'est pas utilisé pour les panneaux OSB. Il a été choisit seulement pour le calcul et pour montrer le résultat qui en découle avec une essence de bois de densité élevée.

tableau 21: Facteur de compression

densité du panneau [kg/m ³]	masse de produits chimiques ajoutée [kg/m ³]	masse de bois dans 1 m ³ de panneaux [kg/m ³]	essence de bois	masse volumique du bois utilisée [kg/m ³]	facteur de compression
640	40	600	hêtre [<i>Fagus sylvatica</i>]	700	0.9
640	40	600	tremble [<i>Populus tremula</i>]	430	1.4
640	40	600	pin weymouth [<i>Pinus strobus</i>]	490	1.2

Plus le facteur de compression est élevé plus la surface du panneau sera fermée et plastifiée pendant le pressage. Il n’y a donc pas de grandes aspérités sur la surface et sur les bords du panneau. Plus le facteur de compression est élevé, plus la structure du bois est comprimée. Ce panneau est moins résistant à l’humidité, car le bois gonfle beaucoup plus que pour un panneau à facteur de compression bas.

Le facteur de compression a aussi une influence sur l’utilisation de la poudre de polyuréthane. Si le facteur de compression est élevé, le contact entre le bois et la poudre de polyuréthane est très bon. Le facteur de compression est en général plus grand avec une production de panneaux dont l’essence de bois utilisée a une faible masse volumique. On peut donc admettre que la poudre de polyuréthane recyclée fonctionne mieux avec des essences telles que le tremble [*Populus tremula*]. De plus, la pression sur le polyuréthane est plus élevée, ce qui améliore le contact entre les différents partenaires de réaction et la réorganisation des uréthanes est ainsi facilitée. La figure suivante explique ce phénomène:

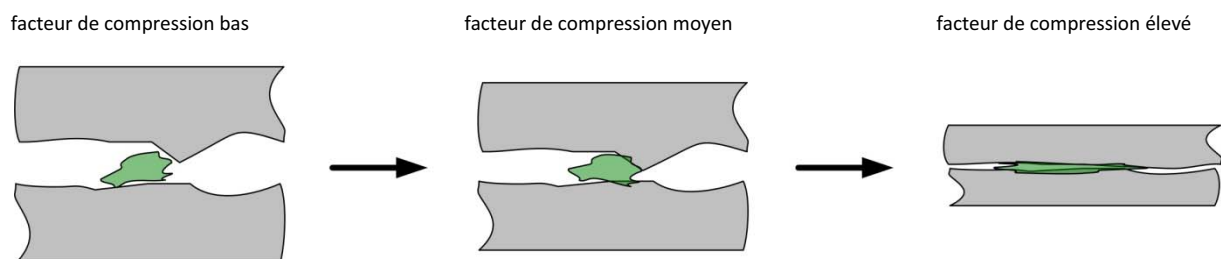


figure 165: Bois (gris) avec adhésif (vert) non comprimé, comprimé légèrement et comprimé fortement pendant le collage

Dans une production avec un facteur de compression élevé la pression de vapeur est plus élevée car les bords du panneau sont plus compacts et emprisonnent la vapeur. Ceci est d’autant plus prononcé pour la production de panneaux de fibres à densité élevée. La pression de vapeur générée est de 2 à 3 bar. À pression de vapeur élevée, de plusieurs centaines de bar, les forces cisaillement, qui peuvent accélérer la décomposition des uréthanes, sont grandes. Les forces tranchantes de 2 et 3 bar sont probablement négligeables. À température élevée, avec une humidité élevée et sous pression, le bois se plastifie puis se comprime. Le contact du bois avec le MPU s’améliore et la distance intramoléculaire diminue. Dans la production de panneau OSB, l’humidité de la couche externe est beaucoup plus élevée que celle de la couche médiane. Si le profil de pression pendant le pressage ou la pression à l’entrée de la presse sont beaucoup plus élevés, la plastification est favorisée dans les couches externes. C’est la raison pour laquelle la couche externe est beaucoup plus plastifiée et

comprimée que la couche interne. Par conséquent, l'adhésion entre le MPU et le bois est meilleure dans les couches externes.

3.4.5 Surface spécifique de colle pMDI-MPU

La densité de versement de la poudre de MPU300 est de 175 à 250 kg/m³. La densité des parois de la poudre de polyuréthane est proche de 1200 kg/m³ et donc très proche à la densité de la colle pMDI. La densité de versement peut être influencée durant le procédé de pulvérisation. La densité de la colle pMDI est de 1230 kg/m³, soit 5 fois supérieure à la densité du MPU. Si la colle pMDI est substituée par de la poudre de polyuréthane, la surface spécifique de l'adhésif augmente considérablement. Les fragments des squelettes des cellules de mousse de polyuréthane ont une très grande surface et une très petite densité de versement. Par conséquent, la surface spécifique de la poudre de polyuréthane est très grande. La faible réactivité de la poudre de polyuréthane est compensée par sa grande surface. Néanmoins le problème de l'adhésion du mélange de colle devient prédominant à partir d'un rapport de 40% de MPU sur 60% de colle pMDI. Le joint de colle ne montre plus d'adhésion avec le substrat.

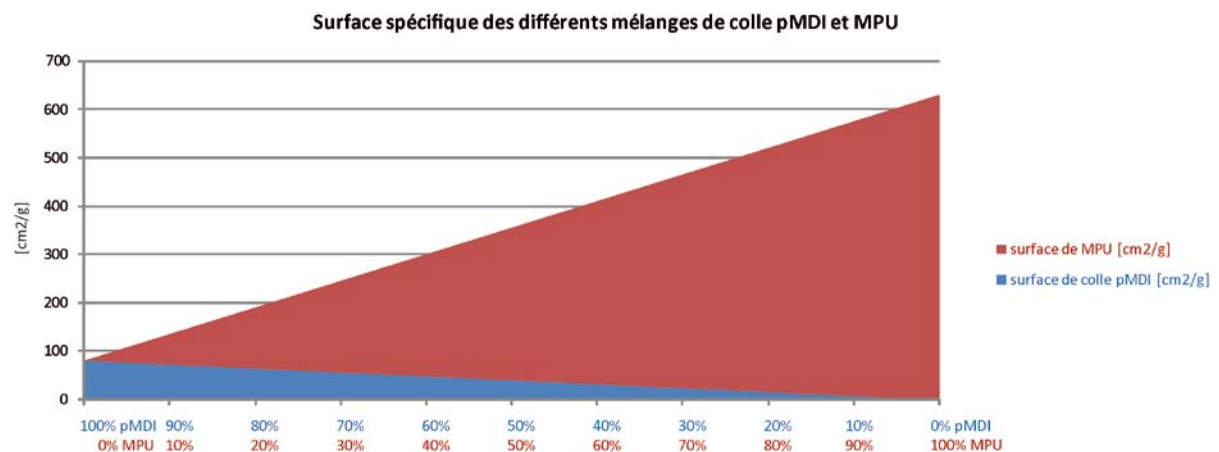


figure 166: Surface spécifique de MPU-pMDI

Les gouttelettes de pMDI sortent des atomiseurs avec une taille de l'ordre de 60µm. Les squelettes des cellules de mousse de polyuréthane ont un diamètre de 25µm et sont très minces. L'écart des valeurs de base pour le calcul de l'évolution de la surface spécifique, en ajoutant le MPU, est très grand. La base de ce calcul est faite sur un squelette de MPU de diamètre relativement grand. Mais l'augmentation de la surface peut être encore beaucoup plus grande. Pour ce calcul on suppose que les surfaces de la poudre de polyuréthane et des gouttelettes de pMDI sont absolument lisses. La morphologie n'a pas été respectée dans ce calcul. Les valeurs du résultat devraient être différentes en respectant la morphologie, mais ce calcul permet une bonne approximation de la surface spécifique.

La distribution et la taille des particules de poudre de polyuréthane ont une très grande influence sur l'encollage. Les petites particules s'accrochent mieux sur la surface des copeaux de bois que les grandes. Une bonne distribution des particules de poudre de polyuréthane améliore aussi l'adhésion entre la poudre de polyuréthane et les copeaux. Mais si les particules sont trop petites, la poudre de polyuréthane pénètre trop fortement dans les structures du bois et il n'y a plus suffisamment de

pression exercée par le copeau sur les particules. L'adhésion entre deux copeaux de bois ne peut plus se produire.

Plus les particules sont petites, plus la surface spécifique de la poudre est grande et plus la probabilité qu'elles soient en contact avec des gouttelettes de colle pMDI, pour former un mélange de colle pMDI et MPU, est grande.

3.4.5.1 Résumé des facteurs entrant en jeu dans l'encollage avec le MPU

Le chapitre 3.4 montre quelques paramètres qui entrent en jeu dans l'encollage de la poudre de polyuréthane, de la colle pMDI et du bois. Un très grand nombre de facteurs pourraient avoir une influence sur l'encollage. L'étude de littérature donne plusieurs informations contradictoires concernant la pénétration de la colle dans le bois. Ceci est probablement dû aux différents traitements du bois et conditions sous lesquelles les essais ont été menés. Selon les conditions de réalisation des essais, l'ordre des facteurs qui influencent l'encollage varie.

3.5 Calcul économique

3.5.1 Fluctuations des prix des matières premières

Les fluctuations des prix des matières premières du polyuréthane sont très grandes et sont liées aux fluctuations du prix du pétrole. Certaines variations de prix sont dues aussi à l'augmentation de la capacité de la production de MDI. La dernière baisse du prix de l'année 2008 des matières premières du polyuréthane a été causée par la crise financière et économique mondiale.

La courbe noire de la figure suivante indique les variations du prix de la colle pMDI. Le prix de la colle pMDI était entre 2005 et 2007 nettement supérieur à 2000 €/t. À la fin de l'année 2008, le prix se situait autour de 1150 €/t.

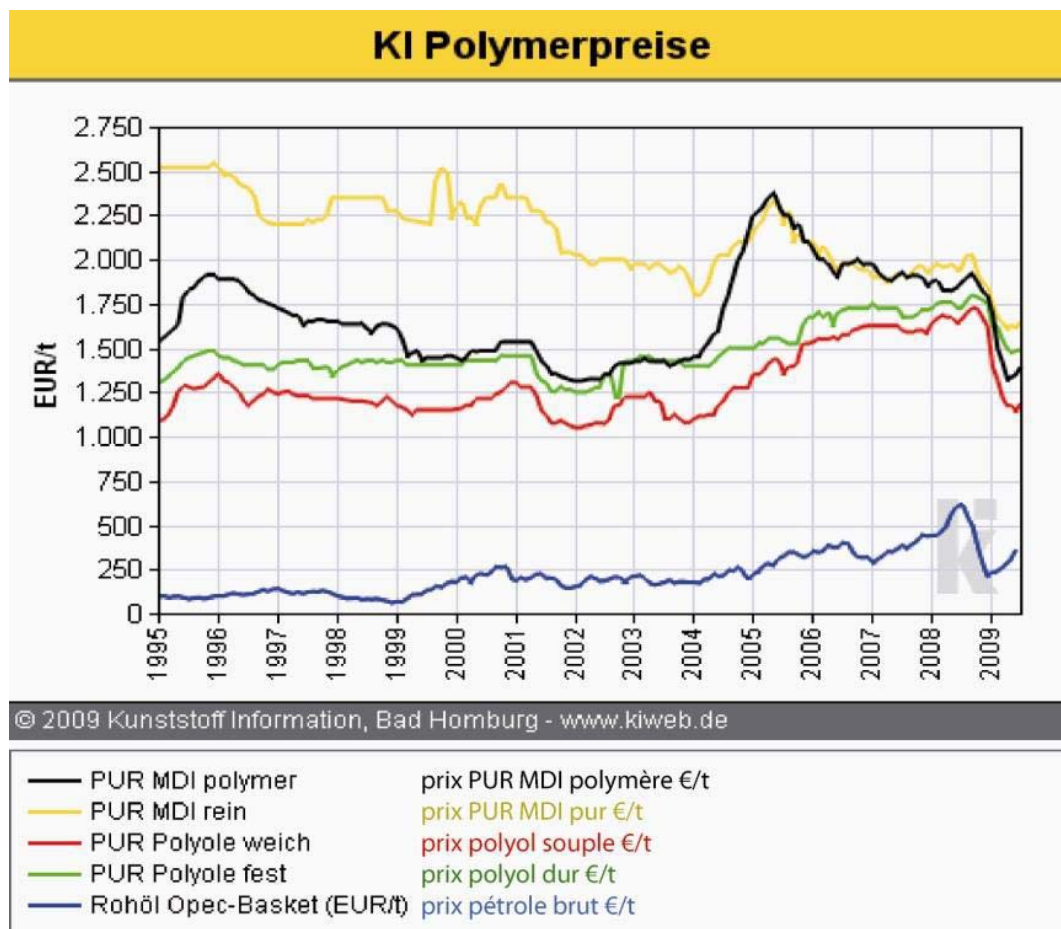


figure 167: Évolution des prix du MDI, du polyol et du pétrole (Www.Kiweb.De, 2009)

Plus le prix de la colle pMDI baisse, plus il est difficile, pour l'entreprise Mobius Technologies, de rester compétitif avec la poudre de polyuréthane recyclée. Probablement, les prix des déchets de polyuréthane sont aussi en baisse, mais pas autant que ceux des matières premières. Aucune information publique et fiable sur les prix des déchets de polyuréthane n'a pu être collectée.

Les coûts de transformation du polyuréthane en poudre de polyuréthane restent plus ou moins les mêmes. Pour un prix bas de déchets de polyuréthane, la part des coûts de transformation par rapport aux coûts totaux est, par conséquent, plus grande.

tableau 23: Prix du MPU pour différents taux de catalyseur

prix de MPU pour différents taux de catalyseur			
taux de catalyseur [%]	prix MPU-catalyseur [€/t]	taux de catalyseur [%]	prix MPU-catalyseur [€/t]
0.0	700	1.3	1775
0.1	784	1.4	1857
0.2	867	1.5	1938
0.3	951	1.6	2019
0.4	1034	1.7	2100
0.5	1117	1.8	2181
0.6	1200	1.9	2262
0.7	1282	2.0	2343
0.8	1365	2.1	2423
0.9	1447	2.2	2503
1.0	1529	2.3	2584
1.1	1612	2.4	2664
1.2	1693	2.5	2743

La figure suivante montre une comparaison des coûts d'adhésif sans et avec utilisation de poudre de polyuréthane. Cette comparaison se base sur des prix de colle pMDI bas. Du point de vue économique, la poudre de polyuréthane est très compétitive. **Malheureusement le catalyseur utilisé pour baisser la température de décomposition de la poudre de polyuréthane ne satisfait pas aux exigences techniques pour la couche interne des panneaux OSB, produits sous conditions classiques.**

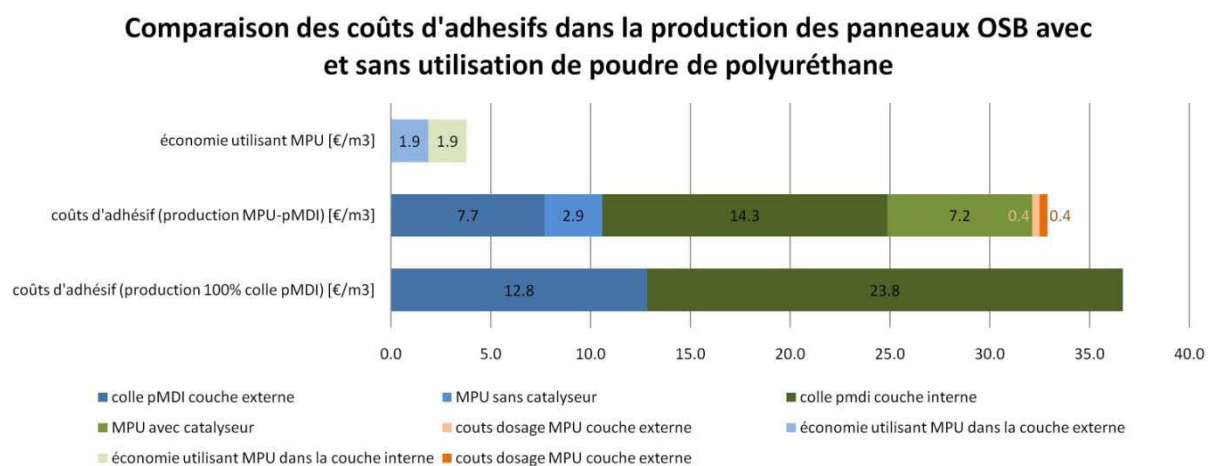


figure 168: Coûts d'adhésifs avec et sans MPU avec un prix de colle pMDI de 1250 €/t, de MPU avec 0.3% de catalyseur de 950 €/t et de MPU sans catalyseur de 700 €/t (degré de substitution de 40%)

Une autre possibilité, permettant l'utilisation de poudre de polyuréthane dans la couche interne, serait d'augmenter le temps de pressage ce qui augmenterait la température au cœur du panneau. Ceci pourrait être réalisé sur tous les types de presses, en baissant la vitesse de production. Les presses injection à vapeur favorisent l'augmentation plus importante de température au cœur du panneau. Avec ce type de presse, la vapeur passe au travers du panneau pendant le cycle de

pressage et il est très facile d'augmenter la température au cœur du panneau. Une augmentation de température au cœur des panneaux signifie toujours une perte de capacité de la ligne. Vue la situation actuelle du marché, où la capacité de production des panneaux OSB excède largement à la demande du marché et beaucoup d'usines sont forcées d'arrêter leur production, cette variante pourrait être une solution envisageable. Il faut cependant tenir compte du fait que la totalité des frais par unité produite augmente, quand la vitesse de production baisse. Pour un séchoir, par exemple, l'énergie nécessaire pour sécher le bois baisse, mais l'énergie nécessaire pour garder le séchoir à température fixe reste la même. Donc c'est l'efficacité du séchoir qui diminue. Aussi le rendement de tous les moteurs électriques est meilleur à capacité élevée. En période de boom économique, aucun producteur de panneau n'acceptera des pertes de capacité.

4 Conclusions générales, limites des solutions et perspectives

La substitution de la colle pMDI avec de la poudre de polyuréthane a non seulement un intérêt économique, mais aussi un intérêt écologique. La diminution des matières premières utilisées dans les panneaux OSB, conséquence de l'utilisation de la poudre de polyuréthane comme adhésif est très intéressante.

Les résultats préliminaires de substitution de la colle pMDI avec de la poudre de polyuréthane dans les couches externes des panneaux, obtenus lors de la collaboration entre les entreprises Mobius Technologies et Kronoply, ont donné des informations de base pour ce travail. Les résultats obtenus sur les lignes industrielles de plusieurs producteurs de panneaux OSB ont montré que, dans des cas particuliers, il est possible d'être plus compétitif avec un mélange de poudre de polyuréthane et de colle pMDI qu'avec de la colle pMDI pure.

Une importante partie de ce travail était de trouver les raisons pour lesquelles la poudre de polyuréthane, qui est chimiquement peu réactive, peut être compétitive avec la colle pMDI qui est très réactive et très performante. La poudre de polyuréthane ne peut être utilisée comme adhésif que grâce aux interactions existantes aux interfaces entre la colle pMDI et la poudre de polyuréthane. Les propriétés de la poudre de polyuréthane et les caractéristiques de ces interactions ont été étudiées dans cette thèse. L'ensemble des propriétés de la poudre de polyuréthane permet une substitution de colle pMDI jusqu'à 40% dans les couches externes sans avoir de changement important des propriétés des panneaux. La substitution dans la couche interne, dans des conditions de production normales, n'a pas abouti. En effet, la poudre ne subit pas de décomposition partielle en surface à de telles températures et le contact entre la poudre et le bois n'est pas aussi bon que dans les couches externes.

Ce travail a montré que l'essence du bois a une influence sur l'efficacité de la poudre de polyuréthane. L'influence de la pénétration des colles dans les différentes essences de bois serait un point de recherche très intéressant à approfondir. Une étude pour mieux connaître les effets à la surface des copeaux et l'influence de la technologie de pressage sur la performance de la poudre de polyuréthane serait très intéressante. Des essais avec des presses à vapeur pour obtenir des températures très élevées au cœur du panneau permettraient aussi d'apporter des résultats fondamentaux.

L'objectif principal était de trouver un catalyseur qui ait la capacité de baisser la température de décomposition de la poudre de polyuréthane. L'idée de base était que les réactions dans la production des polyuréthanes sont réversibles. Des catalyseurs, qui sont utilisés dans la production de polyuréthane, ont donc été utilisés en espérant trouver un catalyseur qui permette d'obtenir le même effet sur la décomposition que celui obtenu sur la polymérisation.

Des catalyseurs à base d'amines ont été testés dans une première série. Ces catalyseurs se volatilisent avant d'avoir un effet sur le polyuréthane. Par conséquent cette voie de recherche a été abandonnée.

Dans une deuxième série, des catalyseurs à base des métaux ont été testés. Une majeure partie des catalyseurs testés sont des catalyseurs où l'acétylacétonate entoure un atome métallique. Les

catalyseurs d'acétylacétonate de nickel et de cobalt n'ont pas eu d'effet significatif. Ces catalyseurs sont d'autre part dangereux pour l'homme.

Les acétylacétonates de fer et de zinc ont montré des résultats beaucoup plus intéressants. Les catalyseurs de zinc ont un effet positif sur la décomposition du polyuréthane à basses températures et à températures élevées. Les catalyseurs d'acétylacétonate de fer semblent permettre d'augmenter la résistance mécanique des panneaux à températures élevées.

Grâce à des mesures pour la résonance magnétique nucléaire il a été possible de détecter l'impact positif du catalyseur sur la décomposition de la poudre de polyuréthane. Plus des groupements isocyanate ont été détectés dans le mélange.

La concentration d'allophanates et de biurée a une très grande influence sur la performance de la poudre de polyuréthane comme adhésif à basses températures. La liaison C-N, qui doit être attaquée pour former un uréthane et un isocyanate à partir d'un allophanate, n'est pas si résistante que le pont C-O qui doit être attaqué pour former un isocyanate à partir d'un uréthane. Mobius Technologies n'a pas la possibilité d'influencer la concentration en allophanates de ses poudres, mais ils peuvent sélectionner les sources de déchets de mousse de polyuréthane selon le taux d'allophanate et biurée. Un taux élevé d'allophanates serait, dans notre cas spécifique, un avantage. Mais, dans la production de polyuréthane, une grande concentration d'allophanate n'est pas toujours désirable.

Le catalyseur satisfait partiellement aux exigences de réduction de la température de décomposition du polyuréthane. **Un résultat optimal, où le catalyseur interférerait avec la poudre de polyuréthane à des températures inférieures à 120°C, n'a pas été trouvé.**

Les résultats obtenus dans le laboratoire de l'Alberta Research Council montraient une amélioration des résistances des panneaux de MPU avec catalyseur par rapport au MPU sans catalyseur. Pour obtenir un effet positif en ajoutant du catalyseur dans la poudre de polyuréthane, il est nécessaire d'avoir des taux de catalyseur assez élevés. Avec une concentration de 2% de catalyseur (20 kg sur 980 kg de poudre de polyuréthane), le catalyseur montre un effet positif. Le danger de mélanger de la poudre de polyuréthane avec le catalyseur est que la colle pMDI pré-durcit.

Malheureusement, le prix du catalyseur étant élevé, une commercialisation de la poudre de polyuréthane à un taux de catalyseur trop important n'est pas envisageable. Le prix de la poudre de polyuréthane avec 2% de catalyseur serait de 2350 €/t. Il est possible qu'il existe des fournisseurs qui soit en mesure de fournir du catalyseur à des prix moins élevés. Le prix de la colle pMDI varie et est assez volatil. Plus le prix de la colle pMDI est élevé, plus les producteurs de panneaux sont disposés à introduire de nouvelles technologies d'encollage dans leur production.

Dans le cadre de ce travail de recherche d'autres connaissances très intéressantes ont été obtenues. En rapport avec le travail présent, il a été possible d'élaborer un système pour déterminer la qualité de poudre de polyuréthane nécessaire comme adhésif par la production de disques. La machine développée dans le cadre de ce travail a permis d'obtenir des informations primordiales pour la sélection du catalyseur et des informations supplémentaires sur la poudre de polyuréthane. Cet

ensemble d'expériences peut être utilisé par l'entreprise Mobius Technologies pour améliorer son contrôle qualité de la poudre de polyuréthane.

Dans le cadre de ce travail des essais ont été réalisés avec de la poudre de polyuréthane comme agent épaississant. Ces résultats ont montré qu'il est possible d'augmenter facilement la viscosité de colle pMDI en introduisant de la poudre de polyuréthane. Avec les agents épaississants classiques, comme par exemples les farines, il n'est pas possible d'avoir des résultats aussi satisfaisants. Cette propriété pourrait permettre à la colle pMDI d'être utilisée comme adhésif seul dans la production de contreplaqués. Pour l'instant, la colle pMDI a été utilisée en combinaison avec d'autres types de colles. La colle pMDI pure n'a pas été utilisée dans la production du contreplaqué car il ne reste pas suffisamment de colle à la surface du bois pour garantir l'encollage. Les contreplaqués produits avec de la colle pMDI et du MPU ont montré des résistances mécaniques très élevées. Dans cette production la structure du bois était un désavantage vis-à-vis de la performance du joint de colle.

Une perspective de travail futur consiste en la détermination des propriétés de fluage des panneaux produits avec de la poudre de polyuréthane. Une nouvelle série d'essais avec MPU va être réalisée sur la ligne de production de l'entreprise Kronofrance.

5 Annexes

5.1 Mesures de DSC

La figure 169 montre deux courbes des mesures de DSC de poudre de polyuréthane. Dans le cas de la courbe noire, la cuvette montre une perte de pression à une température de 168°C. Le pic montre une consommation d'énergie due à la perte de pression. La consommation d'énergie totale semble être identique. L'interprétation des résultats doit être réalisée soigneusement afin d'éviter les erreurs.

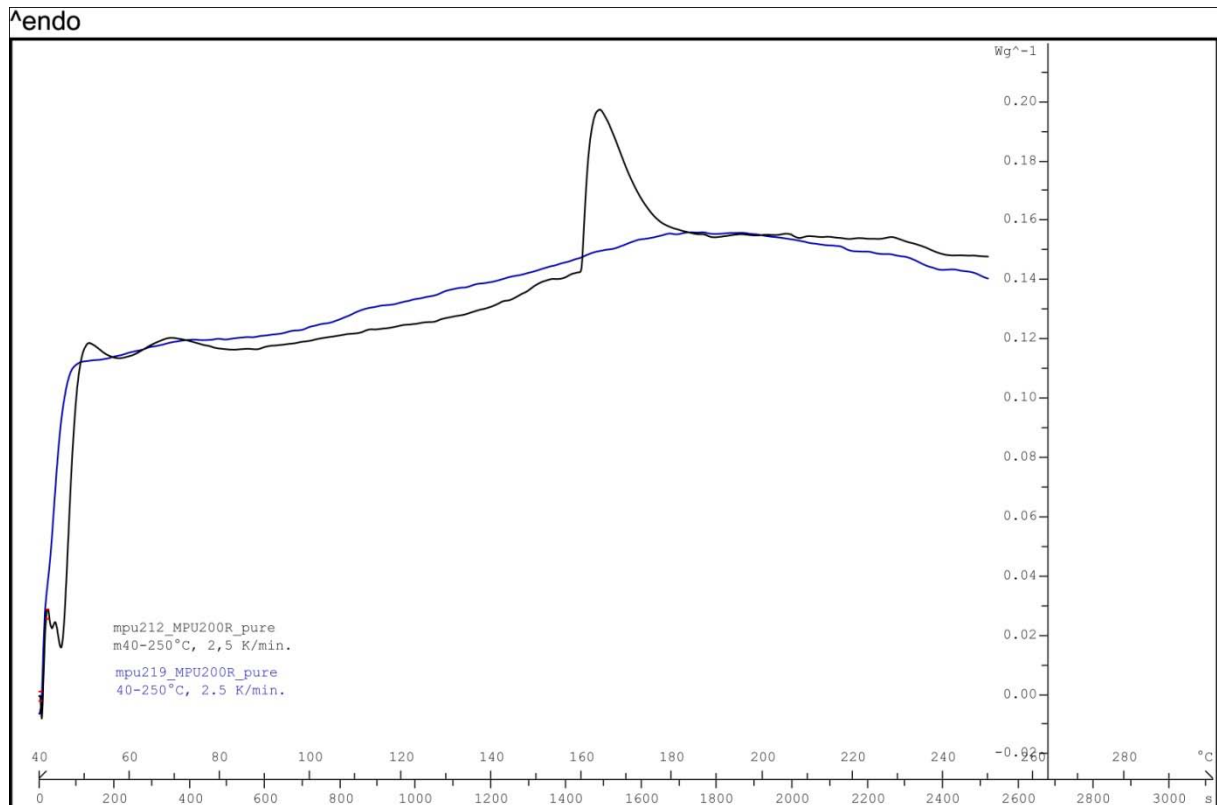


figure 169: Mesures de MPU200R pur avec (noire) et sans (bleue) perte de pression dans la cuvette

La figure 170 suivante montre la différence entre plusieurs mesures de DSC d'un mélange de 50% de colle pMDI et de 50% de poudre de polyuréthane MPU200R sous les mêmes conditions. La décomposition des liaisons uréthanes covalentes peut être constatée à 165°C. À partir de 200°C il y a des pics à différentes températures. Cela correspond de nouveau à la perte de d'hermétisme des cuvettes.

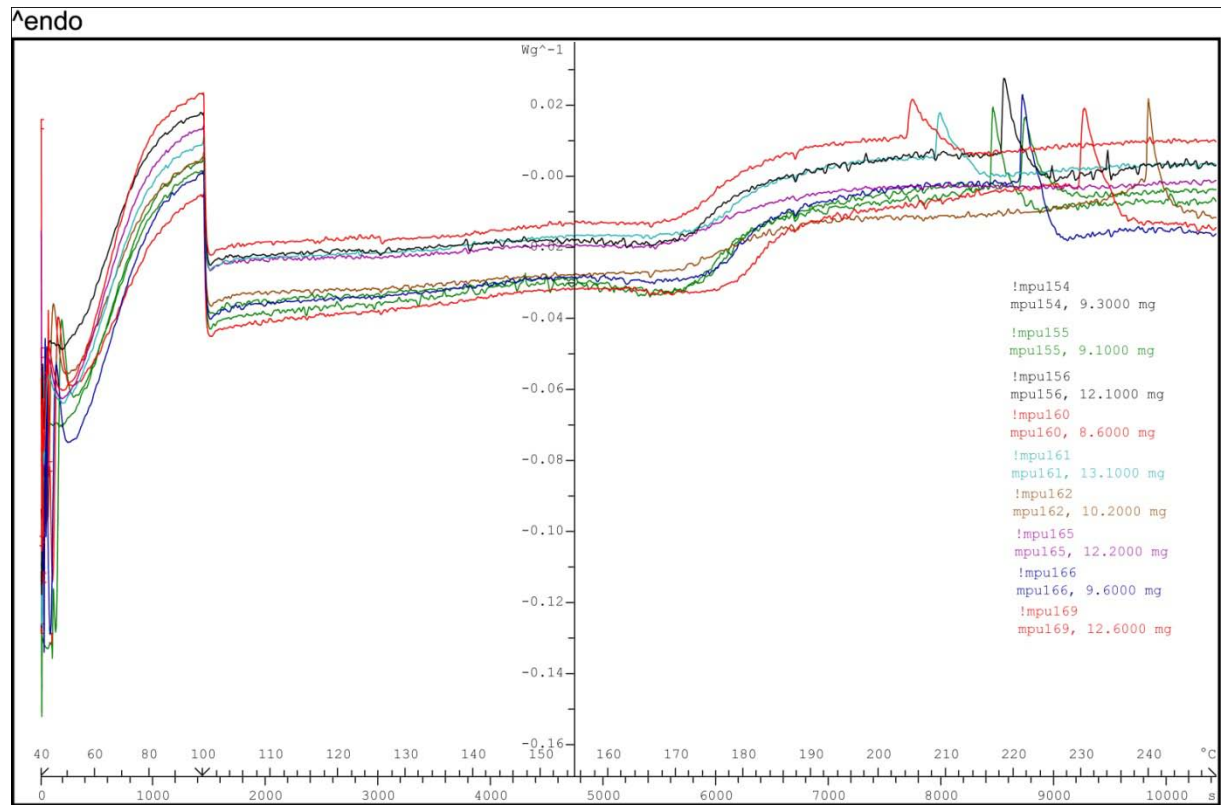


figure 170: Mesure DSC de poudre de polyuréthane MPU200R (40-100°C - 2.5K/min, 100-250°C - 1K/min)

La figure 171 montre les résultats d'une mesure de DSC d'un mélange de 44.5% de MPU200R, de 14.0% TEDA et de 41.5% pMDI Huntsmans Suprasec 5025. La dérivée première (courbe rouge) montre très clairement le moment de départ du flux d'énergie.

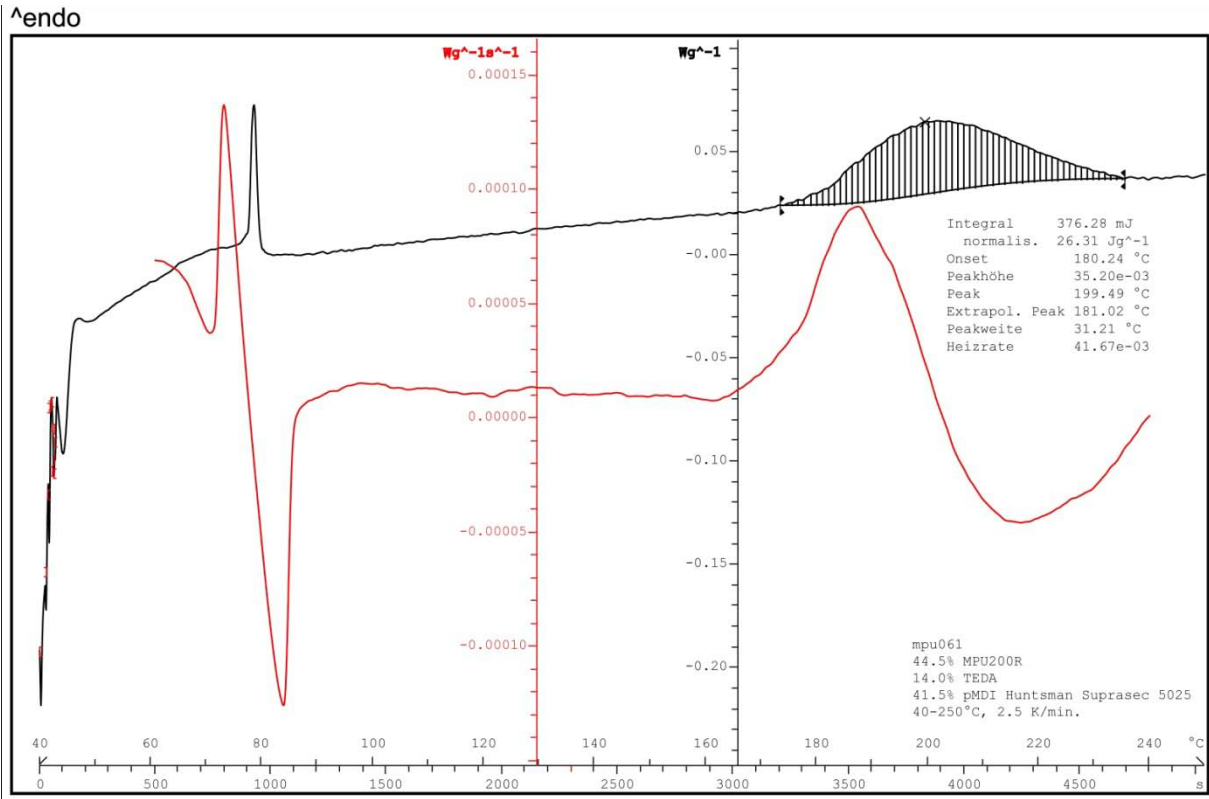


figure 171: Mesure DSC de poudre de polyuréthane MPU200R, TEDA, pMDI (40-250°C, 2,5 K/min) avec dérivée première (rouge)

5.2 Mesures FTIR

La figure suivante montre des spectres FTIR de colle de pMDI Huntsman Suprasec 5025, MPU200R avec un cycle de chauffage dans la DSC jusqu'à 200°C et de MPU200R vierge sans être chauffée dans la DSC.

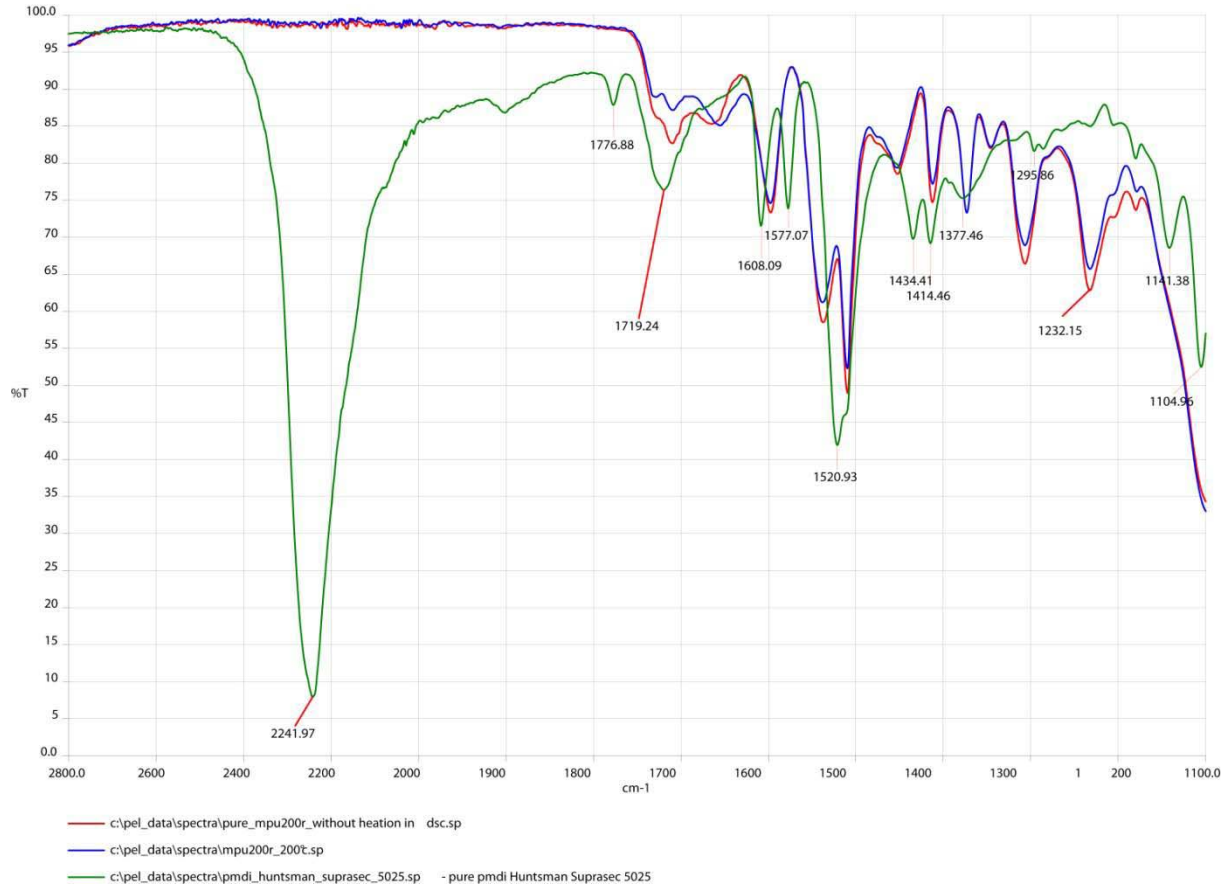


figure 172: Mesures FTIR avec colle pMDI (en vert), poudre de polyuréthane MPU200R sans traitement thermique (en bleu) et poudre de polyuréthane MPU200R avec traitement thermique (en rouge)

La figure suivante montre deux spectres de MPU200R qui a été chauffée dans la DSC de 40 à 250°C avec un taux de chauffage de 2.5 K/min. Le spectre rouge est le premier spectre mesuré tout de suite après avoir sorti la poudre de la cuvette pour les essais de DSC. Le spectre bleu représente une moyenne de huit mesures.

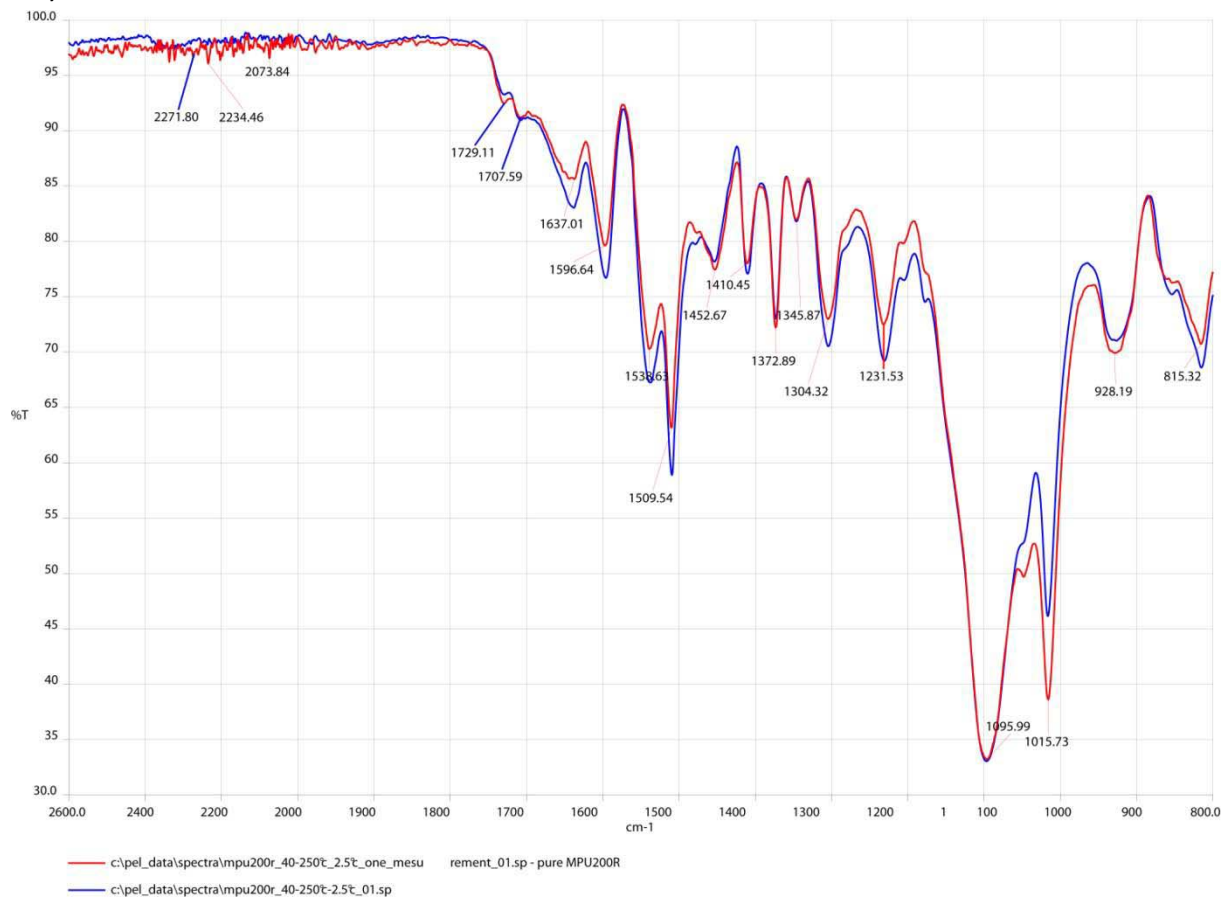


figure 173: Différences entre une seule mesure FTIR et une moyenne de huit mesures

5.3 Analyse thermogravimétrique

La figure suivante montre la perte de masse de la poudre de polyuréthane MPU200R en fonction de la température (courbe noire) avec la dérivée première (courbe bleue) qui montre bien le moment où la perte de masse change d'intensité.

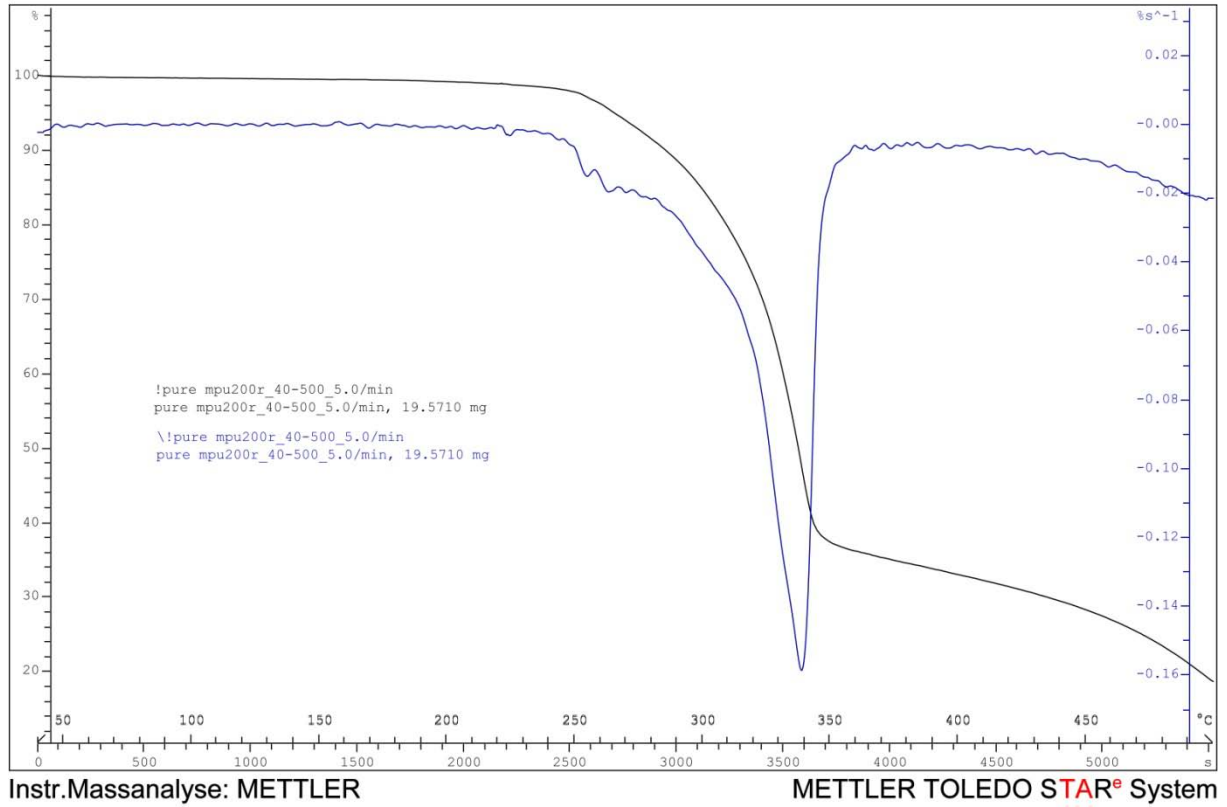


figure 174: Analyse thermogravimétrique de poudre de polyuréthane MPU200R de 40°C à 550°C (5°C/min)

5.4 Spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN)

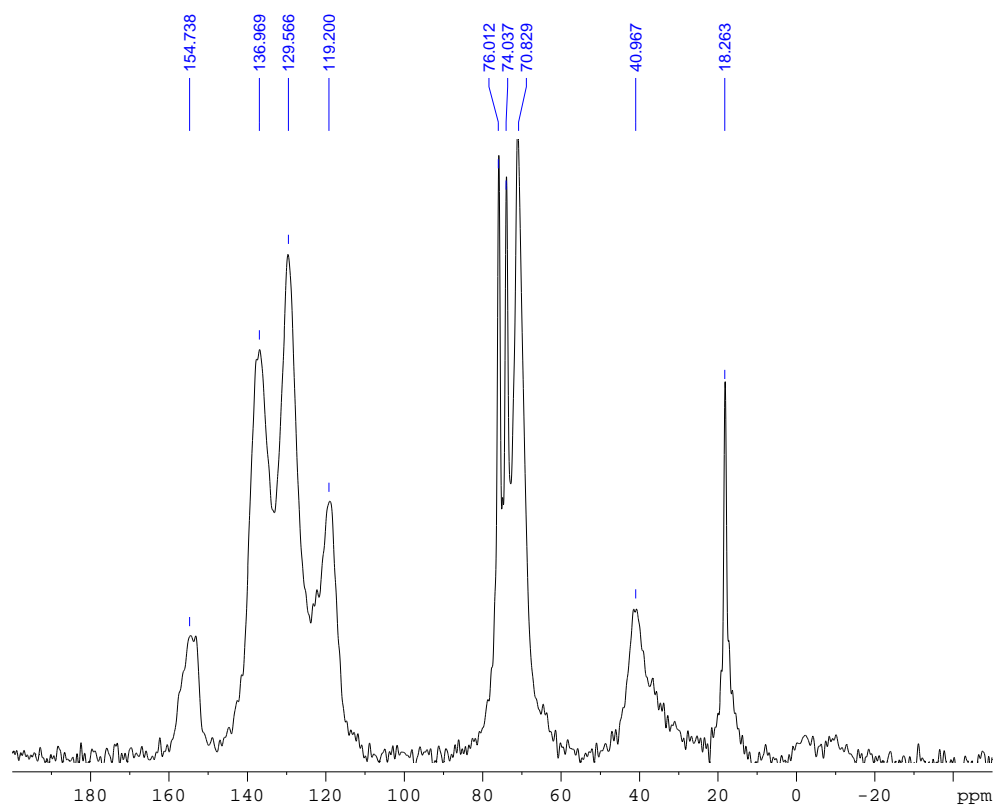


figure 175: Spectre RMN de poudre de polyuréthane MPU200R sans traitement thermique

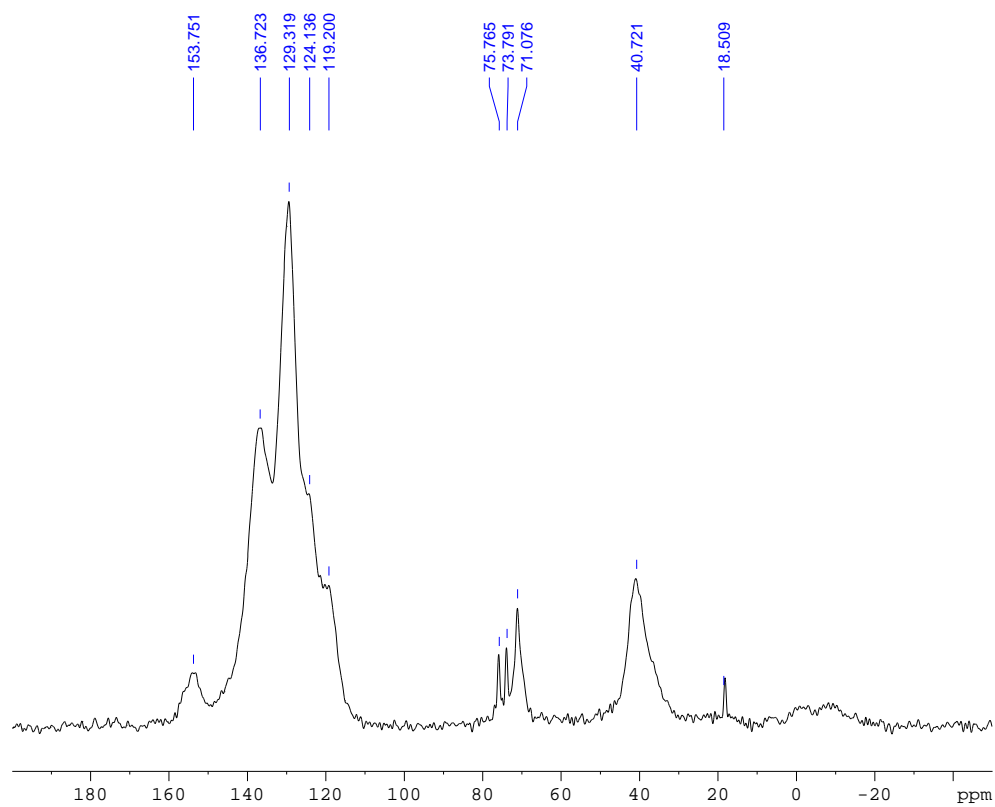


figure 176: Spectre RMN de poudre de polyuréthane MPU200R avec traitement thermique jusqu'à 250°C

La figure 177 suivante montre une comparaison de deux spectres. En rouge le spectre de MPU200R et en vert le spectre d'un mélange de 50% de MPU200R et 50% de colle pMDI Huntsman Suprasec 5025. Les deux produits sont passés, avant la mesure RMN, par un cycle de chauffage de 40°C à 250°C.

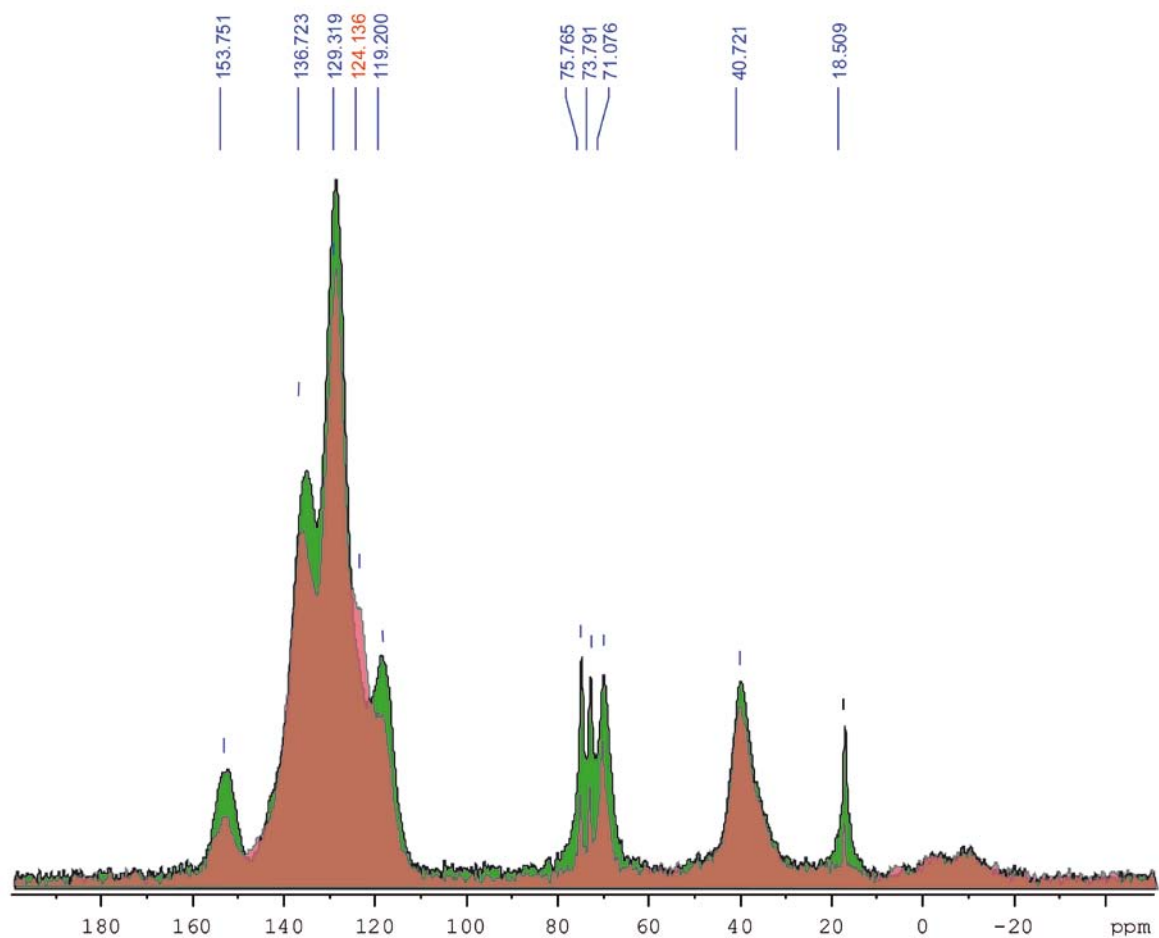


figure 177: Spectre RMN 13C de poudre de polyuréthane MPU200R (en rouge) et un mélange de MPU200R/colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 (en vert) avec chauffage jusqu'à 250°C

5.4.1 CPG/SM de poudre de polyuréthane souple MPU200R

Les figures suivantes (figure 178 - figure 184) montrent les produits qui ont été identifiés avec la CPG/SM à différentes températures. Les produits identifiés sont indiqués uniquement à la température où ils ont été détectés la première fois.

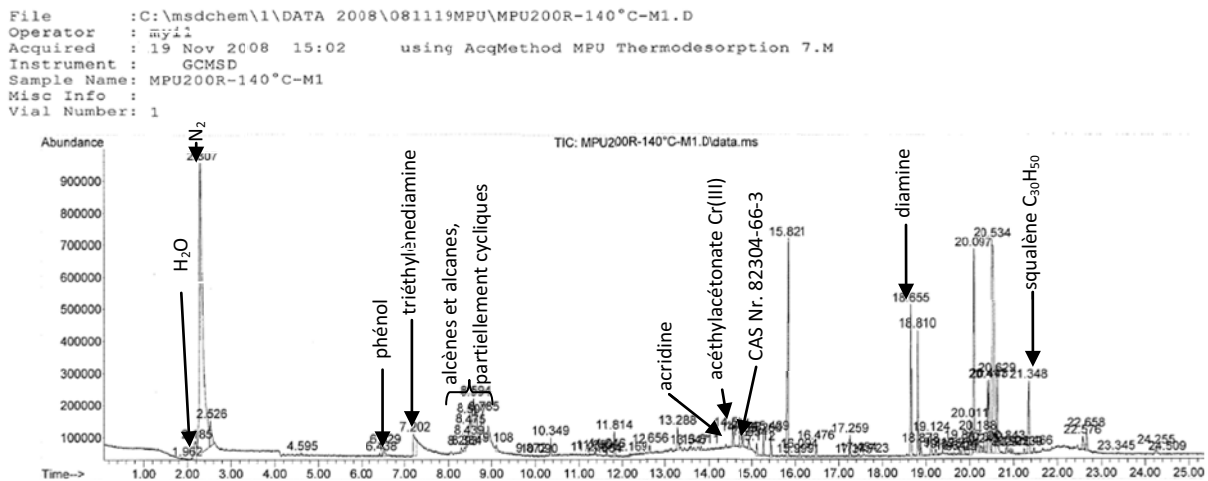


figure 178: CPG/SM du MPU200R à 140°C (1. cycle)

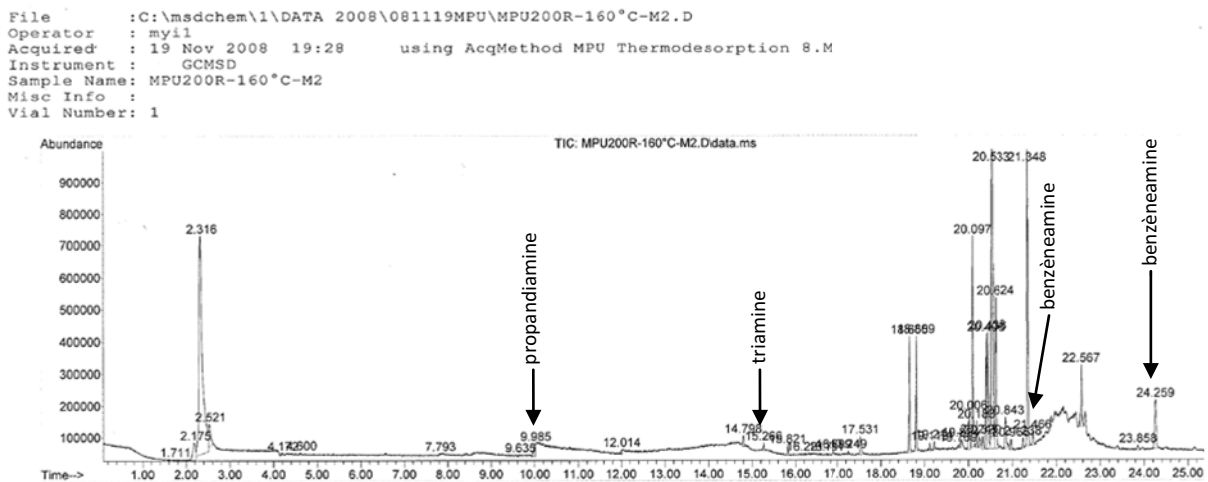


figure 179: CPG/SM du MPU200R à 160°C (2. cycle)

File :C:\msdchem\1\DATA 2008\081119MPU\MPU200R-165°C-M3.D
 Operator : myil
 Acquired : 19 Nov 2008 20:11 using AcqMethod MPU Thermodesorption 9.M
 Instrument : GCMSD
 Sample Name : MPU200R-165°C-M3
 Misc Info :
 Vial Number : 1

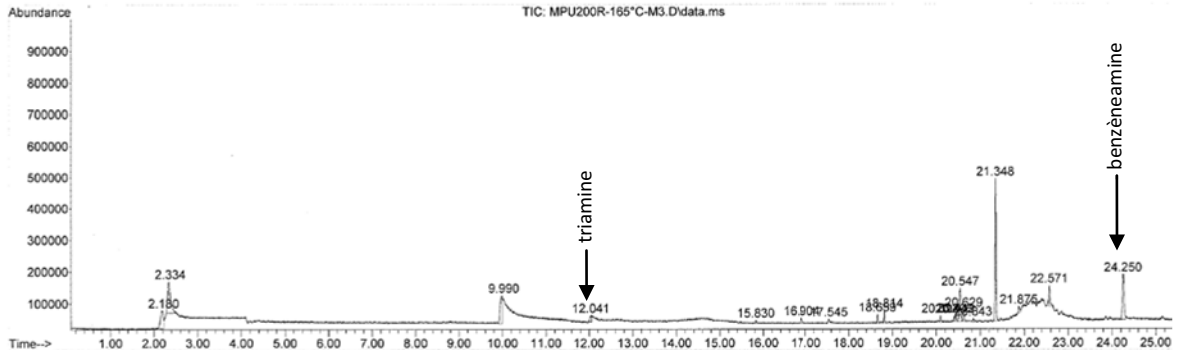


figure 180: CPG/SM du MPU200R à 165°C (3. cycle)

File :C:\msdchem\1\DATA 2008\081119MPU\MPU200R-170°C-M4.D
 Operator : myil
 Acquired : 19 Nov 2008 20:54 using AcqMethod MPU Thermodesorption 10.M
 Instrument : GCMSD
 Sample Name : MPU200R-170°C-M4
 Misc Info :
 Vial Number : 1

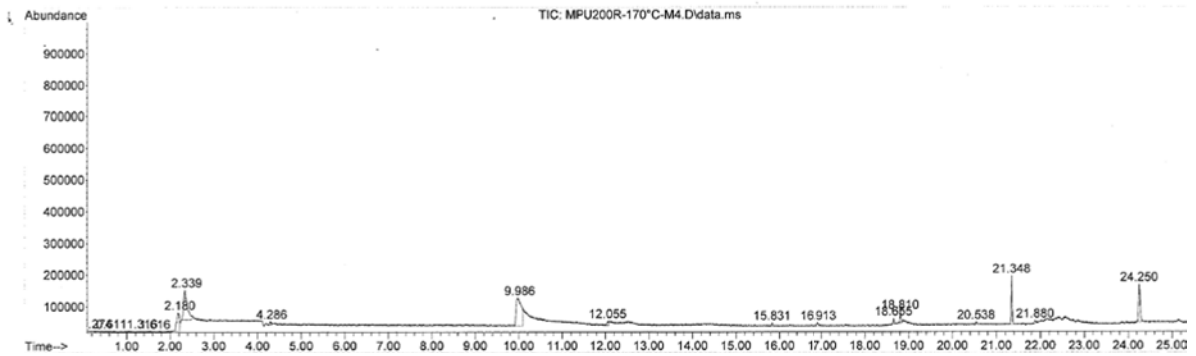


figure 181: CPG/SM du MPU200R à 170°C (4. cycle)

File :C:\msdchem\1\DATA 2008\081119MPU\MPU200R-180°C-M5.D
 Operator : myil
 Acquired : 19 Nov 2008 21:38 using AcqMethod MPU Thermodesorption 11.M
 Instrument : GCMSD
 Sample Name : MPU200R-180°C-M5
 Misc Info :
 Vial Number : 1

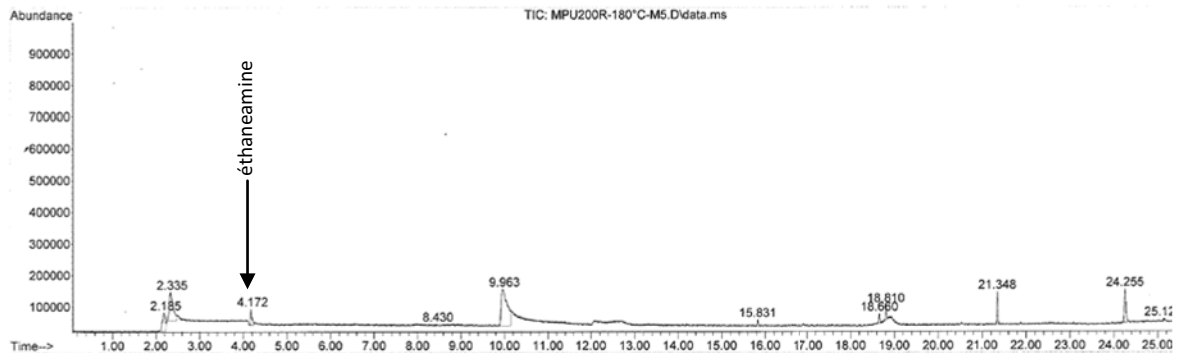


figure 182: CPG/SM du MPU200R à 180°C (5. cycle)

File :C:\msdchem\1\DATA 2008\081119MPU\MPU200R-200°C-M6.D
 Operator : myil
 Acquired : 19 Nov 2008 22:21 using AcqMethod MPU Thermodesorption 6.M
 Instrument : GCMSD
 Sample Name: MPU200R-200°C-M6
 Misc Info :
 Vial Number: 1

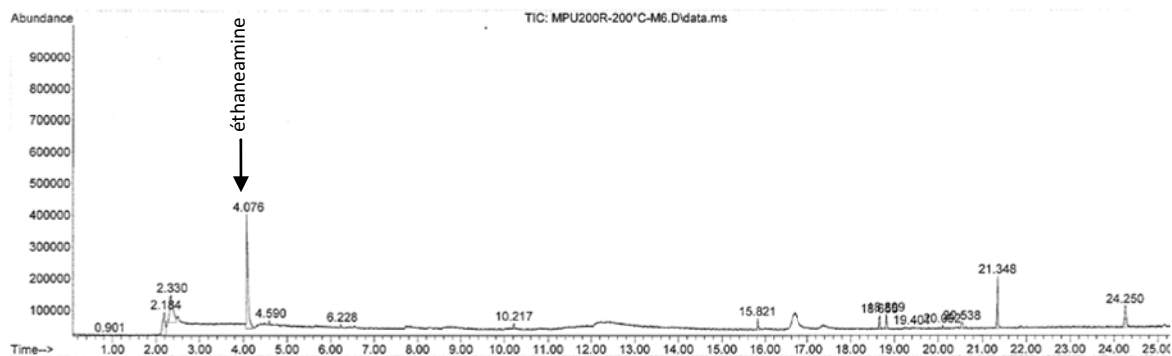


figure 183: CPG/SM du MPU200R à 200°C (6. cycle)

File :C:\msdchem\1\DATA 2008\081119MPU\MPU200R-220°C-M7.D
 Operator : myil
 Acquired : 19 Nov 2008 23:05 using AcqMethod MPU Thermodesorption 12.M
 Instrument : GCMSD
 Sample Name: MPU200R-220°C-M7
 Misc Info :
 Vial Number: 1

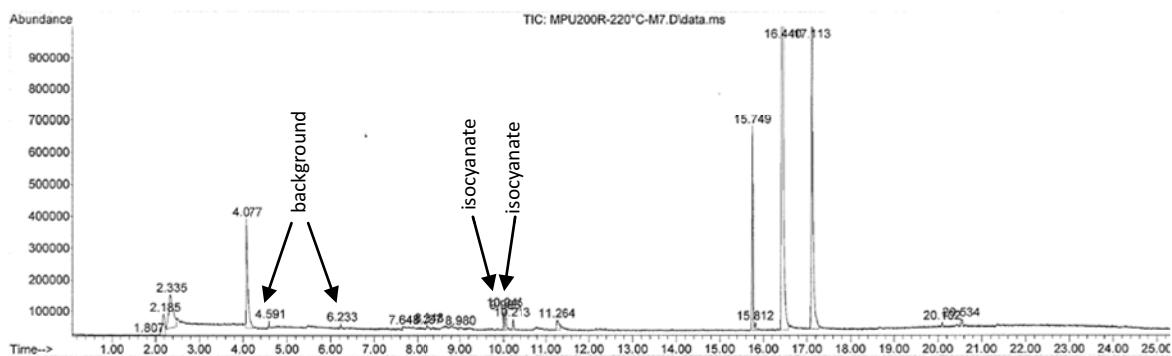


figure 184: CPG/SM du MPU200R à 220°C (7. cycle)

La figure 185 montre le résultat des poudres de polyuréthane qui ont été chauffées directement à 220°C. Il est évident que la quantité de pics est trop grande pour faire une analyse détaillée, car plusieurs signaux pourraient être superposés. Les produits détectés sont indiqués sur les figures précédentes.

File : C:\msdchem\1\DATA 2008\081119MPU\MPU200R-220°C-M1.D
Operator : my11
Acquired : 19 Nov 2008 18:44 using AcqMethod MPU Thermodesorption 12.M
Instrument : GCMSD
Sample Name: MPU200R-220°C-M1
Misc Info :
Vial Number: 7

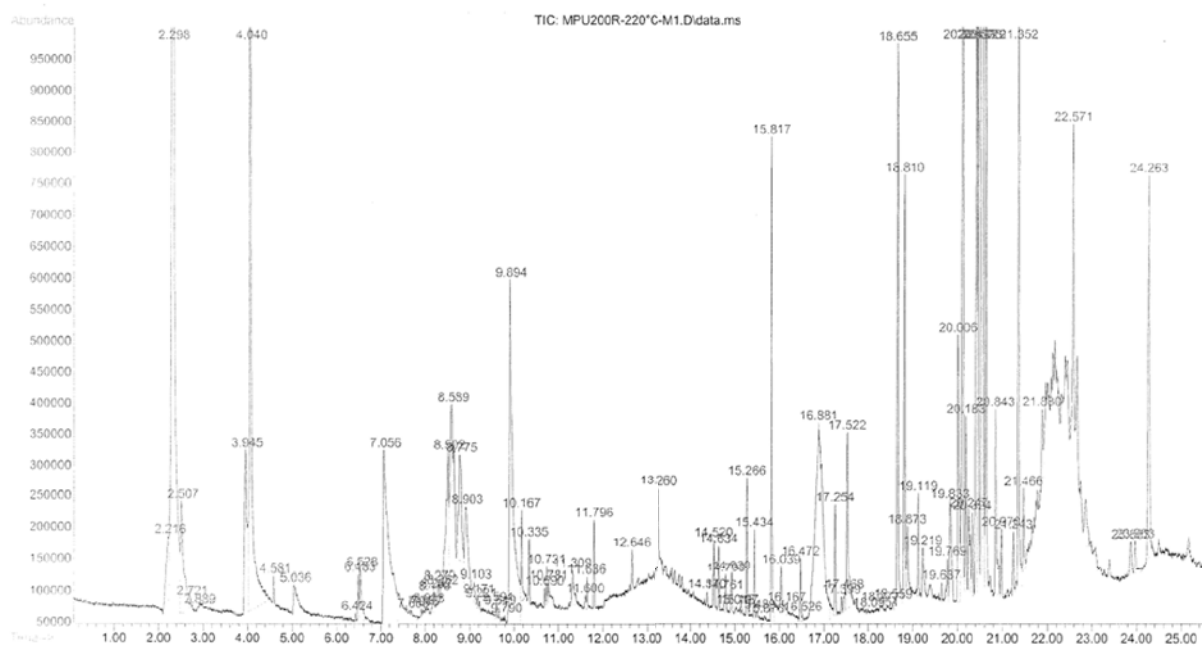


figure 185: CPG/SM du MPU200R à 220°C (1. cycle)

5.5 Mesure calorimétrique DSC

5.5.1 Catalyseurs à base de métaux

La figure suivante est un assemblage de tous les catalyseurs à base d'acétylacétonate qui ont été testés pour ce travail

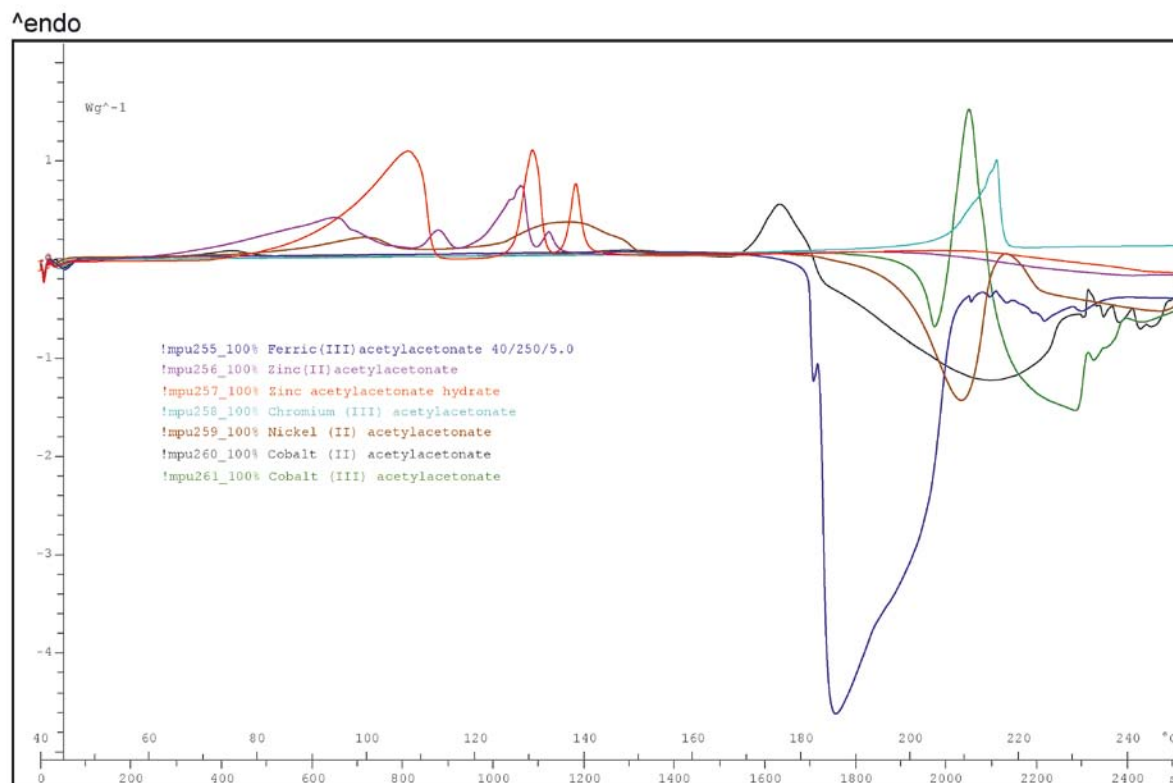


figure 186: Mesures calorimétriques de différents catalyseurs à bas de métaux purs, 40-250°C, 5.0K/min

5.5.1.1 Acétylacétonate de chrome(III)

Une première réaction de l'acétylacétonate de chrome(III) se passe à une température de 212°C. Cela correspond aussi aux informations de la littérature (Www.Chemexper.Com, 2009). Cette température est trop élevée pour notre utilisation.

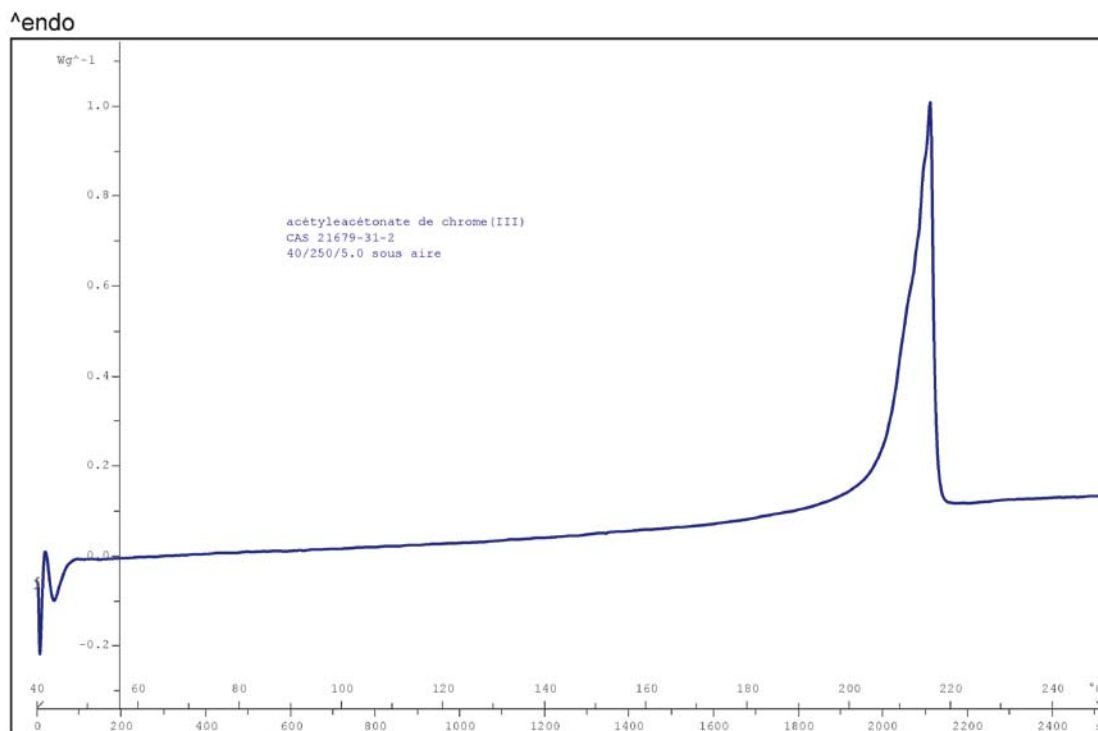


figure 187: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de chrome (III), 40-250°C, 5.0K/min

L'acétate de chrome(III) n'est pas trop toxique. C'est un produit qui emmène des irritations de la peau.

5.5.1.2 Acétylacétonate de cobalt (II) cobalt (III)

La température de fusion de l'acétylacétonate de cobalt(II) est entre 165-170°C. La décomposition commence donc à cette température.

L'acétylacétonate de cobalt(III) se décompose entre 210-213°C. Du point de vue de la toxicité, ces deux produits sont anodins. Ces deux produits ne permettent donc pas de baisser la température de réactivation de la poudre de polyuréthane.

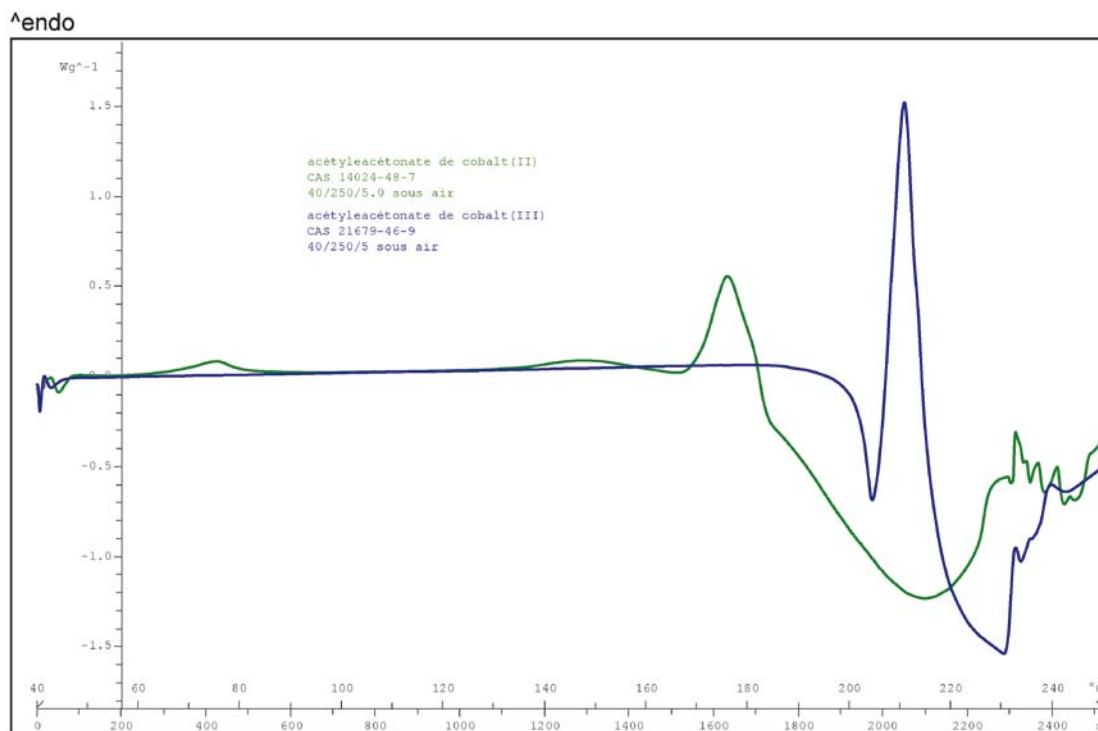


figure 188: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de cobalt(II) et cobalt(III), 40-250°C , 5.0K/min

5.5.1.3 Acétylacétonate de fer(III)

L'acétylacétonate de fer(III) a un point de fusion compris entre 180 et 182°C. Du point de vue de la toxicité ce produit n'apporte pas de problèmes considérables. La température élevée exclut ce catalyseur pour notre application.

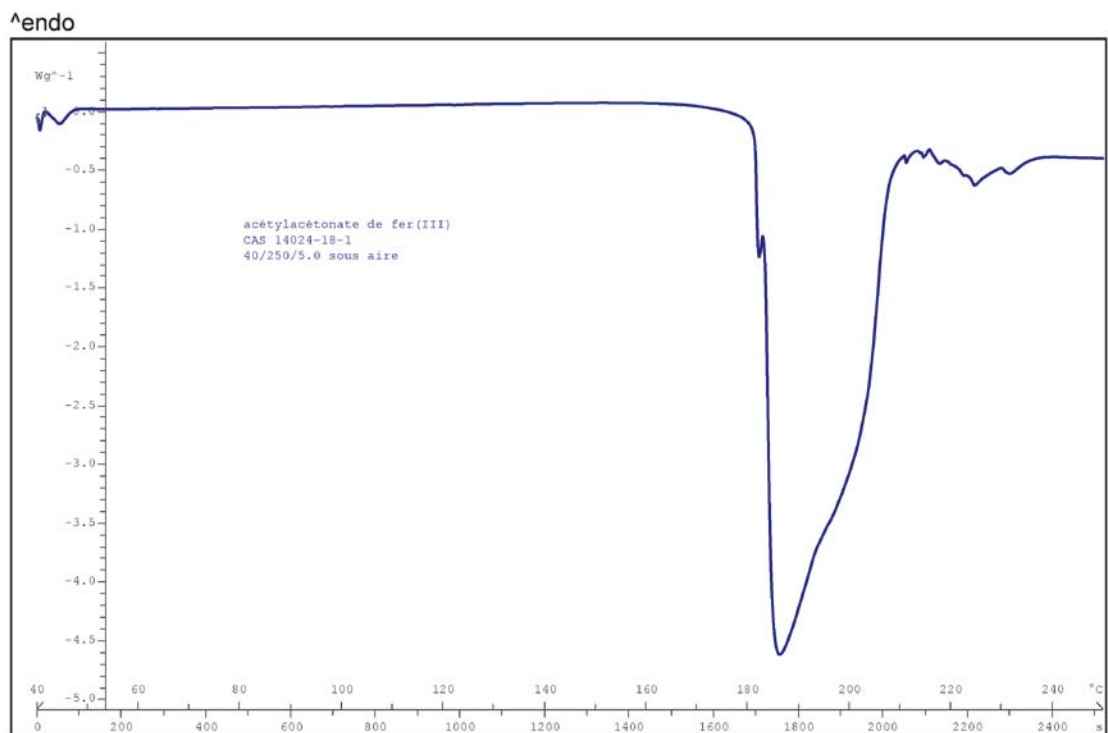


figure 189: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de fer(III), 40-250°C, 5.0K/min

5.5.1.4 Acétylacétonate de nickel(II)

Les catalyseurs à base de nickel, les acétylacétonate de nickel(II), ont une première réaction endothermique en dessous de 100°C.

L'acétylacétonate de nickel(II) est toxique et assez dangereux pour l'organisme. L'acétylacétonate de nickel(II) est dangereux pour les voies respiratoires et la peau. Le nickel provoque souvent des allergies.

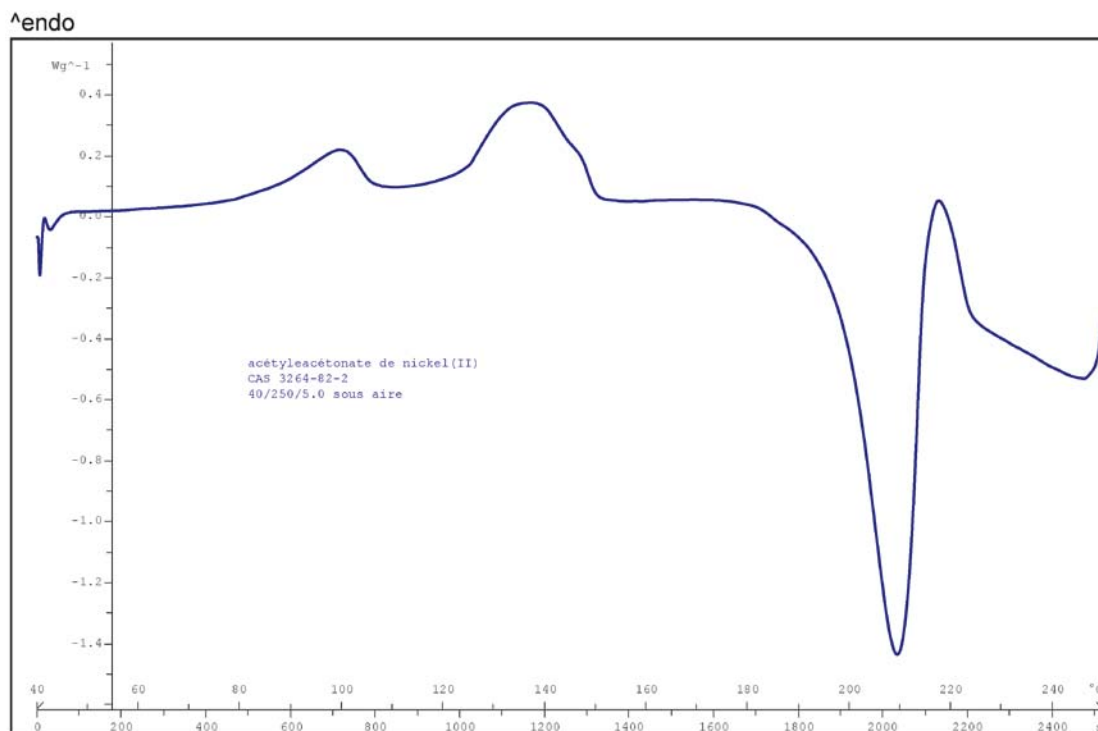


figure 190: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de nickel(II), 40-250°C , 5.0K/min

5.5.1.5 Acétylacétonate de zinc(II) et zinc hydrate

L'acétylacétonate de zinc(II) pour la synthèse a un point de fusion de 124-126°C (Merck, 2009). L'hydrate d'acétylacétonate de zinc a un point de fusion de 135-138°C. Les catalyseurs à base de zinc peuvent être irritants au contact de la peau.

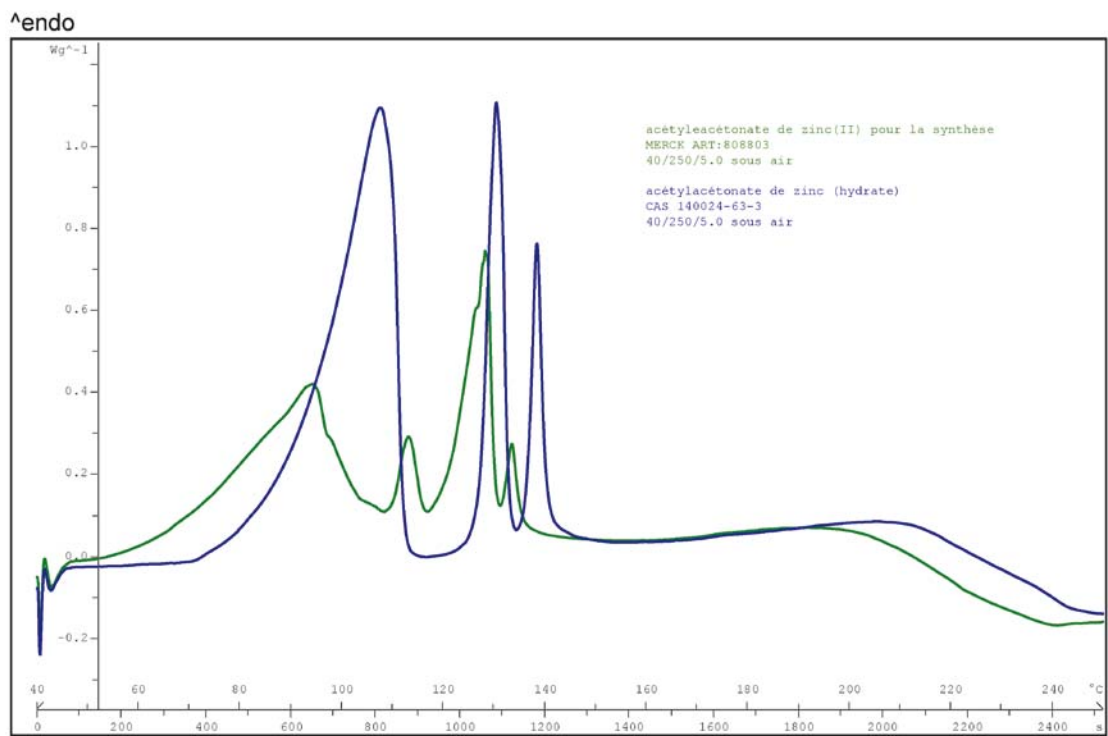


figure 191: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de zinc(II) et l'hydrate d'acétylacétonate de zinc, 40-250°C , 5.0K/min

Pour déterminer l'énergie d'activation du système, l'équation de Kissinger a été utilisée. Les bases pour cette équation sont des mesures calorimétriques à différents taux de chauffage.

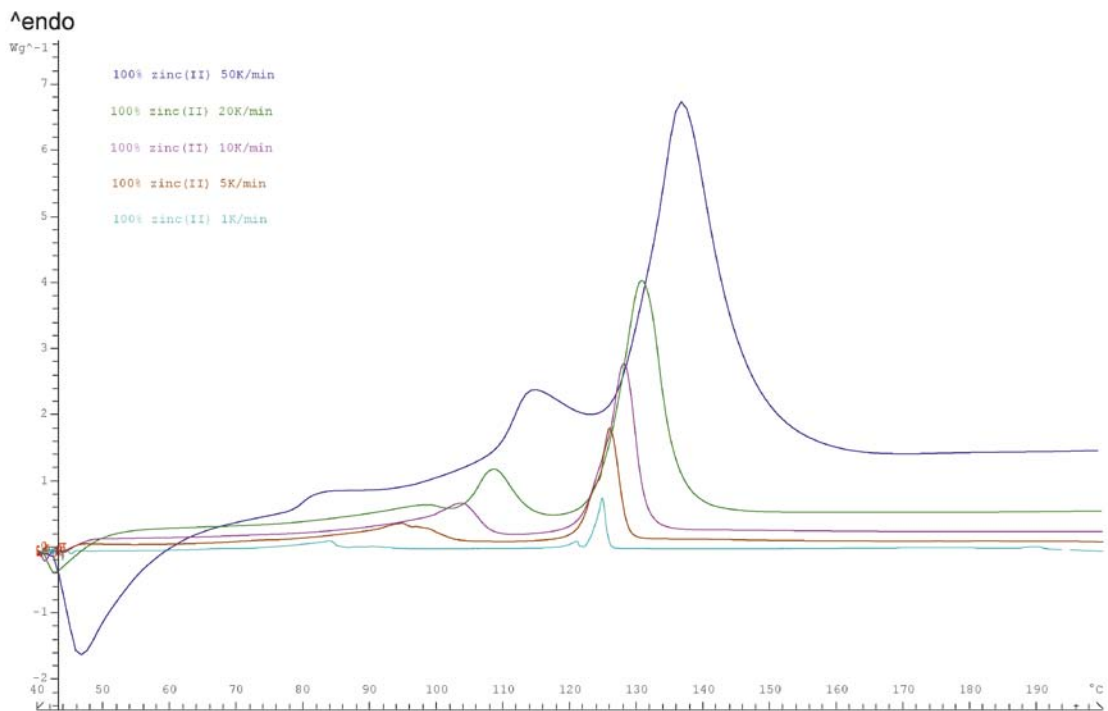


figure 192: Mesure de DSC avec AcAcZn Hydrate pur à différents taux de chauffage (40-200°C, 1,5,10,20,50 K/min)

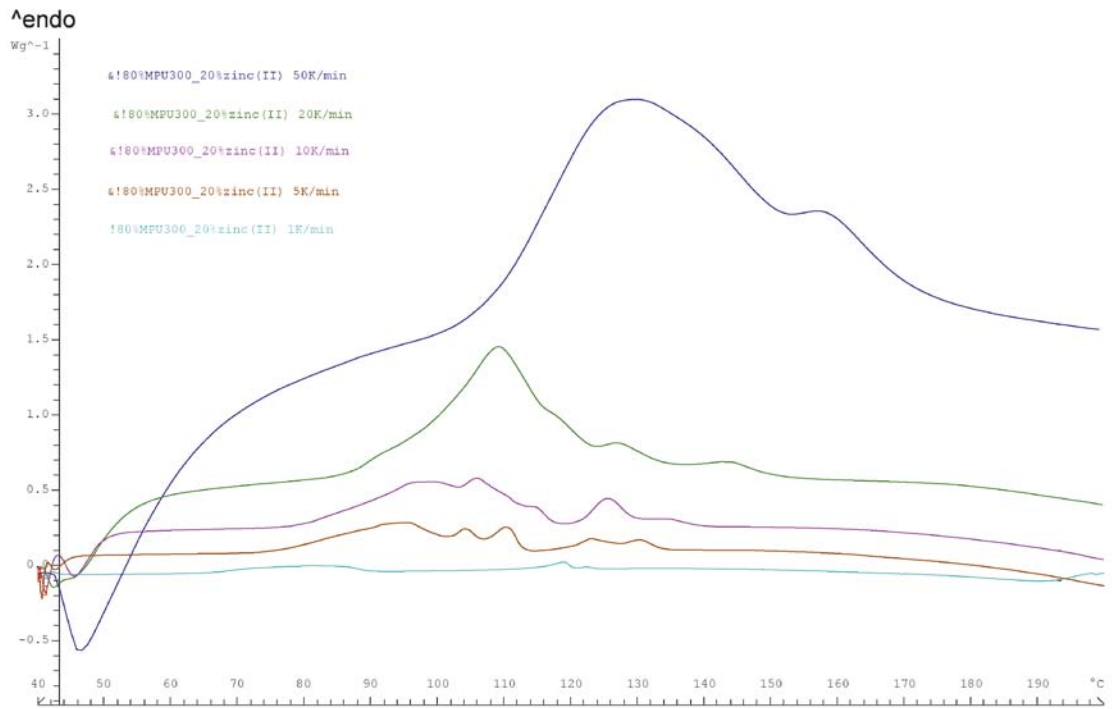


figure 193: Mesure de DSC d'un mélange de 20% de AcAcZn Hydrate et 80% de MPU300 à différents taux de chauffage (40-200°C, 1,5,10,20,50 K/min)

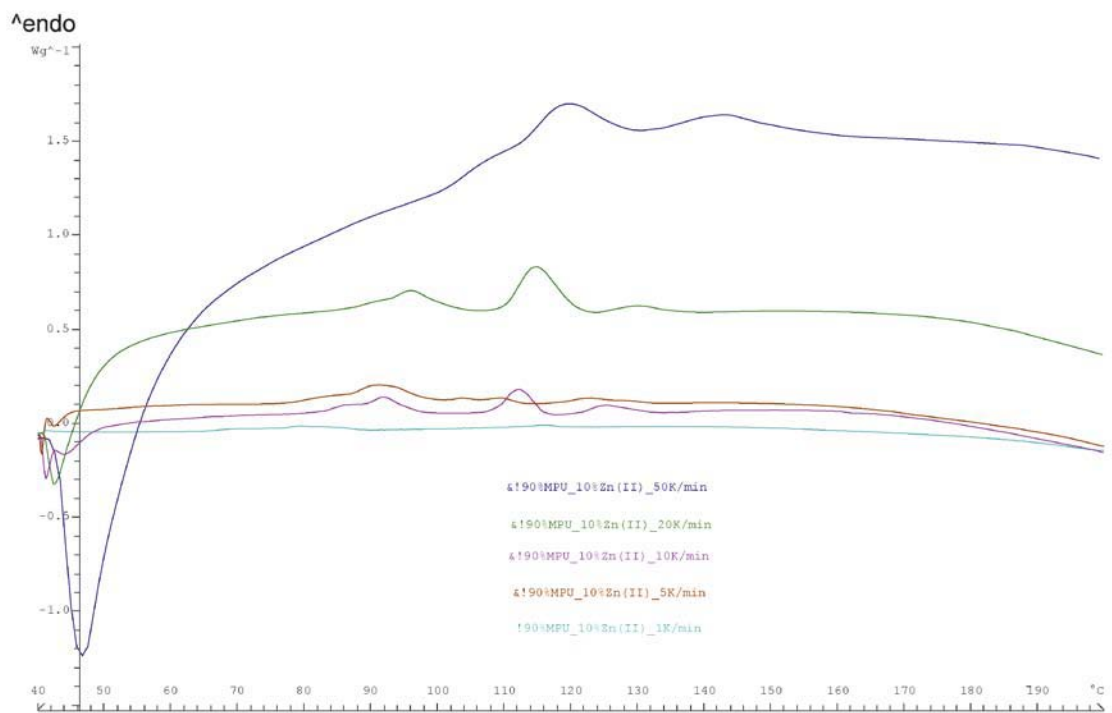


figure 194: Mesure de DSC d'un mélange de 10% de AcAcZn Hydrate et 90% de MPU300 à différents taux de chauffage (40-200°C, 1,5,10,20,50 K/min)

5.5.1.6 Dilaurate de dibutylétain et acétate de plomb

Ces deux produits sont des liquides à base stannique. Le dilaurate de dibutylétain est très toxique et dangereux pour l'environnement. Les mesures de sécurité doivent être très grandes.

L'acétate de plomb est irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

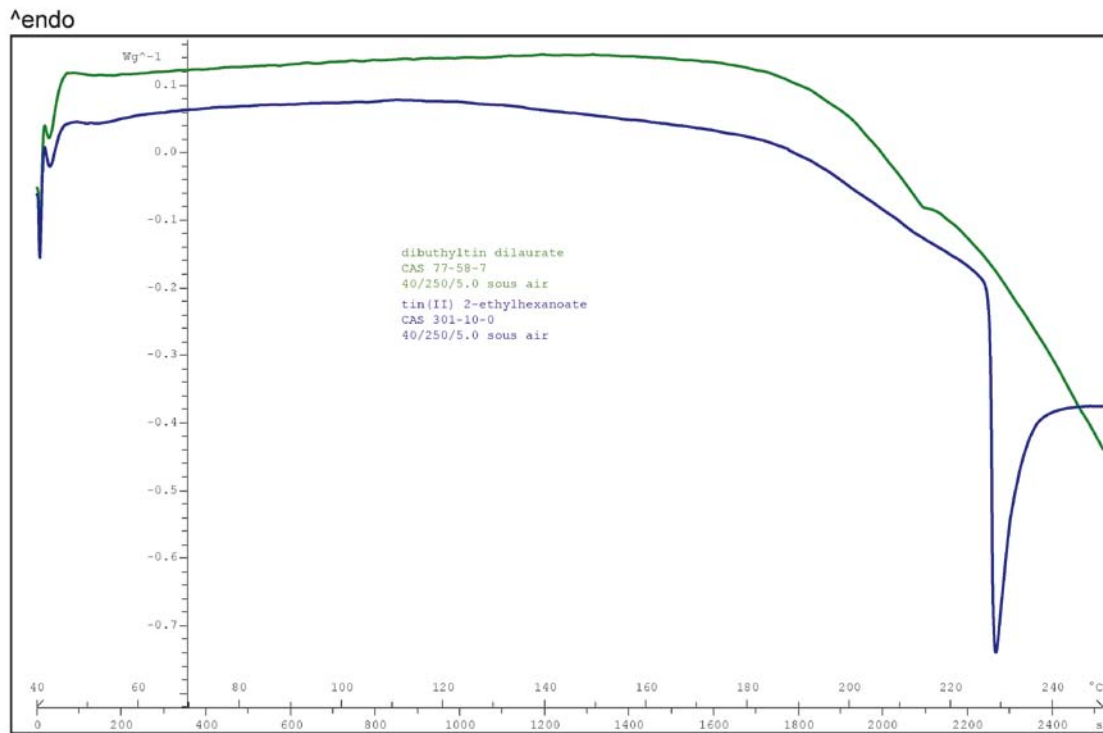


figure 195: Mesure calorimétrique de dibutyltin dilaurate et tin(II) 2-ethylhexanoate, 40-250°C , 5.0K/min

5.6 Résistance mécanique des disques de polyuréthane

5.6.1 Cohésion Interne des disques de polyuréthane pur

Les disques produits avec le prototype de presse ont été testés, au début, en terme de résistance interne. Les résultats ont montré que cette procédure de test n'est pas adaptée. Les valeurs de cohésion interne ne sont pas en forte corrélation avec la densité. Le coefficient de corrélation entre la résistance interne (R^2) et la densité est de 0.21. Ce résultat a montré que la détermination de la résistance du polyuréthane vitrifié ne peut pas être réalisée avec cette méthode.

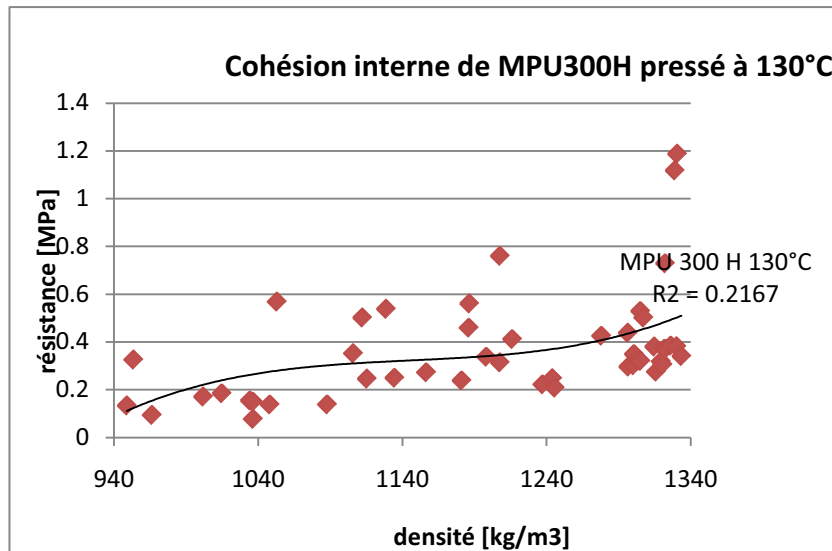


figure 196: Cohésion interne des disques de MPU300H pur, sans catalyseur, pressé à 130°C

Toute l'éprouvette cassait à la surface. Il semble que la densité directe à la surface soit plus basse qu'au cœur des disques. La poudre de polyuréthane ne fond pas, pourtant elle se vitrifie, et les structures des particules de polyuréthane restent identiques.

La mousse de polyuréthane MPU300 est rigide. Si l'application de colle sur les blocs à tester n'est pas optimale, il se crée tout de suite un moment qui applique une force sur les éprouvettes. Ce moment change le caractère de la mesure et donne des résultats qui sont un mélange de cohésion interne et d'efforts de cisaillement. La figure 197 montre deux exemples d'encollage optimal et indésirable.

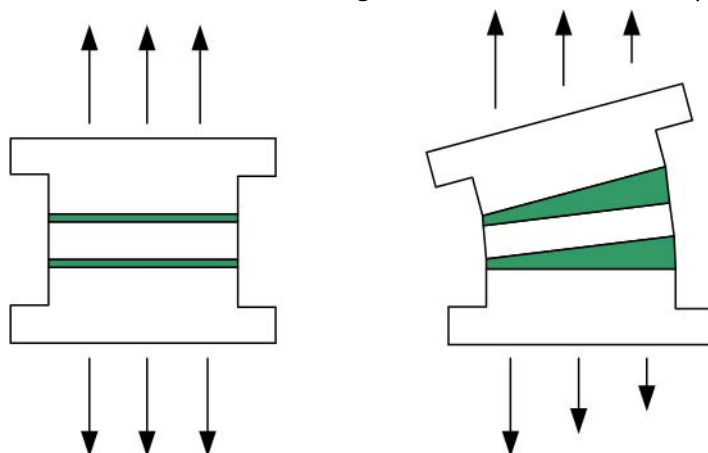


figure 197: Encollage optimal et mauvaise avec des échantillons pour des mesures de cohésion interne

5.6.2 Valeurs effectives des résistances à la traction des disques

Les valeurs exactes et les augmentations en % grâce aux catalyseurs sont présentées dans les deux tableaux suivants:

tableau 24: Résistance à la traction des disques produits avec MPU300 et MPU300-catalyseur

résistance à la traction												
température	MPU 300		95% MPU 300 + 5% acétylacétonate de zinc(II) hydrate (Fluka)		95% MPU 300 + 5% acétylacétonate de zinc(II) (Merck)		95% MPU 300 + 5% acétylacétonate de nickel(II)		95% MPU 300 + 5% acétylacétonate de cobalt(III)		95% MPU 300 + 5% acétylacétonate de fer(III)	
	résistance [Mpa]	écart type [Mpa]	résistance [Mpa]	écart type [Mpa]	résistance [Mpa]	écart type [Mpa]	résistance [Mpa]	écart type [Mpa]	résistance [Mpa]	écart type [Mpa]	résistance [Mpa]	écart type [Mpa]
100	0	0	1.59	0.21	2.4	0.29						
110	3.5	0.34	3.57	0.37	4.56	0.33						
120	5.05	0.8	7.34	0.67	6.33	1.15						
130	5.85	0.4	8.1	0.46	7.64	0.41					6.84	0.76
140	7.63	0.22	9.39	0.79	9.51	0.67	8.04	1	9.08	1.45	8.68	1.34
150	11.32	0.74	13.49	0.56	12.35	1.05					12.55	0.89
165	12.89	0.46	15.33	1.02	13.24	0.86					15.92	1.08
180	12.72	0.96										

tableau 25: Augmentation de la résistance à la traction en % des disques avec du catalyseur par rapport aux disques produits avec du MPU300 pur

augmentation de résistance par rapport au MPU300 pur [%]					
température	95% MPU300 + 5% acétylacétonate de zinc(II) hydrate (Fluka)	95% MPU300 + 5% acétylacétonate de zinc(II) (Merck)	95% MPU300 + 5% acétylacétonate de nickel(II)	95% MPU300 + 5% acétylacétonate de cobalt(III)	95% MPU300 + 5% acétylacétonate de fer(III)
110	2.0	30.3			
120	45.3	25.3			
130	38.5	30.6			16.9
140	23.1	24.6	5.4	19.0	13.8
150	19.2	9.1			10.9
165	18.9	2.7			23.5

5.6.3 Production des disques de polyuréthane avec des copeaux de surfaces

Les valeurs exactes des résistances à la flexion et du module d'élasticité des disques produits avec des copeaux et poudre de polyuréthane ou de colle pMDI sont présentés dans les tableaux suivants.

tableau 26: Valeurs exactes de la production des disques avec copeaux de surface, MPU, catalyseur et colle pMDI

encollage	moyenne										écart-type				
	température des plaques chauffantes [°C]	temps de chauffage [min]	longueur [mm]	largeur [mm]	épaisseur [mm]	masse [g]	densité [kg/m ³]	résistance à la flexion [N]	résistance à la flexion [MPa]	module d'élasticité [MPa]	masse [g]	densité [kg/m ³]	résistance à la flexion [N]	résistance à la flexion [MPa]	module d'élasticité [MPa]
copeaux de surface encollées avec 15% de colle pMDI	135	0	170.0	30.1	4.7	26.7	1113.5	198.2	54.0	6457.2	2.3	110.1	40.4	10.2	490.5
copeaux de surface encollées avec 15% de colle pMDI + 5% hydrate d'acétylacétate de zinc sur colle	135	0	170.0	30.1	5.5	30.5	1077.2	199.1	39.2	5870.0	1.6	44.4	23.8	7.0	237.4
75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	110	60	170.0	30.3	6.3	30.3	940.8	30.7	4.7	1239.5	1.1	50.2	3.6	0.7	189.9
75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	135	60	170.0	30.2	5.6	29.0	1018.4	57.9	11.2	2718.5	0.8	41.1	5.7	1.2	510.3
75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	145	60	170.0	30.2	5.7	30.8	1057.8	75.0	14.0	2977.5	1.5	75.5	20.4	4.3	709.2
75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	155	60	170.0	30.2	5.3	29.5	1095.9	97.4	21.2	4184.0	0.7	53.7	17.4	4.6	472.7
75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	165	60	170.0	29.9	5.1	29.6	1155.3	130.8	31.2	5332.5	0.6	52.4	16.6	6.0	379.8
75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	135	30	170.0	30.1	5.9	30.6	1017.8	45.7	7.9	2027.7	1.1	55.5	9.3	1.8	562.3
75% copeaux de surface, 23.75% MPU300, 1.25% hydrate d'acétylacétate de zinc	135	120	170.0	30.3	5.7	28.9	988.4	44.6	8.3	2296.5	1.0	51.9	7.5	1.9	334.9
75% copeaux de surface, 25% MPU300	135	60	170.0	30.2	5.9	30.6	1013.7	51.1	8.8	2311.9	1.1	54.5	9.6	1.9	532.9
75% copeaux de surface, 25% MPU300	110	60	170.0	30.2	6.0	28.7	939.6	30.2	5.1	1403.1	1.6	55.7	4.5	0.7	299.1

5.7 Production des panneaux OSB à l'échelle du laboratoire

01-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa	Avg. For Panel MPa
1-1	1	49.4	49.6	17.76	26.3	604	1847	0.754	1.038
	2	49.8	49.6	17.70	26.8	613	2863	1.159	
	3	49.8	49.4	17.70	26.0	597	2698	1.097	
	4	49.8	49.6	17.68	27.6	632	3038	1.230	
	5	49.8	49.4	17.64	27.5	634	3079	1.252	
	6	49.8	49.4	17.78	26.8	613	1734	0.705	
	7	49.8	49.4	17.74	27.6	632	2303	0.936	
	8	49.8	49.4	17.76	28.3	648	3034	1.233	
	9	49.8	49.4	17.88	27.3	621	1767	0.718	
	10	49.8	49.4	17.92	29.6	671	3199	1.300	
1-2	1	49.8	49.8	18.34	27.8	611	2035	0.821	0.783
	2	49.8	49.8	18.24	28.9	639	1807	0.729	
	3	49.8	49.8	18.22	27.6	611	2758	1.112	
	4	49.8	49.8	18.12	26.8	596	2203	0.888	
	5	49.8	49.8	18.10	26.1	581	1301	0.525	
	6	49.8	49.8	18.14	29.7	660	1802	0.727	
	7	49.8	49.8	18.08	26.4	589	1671	0.674	
	8	49.8	49.6	18.10	27.3	611	1082	0.438	
	9	49.8	49.6	18.26	28.0	621	1996	0.808	
	10	49.8	49.6	18.22	27.5	611	2748	1.113	
1-3	1	49.8	49.8	18.68	28.1	607	2263	0.912	1.011
	2	49.8	49.6	18.48	26.6	583	1934	0.783	
	3	49.8	49.6	18.42	27.9	613	2588	1.048	
	4	49.8	49.6	18.44	31.0	681	3048	1.234	
	5	49.8	49.4	18.30	28.8	640	2482	1.009	
	6	49.8	49.4	18.28	29.0	645	2682	1.090	
	7	49.8	49.6	18.28	30.2	669	2830	1.146	
	8	49.8	49.4	18.24	29.4	655	2737	1.113	
	9	49.8	49.4	18.26	28.6	637	2548	1.036	
	10	49.8	49.4	18.20	27.4	612	1819	0.739	
No.		30	30	30	30	30	30	30	3
Avg.		49.8	49.6	18.10	27.9	625	2330	0.944	0.944
S.D.		0.07	0.16	0.278	1.25	26.1	570.2	0.232	0.140
C.V.		0.15%	0.33%	1.54%	4.49%	4.18%	24.47%	24.56%	14.83%

02-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 3.3% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa
2-1	1	49.8	49.6	18.54	28.2	616	2326	0.942
	2	49.8	49.6	18.42	29.4	646	2421	0.980
	3	49.8	49.6	18.22	28.8	640	1938	0.785
	4	49.8	49.6	18.22	29.6	658	1791	0.725
	5	49.8	49.6	18.20	30.7	683	2149	0.870
	6	49.8	49.6	18.26	30.9	685	2254	0.913
	7	49.8	49.6	18.06	27.4	614	1486	0.602
	8	49.8	49.6	18.16	30.1	671	2521	1.021
	9	49.8	49.6	18.02	26.5	595	1741	0.705
	10	49.8	49.4	18.06	28.2	635	1831	0.744
2-2	1	49.8	49.8	18.44	28.9	632	1452	0.585
	2	49.8	49.8	18.30	28.1	619	1774	0.715
	3	49.8	49.6	18.44	29.3	643	2085	0.844
	4	49.8	49.6	18.20	25.8	574	1712	0.693
	5	49.8	49.6	18.02	27.4	616	1767	0.715
	6	49.8	49.4	18.06	28.2	635	2020	0.821
	7	49.8	49.4	18.02	27.2	614	1587	0.645
	8	49.8	49.6	17.98	29.5	664	1934	0.783
	9	49.8	49.4	17.94	28.2	639	1187	0.482
	10	49.8	49.4	17.90	27.9	634	1787	0.726
2-3	1	49.4	49.8	17.98	29.1	658	1866	0.758
	2	49.8	49.8	17.90	28.6	644	1361	0.549
	3	49.8	49.8	17.98	27.4	614	1018	0.410
	4	49.8	49.8	17.96	29.2	656	1801	0.726
	5	49.8	49.8	17.90	27.7	624	1659	0.669
	6	49.8	49.6	17.94	28.0	632	1750	0.708
	7	49.8	49.6	17.96	27.5	620	1468	0.594
	8	49.8	49.6	18.02	30.9	694	1701	0.689
	9	49.8	49.6	18.04	29.8	669	2089	0.846
	10	49.8	49.6	18.08	28.4	636	1659	0.672
No.		30	30	30	30	30	30	30
Avg.		49.8	49.6	18.11	28.6	639	1805	0.731
S.D.		0.07	0.13	0.179	1.24	26.9	341.7	0.139
C.V.		0.15%	0.26%	0.99%	4.34%	4.21%	18.93%	18.97%

03-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 3.3% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%, 2.75% MPU 300

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa
3-1	1	49.4	50.0	18.70	30.1	652	1830	0.741
	2	49.8	49.8	18.58	30.0	651	2513	1.013
	3	49.8	49.8	18.46	28.9	631	2038	0.822
	4	49.8	49.8	18.44	29.0	634	2677	1.079
	5	49.8	49.8	18.20	30.4	674	2611	1.053
	6	49.8	49.8	18.24	29.8	659	2368	0.955
	7	49.8	49.8	18.20	29.8	660	2095	0.845
	8	49.8	49.8	18.16	29.3	651	2482	1.001
	9	49.8	49.8	18.08	28.6	638	1526	0.615
	10	49.8	49.8	18.00	27.4	614	2353	0.949
3-2	1	49.8	50.0	18.76	34.2	732	1476	0.593
	2	49.8	49.8	18.42	29.3	641	1080	0.435
	3	49.8	49.8	18.38	29.1	638	1503	0.606
	4	49.8	49.8	18.34	30.6	673	2158	0.870
	5	49.8	49.8	18.22	29.9	662	1445	0.583
	6	49.8	49.8	18.18	29.9	663	1627	0.656
	7	49.8	49.8	18.08	30.6	682	2027	0.817
	8	49.8	49.8	18.10	30.1	671	1720	0.694
	9	49.8	49.8	17.96	25.9	581	1645	0.663
	10	49.8	49.6	17.88	26.0	589	1454	0.589
3-3	1	49.8	49.6	18.38	29.5	650	2097	0.849
	2	49.8	49.4	18.32	29.3	650	1545	0.628
	3	49.8	49.4	18.34	26.5	587	1540	0.626
	4	49.8	49.4	18.34	30.0	665	1802	0.732
	5	49.8	49.4	18.22	29.6	660	1592	0.647
	6	49.8	49.4	18.18	30.6	684	2154	0.876
	7	49.8	49.4	18.20	30.3	677	1687	0.686
	8	49.8	49.4	18.14	27.8	623	1635	0.665
	9	49.8	49.4	18.12	30.0	673	1870	0.760
	10	49.8	49.4	18.16	29.9	669	1907	0.775
No.		30	30	30	30	30	30	30
Avg.		49.8	49.7	18.26	29.4	651	1882	0.761
S.D.		0.07	0.20	0.201	1.58	31.2	402.2	0.162
C.V.		0.15%	0.40%	1.10%	5.37%	4.79%	21.37%	21.26%

04-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 3.3% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%, 2.75% MPU 300 avec 0.5% acétylacétonate de zinc

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa
4-1	1	49.8	49.6	18.38	28.5	628	1754	0.710
	2	49.8	49.6	18.26	29.3	650	1701	0.689
	3	49.8	49.6	18.38	29.0	639	2479	1.004
	4	49.8	49.6	18.24	28.0	621	2344	0.949
	5	49.8	49.6	18.30	29.2	646	2420	0.980
	6	49.8	49.6	18.36	28.0	617	1885	0.763
	7	49.8	49.6	18.36	29.1	642	2008	0.813
	8	49.8	49.6	18.28	26.3	582	2017	0.817
	9	49.8	49.6	18.34	29.2	645	2388	0.967
	10	49.8	49.6	18.28	28.8	638	2319	0.939
4-2	1	49.6	49.6	18.60	28.6	625	1985	0.807
	2	49.6	49.6	18.44	30.6	675	2525	1.026
	3	49.8	49.6	18.46	30.8	675	2189	0.886
	4	49.8	49.4	18.30	25.9	575	1567	0.637
	5	49.8	49.6	18.00	26.3	592	1445	0.585
	6	49.8	49.6	18.12	28.9	646	1953	0.791
	7	49.8	49.6	18.08	28.5	638	1648	0.667
	8	49.8	49.6	17.98	28.1	633	2132	0.863
	9	49.8	49.6	17.92	27.8	628	1891	0.766
	10	49.6	49.6	17.88	27.4	623	1873	0.761
4-3	1		49.6		28.5	626		0.493
	2	49.8	49.4	18.50	30.2	664	2149	0.874
	3	49.8	49.4	18.42	31.2	689	2624	1.067
	4	49.8	49.4	18.30	30.3	673	2123	0.863
	5	49.8	49.4	18.24	27.2	606	1597	0.649
	6	49.8	49.4	18.28	30.0	667	2153	0.875
	7	49.8	49.4	18.18	28.4	635	1821	0.740
	8	49.8	49.6	18.20	29.0	645	1792	0.725
	9	49.6	49.6	18.06	27.6	621	1620	0.658
	10	49.6	49.4	18.14	30.7	691	2271	0.927
No.		30	30	30	30	30	30	30
Avg.		49.8	49.5	18.26	28.7	638	1996	0.810
S.D.		0.08	0.09	0.178	1.35	28.2	344.7	0.140
C.V.		0.16%	0.18%	0.98%	4.70%	4.43%	17.27%	17.27%

05-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 3.3% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%, 2.75% MPU 300 avec 1.0% acétylacétonate de zinc

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa
5-1	1	49.4	49.8	18.00	26.9	607	2078	0.845
	2	49.8	49.8	18.00	28.8	645	2146	0.865
	3	49.8	49.8	18.08	29.5	658	2068	0.834
	4	49.8	49.8	18.04	28.1	628	1333	0.537
	5	49.8	49.8	18.02	27.8	622	2034	0.820
	6	49.8	49.8	18.02	28.0	627	1895	0.764
	7	49.8	49.6	18.06	30.3	679	1596	0.646
	8	49.8	49.8	18.12	30.1	670	2554	1.030
	9	49.8	49.6	18.18	30.3	675	2702	1.094
	10	49.8	49.6	18.18	29.5	657	1797	0.728
5-2	1	49.6	49.4	18.42	28.9	640	1729	0.706
	2	49.8	49.4	18.32	27.5	610	1608	0.654
	3	49.8	49.4	18.34	30.5	676	2376	0.966
	4	49.8	49.4	18.22	30.8	687	2117	0.861
	5	49.8	49.4	18.20	29.2	652	2438	0.991
	6	49.8	49.4	18.14	28.6	641	2248	0.914
	7	49.8	49.4	18.24	30.7	684	1634	0.664
	8	49.8	49.6	18.16	29.0	647	1713	0.693
	9	49.8	49.4	18.26	31.0	690	2395	0.974
	10	49.8	49.4	18.10	29.1	654	1734	0.705
5-3	1	49.6	49.8	18.14	28.3	632	1498	0.606
	2	49.8	49.6	18.16	29.3	653	2054	0.832
	3	49.8	49.6	18.06	26.0	583	1277	0.517
	4	49.8	49.6	18.06	29.9	670	1829	0.740
	5	49.8	49.4	17.98	28.7	649	1921	0.781
	6	49.8	49.6	18.06	28.6	641	2062	0.835
	7	49.8	49.6	17.98	25.2	567	1558	0.631
	8	49.8	49.6	17.94	29.1	657	1646	0.666
	9	49.8	49.6	18.00	30.4	684	2016	0.816
	10	49.8	49.6	17.90	26.7	604	1758	0.712
No.		30	30	30	30	30	30	30
Avg.		49.8	49.6	18.11	28.9	646	1927	0.781
S.D.		0.09	0.16	0.124	1.43	30.7	352.8	0.143
C.V.		0.17%	0.32%	0.68%	4.96%	4.75%	18.31%	18.32%

06-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 3.3% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%, 2.75% MPU 300 avec 2.0% acétylacétionate de zinc

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa
6-1	1	49.6	49.6	18.56	29.0	635	1065	0.433
	2	49.8	49.6	18.36	30.6	675	1538	0.623
	3	49.8	49.4	18.28	30.4	676	1815	0.738
	4	49.8	49.6	18.24	30.8	684	1905	0.771
	5	49.8	49.6	18.20	29.3	652	1358	0.550
	6	49.8	49.6	18.18	27.9	621	1374	0.556
	7	49.8	49.6	18.14	30.4	678	1183	0.479
	8	49.8	49.6	18.14	30.7	685	1564	0.633
	9	49.8	49.6	18.06	29.3	657	1875	0.759
	10	49.8	49.6	17.96	25.4	573	1184	0.479
6-2	1	49.4	49.8	18.56	29.2	640	1081	0.439
	2	49.8	49.8	18.52	29.1	634	1249	0.504
	3	49.8	49.8	18.42	31.9	698	1168	0.471
	4	49.8	49.8	18.40	30.8	675	1471	0.593
	5	49.8	49.8	18.32	30.3	667	1437	0.579
	6	49.8	49.6	18.34	30.9	682	1597	0.647
	7	49.8	49.6	18.18	25.9	577	885	0.358
	8	49.8	49.6	18.28	29.3	649	1324	0.536
	9	49.8	49.6	18.14	29.2	652	1272	0.515
	10	49.6	49.8	18.16	29.4	655	1321	0.535
6-3	1	49.4	49.6	18.44	27.2	602	274	0.112
	2	49.8	49.8	18.52	29.3	638	559	0.225
	3	49.8	49.6	18.38	27.2	599	988	0.400
	4	49.8	49.6	18.40	30.6	673	1429	0.579
	5	49.8	49.6	18.30	27.9	617	1064	0.431
	6	49.8	49.6	18.18	27.6	615	1346	0.545
	7	49.8	49.6	18.22	28.9	642	1294	0.524
	8	49.8	49.6	18.18	27.3	608	1007	0.408
	9	49.8	49.4	18.16	29.5	660	1000	0.406
	10	49.8	49.4	18.12	28.6	642	998	0.406
No.		30	30	30	30	30	30	30
Avg.		49.8	49.6	18.28	29.1	645	1254	0.508
S.D.		0.11	0.11	0.154	1.54	32.6	349.2	0.141
C.V.		0.22%	0.23%	0.84%	5.29%	5.06%	27.84%	27.82%

07-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 3.3% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%, 4.95% MPU 300 avec 2.0% acétylacétate de zinc

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa
7-1	1	49.8	49.4	18.96	31.6	677	1235	0.502
	2	49.8	49.4	18.76	30.5	661	1186	0.482
	3	49.8	49.4	18.68	31.3	681	1529	0.622
	4	49.8	49.6	18.56	30.1	657	1237	0.501
	5	49.8	49.6	18.52	29.9	654	1272	0.515
	6	49.8	49.6	18.44	29.5	648	1048	0.424
	7	49.8	49.6	18.44	28.6	628	1008	0.408
	8	49.8	49.6	18.36	26.6	587	846	0.342
	9	49.8	49.6	18.32	29.5	652	1147	0.464
	10	49.8	49.6	18.26	30.0	665	1229	0.498
7-2	1	49.6	50.0	18.16	25.7	571	418	0.169
	2	49.8	50.0	18.20	27.7	611	934	0.375
	3	49.8	50.0	18.26	27.2	598	883	0.355
	4	49.8	49.8	18.28	27.1	598	612	0.247
	5	49.8	49.8	18.22	28.7	635	1065	0.429
	6	49.8	49.6	18.28	28.7	636	1074	0.435
	7	49.8	49.8	18.32	28.1	618	772	0.311
	8	49.8	49.6	18.40	29.5	649	1039	0.421
	9	49.8	49.8	18.40	28.8	631	944	0.381
	10	49.8	49.6	18.42	31.3	688	862	0.349
7-3	1	49.6	49.8	18.46	28.3	621	804	0.325
	2	49.8	49.8	18.42	29.2	639	1008	0.406
	3	49.8	49.8	18.42	30.2	661	1057	0.426
	4	49.8	49.8	18.40	28.6	627	786	0.317
	5	49.8	49.8	18.48	29.4	641	1094	0.441
	6	49.8	49.8	18.46	28.5	623	625	0.252
	7	49.8	49.8	18.44	27.9	610	594	0.240
	8	49.8	49.8	18.54	30.2	657	808	0.326
	9	49.8	49.6	18.52	31.6	691	1281	0.519
	10	49.8	49.8	18.54	30.0	652	1051	0.424
No.		30	30	30	30	30	30	30
Avg.		49.8	49.7	18.43	29.1	639	982	0.397
S.D.		0.05	0.16	0.168	1.46	29.4	242.3	0.099
C.V.		0.10%	0.33%	0.91%	5.02%	4.61%	24.69%	24.88%

08-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 3.3% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%, 2.75% MPU 300 avec 0.5% acétylacétate de zinc

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa
8-1	1	49.8	49.2	18.30	25.3	564	1499	0.612
	2	49.6	49.4	18.16	26.9	605	1389	0.567
	3	49.8	49.4	18.10	25.1	564	1685	0.685
	4	49.8	49.4	17.92	23.0	522	1610	0.654
	5	49.8	49.2	18.00	26.0	590	1878	0.766
	6	49.8	49.4	18.08	26.6	598	1639	0.666
	7	49.8	49.4	17.96	26.0	588	1597	0.649
	8	49.8	49.4	17.96	28.3	641	1614	0.656
	9	49.8	49.6	18.04	31.0	696	2597	1.051
	10	49.8	49.6	17.90	29.2	660	2352	0.952
8-2	1	49.8	49.8	18.46	30.1	657	1839	0.742
	2	49.8	49.6	18.50	31.1	681	2126	0.861
	3	49.8	49.6	18.32	29.6	654	1202	0.487
	4	49.8	49.6	18.24	29.4	653	2099	0.850
	5	49.8	49.4	18.36	31.5	697	2561	1.041
	6	49.8	49.4	18.20	27.9	623	1928	0.784
	7	49.8	49.4	18.16	28.4	636	1979	0.804
	8	49.8	49.2	18.28	28.5	636	1596	0.651
	9	49.8	49.2	18.06	26.7	603	1509	0.616
	10	49.8	49.2	18.02	24.2	548	1604	0.655
8-3	1	49.6	49.8	18.26	26.1	579	1304	0.528
	2	49.6	49.8	18.28	25.5	565	1438	0.582
	3	49.8	49.8	18.26	29.7	656	2005	0.808
	4	49.8	49.8	18.14	29.0	645	2068	0.834
	5	49.8	49.8	18.14	31.0	689	2105	0.849
	6	49.8	49.6	18.00	31.0	697	2042	0.827
	7	49.8	49.6	18.02	31.3	703	2258	0.914
	8	49.8	49.6	18.00	30.4	684	1555	0.630
	9	49.8	49.6	18.04	31.1	698	1954	0.791
	10	49.8	49.6	17.88	28.1	636	1819	0.736
No.		30	30	30	30	30	30	30
Avg.		49.8	49.5	18.13	28.3	632	1828	0.742
S.D.		0.06	0.20	0.164	2.39	51.1	353.1	0.142
C.V.		0.12%	0.41%	0.90%	8.45%	8.09%	19.31%	19.17%

09-Série

Encollage couche externe: 5.5% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 7%

Encollage couche interne: 3.3% pMDI, 1.5% paraffine, humidité 3%, 2.75% MPU 300 avec 5.0% acétylacétonate de zinc

Panel No.	Sample Number	Sample Length mm	Sample Width mm	Sample Thick. mm	Sample Weight g	Sample Density kg/m ³	Max. Load N	Internal Bond Strength MPa
9-1	1	49.6	49.8	18.16	29.3	653	1285	0.520
	2	49.8	49.6	17.94	28.4	641	1915	0.775
	3	49.8	49.6	17.90	29.7	672	2119	0.858
	4	49.8	49.6	17.92	28.1	635	1968	0.797
	5	49.8	49.6	17.84	25.6	581	1632	0.661
	6	49.8	49.6	17.90	26.7	604	1483	0.600
	7	49.8	49.6	17.92	28.4	642	1722	0.697
	8	49.8	49.6	17.86	29.5	669	2153	0.872
	9	49.8	49.6	18.00	27.8	625	1783	0.722
	10	49.8	49.6	17.92	29.3	662	2162	0.875
9-2	1	49.6	49.8	18.52	29.0	634	1823	0.738
	2	49.8	49.8	18.30	30.4	670	1652	0.666
	3	49.8	49.8	18.34	31.5	693	1736	0.700
	4	49.8	49.8	18.08	28.6	638	2170	0.875
	5	49.8	49.6	18.16	28.6	638	2109	0.854
	6	49.8	49.6	18.10	30.0	671	1768	0.716
	7	49.8	49.6	18.02	29.6	665	2008	0.813
	8	49.8	49.6	18.08	29.2	654	1981	0.802
	9	49.8	49.6	17.96	29.3	660	1658	0.671
	10	49.8	49.6	17.90	28.5	645	1458	0.590
9-3	1	49.8	49.6	18.26	27.4	607	1203	0.487
	2	49.8	49.6	18.28	29.8	660	1394	0.564
	3	49.8	49.6	18.22	30.7	682	1381	0.559
	4	49.8	49.6	18.22	29.7	660	2003	0.811
	5	49.8	49.6	18.26	31.5	698	1625	0.658
	6	49.8	49.6	18.24	29.3	650	2023	0.819
	7	49.8	49.6	18.30	29.3	648	2184	0.884
	8	49.8	49.6	18.28	28.9	640	1433	0.580
	9	49.8	49.6	18.24	30.8	684	2181	0.883
	10	49.8	49.8	18.38	32.0	702	2009	0.810
No.		30	30	30	30	30	30	30
Avg.		49.8	49.6	18.12	29.2	653	1801	0.729
S.D.		0.05	0.08	0.184	1.37	27.3	297.2	0.120
C.V.		0.10%	0.16%	1.01%	4.70%	4.18%	16.50%	16.49%

5.8 Résultats des essais industriels des panneaux produits sur la ligne OSB de l'entreprise Kronoply

Ces résultats sont normalisés à 640 kg/m³ pour supprimer l'influence de la densité sur les propriétés des panneaux.

tableau 27: Propriétés des panneaux produits sur la ligne OSB de Kronoply avec MPU-Catalyseur

nr. de l'essai	épaisseur [mm]	densité [kg/m ³]	résistance à la flexion (transversale) normalisée à 640 kg/m ³		module d'élasticité (transversal) normalisé à 640 kg/m ³	résistance à la flexion (longitudinale) normalisée à 640 kg/m ³		module d'élasticité (longitudinale) normalisée à 640 kg/m ³	cohésion interne normalisée à 640 kg/m ³	gonflement 24 h [%]	cohésion interne normalisée à 640 kg/m ³	encollage pMDI [%]	encollage MPU avec un contenu de 2% de Zn AcAct hydrate [%]
			[Mpa]	[Mpa]		[Mpa]	[Mpa]						
exigence													
			13	24	2500	24	5600	0.32	0.1	9	0.1		
encollage 100% pMDI													
11389	12	645	23.14	23.0	2725	38.1	5296	0.52	0.23	13.1	0.23	4.2	0.0
11393	12	651	21.72	21.4	2764	38.74	5386	0.62	0.26	13.4	0.26	4.2	0.0
11397	12	627	21.17	21.6	2527	37.87	5058	0.39	0.19	14.4	0.19	4.2	0.0
11396	12	647	21.3	21.1	2570	36.38	4916	0.48	0.22	13.4	0.22	4.2	0.0
moyenne		643	21.83	21.75	2658	37.85	5164	0.50	0.23	13.565	0.23	4.2	0.0
déviat. standard			0.8	0.7		1.0		0.1	0.1	0.490			
fractil 5%			20.4	20.4		36.1	35.8	0.35	0.36	14.5			
encollage 50% pMDI (sans addition de MPU-catalyseur)													
11404	12	652	20.17	19.8	2424	31.5	4813	0.44	0.16	13.7	0.16	2.1	0.0
11402	12	653	20.89	20.5	2550	34.1	4974	0.48	0.17	11.1	0.17	2.1	0.0
11401	12	619	16.9	17.5	2216	31.32	4472	0.39	0.18	11.8	0.18	2.1	0.0
11398	12	649	20.79	20.5	2455	31.96	4901	0.41	0.17	11.9	0.17	2.1	0.0
moyenne		643	19.69	19.56	2411	32.39	4790	0.43	0.17	12.115	0.17	2.1	0.0
déviat. standard			1.6	1.2		1.4		0.0	0.0	0.934			
fractil 5%			16.6	17.2		29.7	30.0	0.37	0.38	13.9			
encollage 50% pMDI + 50% de MPU-catalyseur													
11429	12	665	20.3	19.5	2420	34.8	5269	0.47	0.16	13.45	0.17	2.1	2.1
11431	12	660	20.07	19.5	2473	31.6	5016	0.43	0.16	13.49	0.17	2.1	2.1
11426	12	653	18.96	18.6	2315	32.18	4613	0.5	0.17	11.95	0.17	2.1	2.1
11438	12	661	22.94	22.2	2684	31.13	4662	0.43	0.16	16.88	0.17	2.1	2.1
moyenne		660	20.57	19.95	2473	32.43	4890	0.46	0.16	13.94	0.17	2.1	2.1
déviat. standard			1.46	1.36		1.42		0.03	0.03	1.81			
fractil 5%			17.8	17.4		29.7	29.0	0.40	0.39	17.4			

5.9 Résultats des essais industriels des panneaux produits sur la ligne OSB d'outre mer

Les valeurs détaillées des panneaux produits sur une ligne multi-étages aux Canada ou aux États-Unis sont montrées dans le tableau suivant.

tableau 28: Valeurs absolues selon la norme (Ps2-04, 2004) de la production des panneaux OSB d'outre mer

	bending Stiffness - EI parallel normalized [lbf-in.2/ft width]	bending Stiffness - EI perp. normalized [lbf-in.2/ft width]	Edge Swell [%]	thickness
norm	PS2-04	PS2-04	CSA 0437	
exigence of the norme	190'000	76'000	10	
exigence of the enterprise	366'000			
standard production with 5% pMDI (average)	383249	169669	8.93	18.3
standard deviation	18249	13417	0.64	
production with 4% pMDI and 1% MPU-catalysts (95% MPU - 5% AcActZn-Hydrate)	359994	158321	8.57	18.3
	370748	151984	7.75	18.3
	397586	155263	9.18	18.3
	368379	164221	9.76	18.3
	370575	160896	7.72	18.3
average	373456	158137	8.60	18.3
standard deviation	14185	4764	0.89	

tableau 29: Valeurs relatives de la production des panneaux OSB d'outre mer

valeurs moyennes en %				
	module d'élasticité parallèle	écart-type	gonflement des bouts	écart-type
5% colle pMDI	100.0	4.8	100.0	7.1
4% colle pMDI et 1% MPU-catalyseur	93.9		96.0	
	96.7		86.7	
	103.7		102.7	
	96.1		109.3	
	96.7		86.4	
moyenne des mesures avec 4% colle pMDI et 1% MPU-catalyseur	97.4	3.8	96.2	10.4
fractil 5% pour le modul d'élasticité et fractil 95% pour le gonflement des bouts				
	module d'élasticité parallèle		gonflement des bouts	
5% colle pMDI	100.0		100.0	
4% colle pMDI et 1% MPU-catalyseur	95.5		101.2	
	98.6		93.0	
	106.3		107.1	
	97.9		112.9	
	98.6		92.8	
moyenne des valeurs fractiles avec 4% colle pMDI et 1% MPU-catalyseur	99.4		101.4	

5.10 Valeurs exactes de résistances au cisaillement du contreplaqué avec différents mélanges de colle

tableau 30: Résistance au cisaillement du joint de colle

adhésif	proportions entre l'adhésif classique, MPU et catalyseur			température des plaques chauffantes de la presse [°C]	résistance à sec			résistance après 24 h immersion dans l'eau		
	adhésif classique [%]	MPU [%]	catalyseur acétylacétonat de zinc hydrate [%]		résistance au cisaillement [MPa]	écart type [MPa]	résistance au cisaillement normalisée [MPa]	résistance au cisaillement [MPa]	écart type [Mpa]	résistance au cisaillement normalisée [MPa]
PMDI MPU	100	10	0	119	12.7	1.01	12.7	5.3	2.54	5.28
PMDI MPU	100	10	0	134	13.2	1.39	13.2	7.5	1.32	7.51
PMDI MPU	100	10	0	181	9.1	1.47	9.1	5.2	0.57	5.18
PMDI MPU CAT	100	9.5	0.5	120	13.4	0.75	13.4	8.3	1.37	8.30
PMDI MPU CAT	100	9.5	0.5	135	10.3	1.92	10.3	6.0	1.27	5.96
PMDI MPU CAT	100	9.5	0.5	179	10.2	1.31	10.2	6.3	0.79	6.32
PMDI farine	100	20	0	112	12.0	1.20	11.0	1.0	1.22	1.11
PMDI farine	100	20	0	136	12.7	1.35	11.6	1.5	0.76	1.60
PMDI farine	100	20	0	180	10.7	1.37	9.8	1.8	1.06	1.95
PF MPU	100	10	0	115	6.1	0.93	6.1	0.0	0.00	0.00
PF MPU	100	10	0	134	7.3	0.93	7.3	2.9	1.29	2.93
PF MPU CAT	100	9.5	0.5	114	5.8	1.10	5.8	3.0	2.44	3.02
PF MPU CAT	100	9.5	0.5	133	7.0	1.85	7.0	3.5	1.77	3.53
UF MPU	100	10	0	113	3.5	0.87	3.5	0.0	0.00	0.00
UF MPU	100	10	0	131	5.4	1.10	5.4	0.0	0.00	0.00
UF MPU	100	10	0	181	9.1	2.04	9.1	1.5	0.81	1.46
UF MPU CAT	100	9.5	0.5	112	4.2	0.97	4.2	0.0	0.00	0.00
UF MPU CAT	100	9.5	0.5	130	4.2	1.61	4.2	0.0	0.00	0.00
UF MPU CAT	100	9.5	0.5	180	4.7	0.75	4.7	0.9	0.11	0.87

5.11 Résultat du modèle de la surface spécifique d'une mélange de colle pMDI avec MPU

Ces résultats sont discutés dans le chapitre 3.4.5.

tableau 31: Surface spécifique de pMDI-MPU

colle pMDI [%]	MPU [%]	surface d'adhésif à différentes proportions entre colle pMDI et MPU [cm ² /g]	surface de colle pMDI [cm ² /g]	surface de MPU [cm ² /g]
100	0	81	81	0
90	10	137	73	63
80	20	192	65	127
70	30	247	57	190
60	40	302	49	254
50	50	358	41	317
40	60	413	33	380
30	70	468	24	444
20	80	523	16	507
10	90	579	8	571
0	100	634	0	634

tableau 32: Calcule de la surface spécifique

colle pMDI

densité colle pMDI [g/cm ³]	1.23
diamètre moyen de la gouttelette [µm]	60
diamètre moyen de la gouttelette [mm]	0.06
volume d'une gouttelette [cm ³]	0.00011
surface d'une gouttelette [cm ²]	0.01131
gouttelettes [gouttelettes/cm ³]	8842
gouttelettes [gouttelettes/g]	7189
surface des gouttelettes [cm ² /g]	81.30

poudre de polyuréthane

densité MPU300 [g/cm ³]	0.25
diamètre moyen des tuyaux du cage [µm]	25.40
diamètre moyen d'une particule de MPU [cm]	0.0254
volume de la particule (à forme d'un cylindre) [cm ³]	0.0005
masse de la particule (à forme d'un cylindre) [g]	0.0001266768
surface d'un cylindre [cm ²]	0.08030
masse de la particule (à forme d'un cylindre) [g]	7894
surface [cm ² /g]	634

0.001 inch = **0.0254** mm

5.12 Fiches techniques

5.12.1 MPU200R

Product Information



HP MPU 200

Hot Pressed - Micronized Polyurethane 200

MPU 200	Unit	Limit	Test Methods
Average Particle Size	[um]	200	
Bulk Density	[g/dm ³]	180	
Pressing conditions	Unit	Limit	Test Methods
Press temperature	[°C]	190	
Specific Pressure	[Mpa]	5	
Pressing Time	[sec.]	900	
Bulk Properties	Unit	Limit	Test Methods
Shore A		82-85	DIN 53505
Density	[g/cm ³]	1,2	ASTM D 792
MOE	[Mpa]	21	EN ISO 527-2
Ultimate tensile strength	[Mpa]	2,6	EN ISO 527-2
Ultimate Elongation	[%]	25	EN ISO 527-2

Bern, 30.05.2008, Michael Grossenbacher
michael.g@mobiustechnologies.com
+41 788 275 725

5.12.2 Huntsman Suprasec 5025

La colle de pMDI a une concentration d'isocyanates de 31%. Les groupes réactifs d'isocyanate sont déterminés de la façon suivante. Sous agitation est ajoutée une amine spécifique dans la colle pMDI, la di-butyl amine (Bu₂NH). Avec les groupes R-NCO du pMDI se forme une Urée: Bu₂N-CO-NH-R. Avec une burette graduée la masse et le volume exacts pour arriver à une réaction complète stœchiométrique est mesurée.



Typical properties

Product	Suprasec 5025
Appearance	Clear brown liquid
Density, g/cm ³ at 25°C	1.23
Viscosity, mPa s at 25°C	210
Isocyanate (NCO) value, % corrected for hydrolysable chlorine	31
Iron content, ppm	< 7
Acidity, ppm	100
Hydrolysable chlorine, ppm	< 1500
Flash Point, °C Cleveland Cup, ASTM method D92	> 110
Fire point, °C Cleveland Cup, ASTM method D92	245

HUNTSMAN

Product data

Suprasec 5025

isocyanate

Introduction

Suprasec® 5025 is a standard functionality polymeric diphenyl methane diisocyanate (MDI).

Application

For information on this product, please contact us at ACE@huntsman.com; Other contact information is given on the second page.



Inspiring Science

Sigma-Aldrich, Inc.
3050 SPRUCE ST
SAINT LOUIS MO 63103 US

Please send your orders to:

SAFC
Telephone: 800-244-1173
Fax: 888-289-8449

July 24, 2009

Quotation # 21160079

MOBIUS TECHNOLOGY
3390 VENTURE DR
LINCOLN CA 95648

Name: MICHAEL G.
Phone: 9
Fax: 5304771696
Your Customer Number is 49599752
Valid From: 07/24/2009 Valid To: 08/24/2009
Terms: N30
FCA/Shipping point

Dear Michael G.:

Thank you for your recent pricing request. Please consider this your formal quotation.

LINE	MATERIAL NUMBER	QUANTITY	UOM	UNIT PRICE	NET EXTENSION
0010	132306-CONF ZINC ACETYLACETONATE HYDRATE, POWDER	100.00	KG	119.50	11,950.00
	Above material packaged as:				
	Quantity Ordered	1			
	Package Size	100.00 KG			

Pricing for this "Special Bulk Package Size" is based on a single purchase for this material. Lead time is approximately 6 weeks from receipt of your firm purchase order, based on our current supply of material.

****IMPORTANT: ****

When ordering, please call 1-800-244-1173 and provide us with your quotation number. You may also fax your order to us at 1-888-289-8449, or by email to SAFC.TEAM1@sial.com.

Terms & Conditions:

- * Freight, handling and dry ice charges will be prepaid by SAFC and added to the invoice.
- * All items are subject to availability of present supply at the time of order.
- * Quotation must be referenced at the time of order. Prices indicated in the quotation apply only to the product and quantity listed. Orders are non-cancelable once a purchase order has been issued.
- * The quotation may be terminated by SAFC upon written notice.
- * Buyer's order is subject to acceptance by Sigma-Aldrich, Inc. in St. Louis, Missouri. Please review the front section of our catalog for current terms and conditions.

Understanding your raw material requirements is essential to better serving you. SAFC strives to manage its inventories based on customer forecasts, usage and buying patterns. To ensure we recognize your specific requirements, be certain

5.13 Tableaux

tableau 1: Vitesse de réaction de différents types de TDI avec le polyéther polyol ou avec l'eau (Uhlig, 2001) .	29
tableau 2: Distribution approximative des groupes fonctionnels dans la mousse polyuréthane (Berthevas, Scholer, Grossenbacher, Budney et Villwock, 2008)	32
tableau 3: Composants pour la formulation de mousse de polyuréthane flexible (Aneja, 2002)	33
tableau 4: Réactivité des différents composants avec les groupes isocyanates (Aneja, 2002)	34
tableau 5: Énergie moyenne de dissociation pour différents types de liaison (Users.Rcn.Com, 2008).....	39
tableau 6: Température minimale de dissociation (Szycher, 1999).....	45
tableau 7: Caractéristique principales des différents types de panneaux OSB (En300 - Norme Européenne, 2006)	56
tableau 8: Proportion des produits dans le joint de colle des éprouvettes de TMA	66
tableau 9: Mesures CPG/SM	68
tableau 10: Plan de production pour les disques avec copeaux-MPU/copeaux-MPU-catalyseur/copeaux-pMDI/copeaux-pMDI-catalyseur.....	77
tableau 11: Paramètres et mélanges d'adhésifs pour la production de panneaux deux couches.....	79
tableau 12: Paramètres d'encollage des panneaux OSB à l'échelle du laboratoire (ARC-Canada)	81
tableau 13: Programme de pressage ARC.....	84
tableau 14: Chemical shift/déplacement chimique pour des mesures RMN de deux types d'isocyanates	110
tableau 15: Chemical shift/déplacement chimique pour des mesures RMN d'un éther.....	110
tableau 16: Résultats des mesures de différents types de polyuréthane micronisés pressés à 170°C	118
tableau 17: Évaluation des catalyseurs présélectionnés	138
tableau 18: Vitesse de pénétration de la chaleur jusqu'au cœur du panneau (conduction - convection)	150
tableau 19: Propriétés mécaniques des panneaux OSB produits avec de la colle pMDI et du M2MPU201 (MPU avec 2% d'hydrate d'acétylacétate de zinc)	152
tableau 20: Résultats relatifs aux essais industriels de production d'OSB avec un mélange MPU-catalyseur dans la couche externe	155
tableau 21: Facteur de compression.....	171
tableau 22: Économie par m ³ de panneau pour une substitution de 40% de la colle pMDI par du MPU dans la couche externe du panneau.....	175
tableau 23: Prix du MPU pour différents taux de catalyseur	176
tableau 24: Résistance à la traction des disques produits avec MPU300 et MPU300-catalyseur	202
tableau 25: Augmentation de la résistance à la traction en % des disques avec du catalyseur par rapport aux disques produits avec du MPU300 pur	203
tableau 26: Valeurs exactes de la production des disques avec copeaux de surface, MPU, catalyseur et colle pMDI.....	204
tableau 27: Propriétés des panneaux produits sur la ligne OSB de Kronoply avec MPU-Catalyseur.....	214
tableau 28: Valeurs absolues selon la norme (Ps2-04, 2004) de la production des panneaux OSB d'outre mer	215
tableau 29: Valeurs relatives de la production des panneaux OSB d'outre mer	216
tableau 30: Résistance au cisaillement du joint de colle	217
tableau 31: Surface spécifique de pMDI-MPU	218
tableau 32: Calcule de la surface spécifique	218

5.14 Figures

figure 1: Coupes transversale et radiale dans un billon (Www.Bilderwoerterbuch.Com, 2008).....	12
figure 2: Plans de référence du bois (Noël, 2007).....	12
figure 3: Structure schématique de la paroi cellulaire de trachéïdes de fibres (Fengel, 2003)	13
figure 4: Substance du bois avec des pourcentages approximatifs (Noël, 2007)	14
figure 5: Stéréochimie de la cellulose avec les liaisons hydrogène (Www.Steve.Gb.Com, 2008)	15
figure 6: Constituants des hémicelluloses.....	16
figure 7: Monomères de la lignine (Www.Uky.Edu, 2008)	17
figure 8: Matières premières intervenant dans la synthèse des colles aminoplastes (Wecobis.lai.Fzk.De, 2009).....	18
figure 9: Réaction d'addition du formaldéhyde avec l'urée (Zeppenfeld et Grunwald 2005)	19
figure 10: Polycondensation des méthylolurées (Zeppenfeld et Grunwald 2005)	19
figure 11: Augmentation du temps de gel en fonction de l'addition de mélamine dans une colle UF avec un rapport molaire de 1:1.9 (Dunky et Niemz 2002).....	20
figure 12: Structure de la mélamine	20
figure 13: Humidité des panneaux produits avec différents adhésifs en fonction de l'humidité relative de l'air (Deppe et Ernst, 2000)	21
figure 14: Résistance à l'hydrolyse des colles UF, MF et PF au niveau moléculaire (Dunky et Niemz, 2002).....	21
figure 15: Trois isomères dans le pMDI et un exemple d'un polymère (Uhlig, 2001).....	22
figure 16: Hexaisocyanate dans le pMDI (Dunky et Niemz, 2002).....	23
figure 17: Réaction des isocyanates (O dian, 1991).....	23
figure 18: Pont méthylène formé entre le bois et les groupements hydrogènes de la colle pMDI (Phanopoulos, 2007)	24
figure 19: Formation d'un pont uréthane (Kircher, 1992b)	24
figure 20: Formation d'une urée substituée (Kircher, 1992b)	24
figure 21: Formation d'une urée substituée dérivée de l'acide carbamique (Kircher, 1992b)	25
figure 22: Di- et polyisocyanates utilisés dans l'industrie du polyuréthane (Uhlig, 2001).....	28
figure 23: Synthèse de diisocyanate de toluène (TDI) (Uhlig, 2001).....	29
figure 24: Synthèse de diisocyanates de diphenylméthylène (MDI) à base d'aniline et formaldéhyde (Uhlig, 2001)	30
figure 25: Distribution des mono- et polymères lors de la production de MDI (Aneja, 2002)	30
figure 26: Réaction d'addition avec des groupes d'isocyanates (Kircher, 1992a).....	31
figure 27: Réactions importantes des groupes d'isocyanates (Kircher, 1992).....	31
figure 28: Structure d'une mousse de polyuréthane (Baugh, 1992).....	33
figure 29: Structure de l'acétylacétonate de zinc(II) (Brahma, 2008)	36
figure 30: Electrons de valence de l'isocyanate	36
figure 31: Potentiel de Morse en fonction du niveau d'énergie	37
figure 32: Mécanismes de décomposition du polyuréthane (Pielichowski et Njuguna, 2005).....	38
figure 33: Produits de décomposition du polyuréthane (Pielichowski et Njuguna, 2005)	39
figure 34: Moulin à cylindre (Rasshofer, 1994).....	41
figure 35: Moulin à matrice (Rasshofer, 1994)	41
figure 36: Hydrolyse du polyuréthane avec la formation des polyols et des diamines (dans ce cas du diphenylméthane-diamine (MDA)) (Scheirs, 1998).....	42
figure 37: Glycolyse de polyuréthane avec la formation des éthers polyols (Scheirs, 1998).....	43
figure 38: Alcoolyse de polyuréthane formant des polyols et des uréthanes (Scheirs, 1998).....	43
figure 39: Réaction d'un polyol avec de l'ammoniac (Www.Polyurethane.Org, 2008)	44
figure 40: Uréthane.....	47
figure 41: Décomposition des uréthanes (en gris; la position de la molécule avant la catalyse.....	47

figure 42: Les trois forces de l'adsorption aux interfaces et l'angle de contact résultant. Tension superficielle du liquide (γ_{lq}), tension interfaciale entre le liquide et le gaz (air) ($\gamma_{s/g}$), tension interfaciale entre le liquide et le solide ($\gamma_{s/lq}$), l'angle de contact (δ).....	49
figure 43: Presse calandre, Bison-Mende (Www.Sandvik.Com, 2008)	53
figure 44: Schéma d'une ligne calandre (Www.Sandvik.Com, 2008).....	54
figure 45: Presse en continu doublebande, vue de côté.....	54
figure 46 : Plaque chauffante avec bande métallique (système Hydrodyn)	55
figure 47: Équipement pour les mesures de l'angle de contact.....	64
figure 48: Mesure avec de la colle pMDI.....	64
figure 49: Cœur de la TMA – flexion à 3 points.....	65
figure 50: Eprouvette après la mesure TMA (deux couches de placage avec un joint de colle).....	65
figure 51: Analyse Thermomécanique (TMA), flexion 3 points.....	65
figure 52: Schéma du CPG/SM	67
figure 53: Golden Gate Specac.....	70
figure 54: Élément chauffant avec le diamant du Golden Gate Specac.....	70
figure 55: Mortier pour la pulvérisation du catalyseur	74
figure 56: Production du mélange MPU-catalyseur.....	74
figure 57: Conformation du disque.....	74
figure 58: Conformation du disque.....	74
figure 59: Pré pressage du disque.....	75
figure 60: Disque conformé dans le conformateur	75
figure 61: Disque conformé avant pressage	75
figure 62: Presse sous pression.....	75
figure 63: Disque disposé dans la presse avant le cycle de pressage.....	75
figure 64: Disque de MPU300 pur.....	76
figure 65: Échantillon pour la détermination de la résistance en traction	76
figure 66: Lames de hêtre sans adhésif.....	78
figure 67: Lames de hêtre après l'application d'un mélange de colle PF-MPU.....	78
figure 68: Machine de test	78
figure 69: Échantillon inséré dans la machine de test	78
figure 70: Diagramme de pression pour les panneaux à deux couches.....	79
figure 71: Coil, blender systems 8 x 4 pieds.....	82
figure 72: Atomiseur concorde model EL-4, serial 95-306.....	82
figure 73: Conformation.....	83
figure 74: Presse Dieffenbacher (860 mm x 860 mm)	83
figure 75: Technologie des capteurs PressMan (pression de vapeur et température).....	83
figure 76: Insertion de deux PressMan dans le panneau	83
figure 77: Panneau fini en sortie de presse.....	84
figure 78: Modèle simplifié de la morphologie du polyuréthane (Baugh, 1992)	86
figure 79: Schéma de la structure cellulaire du polyuréthane	88
figure 80: MPU300 vue au microscope électronique à balayage. Les zones marquées correspondent à des impuretés métalliques.....	88
figure 81: Structure de la MPU300 avec des couches successives (flèches bleues) et des impuretés (cercles rouges).....	89
figure 82: Changement de viscosité de différents adhésifs en fonction de la quantité de MPU ou de farine ajoutée	90
Figure 83: Angle de contact d'eau sur l'épicéa en fonction du temps.....	91
figure 84: Gouttelette d'eau sur un échantillon d'épicéa	92
figure 85: Gouttelette d'eau sur un échantillon d'épicéa avec revêtement de MPU	92
figure 86: Schéma d'une finition avec effet lotus d'Edward Lorenz.....	93

figure 87: Mesure de DSC avec mousse rigide (courbe bleue) et flexible (courbe rouge) sous atmosphère normale (40-250°C, 5K/min).....	95
figure 88: Mesure de DSC avec du MPU200R (40-300°C, 2.5 K/min) sous atmosphère normale (bleu) et sous azote (rouge)	96
figure 89: MPU200R, à gauche chauffée à 200°C, au centre chauffée à 250°C, à droite chauffée jusqu'à 300°C	96
figure 90: Cuvette vide avec l'éprouvette écrasée, chauffée à 300°C	97
figure 91: Perte de dimension des échantillons.....	97
figure 92: Différences d'énergie entre deux mesures de DSC d'un mélange de 50% de MPU200R et 50% de Huntsmans Suprasec 5025 (100-250°C - 1K/min)	99
figure 93: Flux d'énergie d'un mélange de 50% de colle pMDI Huntsman suprasec 5025 et 50% de poudre de polyuréthane MPU200R préchauffée à 150°C pendant 24 h (taux de chauffage de la mesure de DSC 40-100°C 2.5 K/min., 100-250°C 1K/min.)	100
figure 94: Eprouvette de placage de hêtre avec MPU200R après TMA - mauvaise adhésion et cohésion	102
figure 95: TMA avec des ratios MPU200R : colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 de 1 : 2 et 1 : 3, chauffage de 40-200°C avec refroidissement jusqu'à 40°C, taux de chauffage 20K/min.	103
3.1.6.1.1 figure 96: Structure d'uréthane (1715 cm ⁻¹).....	105
3.1.6.1.1.1 figure 97: Structure d'isocyanate (2270 cm ⁻¹).....	105
3.1.6.1.1.1.1 figure 98: Structure d'uréthane (1230 cm ⁻¹)	105
figure 99: Spectre FTIR de la poudre de polyuréthane traitée et non traitée thermiquement dans la DSC.....	105
figure 100: Comparaison de deux spectres FTIR : le spectre de poudre chauffée sous azote (bleu), le spectre de poudre chauffée sous atmosphère normale (rouge) et la différence des signaux des deux spectres (vert)	107
figure 101: Structure du methylenedi(p-phenylene) diisocyanate (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2008)	109
figure 102: Structure du 4-methyl-m-phenylene diisocyanate	109
figure 103: Structure du 3.6.9-trioxa-1,11-undecanediol	110
figure 104: Spectres RMN CP-MAS 13C du polyuréthane MPU200R sans traitement thermique (bleu) et avec traitement thermique (rouge).....	111
figure 105: Analyse thermogravimétrique de poudre de polyuréthane MPU200R humide et sèche de 40°C à 250°C (5°K/min).....	113
figure 106: CPG/SM de MPU200R, chauffée à 160°C (éprouvette Nr. 2, tableau 9: Mesures CPG/SM, chapitre 2.8.1)	114
figure 107: CPG/SM de MPU200R chauffée, 7 ^{ième} cycle de chauffage à 220°C (éprouvette Nr. 1, tableau 9: Mesures CPG/SM, chapitre 2.8.1)	115
figure 108: Pression et température pendant le cycle de pressage de MPU200R	117
figure 109: Mesure de traction avec l'écart-type de trois différents types de MPU	118
figure 110: Module d'élasticité des panneaux de 10 mm d'OSB3	119
figure 111: Résistance à la flexion des panneaux de 10 mm d'OSB3.....	119
figure 112: Gonflement des panneaux de 10 mm d'OSB 3, après 24 h d'immersion dans l'eau	119
figure 113: Structure du diméthyléthanolamine (DMEA)	121
figure 114: DSC d'un mélange de 30% MPU200R, 10% DMEA et 60% colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 ...	122
figure 115: Structure du triéthylènediamine (TEDA)	123
figure 116: DSC de 28% MPU200R, 7.5% TEDA, 65.5% pMDI Huntsman Suprasec 5025 (40-250°C, 2,5K/min)	124
figure 117: Comparaison des deux spectres RMN : celui du MPU200R pur chauffé à 250°C (violet) et celui d'un mélange de 81% de MPU200R et 19% de TEDA (vert), tous les échantillons ont été chauffés avant la RMN jusqu'à 250°C.....	125
figure 118: Flux d'énergie des mesures calorimétriques des catalyseurs à base de zinc et de nickel (40-250°C, 5.0K/min).....	127
figure 119: L'énergie d'activation calculée selon l'équation de Kissinger avec différents mélanges de MPU et AcAcZn hydraté	128

figure 120: Mesures RMN de MPU300 pure, 80% MPU300 avec 20% d'acétylacétonate de zinc et 25% de MPU300 avec 75% de colle pMDI Huntsman Suprasec 5025, chauffée à 175°C	129
figure 121: Mesure de DSC d'acétylacétonate de nickel (courbe noire) et de TMA d'un mélange de 40% de MPU200R, 10% d'acétylacétonate de nickel et 50% de colle pMDI (courbes brunes)	130
figure 122: Mesure de DSC d'acétylacétonate de zinc (courbe en verte foncée) et de TMA d'un mélange de 80% de MPU200R et de 20% d'acétylacétonate de zinc (courbe en verte claire)	131
figure 123: Mesure de DSC d'hydrate d'acétylacétonate de zinc (courbe en bleue foncée) et de TMA d'un mélange de 80% de MPU200R et de 20% d'hydrate d'acétylacétonate de zinc (courbe en bleue claire). 132	
figure 124: Mesure de DSC d'acétylacétonate de fer(III) (rouge-foncé) et de TMA d'un mélange de 80% de MPU200R et 20% d'acétylacétonate de fer(III) (rouge-claire)	133
figure 125: Résistance à la traction en fonction de la température du MPU300 pur et des mélanges de 95% de MPU300 et 5% de catalyseur	135
figure 126: Comparaison de la résistance à la traction de MPU300 et de MPU300-catalyseur en fonction de la température	136
figure 127: Comparaison de la résistance à la traction (MPU-catalyseur) avec le module d'élasticité (copeaux-MPU-catalyseur)	139
figure 128: Influence du temps de pressage sur la décomposition des uréthanes (module d'élasticité).....	140
figure 129: Influence du temps de pressage sur la décomposition des uréthanes (résistance à la flexion).....	140
figure 130: Module d'élasticité des disques produits avec les mélanges copeaux-pMDI et copeaux-pMDI-catalyseur à 135°C	141
figure 131: Résistance à la flexion des disques produits avec les mélanges copeaux-pMDI et copeaux-pMDI-catalyseur à 135°C	141
figure 132: Cohésion interne des panneaux type laboratoire produits avec du peuplier [<i>Populus tremula</i>] (valeurs normalisées à une densité de 600 kg/m ³)	143
figure 133: Cohésion interne des panneaux type laboratoire produits avec du pin weymouth [<i>Pinus strobus</i>] (valeurs normalisées à une densité de 640 kg/m ³)	144
figure 134: Gonflement aux extrémités des panneaux type laboratoire (Csa-0437, 2006).....	145
figure 135: Cohésion interne (fractale 5%) des panneaux type laboratoire produits avec du pin weymouth [<i>Pinus strobus</i>]	146
figure 136: Cohésion interne avec taux d'encollage normalisé des panneaux type laboratoire de pin weymouth [<i>Pinus strobus</i>] (valeurs normalisées à une densité de 640 kg/m ³ et un taux d'encollage de 5.5%)	148
figure 137: Diagramme de pressage des panneaux type laboratoire	148
figure 138: Mesures du profil de densité des panneaux OSB produits chez l'ARC à Edmonton.....	149
figure 139: Comparaison de deux programmes de pressage à différentes vitesses.....	151
figure 140: Résultats de l'essai avec du M2MPU201 dans la couche externe du panneau	153
figure 141: Influence schématique du taux d'encollage sur la résistance du panneau	155
figure 142: Viscosité d'adhésifs par ajout de farine ou de MPU	156
figure 143: Résistance au cisaillement du joint de colle pour différents mélanges à différentes températures 157	
figure 144: Résistance du joint de colle pour différents mélanges avec de la colle pMDI.....	159
figure 145: Éprouvette de hêtre avec rupture dans le bois (cohésive)	159
figure 146: Résistance du joint de colle des mesures avec colle UF-MPU	160
figure 147: Vitriification de la poudre de polyuréthane	161
figure 148: Structure d'allophanate	162
figure 149: Uréthane	162
figure 150: Isocyanate de l'allophanate.....	162
figure 151: Polyol de l'uréthane.....	162
figure 152: Isocyanate de l'uréthane	162
figure 153: bille de polyurée - polyurea balls (Huber, 1992)	163
figure 154: Formation de biurée (Kaushiva, 1999).....	164
figure 155: Compression du panneau et température pendant le pressage (Thömen, 2007)	164

figure 156: Colle classique sur le substrat, bonne imprégnation.....	166
figure 157: colle classique avec MPU sur le substrat, moins bonne imprégnation	166
figure 158: Pénétration de colle pMDI dans la structure du bois pour différentes valeurs d'humidité (Gruver et Brown, 2006)	167
figure 159: Structure d'une ponctuation, avec torus, entre les parois de deux fibres (Wagenführ, 2000)	167
figure 160: Torus ouvert et torus fermé (Wagenführ, 2000)	167
figure 161: Pourcentage des torus qui se ferment, en baissant l'humidité du bois (Bellmann, 1993)	168
figure 162: Profil de diffusion de pMDI dans le peuplier [<i>Populus tremula</i>] à différentes températures (Phanopoulos, 2007)	169
figure 163: Particule de poudre de polyuréthane avec une grande gouttelette de colle pMDI	169
figure 164: Particule de poudre de polyuréthane avec une petite gouttelette de colle pMDI.....	169
figure 165: Bois (gris) avec adhésif (vert) non compressé, compressé légèrement et compressé fortement pendant le collage	171
figure 166: Surface spécifique de MPU-pMDI.....	172
figure 167: Évolution des prix du MDI, du polyol et du pétrole (Www.Kiweb.De, 2009)	174
figure 168: Coûts d'adhésifs avec et sans MPU avec un prix de colle pMDI de 1250 €/t, de MPU avec 0.3% de catalyseur de 950 €/t et de MPU sans catalyseur de 700 €/t (degré de substitution de 40%)	176
figure 169: Mesures de MPU200R pur avec (noire) et sans (bleue) perte de pression dans la cuvette.....	181
figure 170: Mesure DSC de poudre de polyuréthane MPU200R (40-100°C - 2.5K/min, 100-250°C - 1K/min) ...	182
figure 171: Mesure DSC de poudre de polyuréthane MPU200R, TEDA, pMDI (40-250°C, 2,5 K/min) avec dérivée première (rouge)	183
figure 172: Mesures FTIR avec colle pMDI (en vert), poudre de polyuréthane MPU200R sans traitement thermique (en bleu) et poudre de polyuréthane MPU200R avec traitement thermique (en rouge).....	184
figure 173: Différences entre une seule mesure FTIR et une moyenne de huit mesures.....	185
figure 174: Analyse thermogravimétrique de poudre de polyuréthane MPU200R de 40°C à 550°C (5°C/min) .	186
figure 175: Spectre RMN de poudre de polyuréthane MPU200R sans traitement thermique	187
figure 176: Spectre RMN de poudre de polyuréthane MPU200R avec traitement thermique jusqu'à 250°C ...	187
figure 177: Spectre RMN 13C de poudre de polyuréthane MPU200R (en rouge) et un mélange de MPU200R/colle pMDI Huntsman Suprasec 5025 (en vert) avec chauffage jusqu'à 250°C	188
figure 178: CPG/SM du MPU200R à 140°C (1. cycle)	189
figure 179: CPG/SM du MPU200R à 160°C (2. cycle)	189
figure 180: CPG/SM du MPU200R à 165°C (3. cycle)	190
figure 181: CPG/SM du MPU200R à 170°C (4. cycle)	190
figure 182: CPG/SM du MPU200R à 180°C (5. cycle)	190
figure 183: CPG/SM du MPU200R à 200°C (6. cycle)	191
figure 184: CPG/SM du MPU200R à 220°C (7. cycle)	191
figure 185: CPG/SM du MPU200R à 220°C (1. cycle)	192
figure 186: Mesures calorimétriques de différents catalyseurs à bas de métaux purs, 40-250°C, 5.0K/min	193
figure 187: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de chrome (III), 40-250°C, 5.0K/min	194
figure 188: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de cobalt(II) et cobalt(III), 40-250°C , 5.0K/min	195
figure 189: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de fer(III), 40-250°C, 5.0K/min	196
figure 190: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de nickel(II), 40-250°C , 5.0K/min.....	197
figure 191: Mesure calorimétrique d'acétylacétonate de zinc(II) et l'hydrate d'acétylacétonate de zinc, 40-250°C , 5.0K/min.....	198
figure 192: Mesure de DSC avec AcAcZn Hydrate pur à différents taux de chauffage (40-200°C, 1,5,10,20,50 K/min).....	198
figure 193: Mesure de DSC d'un mélange de 20% de AcAcZn Hydrate et 80% de MPU300 à différents taux de chauffage (40-200°C, 1,5,10,20,50 K/min)	199
figure 194: Mesure de DSC d'un mélange de 10% de AcAcZn Hydrate et 90% de MPU300 à différents taux de chauffage (40-200°C, 1,5,10,20,50 K/min)	199

figure 195: Mesure calorimétrique de dibutyltin dilaurate et tin(II) 2-ethylhexanoate, 40-250°C , 5.0K/min ...	200
figure 196: Cohésion interne des disques de MPU300H pur, sans catalyseur, pressé à 130°C.....	201
figure 197: Encollage optimal et mauvaise avec des échantillons pour des mesures de cohésion interne	201

5.15 Références bibliographiques

Allan, G. C., A. N. Neogi et A. Pizzi. Diisocyanate Wood Adhesives. In: (Ed.). Advanced Wood Adhesives Technologie. New York, Basel: Marcel Decker, Inc. , 1971. Diisocyanate Wood Adhesives, p.276

Andreolli, S., C. Cairati, N. Aros, P. Berthevas et R. Villwock. Innovative Filler Injection System for Powdered Recycled Urethane 2000.

Aneja, A. Structure-Property Relationships of Flexible Polyurethane Foams. Virginia Polytechnic Institute and State University, State University, Virginia, 2002.

Baugh, D. W. Polymer Chemistry - Polyurethanes. In: W. F. Gum, W. Riese et H. Ulrich (Ed.). Reaction Polymers - Chemistry, Technology, Application, Markets. New York: Hanser Publishers, 1992. Polymer Chemistry - Polyurethanes

Bellmann, H. Zur Bedeutung der Holzfeuchtigkeit bei der Kesseldrucktränkung von Nadelhölzern. Holzzentralblatt, p.1857-1862; 2201-2203; 2312-2314. 1987.

Berthevas, P. Communication orale - L'état des connaissances des réaction des MPU. Biel/Bienne 2007-2010.

Berthevas, P. Communication orale - L'état des connaissances des réaction des MPU. Biel/Bienne 2009.

Berthevas, P., G. Santoro, R. Wevers, H. Gruenbauer et A. Pizzi. Recycled polyurethane foam powder can be used in conjunction with pMDI in particleboards to obtain the required properties while reducing costs. Ninth European Panel Products Symposium. Llandudono, Wales, UK 2005.

Berthevas, P., M. Scholer, M. Grossenbacher, D. Budney et R. Villwock. Composit Panel with Solid Polyurethane Binder, and Process for Manufacture. Mobius-Technologies 2008.

Bilbao, R., J. F. Mastral, J. Ceamanos et M. E. Aldea. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: Kinetics of the thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres. 02.1996. 1996

Blazej, A., L. Suty et P. Krokoska. Chemie des Holzes. Leipzig: VEB Fachbuchverlag Leipzig. 1975

Brahma, S. Metal Organic Precursors 2008.

Buckley, C. J., C. Phanopoulos, N. Khaleque, A. Engelen, M. E. J. Holwill et A. G. Michette. Examination of the penetration of polymeric methylene di-phenyl-di-isocyanate (pMDI) into wood structure using chemical-state X-ray microscopy. Holzforschung, v.56, p.215-222. 2002.

Budney, D. Communication orale 2009.

Ciba-Geigy, F. Charakteristische IR-Gruppen p.9

Cremonini, C. et A. Pizzi. Improved waterproofing of UF plywood adhesives by melamine salt as glue-mix hardeners. Holzforschung Holzverwertung. 1997.

- Cremonini, C., A. Pizzi et P. Tekely. Improvement of PMUF adhesives performance for fireproof plywood. Holz als Roh- und Werkstoff, v.54, n.1, p.43 - 47. 1996.
- Deppe, H.-J. Technical progress in gluing particleboards with isocyanates. Holz als Roh- und Werkstoff, p.205-299. 1977.
- Deppe, H.-J. et K. Ernst. Taschenbuch der Spanplattentechnik. 2000
- Despres, A., A. Pizzi et L. Delmotte. ¹³C NMR investigation of the reaction in water of UF resins with blocked emulsified isocyanates. Journal of Applied Polymer Science, p.589-596. 2006.
- Dunky, M. et P. Niemz. Holzwerkstoffe und Leime: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2002
- En300 - Norme Européenne, P. O.-D., Classifications Et Exigences. Panneaux de lamelles minces, longues et orientées (OSB) - Définitions, classifications et exigences. 2006
- Feindt, W. Kunststoffe in der Schriftgutrestaurierung. Dauerhaftigkeit von Papier: Vorträge des 4. Internationalen graphischen Restauratorentages. Göttingen Germany: Vittorio Klostermann 1979.
- Fengel, D. et G. Wegener. Wood Chemistry Ultrastructure Reaction. Munich: Verlag Kessel. 2003
- Fieser, L. F. et M. Fieser. Advanced Organic Chemistry. New York, London: Reinhold Publishing Corporation. 1963
- Gindl, W., T. Schöberl et G. Jeronimidis. The interphase in phenol-formaldehyde and polymeric methylene di-phenyl-di-isocyanate glue lines in wood. International Journal of Adhesion and adhesives, v.24, p.279-286. 2004.
- Godard, V. et A. Merlin. L'analyse thermique: Principe et application. In: (Ed.). Les cahiers scientifiques du bois. Nancy: A.R.BO.LOR.NANCY, v.1, 1997. L'analyse thermique: Principe et application, p.33
- Grob, L. G., G. M. Zhidomirov et I. A. Abronin. Quantum-Chemical Investigation fo the Effect of the Solvent on the Electronic Structure and Reactivity of Molecules. Bulletino Acad. Science, USSR Chemical Science, v.31. 1982.
- Grossenbacher, M. Communication orale - La substitution de colle pMDI par MPU. Biel/Bienne 2009.
- Grostad, K. et M. Dunky. European Market for Wood Adhesives - Actual Status and Trends. In: M. Dunky, B. Källander, M. Properzi, K. Richter et M. V. Leemput (Ed.). Bonding of Timber - Cost Action E34. Vienna: Cost 2008. European Market for Wood Adhesives - Actual Status and Trends, p.203
- Grunwald, D. Communication orale. Biel/Bienne 2009.
- Gruver, T. M. et N. R. Brown. Penetration and performance of isocyanate wood binders on selected wood species. Bio-Resoures, n.1 (2), p.233-247. 2006.
- Haluk, J.-P. Le bois, matériau d'ingénierie. Vandoeuvre-Nancy: ARBOLOR. 1994
- Heller, W. Die Spanplatten - Fiebel, vom Baum zur Platte. D-31785 Hameln: CW Niemeyer-Druck. 1995

Höhne, G., W. Hemminger et H.-J. Flammersheim. Differential Scanning Calorimetry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 1995

Huber, L. M. Flexible Cellular Plastics. In: W. F. Gum, W. Riese et H. Ulrich (Ed.). Reaction Polymers. New York: Hanser Publishers, 1992. Flexible Cellular Plastics

Hulme, A. J. et T. C. Goodhead. Cost effective reprocessing polyurethanes by hot compression moulding. Journal of Materials Processing Technology, v.139, n.2003, p.322-326. 2003.

Jodin, P. et R. Keller. Le bois matériau d'ingénierie. Nancy: Arbolor Nancy. 1994

Johns, W. et A. Pizzi. The Chemical Bonding of Wood. In: (Ed.). Wood Adhesives, Chemistry and Technology. New York, Basel: Marcel Dekker Inc., v.2, 1989. The Chemical Bonding of Wood, p.75-96

Kaushiva, B. D. Structure-Property Relationships Of Flexible Polyurethane Foams. Virginia Polytechnic Institute and State University State University of Virginia, Blacksburg - Virginia, 1999.

Kim, Y. L., M. J. Shim et S. W. Kim. Cure Kinetics of DGEBA/MDA/NPG System by Kissinger Equation 1996.

Kircher, K. Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung. München, Wien: Carl Hanser Verlag. 1992a

Kircher, K. Formulierteilfertigungsverfahren in Kombination einer Polyaddition. In: (Ed.). Chemische Reaktionen bei Kunststoffverarbeitung. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1992b. Formulierteilfertigungsverfahren in Kombination einer Polyaddition, p.146-168

Kishi, K., H. Harada et H. Saiki. Kyoto University Bulletin, v.Forests 26, 27. 1977. 1-9, 347-354 p.

Kissinger, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. Journal of the American Chemistry Society p.1702 - 1706. 1957.

Kürschner, K. Chemie des Holzes. Berlin: Tschischer Verlag Herbert Cram. 1966

Lattimer, R. P., M. J. Polce et C. Wesdemiotis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: MALDI-MS analysis of pyrolysis products from a segmented polyurethane. 05.1998. 1998

Mansouri, H. R. et A. Pizzi. Recycled micronized polyurethane powders as active extenders of UF and PF wood panel adhesives. Holz als Roh- und Werkstoff, v.65, p.293-299. 2007.

Martel, B. et R. Villwock. Process for Ginding Mixtures of Polyeric Foams 2003.

Mcelrath, R. Panelworld. v.28, p.21-24. 1993.

Meinecke, E. et W. Klauditz. Über die physikalischen und technischen Vorgänge bei der Beileimung und Verleimung von Holzspänen bei der Herstellung von Holzspanplatten. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen. Köln. 1962

Merck. Safety data sheet. 2009

Murai, M. Glycolysis of Rigid Polyurethane Foam under Various Reaction Condition. Advanced Rechnology R&D Center Mitsubishi Electric Corporation 2003

Noël, M. Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique. École Nationale Supérieure des Technologies et Industrie du Bois, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2007.

Nürnberg, E. et P. Surmann. Stoffbeschreibung - Thermische Analyse. In: H. Hager et W. Blaschek (Ed.). Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis Springer-Verlag, v.2 - Methoden, 1999. Stoffbeschreibung - Thermische Analyse, p.70

Odian, G. Step Polymerization. In: (Ed.). Principles of Polymerization. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1991. Step Polymerization, p.40 - 197

Phanopoulos, C. Polyurethanes and Isocyanates used as adhesives in Composite Wood Products. Everberg Belgium. 2007

Pielichowski, K. et J. Njuguna. Thermal Degradation of Polymeric Materials. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited. 2005

Pilato, L. A. et A. Knop. Phenolic Resins, Chemistry, Applications and Performance, Future Directions. Berlin, New York, Tokyo: Springer Verlag. 1985

Pizzi, A. Wood Adhesive Chemistry and Technology. Pretoria, South Africa: Marcel Dekker, Inc. 1983

Pizzi, A. Advanced Wood Adhesives Technology. New York: Marcel Dekker Inc. . 1994

Pizzi, A. Cours de colle et collage. Nancy. 2006

Pizzi, A. Communication personnelle. 2009

Pizzi, A., J. Valenzuela et C. Westermeyer. Non-Emulsifiable, Water-Based, Mixed Diisocyanate Adhesive Systems for Exterior Plywood - Part II, Theory Application and Industrial Results. Holz als Roh- und Werkstoff, v.47, n.1, p.68-71. 1993.

Pizzi, A. et T. Walton. Holzforschung, p.541. 1992a.

Pizzi, A. et T. Walton. Non-Emulsifiable, Water-Based, Mixed Diisocyanate Adhesive Systems for Exterior Plywood - Part I, Novel Reaction Mechanisms and Their Chemical Evidence. Holz als Roh- und Werkstoff, v.46, n.1, p.541 - 547. 1992b.

Protocol-De-Montréal. The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Montréal. 1987

Ps2-04. PS2-04 Performance Standard for Wood-Based Structural-Use Panels: APA - The Engineered Wood Association. 2004

Quotation Sigma Aldrich. 2009.

Raschofer, W. Recycling von Polyurethan-Kunststoffen. Heidelberg: Hüthig GmbH. 1994

Ravey, M. et E. M. Pearce. Flexible Polyurethane Foam. I. Thermal Decomposition of Polyether-based, Water-blown Commercial Type of Flexible Polyurethane Foam. Journal of Applied Polymer Science, v.63, p.47-74. 1997.

- Roll, H. Proceedings Holzwerkstoffsymposium der Mobil AG. Magdeburg. 1995
- Ross, G. S. Proceedings of the 9th S.P.I Structural Foam Conference. Palm Springs, 1981. 79 p.
- Scheirs, J. Polymer Recycling. Chichester: John Wiley and Sons Ltd. . 1998
- Schmidheiny, R. Polyurethan-Chemie 2000.
- Schmidt, K. Communication Wolfenbüttel - Allemangne 2008.
- Skoog, A. Douglas, Holler, F. James, Crouch et R. Stanley. Thermal Methodes. In: T. Books (Ed.). Principes of Instrumental Analysis. Cole, 1998. Thermal Methodes, p.894-908
- Skoog, D. A., F. J. Holler et T. A. Nieman. Introduction à la Spectrométrie Infrarouge. In: D. Boeck (Ed.). Principes d'Analyse Instrumentale, 2003a. Introduction à la Spectrométrie Infrarouge, p.380 - 398
- Skoog, D. A., F. J. Holler et T. A. Nieman. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire. In: D. Boeck (Ed.). Principes d'Analyse Instrumentale, 2003b. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire, p.445 - 495
- Skoog, D. A. et J. J. Leary. Kernresonanzspektroskopie (NMR). In: (Ed.). Instrumentelle Analytik, Grundlagen-Geräte-Anwendungen. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1996. Kernresonanzspektroskopie (NMR), p.334 -377
- Spectral Database for Organic Compounds SDBS. 2008.
- Szycher, M. Szycher's Handbook of Polyurethane: CRC Press: Boca Raton. 1999
- Thömen, H. Simulation of a Continuos Press 2007.
- Tosoh, R. D. Review of Tertiary Amine Catalysts: Catalytic Activities of Varios Tertiary Amines for Urethane Formation Reaction p. 2002.
- Uhlig, K. Polyurethan Taschenbuch. München, Wien: Carl Hanser Verlag. 2001
- Users.Rcn.Com. Bond Energy 2008.
- Vojutskij, S. S. et Y. L. Vakula. Journal of Applied Polymer Science p.475 - 491. 1963.
- Volkert, O., S. Adams, R. Bock, P. Falke, M. Just, H.-D. Lutter, W. Scholten et R. Zscheische. FCKW-Ersatz in Polyurethanen Renningen-Malsheim: Expert Verlag. 1995
- Vyazovki, S. Macromolecular Rapid Communication - Is the Kissinger Equation Applicable to the Processes that Occur on Cooling?: 771-775 p. 2002.
- Wagenführ, R. Holzatlas. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig, v.5. 2000
- Wecobis.lai.Fzk.De. Formaldehydharze, allgemeine Informationen: Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung. 2009 2009.

Weigand, E. Properties and Applications of Recycled Polyurethanes. In: J. Branderup, M. Bittner, G. Menges et W. Micheali (Ed.). Recycling and Recovery of Plastics. Munich: Hanser, 1996. Properties and Applications of Recycled Polyurethanes

Wieland, S., A. Pizzi, S. Hill, W. Grigsby et F. Pichlin. The Reaction in Water of UF Resins with Isocyanates at Short Curing Times: A ¹³C NMR Investigation. Journal of Applied Polymer Science, v.100, 2006, p.1624-1632. 2005.

Wittmann, O. Wood Bonding with Isocyanat. Holz als Roh- und Werkstoff, p.427-431. 1976.

Wu, C.-H., C.-Y. Chang et J.-K. Li. Polymer Degradation and Stability - Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators. 04-2001. 2002

[Www.Americanchemistry.Com](http://www.americanchemistry.com). Advanced Recycling 2009.

[Www.Bilderwoerterbuch.Com](http://www.bilderwoerterbuch.com). Baumstamm im Querschnitt 2008.

[Www.Chemexper.Com](http://www.chemexper.com). chemexper 2009.

[Www.Chez.Com](http://www.chez.com). Principe CPG/SM 2008.

[Www.Cnr.Ac.Ma](http://www.cnr.ac.ma). Chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse 2008.

[Www.Glunz.De](http://www.glunz.de). 2008.

[Www.Isopa.Org](http://www.isopa.org). Fact Sheets 2005.

[Www.Kiweb.De](http://www.kiweb.de). Prix des polymère 2009.

[Www.Plastmarte.Com](http://www.plastmarte.com). 2008.

[Www.Polyurethane.Org](http://www.polyurethane.org). 2008.

[Www.Sandvik.Com](http://www.sandvik.com). Steelbelts for the production for wood based panels and laminates 2008.

[Www.Steve.Gb.Com](http://www.steve.gb.com). Biochemical Nomenclature 2008.

[Www.Uky.Edu](http://www.uky.edu). Baumstamm im Querschnitt 2008.

Zeppenfeld, G. et D. Grunwald. Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie: DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co. KG. 2005

Zia, K. M., H. N. Bhatti et I. A. Bhatti. Methodes for Polyurethane and Polyurethane composites, recycling and recovery: A review. 08.2007. 2007