



HAL
open science

Valorisation des panneaux de particules à partir de déchets agricoles, de tanins d'acacia nilotica et d'adhésifs synthétiques

Zeinab Osman Hassan

► **To cite this version:**

Zeinab Osman Hassan. Valorisation des panneaux de particules à partir de déchets agricoles, de tanins d'acacia nilotica et d'adhésifs synthétiques. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2003. Français. NNT : 2003NAN10007 . tel-01746751

HAL Id: tel-01746751

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746751>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



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>



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

UNIVERSITE HENRI POINCARÉ , NANCY 1

Ecole Nationale Supérieure des Technologies et des Industries du Bois

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1

Discipline : Sciences et Technologies Industrielles – Science du Bois

Présentée et soutenue publiquement par

ZEINAB A. OSMAN

Le 23 janvier 2003

à 9h30

Titre :

VALORISATION DES PANNEAUX DE PARTICULES A PARTIR DE DECHETS
AGRIQUES , DE TANINS D' ACACIA NILOTICA ET D'ADHESIFS
SYNTHETIQUES

Président

Pr. X. DEGLISE

Professeur, Université Henri Poincaré – Nancy 1

Rapporteurs

Pr. N. BELGACEM

Professeur, Ecole Française de Papeterie, INPG Grenoble

Pr. EL FADIL ALI ADAM

Vice secrétaire, Ministère de l'Environnement et des Travaux Publics, SOUDAN

Examineurs :

Pr. P. STEINMETZ

Professeur, Université Henri Poincaré – Nancy 1

Pr. IBRAHIM HASSAN EL AMIN

Directeur, Centre de Recherche et de Conseil Industriel, SOUDAN

Pr. A. PIZZI

Professeur, ENSTIB, Université Henri Poincaré – Nancy 1

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au sein du CERMAB (Centre d'études et de recherche sur le Matériau Bois) à l'ENSTIB (Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois) à Epinal, et au laboratoire du Centre de Recherche de Khartoum au Soudan.

Je tiens à remercier vivement en premier lieu mon directeur de recherche, le Professeur Antonio PIZZI pour la qualité de son encadrement, la somme considérable de connaissances et de conseils qu'il m'a apportée au cours de ce travail dans une ambiance aussi bien sympathique que scientifique. Merci encore pour toute l'aide morale et financière.

Un grand merci à l'ambassade de France et tout particulièrement au Service culturel de Khartoum, Soudan pour avoir financé cette recherche et pour m'avoir aidée efficacement dans toutes les démarches administratives

Je tiens aussi à remercier chaleureusement le Docteur El FADIL ALI ADAM vice secrétaire du Ministère de l'Environnement et des Travaux Publics du Soudan pour toute l'aide qu'il a su m'apporter pendant ces années de travail, et pour ses conseils et remarques constructifs. Merci encore pour avoir bien voulu accepter la fonction de rapporteur.

Je voudrais également remercier sincèrement Professeur BELGACEM, Directeur, Institut National Polytechnique de Grenoble pour avoir accepté d'être rapporteur. Pour cette thèse.

J'exprime également ma profonde gratitude au Professeur Pascal TRIBOULOT, directeur de L'ENSTIB pour son accueil dans son établissement ainsi que au Professeur Xavier DEGLISE, directeur du laboratoire d'Etude et de Recherche sur le matériau Bois (LERMAB) qui m'a permis d'intégrer son laboratoire et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Ma considération toute entière aux membres du jury qui ont accepté de faire partie du jury de la commission d'examen.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi au Docteur IBRAHIM HASSAN MOHAMED EL AMIN, Directeur du Centre de Recherche et de Conseil Industriel à Khartoum, Soudan

pour son précieux soutien moral qu'il m'a apporté toutes ces années. Encore une fois merci d'être venu de si loin pour participer à mon jury de thèse.

Un merci très chaleureux et tout particulier au Docteur Béatrice GEORGE, Maître de Conférences au LERMAB, pour son aide apportée à la correction de cette thèse, merci encore pour sa patience. Et pour m'avoir accordé de son temps.

Je remercie également Monsieur Hubert FRANCOIS d'avoir bien voulu relire et corriger ma thèse .

Je n'oublie surtout pas de remercier le Docteur Yann ROGAUME, maître de conférences à l'ENSTIB, pour ses remarques et commentaires sur la thèse qui m'ont permis d'éclaircir mes idées.

Je remercie aussi particulièrement Madame Noëlle GREMILLET, responsable du service scolarité à l'ENSTIB pour m'avoir aidée efficacement dans toutes les démarches administratives.

Je voudrais également remercier sincèrement Mr. Jean-Jacques BALLAND, responsable du centre technique, de l'ENSTIB, Cédric MARIN, Dominique DEHARBE et Mademoiselle Coralie GAUDE du CRITT Bois. J'avoue sincèrement avoir passé un séjour agréable grâce à leur aide même dans les moments difficiles du travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Marie-Laure ANTOINE, responsable du laboratoire, mes collègues, Michela ZANETTI , Caroline SIMON et tous ceux qui m'ont apporté leur aide aussi précieuse qu'amicale.

Enfin, je remercie tous mes amis qui ont contribué de loin ou de près à l'accomplissement de ce travail. Merci Sakina pour ta compréhension ,ton soutien moral et tes sincères conseils dans les moments difficiles .

Dedication

To whom I confided my life, and with them I shared the ambition,

The hopes and the worries :

My beloved parents, my adorable sisters and my brother.

To whom I turn when I need help and advice :

My bosom friends Nagla Mohammed , Salah Dafa'a Allah and Mahdi Haron

To them all

I dedicated

This Work

With much love

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	I
SOMMAIRE	III
LISTE DE FIGURES	XI
LISTE DE TABLEAUX	XV
RÉSUMÉ	XIX
ABSTRACT	XXI
INTRODUCTION	2
PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE 1 : ADHESIFS A BASE DE TANINS	
1.1 INTRODUCTION	8
1.2 ASPECT MOLECULAIRE DE LA CHIMIE DES TANINS	9
1.2.1 GENERALITES	9
1.2.2 REACTIVITE ET ELECTROPHILIE	11
1.3 REACTION DES NOYAUX A ET B AVEC LES ALDEHYDES	12
1.4 AUTOCONDENSATION ACIDE	20
1.5 AUTOCONDENSATION ALCALINE	22
CHAPITRE 2 : RESINE PHENOL FORMALDEHYDE, PF	25
2.1 INTRODUCTION	25
2.1.1 METHODES DE PREPARATION DES RESINES PHENOL FORMALDEHYDE	25
2.1.2 PROPRIETES PHYSIQUES DES RESINES PHENOL	26
2.2 CHIMIE DE LA CONDENSATION PHENOL FORMALDEHYDE	27
2.2.1 MECANISMES REACTIONNELS	27
2.2.2 NATURE DU MECANISME : PONTS DE TYPE METHYLENE OU METHYLENE ETHER	31
2.2.3 CATALYSE ACIDE	34
2.2.4 CATALYSE ALCALINE	35
2.3 DURCISSEMENT	36
2.4 APPLICATIONS	40
CHAPITRE 3 : RESINE PHENOL UREE FORMALDEHYDE, PUF	
3.1 INTRODUCTION	41
3.2 PREPARATION DE LA RESINE PUF	41
3.3 PRINCIPES DE REACTION DES RESINES PF AVEC L'UREE	42

CHAPITRE 4 : DIISOCYANATE :PMDI	44
4.1 INTRODUCTION	44
4.2 LA CHIMIE DES DIISOCYANATES EN TANT QU'ADHESIFS	45
4.3 REACTIONS PRINCIPALES DU PMDI	47
4.4 COPOLYMERISATION DU DIISOCYANATE AVEC PF	49
4.5 COPOLYMERISATION DU DIISOCYANATE AVEC DES TANINS	51
CHAPITRE 5 : MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES POUR PANNEAUX DE PARTICULES	
5.1 INTRODUCTION	53
5.2 TYPES DE PANNEAUX	53
5.3 FABRICATION DE PANNEAUX DE PARTICULES	54
5.3.1 PREPARATION DES COPEAUX	54
5.3.2 ENCOLLAGE	54
5.3.3 CONFORMATION DU MAT DE PARTICULES	55
5.3.4 PRESSAGE DES PANNEAUX	55
5.4 CARACTERISTIQUES DES PANNEAUX DE PARTICULES	55
5.4.1 DENSITE (MASSE VOLUMIQUE)	55
5.4.2 RESISTANCE A LA TRACTION PERPENDICULAIRE	56
5.4.3 GONFLEMENT EN EPAISSEUR	56
5.4.4 HUMIDITE DES COPEAUX COLLES	57
5.4.5 GEOMETRIE DES PARTICULES	57
5.5 UTILISATION DE DECHETS AGRICOLES POUR LA FABRICATION DE PANNEAUX DE PARTICULES	57
5.5.1 INTRODUCTION	57
5.5.2 PANNEAUX DE PARTICULES DE CHANVRE	58
5.5.2.1 CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES PANNEAUX	58
5.5.3 PANNEAUX DE PARTICULES A PARTIR DE BAGASSE	59
5.5.3.1 INTRODUCTION	59
5.5.3.2 UTILISATION DE LA BAGASSE POUR DES PANNEAUX DE PARTICULES	60
5.5.3.3 STOCKAGE DE LA BAGASSE	61
5.5.4 UTILISATION DE LA FIBRE DE COTON POUR FABRIQUER DES PANNEAUX DE PARTICULES	62

5.5.5	PANNEAUX DE PARTICULES A PARTIR D'EUCALYPTUS	63
5.6	LES NORMES EUROPEENNES SUR LA QUALITE DES PANNEAUX	64
5.6.1	LE TEST V100 DIN-EN :	65
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	66

DEUXIEME PARTIE : MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE 1 : PREPARATION DE MATERIAUX TANNIQUES

1.1	PREPARATION DE TANINS EN POUDRE EN LABORATOIRE	72
1.1.1	DESCRIPTION DE L' APPAREIL D'ATOMISATION A SEC	72
1.2	CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES TANINS PULVERISES	73
1.2.1	DETERMINATION DE LA MASSE DES MATERIAUX PHENOLIQUES	73
1.2.2	MASSE TOTALE DES MATERIAUX SOLIDES	73
1.2.3	MASSE TOTALE DES MATERIAUX SOLUBLES	74
1.2.4	MATERIAUX TANNIQUES	74
1.3	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RMN C¹³	74
1.3.1	INTRODUCTION	74
1.3.2	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	74
1.3.3	PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR ANALYSE RNM C ¹³	76
1.4	ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE PAR IONISATION ET DESORPTION LASER ASSISTEE, MALDI – TOF	76
1.4.1	DESCRIPTION DE L'APPAREIL	76
1.4.2	METHODE D'ANALYSE	77
1.4.3	PREPARATION DES ECHANTILLONS DE TANINS ANALYSES PAR MALDI – TOF	79
	CHAPITRE 2 : PREPARATION DES COLLES EN LABORATOIRE	80
2.1	PREPARATION DES COLLES A BASE DE TANINS	80
2.2	PREPARATION DES COLLES PHENOL FORMALDEHYDE ET PHENOL UREE	80
2.2.1	GENERALITES	80
2.2.2	PREPARATION DE LA RESINE PHENOL FORMALDEHYDE, PF	81
2.2.3	PREPARATION DE LA RESINE PHENOL UREE FORMALDEHYDE, PUF	81
2.2.4	PREPARATION DES RESINES PHENOL UREE FORMALDEHYDE MODIFIEES PAR L'UREE	81

2.2.4.1	ADDITION DE L'UREE A FROID	81
2.2.4.2	ADDITION DE L'UREE A CHAUD	81
	PREPARATION DE COLLES A BASE DE RESINE PUF POUR ESSAIS	
2.2.5	INDUSTRIELS	82
2.3	CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES COLLES	82
2.3.1	EXTRAIT SEC	82
2.3.2	TEMPS DE GEL	82
2.3.3	VISCOSITE	82
2.3.4	MESURE DU PH	82
	CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMOMECANIQUE	83
3.1	DESCRIPTION DE L'ANALYSEUR THERMOMECANIQUE (TMA)	84
3.1.1	MESURE DE LA VARIATION DIMENSIONNELLE	84
3.1.2	CHARGE D'APPLICATION	84
3.2	MESURE DU MODULE D'ELASTICITE RELATIF	85
3.2.1	GENERALITES	85
3.2.2	EXPRESSION MATHEMATIQUE DU MODULE RELATIF	86
3.2.3	MESURE DE LA FLECHE A LA TEMPERATURE (T)	89
3.2.4	ACQUISITION DES DONNEES EXPERIMENTALES	90
3.3	CALCUL DU NOMBRE DE DEGRES DE LIBERTE (M)	90
3.4	SYSTEMES ETUDIES	91
	CHAPITRE 4 : FABRICATION DE PANNEAUX DE PARTICULES EN	
	LABORATOIRE	92
4.1	LES PARTICULES	92
4.1.1	PARTICULES DE BOIS	92
4.1.2	PARTICULES DU CHANVRE	93
4.1.3	PARTICULES DE LA BAGASSE	93
4.1.4	PARTICULES DE TIGE DE COTON	93
4.1.5	PARTICULES DE PAILLE DE MAÏS ET COQUES D'ARACHIDE	93
4.2	PRODUCTION DE PANNEAUX DE PARTICULES EN LABORATOIRE	93
4.2.1	ENCOLLAGE DES PARTICULES	93
4.2.2	PRESSAGE ET CARACTERISTIQUES DES PANNEAUX	94
4.3	DETERMINATION DE LA PROPORTION DES PRODUITS	94
4.4	CARACTERISATION DES PANNEAUX	95

4.4.1	CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	95
4.4.2	CARACTERISTIQUES MECANQUES	95
4.4.2.1	TRACTION A SEC DES PANNEAUX DE PARTICULES	95
	TRACTION APRES TREMPAGE DANS L'EAU BOUILLANTE (V100 ET V100	
4.4.2.2	MODIFIES)	96
4.4.2.3	GONFLEMENT EN EPAISSEUR	96
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	97

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 1 : Caractérisation des Tanins

1.1	ANALYSE CHIMIQUE DES TANINS	99
1.2	ANALYSE PAR SPECTROMETRIE RMN C ¹³	100
1.2.1	COEFFICIENT DE BRANCHEMENT (α):	110
1.3	TEMPS DE GELIFICATION	112
1.4	RESINES A BASE DE TANINS MODIFIES PAR TRAITEMENT EN MILIEU ACIDE/ALCALIN	115
1.5	STRUCTURE EXPERIMENTALE DES TANINS PAR RMN C ¹³ COMPAREE AVEC LES RESULTATS DU PROGRAMME CHEMWINDOWS	119
1.6	CARACTERISATION DES TANINS PAR MALDI – TOF	124
1.6.1	INTRODUCTION	124
1.6.2	ANALYSE DES RESULTATS	124
1.7	CONCLUSIONS GENERALES	131
	Chapitre 2 : Analyse Thermomécanique de Colles à Base de Tanins	133
2.1	TANIN DE ANN	133
2.1.1	DURCISSEMENT DU TANINS SEUL	133
2.1.2	REACTION DE ANN AVEC LE PARAFORMALDEHYDE	137
2.1.3	REACTION DE ANN AVEC LE PARAFORMALDEHYDE ET L'UREE	138
2.1.4	COPOLYMERISATION ET DURCISSEMENT DE ANN AVEC LE DIISOCYANATE	138
2.2	TANINS DE ANT	141
2.2.1	DURCISSEMENT DU TANIN SEUL	141
2.2.2	REACTION DU TANIN DE ANT AVEC LE PARAFORMALDEHYDE	143
2.2.3	REACTION DE ANT AVEC L'UREE ET LE PARAFORMALDEHYDE	144

2.2.4	COPOLYMERISATION DU TANINS DE ANT AVEC LE DIISOCYANATE	145
2.3	TANIN DE ANA	148
2.3.1	DURCISSEMENT DE ANA SEUL	149
2.3.2	REACTION DU TANINS DE ANA AVEC LE PARAFORMALDEHYDE	150
2.3.3	REACTION DU TANINS DE ANA AVEC L'UREE ET LE PARAFORMALDEHYDE	150
2.3.4	COPOLYMERISATION DE ANA AVEC LE DIISOCYANATE	151
2.4	TANIN DE PANA	154
2.4.1	DURCISSEMENT DU TANINS SEUL	155
2.4.2	REACTION DE PANA AVEC LE PARAFORMALDEHYDE	155
2.4.3	REACTION DE PANA AVEC L'UREE ET LE PARAFORMALDEHYDE	156
2.4.4	REACTION DE PANA AVEC LE DIISOCYANATE	156
2.5	CONCLUSION GENERALE	158
	CHAPITRE 3 : ACCELERATION DU DURCISSEMENT DE LA RESINE PHENOL FORMALDEHYDE, PF	160
3.1	REACTION DU PHENOL FORMALDEHYDE AVEC LES TANINS	160
3.2	REACTION DE LA RESINE PHENOL FORMALDEHYDE AVEC LE DIISOCYANATE	166
3.3	REACTION DE LA RESINE PHENOL UREE FORMALDEHYDE, PUF, AVEC LE PMDI	170
3.4	CONCLUSION GENERALE	173
	CHAPITRE 4 : PANNEAUX DE PARTICULES	176
4.1	PANNEAUX DE PARTICULES A BASE DES TANINS DE ANN, ANT, ANA PANA ET DE PIN	176
4.2	PANNEAUX DE PARTICULES A BASE DE DECHETS AGRICOLES	178
4.2.1	PANNEAUX DE PARTICULES DE CHANVRE	178
4.2.1.1	CORRECTION DE LA DENSITE DES PANNEAUX PAR ADDITION D'EAU	179
4.2.2	PANNEAUX DE PARTICULES D'EUCALYPTUS GRANDIS	182

4.2.2.1	AMELIORATION DES PROPRIETES DES PANNEAUX	183
4.2.3	PANNEAUX DE PARTICULES DE BAGASSE	185
4.3	CONCLUSION GENERALE	188
	CHAPITRE 5 : FORMULATION DE COLLES ECONOMIQUES	191
5.1	PANNEAUX DE PARTICULES A BASE DE COLLE PUF P1227V5	191
5.2	ESSAIS SEMI INDUSTRIELS (USINE PILOTE)	195
5.3	PANNEAUX DE PARTICULES A BASE DE DECHETS AGRICOLES ET DE COLLE PUF ET PMDI	197
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	200
	CONCLUSION GENERALE	204
	ANNEXES	206
	PUBLICATIONS	

LISTE DE FIGURES

Figure	Page
1 structure d'un monoflavonoïde.	9
2 Quatre combinaisons pour les structures des monoflavonoïdes.	10
3 Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation.	11
4 Sites d'attaque du formaldéhyde sur des flavonoïdes de type résorcinol (IX) et de type phloroglucinol (X).	15
5 Représentation schématique de la consommation d'aldéhydes en présence de tanin de Mimosa [19].	16
6 Temps de gel tanin / paraformaldéhyde en fonction du pH.	16
7 Représentation qualitative de la réactivité de phénols vis à vis du formaldéhyde et des espèces générées à partir du formaldéhyde vis à vis des phénols.	20
8 Dégradation des tanins à catéchine et anthocyanidine.	21
9 Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles.	22
10 Autocondensation alcaline : rupture de la liaison interflavanoïde et autocondensation finale.	23
11 Réarrangement catéchinique	24
12 Influence du milieu acide sur le phénol et le formaldéhyde.	27
13 Réactions de substitution et de condensation des novolaques.	28
14 Mécanisme de condensation du mélange phénol-formaldéhyde en milieu alcalin.	29
15 Evolution du poids moléculaire moyen des novolaques en fonction du rapport molaire phénol/formaldéhyde.	31
16 Formation de ponts de type méthylène ou méthylène-éther à partir d'un intermédiaire issu d'un monoalcool phénolique partiellement substitué.	32
17 Réaction de l'intermédiaire chlorométhylphénol avec le phénol.	34
18 Représentation schématique du durcissement de résines phénol-formaldéhyde.	39
19 Valeurs expérimentales du temps de gel en fonction du pH d'une résine PF.	40
20 Augmentation du degré de polycondensation d'une résine PF par condensation avec l'urée.	43
21 Structure des trois isomères de MDI.	45
22 Le triisocyanate de PMDI.	46
23 Sites réactifs sur le polyisocyanate.	47
24 Réaction du diisocyanate avec l'eau.	49

25	Réaction de PF avec PMDI.	50
26	Réaction des systèmes tanin / PMDI.	51
27	Représentation schématique de l'appareil d'atomisation à sec.	72
28	Energie des états de spin en corrélation avec le champ B_0 .	75
29	Analyseur MALDI – TOF.	77
30	Représentation schématique du principe de la technique MALDI – TOF	77
31	Représentation schématique de la relation entre le temps de vol et la masse molaire.	78
32	Réacteur pour la préparation des colles en laboratoire.	80
33	Représentation schématique de l'appareil TMA.	83
34	Accessoire TMA pour la flexion trois points	84
35	Représentation schématique d'un échantillon pour une analyse thermomécanique en flexion trois points.	85
36	Représentation schématique des forces s'appliquant sur un échantillon lors d'une analyse thermomécanique en flexion trois points.	85
37	Représentation schématique d'un thermogramme TMA en mode dynamique.	87
38	Représentation schématique du module relatif d'un échantillon analysé en TMA.	88
39	Agrandissement schématisé d'un thermogramme TMA.	89
40	Presse pour la fabrication de panneaux.	92
41	Encolleuse utilisée pour la fabrication de panneaux de particules.	94
42	Machine de traction.	95
43	Spectre de RMN C^{13} pour Ann.	102
44	Spectre de RMN C^{13} pour Ant.	103
45	Structure d'un monomère de tanin.	103
46	Spectre de RMN C^{13} pour Ana.	104
47	Spectre de RMN C^{13} pour Pana.	105
48	Structure typique d'un tanin de type hydrolysable.	109
49	Temps de gel en fonction du pH, valeurs pour Ann, Ant et Ana.	113
50	Temps de gel du tanin de Pin et d'autres tanins.	114
51	Spectre de RMN C^{13} pour Ann modifié par le traitement acide/alcalin.	116
52	Spectre de RMN C^{13} pour Ant modifié par le traitement acide/alcalin.	117
53	Spectre de RMN C^{13} pour Ana modifié par le traitement acide/alcalin.	118
54	Spectre et Structure de Ann calculés par Chemwindows.	119
55	Spectre et Structure de Ant calculés par Chemwindows.	120

56	Spectre et Structure de Ana calculés par Chemwindows.	122
57	Spectre et Structure de Pana calculés par Chemwindows.	122
58	Représentation schématique du passage du dimère au monomère.	126
59	Spectre du tanin de Ann par MALDI – TOF.	128
60	Spectre du tanin de Ant par MALDI – TO.F	129
61	Spectre du tanin de Pécan par MALDI – TOF.	129
62	Spectre du tanin de Ana par MALDI – TOF.	130
63	Spectre du tanin de Pin par MALDI – TOF.	130
64	Spectre du tanin de Pana par MALDI – TOF.	131
65	Unités de base des tanins de Ann, Ant , Ana et Pana.	132
66	Représentation schématique d'autocondensation des tanins.	134
67	Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Ann seul à pH4.	136
70	Module de Young en fonction de la température pour Ann +8% paraformaldéhyde à des valeurs différentes de pH.	137
76	Module de Young en fonction de température pour Ann +5%paraformaldéhyde +30%PMDI à des valeurs différent de pH.	139
77	Module de Young en fonction de la température pour le durcissement tanins de Ant à différentes .valeurs de pH	143
81	Module de Young en fonction de la température pour Ant +8%paraformaldéhyde à différentes valeurs de pH.	144
87	Module de Young en fonction de la température pour Ant + 5% paraformaldéhyde + 30% PMDI à différentes valeurs de pH.	145
88	Module de Young en fonction de la température pour le durcissement du tanins de Ana à des valeurs différentes de pH.	149
92	Module de Young en fonction de la température pour Ana + 8% paraformaldéhyde à différentes valeurs de pH.	150
98	Module de Young en fonction de la température pour Ana +5% paraformaldéhyde +30%PMDI à différentes valeurs de pH.	152
102	Module de Young en fonction de la température pour Pana+8%paraformaldéhyde à différentes valeurs de pH.	155
108	Module de Young en fonction de la température pour Pana + 5% paraformaldéhyde+ 30% PMDI à différentes valeurs de pH.	157
109	Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH=10.8.	162
110	Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH=10.8 et 10% Ann à pH=7.	163

111	Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH=10.8 + 10% Ant à pH=7.	163
112	Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH 10.8 + 10% de Ana à pH 7.	164
113	Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH 10.8 + 10% de Pana à pH 7.	165
114	Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PF seul et PF +10,20, 30 % de PMDI.	167
115	Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PF + 50% et 60% de PMDI.	168
116	Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PMDI seul et PF + 70,80 et 90% de PMDI.	169
117	Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PUF seul et les systèmes PUF + 10, 20 et 30% de PMDI.	172
118	Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PUF + 50 et 60% de PMDI.	173
119	Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PMDI seul et PUF + 70, 80 et 90% de PMDI.	173
120	Valeurs du Module de Young en fonction de la proportion de PMDI ajoutée aux résines PUF et PF.	174
121	Panneau de Bagasse avant et après pressage.	186
122	Valeurs de V100 pour des panneaux de PUF avec des quantités croissantes d'urée additionnelle.	193
123	Gonflement des panneaux de particules de PUF avec des quantités croissantes d'urée additionnelle.	193
124	Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PUF + 15, 20 et 25% d'urée additionnelle.	194

LISTE DE TABLEAUX

Tableau		Page
1	Estimation globale des déchets agricoles issus des récoltes dans le monde.	3
2	Analyse des tanins extraits de l'écorce en phase aqueuse à froid pour différentes espèces d'Acacia.	4
3	Superficies agricoles cultivées et quantités de déchets obtenus au Soudan (1998/1999).	5
4	Produits résultant du durcissement du para-hydroxydiméthylalcool à 140 °C pendant 0,5-1 heure.	37
5	Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules fabriqués à partir du Chanvre.	60
6	Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules fabriqués à partir de la bagasse et de résine phénol formaldéhyde.	61
7	Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules fabriqués à partir de la Bagasse et de résine urée formaldéhyde.	61
8	Caractéristiques mécaniques des panneaux de MDF d' <i>Eucalyptus saligna</i> et d'urée.	64
9	Caractéristiques mécaniques des panneaux de particules selon les normes européennes.	64
10	Les exigences pour utilisation une générale des panneaux de particules par rapport aux normes européennes EN 312- 2.	65
11	Caractéristiques mécaniques requises pour les panneaux utilisés à l'intérieur en conditions sèches (ameublement). (norme EN312 – 3).	65
12	Caractéristiques mécaniques et hygroscopiques requises pour les panneaux utilisés en extérieur en conditions sèches (norme EN312 – 4).	65
13	Composition chimique de l'écorce d' <i>Acacia nilotica</i> et ses sous-espèces à partir des extraits en poudre analysés.	99
14	Analyse RMNC ¹³ des quatre tanins en fonction des bandes et leur intensité (%).	101
15	Viscosités des quatre extraits de tanins à 25°C en mPa.s.	101
16	Définition des bandes déterminées expérimentalement par RMN C ¹³ .	106
17	Degré de polymérisation moyen en nombre et proportions des anneaux A et B pour Ann, Ant , Ana et Pana.	108
18	Temps de gel (sec.) en fonction du pH des systèmes tanins+8% de paraformaldéhyde en solution.	112

19	Viscosités et pH de Ann, Ant et Ana avant et après traitement.	115
20	Ann : Comparaison des signaux obtenus expérimentalement (RMN) et par simulation Chemwindows.	120
21	Ant : Comparaison des signaux obtenus expérimentalement (RMN) et par simulation Chemwindows.	121
22	Ana : Comparaison des signaux obtenus expérimentalement (RMN) et par simulation Chemwindows.	122
23	Pana : Comparaison des signaux obtenus expérimentalement (RMN) et par simulation Chemwindows.	123
24	Présentation des différentes compositions des dimères en rapport à la masse moléculaire déduite des spectres MALDI-TOF.	125
25	Masses et intensité des pics pour les différents tanins étudiés	127
26	Température (°C), valeurs maximales des pics de la dérivée première du module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté dans les formulations contenant Ann ($\alpha = 0.135$) pour différents durcisseurs.	135
27	Valeurs optimales du module de Young en fonction du pH et de la température pour Ann.	140
28	Température (°C), valeurs maximales des pics de la dérivée première du module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté dans les formulations contenant Ant ($\alpha = 0.179$) et différents durcisseurs.	142
29	Valeurs optimales du module de Young en fonction du pH et températures pour Ant.	146
30	Température (°C), valeurs des pics de la dérivée première du module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté dans les formulations contenant Ana ($\alpha = 0.217$) et différents durcisseurs.	148
31	Valeurs optimales du module de Young en fonction du pH et de la température pour Ana.	152
32	Température (°C), valeurs maximales des pics de dérivée première du module de Young déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté dans les formulations contenant Pana ($\alpha = 0.072$) et différents durcisseurs.	154
33	Valeurs optimales du module de Young en fonction du pH et de la température pour Pana.	157

34 Valeurs maximales du module de Young (MPa) obtenues pour les quatre tanins avec les différents durcisseurs en fonction du pH et de la température.	158
35 Température (°C), valeurs du module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté pour la résine PF avec les tanins.	161
36 Composition des systèmes PMDI / PF et valeurs du module de Young correspondantes.	169
37 Composition des systèmes PMDI / PUF et valeurs correspondantes du module de Young comparée à celles des systèmes PF / PMDI.	171
38 Caractéristiques mécaniques des panneaux de particules.	176
39 Caractéristiques mécaniques des panneaux de particules fabriqués à partir du Chanvre en fonction du type de résine.	178
40 Caractéristiques mécaniques des panneaux de particules fabriqués à partir du Chanvre en fonction du type de résines après correction de la densité.	180
41 Caractéristiques des panneaux de particules d' <i>Eucalyptus grandis</i> fabriqués avec différentes résines.	182
42 Caractéristiques mécaniques des panneaux de particules d' <i>Eucalyptus grandis</i> fabriqués avec des taux de résines plus élevés.	184
43 Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules de Bagasse fabriqués avec différentes résines.	187
44 Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules de Bagasse fabriqués avec des taux de résines plus élevés	187
45 Ensemble des résultats obtenus à partir des déchets agricoles et de fibres de qualité inférieures.	189
46 Panneaux à partir de PUF commerciale additionnée d'urée (46%)..	192
47 Caractéristiques mécaniques des panneaux fabriqués à partir de PUF /PMDI avec une moins grande quantité d'urée.	192
48 Caractéristiques des panneaux fabriqués à partir d'un faible taux (8.5%) de résines PUF avant et après ajout d'urée et PMDI.	195
49 Caractéristiques des panneaux fabriqués à partir d'un taux de 13.5% de résine PUF avant et après ajout d'urée et de PMDI.	196
50 Panneaux à base de déchets agricoles et de colle PUF + 15% urée + 10%PMDI.	197

RESUME

L'utilisation de plus en plus importante de bois dans les programmes de développement, de construction et de restructuration au Soudan alors que le pays est déjà importateur de bois nécessite la recherche d'autres sources de matériaux principalement dans l'industrie du panneau.

Les quantités énormes de déchets agricoles disponibles pourraient avantageusement être mises à profit dans la réalisation des panneaux.

Par ailleurs l'Acacia qui est une espèce très répandue au Soudan trouve peu d'applications actuellement. Néanmoins il contient une forte teneur en tanins qui pourraient être extraits et incorporés dans la formulation d'adhésifs plus « naturels » et respectueux de l'environnement.

On peut envisager d'utiliser ces adhésifs et les déchets agricoles pour la fabrication de panneaux plus écologiques et meilleur marché. La faisabilité d'un tel système reste à tester et nécessite des études plus approfondies.

Les tanins issus de l'écorce des sous-espèces de *l'Acacia nilotica*, nilotica, Ann, tomentosa, Ant, adansonii, Ana et les fruits d'adansonii, Pana, ont été extraits à l'eau chaude (90 – 95°C durant 24 heures), puis atomisés à sec. La composition des tanins de chaque espèce a été déterminée en utilisant des méthodes d'analyse standards.

Les pourcentages de matériaux phénoliques sont de 70, 64, 57 et 32 % respectivement pour Ana, Ann, Ant et Pana.

Des renseignements sur la structure chimique des tanins ont été obtenus à partir de l'analyse de leurs solutions par ¹³C RMN et des mesures des temps de gélification.

Sur l'ensemble des spectres de ¹³C RMN, deux pics d'intensité différente apparaissent dans la gamme allant de 129 à 135 ppm. Le pic situé entre 129 et 132 ppm indique la présence d'un anneau B de type catéchol alors que celui entre 132 et 135 ppm correspond à un anneau B de type pyrogallol.

Ann et Ant comportent davantage d'anneaux B de type pyrogallol : on en déduit qu'il s'agit de tanins majoritairement « prodelphinidine ». Ana quant à lui possède un taux plus élevé d'anneaux de type catéchol.

Le temps de gélification pour tous les tanins a été étudié en plaçant environ 10g de colle dans une éprouvette, à 100°C et sous agitation, jusqu'au durcissement de la colle.

La réactivité de Ann, Ant et Ana est importante et comparable à celle des tanins de Pin et de Pécan. Elle dépend principalement de la structure de l'anneau A qui est de type phloroglucinol pour ces tanins.

Pour résumer, nos tanins sont de type prodelphinidine et procyanidine c'est à dire qu'ils possèdent des anneaux B de type catéchol et pyrogallol en différentes proportions. Leur anneau A est de type phloroglucinol.

La technique MALDI-TOF a été utilisée pour confirmer et affiner les résultats obtenus par les méthodes précédentes. Les fragments du matériau sous analyse sont analysés en fonction de leur masse et d'après les spectres enregistrés, on vérifie bien que la structure des tanins d'Ann et Ant se rapproche de celle du Pécan qui est un tanin de type prodelphinidine (épicatechine). Ana quant à lui a une structure qui se rapproche de celle du Pin de type procyanidine (catéchine)

Le cas de Pana est toujours incomparable aux autres du fait qu'il contient des tanins de type hydrolysable.

Les différents tanins ont été utilisés pour préparer des formulations à base de divers durcisseurs tels que le paraformaldéhyde seul ou en mélange avec l'urée et le PMDI en proportions variables. Les colles ont été testées au moyen d'un analyseur thermomécanique Mettler TMA 40 afin de mesurer le module de Young ainsi que la déflexion et les degrés de liberté dans le réseau polymère. Ces mesures sont indicatives de la qualité des réseaux formés ainsi que du temps de pressage.

Le module de Young maximal (2800 Mpa), pour une température correspondante moins élevée (94°C), est obtenu pour le système contenant Ann avec 8% de paraformaldéhyde à pH5.

L'ajout de 5% d'urée ou de 10% de PMDI à 5% de paraformaldéhyde s'avère intéressant vis à vis de la qualité des résultats obtenus.

De même, pour les systèmes à base des quatre tanins additionnés de 30% PMDI.

La recherche pour mettre au point des colles synthétiques, économiques et efficaces nous a conduit à formuler des colles à partir de la résine PF (qui a un temps de pressage long).

L'ajout des tanins Ann, Ant, Ana et Pana à pH = 7 à hauteur de 10% par rapport à l'extrait sec conduit à la polymérisation de la résine PF sous la forme de réseaux plus denses : le degré de liberté passe de 4.8 pour la résine PF seule à environ 3.5, après l'ajout de tanins et la déflexion diminue de 11.9 à 8.8 (Ann, Ant, Pana) et 9.4 (Ana).

Des formulations ont aussi été préparées à partir de la résine PF et du durcisseur PMDI à des pourcentages de PMDI variables (0 à 100%) par rapport à l'extrait sec. Les résultats obtenus montre que l'addition d'une petite quantité de PF (10 – 20%) à PMDI et réciproquement de PMDI (10-20%) à la résine PF conduit aux valeurs maximales (environ 5000 MPa) du module de Young.

La résine PF modifiée avec 24% d'urée (résine PUF) a été testée de la même façon par TMA après l'ajout de quantités variables de PMDI.

Les valeurs du module d'Young obtenues pour la résine PUF sont significativement plus élevées que les valeurs obtenues pour la résine PF car l'addition d'urée augmente le poids moléculaire de la résine PF et améliore la vitesse de durcissement. On s'attend donc à avoir un temps de pressage plus court qu'avec la résine PF seule.

D'un point de vue économique, les résultats obtenus avec PUF sont très intéressants. La résine PF avec 24% d'urée est beaucoup moins coûteuse que la résine PF seule et fournit cependant des résultats équivalents.

Pour les systèmes à faibles (10-30%) ou fortes (60-90%) proportions de PMDI, on note que les valeurs du module sont du même ordre de grandeur, légèrement supérieures pour les premiers. Ce résultat est intéressant d'un point de vue technique mais surtout économique puisqu'il permet de réduire le surcoût généré par l'addition de PMDI.

Les meilleures colles à base des quatre tanins et de 30% de PMDI ont été retenues pour fabriquer des panneaux de particules selon un protocole bien défini : une masse de colle représentant 16% par rapport au poids de bois sec est mélangée aux particules avant pressage (120s à 61 bars, 150 s à 31 bars et 180 s à 18 bars).

Les propriétés des panneaux ont été caractérisées par des tests de traction à sec (V20), de traction sur panneaux mouillés (V100 modifié) et de gonflement (NF 51-262).

D'après les résultats obtenus, les panneaux fabriqués peuvent être utilisés en extérieur (valeur de V100 > valeur standard de 0.15 MPa et gonflement faible d'environ 4% avec les différents tanins et le Pin utilisé comme échantillon test sauf Pana (24%))

Le remplacement potentiel des particules de bois par des fibres de qualité inférieure comme le Chanvre, la Bagasse, l'Eucalyptus a été testé en utilisant les différentes colles à base de tanins, PF et PUF.

Les panneaux ont été fabriqués (densités comprises entre 550 et 670 kg/m³) en utilisant un moule de dimensions 350 X 310 X 16 mm, un temps de pressage de 7,30 mn, un cycle de pressage à trois niveaux comme détaillé ci-dessus.

Les résultats obtenus montrent que les panneaux fabriqués avec les colles aux tanins ont des caractéristiques conformes à une utilisation intérieure (valeurs de V20 > 0.35 MPa).

Parmi les trois types de fibres étudiées, le Chanvre fournit des panneaux conformes aux normes européennes concernant les panneaux utilisés en ameublement et en construction à l'intérieur (EN312-3) quelle que soit la formulation appliquée.

L'Eucalyptus et la Bagasse ne fonctionnent pas en milieu acide d'où les résultats médiocres obtenus à partir des formulations contenant de l'urée, du PMDI ou de la résine PF mélangés avec le tanin. Les panneaux produits sous de telles conditions s'effritent dans l'eau et leur traction à sec est très faible. Par contre, les panneaux obtenus à partir de tanins / Paraformaldéhyde et PUF seul présentent des caractéristiques mécaniques conformes aux normes européennes pour des panneaux destinés à une utilisation en intérieur.

Des formulations moins chères à temps de pressage très court (5,5 min) ont été préparées à partir d'une colle PUF commerciale en ajoutant de l'urée. Dans un premier temps, les colles sont obtenues par addition de 45% d'urée par rapport à l'extrait sec de la résine PUF initiale, et selon deux méthodes de préparation : dans la première méthode, l'urée est dissoute dans de l'eau à température ambiante, et ajoutée directement à la résine. Dans la deuxième méthode, l'urée est ajoutée à la résine à l'état solide, puis l'ensemble est chauffé à 50°C pendant 30 min. 8% de PMDI sont ajoutés au mélange juste avant l'application.

Les caractéristiques mécaniques des panneaux ainsi obtenus, soit 0.15 et 0.16 MPa pour les valeurs de V100, montrent qu'il n'y a pas de différence entre les deux formulations. La solution retenue pour la préparation des formulations est donc la méthode à froid, moins chère, plus simple et aussi efficace que celle à chaud.

D'autres formulations ont été réalisées en réduisant la quantité d'urée ajoutée : 8, 15, 20 et 30%, et avec seulement 5% de PMDI. Les résultats obtenus pour ces panneaux sont exceptionnels, ce qui permet leur utilisation en extérieur.

Les meilleures formulations sont constituées de PUF et 15% ou 20% d'urée car elles sont très performantes même sans addition de PMDI.

Le remplacement des particules de bois ou autres fibres par des déchets agricoles a aussi été testé. La bagasse, les tiges de coton, les pailles de maïs et les coques d'arachide ont été agglomérées grâce aux formulations constituées de PUF, 15% d'urée et 5% de PMDI pour fabriquer des panneaux selon le protocole déjà cité. Les propriétés des panneaux ont été caractérisées. Les valeurs de traction à sec, obtenues pour les panneaux de bagasse et de tiges de coton démontrent qu'ils ne peuvent être destinés qu'à une exposition intérieure.

ABSTRACT

Despite the extensive forest areas in many parts of Sudan and the improved management of forest, the forests marketable yield is still limited because of the lack of information on wood utilization. Furthermore, because of the constantly increasing population and consequent increasing demand for wood-based products, the supply would have difficulty meeting the demand. The shortages in wood and wood product has been solved by importing enormous quantities of wood resulting in higher wood prices.

The effort not only to develop alternative wood products to replace traditional, solid wood products, but also to develop wood composites that replace materials made of non-renewable resources should be increased.

The lack of information and know-how technology on the tremendous quantities of agricultural waste such as cottons stalks, sorghum straws, bagasse and other low value wood such as Eucalyptus species requires thorough investigation and extensive studies for efficient utilization of these materials for panels making.

So do tree – bearing tannin such *Acacia nilotica*, and its subspecies which are dominant in all over the Sudan.

The ground bark of subspecies of *Acacia nilotica*, *nilotica* (Ann) *tomentosa* (Ant) *adansonii*, (Ana) and its pods (Pana) were extracted with hot water (90 – 95°C) for extraction period of 24 hours, then the extracts were spray dried at 65°C, using a laboratory spray dryer.

The tannins contents in different solutions prepared from the spray dried powder of the species studied as well as the percentage of total polyphenolic materials were evaluated by means of the official hide powder method. Ana, Ann and Ant gave the highest percent of total polyphenolic material at 70, 64, 57% respectively, while Pana gave the lowest at 32%.

The structural characteristics of the tannins derived from the four subspecies of *Acacia nilotica* were determined on their concentrated solutions by using different techniques such as C^{13} NMR analysis and measuring their gel times with formaldehyde at 100°C.

The spectra obtained by the C^{13} NMR showed the presence of a very clear two peaks of the band at 129 – 135 ppm. This indicates the presence of B rings of pyrogallol type (132 – 135ppm) as well as B rings of catechol type (130 – 132ppm).

The intensity of these peaks indicates the proportions of procyanidines or prodelphinidines, Ann et Ana show a relatively high intensity of the peak at 132 – 135 confirming the

predominance of prodelphinidin while Ana has a higher intensity of the band 130 – 132ppm, which indicated the presence of higher proportion of catechin, hence of procyanidines.

The gel time of these tannins was measured at different pH by placing 10 grams of the glue (tannins + Paraformaldehyde) in a test tube immersed in a water bath at 100°C under continuous stirring. The faster the gelling time the higher is the reactivity of the tannins with the formaldehyde. The tannins of Ann, Ant and Ana showed a shorter gelling time being as reactive as the more known Pecan and Pine tannins. This is a clear evidence of their possessing A rings of phloroglucinol type.

Matrix Assisted Laser Desorption/ Ionization Time of Flight (MALDI – TOF) is another useful tool of analysis which can indicate the intensity as well as the type of oligomers present in a solution of tannins extracts. The system helps fractionate the molecules of the tannins without damaging them and then the fragments fly to a detector . The time they used to arrive at the detector is proportional to their molecular size (the lightest arrive first).

The data derived from the analysis of the MALDI – TOF spectra indicated again the presence of dimers of prodelphinidins and procyanidins. Different peak intensities showed too that they are present in different proportions. Tannins of Ann, Ant and Pecan tannins showed some similarities being predominately by a tannin of prodelphinidins type, while Ana and Pine tannins are of procyanidins type. The case of Pana tannin is very different, as the C¹³ NMR analysis indicates the presence of hydrolysable tannins too.

This information leads to the conclusion that the four tannins are of prodelphinidin and procyanidin types, with those two in different proportions.

The knowledge of the chemical structure of the tannins was of interest for adhesives preparation. Mixtures of these tannins with different hardeners were tested dynamically by a Thermomechanical analysis (TMA) using plies of total dimension of 21X5X1.1 mm, bonded with the resins layer of 300 µm . The samples were tested isothermally at 25°C with a, Mettler TMA 40 apparatus in three point bending on a span of 18 mm and an alternating force cycle of 0.5 N on the specimen in order to measure the modulus of elasticity, deflection and the degree of freedom of the tested adhesives.

These are important parameters as they indicate the quality of the adhesives as well as the tightness of the final network obtained.

The reaction of the Ann tannin with paraformaldehyde gave the higher value of modulus of elasticity (2800 MPa) at pH5, and at a temperature of 94°C. However, addition of the urea or the polymeric 4,4' Diphenylmethane diisocyanate (PMDI) leads to encouraging results, especially addition of 30% PMDI on the total solid of the tannins.

The same pattern was used to test the quality and performance of the resins prepared from these tannins and the hardeners. The overall results were very encouraging, indicating the possibility of their use as binders for particleboard. The addition of 30% PMDI to these tannins was used for an applied experiment by producing laboratory particleboards. The mechanical characteristics of these panels were tested by using the relevant European norms, both V20, V100 (>0.15 MPa, the standard value) values and thickness swelling (around 4%) were in line with the requirement of panels for exterior uses.

The search for cheaper synthetic adhesives with high performance led to acceleration of the hardening of low condensation phenol formaldehyde, PF resins (which is known by having a long pressing time by addition of accelerators such as tannins, PMDI and urea together with PMD. However, 10% of Ann, Ant, Ana and Pana tannins at pH7 were added, and tested also dynamically by TMA. It was found that these tannins do not have any influence in the hardening time, but they improved the tightness of final network of PF resin / tannins, which indicated by a lower degree of freedom (m value for PF alone reduced from 4.8 to around 3.5) and a relatively low deflection values which diminished from 11.9 to 8.8. Hence this indicates better strength performance.

Using PMDI as an accelerator for the PF resin had been tried too, and a wide range of proportions (0 to 100) were tested also by TMA. The results showed that addition of small quantities of PMDI (10% to 20%) to the PF resin or vice versa improved strength and the cross-linking of the final net formed. This resulted in higher values (around 5000MPa) of Young's modulus than the value obtained when the PF resin was tested alone (3010 MPa).

The addition of 24% of urea to the PF resin yielded PUF resins capable of faster hardening than the pure PF resin. The copolymerisation of the PUF resin with the diisocyanate has been tested by thermomechanical analysis (TMA) using the same proportion which used with the PF resin. The values of Young's modulus obtained indicated that a significant improvement had taken place upon the addition of the urea as this had increased the molecular size of the resin and hence yielded faster hardening and lower pressing time. The

reaction of PUF / PMDI produced a higher value of Young's modulus than those obtained by the PF /PMDI.

Higher proportions of PMDI (60 – 90%) or lower ones (10 – 30%) added to PUF resulted in the production of similar values of Young's modulus. These results are very interesting from an economical point of view, as they reduced the cost of PMDI.

The second part of this work is concerned with the evaluation of the low quality fibers (Eucalyptus species) agricultural wastes (bagasse) and the bast plants (hemp) as sources of particles for panels manufacture. Using these materials, one layer laboratory particleboards of 350 X 310 X 16 mm dimensions were produced by using different resins formulation based on the tannins , PF and PUF, different levels of resins loadings and different board densities comprised between 550 and 670kg/m³ . A pressing cycle with an initial maximum pressure of 61 bars and a pressing time of 7.30 minutes was used. Then the panels after lighter sanding of their surface, were then tested for internal bond strength, first dry (V20), then after 2hours boiling followed by drying at 105°C for 16 hours (modified V100). Their thickness swelling was also measured after two hours of boiling.

Among the three fibers studied, the Hemp showed a great potentiality for production of panels suitable for furniture and joinery applications according to European standard EN312 – 3, with most of the adhesive formulations used.

The Eucalyptus and the bagasse having both a lower pH, produced inferior quality panels which did break during the tests. This only applied when resins of lower pH were used or when an acid or neural material such as the urea, PMDI and PF were mixed with the tannins. The values of internal bond were then very low. However , both fibers performed well with the tannins / paraformaldehyde glue mix. PUF alone and PMDI alone produced panels sometimes exceeding the specifications of European standard for panels for interior uses.

The higher levels of resins loading needed to compensate for the lighter weight of the agricultural fibers which increased their volume and decreased board density , necessitate the research to be devoted to develop low cost adhesives systems. As the results obtained by the PUF resin were very encouraging , trials were then carried out using a commercial PUF resins, having a relatively higher proportions of urea of 40% . To this resin 45% of urea were added (on the dry solid of the resin) using two different methods of addition.

First the urea was added directly (cold, without heating) after it had been dissolved in a quantity of water equal to its weight.

In the second method, the urea was added to the resin in its solid state then the mixture was heated for 30 minutes at 50°C, after which a quantity of water equal to the half of urea's weight was added. A small amount of PMDI of 8% was also added. The performance of the resins, was then tested by making particleboards with 15% resin loading (on the fiber dry weight) , using a shorter pressing time of 5.30 minutes, at a density of 703kg/m³. The results of the V20 and V100 tests were relatively similar for both methods, producing panels of high exterior quality. Then the method of cold addition of urea was used to prepared other formulations containing 8%, 15%, 20% and 30% of additional urea. and 5% PMDI added to PUF resin, just before making the panels from wood particles (mixture of spruce and beech) in the same manner.

The best formulation from an economical point of view were those obtained from 15% and 20% addition of the urea as they have showed good performance even without the addition of PMDI.

The PUF resin with an additional amount of urea of 15% and 5% PMDI, was then used to produce panels from cotton stalks, bagasse, sorghum straws and the groundnut shells.. The same method of panel production described above with a shorter pressing time was used and the panels were tested for V20 and V100 according to the European norms. The best results of mechanical testing of the panels obtained for the bagasse and cotton stalks were suitable only for interior uses. The values of the V20 test for the panels produced from straws and shells were instead too low and they were not able to withstand the V100 test.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La fabrication de composites à base de bois (panneaux inclus) s'est beaucoup développée ces dernières années avec l'utilisation de nouveaux adhésifs ainsi que de nouveaux types de particules, le tout s'accompagnant d'une évolution des équipements et de nombreuses innovations techniques [1].

Par ailleurs, l'évolution des adhésifs à base de tanins, utilisés depuis 20 ans en tant qu'adhésifs industriels thermodurcissables [2], permet depuis quelques années leur utilisation en extérieur. Jusqu'à maintenant, au niveau industriel, ce sont surtout les tanins polyflavonoïdes de type résorcinolique tels que le Mimosa et le Quebracho qui sont incorporés dans les formulations. Les pays producteurs de ces tanins tirent donc un avantage particulier de leur production car ils peuvent remplacer avantageusement l'adhésif PF par le Mimosa ou le Quebracho pour obtenir un adhésif moins cher et de bonne qualité. 150,000 tonnes/an soit 20 à 30% de la production mondiale de ces deux tanins sont utilisés pour la fabrication des panneaux, le reste servant dans l'industrie du cuir [3]. Des quantités relativement petites de tanin de Pin (procyanidine) sont aussi utilisées au Chili.

D'une part, en ce qui concerne les adhésifs, les systèmes de collage les plus anciens (depuis 1930) et les plus largement utilisés sont les résines Urée Formaldéhyde (UF) et Phénol Formaldéhyde (PF). Les Mélatamine Résorcinol (MR) et Mélatamine Urée Formaldéhyde (MUF) ont été introduites dès 1940 et connu un développement similaire à celui des résines précédentes. Ces différents types d'adhésifs constituent l'élément le plus coûteux des matériaux utilisés pour fabriquer les panneaux. Des recherches sont entreprises pour trouver des produits de substitution et/ou abaisser le coût de manufacture des adhésifs tout en gardant et/ou améliorant leur qualité. Par exemple, de l'urée (produit abondant et peu coûteux) est ajoutée dans des résines PF de façon à diminuer la quantité de phénol : on obtient une résine Phénol Urée Formaldéhyde (PUF) dont les performances sont supérieures à celles de la résine PF. L'utilisation d'accélérateurs comme le triacétate de glycérol permet d'augmenter la quantité d'urée et d'améliorer la qualité de la PUF [4].

D'autre part, d'un point de vue historique, la production de panneaux a tout d'abord nécessité des particules de bois. Le développement de l'industrie du panneau, dû à une demande toujours croissante, a entraîné durant les dernières décennies une remise en cause de la gestion des peuplements forestiers et pose actuellement un problème de

coût. D'où l'intérêt pour certains pays de remplacer les matériaux forestiers comme le bois par d'autres fibres ou des déchets agricoles qu'il devient très difficile et coûteux de détruire en raison des contraintes environnementales de plus en plus sévères (limitation des rejets dans l'atmosphère et notamment du monoxyde de carbone CO). Les panneaux fabriqués à partir des déchets s'insèrent donc parfaitement dans la tendance actuelle qui prône le respect et la sauvegarde de l'environnement.

De plus, les déchets agricoles sont forcément obtenus en quantités énormes et renouvelables (tableau 1) [5].

Tableau 1. Estimation globale des déchets agricoles issus des récoltes dans le monde [5]

Récoltes	Déchets correspondants	Quantité de déchets (millions de tonnes)
Blé	Pailles	739.7
Coton	Tiges	900
Maïs	Pailles	104.7
Canne à sucre	Bagasse	100.2

Les recherches menées tendent à démontrer qu'une grande variété de déchets agricoles peut être utilisée dans la fabrication de panneaux de particules qui possèdent des propriétés très satisfaisantes et souvent équivalentes à celles des panneaux à base de bois en plus d'une qualité esthétique.

Les déchets agricoles les plus valorisés jusqu'à présent sont constitués de fibres pouvant fournir jusqu'à trois fois plus de cellulose que le bois. Ainsi le chanvre, le jute, le lin, les tiges de cotons, la bagasse et les coques d'arachides permettent la fabrication de panneaux de densité moyenne (MDF) [6,7] d'excellente qualité qui servent dans l'isolation, l'ameublement et la construction [8].

Sur la base des observations décrites ci-dessus, mon travail de recherche a consisté à essayer d'améliorer les formulations d'adhésifs et à étudier la faisabilité de panneaux de particules à base de déchets agricoles ou autres fibres en rapport avec le cadre économique du Soudan.

1. Dans les forêts soudanaises, l'espèce dominante est l'Acacia, reconnue riche en tanins [9] et notamment *Acacia nilotica* que l'on retrouve dans toutes les régions et qui possède trois sous-espèces *Acacia nilotica nilotica*, *Acacia tomentosa* et *Acacia adansonii*.

Les taux de tanins dans ces espèces sont présentés dans le tableau 2 et comparés avec d'autres sous-espèces d'*Acacia* [10].

Tableau 2. Analyse des tanins extraits de l'écorce en phase aqueuse à froid pour différentes espèces d'*Acacia* [10].

Espèces	Tanins (%)	Matériaux polyphénoliques (%)
<i>Acacia nilotica</i> , nilotica	9.6	9.2
<i>Acacia nilotica</i> , adansonii	16.0	18.8
<i>Acacia nilotica</i> , tomentosa	23.7	27.9
<i>Acacia albida</i>	4.6	4.6
<i>Acacia mearnsii</i>	39.8	45.7
<i>Acacia melifera</i>	4.3	2.0
<i>Acacia Senegal</i> ***	6.8	8.6
<i>Acacia farnesiana</i>	3.6	2.1

pH = 6, *** pH=5

Jusqu'à présent, les principales applications de ces tanins concernent l'industrie du cuir (tannage). Cependant, d'après des études récentes, la qualité du tanin extrait des fruits d'*Acacia nilotica tomentosa* autorise son utilisation dans la fabrication d'adhésifs qui présentent des propriétés intéressantes [11].

2. Au Soudan, l'agriculture est en pleine croissance et constitue le secteur économique le plus important soutenu par un plan gouvernemental de développement. La valorisation des déchets agricoles (tableau 3) est de ce fait un enjeu majeur.

De plus, la possibilité d'utiliser ces déchets pour la fabrication de panneaux de particules contribuerait dans une certaine mesure à limiter les importations de bois.

En effet, le Soudan a une superficie de 2.506 millions km² et les forêts naturelles et plantées représentent 22 à 29% de la surface totale pour une quantité produite de bois de 1.255.000 m³/an. Cette quantité est insuffisante pour répondre aux besoins nationaux qui s'élèvent à 2.600.000 m³/an dont 88.4% sont destinés à la construction.

Tableau 3. Superficies agricoles cultivées et quantités de déchets obtenus au Soudan (1998/1999).

Récoltes	Superficie (milliers d'hectares)	Quantité de déchets (milliers de tonnes)	Quantité disponible (milliers de tonnes)
Coton	188.3	791	633
Maïs	2383.5	21022	6307
Blé	164.9	942	283
Coques d'arachides	319	1608	965
Canne à sucre	79 .160	1212.451*	-
Sésame	496.2	2501	1501

Source : El gezira projet, Soudan

* season 1997/1998, kenana company, Khartoum

Notre recherche a porté sur différents points :

- Utilisation des tanins provenant de l'Acacia et de ses sous-espèces en remplacement du phénol dans les adhésifs pour panneaux.
- Optimisation des formulations d'adhésifs naturels moins coûteux par une meilleure connaissance de la chimie des tanins.
- Evolution des formulations d'adhésifs synthétiques, par ajout d'urée ou d'autres durcisseurs comme le PMDI, en vue d'abaisser leur coût et améliorer leur qualité.
- Valorisation des déchets agricoles disponibles au Soudan comme sources de fibres pour la fabrication de panneaux.

Le rapport de thèse reprend en détails et dans cet ordre les différents points évoqués ci-dessus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE :

1. Maloney, T. M. (1991). " New technologies in the wood based composites sector". Seminar on new technologies and applications in wood – based panel sector. Gdansk. 25pp.
2. Garcia, R. and Pizzi, A. (1998). " Polycondensation and autocondensation network in polyflavonoid tannins. I. Final networks". J. Appl. Polym. Sci., 70, 1083 – 1091.
3. Pizzi, A., Von Leyser, E. P. Valenzuela, J. and Clark. J.G. (1993). " The chemistry and development of pine tannins adhesives for exterior particleboard". Holsforschung, 47,2.
4. Chunhui Z. , Pizzi, A. and Garnier,S. (1999). "Fast advancement and hardening acceleration of low – condensation alkaline PF resins by esters and copolymerized urea". J; Appl. Polym. Sci., 74, 359 – 378.
5. Kozłowski, R. (2002). " Green fibers and their potential in diversified application, institute of natural fibers, Poznan, Poland in : www.fao.org.
6. Kozłowski, R. and Przepiera, A. (1987). " Method of continuous production of insulating boards from plant wastes.
7. Kozłowski, R. Mieleniak, B. and Przepiera, A. (1994)." Plant residue as raw materials for particleboards", proc; of the 28th intern. Particleboards composite materials symposium, W.S.U. Pullman, USA.
8. Kozłowski, R and Helwig, M. (1997). Lignocellulosic polymer composites". Proc. Of 4th intern. Conference on frontiers of polymers and advanced materials, Cairo.
9. Bayoumi, S. M., Badi, K. H. and Ahmed, H. A. (1989). The forest of The Sudan. Khartoum, Sudan.184pp.
10. Haroun, M. A. (1995). "Evaluation of Tannins content and characteristics of some indigenous and Exotic Woody plant species in Sudan. A Thesis for M. sc., University of Khartoum, Sudan
11. Zeinab. O. (1995). "Particleboard from Sunflower stalks with Tannins – Based Adhesives." A Thesis for M. sc., University of Khartoum, Sudan

PREMIERE PARTIE
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

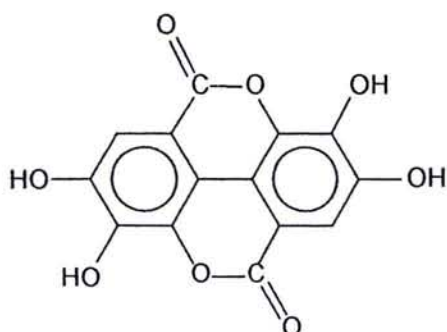
CHAPITRE I

ADHESIFS A BASE DE TANINS

I.1. INTRODUCTION

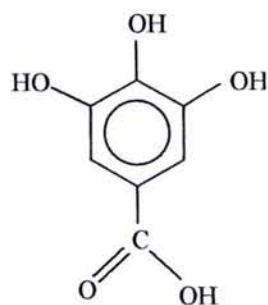
Le mot "tanin" est utilisé pour définir deux groupes différents de produits chimiques de nature phénolique: les tanins hydrolysables et les tanins condensés. Les premiers sont constitués de produits simples tels que l'acide ellagique (I) et l'acide gallique (II), ainsi que d'esters de sucres (généralement le glucose) avec l'acide gallique ou l'acide digallique.

Les tanins hydrolysables ont déjà été utilisés avec succès pour substituer en partie le phénol dans la fabrication de résines phénol formaldéhyde [1,2]. L'intérêt chimique et industriel est très limité pour ces colles. Au contraire, l'utilisation des tanins de Châtaignier et de Tara est importante dans l'industrie du tannage.



I

Acide ellagique



II

Acide gallique

Les tanins condensés constituent plus de 90% de la production mondiale; ils se sont révélés, par ailleurs, bien plus intéressants dans la préparation d'adhésifs et de résines car les réseaux polymères formés sont plus denses et ont de meilleures propriétés.

Les tanins condensés suivants sont aussi commercialement exploités [3]:

- Acacia (Mimosa, extraction à partir de l'écorce). L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride acétique et de la soude caustique.
- Schinopsis (Québracho, extraction à partir du bois). L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride malique et de la soude caustique.
- Tsuga (Hemlock, extraction à partir de l'écorce).
- Rhus (Sumac).
- Pin Radiata.

Il convient de citer également les tanins extraits de diverses variétés de Pin et de Pécan (*Carya Illinoensis*).

I.2. ASPECT MOLÉCULAIRE DE LA CHIMIE DES TANINS

I.2.1. Généralités

Les tanins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes. Présentant différents degrés de polymérisation, ils sont associés à leurs précurseurs: *flavanes-3-ol*, *flavanes-3,4-diol* et autres flavanoïdes et flavonoïdes [4, 5], à des carbohydrates, ainsi qu'à des traces d'acides aminés et imino [6].

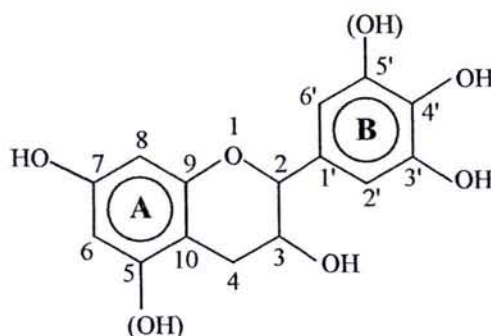


Figure 1. structure d'un monoflavonoïde.

Des monoflavonoïdes et des acides azotés sont donc présents en concentration trop faible pour influencer les caractéristiques chimiques ou physiques de ces tanins. Les carbohydrates simples (hexoses, pentoses et disaccharides) ainsi que des glucuronates complexes (gommes hydrocolloïdales) sont souvent présents en quantités suffisamment élevées pour influencer les propriétés physiques et chimiques (viscosité, réactivité).

Parmi les groupes monoflavonoïdes, les flavonoïdes -3,4 – diols participent le plus souvent à la création des tanins condensés. La structure des monoflavonoïdes est représentée par quatre combinaisons qui dépendent de la nature des noyaux A et B.

- Noyau – A de type résorcinol et noyau – B de type pyrogallol.(III)
- Noyau – A de type résorcinol et noyau – B de type catéchol.(IV)
- Noyau – A de type phloroglucinol et noyau – B de type pyrogallol.(V)
- Noyau – A de type phloroglucinol et noyau – B de type catéchol. (VI)

L'extrait de l'écorce de Mimosa est constituée à 65-80% des quatre combinaisons précédentes.

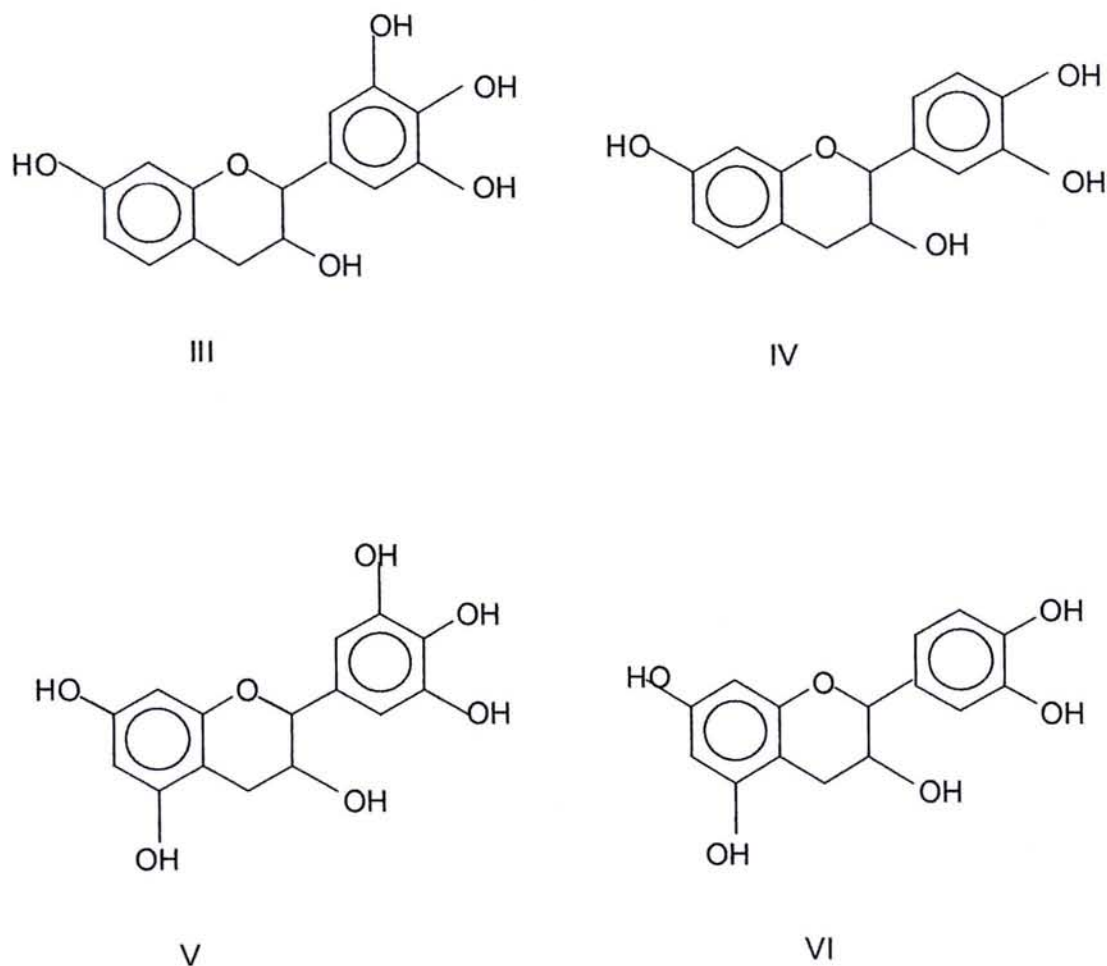


Figure 2. Quatre représentations possibles des structures de type monoflavonoïde

Le Pin est représenté par deux flavonoïdes analogues :

- un modèle avec un anneau A de type phloroglucinol, un anneau B de type catéchol [7,8].
- un autre modèle représenté par un anneau A de type phloroglucinol et un anneau B de type phénol.

Le fait que ces deux modèles comportent un anneau A de type phloroglucinol a des conséquences importantes sur son utilisation comme adhésif.

Si l'on considère leur caractère macromoléculaire, les tanins condensés réagissent de façon similaire à ce que l'on pourrait attendre des flavanes-3-ols. La connaissance de ces réactions primordiales est cependant nécessaire pour l'utilisation industrielle de ces adhésifs.

1.2.2. Réactivité et électrophilie

La relative accessibilité et/ou réactivité des flavonoïdes a été étudiée grâce à la bromation sélective dans la pyridine de modèles des familles du phloroglucinol et du résorcinol. On peut alors observer la bromation préférentielle de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine en C8 [9], et c'est uniquement lorsque ce site est occupé que la substitution commence en C6. Le noyau B n'est pas réactif à moins qu'il n'y ait un excès de réactif de bromation : on observe alors un faible degré de substitution en C6'. La séquence de bromation de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine (8>6>>6') est présentée sur la figure 3 en VII.

Cependant, pour le résorcinol équivalent, la (-)-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient 6>8>>6' (VIII) [9].

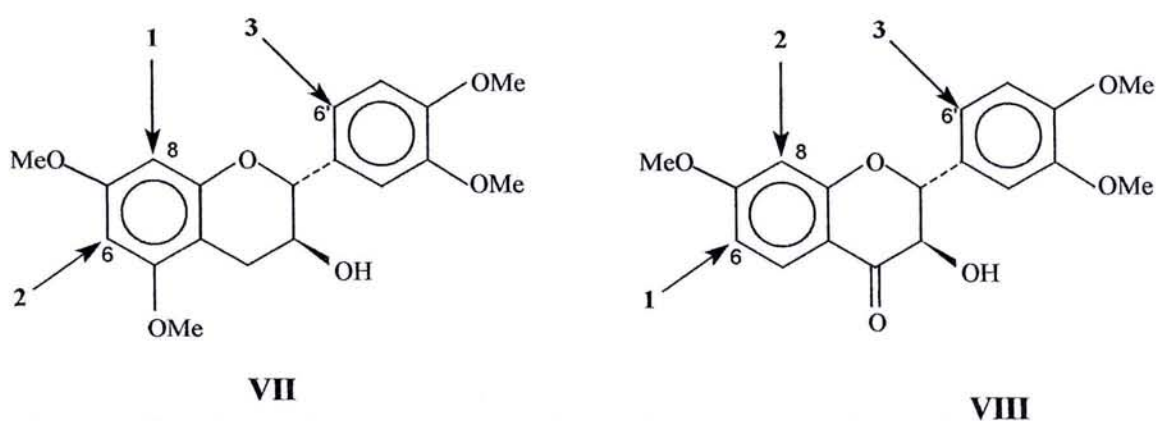


Figure 3. Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation

La substitution préférentielle des flavonoïdes de type phloroglucinol en C8 et de type résorcinol en C6 doit vraisemblablement être liée à la plus grande accessibilité de ces sites. En utilisant le résorcinol comme modèle simplifié, il apparaît que les di-, tri- et tétramères formés lors de la réaction (en milieu acide ou alcalin) de celui-ci avec le formaldéhyde, ne privilégient pas la position en *ortho* des deux groupements hydroxydes. Cette substitution préférentielle qui semble être respectée dans la structure des biflavonoïdes, et confirmée par les réactions de modèles phénoliques, n'est cependant pas respectée à un degré de réticulation supérieur.

I.3. RÉACTION DES NOYAUX A ET B AVEC LES ALDÉHYDES

Les tanins étant de nature phénolique, ils réagissent de la même manière que les phénols, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. L'augmentation de l'alcalinité du milieu augmente la nucléophilie du phénol, tout spécialement vers pH=8 où des ions phénates sont formés. Les sites nucléophiles présents sur le noyau A de n'importe quel flavonoïde tendent à être plus réactifs que ceux du noyau B. Ceci est dû aux groupements vicinaux hydroxyyles qui provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A.

Le formaldéhyde réagit avec les tanins lors d'une polymérisation faisant intervenir des ponts de type méthylène entre les sites réactifs des flavonoïdes, principalement ceux des noyaux A.

Dans les molécules de tanins condensés, seul subsiste un site hautement réactif, l'autre étant engagé dans une liaison interflavonoïde. Les flavonoïdes à noyaux A de type résorcinol (tanins de Mimosa) montrent une réactivité vis-à-vis du formaldéhyde comparable, ou légèrement inférieure, à celle du résorcinol [7]. Ceux à noyaux A de type phloroglucinol (tanins de Pin) se comportent comme le phloroglucinol [11]. Les noyaux B de type pyrogallol ou catéchol ne sont donc pas réactifs, sauf lorsqu'il y a formation d'anions à des pH relativement élevés (≈ 10) [9]. Parfois, les noyaux B de type catéchol sont réactifs à température plus élevée [10]. Malheureusement la réactivité des noyaux A vis-à-vis du formaldéhyde est alors telle que la trop faible durée de conservation de tels adhésifs tanins-formaldéhyde les rend industriellement inutilisables [11].

En pratique, seuls les noyaux A interviennent dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, il suffit d'un faible degré de condensation avec le formaldéhyde pour que la taille et la configuration des molécules de tanins leur imposent l'immobilité, ceci à un point tel que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir un pont de type méthylène [9]. Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où faiblesses et fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tanins-formaldéhyde. Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont capables de réagir avec le formaldéhyde [13]. Ainsi, lors de l'étude de molécules modèles à température ambiante, PIZZI [13] a observé la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de trimères résorcinol-formaldéhyde. Ceci indique qu'en dépit d'une participation limitée des noyaux B dans la formation d'un réseau tridimensionnel tanin-formaldéhyde, un tel réseau reste toujours faible.

Afin de résoudre ce problème, des agents de réticulation comme des résines phénoliques ou aminoplastiques à fort taux de polymérisation ont été utilisées, elles permettent

l'établissement de liaisons entre des sites trop distants pour être reliés par un pont de type méthylène [14, 15].

Bien que le catéchol et les noyaux B de type catéchol ne réagissent pas avec le formaldéhyde à des pH inférieurs à 10, l'addition d'acétate de zinc permet aux noyaux B de type catéchol de réagir avec le formaldéhyde à ces pH, la gamme optimale de pH étant de pH 4.5 à pH 5.5, comme le montre la plus grande quantité de formaldéhyde consommée [16,17]. L'acétate de zinc permet donc une réticulation du système sans employer de résines synthétiques phénoliques ou aminoplastiques. Ainsi l'utilisation d'une petite quantité d'acétate de zinc (5 à 10% par rapport à la résine solide) permet un haut degré de réticulation ne conférant cependant pas au réseau une force comparable à celle obtenue grâce à l'addition de résines synthétiques [10].

Si l'on considère la dépendance de la réaction tanins-formaldéhyde vis-à-vis du pH, il est généralement reconnu que la réaction des tanins de Mimosa avec le formaldéhyde est plus lente entre 4.0 et 4.5 et, pour les tanins de Pin, entre 3.3 et 3.9 [18]. La quantité de formaldéhyde réagissant avec ces tanins, dans ces domaines de pH, est tout naturellement la plus faible [18].

A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais également en C2' et C6' des noyaux B de type catéchol ou pyrogallol bien que plus lentement. La figure 1 [19] montre la dépendance du temps de gel du tanin de Mimosa avec le formaldéhyde en fonction du pH à 100°C.

Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement utilisé lors de la préparation et du durcissement d'adhésifs à base de tanins. Il est normalement additionné aux tanins en solution, au pH désiré, sous la forme de formaline liquide ou sous la forme du paraformaldéhyde polymère, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin.

L'hexaméthylènetétramine (hexamine) peut également être utilisée; elle se décompose en effet, dès 65°C, en formaldéhyde. L'hexamine instable en milieu moyennement acide mais devient plus stable lorsque le pH augmente [20]. Cependant, en milieu alcalin, la libération de formaldéhyde peut ne pas être aussi rapide et efficace que décrite par SAAVMAN [20]. En milieu acide, l'hexamine (soluble dans l'eau jusqu'à 50% en masse) se décompose en 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniaque. En milieu alcalin, seules 3 molécules de formaldéhyde sont libérées, accompagnées par la formation de triméthylamine. Ainsi, en milieu alcalin, l'hexamine ne libérant du formaldéhyde qu'à partir de 65°C, les solutions d'hexamine et de tanins de Mimosa ont une durée de vie en pot très importante à température ambiante [13]. Il a cependant déjà été rapporté que les réseaux formés lors de l'utilisation de l'hexamine comme durcisseur ne résistent pas à l'eau bouillante [20], contrairement à ceux formés lors de l'utilisation de la formaline ou du

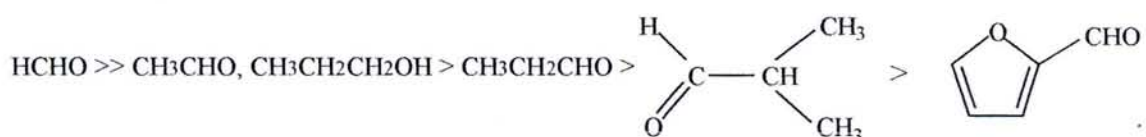
paraformaldéhyde. L'ammoniaque libérée serait responsable de cette faiblesse. Quelques auteurs [13, 21] ont montré que la présence d'hexamine permettait l'existence de liaisons aussi solides, si ce n'est plus, que le paraformaldéhyde, mais seulement en milieu alcalin; ceci peut être attribué à la formation de triméthylamine et non d'ammoniaque avec moins de dommages au réseau formé.

La réaction du formaldéhyde avec les tanins peut être contrôlée par addition d'alcool, une partie du formaldéhyde est alors stabilisée par formation d'hémiacétals, par exemple $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$, si l'on utilise le méthanol [12]. Lorsque l'adhésif est durci (en augmentant la température), l'alcool est libéré à vitesse constante et le formaldéhyde, progressivement reformé à partir des hémiacétals, s'évapore moins qu'en absence d'alcool. La présence de celui-ci permet donc de rendre le formaldéhyde non réactif, ce qui a pour conséquence d'augmenter la durée de vie en pot de tels adhésifs.

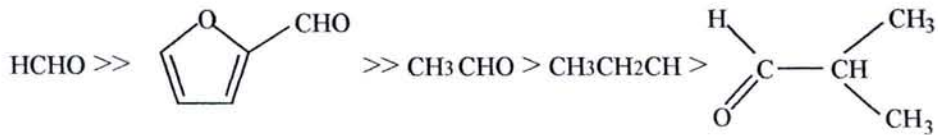
Si l'on ne perd pas de vue le fait que les sites réactifs sont parfois trop éloignés les uns des autres pour permettre l'établissement de ponts de type méthylène, et ainsi la création d'un réseau optimum, d'autres aldéhydes, mais cette fois-ci à caractère bifonctionnel, peuvent être utilisés comme substitués du formaldéhyde. Parmi eux, l'un des plus fréquemment employés est le furaldéhyde. Bien qu'il réagisse lentement avec les phénols [23], le furaldéhyde se révèle être, lorsqu'il est utilisé conjointement avec le formaldéhyde, un agent de réticulation efficace et un excellent plastifiant pour les adhésifs à base de tanins [11].

Le glutaraldéhyde réagit quant à lui avec les tanins en formant un précipité beaucoup plus lentement que le formaldéhyde. Les cinétiques de réaction du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde, de l'iso-butyraldéhyde et du furaldéhyde avec les tanins condensés de type résorcinol et phloroglucinol ont été étudiées [24]. Les mêmes études ont été menées sur des modèles simples, à savoir : le résorcinol, le phloroglucinol et le catéchol [24]. Les tanins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde et le glyoxal [24].

Des différences notables ont été observées dans les vitesses de réaction des tanins de type résorcinol et phloroglucinol avec divers aldéhydes. Dans le cas des tanins de type phloroglucinol, les vitesses de réaction se classent ainsi:



Pour les flavanoïdes de type résorcinol, l'échelle de réactivité est la suivante:



Entre ces deux échelles de réactivité, la plus grande différence est la position du furaldéhyde. Si sa réactivité vis-à-vis des réactifs phénoliques et des flavonoïdes possédant un noyau A de type résorcinol est importante, elle est fortement limitée par des problèmes d'encombrement stérique dans le cas des flavonoïdes ayant un noyau A de type phloroglucinol. Dans le cas des flavonoïdes de type résorcinol, l'attaque de l'aldéhyde a lieu en C8 (**IX**), site considérablement moins encombré stériquement que le site C6 des flavonoïdes de type phloroglucinol (**X**).

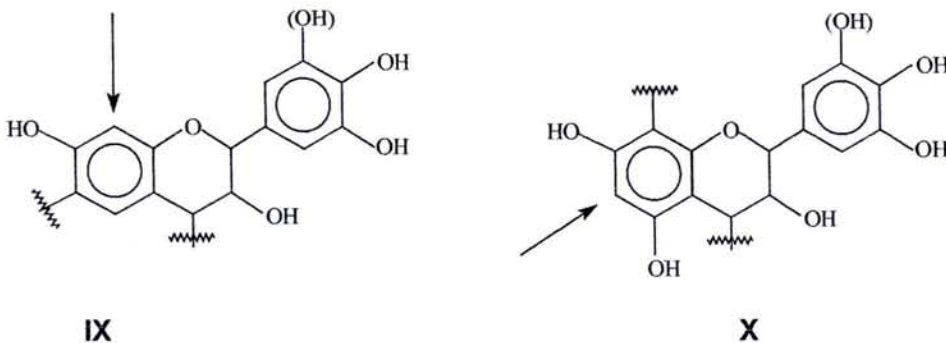


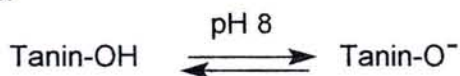
Figure 4. Sites d'attaque du formaldéhyde sur des flavonoïdes de type résorcinol (**IX**) et de type phloroglucinol (**X**)

Un comportement similaire peut également être observé lorsque le phloroglucinol et le résorcinol sont utilisés comme modèles dans cette réaction. La position du furaldéhyde, dans l'échelle de réactivité avec ces deux phénols, est également dépendante de considérations stériques, sa réactivité est plus importante dans le cas du résorcinol que dans le cas du phloroglucinol [24].

La réaction des tanins avec les aldéhydes, en milieu alcalin, suit une loi cinétique du second ordre dans laquelle la vitesse est la suivante:

$$\text{Vitesse} = k_1[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-OH}] + k_2[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-O}^-] \quad (1)$$

avec:



A des pH supérieurs à 8.2, la réactivité est essentiellement due aux tannates formés. Le second terme de l'équation ci-dessus (k_2) l'emporte donc devant le premier, considéré comme négligeable. A l'inverse, à des pH inférieurs à 7.9, c'est le deuxième terme qui est

considéré comme négligeable. En conséquence l'équation (1) peut-être subdivisée en deux équations (2) et (3), en fonction du pH:

$$\text{Vitesse} = k_1[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-OH}] \quad \text{pH} < 7.9 \quad (2)$$

$$\text{Vitesse} = k_2[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-O}^-] \quad \text{pH} > 8.2 \quad (3)$$

La réaction des aldéhydes avec les produits de la réaction tanins/formaldéhyde suit également une loi cinétique du second ordre:

$$\text{Vitesse} = [\text{aldéhyde}] \sum_n k_n [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_n] \quad (4)$$

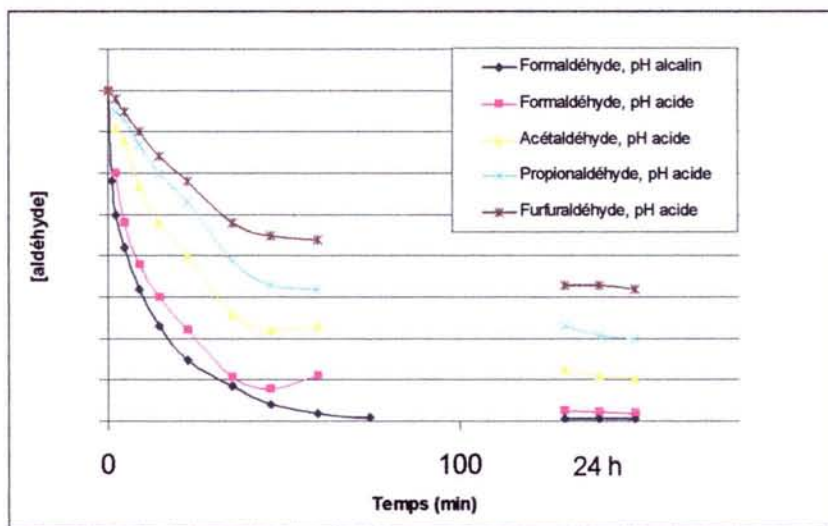


Figure 5. Représentation schématique de la consommation d'aldéhydes en présence de tanin de Mimosa [19].

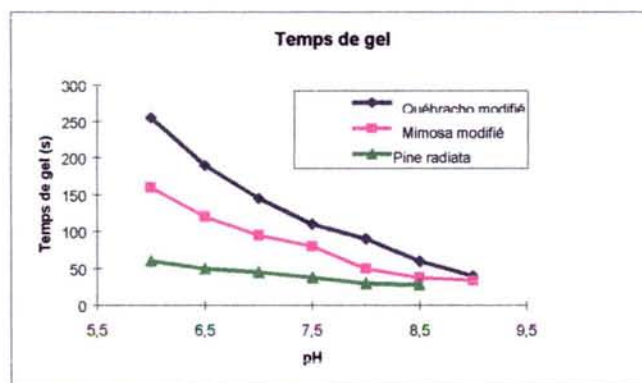


Figure 6. Temps de gel tanin/paraformaldéhyde en fonction du pH [25].

La figure 10 nous donne un aperçu de la cinétique de consommation du formaldéhyde en présence de tanins de Mimosa. La partie initiale de la courbe est la somme des équations

(1) et (4). La partie terminale correspond à la seule équation (4). Dans l'équation (1), les termes dépendant de la concentration en tanins hydroxyméthylés, obtenus après l'attaque initiale du formaldéhyde, peuvent être négligés au niveau des unités flavonoïdes, aucun autre site n'étant libre sur le noyau A pour une attaque du formaldéhyde.

Cette approximation ne peut plus être faite pour un flavonoïde polymère, bien que les tanins de type résorcinol et phloroglucinol soient trop instables et réactifs pour permettre une réaction, avec le formaldéhyde, via une condensation avec un autre noyau A [13].

L'équation de la vitesse globale peut être représentée ainsi:

$$\text{Vitesse} = k_{1+2}[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-OH}]^a [\text{tanin-O}]^{1-a} + [\text{aldéhyde}] [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_n] \quad (5)$$

Où [tanin-OH] est la concentration en tanins et [tanin-O]^{1-a} est la concentration en tannates. A 25°C et pH = 9, les constantes cinétiques de la réaction du formaldéhyde avec les flavonoïdes des tanins de Mimosa prennent les valeurs $k_{1+2} = 4.61 \times 10^{-2} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ et $\sum_n k_n = 3.3 \times 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ pour un rapport formaldéhyde : sites réactifs (sur les unités flavonoïdes liées) de 1:1 (pour les tanins de Mimosa, la moyenne des sites réactifs sur les unités liées est de 1.25).

En milieu acide, la réaction est également du second ordre, la situation devient alors très complexe, une grande variété d'espèces contribuant à la cinétique globale.

Dans le cas du formaldéhyde:

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} = & k_1[\text{HCHO}] [\text{tanin-OH}] + k_2 [\text{CH}_2\text{OH}^+] + \\ & k_3[\text{HCHO}] [\text{tanin-O H}^+_2] + k_4[\text{CH}_2\text{OH}^+] [\text{tanin-OH}^+_2] + \\ & k_5[\text{HCHO}_{\text{libéré}}] + [\text{HCHO}] \sum_{n1} k_{n1} [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_{n1}] + \\ & [\text{CH}_2\text{OH}^+] \sum_{n2} k_{n2} [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_{n2}] \end{aligned}$$

A partir de la figure 6 (pour les pH acides), il est possible d'évaluer la contribution du terme en k_5 . La forme de la courbe met en évidence le fait que le formaldéhyde est libéré plus qu'il n'est consommé. En combinant les termes en k_1 et k_2 et en négligeant les termes en k_3 , k_4 et k_{n2} , qui sont effectivement négligeables de pH 5 à 6, l'équation (6) à pH moyennement acide peut alors s'exprimer ainsi:

$$\text{Vitesse} = k_1[\text{HCHO}] [\text{tanin}] + k_5[\text{HCHO}_{\text{libéré}}] + [\text{CH}_2\text{OH}^+] \sum_{n2} k_{n2} [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_{n2}] \quad (7)$$

Les constantes cinétiques de la réaction du formaldéhyde avec les flavonoïdes des tanins de Mimosa prennent à pH 4.9 et à 25°C les valeurs $k_1 = 6.94 \times 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ et $\sum_n k_n = 4.3 \times 10^{-4} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ et $k_5 = -1.9 \times 10^{-4} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ pour un rapport formaldéhyde : sites réactifs (sur les unités flavonoïdes liées) de 1:1.

Nous pouvons voir sur la figure 5 que la concentration en aldéhyde, en fonction du temps, montre clairement que deux réactions compétitives coexistent:

la réaction de l'aldéhyde avec le tanin et avec les produits de faible poids moléculaire de la réaction aldéhyde-tanin; cette réaction est à l'origine de la consommation d'aldéhyde.

L'aldéhyde qui s'est libéré est à nouveau prêt à réagir. Cette réaction est probablement due à la transformation des ponts de type méthylène éther instables initialement formés -CH₂-O-CH₂- en ponts de type méthylène -CH₂-.

Il est intéressant de noter que même si les ponts de type méthylène éther -CH₂-O-CH₂- ont déjà été isolés lors de la réaction phénol/formaldéhyde [2], leur existence lors de la réaction de produits phénoliques plus réactifs, comme le résorcinol ou le phloroglucinol, a été supposée mais n'a jamais pu être mise en évidence. Une analyse des produits des réactions résorcinol/formaldéhyde et phloroglucinol/formaldéhyde n'a montré aucune différence entre les produits obtenus en milieu acide et ceux obtenus en milieu alcalin [9, 12].

La figure 5 nous donne peut être les premières indications quant à l'existence de ces ponts de type méthylène éther lors de la réaction du résorcinol, du phloroglucinol et des noyaux A des flavonoïdes. La vitesse à laquelle ils se forment, puis disparaissent, explique bien évidemment la difficulté à les isoler alors que les produits de la réaction sont identiques, que le milieu soit acide ou alcalin. Il apparaît par ailleurs que les éthers formés lors de la réaction phénol-formaldéhyde se décomposent rapidement à des températures supérieures à 130°C, alors que la réactivité du résorcinol, du phloroglucinol et des noyaux A des flavonoïdes vis-à-vis du formaldéhyde, et par conséquent la formation et la décomposition de ponts de type méthylène éther, est maximale à des températures bien plus faibles (25°C). Ceci est tout naturellement dû à la tendance toujours présente qui pousse le pont de type méthylène éther à se recombinaison en pont de type méthylène, avec libération de formaldéhyde.

L'augmentation de la masse moléculaire de l'aldéhyde, et donc de son encombrement stérique, provoque une diminution du nombre d'éthers formés ainsi que de leur vitesse de formation [24]. Ceci est bien visible sur la figure 10 où la pente correspondant à la libération d'aldéhyde diminue du formaldéhyde (pente la plus raide) à des aldéhydes plus encombrés stériquement. La stabilité de l'éther formé augmente avec l'encombrement stérique de ce dernier, ainsi dans le cas du furaldéhyde, l'éther formé devrait être le plus stable. Il est impossible d'exclure le fait que le formaldéhyde libéré pendant la réaction puisse avoir d'autres origines que la modification du pont de type méthylène éther en pont de type méthylène.

Dans la pratique, en fait seuls deux aldéhydes, le formaldéhyde et le furaldéhyde, sont utilisés dans la préparation d'adhésifs à base de tanins. D'autres aldéhydes sont, bien

entendu, parfois utilisés, mais combinés avec le formaldéhyde, lorsque certaines propriétés physiques sont recherchées. Ainsi, 10 à 30% du formaldéhyde peuvent être remplacés par du n-butyraldéhyde, qui est hydrophobe grâce à sa chaîne carbonée insaturée, ce qui augmente la résistance des adhésifs tanin-formaldéhyde vis-à-vis de l'eau en modifiant la structure du réseau formé tout en évitant l'utilisation d'agents tels que des cires cosmétiques [24]. Les adhésifs à base de tanins préparés avec d'autres aldéhydes que le formaldéhyde (ou préparés avec du formaldéhyde et une forte proportion d'autres aldéhydes) donnent un réseau plus fort que celui obtenu avec le formaldéhyde seul ou mélangé au furaldéhyde [13, 24].

Les valeurs de k_1 pour un rapport flavonoïdes de Mimosa : formaldéhyde de 1:1 à un pH de 9 sont supérieures à celles obtenues à un pH de 4.9, ce qui indique que la réaction est plus rapide à pH élevé. En conséquence, il est possible de corréler la vitesse de réaction, ou plutôt les constantes cinétiques, et le temps de gel. L'influence des différents termes composant l'équation de la vitesse de réaction peut facilement être déduite de l'allure de la figure 6 schématisant le temps de gel, proportionnel à la vitesse globale de la réaction, en fonction du pH. Une courbe représente la réactivité vis à vis des phénols des différentes espèces chimiques formées à partir du formaldéhyde (figure 7). L'autre courbe représente la réactivité des différentes espèces phénoliques vis à vis du formaldéhyde. La troisième courbe est la résultante des deux premières et peut être comparée à la courbe des temps de gel expérimentaux (figure 6). La figure 7 est uniquement qualitative.

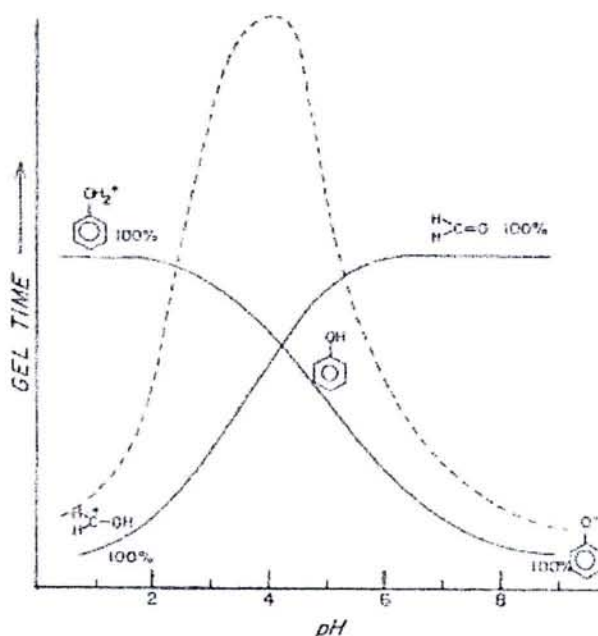


Figure 7. Représentation qualitative de la réactivité de phénols vis à vis du formaldéhyde et des espèces générées à partir du formaldéhyde vis à vis des phénols [18].

Pour conclure, la vitesse de réaction dépend également de la concentration en catalyseur, généralement NaOH, et ainsi du pH. Pour cette raison, les coefficients k se doivent d'être donnés à des pH définis. Dans le cas de réactions où un effet de catalyse acide/base intervient, comme dans la réaction entre les flavonoïdes et le formaldéhyde, une constante cinétique peut être ainsi définie:

$$k = k_0 + k_H + [H^+] + k_{OH^-}[OH^-] \quad (8)$$

I.4. AUTOCONDENSATION ACIDE

A chaud, et en présence d'acides minéraux forts, les tanins sont susceptibles de réagir de deux manières différentes. Une des réactions dégrade les polymères et mène à la formation de catéchine et d'anthocyanidines comme l'illustre le biflavanoïde typique (figure 8). La deuxième réaction est une condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther) [9]. Les ions p-hydroxybenzylcarbonium (figure 9) créés se condensent alors avec les sites nucléophiles d'autres unités de tanin pour former les *phlobaphènes* ou *tanin rouges*.

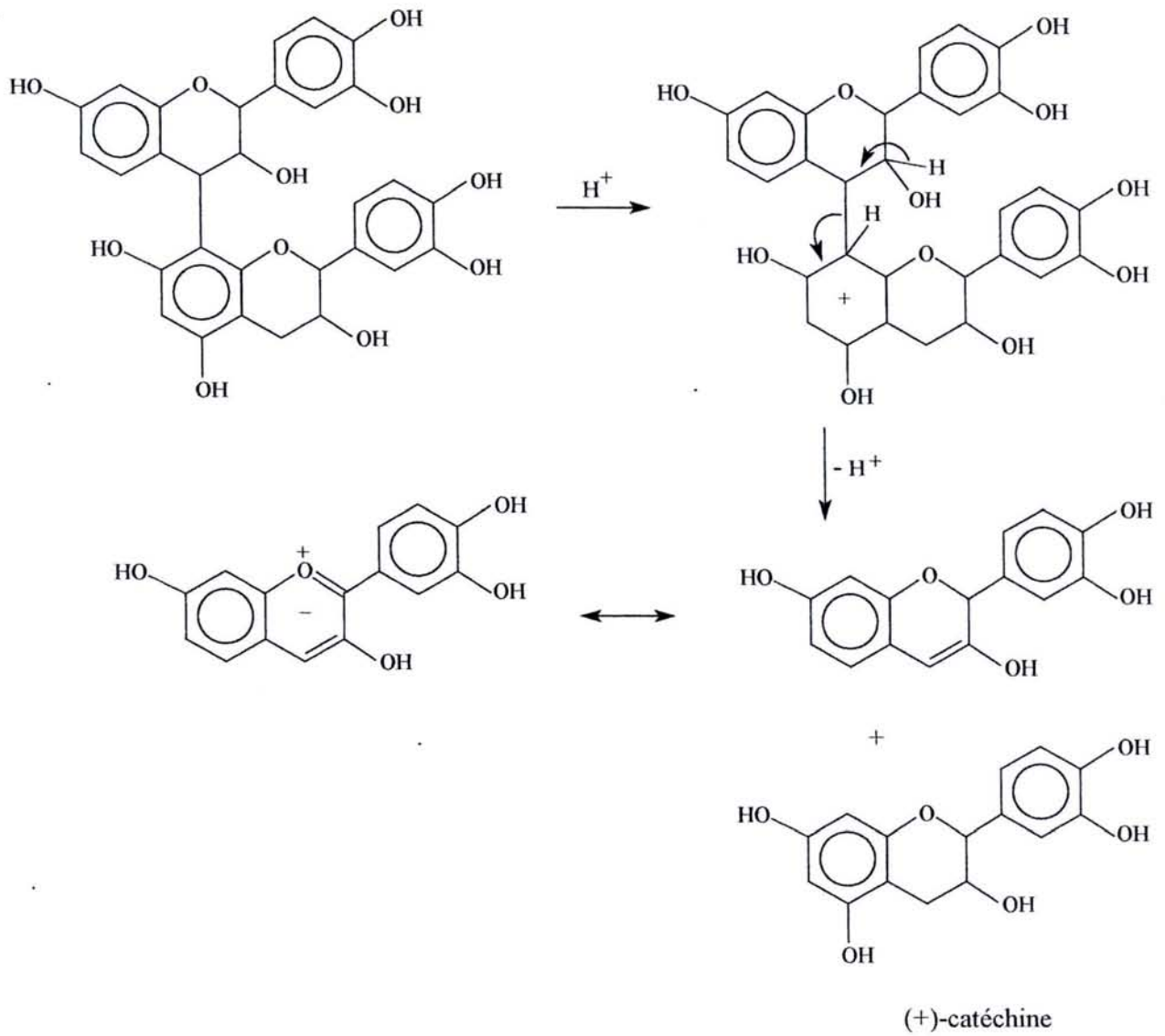


Figure 8. Dégradation des tanins à catéchine et anthocyanidine.

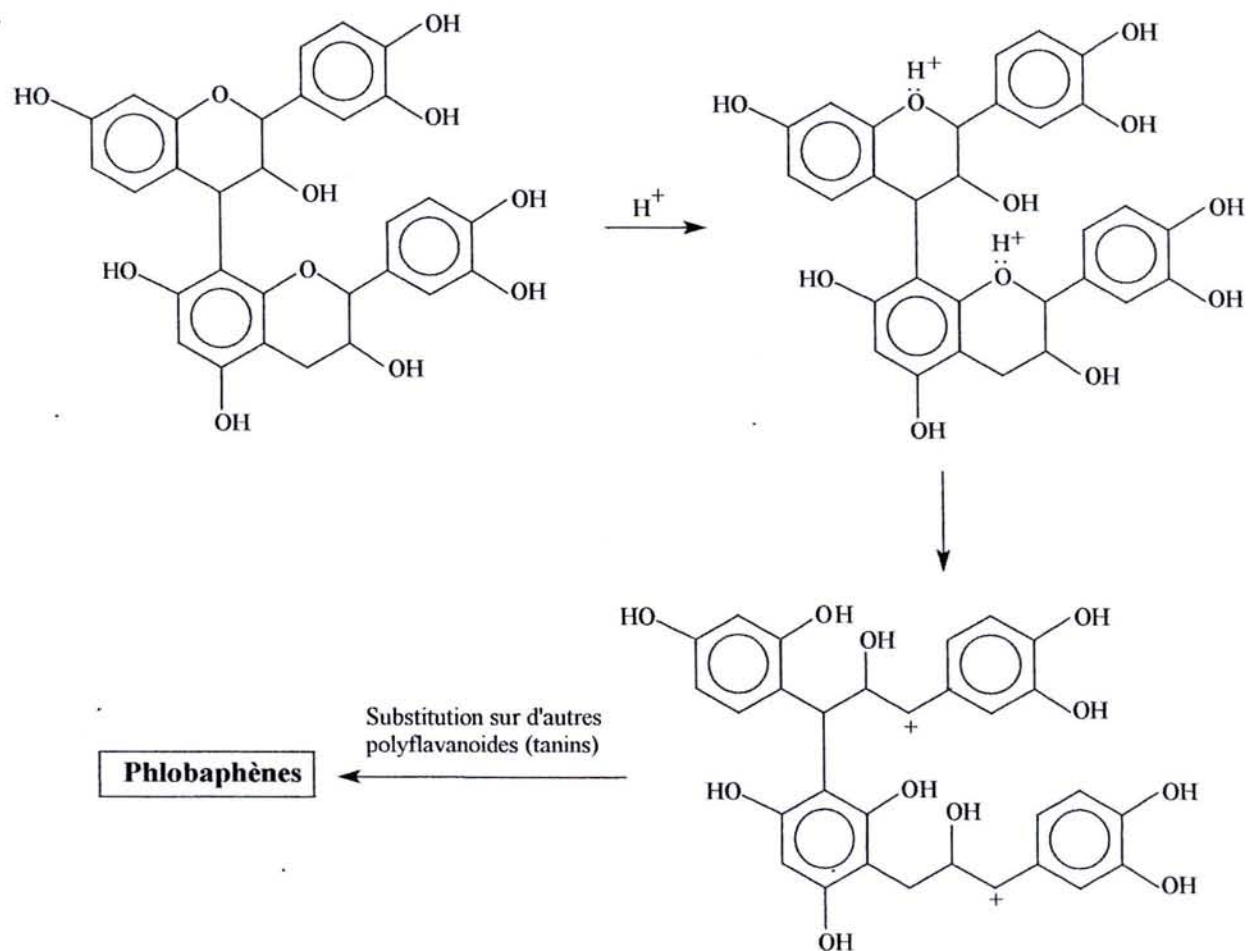


Figure 9. Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles.

I.5. AUTOCONDENSATION ALCALINE

En milieu alcalin, les tanins sont également susceptibles de réagir de deux manières différentes. La première réaction (figure 10) est la rupture de la liaison interflavanoïde 4[18]. Cette réaction intervient dans les tanins de Pin et de noix de Pécan [26], mais pas (ou très peu) dans le tanin de Mimosa [26]. Le carbocation formé peut mener à une autocondensation (figure 10).

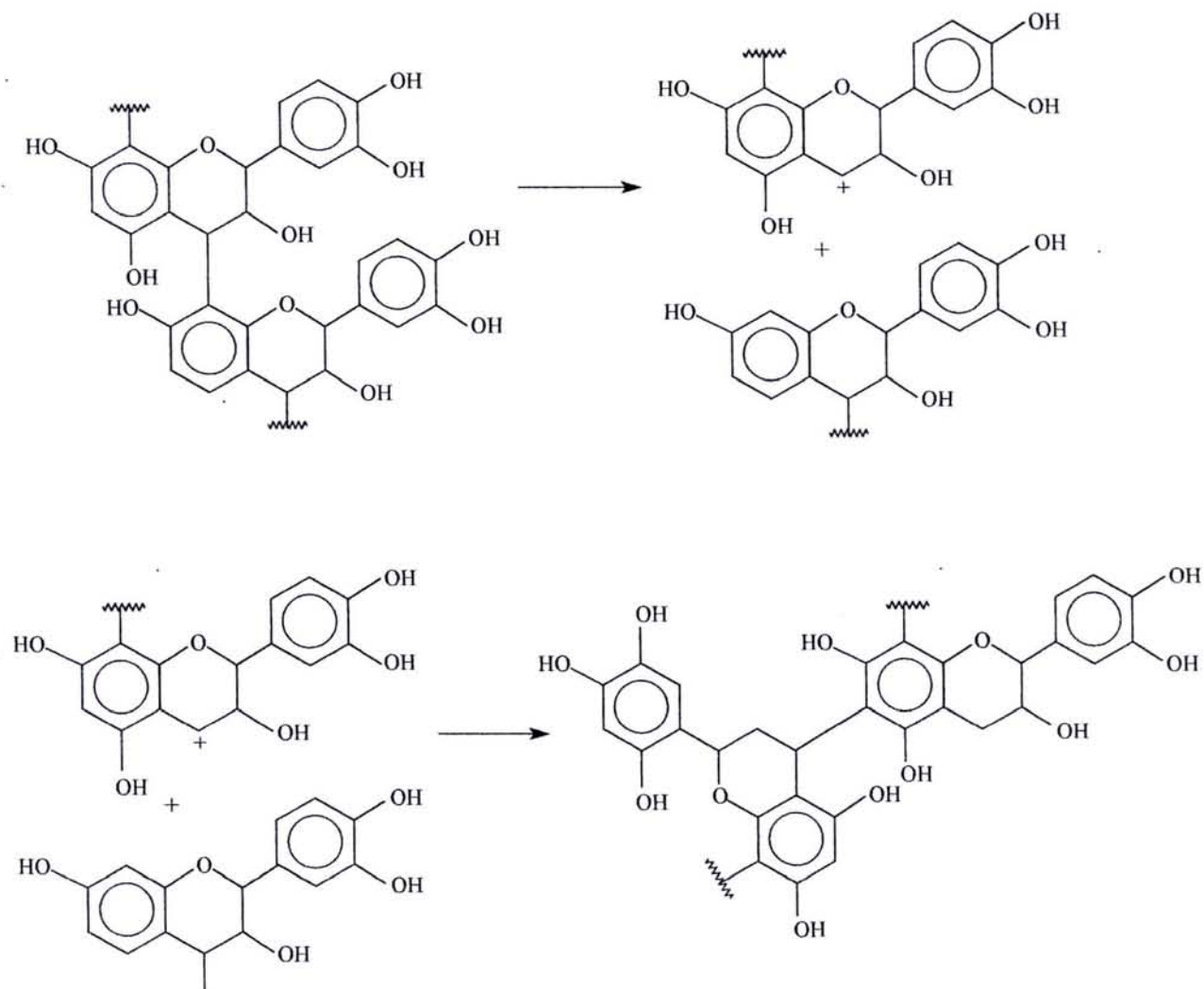


Figure 10. Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavanoïde et autocondensation finale.

La seconde réaction est une autocondensation partielle due à l'augmentation de réactivité provoquée par l'ouverture de l'hétérocycle. Récemment, il a été montré que les tanins de noix de Pécan, majoritairement prodelphinidique, s'autocondensent rapidement, sans pour autant former un réseau tridimensionnel comme une résine durcie [26]. Ceci est clairement visible lorsqu'en milieu alcalin la catéchine, monomère, en solution s'autocondense lors du réarrangement catéchinique bien connu [27], comme indiqué sur la figure 11.

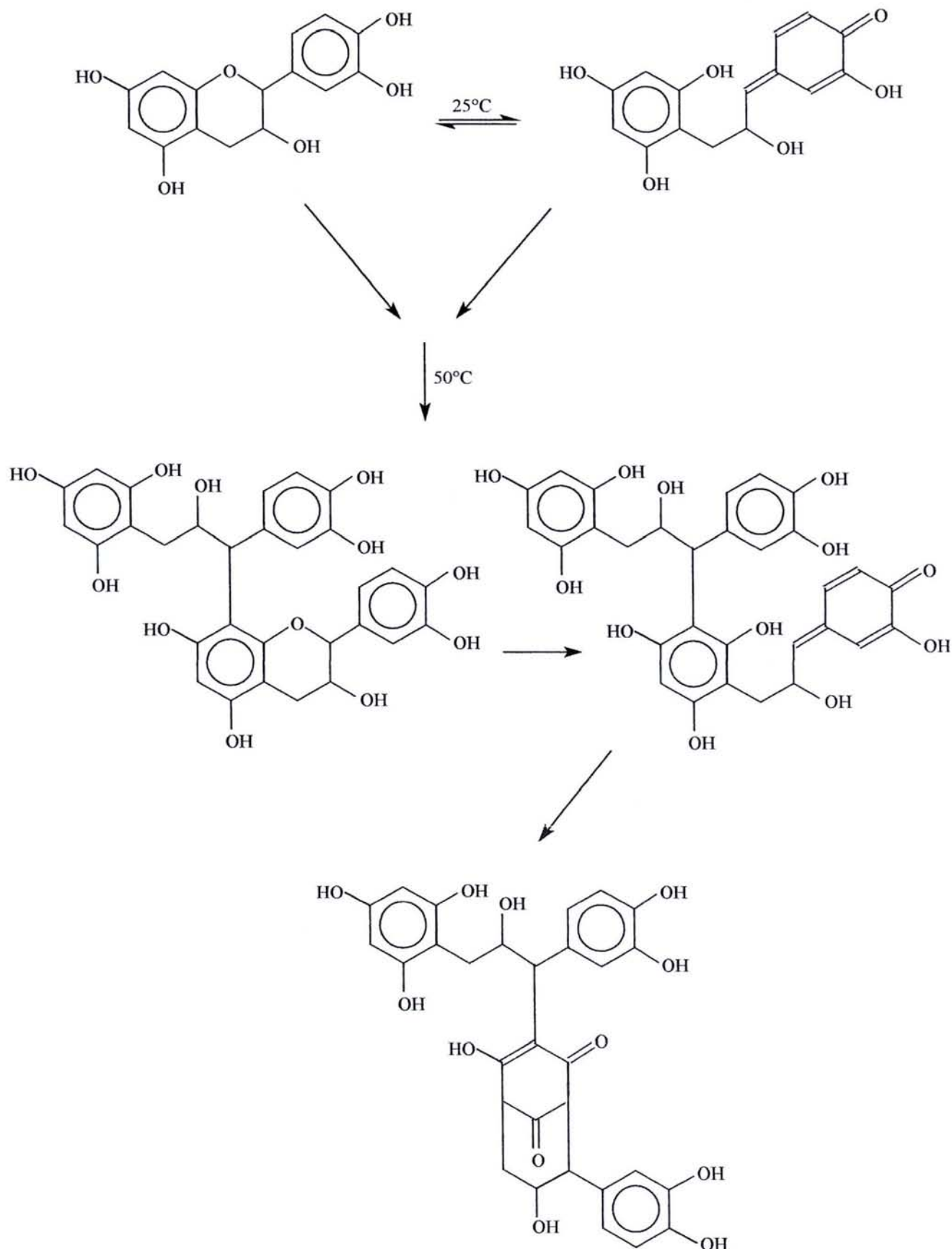


Figure 11. Réarrangement catéchinique.

CHAPITRE 2

RESINE PHENOL-FORMALDEHYDE

2.1. INTRODUCTION

Les résines phénoliques sont obtenues par polycondensation de phénol et de formaldéhyde. La vitesse de polymérisation dépend du pH, les vitesses les plus grandes correspondant aux pH élevés ou faibles [31]. Ces résines sont les véritables premiers polymères synthétiques qui ont été développés commercialement. Les premières résines phénol-formaldéhyde PF datent de 1872 (BAYER) mais il faut attendre la fabrication industrielle du formaldéhyde à la fin du siècle pour voir leur fabrication et leur commercialisation s'accroître en raison de leur prix peu élevé.

C'est seulement durant la deuxième guerre mondiale et pendant les années suivantes que les résines PF ont vu leur emploi s'étendre à tous les types de panneaux bois à usage extérieur.

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

Le résultat est que la chimie des résines phénoliques n'est encore que partiellement élucidée. On ne peut pourtant pas nier le fait que la connaissance de la structure chimique et du mécanisme réactionnel de ces résines soit nécessaire à la mise sur le marché de résines spécialement formulées pour des applications particulières, la dite formulation tenant aujourd'hui plus d'une démarche empirique que d'une démarche scientifique.

2.1.1 Méthodes de préparation des résines phénol formaldéhyde

Les résines phénol formaldéhyde peuvent être préparées suivant trois méthodes différentes :

La première consiste à faire réagir le phénol avec un excès de formaldéhyde en présence d'un catalyseur alcalin. Le rapport molaire du formaldéhyde par rapport au phénol est compris entre 1.2 :1 et 2.5 :1 et le milieu est alcalin. Ce type de résine phénol formaldéhyde est en général dénommé "résol".

- La première étape de condensation de la résine PF est appelée étape A (la résine est encore miscible avec l'eau).
- Le passage à une résine PF davantage condensée est appelé étape B (la résine n'est alors plus miscible avec l'eau).

- Le processus de durcissement de la résine a lieu lors de l'étape C, au cours de laquelle la température est fortement augmentée [32,33].

Le deuxième procédé de production de la résine PF est à l'opposé du premier, réalisé en présence d'un catalyseur acide par la réaction d'un excès de phénol et de formaldéhyde. Le rapport molaire du formaldéhyde par rapport au phénol est compris entre 0.8 :1 et 1 :1, ce type de résine est appelée novolaque. Cette résine se transforme en une poudre fine à laquelle on ajoute de l'ordre de 15% d'hexaméthylènetétramine (ou de paraformaldéhyde). Sous l'effet de la température, par exemple sous presse, l'hexamine se décompose en ammoniac et en formaldéhyde, qui à leur tour, réagissent avec la résine novolaque liquéfiée pour former une résine thermodurcissable. De telles résines sont beaucoup plus stables que les résols mais doivent être conservées à l'état sec [32,33].

Le troisième type de production de la résine PF consiste à faire réagir du phénol avec un excès de formaldéhyde en présence d'ions métalliques qui jouent le rôle de catalyseur sur une plage de pH comprise entre 4 et 7. Bender [34] a montré que ce genre de résine PF possède une proportion élevée de ponts méthylènes ortho-ortho, c'est à dire de ponts formés entre un site ortho d'un noyau phénolique et un site ortho d'un autre noyau phénolique. Cette résine peut être durcie en ayant recours à l'hexaméthylènetétramine mais en ajoutant une proportion plus importante qu'avec les deux autres types de résines, plus conventionnelles. La condensation se fait par des oxydes ou des hydroxydes de métaux tels que le zinc, le magnésium et l'aluminium.

Dans la production de panneaux de particules, contreplaqués, et lamellé-collé, les résines PF de type résol sont habituellement utilisées, sous forme de liquide ou de poudre (formée par séchage de fines gouttelettes émises par un nébulisateur) et qui doit ensuite être mélangée à de l'eau. La plupart des « waferboard », cependant, utilisent les résines PF de type novolaque et sous forme de poudre.

2.1.2 Propriétés physiques des résines phénol

Les résines phénol formaldéhyde sont typiquement brunes et les novolaques sont plus légères que les résols. Les résols sont jaune foncé, orange tendant sur le rouge, ou brunes, mêmes si elles sont fabriquées à partir de produits purs. Les résines PF sont relativement stables jusqu'à 200 – 250°C, bien que la réaction de dégradation soit une réaction d'oxydation qui détruit les ponts méthylènes pour former des dihydroxybenzophénones substituées. Au dessus de cette température, la résine commence à se carboniser lentement, et pour des températures plus élevées, la carbonisation s'accélère. A 400°C, la dégradation est rapide.

Lors du stade A, les résines PF sont solubles dans les alcools, les esters, les acétones, le phénol et quelques éthers. Les résols ont tendance à être plus solubles dans les alcools et l'eau grâce à la présence de méthylolphénols, particulièrement les polyalcools. A l'opposé, les novolaques sont beaucoup plus solubles dans les hydrocarbures.

Les résines PF au stade B ne sont solubles que dans un petit nombre de solvants, tels que le phénol à ébullition, l'acétone, les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium, et le déca – et tétrahydronaphtalène.

Au stade C, les résines sont très résistantes à la plupart des réactifs chimiques. Elles ne sont altérables ni par les solvants organiques usuels ni par l'eau.

Elles sont utilisées comme adhésifs pour le bois à usage extérieur et constituent le tiers du volume de l'ensemble de tous les adhésifs. Les résines PF sont des liants de très haute résistance en traction et aux impacts provoqués par poinçonnement. Elles peuvent être utilisées aussi bien pour coller des surfaces métalliques que non métalliques. Elles sont aussi capables de résister à des températures élevées, à la corrosion, particulièrement à l'hydrolyse et possède une longue durabilité. Mais traditionnellement, les résines PF présentent certains inconvénients : elles sont foncées, sont plus chères que les résines urée – formol et surtout, elles nécessitent un temps de pressage beaucoup trop long.

2.2. CHIMIE DE LA CONDENSATION PHENOL-FORMALDEHYDE

2.2.1. Mécanismes réactionnels

Les phénols se condensent, en milieu acide ou alcalin, avec le formaldéhyde pour former du méthylolphénol puis du diméthylolphénol. L'attaque initiale peut avoir lieu sur les sites C2, C4 ou C6. La seconde étape réactionnelle implique la réaction des groupes méthylols avec d'autres phénols ou méthylols menant, en premier lieu, à la formation de polymères linéaires, puis à la formation, à haute température, de structures hautement branchées [35]

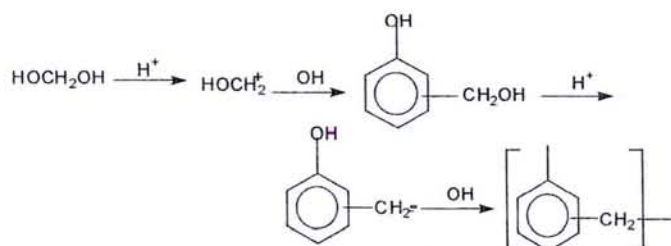


Figure 12: Influence du milieu acide sur le phénol et le formaldéhyde .[31]

Les prépolymères phénol - formaldéhyde, appelés résines "Novolaque" sont obtenus lorsque le rapport molaire du formaldéhyde au phénol est de 0.75 – 0.85 : 1 ou plus faible [31]. La réaction est effectuée par chauffage pendant 2 à 4 heures, en présence d'un catalyseur acide. Les acides oxalique et sulfurique sont utilisés dans les proportions de 1 à 2% et < 1% , respectivement, par rapport au phénol. La polymérisation fait intervenir la substitution électrophile aromatique, d'abord par un carbocation hydroxyméthyle puis ensuite par un cation benzylique. Chacun d'eux ayant été formé par protonation de la fonction OH et élimination de l'eau. (figure 12).

La réaction de substitution s'opère lentement, et la condensation suit, comme étant le résultat de la protonation et de la création d'ions benzylicarbonium qui réagissent comme des nucléophiles (figure 13).

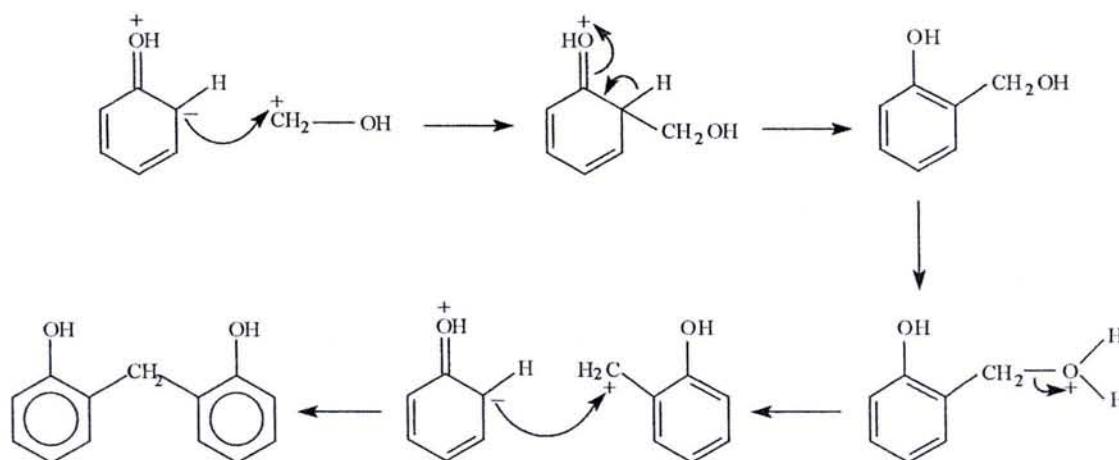


Figure 13. Réactions de substitution et de condensation des novolaques.

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

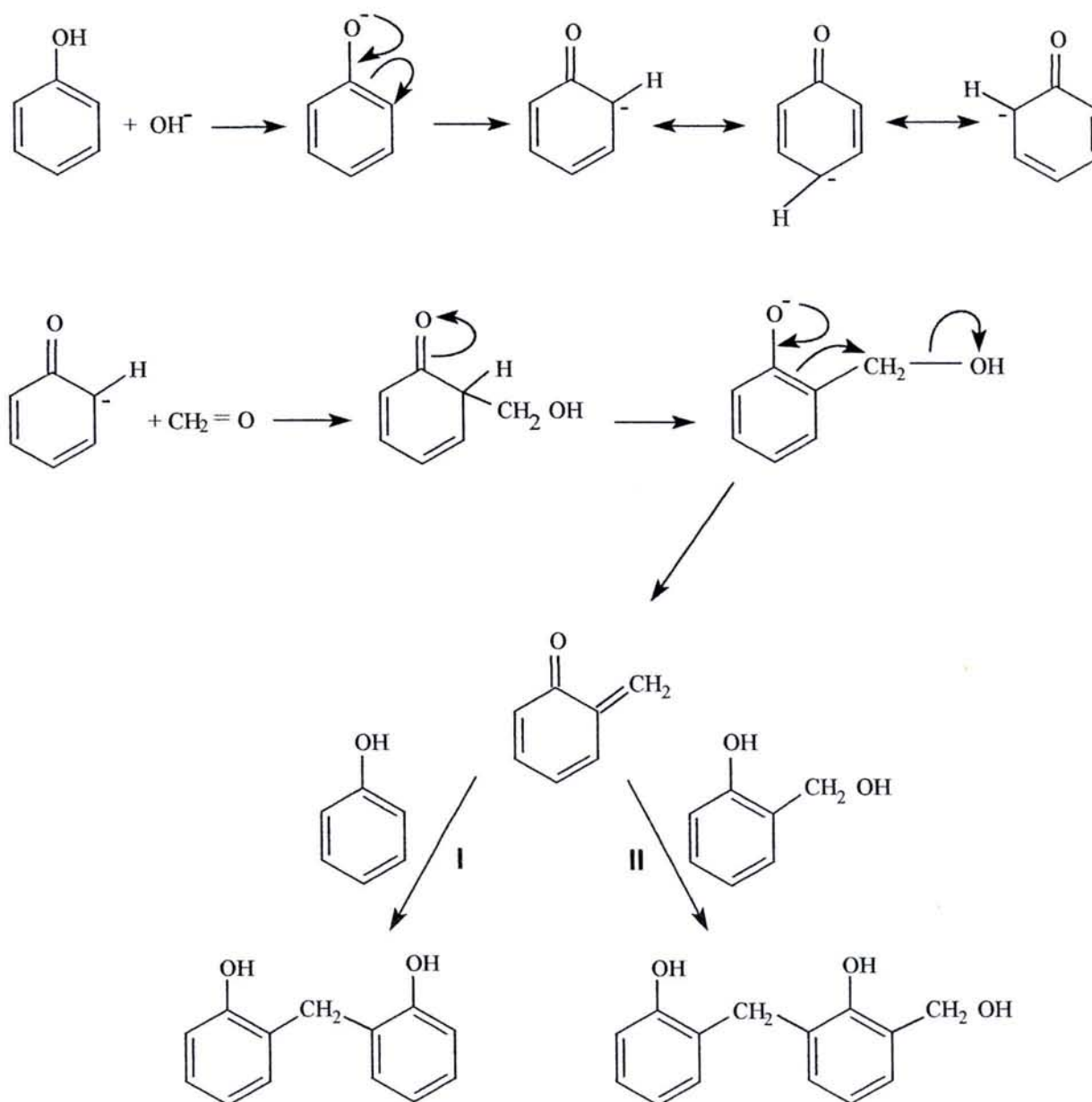


Figure 14. Mécanisme de condensation du mélange phénol-formaldéhyde en milieu alcalin.

Megson [36] indique que la réaction II (figure 14) est favorisée par la catalyse alcaline. Un mécanisme faisant intervenir un ion carbonium est cependant plus probable.

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

Les différences entre catalyse acide et catalyse alcaline portent sur les points suivants :

- la vitesse de réaction du formaldéhyde vis-à-vis du phénol,
- la condensation d'alcools phénoliques,
- la nature même de la réaction de condensation.

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

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

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

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

Comme dans le cas des novolaques, les méthylolphénols formés se condensent avec les phénols pour former entre les noyaux phénoliques des ponts de type méthylène. En milieu alcalin, cette structure réagit cependant rapidement avec le formaldéhyde pour former des composés polyphénoliques méthylolés. Cette méthode permettant une augmentation de la taille moléculaire peut également permettre l'inter-réaction de ces groupement méthylols, libérant de l'eau et formant des ponts de type méthylène éther. Ceci est particulièrement évident si le rapport aldéhyde/phénol est élevé. Le poids

moléculaire moyen des résines obtenues par condensation acide des phénols avec le formaldéhyde décroît hyperboliquement de plus de 1000 à 200 avec l'augmentation du rapport molaire phénol/formaldéhyde de 1.25 à 10 (figure 15).

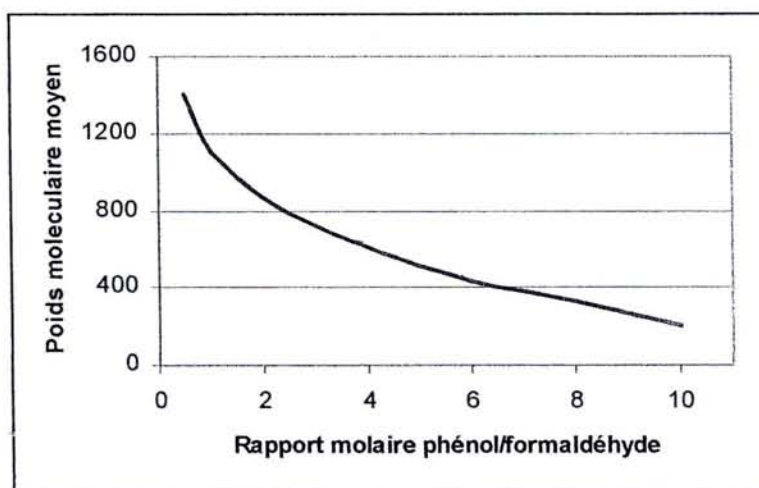


Figure 15. Evolution du poids moléculaire moyen des novolaques en fonction du rapport molaire phénol/formaldéhyde [37].

2.2.2. Nature du mécanisme : ponts de type méthylène ou méthylène éther

Lilley et Osmond [38, 39] distinguent deux étapes dans le mécanisme de la condensation du phénol avec le formaldéhyde. Dans la première, lorsque de l'eau est présente, le mécanisme est seulement ionique. Dans la seconde, lorsque le phénol n'ayant pas réagi joue le rôle de solvant et que l'eau a été éliminée (ou à la fin de la réaction lorsque seul subsiste un polymère), le mécanisme n'est plus ionique.

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

En se référant au mécanisme non ionique qui rentre probablement en jeu dans les dernières étapes de la formation de la résine phénolique et lors du durcissement à haute température des alcools phénoliques, Lilley [38, 39] montre que la réaction ne met pas en jeu un ion carbonium, mais plus probablement un intermédiaire du type *para* méthylène quinone. Ce type de composé, certainement généré grâce à une liaison de type hydrogène, a été mis en évidence avec des alcools phénoliques et des dibenzyl éthers [4, 5].

Ce radical de type méthylène quinone a une durée de vie considérablement longue [40], il produit facilement des benzyls éthers mais difficilement un pont de type méthylène. Les

travaux de Von Euler [41] et Hultsch [42] confortent l'idée que cet intermédiaire est créé grâce à une liaison de type hydrogène. Ces deux auteurs trouvent que les systèmes *ortho* produisent plus facilement des éthers que les *para*-alcools, et que la série *ortho* des éthers est plus labile lorsque ces composés sont chauffés. Le mécanisme non ionique explique non seulement la réaction connue des alcools phénoliques, mais également celle des alcools substitués.

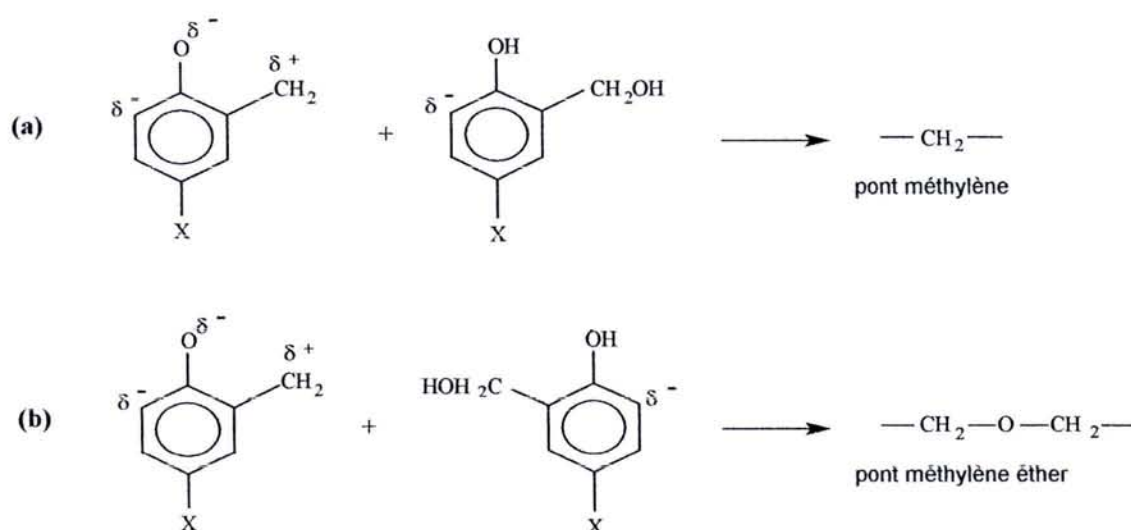
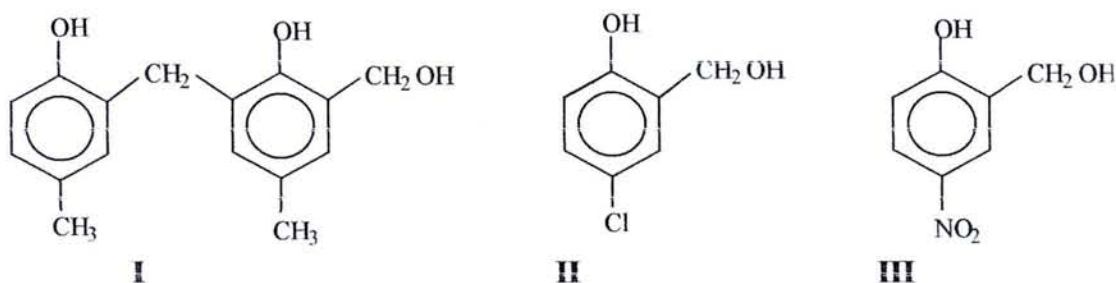


Figure 16. Formation de ponts de type méthylène ou méthylène-éther à partir d'un intermédiaire issu d'un monoalcool phénolique partiellement substitué.

La réaction (figure 16) est plus probable que la formation d'un éther. Alors que les monoalcools totalement substitués mènent, sans qu'aucun doute ne soit possible, à la formation de dibenzyls éthers, ce n'est pas le cas des alcools phénoliques partiellement ou pas du tout substitués.

Il est vrai que le monoalcool **I** mène à la formation d'éthers [43]. Dans ce cas, le site libre en *ortho* est désactivé par l'interaction existante entre les groupements hydroxyles. Ce fait est confirmé par des résultats similaires obtenus à partir d'alcools phénoliques acétylés ou étherifiés.



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

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

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

Pour ce qui est du composé chloré, la charge est négative et c'est le pont de type méthylène qui domine. D'autres facteurs doivent cependant être pris en considération. Le groupement azoté désactive directement le site en C6, de telle sorte que la réaction n'est pas possible. La présence du substituant chloré n'affecte, quant à elle, pas ce site. Le groupement azoté permet une attaque sur les sites C3 et C5, de telle sorte que la formation d'un pont de type méthylène éther est favorisée. Des constatations similaires ont été faites avec le p-crésol [44].

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

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

Dans une étude utilisant comme modèles le phénol, le résorcinol et le phloroglucinol, Rossouw [45] a montré qu'à pH 4.3 à 5.0, des ponts de type méthylène éther étaient

formés, et que ceci n'est plus le cas à pH 9. Les vitesses de formation et de décomposition de ces ponts de type méthylène éther ont été calculées lors d'études cinétiques et se sont révélées décroissantes du phloroglucinol au phénol.

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

2.2.3. Catalyse acide

L'acide chlorhydrique est un cas d'école, comme l'ammoniaque dans la catalyse alcaline. Lorsque la réaction du phénol avec le formaldéhyde est catalysée par l'acide chlorhydrique, deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir. Vorozhtov propose un mécanisme faisant participer le dichlorométhyléther ($\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$) [46]. Ziegler [47, 48] suggère, quant à lui, l'existence du chlorométhanol ($\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{OH}$) en tant qu'intermédiaire réactionnel. Cette dernière suggestion paraît la plus probable. Ces deux hypothèses confirment que les chlorométhylphénols sont les principaux intermédiaires.

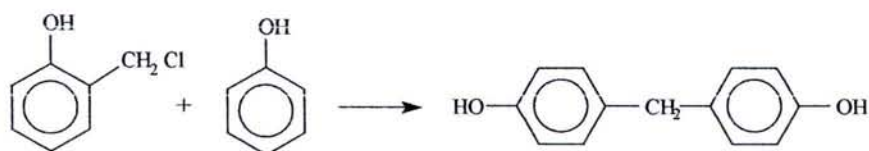


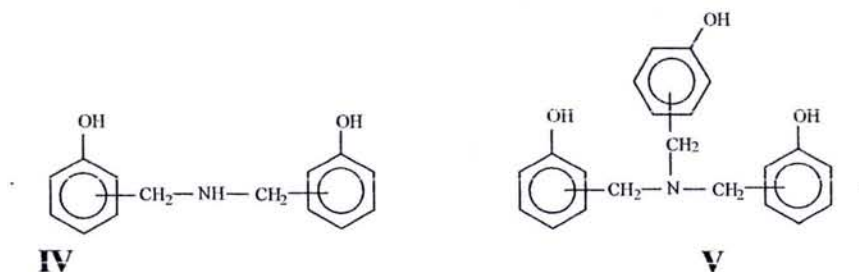
Figure 17. Réaction de l'intermédiaire chlorométhylphénol avec le phénol.

Ceux-ci ont déjà été isolés et présentent une forte réactivité vis-à-vis des phénols, ils forment des dihydroxydiphénylméthanes et des complexes polyphénols liés par des liaisons méthylènes. Cette réaction est très sélective et privilégie la position *para* (figure 17).

2.2.4. Catalyse alcaline

Différents mécanismes de catalyse alcaline ont été proposés en fonction de la base utilisée. Lors de l'utilisation d'une solution de soude en tant que catalyseur, le mécanisme le plus vraisemblable implique la formation de noyaux chélatés [49]. Le mécanisme de chélation peut mener, initialement, à la formation d'un complexe sodium-formaldéhyde ou d'un complexe formaldéhyde-sodium phénate.

Lorsque l'ammoniaque est utilisée en tant que catalyseur, les résines obtenues sont très différentes de celles obtenues avec d'autres catalyseurs alcalins. Le mécanisme réactionnel semble totalement différent du cas de la soude. On met en évidence la formation de composés azotés lors de l'utilisation de l'ammoniaque. De tels intermédiaires réactionnels ont été plusieurs fois isolés [50, 51, 52]. Des intermédiaires similaires sont formés lors de l'utilisation d'amines ou d'hexaméthylènetétramine. Dans le cas de l'ammoniaque, les intermédiaires principaux sont des dihydroxybenzylamines (**IV**) et trihydroxybenzylamines (**V**).



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

Les résines phénoliques catalysées par de l'ammoniaque, une amine ou une amide sont moins solubles dans l'eau que les résines catalysées par de la soude.

2.3. DURCISSEMENT

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

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

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

Divers groupes de chercheurs ont mené des investigations sur le mécanisme de durcissement des résines phénol-formaldéhyde [41, 51]. Ils sont d'accord pour dire que ce durcissement a, en fait, lieu en deux étapes. Tous admettent que la première de ces étapes est la formation de polymères via la condensation, avec perte d'eau, de deux groupements méthylols adjacents avec formation de ponts de type méthylène éther. Bien qu'il soit certain que ces ponts se forment au début du durcissement, l'utilisation, par ces chercheurs, de méthylolphénols bloqués n'est pas concluante. La formation de ces éthers semble en effet être limitée dans les résines phénoliques industrielles.

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

Von Euler [41] suggère que la libération du formaldéhyde pendant le durcissement, accompagnée par la formation de diphénylméthane, aurait lieu, directement au niveau des alcools, plutôt qu'à partir des éthers ; les monoalcools ne présentant pas de sites réactifs libres, la libération du formaldéhyde serait plus rapide, et ce à plus basse température, qu'avec les esters correspondants. Il existe quelques indications [53] concernant la nature des produits résultant du durcissement de l'alcool *para*-hydroxydiméthyle. Le tableau 4 rassemble les produits observés après 0.5-1 heure à 140°C.

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

Tableau 4. Produits résultant du durcissement du *para*-hydroxydiméthylalcool à 140 °C pendant 0,5-1 heure [37].

La figure 18 représente le mécanisme de durcissement des résines phénoliques proposé par Hultsch [52].

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

Les résols phénol-formaldéhyde durcis dans un milieu alcalin sont constitués uniquement de ponts de type méthylène, très peu d'*ortho*-méthylène quinones sont par ailleurs

formées [54]. Les résines totalement durcies sont rigides et ont une structure tridimensionnelle dans laquelle l'enchevêtrement est aléatoire. Le réseau n'est pas cristallin mais on suppose la présence de larges trous en certains points de cette structure [55]. Ceux-ci rendent le réseau plus fragile et sont responsables de la différence existant entre la résistance réelle du réseau et sa résistance théorique.

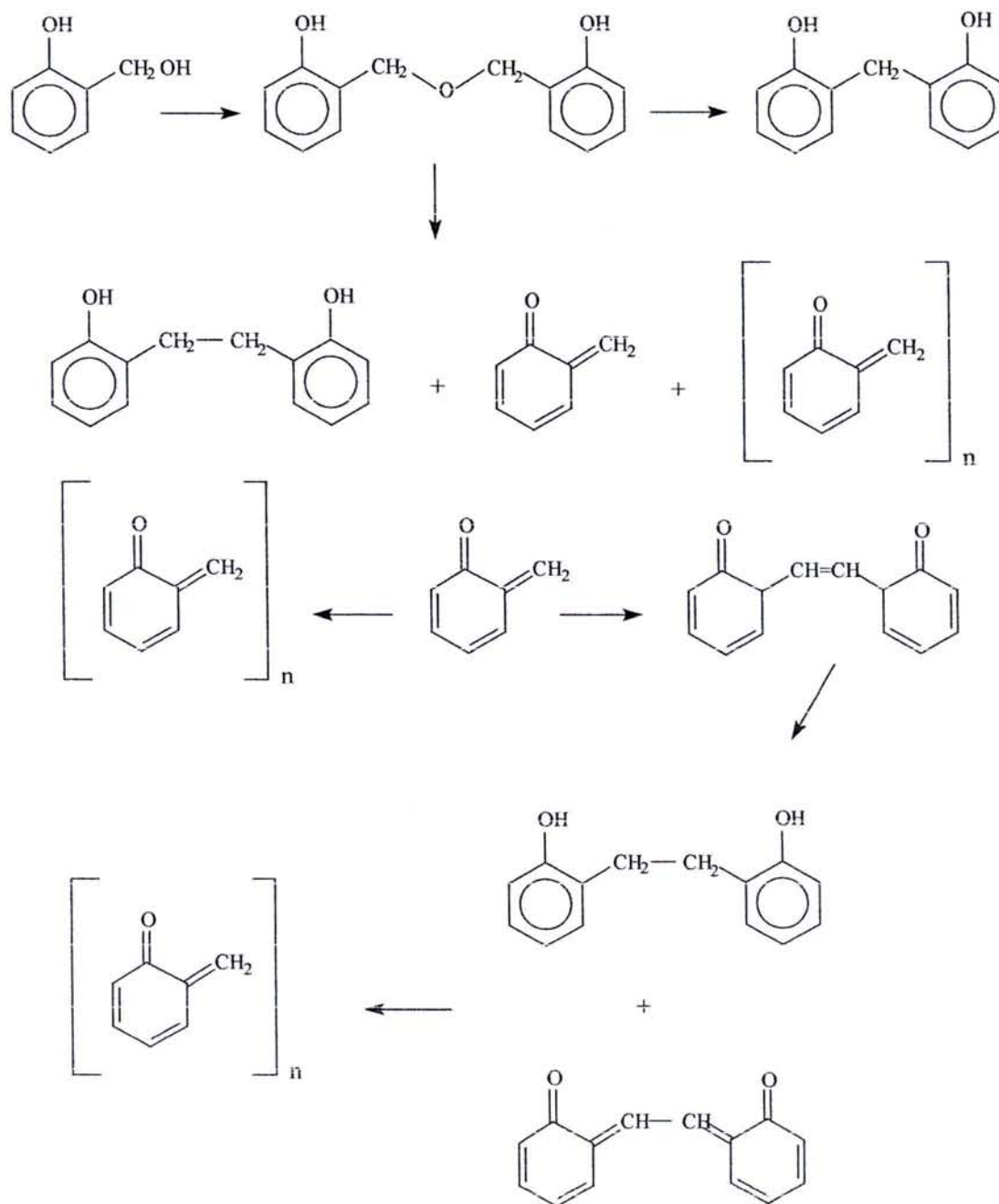


Figure 18. Représentation schématique du durcissement de résines phénol-formaldéhyde [52].

De nombreux chercheurs ont conclu, à partir de ces données, que les chaînes phénol-méthylène étaient très irrégulières et que les liaisons permettant l'établissement de la

structure tridimensionnelle étaient peu nombreuses. Durant le processus de durcissement, les molécules de résines croissent lentement, d'autres chaînes se greffant sur elles pour donner des polymères branchés [56]. Ce processus perdure jusqu'à ce que les molécules s'enchevêtrent et qu'un gel apparaisse. Le durcissement se poursuit, le réseau s'agrandit, ainsi que l'enchevêtrement moléculaire. Les molécules finissent par devenir immobiles, ayant formé une structure insoluble et infusible [56]. Le durcissement rapide de la saligénine chauffée en présence d'acides ou d'alcalins conforte cette théorie. Il n'est cependant pas possible d'obtenir un réseau tridimensionnel constitué de ponts de type méthylène à partir de la saligénine.

La résistance aux chocs et la flexibilité d'une résine durcie croissent avec le nombre de groupements méthylènes présents autour des noyaux phénoliques. Lorsque ce nombre passe de 1 à 10, un réseau bien plus souple est obtenu [57].

Par ailleurs, la dureté du réseau diminue avec la longueur de la chaîne polyméthylène.

Plusieurs auteurs pensent que le durcissement de la résine passe par deux phases:

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

Les cavités du réseau obtenu, ou plutôt du squelette formé, se remplissent du condensat liquide et visqueux [58].

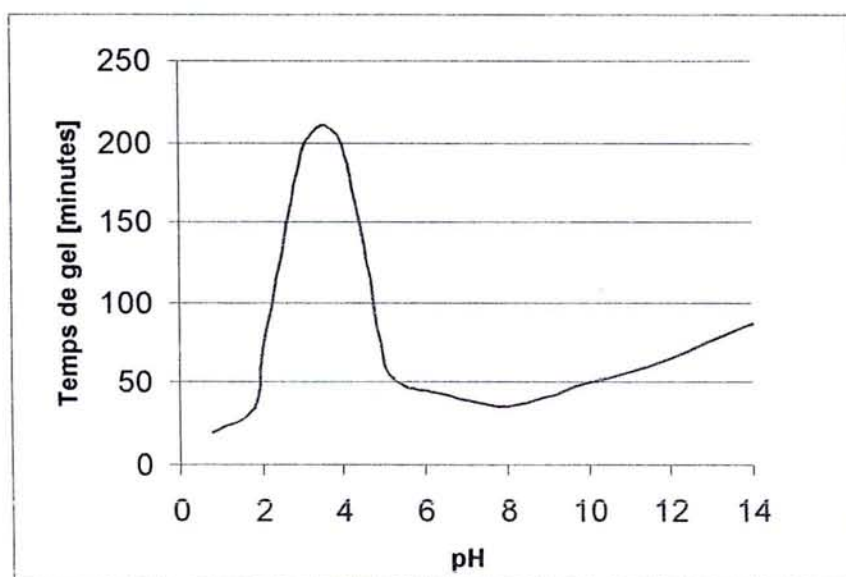


Figure 19. Valeurs expérimentales du temps de gel en fonction du pH d'une résine PF [59].

2.4. APPLICATIONS :

Les résines phénoliques possèdent une résistance mécanique et une stabilité dimensionnelle élevées ainsi qu'une bonne résistance au choc, au solvant et à l'humidité [59]

L'application la plus importante, en volume, des résines phénoliques concerne le collage de matériaux entrant dans la fabrication du contreplaqué, de bois aggloméré , ainsi que de panneaux de fibres agglomérées.

CHAPITRE 3

RESINE PHENOL UREE FORMALDEHYDE

3.1. INTRODUCTION

Les polycondensats à base de phénol ou d'urée ont, durant de nombreuses années, dominé le secteur des adhésifs pour le bois et pour les plastiques moulés. Les résines phénoliques se sont révélées performantes dans une utilisation extérieure et sous forme de matériaux composites. Dans le même temps, pour une utilisation intérieure, ce sont les résines urée formol (UF) qui se sont imposées. Cependant chacune de ces résines présente des inconvénients : une pénurie possible, un coût élevé et un temps de pressage très long (12s /mm) pour les résines phénoliques par comparaison avec les résines Mélamine Urée Formaldéhyde, MUF qui possèdent des caractéristiques inférieures mais des temps de pressage très courts (7s/mm d'épaisseur de panneau) [57], et les résines Urée Formaldéhyde se caractérisent aussi par une faible durabilité et une émission de formaldéhyde élevée.

C'est pourquoi des chercheurs ont développé un nouveau type de résine ne présentant pas ces inconvénients.

Ainsi, l'incorporation d'additifs selon diverses techniques a été étudiée pour accélérer le durcissement des résines PF. L'addition d'esters de l'acide carboxylique, d'anhydride d'amide et d'autres accélérateurs est très efficace mais n'est pas utilisée au niveau industriel.

Récemment, de nouvelles résines ont été mises au point à partir de résines PF auxquelles a été ajoutée de l'urée. Les colles ainsi obtenues sont appelées résines Phénol Urée Formaldéhyde PUF. Elles possèdent des propriétés comparables ou supérieures à celles des résines PF. De plus leur prix de revient est moins élevé grâce à la substitution d'une partie du phénol par de l'urée. Bien que ces résines soient déjà employées dans l'industrie, leur structure n'est pas encore bien élucidée.

3.2. PREPARATION DE LA RESINE PUF

La résine phénol urée formaldéhyde, PUF, est considérée comme une résine nouvelle qui est préparée par addition d'urée pendant la préparation de la résine phénol formaldéhyde, PF [57]. Une autre méthode de préparation de la résine PUF a été développée. Elle consiste à faire réagir une résine urée formaldéhyde (nommée UF concentrée), contenant

une forte proportion molaire de formaldéhyde (U/F = 1 :2.5) sur du phénol en milieu acide [58]. Tomita et Hse [58] ont effectué des études approfondies par analyse ^{13}C RMN de la cocondensation entre l'urée et le phénol qui ont permis de caractériser la structure des résines PUF. Les co-condensations qui se produisent ont été mises en évidence par la présence de liaisons méthylène entre noyaux phénoliques et résidus d'urée.

L'addition d'urée abaisse la viscosité de la résine obtenue et également augmente son poids moléculaire, d'où un temps de gélification plus court. D'autres essais ont été effectués pour augmenter la quantité d'urée en ajoutant un accélérateur comme le triacétine. Il s'avère que les résultats obtenus sont meilleurs [57].

3.3 PRINCIPES DE REACTION DES RESINES PF AVEC L'UREE :

L'urée peut être utilisée comme accélérateur des résines PF alcalines, lors de la production de panneaux de particules : l'urée est ajoutée au mélange juste avant emploi ou même par mélange avec les particules de bois avant addition de la résine PF. La raison qui est à la base de l'emploi de l'urée comme accélérateur des résines PF peut être expliquée par la réactivité des groupes méthylols de l'urée méthylolée avec le noyau phénolique en milieu alcalin.

Différentes études ont montré qu'il y a un domaine de pH défini dans lequel la réaction de l'urée avec les groupes méthylolés des phénols est plus favorable que ne l'est l'autocondensation de la résine PF.

Un modèle d'étude a été choisi, il s'agit d'ortho et de para hydroxybenzylalcools. Ce modèle a montré que dans des conditions alcalines (pH=11.5), les deux réactions d'autocondensation de l'ortho et du para – hydroxybenzylalcool ainsi que la condensation de chacun de ces deux composés avec l'urée se produisent. La réaction avec l'isomère para paraît être plus rapide que celle de l'isomère ortho, ceci reste à confirmer en travaillant dans un environnement acide.

La situation est différente si l'on considère la condensation de l'hydrobenzylalcool avec l'urée :

1. La condensation avec l'urée de deux hydroxybenzylalcools est plus rapide que les réactions d'autocondensation.
2. La réaction de condensation de l'isomère ortho - hydroxybenzylalcool avec l'urée est plus rapide que pour son isomère para.

La présence des ponts de type méthylène entre le phénol et l'urée a été confirmée par ^{13}C RMN.

Les variations dans les propriétés physiques de la résine PF préparée en ajoutant une petite quantité d'urée ont aussi confirmé les résultats obtenus par PIZZI et Coll. Les

résines phénoliques catalysées par l'urée ont une solubilité dans l'eau inférieure à celle des résines obtenues sans urée en milieu basique. L'augmentation du degré de polycondensation moyen en nombre est fonction de la quantité d'urée ajoutée. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de la viscosité de la résine.

En conclusion, le degré de polycondensation ainsi que le poids moléculaire d'une résine PF augmente très rapidement par addition d'une petite quantité d'urée, jusqu'à un niveau de condensation qui peut être difficilement obtenu sans urée.

Une conséquence importante est l'évolution du temps de gel : il est d'autant plus court que l'on ajoute de l'urée (la quantité d'urée ajoutée est toujours faible. L'ajout d'une faible proportion d'urée n'a pas d'influence sur la résistance mécanique et la durabilité de la résine PF : Elle n'est pas dégradée à l'extérieur en milieu humide tout comme la résine PF.

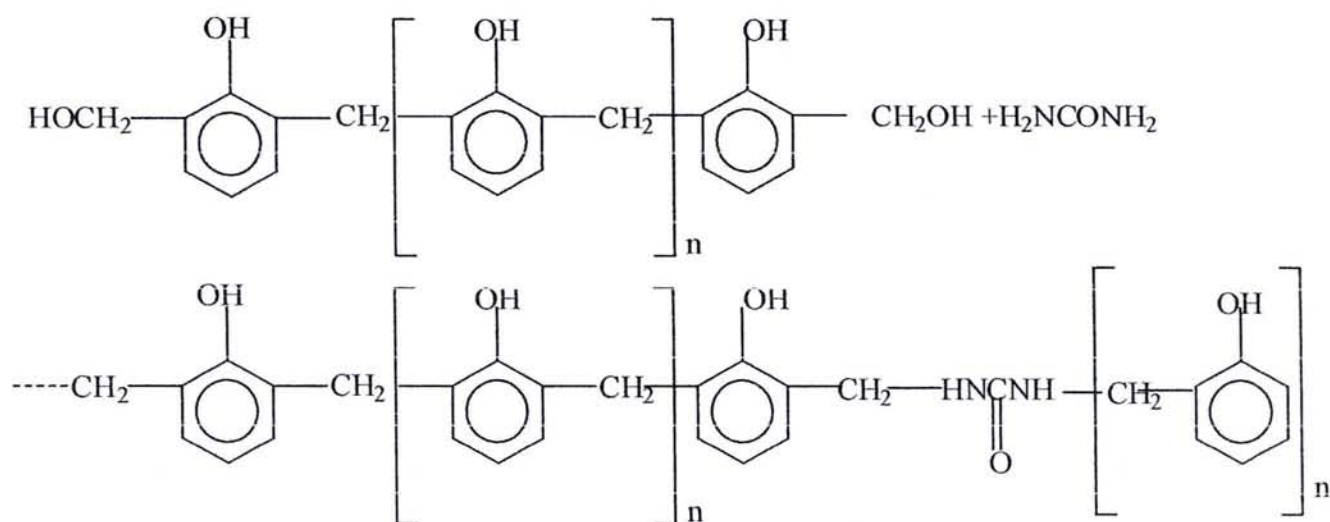


Figure 20. Augmentation du degré de polycondensation d'une résine PF par condensation avec l'urée.[59]

CHAPITRE 4

DIISOCYANATE : PMDI

4.1 INTRODUCTION :

Les colles basées sur la résine PMDI sont utilisées depuis 25 ans [60, 61] mais leur marché est restreint par rapport aux résines Urée Formaldéhyde, UF, Phénol Formaldéhyde, PF et Mélamine Urée Formaldéhyde, MUF pour ce qui concerne les industries du bois.

L'utilisation de diisocyanate dans la formulation de colles pour le bois est très récente. La commercialisation en Allemagne de tels adhésifs pour des panneaux de particules date de 1975 mais a connu un développement très lent faute de documentation sur ces produits. Depuis quelques années, les adhésifs de PMDI deviennent très attractifs dans la fabrication des panneaux de particules, OSB, LSL et MDF [62] car ils ont des avantages qualitatifs qui peuvent compenser l'inconvénient de leur prix élevé. Les composites produits à partir de PMDI font preuve d'une bonne stabilité dimensionnelle lors d'un vieillissement climatique. Leur stabilité peut également être améliorée par l'incorporation d'adjuvants dans les colles. Le PMDI peut aussi coller des matériaux difficiles à coller comme la bagasse, les pailles de maïs et de riz etc. Les adhésifs à base de PMDI ont une durée de vie en pot relativement longue et peuvent donc être stockés plusieurs mois. Bien qu'ils possèdent des qualités excellentes, leur utilisation industrielle a toutefois été limitée en raison de divers problèmes [59] :

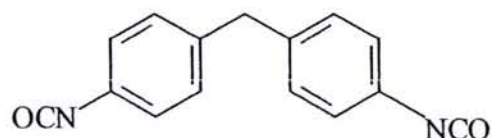
- La nécessité de les mélanger avec d'autres adhésifs.
- Leur toxicité en raison de leur faible tension de vapeur
- L'impossibilité de leur utilisation pour les panneaux de contreplaqué.
- L'impossibilité de les diluer avec de l'eau.
- Leur coût.
- Les « a priori » négatifs vis à vis de l'utilisation de nouveaux systèmes

Des études ont permis de résoudre un certain nombre de problèmes.

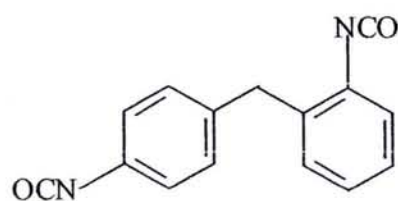
Quoi qu'il en soit, il n'y a pas de doute que les adhésifs à base de PMDI constituent des colles excellentes pour le bois.

4.2.LA CHIMIE DU DIISOCYANATE EN TANT QU'ADHESIFS :

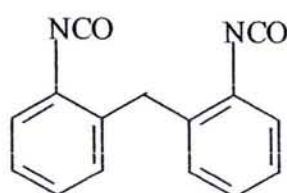
Le diphényléméthane – diisocyanate, MDI est utilisé comme adhésif quand on recherche une cohésion interne importante [63] et une bonne résistance à la chaleur. La figure 21 fournit la structure des trois isomères de MDI. Un produit de haute qualité se compose de 89% de 4, 4' – MDI.



4,4' - MDI



2,4' - MDI



2,2' - MDI

Figure 21. . Structure des trois isomères de MDI

Le PMDI est produit pendant la fabrication de MDI par phosgénéation de di -, tri- ou « hautes » amines qui se composent d'un mélange de trois isomères différents de triisocyanates de MDI (figure.22.) et de polyisocyanates.

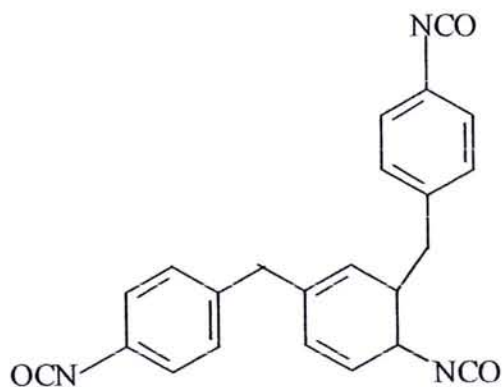


Figure 22. Le triisocyanate de PMDI [64]

La structure et le poids moléculaire de PMDI dépendent du nombre d'anneaux aromatiques. Comme les autres adhésifs, le PMDI est un mélange spécifique de molécules différentes. La majorité des groupes fonctionnels de PMDI sont peu réactifs du fait de leur position (Figure 23). La distribution de poids moléculaire influence aussi la réactivité et les propriétés typiques des adhésifs comme la viscosité et la fluidité [65].

Le PMDI est moins cher que l'adhésif MDI pur. Lorsque la couleur des panneaux n'est pas importante, le PMDI peut être utilisé.

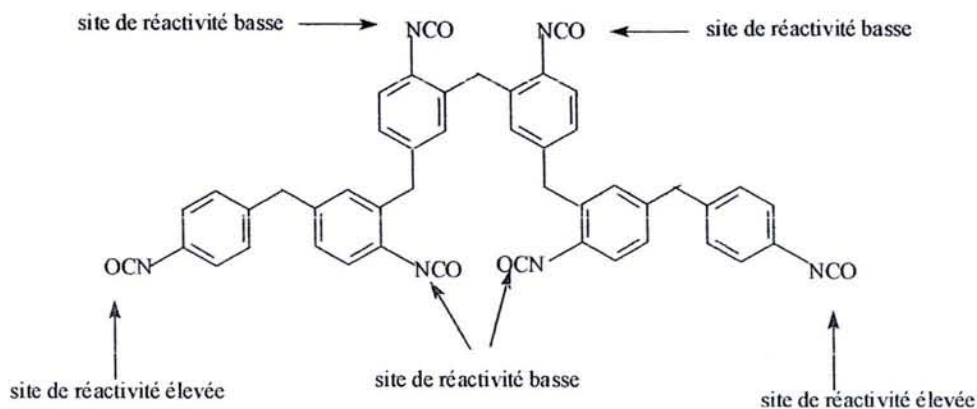
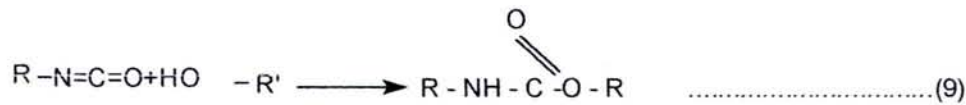


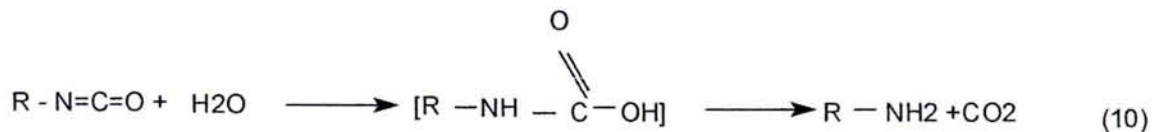
Figure 23.. Sites réactifs sur le polyisocyanate [64]

4.3. REACTIONS PRINCIPALES DU PMDI

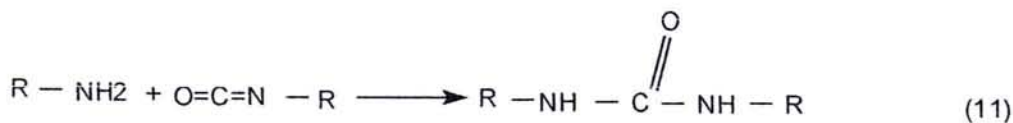
L'équation 9 présente la structure chimique d'un diisocyanate qui réagit avec n'importe quel groupe hydroxyle pour former un uréthane [59].



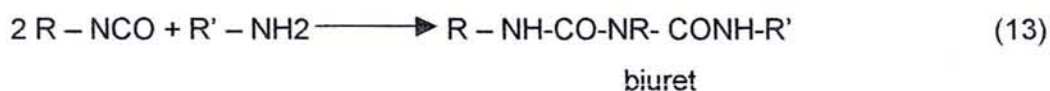
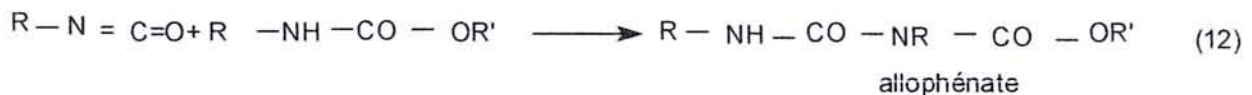
La réaction de l'isocyanate sur le groupe hydroxyle d'une molécule d'eau s'accompagne de la libération de dioxyde de carbone et d'une amine après la formation intermédiaire d'un acide carbamique.



Ensuite, l'amine réagit immédiatement avec l'isocyanate en excès pour former une urée substituée.



Les groupements amines secondaires de l'uréthane et de l'urée substituée réagissent sur l'isocyanate en excès et la réaction se prolonge jusqu'au durcissement avec la formation d'alophénate et de ponts biuret.



Il apparaît que même des traces d'eau peuvent déclencher ces réactions en chaîne. Par conséquent, les groupes hydroxyles qui sont présents dans le bois n'ont pas besoin de participer au durcissement car PMDI a déjà réagi en raison de la seule humidité. Si on observe la dureté d'un gel diisocyanate auquel on a ajouté quelques gouttes d'eau et si on considère que le groupe isocyanate réagit plus rapidement sur les amines primaires et secondaires que sur les groupements hydroxyles, l'hypothèse d'une prédominance de liaisons covalentes entre la résine et le bois n'est plus envisageable.

Des traces d'eau toujours présentes dans le bois, ou même la formation initiale de quelques liaisons entre la résine encore liquide et le bois déclenchent la série de réactions nécessaires au durcissement.[58].

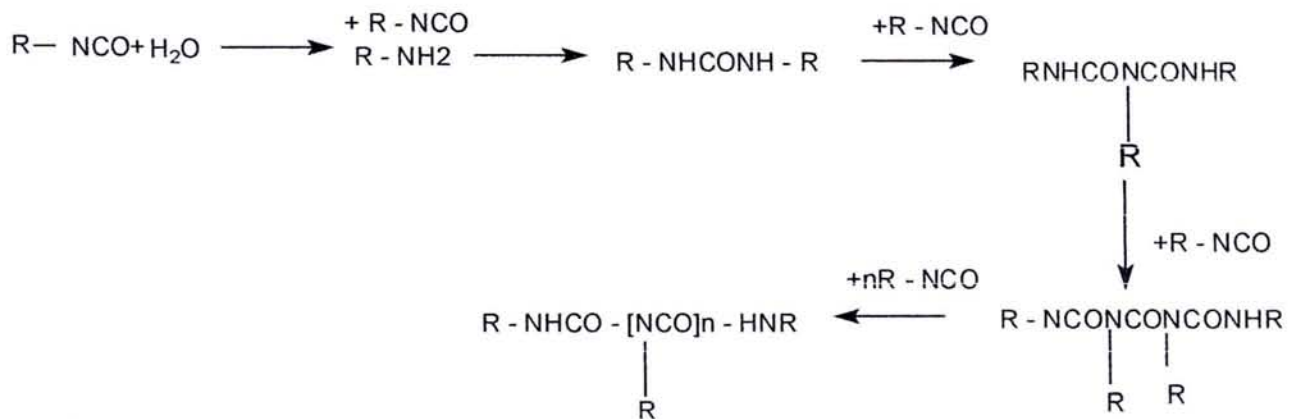


Figure 24. Réaction du diisocyanate avec l'eau

4.4. COPOLYMERISATION DU DIISOCYANATE AVEC PF:

La copolymérisation de diisocyanate avec des variétés d'autres résines comme les PF, les tanins et l'UF produit des adhésifs thermodurcissables de performances excellentes qui sont très intéressants dans le domaine des panneaux de bois. Les avantages sont les suivants [59] :

A qualité égale, le coût de l'adhésif est abaissé car le diisocyanate est mélangé à une autre résine moins chère

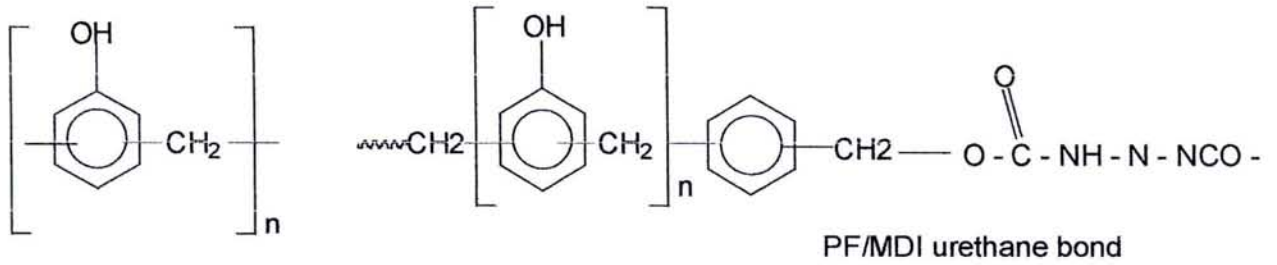
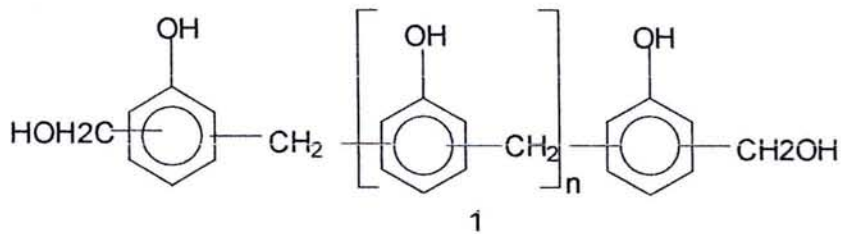
La toxicité du diisocyanate est réduite car sa quantité est plus faible dans le mélange adhésif

L'utilisation du diisocyanate mélangé dans ces colles devient possible dans la fabrication de contreplaqué.

Les performances des copolymères d'origine naturelle (PMDI/tanins) se retrouvent au même niveau que celui correspondant aux résines synthétiques (PF par exemple).

Jusqu'à présent, d'après les connaissances concernant la chimie des diisocyanates et des polyuréthanes, on supposait que pour des résines MDI-PF, MDI-MF ou MDI-UF, le groupement isocyanate ne pouvait réagir qu'avec l'eau d'où la désactivation de MDI. Or, il s'avère que le groupe diisocyanate ($N=C=O$) réagit très rapidement avec le groupe méthylol ($-CH_2OH$) des résols PF ou des résines MF et UF.

Le mécanisme de polymérisation pour des mélanges diisocyanate / PF se fait en deux étapes, la première implique la condensation du groupe méthylène de PF.



standard cross - linked
PF resin

La deuxième étape de la réaction entre PF et PMDI implique l'attaque de PMDI sur le groupe hydroxyle du groupe méthylol (- CH₂OH)

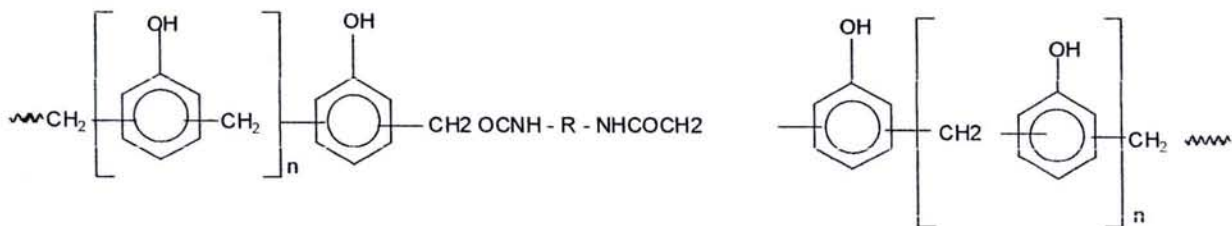


Figure 25. Réaction de PF avec PMDI

4.5. COPOLYMERISATION DU DIISOCYANATE AVEC DES TANINS

La copolymérisation de PMDI, de tanins et de formaldéhyde a permis la première utilisation industrielle des tanins de Pin dans des colles pour des panneaux de qualité extérieure.

Le mécanisme proposé pour la réaction du système PMDI/tanins/formaldéhyde est le suivant.

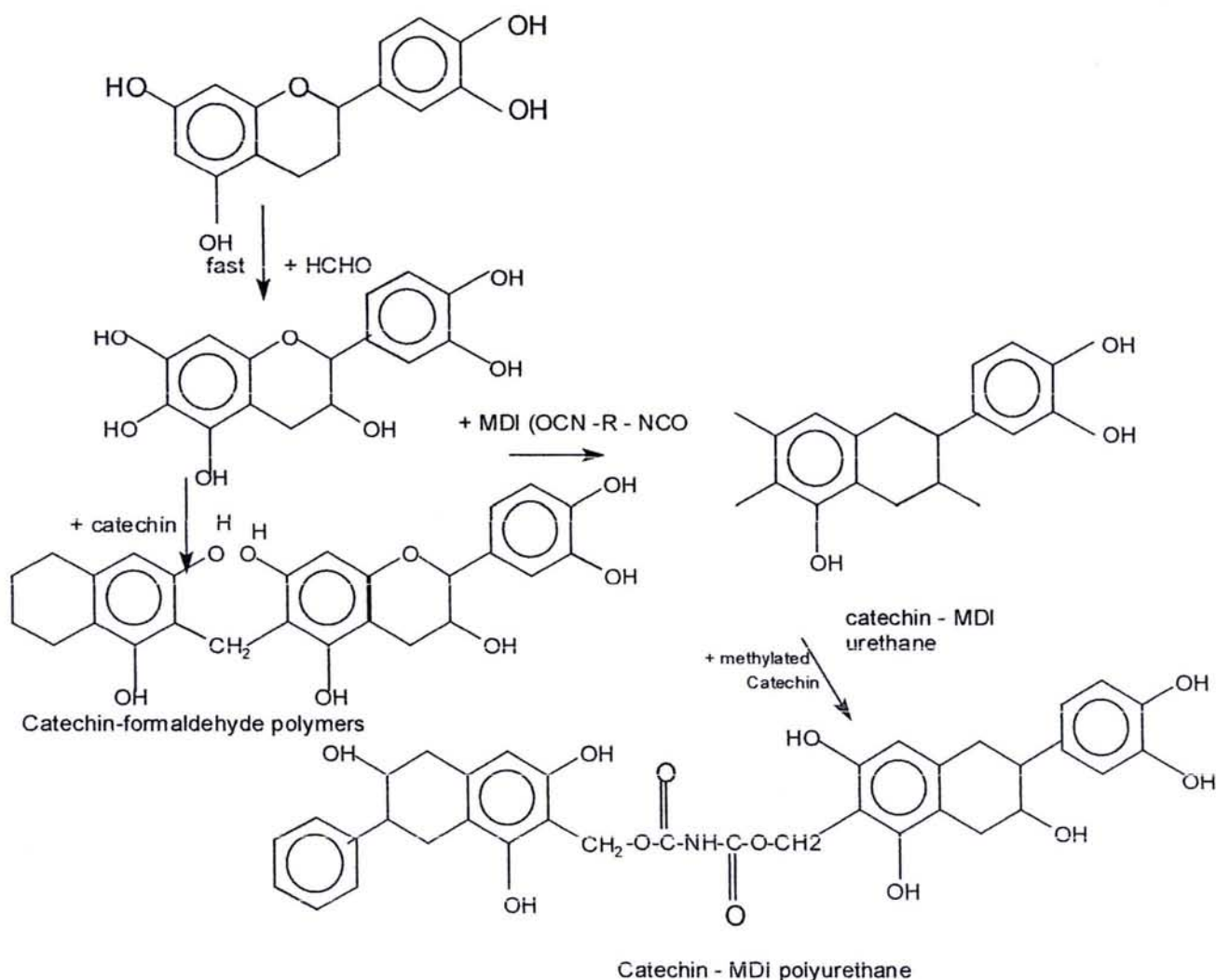


Figure 26. Réaction du système tanins/ PMDI [59]

Généralement, les résultats de la copolymérisation du PMDI avec d'autres adhésifs dépendent des procédés de mélange et d'encollage, ainsi que des proportions du mélange et des conditions de pressage.

CHAPITRE 5

MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES POUR PANNEAUX DE PARTICULES

5.1. INTRODUCTION

L'expression « Panneau de particules » est un nom générique pour un groupe de panneaux fabriqués à partir de matériaux lignocellulosiques comme du bois, de la paille de maïs, des tiges de coton et de la bagasse. Ces matériaux sont combinés avec une résine synthétique ou d'origine naturelle puis agglomérés sous pression et température élevées

Les matériaux bruts fondamentaux sont des résidus agricoles ou des bûches de qualité inférieure ou encore d'autres matériaux recyclés pour des raisons économiques.

Les panneaux de particules sont largement utilisés en ameublement mais aussi dans la construction (planchers, plafonds...) [66,67]

La première industrialisation de panneaux a débuté en Allemagne, dès 1941. Elle s'est développée en Europe et aux Etats Unis à la fin des années 1940, début des années 1950. Ce type de produits étant rustique, l'industrie du panneau a dû se battre pour conquérir de nouveaux marchés. Pendant la seconde guerre mondiale, l'activité s'est ralentie en raison d'un manque de résines synthétiques utilisées principalement et en grandes quantités dans le secteur de l'armement. Après guerre, l'industrie du panneau a été stimulée dans l'Europe de l'Ouest et un peu plus tard aux Etats Unis puisque les résines synthétiques étaient de nouveau disponibles pour tous les secteurs industriels. Elle s'est ensuite fortement et rapidement implantée avant 1960 [68].

5.2 TYPES DE PANNEAUX:

Les panneaux fabriqués à base de bois sont de quatre types principaux :

1. Panneaux de particules
2. Panneaux de fibres (haute et moyenne densité).
3. Panneaux de OSB (oriented strands boards), Parallam (parallel strand lumber).
4. Panneaux de contreplaqué.

En Europe, les panneaux de particules et les panneaux de fibres de moyenne densité sont les plus utilisés et sont fabriqués habituellement à partir de résine UF pour une utilisation intérieure alors que les résines MUF sont destinées à une utilisation extérieure [69]. Les fabriques de panneaux travaillent généralement en continu avec une grande capacité de production (4.000.000 m³ /an) et des temps de pressage de 6 à 8 s/mm. d'épaisseur de panneau. Mais il existe aussi des industries qui travaillent en discontinu en utilisant des presses multi étagées, spécialement dans la fabrication de panneaux de particules. Le temps de pressage dans ce cas est de 8 à 10 s/mm d'épaisseur de panneau.

En Europe et aux Etats -Unis, la production de panneaux OSB et parallam, principalement pour des applications structurelles extérieures, est en augmentation. Ils concurrencent les panneaux de contreplaqué et le bois lamellé.

Les panneaux OSB et parallam sont encollés avec des adhésifs à haute performance comme les résines PF et PMDI. Leur procédé de production est similaire à celui des panneaux de particules avec des presses continues et chauffées électriquement.

Les panneaux parallam sont produits dans de grandes presses mono-étagées avec un chauffage radiofréquence en raison de leur épaisseur importante.

Les panneaux de contreplaqué présentent de meilleures performances par rapport aux produits décrits précédemment. Leur densité est une part très importante pour un usage semi extérieur ou extérieur. Le temps de pressage est supérieur à 30 s/mm d'épaisseur de panneau.

La production de contreplaqué est plus orientée vers des produits spécialisés à plus grande valeur.

5.3. FABRICATION DE PANNEAUX DE PARTICULES

Le procédé de fabrication se compose des étapes suivantes :

5.3.1. PREPARATION DES COPEAUX :

La plupart des matériaux lignocellulosiques ont besoin d'être coupés ou broyés. L'écorce est séparée du tronc puis le bois réduit en particules grandes ou petites en fonction du type de panneaux que l'on veut fabriquer et des caractéristiques d'utilisation finale.

Les copeaux doivent être séchés pour avoir une humidité de 2.5 %. Ensuite ils sont tamisés pour éliminer les particules trop fines qui peuvent absorber beaucoup de résine et en conséquence réduire la résistance mécanique des panneaux [70].

5.3.2. ENCOLLAGE

C'est l'étape d'addition des colles sur les copeaux. Le mélange collant qui est constitué de différents composants (colle, catalyseur, adjuvants divers...) est projeté sur les copeaux manuellement ou à l'aide d'un pistolet à colle ou encore au moyen d'une centrifugeuse pour avoir une distribution de la colle homogène. Les panneaux auront des caractéristiques particulières suivant la composition du mélange collant.

5.3.3. CONFORMATION DU MAT DE PARTICULES :

Le mélange particules/colle est disposé sur un tapis, après passage dans un lit fluidisé pour définir les dimensions et le poids des particules. La plupart du temps, les particules ne présentent pas d'orientation homogène. Néanmoins, certains dispositifs mécaniques et électriques ont été développés pour permettre de choisir une orientation particulière [71].

5.3.4. PRESSAGE DES PANNEAUX :

En général, les panneaux sont pressés en deux étapes :

Le mat de particules est d'abord consolidé par un pré-pressage à froid pour augmenter sa densité et sa résistance. Il est ensuite comprimé à chaud à une température d'environ 182°C ou supérieure. Le temps de pressage varie de 3 à 10 minutes par rapport au type de résine employée.

Des cylindres positionnés entre les deux plaques de la presse servent de gabarit pour obtenir des panneaux d'épaisseur contrôlée.

Pour éviter leur décohésion interne, les panneaux fabriqués à partir de résines contenant de l'urée sont refroidis après pressage. Cependant ce n'est pas le cas pour les panneaux fabriqués avec des résines phénoliques [71].

La plupart des panneaux sont poncés pour contrôler l'épaisseur désirée et pour avoir une surface propre et lisse prête pour d'autres opérations de finition.

5.4. CARACTERISTIQUES DES PANNEAUX DE PARTICULES :

Les propriétés des différentes qualités de panneaux de particules sont définies par des niveaux de performance obtenus lors d'essais réalisés selon des méthodes normalisées.

Les propriétés les plus importantes sont les suivantes :

5.4.1 DENSITE (MASSE VOLUMIQUE) :

La masse volumique des panneaux dérivés du bois ou d'autres matériaux lignocellulosiques est exprimée en donnant la masse (en kilogrammes) d'un mètre cube de panneau (kg /m^3).

La densité des panneaux peut varier dans l'épaisseur du panneau. Cependant, grâce au mélange homogène des particules, le profil de densité peut être plus homogène. La densité de panneau se déduit du calcul de la masse volumique [68] :

$$Mv = \frac{M}{L \times l \times e} \dots \dots \dots (14)$$

μ = masse volumique (kg/m^3).

M = masse (kg).

L = longueur

l = largeur

e = épaisseur

La densité est très importante car elle influence les caractéristiques physiques, mécaniques et industrielles du panneau obtenu.

La densité des panneaux varie dans une grande gamme en fonction des conditions de pressage et des matériaux de base et des caractéristiques recherchées..

On répertorie trois catégories de panneaux de particules : panneaux de basse, moyenne ou haute densité. Les panneaux de densité élevée sont caractérisés par une résistance élevée, un grand degré de stabilité dimensionnelle et un coût par volume unitaire plus élevé. La production des panneaux basse densité est limitée aux utilisations pour lesquelles le poids est un facteur important. Ces panneaux ont une stabilité dimensionnelle très élevée, une résistance plutôt faible et un coût moins élevé.

Les panneaux de densité moyenne sont beaucoup plus utilisés que les précédents car ils possèdent des caractéristiques intermédiaires. Leurs domaines d'application sont l'ameublement et certains éléments de construction, portes, planchers [71].

De façon générale, les panneaux présentent des avantages par rapport au bois massif car ils ont des propriétés supérieures et leur prix de revient est moins important.

5.4.2 RESISTANCE A LA TRACTION PERPENDICULAIRE :

La résistance à la traction est une propriété très importante qui est mesurée à partir de la force en traction perpendiculaire à la surface du panneau. Elle donne une information sur la cohésion du panneau donc sur la qualité du procédé de fabrication (mélange particules/colle, conformation du mat et pressage).

5.4.3. GONFLEMENT EN EPAISSEUR :

Le gonflement en épaisseur simule le comportement d'un panneau soumis durant de courtes périodes à des conditions d'humidité extrêmes [71].

Le gonflement est partiellement réversible. Un gonflement très important se traduira par une dégradation de l'aspect des panneaux et une perte de résistance.

5.4.4. HUMIDITE DES COPEAUX COLLES :

L'humidité des copeaux collés influence beaucoup les propriétés des panneaux de particules. Une humidité très importante ou trop faible conduit à des panneaux de qualité inférieure. L'humidité optimale dépend de plusieurs facteurs comme la géométrie des particules, la densité du bois et la nature du procédé lui-même. La force maximale est enregistrée pour une gamme d'humidité des copeaux comprise entre 8 et 12%.

Pour fabriquer des panneaux à partir de bois de densité faible, on s'arrange pour que l'humidité des copeaux soit faible et inversement, pour des panneaux fabriqués à partir de bois de haute densité, l'humidité des copeaux peut être plus élevée. Un mat trop humide augmente le temps de pressage puisque l'humidité retarde le durcissement de l'adhésif et conduit généralement à des panneaux fragiles qui se rompent pendant le pressage à chaud. Une humidité trop basse dans le mat abaisse le transfert de chaleur de la surface du panneau à son cœur, ce qui augmente le temps de pressage [71]. De plus, les panneaux obtenus ont une densité hétérogène, une surface rugueuse et l'absorption de la résine par les particules est excessive.

5.4.5. GEOMETRIE DES PARTICULES :

Le terme particules est un terme générique appliqué pour tous les éléments lignocellulosiques qui sont utilisés dans la fabrication des panneaux de particules. La géométrie des particules (forme et taille) joue sur les performances des panneaux et leur procédé de fabrication. Le degré de contact entre particules dépend de leur flexibilité et influe sur la force, la stabilité, le gonflement et le lissage de surface des panneaux.

5.5. UTILISATION DE DECHETS AGRICOLES POUR LA FABRICATION DE PANNEAUX DE PARTICULES :

5.5.1. INTRODUCTION :

Dans le monde, beaucoup de types de plantes sont utilisés pour fabriquer des panneaux de particules. La sélection de ces plantes est toujours basée sur leur disponibilité en grandes quantités. On peut également valoriser des déchets de bois de mauvaise qualité et des déchets agricoles pour ce genre de réalisations. Les panneaux fabriqués à partir de déchets agricoles ont une plus grande homogénéité que ceux obtenus à partir de particules de bois car les fibres de bois présentent des hétérogénéités de surface dues à la lignine [66].

Les plantes à partir desquelles sont tirés les déchets ont également d'autres avantages qui sont les suivants [72] :

- L'écorce de la plupart des plantes utilisées a une résistance à la traction très élevée car elle est constituée de fibres longues.
- Leur gravité spécifique est faible et varie de 0.28 à 0.62.
- La production des fibres est plus rapide que la production des fibres provenant des arbres commerciaux.
- Elles poussent rapidement et sans avoir besoin de beaucoup de soin.
- La productivité par hectare et par an est potentiellement forte.

Cependant, elles présentent également des limitations :

La moelle absorbe beaucoup d'humidité.

Les caractéristiques des panneaux sont abaissées lorsque la moelle est incorporée avec les copeaux.

La nécessité d'éliminer la moelle augmente le coût de leur utilisation

La recherche de leur application pour les composites est généralement très limitée.

5.5.2. PANNEAUX DE PARTICULES DE CHANVRE:

Le chanvre, originaire d'Asie, est cultivé dans plusieurs régions du monde car il s'adapte très bien à différents climats. Il est connu comme une plante annuelle qui, à la maturité, développe une tige très rigide de longueur de 1,2 à 5 m. et de diamètre de 2 à 4 cm.

Dans la zone tempérée, on dénombre deux types de chanvre, le Chanvre du sud et le Chanvre du nord. Pour se développer, le premier a besoin d'une température plus élevée et d'une période de végétation très longue.

Les avantages du Chanvre en tant que matériau lignocellulosique sont les suivants :

- Il a besoin d'une petite quantité d'humidité pour pousser.
- Ses fibres sont très résistantes et dures.
- Il a une résistance naturelle aux insectes, à la sécheresse et à d'autres aléas (gel...).

5.5.2.1. CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES PANNEAUX :

Le procédé de fabrication des panneaux consiste à couper des tiges de chanvre, éliminer les copeaux de trop petite taille et ajouter une colle comme PMDI, UF ou PF.

Les données du tableau 5 présentent les caractéristiques mécaniques de panneaux de particules de Chanvre qui ont été fabriqués en Hongrie [72] :

Tableau 5. caractéristiques mécaniques de panneaux de particules à partir du Chanvre

Type de résine	Résine (kg/cm ²)	Densité (kg/m ³)	Traction sec (MPa)	MOE (KPS)	MOR (KPS)
PF	129	818	0.21	1130	-
UF	225	881	0.59	3010	-
MDI	96	802	0.59	3010	-
MDI	96	767	1.01	3190	438
MDI	96	723	0.63	4310	541
MDI	96	754	0.92	6310	575

MOR = Module de rupture, MOE = module d'élasticité , KPS = kilo pound square

Les panneaux à trois couches ont été élaborés à partir de Chanvre décortiqué (la moelle a été enlevée). Les meilleurs résultats sont obtenus avec une résine MDI, les propriétés des panneaux satisfont généralement les normes américaines (ASTM).

5.5.3. PANNEAUX DE PARTICULES A PARTIR DE BAGASSE

5.5.3.1. INTRODUCTION :

La bagasse est le résidu de la canne à sucre, elle se compose de fibres et de moelle, les fibres sont épaisses et relativement longues (1 à 4mm). Pour la fabrication de panneaux de bonne qualité, la moelle doit être enlevée [73]. Après extraction, une tonne de canne produit environ 250 à 300 kg de débris. La bagasse renferme en moyenne 45 % d'eau, 48,5% de fibres et 2,5 % de matière dissoute (principalement du sucre). Traditionnellement, elle servait de source de combustible pour la sucrerie d'engrais, ainsi que de fourrage pour les animaux. Plusieurs nouvelles applications de la bagasse ont été développées. Les fibres sont transformées, entre autres, en papier, en carton et en panneaux agglomérés.

La bagasse comme source d'énergie naturelle et renouvelable a un bon potentiel. A la Réunion et en Guadeloupe, des centrales à charbon de bagasse fournissent déjà une partie de l'électricité locale. A Porto Rico, un programme « canne énergie » a également été mis en place. Des variétés spéciales, riches en fibres, ont même été mises au point spécialement pour servir à la production d'électricité ou de produits chimiques.

Par traitement chimique, on peut en effet obtenir du furfural (C₅H₄O₂), un liquide incolore utilisé comme solvant ou pour la synthèse de laques et de résines. Des dérivés du furfural,

comme les polyols furaniques, peuvent même servir à produire de la mousse isolante pour l'industrie du bâtiment [74].

5.5.3.2.UTILISATION DE LA BAGASSE POUR DES PANNEAUX DE PARTICULES

La bagasse est également utilisée comme matériau lignocellulosique pour la production de panneaux de particules qui sont employés en tant que matériaux de construction peu coûteux. L'augmentation de la densité de population, spécifiquement dans les pays en voie de développement accroît comme Cuba, la demande en potentialités d'habitat économique. La bagasse, les tiges de coton, les coques d'arachides et les pailles de maïs sont utilisés pour réaliser ce but dans les pays où les ressources forestières sont peu abondantes.

La première entreprise pour la fabrication de panneaux de bagasse a été installée aux Etats Unis en 1920. Depuis cette date, plus de 20 fabriques sont implantées dans le monde [75].

Au Venezuela, la production de panneaux de bagasse a commencé en 1958. Les panneaux fabriqués ont des densités basse, moyenne et haute. En raison de l'augmentation de la demande et de la diminution de la quantité de fibres de bois disponible, une deuxième fabrique a été installée en 1975 [76].

La résine phénol formaldéhyde, PF est utilisée pour produire des panneaux de particules de densité moyenne, les panneaux sont moins coûteux que ceux fabriqués en bois massif et ils ont de bonnes caractéristiques d'isolants thermique et phonique [74]. (tableau 6).

Tableau 6. Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules fabriqués à partir de la bagasse et de résine phénol formaldéhyde

Epaisseur (mm)	16 - 18
Densité (kg/m³)	0.650 – 0.660
Humidité (%)	8 ± 3
Gonflement 2 heures, dans l'eau bouillante (%)	12
Traction à sec (MPa)	0.4 - 0.45
V100 (MPa)	0.15

En Inde également, la résine urée formaldéhyde est employée pour fabriquer des panneaux de particules de Bagasse destinés à l'ameublement et à la construction. La production de ces panneaux a commencé en 1960 et s'est développée jusqu'à maintenant avec un grand succès. Deux usines sont installées à Sangli et Velapur dans la région de Solapur qui produit de la canne à sucre. La capacité de production est respectivement de 15 lacks m² /an et 36 lacks m² /an.

Le tableau 7 regroupe les caractéristiques des panneaux de bagasse considérés comme des panneaux écologiques car l'émission de formaldéhyde est limitée. Ces caractéristiques sont conformes aux spécifications des normes internationales [66].

Tableau 7. Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules fabriqués à partir de la Bagasse et de résine urée formaldéhyde.

Epaisseur (mm)	16 -19
Densité (kg/m³)	700 - 680
Traction à sec (N/mm²)	0.35
MOE (N/mm²)	2800
Gonflement (2heures dans l'eau bouillant (%))	8

Différents travaux ont été faits dans le but d'améliorer les caractéristiques mécaniques et la résistance à l'eau des panneaux à base de bagasse. Les panneaux collés avec de la résine urée formaldéhyde et traités avec du soufre ont une bonne résistance à l'humidité comparativement aux panneaux collés avec la colle phénol formaldéhyde et sans élimination de la moelle [77].

Des essais ont été faits en Inde pour fabriquer des panneaux à partir de bagasse et de résine phénol formaldéhyde (8, 10%) en utilisant plusieurs types de particules (fines, grosses et mixtes). Le temps de pressage était de 15 minutes sous une pression de 14 kg/m². La densité de panneaux variait de 0.5 à 0.9 g/cm². Les panneaux réalisés à partir de particules mixtes ont un faible gonflement à l'eau après un trempage de 2 heures et des propriétés mécaniques élevées par comparaison aux panneaux de particules fines. L'utilisation de taux élevés de résine permet d'obtenir de bons modules d'élasticité [78].

5.5.3.3 STOCKAGE DE LA BAGASSE :

Aux Etats Unis, le stockage de la bagasse est fait avec le plus grand soin pour éviter la fermentation due à la présence d'un taux élevé de sucre. Pour réduire la fermentation et prolonger la durée de vie lors du stockage, la bagasse est toujours décortiquée (enlève la moelle), puis séchée et compressée en balles denses qui peuvent rester à l'extérieur durant de longues périodes.

Une deuxième méthode consiste à stocker la bagasse mouillée dans des balles fabriquées spécialement pour ce but autour desquelles on maintient un courant d'air humide [79].

Les fibres sont utilisées brutes pour la production de panneaux de particules de haute qualité mais elles sont raffinées pour la fabrication de panneaux de fibres.

La moelle retirée des fibres est utilisée comme source d'énergie pour le raffinage du sucre.

5.5.4. UTILISATION DE LA FIBRE DE COTON POUR FABRIQUER DES PANNEAUX DE PARTICULES :

Le cotonnier est un arbrisseau aux fleurs jaunes ou pourpres dont les graines sont recouvertes de filaments soyeux qui constituent le coton. 40 à 50 espèces sont répandues dans les zones chaudes et humides du globe dont seulement quatre sont utilisées par l'industrie.

Le *gossypium barbadense* a été introduit en Egypte vers 1850 et il a donné naissance à la qualité *Jumel* ; du nom de celui qui en développa la culture dans ce pays. De cette espèce ont été tirées toutes les variétés modernes dites longue soie. Ces variétés fournissent un coton d'excellente qualité et elles permettent la fabrication de tissus plus fins. Il s'agit là du haut de gamme du coton [80].

Le cotonnier est cultivé principalement pour ses fibres. En revanche, ses tiges peuvent difficilement être valorisées en industrie. Elles sont très sensibles à l'attaque de parasites spécifiques qui y prolifèrent mettant en péril les récoltes suivantes et la loi interdit actuellement leur stockage. Aussi les déchets sont brûlés sur place fertilisant les sols mais polluant l'atmosphère (rejet de CO).

Si le problème des parasites pouvait être résolu, alors les tiges pourraient être une source excellente de matériaux cellulosiques pour les panneaux. La structure et la composition de la tige de coton se rapprochent de celles des fibres dans les bois feuillus et l'écorce qui représente 33% de la tige est très fibreuse.

Après l'élimination de la moelle, les tiges peuvent produire du papier de bonne qualité [81].

Aux Etats unis, des usines ont été installées pour la fabrication de panneaux à base de tiges de coton et d'autres fibres agricoles comme les pailles de maïs avec de la résine PMDI.

La résine PMDI a été utilisée à hauteur de 6% ou plus sur le poids sec des fibres [82]. Le coût (sans prétraitement des fibres) est trois fois plus élevé que le coût d'un même volume de composites à base de bois fabriqués avec 6 à 12% de résine urée formaldéhyde. Cependant, avec les traitements et le raffinage des fibres, l'utilisation de la résine UF est possible.

5.5.5. PANNEAUX DE PARTICULES A PARTIR D'EUCALYPTUS :

Beaucoup de pays fabriquent leurs panneaux exclusivement à partir du bois car ils ne disposent pas d'autres types de particules (déchets agricoles par exemple). C'est le cas de l'Afrique du Sud et de la Nouvelle Zélande (100%) puis du Chili (95%), de l'Espagne (81%) et du Brésil (60%)

En Amérique latine, l'exploitation de la forêt est la principale source (+ de 50%) pour l'industrie du bois, panneaux de particules compris.

Pour élargir la gamme des plantes susceptibles de rentrer dans la fabrication des panneaux de particules, l'information à ce sujet étant très restreinte, des recherches portent actuellement sur l'Eucalyptus qui possède des caractéristiques mécaniques assez bonnes pour fabriquer des panneaux. Cet arbre d'origine australienne a la particularité de pousser très rapidement dans de nombreuses régions et du globe sous divers climats. Par exemple, sa production est considérable au Brésil et en Afrique du Sud [83].

Au Soudan, l'Eucalyptus a été introduit par l'organisme national des forêts et s'est bien adapté aux différentes zones climatiques du pays.

Des études faites par A. Pizzi [84] résument les différents problèmes qui surviennent lors de l'utilisation de l'Eucalyptus avec des résines phénoliques dans la fabrication de panneaux :

Pendant la préparation des panneaux, du fait de l'évaporation importante d'eau, le pH des copeaux d'Eucalyptus (pour la plupart des espèces) diminue rapidement et parallèlement le pH de la résine agglomérante. Cela conduit à une diminution de la réactivité des résines. Ce phénomène est d'autant plus marqué dans le cas des colles à base de tanins

L'effort de compression sur les parois des cellules des fibres d'Eucalyptus doit être très important et plus grand que celui sur les particules de Pin par exemple. Un pressage standard ne suffit pas à écraser les parois et en conséquence, les panneaux pressés dans ces conditions présentent un gonflement plus important.

Pour pallier à ces inconvénients, des solutions ont été envisagées :

- L'augmentation du pH des résines phénoliques jusqu'à 8.
- L'augmentation maximale de la valeur de la pression (100bars).

D'autres études montrent que l'on peut fabriquer des panneaux de fibres de densité moyenne MDF, de qualité comparable aux spécifications des normes européennes pour les MDF, en utilisant l'*Eucalyptus saligna* et l'urée. Les valeurs dans le tableau 8 montrent les propriétés correspondantes.

Tableau 8. Caractéristiques mécaniques des panneaux de MDF d'Eucalyptus *saligna* et d'urée.

Epaisseur des panneaux	Traction à sec (N/mm)	MOE (N/mm)	MOR (N/mm)	Gonflement (24 heures) (%)
6	1.12	3140	37.4	11
12	0.87	4010	39.8	6
19	0.66	4420	42.2	3
Normes européennes MDF :				
6	0.70	2600	40	22
12	0.65	2500	35	15
19	0.60	2500	30	10

MOE = module d'élasticité, MOR = module de rupture

Des panneaux de fibres ont été fabriqués à partir d'Eucalyptus *globulus*. Pour obtenir des caractéristiques mécaniques similaires à celles des panneaux à base de fibres de *Pinus pinaster*, il faut augmenter la quantité de résine car la présence de particules très fines induit une aire de contact particules/résine plus importante [85].

5.6. NORMES EUROPEENNES SUR LA QUALITE DES PANNEAUX:

Les caractéristiques mécaniques des panneaux de particules sont fonction des valeurs de leur densité, de leur gonflement dans l'eau et de leur résistance mécanique à la flexion statique et à la traction perpendiculaire. Selon les normes européennes, elles dépendent de l'épaisseur du panneau (tableau 9).

Tableau 9. Caractéristiques mécaniques des panneaux de particules selon les normes européennes

Epaisseur (mm)	Densité (kg/m ³)	Flexion statique (MPa)		Traction perpendiculaire (MPa)		Gonflement (%) 24heurs à 20°C	
		V20	V100	V20	V100	V20	V100
8 -13	700	18	19	0.40	0.15	16	12
13 -20	680	16	18	0.35	0.15	16	12
20 - 25	600	14	15	0.30	0.15	16	12
25 -32	600	12	12	0.24	0.10	16	12
32 -40	550	10	10	0.20	0.10	16	12

5.6.1. LE TEST V100 DIN-EN :

Les panneaux de particules pour une utilisation extérieure doivent satisfaire au test V100. Il consiste en une immersion des éprouvettes (50 x 50 mm) dans de l'eau bouillante pendant 2 heures, puis dans de l'eau froide durant une heure. Les éprouvettes sont alors testées encore humides par traction perpendiculaire par rapport à la surface du panneau.

Tableau 10. Exigences pour utilisation générale des panneaux de particules par rapport aux normes européennes EN 312- 2.

		Gamme d'épaisseur (mm)				
propriétés	unités	> 6 à 13	> 13 à 2	> 20 à 25	> 25 à 32	> 32 à 40
BS	N.mm ⁻²	12.5	11.5	10	8.5	7
IB	N.mm ⁻²	0.28	0.24	0.20	0.17	0.14

BS = bending strength, IB = internal bond = cohésion interne.

Tableau 11. Caractéristiques mécaniques requises pour les panneaux utilisés à l'intérieur en conditions sèches (ameublement). (norme EN312 – 3)

		Gamme d'épaisseur (mm)				
propriétés	unités	> 6 à 13	> 13 à 20	> 20 à 25	> 25 à 32	> 32 à 40
BS	N.mm ⁻²	14	13	11.5	10	8.5
MOE	N.mm ⁻²	2.100	1.900	1.750	1.600	1.400
IB	N.mm ⁻²	0.40	0.35	0.30	0.25	0.20

MOE = module d'élasticité

Tableau 12. Caractéristiques mécaniques et hygroscopiques requises pour les panneaux utilisés en extérieur en conditions sèches (norme EN312 – 4)

		Gamme d'épaisseur (mm)					
Propriétés	unités	> 6 à 13	> 13 à 2	> 20 à 25	> 25 à 3	> 32 à 40	> 40
BS	N.mm ⁻²	17	15	13	11	9	7
MOE	N.mm ⁻²	2.700	2.500	2.250	2.000	1.750	1.500
IB	N.mm ⁻²	0.40	0.35	0.30	0.25	0.20	0.20
TS _{24th}	%						

TS = gonflement en épaisseur

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Kulvik, E. Adhesives Age 1976, 19(3): 19-21,.
2. Kulvik, E., Adhesives Age, 1977, 20(3): 33- 34.
3. Pizzi, A.. "Advanced wood adhesives Technology" 1994, chap.4, Marcel Dekker, New York.
4. Drewes, E. and Roux, D.G., Biochem. J. 1963, 87(1): 167- 172.
5. Roux, D.G. and Paulus, E., Biochem. J. 1961, 78: 785- 789.
6. Hemingway, R. W. And McGraw, G.W. Appl. Polym. Sym. 1976, 28.
7. Rossouw, D. du T., Pizzi, A. and McGilliveray. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980, 18 Bis D. du T. Rossouw, M.Sc. Thesis, University of South Africa, Pretoria.
8. Saayman, H.M. and Roux, D.G., Biochem. J. 1965, 97(3):794-801.
9. Roux, D.G., Ferreira, D., Hundt, H.K.L. and Malan, E. Appl. Polym. Symp. 1975, 28 (Proc.Cellul. Conf.,8th, 1974, Vol.1): 33-353.
10. Osman, Z. and Pizzi, A.. Holz Roh Werkstoff, 200260 (5) : 328.
11. Pizzi, A. (). J. Polym. Sci. 1978, 22(8): 2397- 2399.
12. Scharfetter,H. PIZZI, A. and Rossouw, D. du T. IUFRO Conference on Wood Gluing, Merida, Venezuela. 1977
13. PIZZI, A. "Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives", Ph.D. Thesis, University of the Orange Free State, Orange, 1977, South Africa.
14. PIZZI, A. and Scharfetter,H.O., J. Appl. Polym. Sci. 1978, 22(6): 1745-6.
15. PIZZI, A and Roux, D.G. , J. Appl. Polym. Sci. 1978, 22(8): 1945-54.
16. Hillis, W.E. and Urbach, G. J. Appl. Chem. 1959, 9 : 474-82.
17. Hillis, W.E. and Urbach, G. J. Appl. Chem. 1959, 9 (December): 665-673.
18. Plomley, K.F. Australia, Commonwealth Sci. Ind. Res. Organ. Div. For. Prod. Techn. Paper, 1966 , n.46: 16-19.
19. PIZZI, A. J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1980 C18(2): 247-315.
20. Saayman H.M. and Res. Bull, L.I.R.I..466, Leather Industries Research Institute, Grahamstown, South Africa, 1971.
21. McLean,H. and Gardner J.A.F. Pulp Pap., Mag. Can.53, 1952, n.9: 111-114.
22. Herrick, F.W. and Bock, L.H. For. Prods. J. 1958, 8: 269-74,.
23. Plomley, K.F. Australian J. Appl. Sci. 1964, 15(3): 171-82.
24. Rossouw, D. du T. "Reaction kinetics of phenols and tannins with aldehydes", M.Sc.Thesis, University of South Africa, Pretoria, South Africa, 1979.

25. Pizzi, A., Advanced Wood Adhesives Technology, Chap. 5 (A.Pizzi ed.), 1994. Marcel Dekker, New York.
26. Pizzi, A and Stephanou, A. *Holzforschung und holzverwertung*, 1993, 45(2): 30-33.
27. Ohara, S. and Hemingway, R.W. *J. Wood Chem. Technol.* 1991, 11(2): 195-208.
28. Garcia, R. and Pizzi, A.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, 1111 – 1119.
29. Garcia, R and Pizzi, A..*J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, 1093 – 1109.
30. Pizzi, A., Meikelham, N., Bombo, B. and Roll, W. *Holz Roh Werkstoff*, 1995, 53,2201 (30) in, Garcia, R , A. Pizzi.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, 1083 – 1091.
31. Odian, G.Ed. *Polytechnica*, 1994, 823 pp.
32. Kollman, F.F. P., Kuenzi, E. W. and Stamm, A. J. Principles of wood science and technology II: New York, 1975, 312.
33. Maloney, T. M. *Modern particleboard and dry process : Fiberboard manufacturing*, Miller. Freeman, San Francisco, 1977, 367
34. Bender, H. L. *Mod. Plast.* 1953, 30, 136
35. Pizzi, A, Horak, R.M. , Ferreira, D. and Roux, D.G. *Cellul. Chem. Technol.* 1979, 13(6): 753-761.
36. Megson, N.J.L. Phenolic Resins Chemistry, 1958, Butterworths, London,.
37. Pizzi, A. Wood Adhesives, Chemistry and Technology, 1983, Vol. 1, A. Pizzi ed., Marcel Dekker, New York.
38. Lilley, H.S. and Osmond D.W. J., *J. Soc. Chem.* 1947, Ind. London 66: 340-1,
39. Zwarc, M.. "Mechanism of hardening of phenol resols", *Disc. Faraday Soc.* 1947, 2:39-46,
40. Von Heuler, H., Adler, E. and Tröngen, O. *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.* 1942, 15A, n. 11: 1-19
41. Hultsch, K. "Formation and constitution of hardened phenol resins", *Kunststoffe* ,1942, 32: 69-72,
42. dler, E. *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.* 1941, 14B, n. 23: 7.
43. ickerson, M.S. "The thermosetting of phenolic resins", *British Plastics*, 1947, 19, August: 345-346.
44. Roussouw, D. and Pizzi, A. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1980 18(25): 3323-43.
45. Orozhtov, N.N. and Yurvigina, E. N., *Zhur. Obsheei Khim., Khim.* 1931, Ser. 1: 49-64.
46. iegler, E. "Future of plastic films", *Oesterr. Chem.-Ztg.* 1948, 49: 92-102,

47. Ziegler, E., Hontschik I. and Milowiz, L. "Condensation of pseudophenol halides with substituted phenols", *Monatsh.* 1948, 78: 334-42,
48. Caesar, P.D. and Sachanen, A.N. "Triophene-formaldehyde condensation", *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40: 922-8,
49. Shono, T. *Proc. World Eng. Congr. Tokyo*, 1931, 31: 533-6.,
50. Zinke, A. *J. Applied Chem.* 1951, 1: 257-66.
51. Hultsch, K., *Chem. Ber.* 1949, 82 (1): 16-25.
52. Hultsch, K. (1950.). Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, Berlin,
53. Vansheidt, A.A. and Kuznetsova, N. N. *Zuhr. Priklad. Khim.* 1957, 30: 1850-8.
54. Houwink, R., *Trans. Faraday Soc.* 1936, 32: 122-31.
55. Pritchett, E.G.H. , *Chem. Ind.* 1949 295-9.
56. Doroshenko, Y. E., Korshaz, V.V. and Sergeev, V. A., *Sov. Plast. (Engl. Transl.)*, 1966, august: 13-14.
57. Houwink, R., *J. Soc. Chem. Ind.* 1936, 55: 247-59T.
58. Zhao, C., Pizzi, A. and Garnier, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74, 359 – 378.
59. Tomita, B. ,Ohyama, M. and Yun Hse, C. *Holzforchung*, 1994, 48(6) 522 – 526.
60. Pizzi, A. . Advanced Wood Adhesives Technology. 1994, Chap. 4, Marcel Dekker, New York.
61. Deppe, H. *Holz Roh. Werkst*, 1977, 35, 295.
62. Deppe, H. and Ernst, K. *Holz Roh. Werkst*, 1972, 29, 45.,
63. Sachs, H. I. in *Kunststoff- Handbuch 7: Polyurethane*, Hanser, Munich, Vienna, 597, 1983.
64. Lay, D. G. and Cranely,, P. :Handbook of adhesive technology, 1994, Pizzi, A. and Mittal, K. L. (ed.) Marcel Dekker, New York, 405.
65. Grunwald, D. In / *Proceedings 2nd European wood based panel symposium*, WKI, Braunschweig, 1999.
66. DUNKY, M. *WKL – REPORT NO. 32, MKL, Braunschweig*, 1997.
67. "Claims on Wooden chips particleboard vs BAGAS particleboard".2001, In www.eximcorp.org.
68. Maloney, T. M. Modern Particleboard and dry process Fiberboard Manufacture, 1977 Mille freedom publications, San Francisco, 672pp.
69. Haygreen, J.G. and Bowyer, J. L. . Forest Products and Wood Science : An introduction. 1989
Iowa state univ. Press. 828 pp.
70. Euro MDF Board, EMB et CTBA. (1995). MDF, guide d'utilisation , Allemagne, Paris. PP

71. Zhao, C. Formulation de résines phénol formol et phénol urée formol à prise rapide pour panneaux de particules, thèse, 2001 université Henri Poincaré, Nancy 1
72. Euro MDF Board, EMB et CTBA. (1995). MDF, guide d'utilisation , Allemagne, Paris. PP.
73. Moslemi, A. A.. Particleboard : Materials. Southern Illinois University Press, Feller Simons, Inc. London and Amsterdam. 1974, 244pp.
74. Kozłowski, R., Mieleniak, B. and Przepiera, A. ."Plant residues as raw materials for particleboards", 28th international particleboard / composites materials symposium.,1994.
75. Hamid, S. H.,Maadhah, A. G. and Usmani, A. M. Polymer –Pastics Techn. And Engineering 1983, 21 (2): 173 – 208.
76. Encyclopédie.. Encarta Africana, 2000.
77. Atchison, J. E. and Lengel, D. E. In : Proc. 19th inter. Particleboard symp. Washington State Univ. , Pullman, Wash. 1985, pp., 154 – 193.
78. Smith, W. W. Tappi C. A.rept. 1976, 67. pp. 87 – 91.
79. Carvajal, O. , Valdés, J. L. and Puig, J. (1996). " Bagasse particleboards for building purpose". Holz als Roh – und Werkstoff, 54, 61 – 63.
80. Siopongco, J. O. , Pulido, O. R., Lasmarias, V. B. and Pablo, A.A., NSTA technology J. 1982, 44 67.
81. Shukla, K. S. and Prasad, J.. Timber development association, India, 1985 XXXI, 4
82. Oudet, C. (1994°. Polymères, Structure et Propriétés : Introduction, Masson, Paris chap, 4 249.
83. Mobarak, F. and Nada, A. M. J. Appl. Chem. and Biotech., 1975, 25 (9), 659-662 ;
84. Sellers T. J., For. Prod. J. 2001, 51 (6).
85. Krzysik, A. M., Muehl, J. H., Youngquist, J.A. and Franca, F. S.For. Prod. J., 2001, 51 (10).
86. Niekerk, A. V. and Pizzi, A. Holz als Roh –und Werkstoff, 1994, 52.
87. Pranda, J. Drevarsky Vyskum, 1995, 2, 19 – 28.

Références de Normes

- EN 312 – 2 "Particleboards – specification – part 2 : requirements for general purpose boards" EN 312 – 2, 1993.
- EN 312 – 3 "Particleboards – specification – part 3 : requirements for boards use in interior fitments (including furniture) in dry conditions" EN 312 – 3, 1993.

- EN 312 – 4 "Particleboards – specification – part 4 : requirements for load bearing boards use in dry conditions" EN 312 – 4, 1992.

DEUXIEME PARTIE
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE 1

PREPARATION DE MATERIAUX TANNIQUES

1.1. PREPARATION DE POUDRE DE TANINS EN LABORATOIRE:

Les écorces de sous-espèces d'*Acacia nilotica*, nilotica, Ann, tomentosa, Ant, adansonii, Ana et ses fruits, Pana, ont été moulues en utilisant un broyeur électrique.

La taille de particules obtenues est fine ($< 1 \mu\text{m}$). Les différentes poudres ont ensuite été immergées dans de l'eau initialement chauffée à 95°C , dans un rapport de 1 kg de poudre d'écorce pour 6L d'eau et l'extraction a été maintenue durant 24 heures.

1.1.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL D'ATOMISATION A SEC :

Les solutions de tanins obtenues après filtration sur un tamis de maille de 0.001mm ont été pulvérisées à sec dans un appareil d'atomisation à sec (spray dryer). Celui-ci se compose d'une chambre de forme conique équipée d'un système de régulation thermique, d'un pulvérisateur, d'un cyclone, d'un chauffage au gaz, d'un ventilateur et d'une boîte qui sert à collecter la poudre de tanins.

La température de la chambre est fixée à 179°C (400°F) lors de la pulvérisation de nos différents échantillons qui sont récupérés à la sortie du cyclone (figure 27).

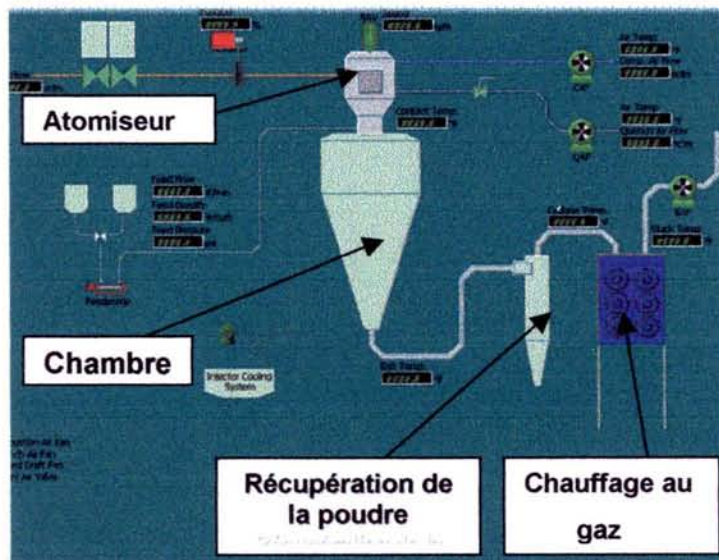


Figure 27. Présentation schématique de l'appareil d'atomisation à sec

1.2. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES TANINS

PULVERISES :

Les poudres de tanins ont été dissoutes pour obtenir des solutions aqueuses de 6 g dans 600 mL d'eau pour chaque espèce. 500mL de chaque solution obtenue sont dilués 2 fois par addition d'eau distillée. Les différents extraits obtenus ont été analysés pour déterminer leur composition chimique et leurs caractéristiques physiques en utilisant les protocoles suivants :

1.2.1. DETERMINATION DE LA MASSE DES MATERIAUX PHENOLIQUES :

100 mL d'extrait en solution ont été filtrés sous vide sur un fritté G4, puis le filtrat mis au contact d'un réactif de stiasnyl (5 mL d'acide chlorhydrique + 10 mL de formaldéhyde à 37 %). Le mélange a été maintenu 24 heures à température ambiante puis la solution et le précipité formé ont été filtrés sur le fritté G4. Le précipité récupéré a été séché à l'étuve à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante.

$$\text{Le pourcentage de matériaux phénoliques} = \frac{CXLX100}{M} \dots\dots\dots(15)$$

C = masse du précipité (matériaux phénoliques)

L = volume de l'extrait (1000mL)

M = masse (sèche) de l'écorce en poudre.

1.2.2. MASSE TOTALE DES MATERIAUX SOLIDES (S₁) :

Avec l'aide d'une pipette jaugée, 100mL d'extrait sont versés dans une capsule en porcelaine sèche. La capsule est placée au bain marie à une température de 100 à 105°C pour éliminer la majorité du solvant, puis elle est placée dans une étuve jusqu'à obtention d'une masse stabilisée. Le taux de matériaux solides est calculé comme suit :

$$\text{Pourcentage total des matériaux solides} = \frac{S_1 \times L \times 100}{M} \dots\dots\dots(16)$$

1.2.3. MASSE TOTALE DES MATERIAUX SOLUBLES (S_2) :

La masse totale des matériaux solubles (S_2) présents dans la solution obtenue à partir de la poudre est calculée au moyen de la formule suivante :

$$\text{Le pourcentage total des matériaux solubles} = \frac{S_2 \times L \times 100}{M} \dots\dots\dots (17)$$

1.2.4. MATERIAUX TANNIQUES

Le pourcentage de matériaux tanniques (tanins, %)) est obtenu en calculant le taux de non tanins (N) selon la méthode standard dite de « poudre de peau » (hide powder) [2]

Le pourcentage de tanins est obtenu par la formule :

$$\text{Tanins (\%)} = \frac{(S_2 - 2N) \times L \times 100}{M} \dots\dots\dots (18)$$

1.3. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RMN C¹³

1.3.1. INTRODUCTION :

La Résonance Magnétique Nucléaire en milieu liquide ou RMN liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques. Les principaux noyaux étudiés sont le proton ¹H, le carbone C¹³ et le phosphore P¹³.

La méthode repose sur le magnétisme nucléaire des noyaux de certains atomes (¹H, C¹³, etc...) possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est à dire qu'il se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique : le spin [3, 4]

1.3.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT :

La physique atomique nous enseigne que certains noyaux possèdent un moment cinétique de spin, P, et également un moment magnétique, μ , qui est définie par la relation suivante :

$$\mu = \gamma P$$

avec γ qui est le rapport gyromagnétique, et γP est la constante caractéristique du noyau considéré. En mécanique quantique, on décrit un système atomique au moyen de fonctions d'ondes, qui provient de la solution de l'équation de Schrödinger [3].

Pour un proton, noyau à nombre quantique de spin

$1 = \frac{1}{2}$ où $m_i = \pm \frac{1}{2}$ les fonctions d'ondes propres sont les suivantes : α pour $m_i = +\frac{1}{2}$

β pour $m_i = -\frac{1}{2}$

m_i correspond au nombre quantique magnétique qui caractérise l'état stationnaire du

noyau. Celui-ci est relié aux nombres de spins I du noyau. Le nombre total possible des états stationnaires ou propres du noyau est donc égal à $2I + 1$. Par conséquent le proton ne peut exister par rapport à son moment de spin que dans deux états stationnaires. Hors champ magnétique les états α et β ont la même dégénérescence. Ce n'est que dans un champ magnétique statique homogène de valeur B_0 et par suite de l'interaction entre B_0 et μ que cette dégénérescence est levée (figure 28).

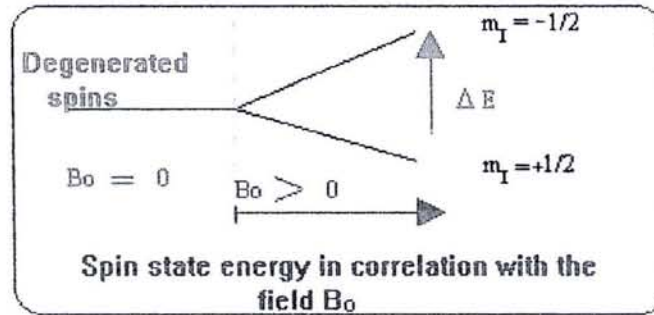


Figure 28. Energie des états de spin en corrélation avec le champ B_0 [3]

La séparation d'énergie ainsi produite qui est proportionnelle à l'intensité du champ B_0 , crée la condition nécessaire à l'existence d'une transition spectroscopique et constitue ainsi la base de la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire.

Le proton occupera l'état α (ou état de plus faible énergie) avec une probabilité plus grande. Plus le champ B_0 augmente, plus la différence d'énergie (ou ΔE) entre les deux états de spins augmente. On décrit la différence d'occupation de l'état fondamental et de l'état excité par la loi de Boltzmann.

$$\left(\frac{N\beta}{N\alpha} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \right) \dots \dots \dots (19)$$

Avec ΔE qui est la différence d'énergie entre les deux états, k la constante de Boltzmann, T la température absolue en °K, $N\beta$ le nombre de spins à l'état excité et $N\alpha$ le nombre de spins à l'état fondamental.

Il n'existe à l'équilibre qu'un faible excès de noyau dans le niveau inférieur. Pour un champ de 1,4T à température ambiante $\Delta E = 0.021 \text{ J.mole}^{-1}$. L'excès de population qui d'après la théorie est déterminant pour la probabilité d'une excitation ne dépasse pas 0,001%.

1.3.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR ANALYSE RMN C¹³ :

Des échantillons de tanins en solutions aqueuses d'extrait sec = 47% ont été analysés par RMN C¹³ en phase liquide. Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 300 FT-NMR. Les déplacements chimiques sont calculés par rapport à la référence (CH₃)₃Si(CH₃)₃SO₃Na dans D₂O. Les spectres apparaissent à 62,90 MHz avec un numéro de transientes d'environ 10000, un temps de relaxation de 5 secondes et une précision de 1 ppm. Le temps de relaxation spin - réseau a été trouvé dans la littérature [5]. Les échantillons ont été dissous dans D₂O dans un rapport 1:4.

1.4. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE PAR IONISATION ET

DESORPTION LASER ASSISTEE , MALDI – TOF :

La spectrométrie de masse par ionisation et désorption laser assistée par matrice avec un analyseur à temps de vol, MALDI -TOF (figure 29) est une technique qui permet de déterminer la masse moléculaire. Elle permet également d'obtenir, par fragmentation (MS/MS), des informations structurales caractéristiques des molécules étudiées. Cette technique d'analyse est très sensible puisqu'elle permet de travailler au niveau de la picomole (10⁻¹² mole), voire à un niveau inférieur. Les domaines d'application sont très variés, des petites molécules de la chimie fine ou de la pharmacie, jusqu'aux gros polymères biologiques (protéines, oligonucléotides et oligosaccharides) ou synthétiques. Il est possible de coupler directement certains spectromètres de masse avec un système chromatographique (liquide ou gazeux).

1.4.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL :

Comme il est montré sur la figure 1.4.1, l'appareil de MALDI-TOF est composé des parties suivantes :

- Une sonde ou porte d'échantillon.
- Une source d'ultraviolet par laser pulsé.
- Des plaques de déviation.
- Un tube d'accélération des ions sous vide.
- Un détecteur à ions et un amplificateur.
- Un système de stockage et de traitement des données (spectres annotés) avec un logiciel

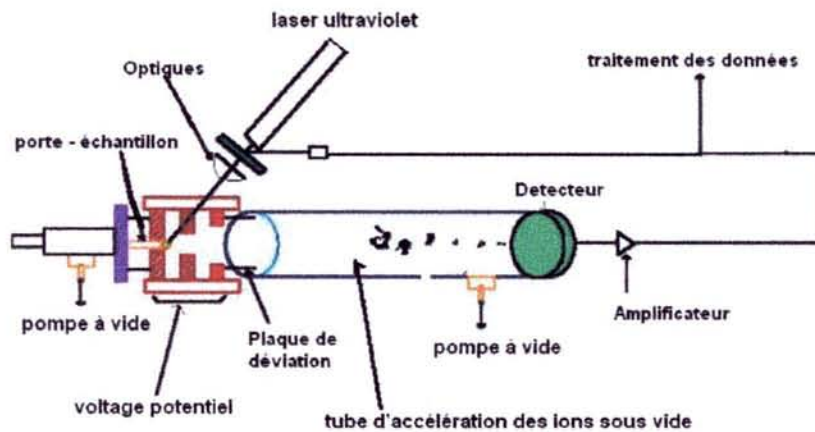


Figure 29. Analyseur MALDI – TOF

1.4.2.METHODE D'ANALYSE :

MALDI – TOF, c'est une technique émergente qui offre la possibilité de déterminer rapidement et précisément de nombreuses caractéristiques des polymères.

La technique d'analyse est basée sur une matrice absorbant dans le domaine ultraviolet . Elle a été développée par Hillenkamp et Karas [6]. La matrice et le polymère sont mélangés au niveau moléculaire à l'aide d'un solvant dans un rapport tel que la matrice reste en excès (le taux entre la matrice et le polymère est de 104). Le solvant empêche aussi l'agrégat du polymère. L'ensemble est placé sur le porte échantillon, le solvant éliminé au moyen d'une pompe à vide d'où une répartition homogène du polymère à étudier dans la matrice (figure. 30.)

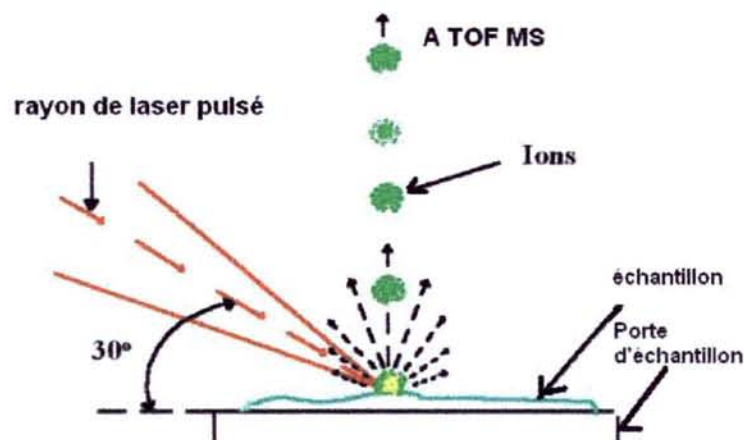


Figure 30. Représentation schématique du principe de la technique MALDI – TOF

L'énergie transférée grâce au laser vibrant à la fréquence appropriée à la matrice est suffisante pour vaporiser partiellement le polymère [7] et faire apparaître des charges sur ses chaînes. Pour une meilleure précision de la caractérisation (soit une augmentation du

rapport signal sur bruit), il est nécessaire de bombarder plusieurs fois la surface avec le laser [7]. Dans la région linéaire de l'analyseur MALDI – TOF (figure 29), la distribution des molécules qui proviennent d'un échantillon dépend de l'énergie cinétique des fragments ioniques qui traversent le tube sous vide avant de parvenir au détecteur. Les ions de petite taille sont donc détectés plus vite que ceux de grande taille.

L'enregistrement en fonction du temps des signaux correspondants à chaque fraction d'ions donne le spectre de MALDI-TOF.

Le temps de vol (t) pour une molécule de masse égale à m et de charge z est proportionnel à $(m/z)^{1/2}$.

On peut utiliser cette relation $t \sim (m/z)^{1/2}$ pour calculer la masse des ions, et puis convertir le spectre en présentant directement la masse en fonction de la charge [6] (figure 31).

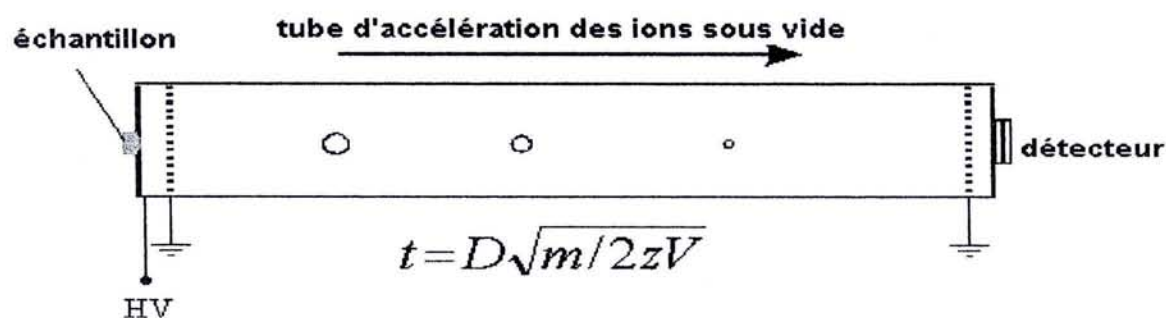


Figure 31. Représentation schématique de la relation entre le temps de vol et la masse molaire

Le MALDI – TOF est une technique très sensible. Les raisons pour lesquelles on utilise des matrices sont les suivantes :

- Absorption d'énergie du rayon laser ce qui empêche la décomposition du polymère.
- Séparation des molécules du polymère les unes des autres [8].

Les matrices doivent avoir des caractéristiques précises : solubilité dans l'eau, l'éthanol et l'acétonitrile, capacité d'absorption du rayonnement laser, réactivité et volatilité.

La proportion appropriée d'un mélange de polymère/matrice et le choix de la matrice sont des facteurs très critiques qui peuvent limiter l'application du MALDI – TOF notamment dans le domaine des polymères synthétiques non solubles dans l'eau. Dans ce cas, il faut en effet découvrir des matériaux qui puissent servir de matrices. Les polymères synthétiques solubles dans l'eau quant à eux nécessitent des conditions d'analyse comparables à celles utilisées pour les biopolymères.

Les types de matrices utilisés pour les biopolymères sont les suivants :

- Dérivés d'acide 2,5 – dihydroxybenzoïque et ses dérivés.

- Dérivés d'acide sinapique.
- Dérivés d'acide indoleacrylique.

Pour l'analyse des biopolymères ou des polymères synthétiques solubles dans l'eau, on utilise seulement le polymère et la matrice.

Pour l'analyse de polymères synthétiques solubles dans des matériaux organiques, on utilise en plus de la matrice des matériaux cationiques comme Na Cl, K Cl pour augmenter la proportion d'ions.

1.4.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE TANINS ANALYSES PAR MALDI – TOF :

Les tanins de Ann, Ant, Ana Pana, Pin et Pécan ont été préparés pour l'analyse par MALDI – TOF selon le protocole suivant :

4 mg de chaque tanin ont été dissous dans 10 mL d'acétone puis, les échantillons en solution ont été mélangés en quantités égales (1 :1) avec une solution d'acide 2,5 – dihydroxy benzoïque utilisé comme matrice à raison de 10mg/mL d'acétone. Pour augmenter la fraction ionique, On a ajouté NaCl. Puis un volume de 0.5 à 1 µL du mélange ainsi obtenu qui est ensuite placé sur le porte échantillon pour analyse en MALDI-TOF [9].

CHAPITRE 2

PREPARATION DES COLLES EN LABORATOIRE

2.1. PREPARATION DES COLLES A BASE DE TANINS :

Du paraformaldéhyde a été ajouté aux quatre types de tanins à hauteur de 8% par rapport à l'extrait sec (47%)

Les tanins ont été polymérisés avec d'autres durcisseurs comme l'urée, les résines PMDI, PF et PUF ajoutés dans différentes proportions qui sont calculées par rapport à l'extrait sec du tanin.

2.2 PREPARATION DES COLLES PHENOL FORMALDEHYDE ET PHENOL UREE

2.2.1 GENERALITES :

Les résines Phénol Formaldéhyde PF et Phénol Urée Formaldéhyde PUF ont été préparées en laboratoire en utilisant un ballon à 3 sorties (tricol) avec agitation et chauffage électrique. Ce réacteur est muni d'un système de contrôle de la température et du pH, d'un condenseur, d'un minuteur et d'un système d'introduction des produits pendant la réaction (figure 32). Les quantités de plusieurs produits à introduire ont été pesées sur une balance de précision au centième de gramme.

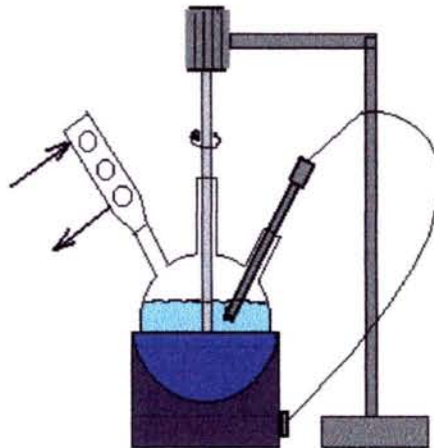


Figure 32. Réacteur pour la préparation des colles en laboratoire

2.2.2. PREPARATION DE LA RESINE PHENOL FORMALDEHYDE, PF :

94 g de phénol sont mélangés avec 40 g d'une solution méthanol/eau (20/80) et 55g de paraformaldéhyde (96%). Après une agitation durant 30 minutes à une température de 40°C, on élève la température à 94°C pendant 30 minutes. On ajoute alors 20 g d'une solution de NaOH à 33% en quatre fois sur une période de 60 minutes [10]. Le mélange est maintenu à la température de 94°C pendant une heure puis refroidi à une température de 25°C. La résine obtenue a un extrait sec de 60%, une viscosité de 3100 cP à 25°C et un pH final de 10.80.

2.2.3. PREPARATION DE LA RESINE PHENOL UREE FORMALDEHYDE, PUF :

94g de phénol, 46.67g de NaOH en solution aqueuse (30%) et 97.3g de formaldéhyde en solution (37%) sont mélangés dans un réacteur agité et chauffé électriquement. Après 10min d'agitation à 30°C, on ajoute 14.4 g d'urée, puis on élève la température du réacteur progressivement à 94°C pendant 30 minutes. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes supplémentaires. On ajoute ensuite 40.5 g de formaldéhyde en solution [11] et on laisse la réaction se prolonger jusqu'à ce que la résine ait une viscosité de 500 à 800 cP, un pH de 11 et un extrait sec de 50% ± 1%.

2.2.4. PREPARATION DES RESINES PHENOL UREE FORMALDEHYDE MODIFIEES PAR L'UREE :

Les résines PUF 1227 et 1224 commerciales ont été modifiées pour abaisser le coût de leur fabrication en gardant et /ou améliorant leur qualité. Des pourcentages différents d'urée (8, 15, 20, 30 et 46%) ont été ajoutés par rapport à l'extrait sec des résines (59%). Deux méthodes ont été utilisées pour préparer ces colles

2.2.4.1.ADDITION D'UREE A FROID :

La quantité d'urée nécessaire (calculée par rapport à l'extrait sec) est tout d'abord dissoute dans une quantité d'eau égale à la quantité d'urée (w/w) puis la solution d'urée est ajoutée sous agitation vigoureuse à 100 g de résine PUF.

2.2.4.2.ADDITION D'UREE A CHAUD :

La quantité d'urée est ajoutée sous forme solide à la résine PUF (100 grammes). Le mélange est ensuite chauffé progressivement à une température de 50°C et maintenu à cette température pendant 30 min.

2.2.5. PREPARATION DE COLLES A BASE DE RESINE PUF POUR ESSAIS INDUSTRIELS

:Le procédé d'introduction de l'urée est un peu modifié par rapport à ce qui a été décrit précédemment. La quantité d'urée nécessaire (calculée pour obtenir 15 ou 20 % d'urée sur l'extrait sec de la résine) est dissoute dans une quantité d'eau égale à la moitié de la quantité d'urée . La solution est ajoutée à la résine puis le mélange est chauffé progressivement à 50°C et maintenu à cette température durant 30 min.

2.3. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES COLLES :

2.3.1. EXTRAIT SEC :

Suivant la norme DIN 16916, un échantillon de 3 à 3,3 g de colle (pesée précise) est placé dans une étuve à 135°C pendant une heure.

L'extrait sec T est alors:

$$T = \frac{\text{Masse de colle après étuvage}}{\text{Masse de colle avant étuvage}} \quad (20)$$

* Au niveau industriel l'extrait sec est calculé de la même façon mais le protocole est légèrement différent.

2 g de colle (pesée précise) sont placés dans une étuve à 120°C pendant deux heures

2.3.2. TEMPS DE GEL :

Suivant la norme DIN 16916, environ 10 g de colle sont placés dans une éprouvette, sous agitation à 100°C jusqu'au durcissement de la colle.

2.3.3. VISCOSITE :

Elle est mesurée suivant la norme DIN 53229, à l'aide d'un viscosimètre digital Brookfield DVII+.

Le disque utilisé est un S21 et la vitesse de rotation est de 20 tours /minute. Pour maintenir la température à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (standard) un bain thermostaté (d'eau circulant) est utilisé.

2.3.4. MESURE DU PH :

Elle est effectuée au moyen d'un pH mètre.

CHAPITRE 3

ANALYSE THERMOMECHANIQUE

3.1. DESCRIPTION DE L'ANALYSEUR THERMOMECHANIQUE (TMA)

Un analyseur thermomécanique permet de mesurer les variations dimensionnelles d'un échantillon placé dans un environnement thermiquement contrôlé. Suivant la méthode de mesure utilisée (compression, pénétration, traction ou flexion), et suivant la charge appliquée (statique ou dynamique), il est possible de déduire les comportements relatifs à la variation dimensionnelle. Celle-ci peut en effet traduire le coefficient d'expansion thermique, la température de transition vitreuse ou de ramollissement, la viscosité, le module de Young. L'appareil utilisé dans cette étude est un analyseur thermomécanique Mettler TMA 40, relié à un processeur TC11 et à un ordinateur, ce qui permet d'enregistrer le thermogramme obtenu pour un traitement ultérieur des données expérimentales. La figure 33. représente schématiquement cet appareil.

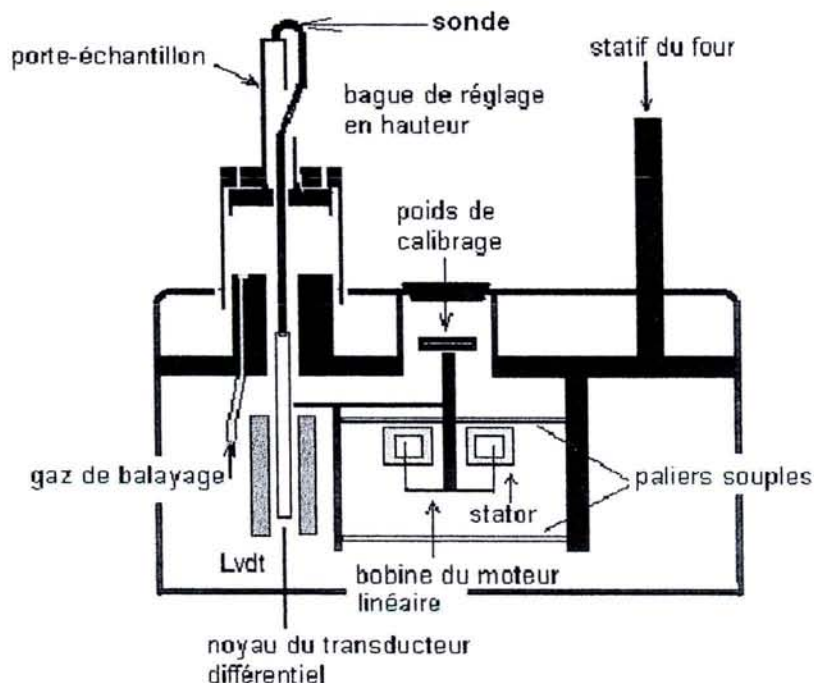


Figure 33 Représentation schématique de l'appareil TMA.

L'échantillon est placé sur un porte échantillon en quartz, un four entourant l'ensemble. La température, programmable, peut varier de la température ambiante à 1000°C, avec une

montée en température maximale de 100°C/min.

3.1.1. MESURE DE LA VARIATION DIMENSIONNELLE :

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

3.1.2. CHARGE D'APPLICATION :

La force d'application maximale à l'intérieur de l'appareil est limitée à 0.5 N, ce qui correspond à un poids d'application de 50 grammes. Il est possible d'augmenter cette charge en surchargeant le poids de calibrage, chaque gramme supplémentaire appliqué accroissant la force d'application de 0.01 N. La charge maximale tolérée est de 200 grammes, soit 2 N.

Cette force appliquée peut se décomposer en une composante dynamique et une composante statique sans surcharge du poids de calibrage, la somme de ces deux composantes ne doit pas excéder 0.5 N ainsi, à une composante statique, c'est-à-dire permanente, peut se superposer une composante dynamique, s'additionnant et se soustrayant de la composante statique avec une période de 6 secondes, fixée par l'appareillage. Cet arrangement expérimental se nomme : charge d'application dynamique (DLTMA) et peut fournir des informations sur le comportement viscoélastique ou élastique du matériau.

Dans cette étude, nous utiliserons, en flexion, une charge d'application dynamique (0.3 ± 0.2 N), avec un accessoire approprié représenté sur la figure 34.

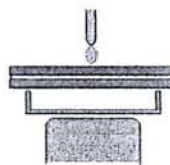


Figure 34. Accessoire TMA pour la flexion trois points.

3.2. MESURE DU MODULE D'ELASTICITE RELATIF

3.2.1. GENERALITES

Les figures 35 et 36 schématisent les conditions auxquelles est soumis un échantillon lors d'une analyse thermomécanique : une force F est appliquée par la sonde de mesure au milieu de la portée L . Cette force F amène le fléchissement f de l'échantillon et deux forces de réaction $F/2$ au niveau des points de contact échantillon-étrier.

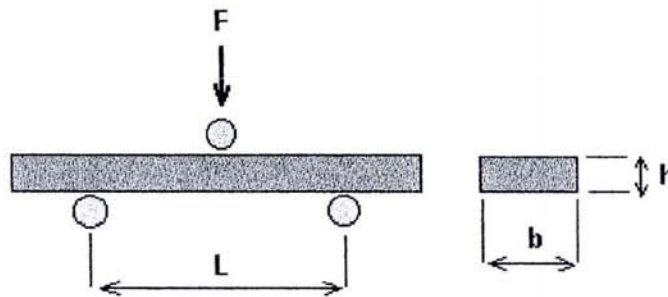


Figure 35 Représentation schématique d'un échantillon pour une analyse thermomécanique en flexion trois points

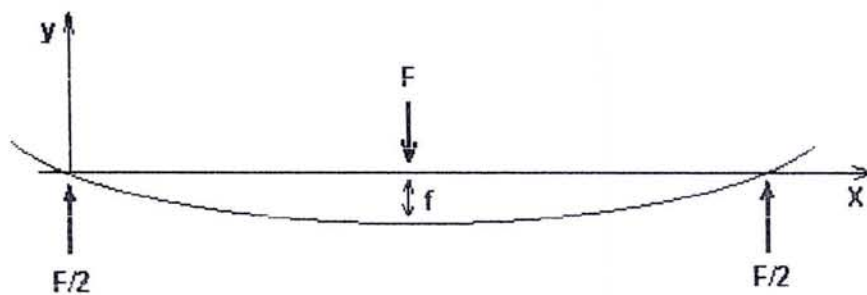


Figure 36. Représentation schématique des forces s'appliquant sur un échantillon lors d'une analyse thermomécanique en flexion trois points

Pour suivre, à l'aide de la TMA, la modification d'un module d'élasticité, la méthode dynamique est nécessaire. Toutes les 6 secondes, la force permanente appliquée sur le composite (F_{stat} fixée dans ce travail à 0.3 N) est modifiée d'une composante dynamique (F_{dyn} ici ± 0.2 N). La charge totale appliquée passe donc toutes les 6 secondes de 0.1 ($F_{\text{stat}} - F_{\text{dyn}}$) à 0.5 N ($F_{\text{stat}} + F_{\text{dyn}}$).

L'analyseur thermomécanique est capable d'enregistrer toutes les 6 secondes les modifications de la flèche (déflexion) Δf qu'engendre la différence des deux forces appliquées ΔF ($F_{\text{max}} - F_{\text{min}} = 2 \times F_{\text{dyn}}$ soit dans ce travail 0.4 N).

Si nous ne perdons pas de vue que l'échantillon est constitué de deux plaquettes de placage reliées par une couche d'adhésif initialement liquide, il semble évident qu'au début de l'analyse, la cohésion de cette couche d'adhésif est si faible qu'elle ne peut transmettre les contraintes auxquelles elle est soumise. La plaquette supérieure assume donc seule ces contraintes, les contributions de la plaquette inférieure et de la couche d'adhésif à la résistance mécanique de l'ensemble peuvent être considérées comme nulles.

Lors de la montée en température, et par conséquent du durcissement de l'adhésif, ce dernier transmet de plus en plus de contraintes à la plaquette inférieure, tant et si bien qu'à la fin du durcissement l'échantillon se comporte comme un bois massif.

3.2.2. EXPRESSION MATHÉMATIQUE DU MODULE RELATIF

Pour les matériaux élastiques, le module d'élasticité s'écrit ainsi [12]:

$$E = \frac{1}{4b} \left(\frac{L}{h} \right)^3 \frac{\Delta F}{\Delta f} \quad (21)$$

avec:

L: distance de portée (17 mm),

b: largeur de l'échantillon (6 mm),

h: épaisseur de l'échantillon.

Le composite bois-adhésif n'est cependant pas un matériau élastique mais plutôt un matériau viscoélastique. Son comportement est en effet lié à l'état de l'adhésif, à la température et au temps de mesure. Il est ainsi préférable de parler, dans notre cas, de module d'élasticité apparent.

Cependant, le module d'élasticité apparent mesuré dépend toujours, d'une part, du module de la résine étudiée et, d'autre part, de celui du support utilisé. Or, la variabilité du matériau bois est un paramètre sur lequel nous n'avons aucun contrôle. C'est pourquoi, afin de minimiser au maximum l'influence de la variabilité naturelle du bois et d'examiner

ainsi raisonnablement le rôle de l'adhésif dans l'évolution du module d'élasticité apparent [13,14] nous utiliserons, par la suite, le module apparent relatif E_r (qui, pour faciliter la lecture de ce mémoire, sera appelé module relatif), défini de la manière suivante:

$$E = \frac{E - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} \dots \dots \dots (22)$$

avec: E : module d'élasticité apparent, à la température "T"

E_{\min} : module d'élasticité apparent minimum.

E_{\max} : module d'élasticité apparent maximum

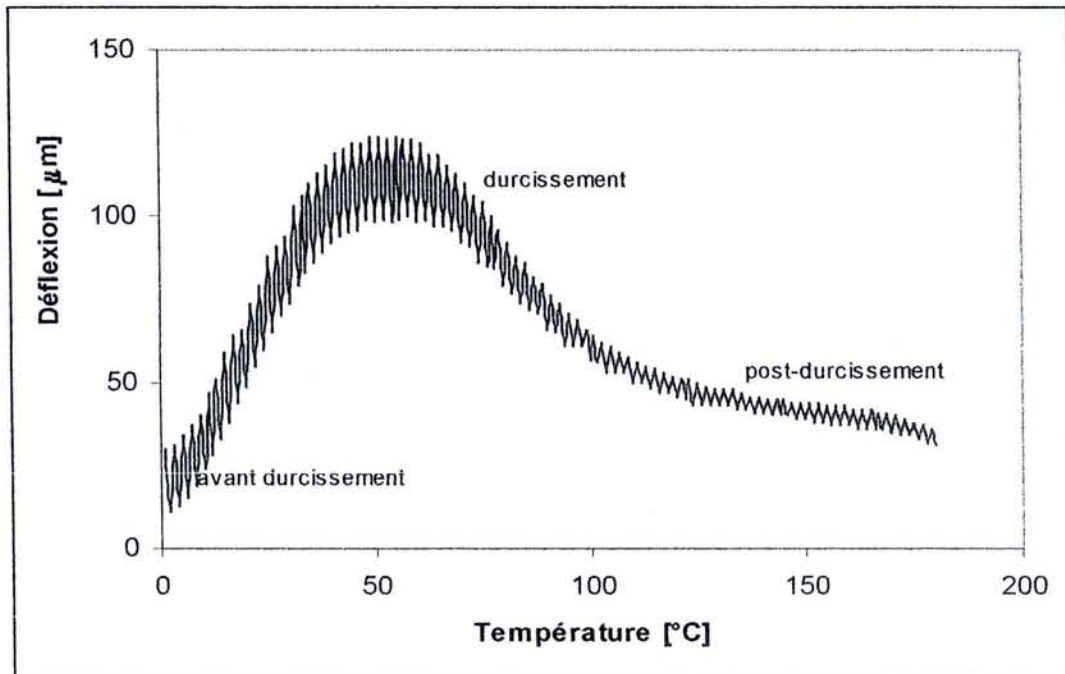


Figure 37. Représentation schématique d'un thermogramme TMA en mode dynamique.

Lors de l'analyse d'un échantillon, ΔF et L sont fixés, ΔF par les paramètres utilisés et L par l'appareillage. De plus, b et h (respectivement les largeurs et épaisseurs de l'échantillon) ne varient pas au cours de l'analyse. Le module relatif, à la température T , peut alors s'exprimer ainsi:

$$Er = \frac{\frac{1}{\Delta f(T)} - \frac{1}{\Delta f_{\min}}}{\frac{1}{\Delta f_{\max}} - \frac{1}{\Delta f_{\min}}} \dots \dots \dots (23)$$

avec: $\Delta f(T)$: déflexion à la température "T"

Δf_{\min} : déflexion minimale

Δf_{\max} : déflexion maximale

Les figures 37 et 38 représentent respectivement un thermogramme TMA et l'allure du module relatif lui correspondant. On peut observer sur ces figures trois parties bien distinctes:

- * une forte déflexion (faible module relatif),
- * le durcissement lui-même avec une diminution de la déflexion (augmentation du module relatif)
- * une partie de post-durcissement avec une déflexion faible et stable (et un module relatif élevé et constant).

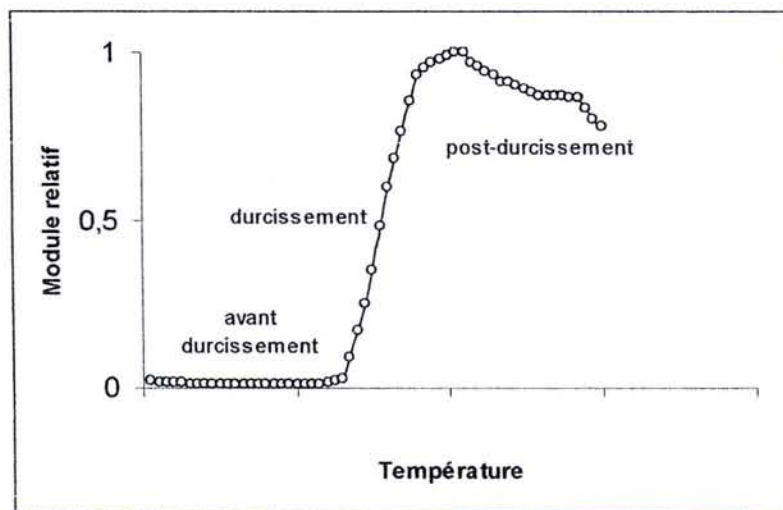


Figure 38. Représentation schématique du module relatif d'un échantillon analysé en TMA (voir le thermogramme figure 37).

3.2.3. MESURE DE LA FLECHE A LA TEMPERATURE T

La figure 39 schématise la déflexion en fonction de la température : la force appliquée est minimale aux points A et C (moindre déformation), elle est par contre maximale au point B; soit:

$$F_A = F_C = F_{\min} \quad \text{et} \quad F_B = F_{\max} = F_{\min} + \Delta F$$

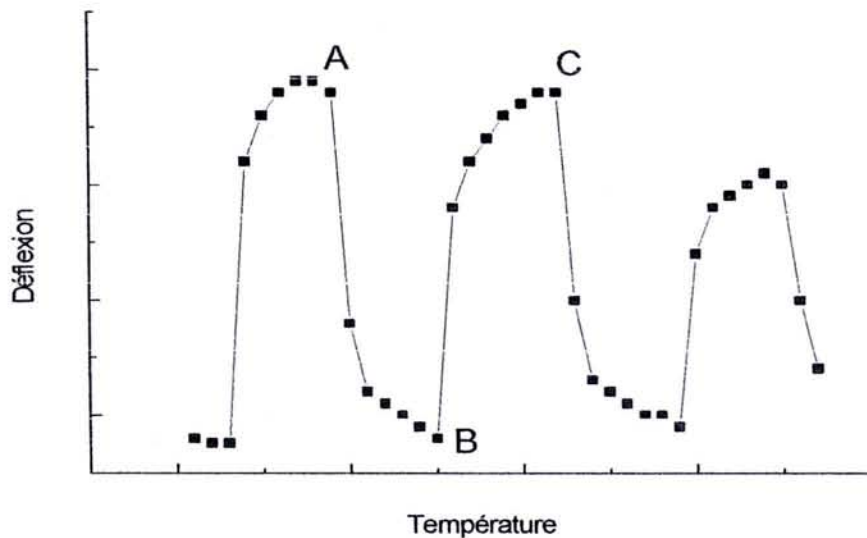


Figure 39: Agrandissement schématisé d'un thermogramme TMA.

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

$$\Delta f_B = \left| f_B \frac{f_A + f_C}{2} \right| \dots \dots \dots (24)$$

Cependant, pour effectuer une mesure valable du module relatif, il convient de prendre en compte la variation dimensionnelle de la sonde de mesure. Cette valeur, devant être déduite de la déformation de l'échantillon, n'est quasiment pas dépendante de la température et est égale à 3.15 μm . D'où:

$$\Delta f_B = \left| f_B \frac{f_A + f_C}{2} \right| - 3,15. \text{ (en } \mu\text{m).} \dots \dots \dots (25)$$

3.2.4. ACQUISITION DES DONNEES EXPERIMENTALES

L'analyseur thermodynamique nous permet d'obtenir des fichiers expérimentaux au format texte (TXT), présentant l'épaisseur d'un échantillon en fonction de la température. Un programme en Turbo Pascal Orienté Objet (v. 7.0, Borland Ed.) a été établi afin d'obtenir, à partir de chacun de ces fichiers, de nouveaux fichiers nous donnant :

- 1 – Le module d'élasticité relatif en fonction de la température.
- 2 – L'évolution de la variation de la flèche Δf en fonction de la température.
- 3 – La variation minimale de la flèche et la température lui correspondant.

Les nouveaux fichiers ont ensuite été traités avec le logiciel Origin (Microcal Ed.) afin d'obtenir la dérivée du module relatif.

3.3. CALCUL DU NOMBRE DE DEGRES DE LIBERTE M :

De récents travaux de modélisation [15,16] sur la formation de réseaux de finitions photopolymérisables pour bois de type polyester et sur la polycondensation d'adhésifs pour le bois ont mené à une relation mathématique

$$f = km/\alpha E \quad (26)$$

avec:

E = énergie d'interaction à la surface polymère synthétique / bois calculée par mécanique moléculaire (travail d'adhésion),

m = nombre de degrés de liberté de segments de polymère entre deux nœuds de réticulation (liaisons tridimensionnelles),

α = coefficient de branchement de Flory, donc fonctionnalité originelle du polymère,

k = constante dépendant des dimensions de l'échantillon utilisé (k prend ici la valeur de 16),

f = déflexion mesurée par analyse thermomécanique.

Des équations de régression corrélant directement m avec E et m avec f ont été dérivées du durcissement des résines phénol formaldéhyde (PF), résorcinol formaldéhyde (RF), mélamine formaldéhyde (MF) et tanins formaldéhyde (TF) [17]:

$$m = 0.919\alpha^{-0.579} \dots \dots \dots (27)$$

$$E = km / (0.1081 + 0.683) \dots \dots \dots (28)$$

L'équation permet donc le calcul du nombre de degrés de liberté et la corrélation de ce nombre avec le \overline{DP}_n ou toute autre caractéristique de la résine utilisée.

3.4. SYSTEMES ETUDIES

Les échantillons utilisés sont préparés de la façon suivante : 40 μ g d'adhésif sont uniformément étalés entre deux plaquettes de bois de hêtre déroulé de 21 x 6 mm par 0.6 mm d'épaisseur et de 8 à 12% d'humidité relative. Chaque système est analysé trois fois, pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus.

Les systèmes étudiés sont les suivants :

- 1 - Les tanins d'Ann, Ant, Ana et Pana seuls à trois valeurs de pH (4, 5 et 7) et avec :
- 2 -8% de paraformaldéhyde.
- 3 - 5% de paraformaldéhyde +5% d'urée.
- 4 - 5% de paraformaldéhyde + 10% de PMDI.
- 5 - 5% de paraformaldéhyde + 20% de PMDI.
- 6 - 5% de paraformaldéhyde + 30% de PMDI.
- 7 - 10% de chaque tanin à pH 7 avec 90% de résine PF à pH 10.
- 8 - La résine PF + PMDI en proportions différentes.
- 9 - La résine PUF+PMDI en proportions différentes.

CHAPITRE 4

FABRICATION DE PANNEAUX DE PARTICULES EN LABORATOIRE

On a utilisé une presse hydraulique à chauffage électrique (figure. 40), avec un cycle de pressage à 3 paliers.



Figure 40 La presse pour la fabrication de panneaux

4.1.LES PARTICULES

4.1.1. PARTICULES DE BOIS :

Les panneaux sont réalisés à partir de particules non triées, prélevées directement en sortie d'un séchoir d'une installation industrielle. Le mélange se compose de copeaux de résineux et de feuillus.

Nous n'avons utilisé qu'un type de particules afin de réaliser des panneaux monocouches, les particules ayant une humidité = $3 \pm 0,5\%$.

4.1.2. PARTICULES DE CHANVRE :

Les particules mélangées ont des tailles différentes : les particules fines ont une longueur de 1,2 cm, les moyennes de 2,2 cm et les grandes ont de longueur de 4 cm. Leur humidité est de 8 - 15%.

4.1.3. PARTICULES DE BAGASSE :

Après extraction, une tonne de canne à sucre produit environ 250 à 300 kg de débris appelée bagasse. La bagasse renferme en moyenne 45 % d'eau, 48,5% de fibres et 2,5 % de matière dissoute (principalement du sucre). Les fibres de la bagasse sont insolubles dans l'eau, elles se composent de cellulose, de lignine et de pentosanes. Les fibres de bagasse que l'on a utilisées sont des fibres longues qui restent au dessus du tamis N°. 38.

4.1.4. PARTICULES DE TIGES DE COTON :

Les tiges de coton sont mouluées puis tamisées pour réduire la quantité de particules fines.

4.1.5. PARTICULES DE PAILLE DE MAÏS ET COQUES D'ARACHIDE :

Les pailles de maïs sont coupées pour produire des particules de 2 à 3 cm, elles sont utilisées sans enlever la moelle.

Les coques d'arachide sont utilisées sans réduire leur taille initiale.

4.2. PRODUCTION DE PANNEAUX EN LABORATOIRE :

Afin de réaliser des panneaux monocouches, nous avons effectué les étapes suivantes :

4.2. 1. ENCOLLAGE DES PARTICULES

Les particules sont encollées dans une encolleuse à tambour rotatif (figure 41). Elles sont mises en mouvement et le mélange collant est introduit par un orifice situé sur la partie supérieure de l'encolleuse. L'encollage dure le temps d'introduction de la colle plus environ 60 secondes.

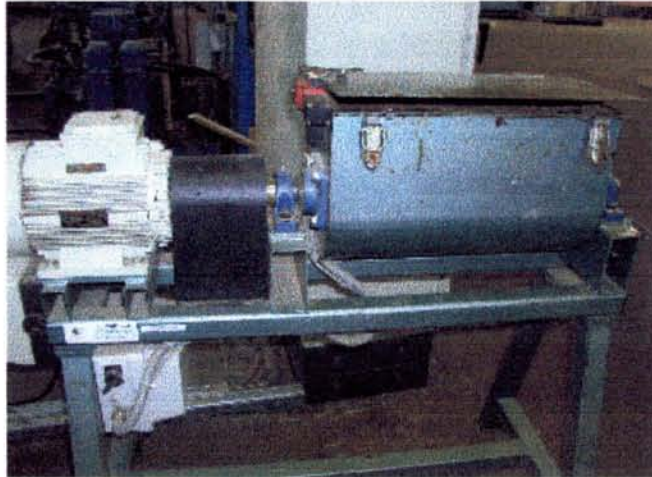


Figure 41 Encolleuse utilisée pour la fabrication de panneaux de particules

4.2.2. PRESSAGE ET CARACTERISTIQUES DES PANNEAUX

Les panneaux sont pressés à une pression maximale de 28kg/cm^2 selon d'un cycle de pressage décroissant, à une température de 195°C et durant des temps variable (5 à 7.30 minutes). La taille des panneaux expérimentaux est de 35 cm x 31 cm, pour des épaisseurs variables de 15 mm ou 16 mm.

La densité quant à elle est fixée à plus de 610 et jusqu'à 700 kg/m^3 pour les épaisseurs de 15 et 16 mm. Un écart de $\pm 20\text{ kg/m}^3$ est cependant tolérable car les résultats restent encore comparables dans cette fourchette de masses volumiques.

4.3. DETERMINATION DE LA PROPORTION DES PRODUITS

Pour calculer la proportion de chaque produit, on part de valeurs fixées qui sont:

- La masse volumique désirée.
- Les dimensions du panneau (données par le moule de prépressage).
- L'humidité des particules avant et après collage.
- Le taux d'encollage des particules.

Ainsi, pour un panneau de 15 mm ayant les caractéristique suivantes :

- Dimensions = 35 cm x 31 cm.

La masse de particules encollées est :

$$35 \times 31 \times 1.5 \times 0.610 = 992.8\text{g} (\approx 1000\text{ g}) \text{ par panneau.}$$

Pour un panneau de 16 mm d'épaisseur, la masse de particules encollées est

$$35 \times 31 \times 1.6 \times 0.700 = 1215\text{ g par panneau.}$$

4.4. CARACTERISATION DES PANNEAUX

4.4.1 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

Epaisseur : mesurée après ponçage.

Masse volumique de laquelle on tire la densité : mesurée sur deux échantillons par panneau.

4.4.2. CARACTERISTIQUES MECANIQUES

4.4.2.1. TRACTION A SEC DES PANNEAUX DE PARTICULES

Les essais de traction perpendiculaire sont réalisés suivant la norme DIN EN 319. Les panneaux sont découpés en morceaux de 50 mm x 50 mm, à raison de 5 éprouvettes par panneau. Les éprouvettes sont collées sur des semelles en contreplaqué à l'aide d'une résine thermoplastique à base de silicone. Les échantillons à tester sont fixés entre les mors d'une machine de traction (figure 42.). On obtient les intensités de forces de rupture qui sont transformées en contraintes de rupture (connaissant la surface des éprouvettes).

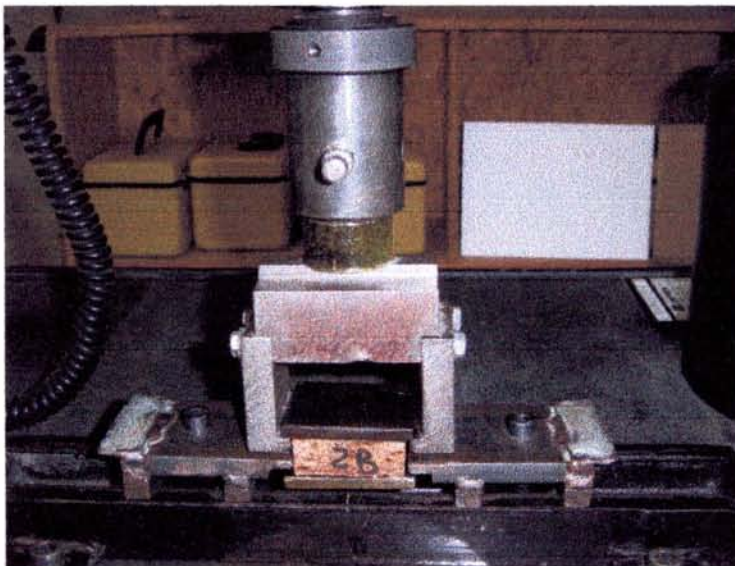


Figure 42. Machine de traction

4.4.2.2. TRACTION APRES TREMPAGE DANS DE L'EAU BOUILLANTE (V100 ET V100 MODIFIES)

V100 :

5 éprouvettes sont découpées par panneau pour l'essai de traction V100. Suivant la norme NF 51-262, les échantillons collés à leurs semelles sont placés pendant 2 heures dans de l'eau bouillante, puis une heure dans l'eau froide. Ils sont ensuite séchés à 60°C pendant 1 heure puis testés.

V100 MODIFIE :

Ce test consiste à plonger des échantillons de panneaux de particules de 50x50mm dans de l'eau bouillante puis les sécher (103°C +/- 2°C, 16 heures) avant de les tester en traction perpendiculaire. La modification par rapport au V100 classique est l'étape de séchage qui n'existe pas initialement. Ce test V100 modifié est réservé aux panneaux destinés à un usage extérieur.

D'après la norme DIN 68763, la contrainte de rupture maximale de ces panneaux doit alors être supérieure à 0,15 MPa pour valider le test V100, en utilisant la formule suivante :

V100 modifié = (valeur de traction après 2heures dans l'eau bouillante)X 0.2605+0.0905

4.4.2.3.GONFLEMENT EN EPAISSEUR

Des essais de gonflement en épaisseur ont été réalisés en plaçant des prouvettes de 50X50mm dans de l'eau bouillante pendant deux heures, puis dans une étuve à une température de 105°C pendant 16 heures. Le gonflement est calculé grâce à l'équation suivante :

$$\text{Gonflement en épaisseur \%} = \frac{df - di}{di} \dots\dots\dots(29)$$

df = épaisseur après traitement (mm).

di = épaisseur avant traitement (mm).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Society of leather trade chemists.. Official Methods of Analysis. 1965 S. T. C., Redboure, 225pp.
- 2 Jamet, A. Les Tanins. Ecole Française de Tannerie. 1956, 280 pp.
- 3 Canet, D. La RMN, concepts et méthode. Inter édition, 1991.
- 4 Girault, J. P. "Résonance magnétique nucléaire : Evolution instrumentale et analyse de structure". TecTechniscope de bio futur, 1990, n : 38.
- 5 Breitmaier, E. W., Voelter: Carbon-13 Spectroscopy, 13 Edition, VCH, Weinheim, 1987.
- 6 Karas, M. ; Hillencamp, F., Analytical. Chem, 1992, 64, 2866.
- 7 Beavis, R.C. Org. Mass Spec., 1992, 27, 653.
- 8 Creel, H. S. Trends Polymer Sci., 1993 1(11), 336.
- 9 Pasch, H., Pizzi, A. and Rode, K. Polymers, 2001, 42 (18) : 7531 – 7539
- 10 Pizzi, A. Advanced Wood Adhesives Technology, 1994, chapter 4, Marcel Dekker, New York.
- 11 Zhao, C. Pizzi, A. and Garnier. S. J. Appl. Polym. Sci., 1999 74, 359 – 378.
- 12 Guitard, D. "Mécanique du matériau bois et composites", collection Nabla, CEPAD, 1987.
- 13 Yin, S.. "Caractérisation par analyses thermiques de la polycondensation d'adhésifs aminoplastes et du durcissement de composites modèles bois-adhésifs", Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy, France.
- 14 Yin, S., .Deglise, X .and.Masson, D. Holzforschung, 1995, 49(6): 575-80.
- 15 Pizzi, A., Probst , F. and. Deglise, X. J. Adhesion Sci.Technol., 1997, 11(4): 573-89.
- 16 Probst, F., Laborie M.P., Pizzi, A., Merlin, A. and Deglise, X. Holzforschung, 1997, 51(5): 459-67.
- 17 Pizzi, A. J. Appl.Polymer Sci. 1997, 49(2): 2157-70.
- 18 Normes DIN EN 319.

TROISIEME PARTIE
RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 1

CARACTERISATION DES TANINS

1. INTRODUCTION

Plusieurs techniques ont été utilisées pour identifier les structures et la composition chimique des quatre types de tanins provenant de *l'acacia nilotica*, une espèce particulièrement dominante au Soudan. Il s'agit de l'analyse chimique de l'extrait en poudre provenant de l'écorce des quatre tanins et de la spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire, RMN ^{13}C , qui permet l'étude des composés en solution, (Cf. ch.1, études expérimentales). Cette dernière technique sert aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale, elle est très performante pour obtenir des renseignements structuraux sur les composés moléculaires. Parallèlement, un logiciel intégré de simulation, Chemwindows, et la détermination du temps de gel ont été utilisés pour vérifier les résultats obtenus par RMN.

La dernière technique que nous avons utilisée, MALDI-TOF, a servi à vérifier la présence d'oligomères dans les différents extraits de tanins pulvérulents.

1.1.ANALYSE CHIMIQUE DES TANINS :

Les extraits des quatre types de tanins dérivent de l'écorce des sous-espèces de *l'acacia nilotica* : *nilotica* (Ann), *tomentosa* (Ant), *adansonii* (Ana) et des fruits d'*adansonii* (Pana). Ils ont été analysés après pulvérisation à sec (Cf. études expérimentales) pour déterminer leur pourcentage. Le tableau 13 ci – dessous regroupe les résultats obtenus :

Tableau 13. Composition chimique de l'écorce d'*Acacia nilotica* et ses sous-espèces à partir des extraits en poudre analysés

Extrait	tanins (% sur l'extrait)	Matériaux phénoliques totaux (% sur l'extrait)	Matériaux solubles (% sur l'extrait)	Pureté du tanin
Ann	48.9	64	78.7	0.6
Ant	54.4	57	78	0.7
Ana	53.4	70	80.6	0.7
Pana	45.7	32.3	81	0.6

Les résultats obtenus montrent que les quatre types d'écorce contiennent un taux élevé de tanins. Ant et Ana ont des taux plus élevés (54 et 53%) que Ann et Pana (48 et 45%) respectivement.

Les pourcentages de matériaux polyphénoliques riches en tanins condensés [1] sont élevés pour les quatre types de tanins. Ana a le pourcentage le plus élevé (70%), ce qui nous laisse présager d'une plus grande réactivité par rapport à Ann et Ant dont les pourcentages ne sont que respectivement, de 64% et 57% .

Pana a un taux de polyphénols moindre soit 32% et devrait être beaucoup moins réactif que Ana, Ann et Ant.

Le taux de matériaux solubles dans d'eau (sucre, gommés, tanins) avoisine 80% pour les quatre tanins analysés. Le pourcentage élevé de matériaux solubles dans l'eau indique indirectement la présence de tanins puisqu'ils sont solubles dans l'eau chaude [2].

La pureté des tanins (rapport tanins/non tanins) est identique pour Ana et Ant (0.7) et un peu plus élevée que celle de Ann et Pana qui ont la même valeur (0.6).

Là encore, les résultats obtenus semblent indiquer que Ana et Ant seront plus réactifs puisque possédant une plus grande proportion de tanins.

1.2.ANALYS PAR SPECTROMETRIE RMN C¹³ :

Les quatre types de tanins ont été analysés à partir de solutions aqueuses concentrées (47.6%). D'après les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN C¹³ (figures 43 à 46), il apparaît que les quatre tanins sont de type prodelphinidine - procyanidine avec des proportions variables de prodelphinidine et de procyanidine.

Il y a également d'autres différences importantes entre les quatre tanins, à savoir :

- La bande des sites C6, C8 libres (qui n'ont pas réagi) à 97 - 98 ppm (tableau 14) est la plus sensible et indique directement la réactivité et le degré de polymérisation du tanin [3]. Cette bande est plus faiblement intense dans le cas de Ann (30) comparativement aux trois autres tanins Ant (33), Ana (40) et Pana (27) (Cf. tableau 14). Ceci confirme que son niveau de condensation est plus élevé que pour les autres. On note également que sa polymérisation est rapide et que sa viscosité est plus faible que pour les autres tanins, (tableau 15). Par rapport aux spectres des autres tanins, celui de Ana présente une intensité plus grande pour cette bande ce qui indique que son niveau de condensation est plus bas et qu'il a un degré de polymérisation plus petit que pour Ann.

Tableau 14. Analyse ^{RMN C13} des quatre tanins en fonction des bandes et de leur intensité (%).

			Anneau - B				Interflavonoïde	Interflavonoïde		libre			
			catéchol	Pyrogall									
	C5,C7 C9	C3' C4'	C'1	C1'	C'6	C'5, C'2	C4-C8	C4-C6	C10	C6,C8	C2	C3	C4
Sign- eaux ppm	160- 155	145- 148	131- 129	132- 135	123- 121	120- 116	115-110	105	103	97- 98	86- 83	71- 68	28
Ant	60	100	25	50	33	83	50	25	25	33	25	25	25
Ann	60	100	30	40	50	70	60	20	20	30	30	20	20
Ana	75	100	40	20	40	100	50	30	20	40	40	40	10
Pana	36	9	18	10	18	18	100	-	27	27	9	27	18

Tableau 15. Viscosités des quatre extraits de tanins à 25°C en mPa.s.

extraits sec : 47%	
Ann	558.8
Ant	607
Ana	2090
Pana	717

- L'intensité très faible de C8 libre indique la présence de la liaison interflavonoïde C4 – C8 à 110 – 115 ppm d'intensité plus élevée. Cette bande (C4- C8) indique le degré de polymérisation moyen en nombre (\overline{DPn}). Le tanin de Ann a la plus grande intensité pour cette bande (60). (figure.43). Ceci confirme que Ann a un degré de polymérisation plus élevé que les tanins de Ant (figure 44) et de Ana qui ont des intensités respectives de 50 et 45 %, donc un degré de polymérisation inférieur à celui de Ann. Le tanin de Pana donnant une intensité plus élevée pour cette bande, on s'attend à ce qu'il ait un degré de polymérisation plus élevé que les autres tanins.

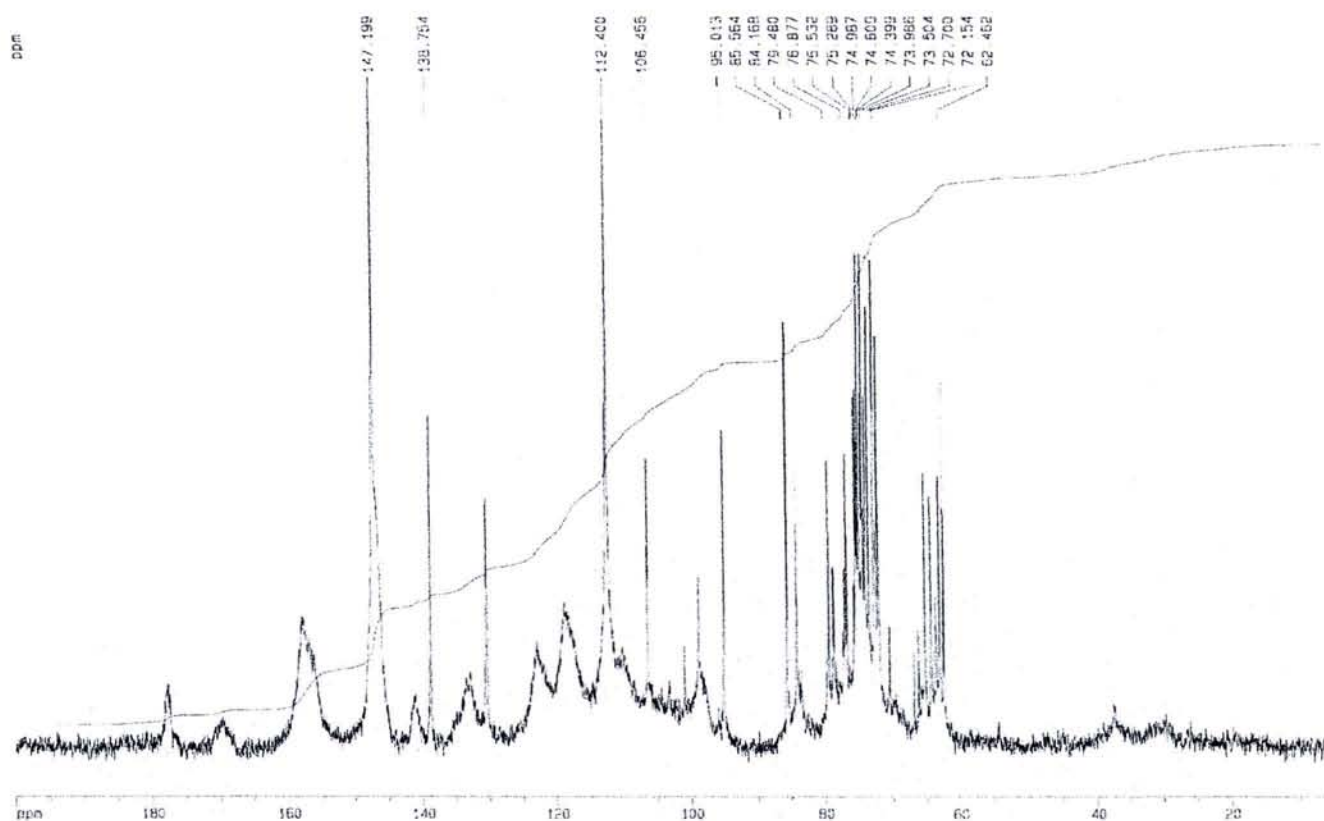


Figure 43. Spectre de RMN C¹³ pour Ann

- La bande du C6 libre indique les taux de la bande C4 – C8 de liaisons interflavonoïde. L'intensité forte de cette bande indique la prédominance de C4 – C8. On note que Ana présente la bande de plus forte intensité (40) ce qui indique un taux élevé de catéchine, suivi par Ant (33) (figure 44) et Ann (30).

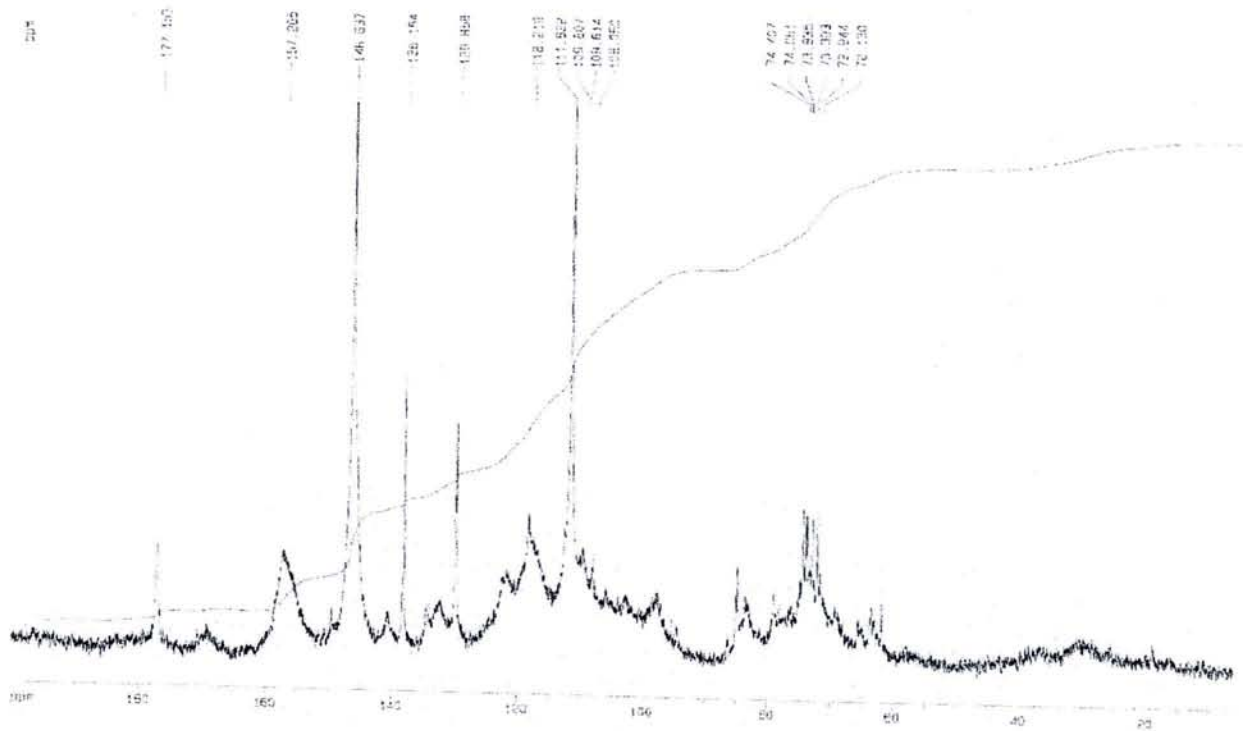
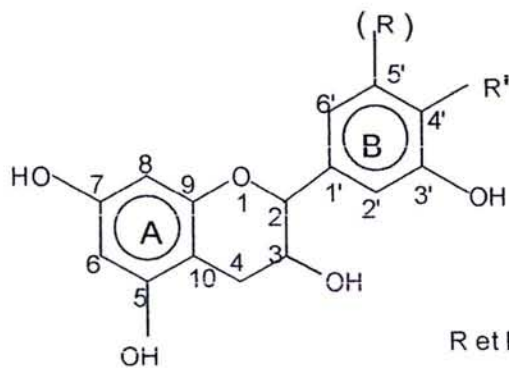


Figure 44. Spectre de RMN C¹³ pour Ant

- C5', C2' à 120 – 116ppm et C6' à 121-123ppm servent à déterminer la proportion de l'anneau – B (figure. 45) de type pyrogallol [3,4].



R et R' = OH (anneau -B =pyrogallol)
 R = zéro (anneau -B =catéchol)
 R et R' = zéro (anneau -B = afzelechin)

Figure 45. Structure d'un monomère de tanin [3]

- L'intensité de la bande des sites C6 libres et C8 libres (anneau -A) à 98 – 97 ppm indique indirectement le degré de polymérisation des tanins. Ana présente la bande de plus grande intensité (figure. 46) et possède donc un degré de polymérisation moins élevé. Ceci est confirmé par sa viscosité très grande due à un taux de ramifications très important. Pana présente quant à lui une bande très peu intense (figure. 47) en accord avec le fait qu'il réagit plus lentement que les autres tanins.

- L'intensité plus faible de ces bandes indique une plus grande réactivité du tanin. Pour Pana, l'intensité de ces bandes est la plus basse, néanmoins il ne présente pas une grande réactivité. Cela est dû à la grande quantité de tanins hydrolysables de type polygallique qu'il contient et dont la présence est mise en évidence par les bandes à 185 – 183, 170, 138 – 141, 123, 104, 49 et 31ppm (figure.47). Concernant les autres tanins, les résultats confirment que Ana est le moins réactif devant Ann et Ant, il a une viscosité élevée qui influence son niveau de condensation (tableau 15).

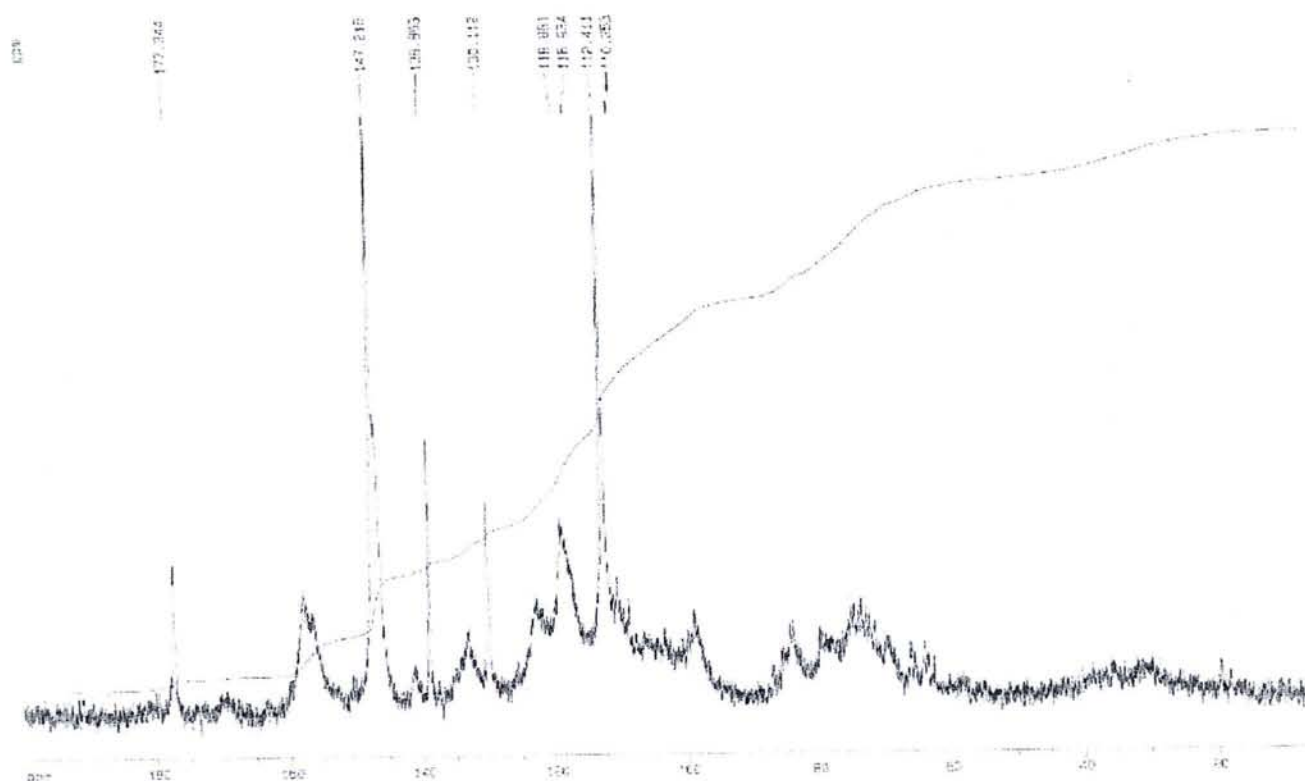


Figure 46. Spectre de RMN C¹³ pour Ana

- Les bandes C1' à 130 – 135ppm sont des bandes très importantes parce qu'elles indiquent la nature de l'anneau - B [3] (tableau 16). On trouve qu'il y en a deux pour tous les tanins. Ann et Ant présentent une bande très intense dans la gamme de 132 à 135ppm (intensité de 40 et 50 respectivement) qui est typique d'un anneau -B de type pyrogallol. En revanche, Ana et Pana présentent un pic de très faible intensité dans cette zone (soit 20 et 10 respectivement). Ceci confirme que Ann et Ant contiennent des taux élevés de prodelphinidine alors que Ana et Pana en contiennent très peu. L'autre bande entre 130 et 132 ppm est de faible intensité pour les tanins de Ann et Ant indiquant la présence d'une faible proportion de Ann eau -B de type catéchol. Pour Ana et Pana, l'intensité de cette bande est plus élevée ; on en déduit qu'ils contiennent des taux élevés de procyanidine.

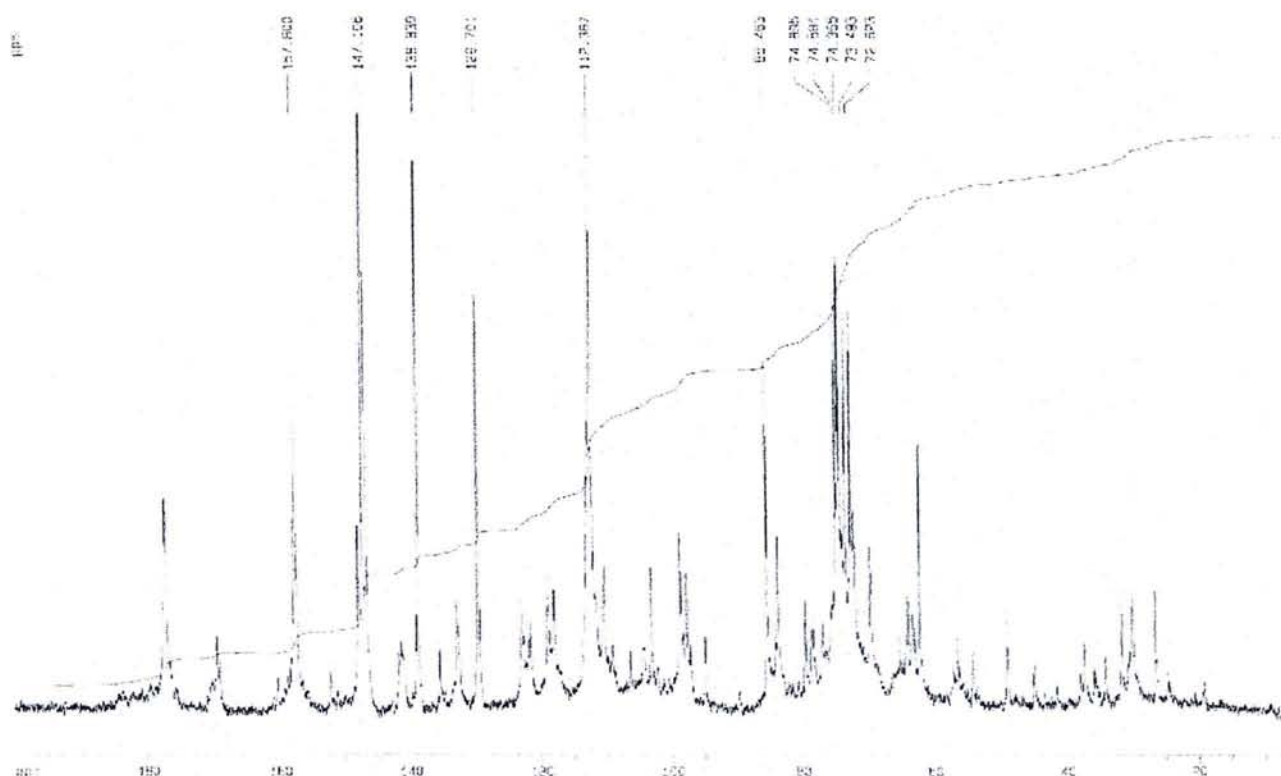


Figure 47. Spectre de RMN C¹³ pour Pana

- L'intensité des bandes C5,C7, C9 à 160- 155ppm (aromatique (=C-OH)) indique le taux de Ann eau – A de type phloroglucinol (figure 47 et tableau 16.) ainsi que les proportions des unités procyanidine – prodelphinidine. Les spectres de Ann et Ant présentent une même intensité pour cette bande (tableau 14) (60 chacun).

Cela confirme que les tanins de Ann et Ant possèdent un taux identique de procyanidines. Cette bande est très intense sur le spectre d'Ana (75) ce qui montre qu'Ana possède un taux plus élevé de catéchine [3]. Ces résultats sont en accord avec les résultats qui sont présentés dans le tableau 13, Ana possède des taux élevés de matériaux phénoliques ce qui indique la présence de catéchine.

Tableau 16. Définition des bandes déterminées expérimentalement par C¹³RMN [3]

Les bandes	Définition
C1' à : 130 – 132ppm 132 – 135ppm	Un pic seul indique la présence d'un anneau - B de type catéchol. Un pic seul indique la présence d'un anneau - B de type pyrogallol La présence claire de deux pics indique l'existence des deux types de Anneaux - B.
C5,C7,C9 à 155 – 158ppm	Le pourcentage du groupe hydroxyle dans l'anneau – A
C3',C4' ,C5' à 146 – 148ppm	Le pourcentage du groupe hydroxyle dans l'anneau – B

L'intensité des bandes C5, C7, C9 à 160- 155ppm indique aussi le degré de polymérisation[3]. Plus l'intensité de cette bande est forte, plus le degré de polymérisation est faible. L'intensité la plus grande de cette bande est obtenue avec Ana. Dans les cas de Ann et de Ant l'intensité est plus basse. On peut vérifier ces résultats en calculant le degré de polymérisation moyen en nombre (\overline{DPn}) pour chaque tanin, dans un premier temps à partir de la relation [4]:

$$\overline{DPn}=3.708y+0.705.....(30)$$

Avec

$$y = \frac{C4-C8/C4-C6}{Libre\ C8+libre\ C6}.....(31)$$

- C4 – C8 et C4 – C6 sont les proportions relatives des liaisons interflavonoïdes.

- C8 libre et C6 libre sont les intensités de la bande à 97 – 98 ppm.

Les valeurs de y et celles du degré de polymérisation calculées respectivement à partir de la formule 31 et de l'équation 30 sont les suivantes :

tanins	y	\overline{DPn}
Ann	0.1	1.022
Ant	0.06	0.159
Ana	0.05	0.8637

Ces résultats ne sont pas vraiment acceptables.

Le degré de polymérisation (\overline{DPn}) peut également être calculé à partir de la relation :

$$\overline{DPn} = 3.708 \cdot \frac{c}{A+B} \dots \dots \dots (32)$$

Avec

c, l'intensité de la liaison interflavonoïde de la bande C4- C8 à 112 ppm

A et B, les intensités de C8 et C6 à 95 - 96 et 96 - 98ppm.

.

Ann, là encore présente un degré de polymérisation relativement grand (7.4) suivi par Ant (5.4) puis Ana (4.6) et enfin Pana (13.7) (tableau 17).

La formule 32 est plus appropriée que la formule 30 car les résultats calculés sont en accord avec les résultats obtenus à partir des courbes de RMN. Elle peut donc être utilisée pour beaucoup de types de tanins différents.

A partir des différents résultats présentés ici, nous pouvons conclure que :

Ann et Ant possèdent principalement un anneau - B de type pyrogallol (tanin de type Prodelphinidine : procyanidine) en plus d'un taux de Ann eau -B de type catéchol plus faible que Ana parce que la bande de très grande intensité C1' est située à 132- 135 ppm [4]. (figure 43 et 44) et elle indique la présence de Ann eau B de type pyrogallol [4]. Ces deux tanins sont similaires au tanin de Pécan alors que Ana est similaire au tanin de Pin. Le spectre relatif à Pana (figure.46) présente quant à lui deux bandes d'intensité égale entre 129 et 135 ppm ce qui confirme que ce tanin possède un anneau -B de type catéchol et un anneau -B de type pyrogallol (tanin de type mixte). Néanmoins, les bandes C1' sont peu intenses et montrent que Pana possède des taux peu élevés de prodelphinidine et de procyanidine. Le spectre de Pana révèle aussi la présence de tanins condensés sous forme de monomères, de nombreux composés de faible poids moléculaire (gommes) ainsi que des tanins de type hydrolysable et d'un peu de lignine.

L'anneau - B de type pyrogallol est plus réactif que l'anneau - B de type catéchol [3]. Aussi, on s'attend à ce qu'Ann et Ant soient plus réactifs que Ana puisqu'ils contiennent une quantité de Ann eaux B de type pyrogallol un peu plus élevée.

La viscosité élevée de Ana diminue sa réactivité comme le confirme la faible valeur de son degré de polymérisation.

Pana est différent des autres tanins étudiés car il possède une grande quantité de tanins hydrolysables de type polygallique. Sa vitesse de réaction avec le formaldéhyde est plus lente que celle des autres tanins.

Pour calculer les valeurs représentées dans le tableau 17, on s'est servi des formules ci-dessous :

$$\overline{Mn} = \overline{DPn} \times Mo \dots \dots \dots (33)$$

Mo = Poids moléculaire de l'unité de flavonoïde

\overline{Mn} = Le poids moléculaire

$$\text{Nombre moyen de OHs sur l'anneau A (a)} = \frac{\text{nombre de OHs sur anneau B (b)}}{B/A} \dots \dots \dots (34)$$

B = intensité de bandes C3', C4' et C5' à 146 – 148 ppm.

A = intensité de bandes C5, C7 et C9 à 156 – 158 ppm.

Tableau 17: Degré de polymérisation moyen en nombre et proportions des anneaux A et B pour Ann, Ant , Ana et Pana [3]

	\overline{DPn}	\overline{Mn}	Catéchol (%)	Nombre de OH Sur l'anneau -A (a)	Nombre de OH Sur l'anneau - B (b)	Valeurs Référence	
						(a)	(b)
Ann	7.4	2147	43	1.8	1.3	2	2 à 3
Ant	5.4	1693	33	1.8	1.3	2	2 à 3
Ana	4.6	1317	66	1.5	1.5	2	2 à 3
Pana	13.7	2660	64	18.7	12.5	2	2 à 3

Or, les formules énoncées sont uniquement applicables dans le cas de tanins de type flavonoïde (tanins condensés). Aussi dans le cas de Pana, les résultats sont forcément

faussés puisque ce tanin est principalement de type hydrolysable (poids moléculaire élevé)

Cela apparaît clairement à partir des proportions de OH sur l'anneau – A et B (respectivement, 8 et 12) beaucoup trop élevées par rapport aux autres tanins. Ceci est également confirmé par les poids moléculaires très importants des structures typiques des tanins hydrolysables [5] (figure.48).

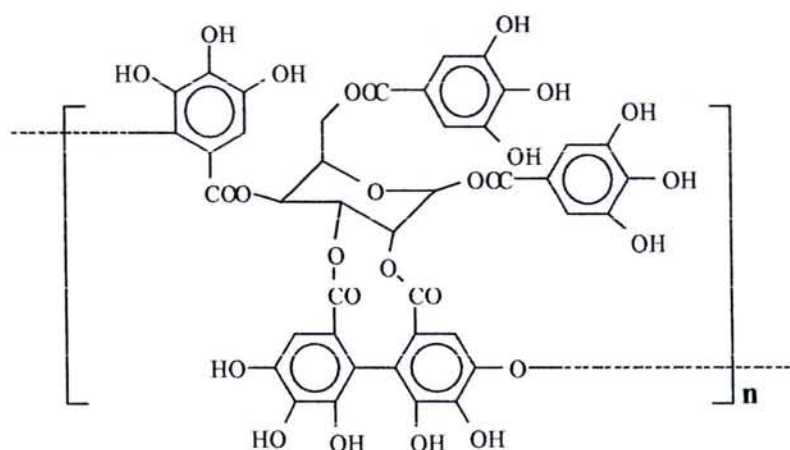


Figure 48. Structure typique d'un tanin de type hydrolysable.

L'anneau A de type phloroglucinol possédant deux groupes OH, on s'attend à ce que (a) = 2 (tableau 17). Les résultats donnés par l'analyse RMN conduisent à des valeurs de (a) de 1.8 pour Ann et Ant, et de 1.5 pour Ana, différentes de la valeur réelle. Ces résultats restent valables car on tient compte des erreurs expérimentales.

Pour les groupes OH sur l'anneau B, (b) les valeurs obtenues sont 1.3 pour Ann et Ant, et 1.5 pour Ana. Cela signifie que les trois tanins possèdent un groupe OH. Ils ont donc un anneau B de type afzelechin (figure 45) en plus des anneaux de type pyrogallol et catéchol. Donc les tanins de ces trois sous-espèces sont des mélanges de polymères possédant les trois types de Anneau B.

Le pourcentage de catéchol a été calculé en utilisant la formule suivante

$$\text{Catéchol \%} = \frac{C}{C+B} \times 100 \dots \dots \dots (35)$$

Avec

C = intensité du pic de catéchol (130-132ppm)

B = intensité du pic de pyrogallol (132-135ppm)

Nous remarquons que les résultats obtenus sont en accord avec ceux qui ont été obtenus par d'autres systèmes d'analyse comme l'analyse chimique des matériaux phénoliques. Ann et Ant présentent des taux de catéchol moins élevés (43 et 33%) que Ana (66%) qui est de type procyanidine. Comme nous l'avons déjà signalé, Ann et Ant ont des taux élevés de prodelphinidine.

Il est impossible de comparer Pana pour les raisons précédemment évoquées.

Les masses moléculaires en nombre (\overline{Mn}) sont également en accord avec le degré de polymérisation de chaque tanin.

1.2.1. COEFFICIENT DE BRANCHEMENT (α):

Le coefficient de branchement de Flory indique la fonctionnalité initiale d'un polymère - dans notre cas, le polymère se compose de tanins et d'un durcisseur [6,7]. On peut le calculer grâce à l'équation 36 :

$$\alpha = \frac{1}{f-1} \dots \dots \dots (36)$$

α : Coefficient de branchement

f = fonctionnalité des monomères du système. Elle est égale au degré de polymérisation moyen en nombre (\overline{DPn}) + 1. \overline{DPn} est calculé grâce à l'équation (30), donc les valeurs de α sont les suivantes :

Pour Ann, $\alpha = 1/(1.022+1-1) = 0.978$

Pour Ant, $\alpha = 1/(0.159+1-1) = 6.289$

Pour Ana, $\alpha = 1/(0.863+1-1) = 1.1587$

Les valeurs ci-dessus sont acceptables si on considère le tanin comme un monomère composé

Pour Ann, le coefficient de branchement α est égal à 0.978 et la fonctionnalité est de $1+1.022 \approx 2$ c'est à dire qu'il y aurait deux sites réactifs sur le noyau phénolique. Néanmoins, on s'attend à ce qu'il y ait un troisième site comme semble l'indiquer la réactivité du tanin observée avec le formaldéhyde puisqu'on obtient un polymère composé de la répétition d'unités monomères dans les trois directions de l'espace. On peut donc supposer que la formule pour le calcul du coefficient de branchement n'est pas adaptée dans le cas de ce tanin. Si on calcule \overline{DPn} en utilisant l'équation 32, les valeurs de coefficient de branchement à partir de l'équation (36), sont :

Pour Ann, $\alpha = 1 / (7.4 + 1 - 1) = 0.135$

Pour Ana, $\alpha = 1 / (4.6 + 1 - 1) = 0.217$

Pour Ant, $\alpha = 1 / (5.6 + 1 - 1) = 0.179$

Pour Pana, $\alpha = 1 / (13.7 + 1 - 1) = 0.072$

Dans ce cas, la fonctionnalité est suffisamment élevée pour considérer le tanin comme un polymère réticulé. Pour Ann, le degré de polymérisation est égal à 7.4 et la fonctionnalité est de (7.4 + 1), cela indique qu'il y a environ 7 sites réactifs sur les mêmes sites des 7 unités monomères reliées, en plus d'un site réactif pour la réaction du tanin avec le formaldéhyde. Ce résultat est en accord avec les expériences que nous avons menées.

1.3. TEMPS DE GELIFICATION :

Le pH a une grande influence sur le temps de gélification d'un tanin en présence de formaldéhyde car en augmentant le pH, on augmente la réactivité des tanins. Parmi les quatre types de tanins Ann, Ant, Ana et Pana, on observe, à pH = 4, un temps de gel plus court pour Ann soit 54s (tableau 18). Ceci confirme que Ann a le plus grand degré de polymérisation et qu'il est le plus réactif vis-à-vis du formaldéhyde, suivi par Ant.

Tableau 18 Temps de gel (sec.) en fonction du pH des systèmes tanins+8% de paraformaldéhyde en solution.

pH	Ann	Ant	Ana	Pana
4	54	68	82	-
5	42	46	43	635 ≥
6	36	40	31	-
7	34	38	26	-
8	26	30	-	-
9	-	-	-	-

Au même pH, Ana a un temps de gel plus grand ce qui s'explique par une intensité de la bande C6,C8 importante et par la présence d'une grande proportion de C6 libre qui diminue le temps de gel. Pana, au contraire, qui est un mélange de prodelphinidine et d'un tanin majoritairement de type gallique, a besoin d'une température supérieure à 100°C pour gélifier. Ces résultats sont comparables aux résultats obtenus par RMN.

A pH=5, on trouve que Ann est encore plus rapide (42 sec.) suivi par Ana (43 sec.) et Ant (46 sec.).

Les tanins ont des temps de gel de plus en plus courts lorsque l'on augmente le pH car ils deviennent très réactifs. On trouve que Ana devient plus réactif à pH 7 que Ann et Ant à pH 8 avec des temps de gel respectivement de 26, 30 et 38 secondes. La prise en gel très rapide indique que le poids moléculaire des tanins est grand. et qu'en même temps, le degré de polymérisation moyen en nombre est important (Cf. Ann et Ant).

Pour Pana, il n'a pas été possible de déterminer un temps de gel aux mêmes valeurs de pH que pour les autres tanins Ann, Ant et Ana en raison de sa composition. Il s'agit en effet d'un tanin de type hydrolysable comme nous l'avons déjà mentionné.

Les temps de gel déterminés pour les trois tanins Ann, Ant et Ana sont conformes aux degrés de polymérisation moyens en nombre trouvés [8]. Ann a un degré de polymérisation plus élevé que les autres ($\overline{DP}_n=7.4$) suivi dans l'ordre par Ant et Ana.

Lorsqu'on considère les temps de gel des différents tanins, on note une grande similitude entre la valeur obtenue pour Ana avec celle du tanin de Pin (pur procyanidine) d'une part et d'autre part entre celles de Ann et Ant avec le tanin de Pécan (pratiquement pur prodelphinidine). Ann et Ant possèdent donc une quantité de prodelphinidine élevée (prodelphinidine : procyanidine, respectivement, = 6 :1 et 4 :1) alors que Ana se compose de procyanidine pure comme *Pinus patula* et *Pinus radiata* (Cf. figure 50). L'utilisation des trois tanins Ann, Ant et Ana dans des colles [9] apparaît donc délicate du fait des temps de gel déterminés qui sont très courts.

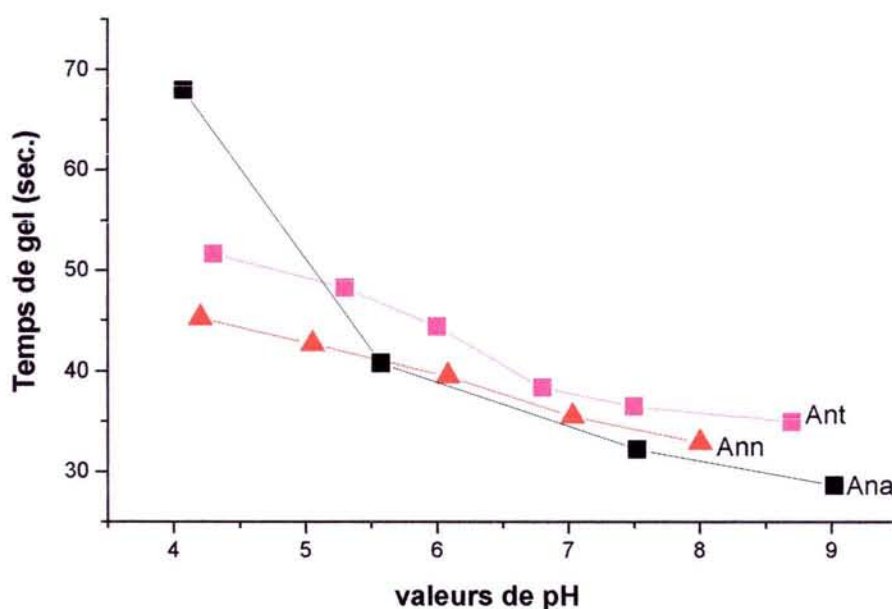


Figure 49. Temps de gel en fonction du pH, valeurs pour Ann, Ant et Ana.

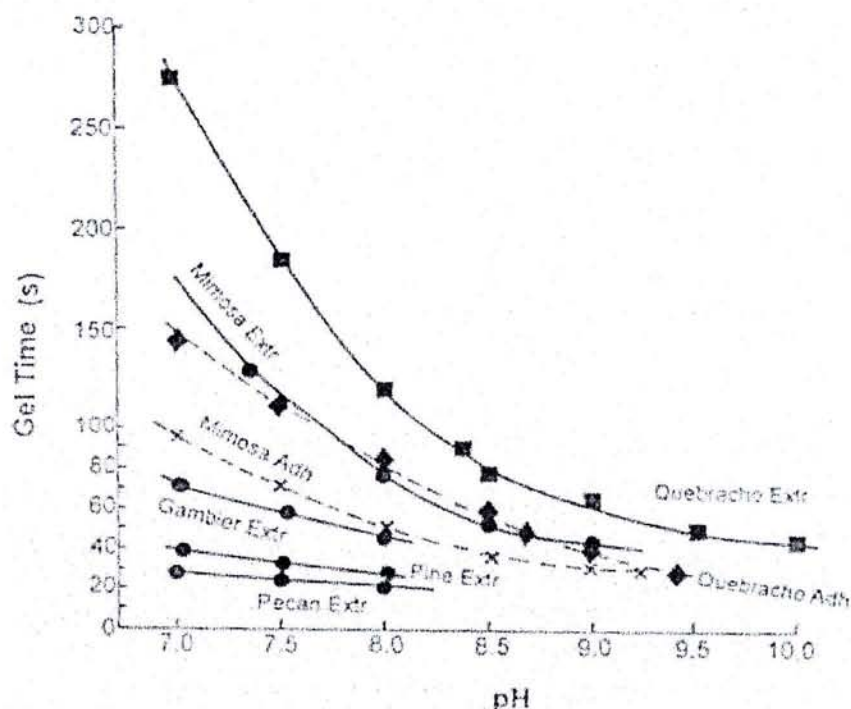


Figure.50. Temps de gel du tanin de Pin et d'autres tanins [3]

Les tanins Ann, Ant et Ana sont très réactifs (réaction rapide) comparativement à des tanins tels que le Mimosa et le Quebracho. La différence de réactivité des tanins provient de la différence de leur structure notamment au niveau de l'anneau – A. Le mimosa et le quebracho ont un anneau -A de type résorcinol. Ann, Ant et Ana, le Pin, le Pécan ont un anneau –A de type phloroglucinol.

Les tanins qui réagissent très rapidement présentent des inconvénients [3]:

- Le durcissement très rapide rend le contrôle industriel particulièrement difficile.
- La viscosité du tanin en solution très importante ce qui limite la durée de vie en pot.
- La teneur en humidité reste élevée dans le panneau final car le pressage est très rapide.

Il existe de nombreuses solutions pour pallier à ces inconvénients.

En réduisant la viscosité ou en ajoutant du paraformaldéhyde séparément sur les particules de bois, on réduit également la vitesse de durcissement [3].

Malgré ces inconvénients, la réactivité des tanins Ana, Ann et Ant est bénéfique car il n'est pas nécessaire de modifier les extraits initiaux comme dans le cas des tanins de Quebracho et de Mimosa.

1.4. RESINES A BASE DE TANINS MODIFIES PAR TRAITEMENT EN MILIEU

ACIDE/ALCALIN

Pour réduire la viscosité très élevée des tanins Ann, Ant et Ana, nous avons utilisé un protocole qui est bien adapté pour le Mimosa ou le Quebracho.

Les solutions des trois tanins ont été exposées à une série de traitements acide / base selon la méthode décrite en deuxième partie. La viscosité des tanins et leur temps de gélification ont été mesurés après traitement. Les solutions obtenues ont ensuite été analysées par spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire, RMN.

Contrairement à ce que l'on pouvait espérer, on remarque que la viscosité des trois tanins, Ann, Ant, Ana, a augmenté et que leur pH est peu modifié (tableau 19).

Tableau 19. Viscosités et pH de Ann, Ant et Ana avant et après traitement

tanins	Viscosité initiale	Viscosité après hydrolyse	pH initial	pH après hydrolyse
Ann	550	> 2500	7.03	7.9
Ant	607	> 2500	6.9	7.1
Ana	2090	> 2500	6.8	7.4

Les spectres (figures 51 à 53) obtenus par RMN montrent qu'il n'y a pas de changements visibles concernant les trois tanins en solution avant et après hydrolyse.. L'augmentation de leur viscosité est due à l'autocondensation des tanins, comme dans le cas du tanin de Pécan [3].

Le spectre de Ann (figure. 51) présente une bande à 182ppm attribuée à la fonction acide (COOH) de l'acide acétique.

On remarque aussi l'intensité faible des bandes correspondant aux liaisons interflavonoïdes (C4 – C6, C4 – C8) à 110 et 104 ppm.

Ce résultat confirme qu'il y a un petit degré de dépolymérisation du tanin de nature flavonoïde.

L'absence d'un pic à 40 – 45 ppm, montre la présence d'hydrocarbonates, et confirme aussi que la dépolymérisation de carbohydrates par l'acide acétique est faible.

Notons également, la présence d'un pic à 24ppm qui montre que l'acide acétique a réagi avec les carbohydrates.

Les spectres de Ant et Ana (figures 52. et 53) sont très similaires à celui de Ann sauf en ce qui concerne l'intensité de la bande des liaisons interflavonoïdes (C4 – C6) à 104 ppm qui est très inférieure à celle obtenue avec Ann. Ceci confirme que la dépolymérisation de ces tanins est très faible.

A partir de ces différents résultats, nous pouvons conclure que :

Les traitements des résines de tanins par hydrolyse acide /alcalin donnent les résultats suivants :

- Les traitements acide /alcalin à chaud n'ont pas d'effet significatif sur la réactivité des tanins. En effet, le réarrangement des tanins sous la forme de phlobatanins ne se produit pas.
- La présence de liaisons interflavonoïdes sur les trois types de tanins Ann, Ant et Ana sur C4, C6, C4 – C8 et C6 –C8 ne laisse pas de sites disponibles pour réagir avec l'acide ou la base [3].
- La légère augmentation de viscosité des tanins Ann, Ant et Ana est due à l'augmentation de leur masse moléculaire et ne doit donc pas être prise en compte.

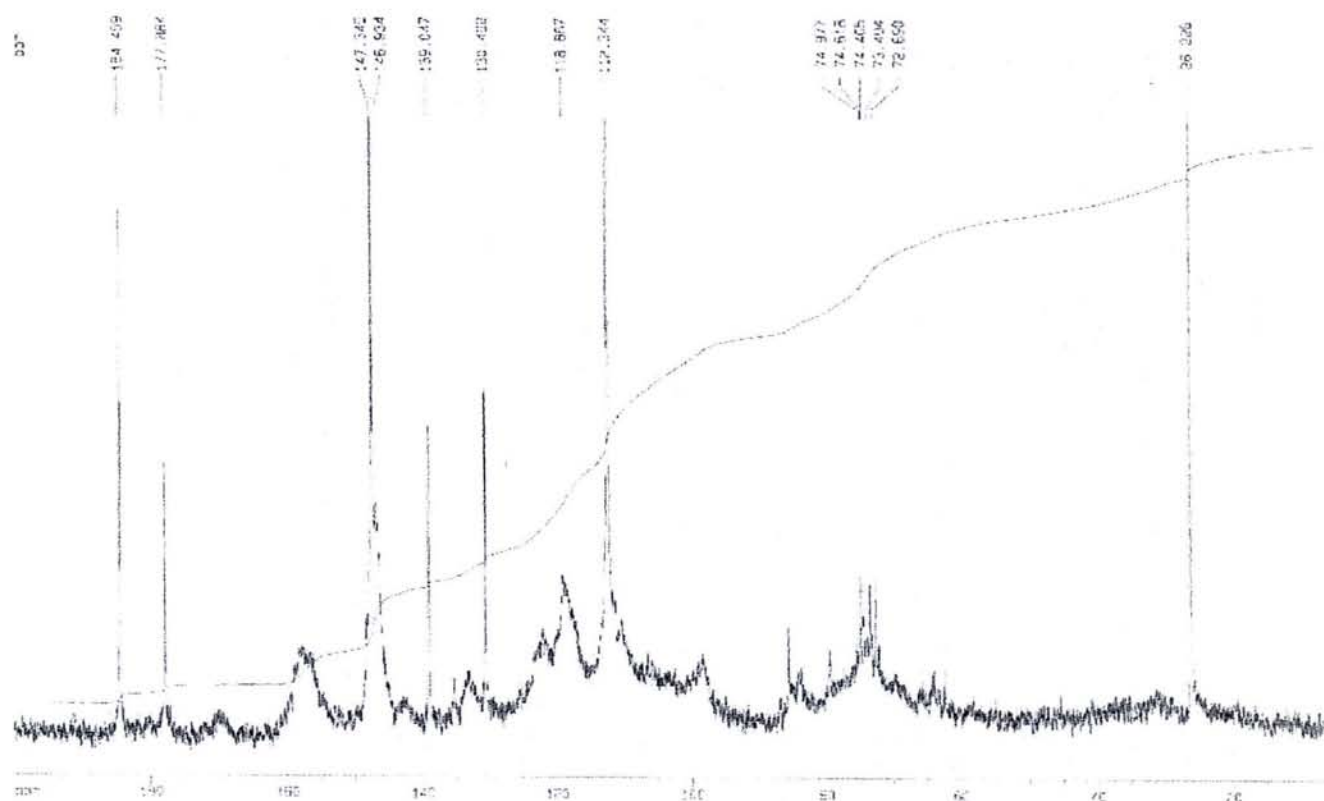


Figure 51 Spectre de RMN C¹³ pour Ann modifié par le traitement acide/alcalin

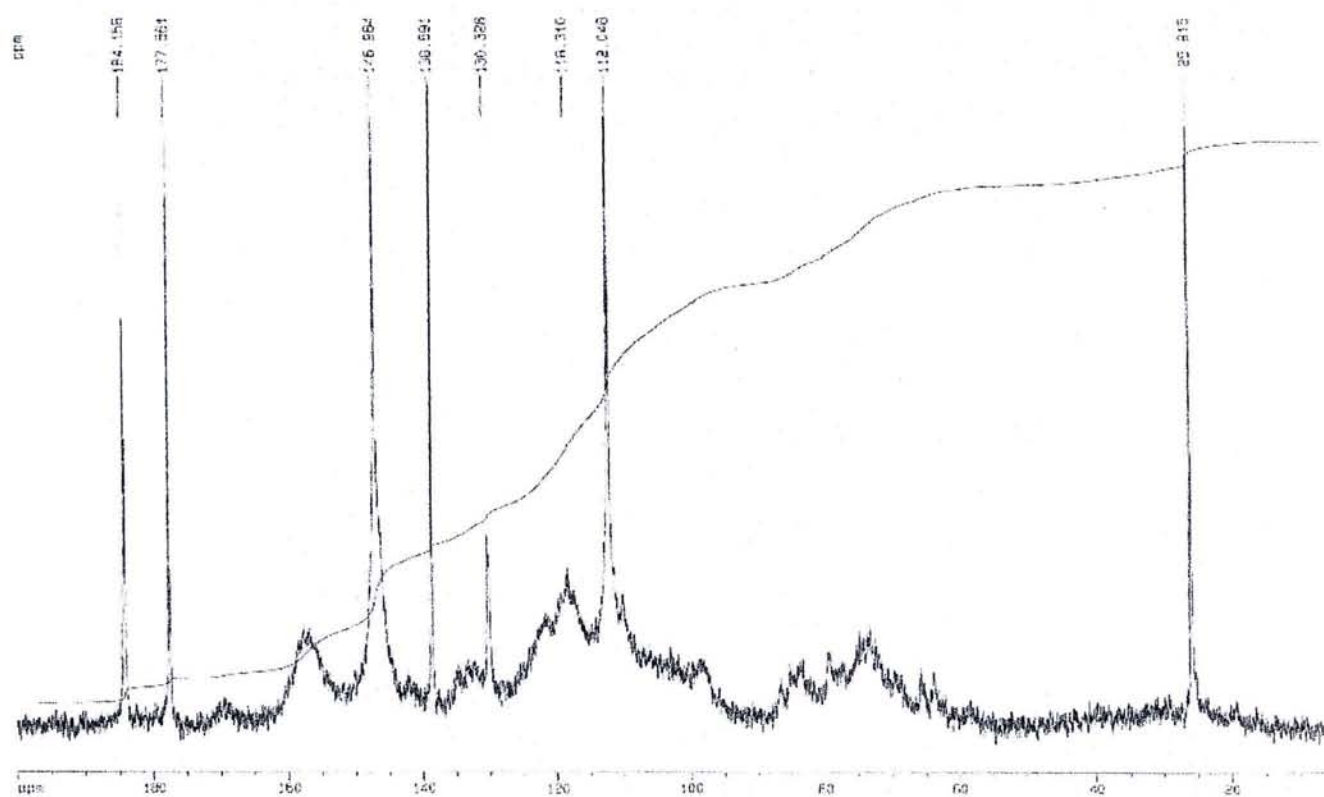


Figure 52. Spectre de RMN C^{13} pour Ant modifié par le traitement acide/alcalin

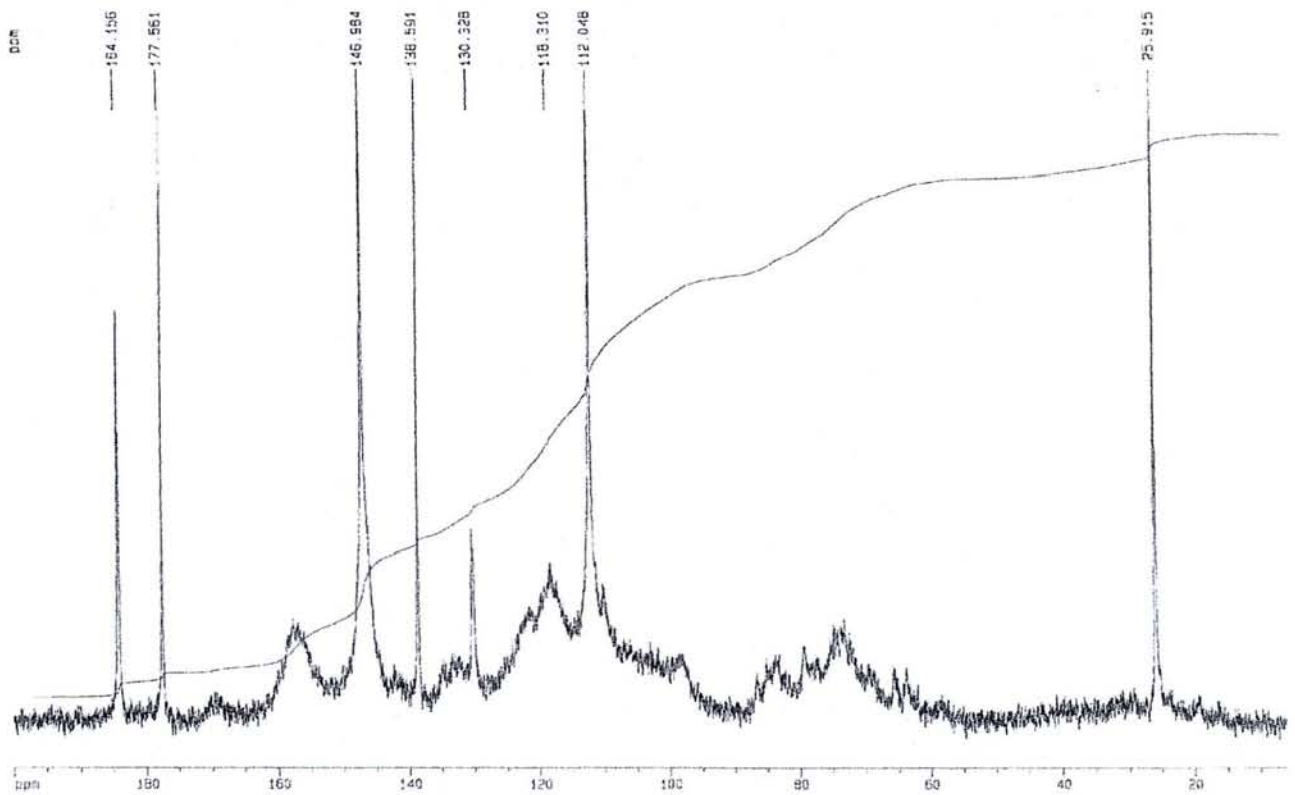


Figure 53. Spectre de RMN C^{13} pour Ana modifié par le traitement acide/alcalin

1.5 STRUCTURE EXPERIMENTALE DES TANINS PAR RMN C¹³ COMPAREE

AVEC LES RESULTATS DU PROGRAMME CHEMWINDOWS :

Les informations obtenues à partir des spectres RMN C¹³ indiquent que les quatre tanins sont de type prodelphinidine – procyanidine : Pana est un mélange de tanins hydrolysables et de monomères de tanins flavonoïdes.

Pour bien vérifier les résultats obtenus par RMN C¹³ et préciser la structure chimique des tanins, le logiciel Chemwindows intégré a été utilisé. Ce logiciel permet de calculer de façon théorique la composition des tanins et leur masse moléculaire à partir de leur formule de base. Les résultats sont rapportés sur les figures 54 à 57 et dans les tableaux 20 à 23.

Pour faire les calculs avec Chemwindows pour les tanins de Ann, Ant et Ana, nous nous sommes basés sur des monomères de tanins flavonoïdes de différents types : tanins ayant un anneau A phloroglucinol et un anneau B de type catéchol, et tanins ayant un anneau A phloroglucinol et un anneau B de type pyrogallol. Les signaux obtenus par Chemwindows pour chaque tanin ont été comparés avec ceux obtenus par NMR C¹³.

Pour Ann, les résultats obtenus par Chemwindows (figure 54) sont en plein accord avec le spectre expérimental de RMN C¹³ :

Les bandes C5, C7 et C9 à 156.5, 156.2 et 155.8 ppm sont très semblables à celles observées en RMN.

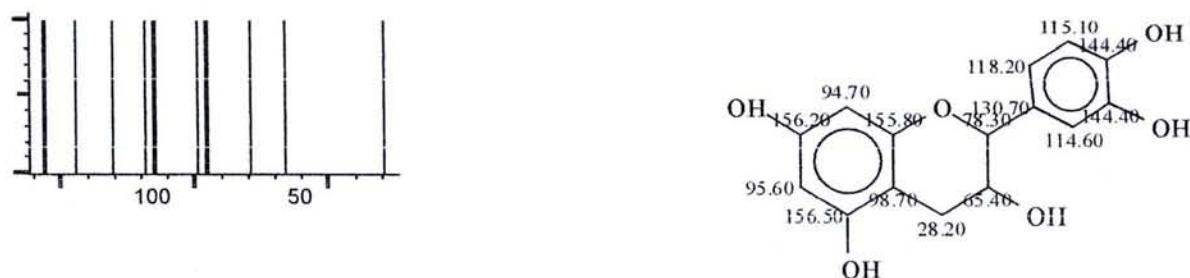


Figure. 54. Spectre et Structure du tanin de Ann calculés par Chemwindows

Les bandes des C3' et C4' sont placées à 144.40 ppm par Chemwindows et à 147.1 ppm sur le spectre RMN expérimental. Cette différence est acceptable car cette bande peut exister dans une gamme allant de 141 à 156.5ppm [10].

Les bandes C2', C5' et C6' de l'anneau – B ont été observées respectivement à 114.6, 115.1 et 118.2 ppm. Ces bandes sont comparables à celles obtenues par RMN (tableau 20).

Tableau 20. Ann : Comparaison des signaux obtenus expérimentalement (RMN) et par simulation Chemwindows

Les bandes	C5,C7, C9	C3', C4'	C1'	C6'	C2' C5'	C10	C6, C8	C2	C3	C4
Signaux par ^{RMN C13}	155-160	147.1	130-135	120-123	116-118	106.4	95	80-84	74.9	28-30
Signaux par Chemwindows sur monomère de tanin de type procyanidine	156.5 156.2 155.8	144.4 144.4	130.7	118.2	114.6 115.1	98.7	95.6 94.7	78.3	65.4	28.2
Signaux par Chemwindows sur monomère de tanin de type prodelphinidine	155.9 156.5 155.8	140.5 142.8	133.4	121	123 114	98.7	94 95	80	65.4	28.4

Les bandes du C6 libre et du C8 libre restent identiques à celles obtenues par RMN C¹³, alors que la bande de C10 a été déplacée de 103 à 98.7 ppm par Chemwindows.

Les signaux des C2', C3' et C4' obtenus par voie expérimentale en RMN coïncident avec ceux calculés par Chemwindows.

Concernant Ant (figure.55) , on remarque qu'il y a des grandes différences entre les signaux des bandes qui ont été obtenus expérimentalement par RMN et les bandes qui ont été calculées par Chemwindows sauf pour les bandes des C3', C4' respectivement à 147 et 144.44 ppm .



Figure.55. Spectre et Structure du tanin de Ant calculés par Chemwindows

Nous remarquons également que les bandes de C7,C9 restent dans la même bande limite de 151 - 160ppm, alors que la bande de C5 a changé de place à 136ppm. Pour comprendre l'apparition de cette bande à 136 ppm, il faut noter que la bande du C1' de type pyrogallol a été déplacée de 132-135ppm à 136 ppm car le tanin de Ant possède les deux types de anneaux - B (catéchol et pyrogallol).

La position des sites C6', C5', C2' de l'anneau – B qui a été calculée par Chemwindows correspond pleinement à celle des bandes obtenues par RMN (tableau 21).

Tableau 21. Comparaison des signaux obtenus expérimentalement (RMN) et par simulation Chemwindows pour Ant

Les bandes	C5,C7, C9	C3', C4'	C1'	C6'	C2' C5'	C10	C6, C8	C2	C3	C4
Signaux par ¹³ CRMN	157.2	146-148	129-132	116-120	116-120	108	95-98	80-86	78	30-33
Signaux par Chemwin -dows sur monomère de tanin de type procyanidine	136.06 154.27 151.13	144.4 147.2	130.	118.2	116 114	125	105.6 111.6	80.11	66.8	35.8
Signaux par Chemwin -dows sur monomère de tanin de type prodelphinidine	155.9 156.5 155.8	140.5 142.8	133.4	121	123 114	98.7	94 95	80	65.4	28.4

On remarque aussi l'apparition d'une bande à 125.5 ppm d'après la simulation sur Chemwindows.

Les bandes des C6, C8 libres de l'anneau - A sont également déplacées par Chemwindows de 95 – 98 ppm à 105.6 et 111.6 ppm en raison de la présence des liaisons interflavonoïdes comme dans le cas des biflavonoïdes [11].

Le spectre calculé par Chemwindows pour Ana (figure 56) présente les mêmes différences que celles observées pour Ant, les deux spectres étant comparables. On remarque encore le déplacement de C5 de 155ppm à 136 ppm avec Chemwindows et l'apparition des bandes de C6, C8 à 102.2 et 105.6 ppm sur le spectre calculé alors qu'elles sortent à 98 et 95 ppm sur le spectre RMN C¹³.

Les bandes C2', C6' à 118 – 121ppm obtenues par RMN ont été légèrement décalées à 114 - 118 ppm dans la simulation par Chemwindows. C1' reste à 130.7 ppm, ainsi que C2 et C3 à 78 et 66.8ppm d'après Chemwindows (tableau 23).

Tableau 23. Pana : Comparaison des signaux obtenus expérimentalement (RMN) et par simulation Chemwindows

Les bandes	C5,C7, C9	C3'C 4'	C1'	C6'C5' C2	C10	C6, C8	C2	C3	C4
Signaux par ^{RMN} C13	157.8	147	129-133	118-121	105	95-98	80-81	66-67	30-38
Signaux par Chemwin -dows sur monomère de tanin de type procyanidine	136 158 155	147 144	130.7	118 116 114	125	105.6 102.3	78.	66.8	35.8
Signaux par Chemwin -dows sur monomère de tanin de type prodelphinidine	157 155 156	152 120	123.5	128 120 128	107	98.7	94 95	76	35

Les bandes de C6 et C8 libre à 95 – 98 obtenues par RMN ont été avancées à 105.6 – 102.2 ppm dans la simulation par chemwindows. Ceci confirme la présence d'une liaison interflavonoïde [8].

CONCLUSION :

Les résultats obtenus par Chemwindows (Figures 53 à 57) montrent que les quatre tanins, Ann, Ant, Ana et Pana possèdent l'anneau A de type phloroglucinol et les anneaux B de type catéchol et de type pyrogallol alors que les flavonoïdes de Pana sont mélangés avec une quantité importante de tanins hydrolysables de type gallique ou polygallique.

Néanmoins, toutes les bandes qui ont été calculées par Chemwindows coïncident avec celles qui ont été obtenues expérimentalement par RMN, spécialement celles qui sont obtenues à partir d'un monomère de type prodelphinidine.

Le programme n'a pas réussi à calculer les positions des liaisons interflavonoïdes comme C4 – C6 et C4 – C8 mais on peut les prévoir à partir du déplacement des bandes observées lors de la réaction des tanins avec des matériaux comme le formaldéhyde [10,11,12].

Dans notre cas, nous pouvons constater que le programme n'est pas forcément adapté pour déterminer la structure chimique des tanins à partir des spectres expérimentaux obtenus par RMN C¹³, mais il convient cependant pour simuler les spectres de RMN C¹³ à partir de structures chimiques déjà connues.

1.6. CARACTERISATION DES TANINS PAR MALDI – TOF

1.6.1. INTRODUCTION

La spectrométrie de masse par ionisation et désorption laser assistée par matrice avec un analyseur à temps de vol, MALDI – TOF, est une autre technique qui a été utilisée pour étudier et vérifier la présence d'oligomères dans les tanins de type polyflavonoïde. La structure et d'autres caractéristiques du matériau peuvent être déterminées par cette technique alors qu'elles sont difficilement identifiables par des techniques telles que la RMN. Cette technique est plus probante que la spectrométrie de masse (MS) dont le principe est basé sur l'analyse des rapports de masse et dont les applications sont limitées aux molécules de faible poids. La faible volatilité et l'instabilité thermique des grandes biomolécules empêchent leur analyse par MS [13]. En revanche, la technique MALDI – TOF permet de déterminer des masses moléculaires de polymères de rapports de masses plus grands que 200.000 Dalton (Da) par ionisation et vaporisation sans dégrader les matériaux sous analyse [14]. Ainsi, cette technique est bien adaptée à notre problème et nous avons pu tester les quatre tanins Ann, Ant, Ana, Pana ainsi que les tanins de Pin et de Pécan.

1.6.2. ANALYSE DES RESULTATS:

Les spectres obtenus pour les tanins de Ann, Ant, Ana, Pana, Pin et Pécan sont présentés en détails sur les figures 58 à 63.

De façon générale, les spectres sont très semblables : ils possèdent les mêmes types de bandes mais avec des intensités différentes.

On remarque la présence de composants de bas poids moléculaire représentés par des pics peu importants à 100 – 200 Da. On note aussi la présence systématique de pics dans la gamme 354-397 Da pour lesquels l'intensité diffère. Ils correspondent aux monomères issus des dimères qui « sortent » dans une gamme de masse de 592 à 648 Da. D'après l'analyse des masses, on déduit que les dimères peuvent être composés soit de :

- 1 – deux anneaux - B de type pyrogallol qui gagnent un ou deux ions H⁺.
- 2 – deux anneaux - B de type catéchol et de type pyrogallol qui gagnent un ou deux ions H⁺.

3 – deux anneaux - B de type catéchol avec un groupe hydroxyle OH.

Comme cela est expliqué dans le tableau 24 et sur la figure 64.

Les pics des dimères à 617 et 585 Da (figure.58) sont très importants car ils déterminent la structure des tanins (prodelphinidine ou catéchine) ainsi que leur réactivité.

Les pics à 617, 620, 635 et 648 Da indiquent que les dimères se forment à partir des structures qui « sortent » à 354-397 Da :

- soit par addition de deux anneaux –B de type pyrogallol selon l'équation suivante [13] :
 $(365 \text{ Da} + 2 \text{ anneaux - B de pyrogallol, } 126 + 1\text{H}) = 620 \dots \dots \dots (37)$

- soit par addition de deux anneaux –B de type catéchol ou deux anneaux – B de type mixte selon l'équation suivante :

$(382 \text{ Da} + 2 \text{ anneaux- B de type catéchol} + \text{groupe OH}) = 617$

$(382 \text{ Da} + 2 \text{ anneaux –B de type mixte} + 1 \text{ ou } 2 \text{ H}) = 617.$

Tableau 24. Présentation des différentes compositions des dimères en rapport à la masse moléculaire déduite des spectres MALDI-TOF :

Masse des Monomères	354	365	382	397	354	365	382	397	354	365	382	397
Type et masse des dimères	+ deux anneaux - B de type pyrogallol + 1 ou 2 H ⁺				+ deux anneaux - B de type catéchol + groupe OH				+ anneau –B de type pyrogallol +anneau –B de type catéchol + 1 ou 2 H ⁺			
Tanin												
Ann	606	617	635	648	591	603	620	635	592	603	620	635
Ant	607	620	635	648	590	607	617	635	592	607	617	635
Pécan	608	620	636	648	591	605	620	636	592	605	620	636
Ana	607	620	635	648	590	607	617	635	591	607	617	635
Pin	607	620	635	648	590	607	617	635	592	607	617	635
Pana	607	620	636	648	592	605	620	636	592	605	620	636

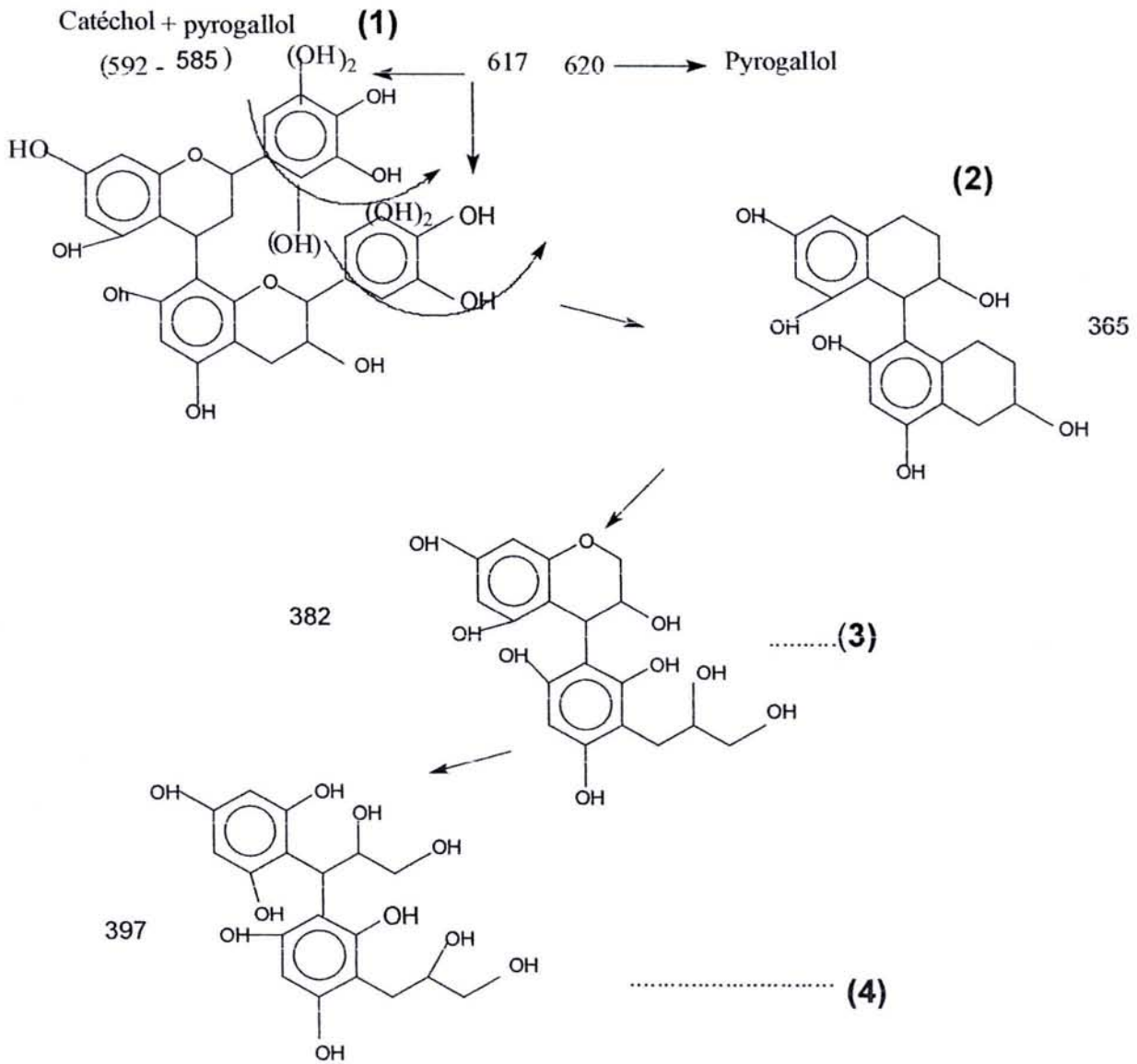


Figure 58. Représentation schématique du passage du dimère au monomère

Les intensités expérimentales des pics ont été rapportées à 100 de façon à pouvoir comparer les différents tanins car les valeurs brutes, bien que données dans le tableau, ne le permettent pas.

On remarque que Ann est comparable en tous points au Pécan qui est connu comme un tanin de type prodelphinidine.

Dans Ant puis Ana, le taux de tanins de type prodelphinidine diminue (62.9 et 54.8%) alors que le taux de tanins de type procyanidine augmente (37.2 et 45.2%).

Du fait de son taux de procyanidine plus élevé (45.2%), Ana est davantage à comparer au tanin de Pin majoritairement de type procyanidine : on comprend mieux pourquoi il présente une réactivité moins forte que les autres tanins.

Cependant, nous avons remarqué que l'intensité des pics pour les dimères composés de Ann eaux – B de type pyrogallol ou de type mixte est forte. Nous notons également que les dimères de masse 592 sont obtenus de façon plus probable à partir du monomère de masse 354 et de 2 anneaux – B de type mixte plutôt que de deux anneaux – B de type catéchol. Donc nous sommes sûrs que les tanins de Ann, Ana et Ant sont composés des deux types de Ann eaux –B (pyrogallol et catéchol) mais en quantités différentes comme le montrent les résultats du tableau 25.

Tableau 25. Masses et intensité des pics pour les différents tanins étudiés

Type de dimères	% Intensité expérimentale		% intensité rapportée	
	Epicatéchine dimères (prodelphinidine) Pyrogallol anneau - B (617 – 620)	Catéchine dimères (procyanidine) catéchol anneau -B (585 -592)	Epicatéchine	Catéchine
Tanin				
Ann	69	22	75.8	24.2
Ant	95	56	62.9	37.2
Pécan	30	10	75.0	25.0
Ana	23 (619)	19	54.8	45.2
Pin	2 (617)	12	14.3	85.5
Pana*	18	6	75.0	25.0

* Le tanin Pana ne peut être comparé directement aux autres tanins parce qu'il est majoritairement de type hydrolysable (faible poids moléculaire).

L'intensité des pics des oligomères détermine également le degré de polymérisation moyen en nombre. L'intensité la plus faible est obtenue pour Ana qui d'après la ^{RMN C13} a bien le degré de polymérisation moyen en nombre le plus bas comparativement à Ann et Ant

De même, les résultats de MALDI-TOF confirment les résultats de ^{RMN C13} à savoir que les tanins de Ann, Ant et Ana ont des anneaux –B de type pyrogallol. Les produits dégradés (365, 382 et 397 Da) peuvent redonner ce type de dimères comme nous l'avons déjà mentionné.

Nous pouvons donc conclure que :

- MALDI – TOF est une méthode très appropriée et convient parfaitement à l'examen de la présence d'oligomères de tanins polyflavonoïdes.
- C'est une technique qui permet de déterminer la structure et les caractéristiques de tanins qui sont très difficiles à caractériser par d'autres techniques.
- Les résultats de MALDI-TOF confirment que les quatre types de tanins analysés possèdent bien un anneau B de type pyrogallol, comme nous l'avons conclu par analyse

RMN C13

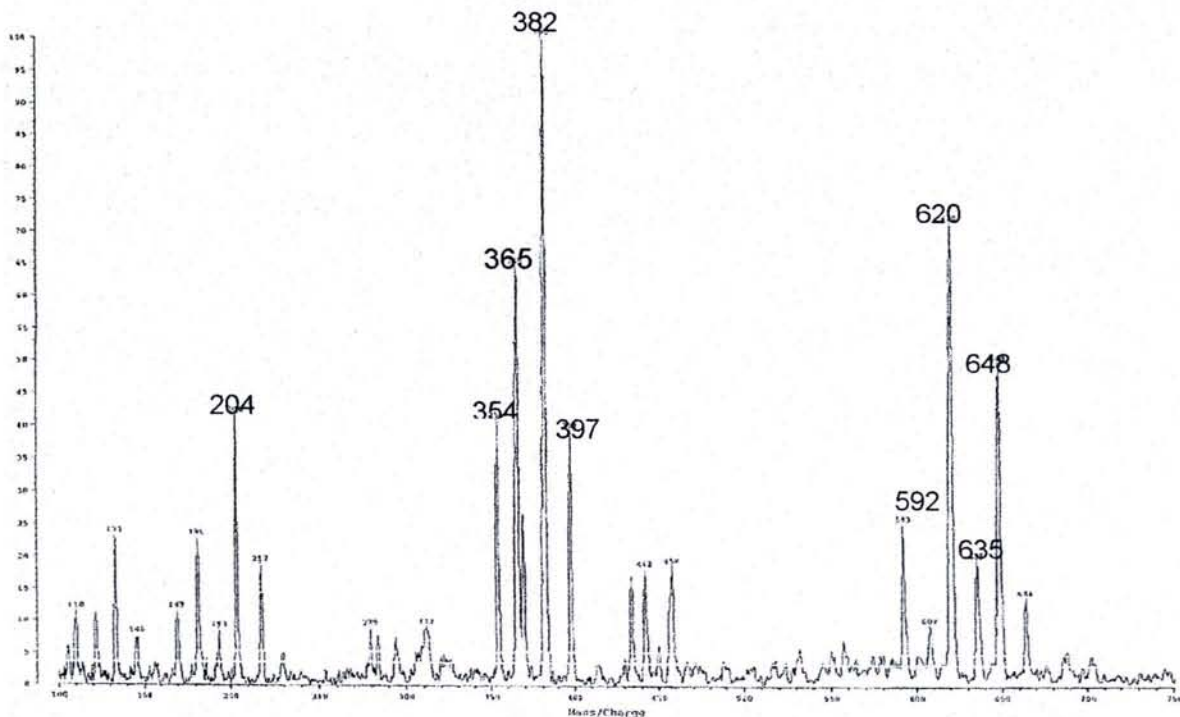


Figure 59. Spectre du tanin de Ann par MALDI – TOF

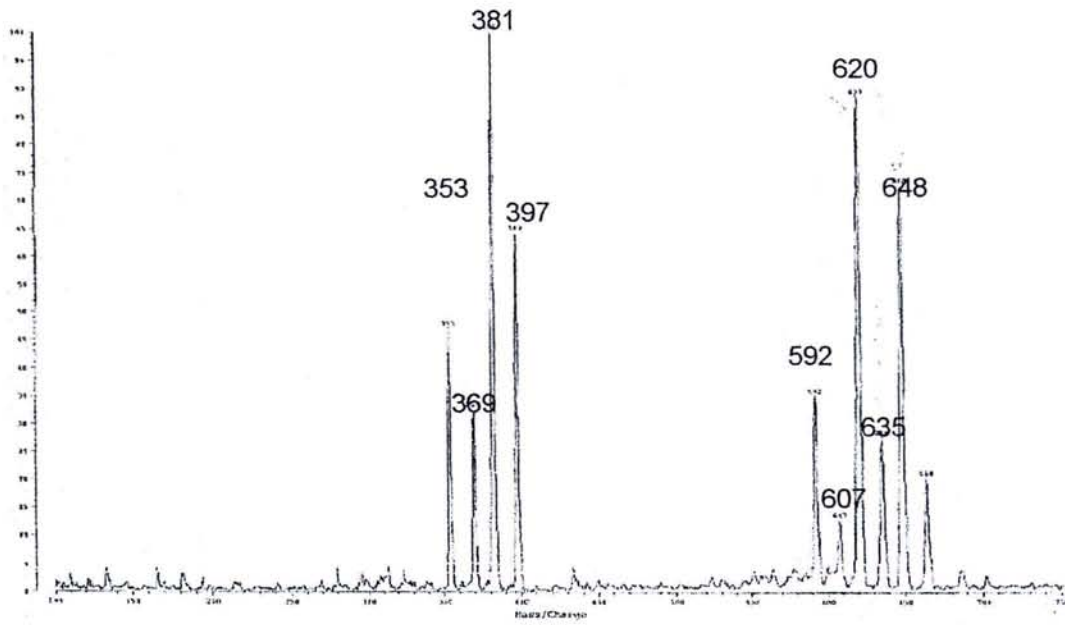


Figure 60. Spectre du tanin de Ant par MALDI - TOF

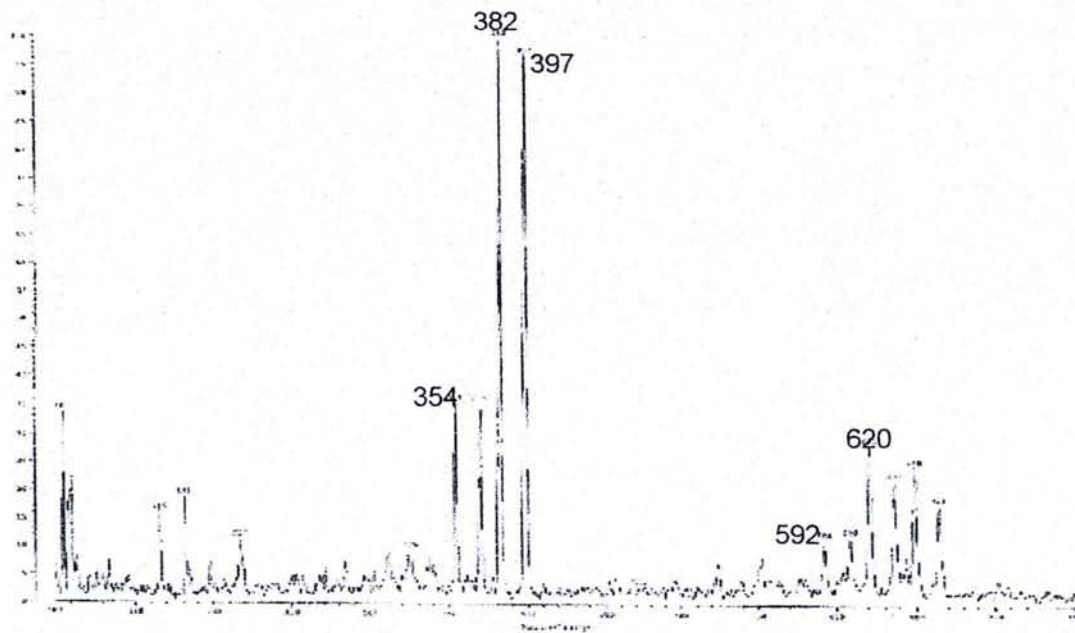


Figure 61. Spectre du tanin de Pécan par MALDI - TOF

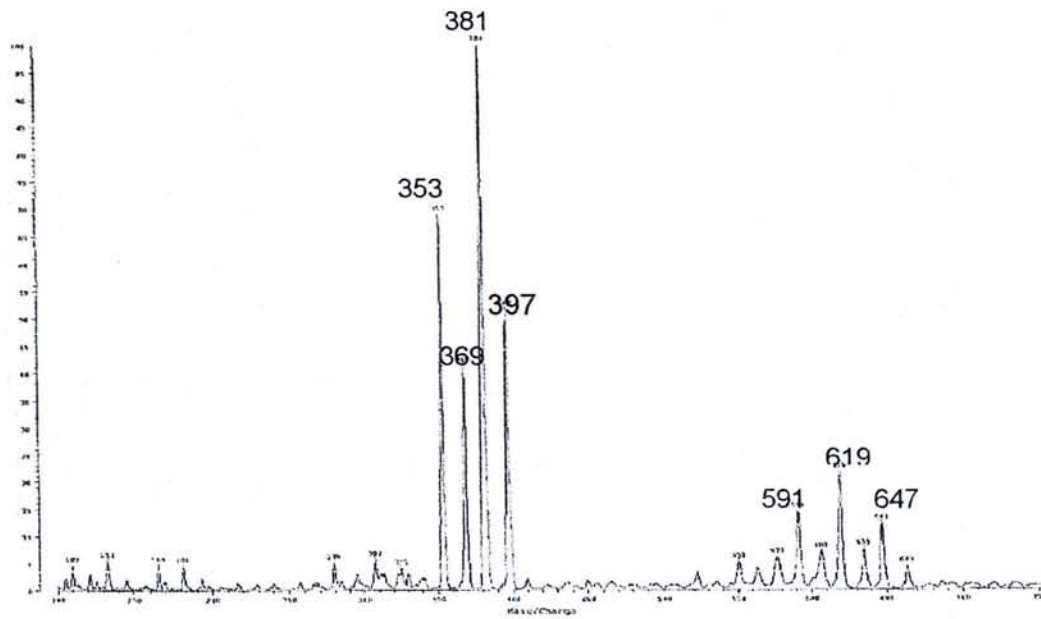


Figure 62. Spectre du tanin de Ana par MALDI – TOF

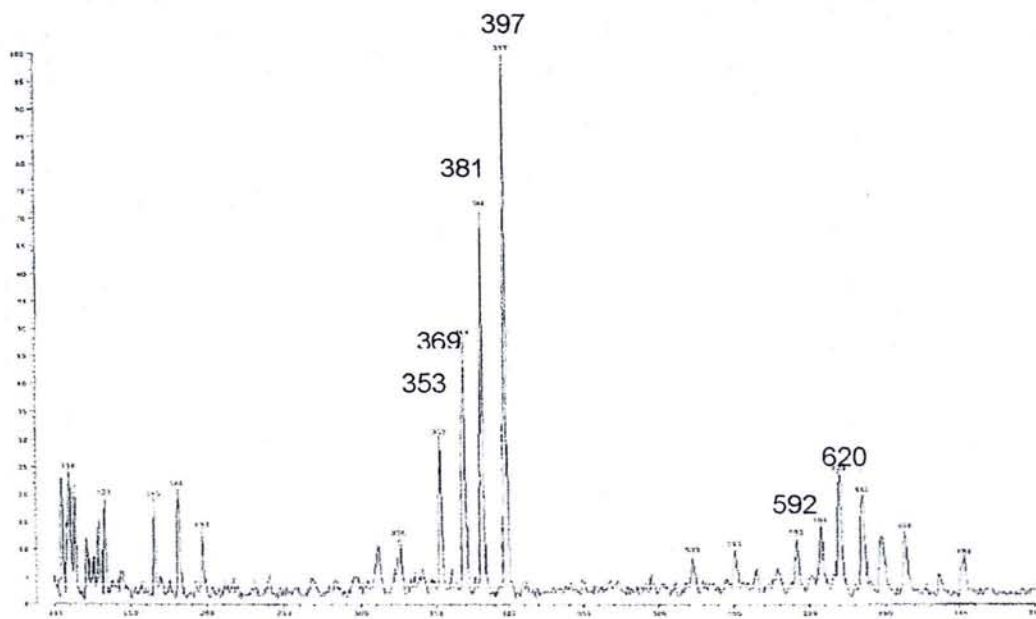


Figure 63. Spectre du tanin de Pin par MALDI – TOF

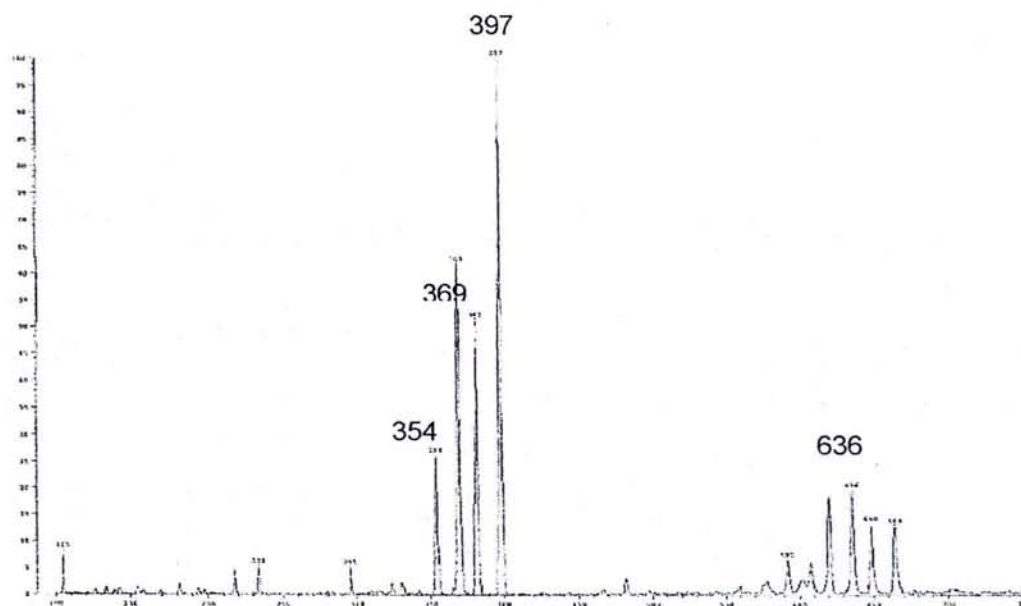


Figure 64. Spectre du tanin de Pana par MALDI - TOF

1.7. CONCLUSIONS GENERALES :

Parmi les techniques diverses que nous avons utilisées pour caractériser les quatre types de tanins, l'analyse chimique est une technique basique qui détermine le pourcentage, la qualité et la quantité de tanin sur les matériaux analysés.

Elle peut également donner une idée concernant la réactivité des tanins et leur utilisation éventuelle dans la formulation d'adhésifs.

La technique de RMN ^{13}C sert à mettre en évidence la composition et aussi la structure chimique des matériaux étudiés.

Pour avoir une idée rapide sur la réactivité des tanins et le type de flavonoïde dont ils sont composés, la seule mesure du temps de gel peut suffire.

Les résultats obtenus par toutes les techniques mises en œuvre - analyse chimique, RMN ^{13}C , mesure du temps de gel et MALDI – TOF- se recoupent parfaitement sauf ceux obtenus par simulation avec Chemwindows. Aussi pour obtenir des informations très rapides sur les tanins, il sera possible d'utiliser indifféremment l'une ou l'autre technique.

D'après toutes les informations concernant la composition chimique des tanins Ann, Ant et Ana, on propose les unités de base suivantes pour la structure chimique de ces tanins :

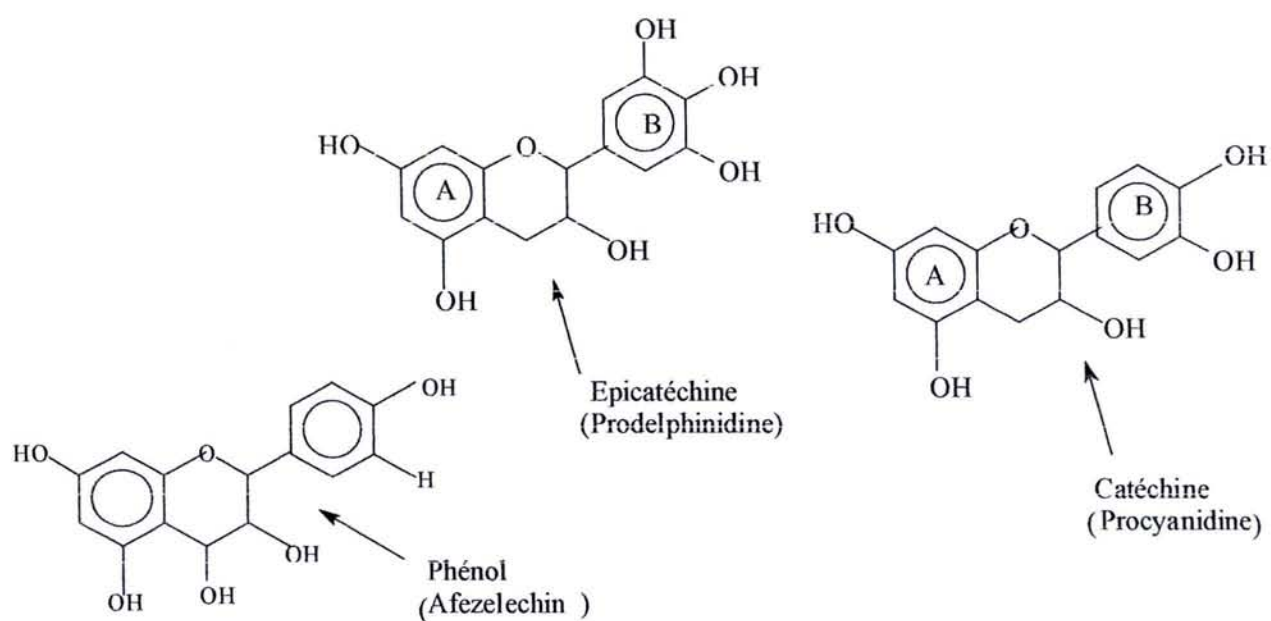


Figure 65. Unités de base des tanins de Ann, Ant , Ana et Pana.

Chaque tanin est un mélange de ces unités mais dans des proportions différentes.

CHAPITRE 2

ANALYSE THERMOMECHANIQUE DE COLLES A BASE DE TANINS

Des formulations contenant les quatre tanins et des durcisseurs sont étudiées pour déterminer celles qui sont les plus performantes et qui seront utilisées pour faire des panneaux de particules. L'analyse thermomécanique (TMA), est utilisée pour étudier la force/déformation en fonction de la température, selon les conditions indiquées dans la deuxième partie, et permet de différencier les formulations.

Les formulations sont étudiées pour différentes valeurs de pH (4, 5 et 7) :

2.1. Tanin de Ann

SYSTEMES ETUDIES

- 1 Tanin de Ann seul
2. Tanin de Ann modifié – 8% paraformaldéhyde.
3. Tanin de Ann modifié – 5% urée et 5 % paraformaldéhyde.
4. Tanin de Ann modifié – 10% PMDI +5% paraformaldéhyde
5. Tanin de Ann modifié – 20% PMDI +5% paraformaldéhyde.
6. Tanin de Ann modifié – 30% PMDI +5 paraformaldéhyde.

2.1.1. DURCISSEMENT DU TANIN SEUL

Le durcissement du tanin seul sans addition d'un aldéhyde est déjà connu [15]. Cette réaction est basée sur l'autocondensation du tanin due à l'ouverture de la liaison O1–C2 des tanins de type gallocatéchine (anneau A de type Phloroglucinol et anneau – B de type pyrogallol) qui conduit ensuite à l'autocondensation entre C2 et les sites libres en C6 ou C8 sur l'unité de gallocatéchine (figure 66). La connaissance du durcissement des tanins seuls est très importante pour préparer des colles à base de tanins moins coûteuses et sans émission de formaldéhyde libre [16].

Les résultats obtenus pour le durcissement du tanin Ann seul à trois valeurs de pH (4, 5 et 7) sont regroupés dans le tableau 26

Les résultats obtenus à différents pH montrent là aussi que l'autocondensation de Ann seul (sans addition de formaldéhyde) est très rapide (tableau 26). A pH =4, on observe trois pics sur la courbe représentant la dérivée première du module de Young (figure.67.).

Le premier pic indique que le réseau d'enchevêtrement se forme à une température de 118°C et que le module d'Young est de 1676 MPa.

Le réseau d'enchevêtrement se forme par l'interaction des chaînes polymères à partir du moment où (concentration en polymère C x poids moléculaire M > poids moléculaire critique Mc).

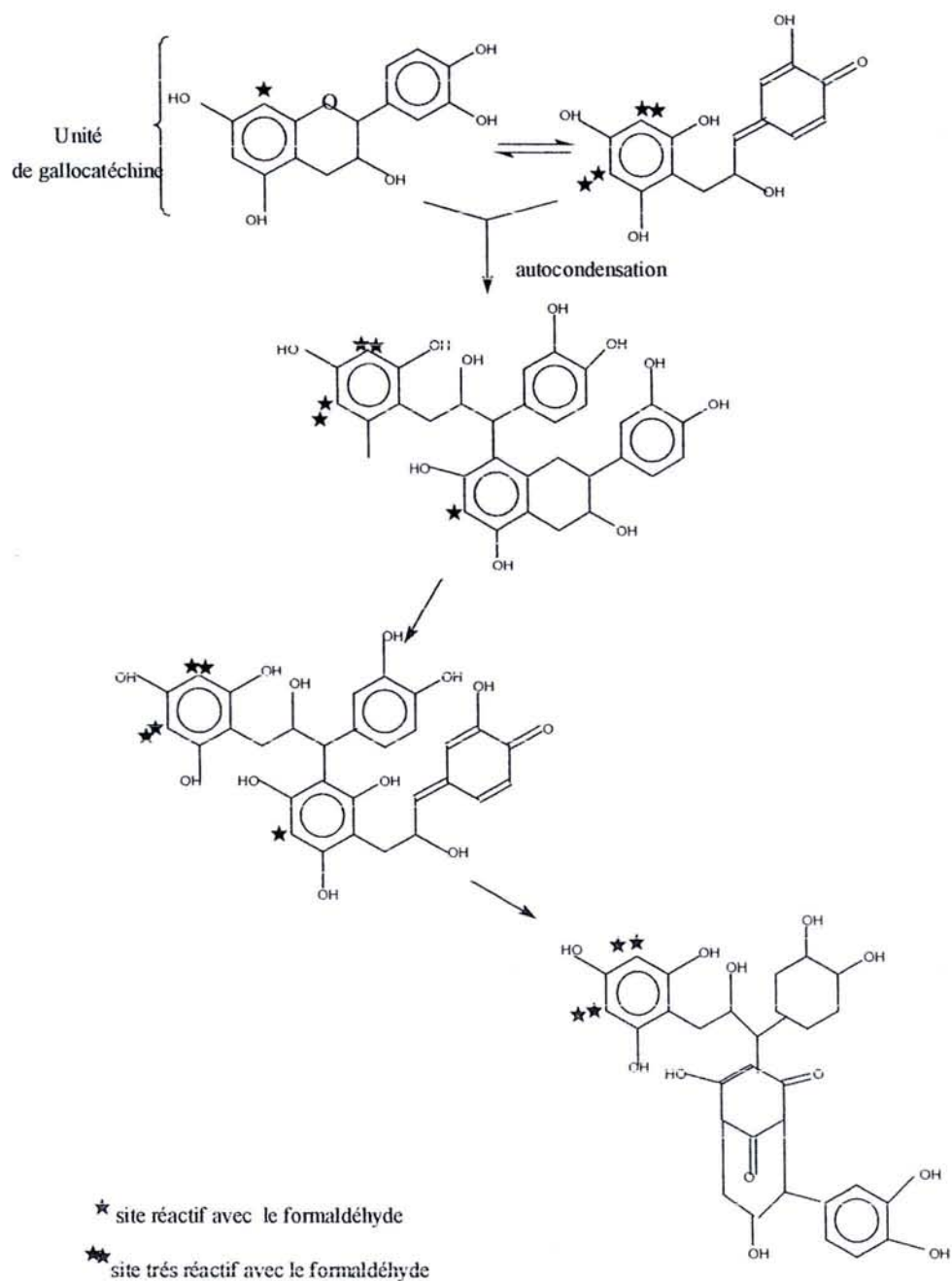


Figure 66. Représentation schématique d'autocondensation de tanins [12]

Or au début de la polycondensation, la concentration (C) du polymère s'accroît en raison de l'évaporation de l'eau (solvant) et le poids moléculaire (M) augmente très fortement. En conséquence, la condition $C \times M > M_c$ est très vite atteinte [17]. On sait que plus cette relation est atteinte rapidement, plus le tanin est réactif.

Tableau 26. Température (°C), valeurs maximales des pics de la dérivée première du module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté dans les formulations contenant Ann ($\alpha = 0.135$) pour différents durcisseurs.

Systèmes	Température en°C (valeur max. de Module de Young en Mpa)	*Déflexion relative (μ m)	*nombre moyen des degrés de liberté
Ann seul, pH4	118 (1676) 160(3300) 208 (3660)	15.6	1.4
Ann seul,pH5	111(1300) 133 (1100) 217 (750)	27.2	2.8
Ann seul, pH7	119 (2200) 162 (1500) 190 (950)	16.1	1.4
Ann +8% para formaldéhyde:			
pH4	97 (2150)	16.5	1.5
pH5	94 (2800)	12.6	1.0
pH7	91 (2000)	17.6	1.6
Ann +5% paraformaldéhyde.+5% urée:			
pH4	94 (2300) 140 (1000)	15.4	1.3
pH5	91 (1900)	18.6	1.7
pH7	85 (1750)	20.2	1.9
Ann +5% para formaldéhyde+10% PMDI :			
pH4	105 (2250)	15.7	1.4
pH5	101 (2690)	13.2	1.1
pH7	87 (2100)	16.8	1.5
Ann +5% para formaldéhyde+20% PMDI :			
pH4	99 (2300)	15.4	1.3
pH5	101 (2300)	15.4	1.3
pH7	88 (1710)	20.7	2.0
Ann +5 para formaldéhyde. +30% PMDI :			
pH4	99 (3300)	10.7	0.7
pH5	102 (2750)	12.9	1.1
pH7	85 (2800)	12.6	1.0

* La déflexion relative (f) et le nombre moyen de degrés de liberté (m) sont calculés pour la valeur maximale du module de Young

Le deuxième pic apparaît à 160°C. Il est dû à l'autocondensation entre les nœuds du tanin. La valeur du module de Young correspondant à ce pic est supérieure (soit 3300 MPa). La déflexion enregistrée pour le tanin à pH=4 est inférieure à celle enregistrée aux autres valeurs de pH.

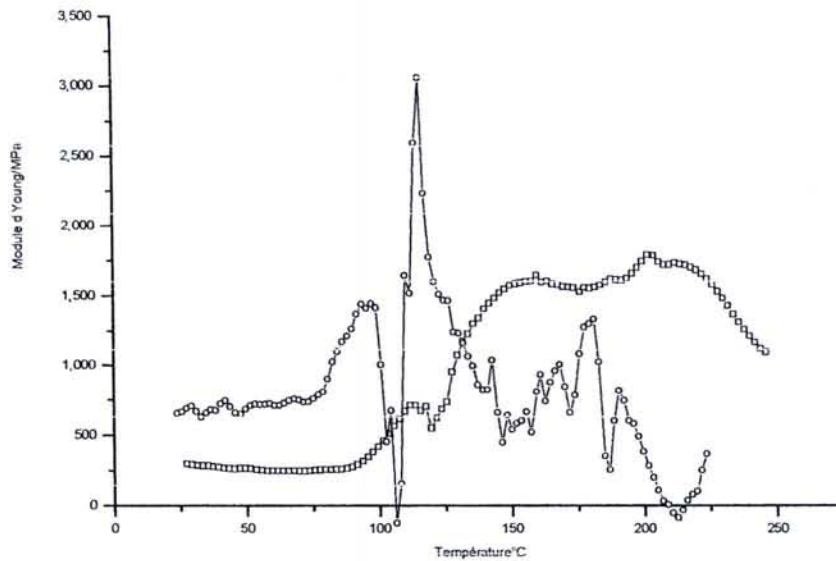


Figure 67. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Ann seul à pH4

Le durcissement du tanin de Ann progresse avec l'augmentation de la température. A 208°C, un autre pic apparaît (valeur correspondante de 3660MPa), ce qui indique que la réactivité de l'anneau – B de type catéchol augmente à des températures plus élevées [18].

A pH=5 , le tanin réagit à température plus faible (111°C). La valeur du module de Young est moins élevée (1300MPa) que les valeurs obtenues à pH=4, mais le tanin se dégrade rapidement car on observe une diminution du module à partir d'une température relativement faible (133°C) (figure 68, annexe 1) .

La dérivée première pour pH=7 (figure 69, annexe 1) donne un premier pic correspondant à une température de 119°C et une valeur du module de Young de 2200 MPa.

Nous concluons que le tanin de Ann durcit rapidement à pH4 et à une température plus élevée. A ce pH, la valeur du module de Young est plus importante qu'à pH5 et 7 alors que la déflexion f est moins élevée : ainsi on s'attend à une qualité de collage satisfaisante [19, 20]

2.2.2. REACTION DE ANN AVEC LE PARAFORMALDEHYDE

Etant de nature phénolique, les tanins se comportent de la même façon que le phénol lorsqu'ils sont en présence de formaldéhyde. La réaction, très rapide en milieu alcalin, des ponts-méthylène sur les positions réactives de l'anneau – A conduit à la formation de polymères. [2].

La réactivité du tanin de Ann avec 8% de paraformaldéhyde varie en fonction de la valeur du pH du milieu de réaction (figure. 70). A pH=5, la déflexion est petite (12.6) et la valeur du module de Young (tableau 26) est plus élevée (2800MPa). On remarque aussi que la réaction commence à une température assez basse de 94°C. A pH=4, la valeur du module de Young est de (2150MPa) et le réseau polymère formé est plus souple (déflexion relative de 16.5).

A pH = 4, la vitesse de polymérisation qui est plus lente donne une valeur de module maximale qui est plus faible. Ceci peut être dû à l'augmentation de la viscosité du système tanins / paraformaldéhyde qui gêne la formation des liaisons entre les tanins et le paraformaldéhyde et qui conduit à un réseau moins dense [21]

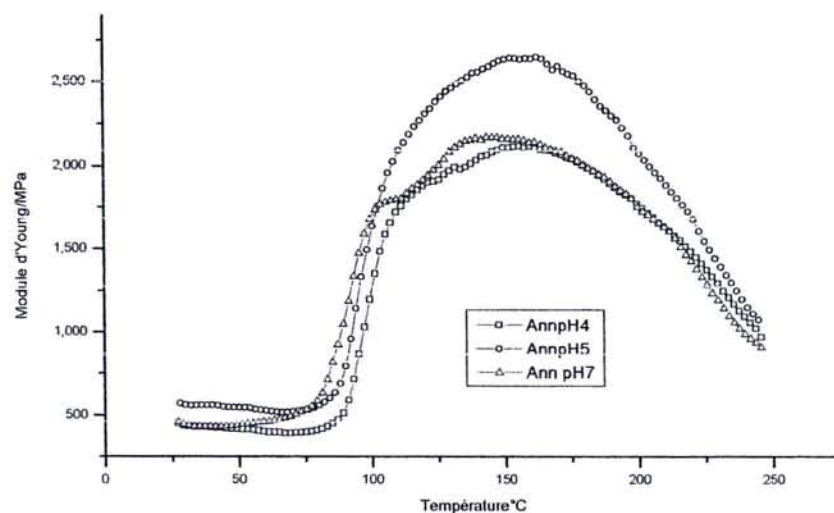


Figure 70. Module de Young en fonction de la température pour Ann +8% paraformaldéhyde à valeurs différentes de pH.

A pH=7, la réaction débute à plus basse température soit 91°C, et donne une valeur du module de Young plus faible (2000MPa) qu'aux autres conditions de pH. La déflexion est également plus importante (=17.6). Ceci indique que l'effet du paraformaldéhyde sur le tanin est très important [22, 23]. De plus, l'autocondensation de Ann est plus rapide et

prédomine comme nous nous en sommes déjà expliqués. Donc, le réseau formé par le tanin et le formaldéhyde est moins dense (les valeurs de m sont élevées) [24]. Ceci est aussi du, peut-être, à la trop grande vitesse de réticulation de ce tanin avec le formaldéhyde qui conduit à une immobilisation prématurée du réseau. Le réseau final est donc moins réticulé et beaucoup plus faible (prédurcissement). En tout état de cause, la vitesse de réaction des systèmes tanin- paraformaldéhyde dépend directement du type du tanin et de la valeur du pH. Ann étant de type phloroglucinol, sa réactivité avec le paraformaldéhyde est très importante, et son utilisation dans des colles est difficile [25, 26].

2.1.3. REACTION DE ANN AVEC LE PARAFORMALDEHYDE ET L'UREE

L'addition d'urée aux systèmes tanin de Ann / paraformaldéhyde conduit à des valeurs inférieures du module de Young par comparaison aux systèmes tanin / paraformaldéhyde seuls. A pH=4, la valeur du module de Young est plus élevée (2300MPa) à une température de 94°C , le réseau est dense (nombre moyen de degrés de liberté =1.3) malgré la dégradation qui commence à partir d'une température de 100°C (figure 71 annexe 2).

A pH=5 et pH=7, (figures.72 et 73, annexe 2) la réaction débute à une température basse respectivement de 91 et 85°C et la stabilité du réseau est faible avec pour conséquence des déflexions respectivement de 18.6 et 20.2 et des valeurs faibles du module de Young de 1900 et 1750Mpa.

2.1.4. COPOLYMERISATION ET DURCISSEMENT DE ANN AVEC LE DIISOCYANATE

Le 4,4 diphényle méthane diisocyanate polymère, PMDI est utilisé pour améliorer la qualité du collage . Ses utilisations dans le domaine de la technologie du bois sont déjà connues soit comme additif des colles à base de tanins [27,28], soit avec d'autres colles comme les Urée et Formaldéhyde [27] et principalement les Phénol formaldéhyde [29].

L'effet du PMDI sur le tanin est étudié ici sur des échantillons analysés par TMA :

L'addition de 10% de PMDI et de 5% de paraformaldéhyde au tanin de Ann , en solution aqueuse, améliore la qualité de la colle. Le durcissement du système tanin /PMDI/formaldéhyde conduit généralement à des colles qui ont des valeurs de module de Young plus élevées (figure. 74, annexe 3). Les meilleurs résultats sont obtenus à pH=5 (2690 MPa et déflexion relative de 13.2). On remarque qu'en augmentant le pH du tanin, la température de durcissement est plus faible. A pH=7, le durcissement commence à 78°C mais la valeur du module de Young est plus faible que celles obtenues à pH=4 et pH=5.

Un mélange de tanin /20%PMDI /5% paraformaldéhyde conduit à des résultats quasi similaires à ceux obtenus pour une addition de seulement 10%PMDI (figure.75, annexe 3). L'addition de 20% ne présente donc pas d'avantage du point de vue technologique par rapport au système tanin/10% PMDI /5% paraformaldéhyde.

L'utilisation de 30% de PMDI et de 5% de paraformaldéhyde a permis d'obtenir des résultats très intéressants (figure. 76) aux trois valeurs de pH. On obtient à pH=4, des valeurs du module de Young plus élevées (3300 MPa) à basse température (99°C) alors qu'à pH=7, la valeur maximale du module (2800 MPa) est obtenue à une température de 85°C.

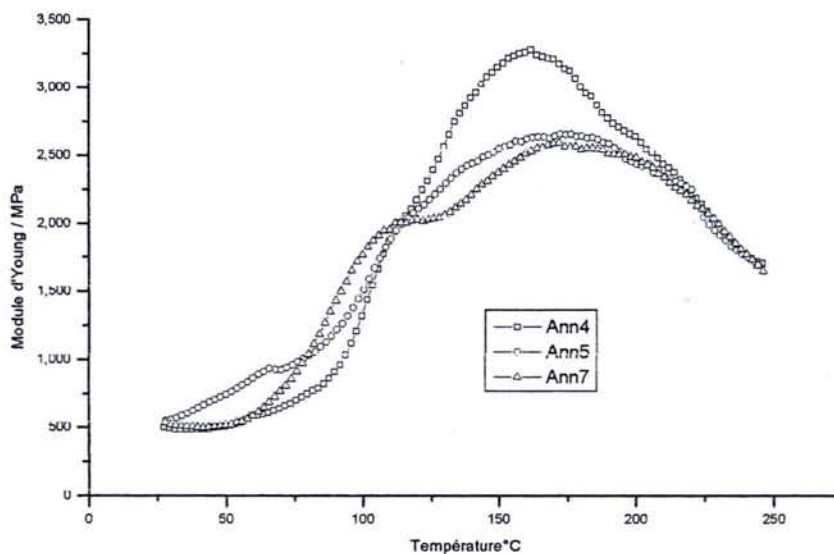


Figure 76. Module de Young en fonction de la température pour Ann +5% paraformaldéhyde +30%PMDI à différentes valeurs de pH.

Finalement, on remarque qu'une petite quantité de PMDI (10%) ajoutée aux systèmes tanins/ paraformaldéhyde peut améliorer la qualité de l'adhésif car il donne un réseau polymérisé plus dense.

La copolymérisation entre le tanin + le paraformaldéhyde et le PMDI est favorisée à pH=4 et pH=5. A pH=4 la copolymérisation est stabilisée car le tanin de Ann est assez réactif pour conduire à de meilleures valeurs du module de Young à basse température (99°C)

lorsque l'on augmente la quantité de PMDI de 10% à 30%. La température de gélification est un peu élevée à pH=5 (101°C).

A pH =7 la vitesse de réaction du tanin est beaucoup trop rapide et conduit au prédurcissement.

Le tanin réagit alors avec le PMDI à basse température (85 – 88°C) et les valeurs du module de Young sont inférieures à celles obtenues à pH=4 et 5, sauf avec une addition de 30% de PMDI (2800Mpa).

Nous avons observé qu'un mélange de tanin de Ann /paraformaldéhyde /PMDI améliore la qualité du collage car le réseau polymère formé dans ce cas est plus dense. En effet, les groupements méthylols produits par la réaction du tanin avec le paraformaldéhyde réagissent sur PMDI pour fournir des ponts uréthane [24, 30]. On peut envisager d'utiliser un tel mélange pour le collage de panneaux soumis à une exposition extérieure.

Finalement dans le tableau 27 sont résumés les meilleurs résultats et les conditions optimales pour Ann :

Tableau 27. Valeurs du module de Young en fonction du pH et de la température.

Système	pH 4	pH 5	pH7
Ann seul (autocondensation)	3660 (208°C)		
Ann +8%paraformaldéhyde		2800(94°C)	
Ann + 5% paraformaldéhyde +5% urée	2300 (94°C)		
Ann +5% paraformaldéhyde +10% PMDI		2690(101°C)	
Ann +5% paraformaldéhyde +20% PMDI	2300 (99°C)	2300(101°C)	
Ann +5% paraformaldéhyde +30% PMDI	3300 (99°C)		

Nous remarquons que :

- Les meilleures valeurs du module de Young sont obtenues à pH 4 et 5 pour la copolymérisation du tanin de Ann avec les différents durcisseurs.
- La copolymérisation du tanin de Ann avec 8% de paraformaldéhyde conduit à des résultats très intéressants par rapport aux systèmes contenant 10% ou 20% de PMDI. -

- De plus, d'un point de vue économique, l'addition de 8 % paraformaldéhyde est nettement moins coûteuse que celle de PMDI.
- Le durcissement de Ann seul montre que le tanin est très réactif car la réactivité de l'anneau - B de type catéchol augmente à température plus élevée et contribue largement à la formation du réseau covalent dans le cas où on ajoute un durcisseur.
- La copolymérisation de Ann avec le PMDI commence à température relativement élevée (99 – 101°C) par rapport à celle avec d'autres durcisseurs (paraformaldéhyde et urée).
- Pour un même pH, l'augmentation de la quantité de PMDI augmente la réactivité du système comme le montrent les valeurs croissantes du module de Young obtenues.
- De plus, on distingue les systèmes à pH4. A cette valeur de pH, le tanin seul réagit déjà très vite et l'addition de PMDI tend à accélérer encore plus la réaction.

2.2. Tanin de Ant

SYSTEMES ETUDIÉS

Les systèmes adhésifs similaires aux précédents sont étudiés par analyse thermomécanique à différentes valeurs de pH (4,5 et 7)

1. Tanin seul
2. Tanin de Ant modifié – 8% paraformaldéhyde.
3. Tanin de Ant modifié – 5% urée et 5 % paraformaldéhyde.
4. Tanin de Ant modifié – 10% PMDI +5% paraformaldéhyde.
5. Tanin de Ant modifié – 20% PMDI +5% paraformaldéhyde.
6. Tanin de Ant modifié – 30% PMDI +5% paraformaldéhyde.

2.2.1. DURCISSEMENT DU TANIN SEUL

A partir des résultats indiqués ci-dessous (tableau 28) on voit que le durcissement du tanin de Ant seul conduit à de meilleurs résultats à pH=5 et pH=7 (figure 77.) par comparaison au tanin de Ann.

à pH=4, le durcissement débute à une température de 100°C (figure78, annexe1) et conduit à une valeur moyenne du module de Young de 1710Mpa pour le réseau formé et la dégradation commence dès 116°C avec une baisse du module de Young (1690MPa). Le réseau d'enchevêtrement est plus dense ($m=2.8$) et la déflexion est élevée (20.7). D'après les résultats relatifs aux temps de gel, on sait que le tanin de Ant n'a pas la même réactivité que le tanin de Ann à pH=4. La valeur du module de Young à pH=5 est plus

élevée que celle obtenue à pH=4 (2250Mpa > 1710MPa). A une température modérée de 77°C, un pic dû à la formation du réseau d'enchevêtrement apparaît et on remarque aussi l'effet du pH sur la réactivité du tanin. Avec le tanin de Ant, un autre pic apparaît à une température de 123°C (figure 79, annexe 1) et la valeur du module de Young correspondante est élevée (3500Mpa). Ceci est dû à la formation des liaisons entre les noyaux de tanins (autocondensation). Ces résultats sont à nouveau en accord avec ceux obtenus à partir des temps de gel.

Tableau 28. Température (°C), valeurs des pics de la dérivée première du module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté dans les formulations contenant Ant ($\alpha = 0.179$) et différents durcisseurs.

Systemes	Température en°C (valeur max. du Module de Young en MPa)		Déflexion relative (μ m)	*nombre moyen des degrés de liberté
Ant seul, pH4	100 (1710)	116 (1690)	20.7	2.8
Ant seul,pH5	77 (2250)	123 (3500)	10.1	1.1
Ant seul, pH7	84 (2750)	140 (2400)	12.9	1.5
Ant +8% paraformaldéhyde:				
pH4	100 (2540)	39 (1260)	13.9	1.7
pH5	95 (2100)	212 (900)	16.8	2.2
pH7	79 (1600)	137 (1200)	22.1	3.1
Ant+5%paraformaldéhyde+5% urée:				
pH4	93 (1750)		20.2	2.7
pH5	96 (2400)		14.7	1.8
pH7	87 (2800)		12.6	1.5
Ant +5% paraformaldéhyde10% PMDI				
pH4	109 (2800)	123 (2750)	12.6	1.5
pH5	94 (2240)		15.8	2.0
pH7	91 (1710)		20.7	2.8
Ant+5%paraformaldéhyde+20% PMDI :				
pH4	96 (2250)		13.8	1.7
pH5	92 (1850)		19.1	2.6
pH7	83 (2000)	101 (1900)	17.7	2.3
Ant+5%paraformaldéhyde+30% PMDI				
pH4	73 (1950)	102 (2100)	16.8	2.2
pH5	72 (1800)	102 (2600)	13.6	1.7
pH7	78 (2500)	104 (1750)	14.2	1.8

* La déflexion relative (f) et le nombre moyen de degrés de liberté (m) sont calculés pour la valeur maximale du module de Young

A pH=7, l'autocondensation de Ant commence à faible température (84°C) (figure 80, annexe 1) et on obtient une meilleure valeur du module de Young (2750MPa). Lors de la progression du durcissement jusqu'à 140°C, on observe l'apparition d'un autre pic correspondant à un module de Young de 2400 MPa : ceci indique que le tanin de Ant est très réactif à pH plus élevé comparativement à pH=4. Les réseaux d'enchevêtrement sont alors très denses et l'autocondensation du tanin est importante ($m=1.1 ; 1.5$).

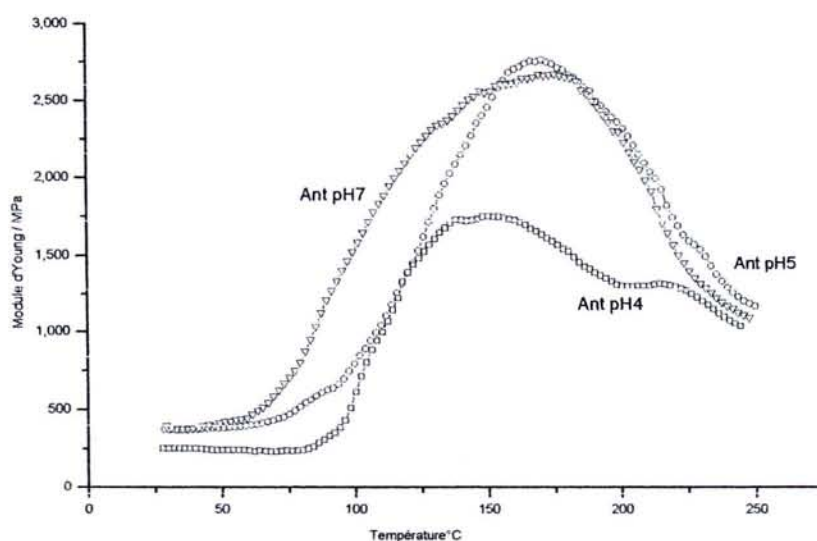


Figure 77. Module de Young en fonction de la température pour le durcissement du tanin de Ant seul à différents valeurs de pH.

2 2.2. REACTION DU TANIN DE ANT AVEC LE PARAFORMALDEHYDE

La figure 81 montre que le tanin de Ant peut réagir avec le paraformaldéhyde mais à une valeur de pH inférieure à 7 (tableau 28). A pH=4, le durcissement débute à une température très basse (39°C), et un pic de réseau d'enchevêtrement est obtenu pour un module de Young équivalent à 1260MPa. A 100°C, on remarque la formation du réseau d'autocondensation qui produit une valeur élevée de Module de Young de 2540MPa.

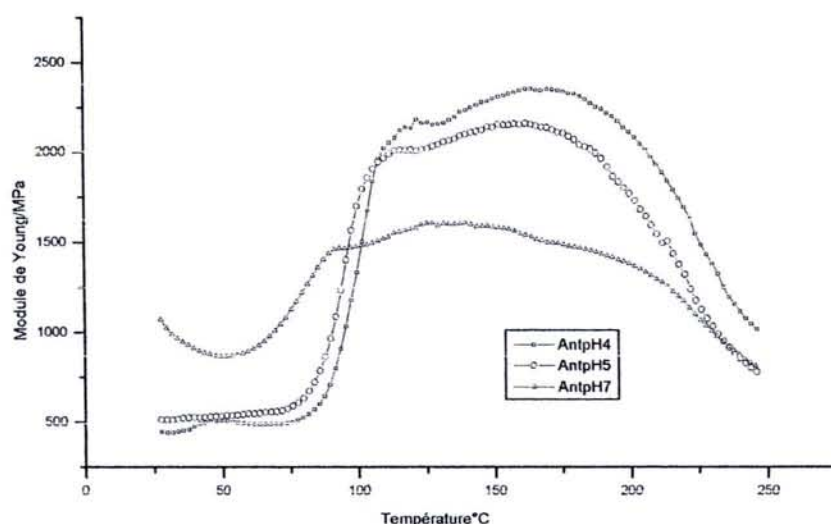


Figure 81 Module de Young en fonction de la température pour Ant +8%paraformaldéhyde à différentes valeurs de pH.

Les résultats obtenus pour la réaction du tanin avec le paraformaldéhyde à pH=5 sont inférieurs aux résultats du durcissement de Ant seul au même pH. A pH=7, le durcissement commence à une température plus basse (77°C) et conduit à une valeur faible du module de Young (1600MPa) et une déflexion de 22.1. A 137°C, le système se dégrade avec une réduction de la valeur du module de Young à 1200MPa. La viscosité élevée du tanin de Ant implique que le tanin durcit très rapidement et se dégrade de même.

2.2.3. REACTION DE ANT AVEC L'UREE ET LE PARAFORMALDEHYDE

L'addition de 5% de paraformaldéhyde et 5% d'urée (figures. 82 à 84, annexe 2,) fournit de meilleurs résultats à pH=5 et pH=7 avec des valeurs du module de Young respectivement de 2400 et 2800 MPa et ce à basses températures (96 et 87°C). Ces résultats sont élevés par rapport aux résultats des systèmes tanin / 8% paraformaldéhyde. Le tanin est très réactif, donc une petite quantité de paraformaldéhyde et d'urée permet d'améliorer la qualité du collage dès lors que le pH est supérieur à 4.

2.2.4. COPOLYMERISATION DU TANIN DE ANT AVEC LE DIISOCYANATE

La copolymérisation du système tanin – paraformaldéhyde - PMDI est complexe en raison des possibilités de réticulation entre les trois matières. Les résultats obtenus montrent qu'une petite quantité de PMDI suffit pour améliorer la vitesse de durcissement mais en se plaçant à pH=4 car la viscosité dans ces conditions est inférieure à celle obtenue à pH=5 ou pH=7. La vitesse de la réaction est grande lorsque l'on augmente la quantité de PMDI. On peut même observer un prédurcissement et travailler à température plus faible. L'addition de 10% de PMDI au tanin de Ant à pH=4 conduit à des valeurs du module de Young plus élevées qu'à pH=5 et pH=7 (2800MPa). A température plus élevée (109°C), le tanin est plus réactif à des valeurs de pH plus élevées (cas différent de celui de Ann) (figure 85, annexe 3).

A pH=5 et pH=7, on obtient des valeurs faibles du module de Young à des faibles températures (tableau 28).

En augmentant la quantité de PMDI jusqu'à 20% (figure 86 annexe 3) on remarque une baisse de la température de gélification quelle que soit la valeur du pH. A pH=7, la gélification commence à 83°C mais le réseau est souple puisque la déflexion relative est grande (17.7).

On voit que l'addition de 30% de PMDI améliore encore la qualité de la copolymérisation. Le durcissement commence alors à basses températures, respectivement 73, 72 et 78°C à pH=4 , 5 et 7 , (figure. 87.).

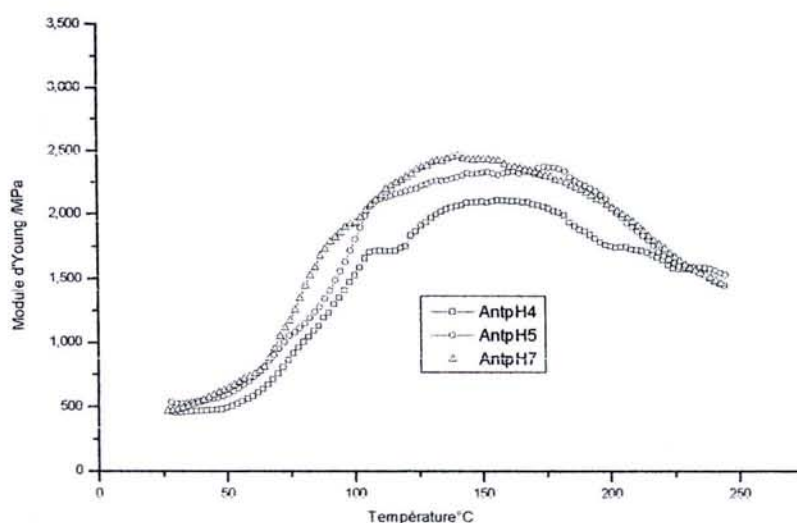


Figure 87 .Module de Young en fonction de température pour Ant +5% paraformaldéhyde +30%PMDI à différentes valeurs de pH.

A pH=4, le réseau est dense ($m= 2.2$) et la déflexion est grande (16.8). On remarque que la meilleure valeur du module de Young (2100MPa) correspond à une température élevée (102°C).

A pH=5, on obtient la meilleure valeur pour le module de Young (2600 Mpa) à 102°C.

A pH=7, l'addition de 30% de PMDI produit un réseau très dense ($m=1.8$), la réaction commence à une basse température de 78°C et on obtient une bonne valeur du module de Young (2600MPa), la dégradation se produit plus tôt (104°C).

Les meilleurs résultats et les conditions optimales sont représentés pour la copolymérisation de Ant dans le tableau 29 :

Tableau 29. Valeurs du module de Young en fonction du pH et températures (°C) correspondantes pour Ant

Système	pH 4	pH 5	pH7
Ant seul		3500 (123°C)	2750 (84°C)
Ant +8%paraformaldéhyde	2540 (100°C)		
Ant + 5% paraformaldéhyde +5% urée			2800 (87°C)
Ant +5% paraformaldéhyde +10% PMDI	2800 (109 °C)		
Ant +5% paraformaldéhyde +20% PMDI	2250 (96 °C)		
Ant +5% paraformaldéhyde +30% PMDI		2600 (102°C)	

Nous remarquons que :

- Par rapport aux résultats obtenus pour le durcissement de Ant seul, la réactivité est d'autant plus importante à pH 5 et 7, avec des valeurs du module de Young élevées (respectivement 3500 et 2750MPa). De plus, pour pH =7, la température correspondante est faible.
- La valeur optimale du module pour un système tanin/paraformaldéhyde est obtenue pour pH = 4 mais reste en dessous des valeurs précédentes. La réaction du paraformaldéhyde avec le tanin est très rapide à pH = 4 alors qu'elle est concurrencée à pH = 5 ou 7 par la réaction d'autocondensation du tanin.

- L'addition d'urée, moins réactive que le paraformaldéhyde, à un tel système tend à favoriser la formation d'un réseau tel que celui obtenu avec le tanin seul et nécessite un milieu plus alcalin.
- Comme Ann, Ant est de type phloroglucinol et donc très réactif avec le paraformaldéhyde et le PMDI. Aussi, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, les valeurs optimales du module de Young sont obtenues à pH = 4 soit 2540, 2800 et 2250MPa respectivement avec le paraformaldéhyde seul à hauteur de 8% et les mélanges paraformaldéhyde/PMDI à 10 et 20%
- A pH = 5 et 7, même si l'autocondensation du tanin peut augmenter le poids moléculaire, la densité du réseau reste faible [31].

2.3 Tanin de Ana

SYSTEMES ETUDIES

Les systèmes adhésifs sont étudiés par analyse thermomécanique à différents pH (4, 5 et 7)

1. Tanin seul.
2. Tanin de Ana modifié – 8% paraformaldéhyde.
3. Tanin de Ana modifié – 5% urée et 5 % paraformaldéhyde.
4. Tanin de Ana modifié – 10% PMDI +5% paraformaldéhyde.
5. Tanin de Ana modifié – 20% PMDI +5% paraformaldéhyde.
6. Tanin de Ana modifié – 30% PMDI +5% paraformaldéhyde.

Tableau 30 Température (°C) , valeurs des pics de la dérivée première du module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté dans les formulations contenant Ana ($\alpha = 0.217$) et différents durcisseurs.

Systèmes	Température en°C (valeur max. du Module de Young en Mpa)	*Déflexion relative μm	*nombre moyen des degrés de liberté
Ana seul, pH4	107 (1750)	20.2	3.4
Ana seul, pH5	65 (1550) 98 (2400) 114 (2650) 158 (2750)	13.4	2.0
Ana seul, pH7	38 (1000) 96 (2620) 137 (1500)	13.5	2.0
Ana +8% paraformaldéhyde :			
pH4	99 (1950) 131 (800)	18.1	3.0
pH5	98 (2000) 128 (1000)	17.7	2.9
pH7	85 (2310) 119 (1120)	15.3	2.5
Ana +5 paraformaldéhyde+5% urée :			
pH4	93 (2500)	14.2	2.2
pH5	53 (1950) 99 (3100)	11.1	1.6
pH7	54 (1950) 78 (2100) 114 (1750)	16.8	2.7
Ana +5 paraformaldéhyde+10% PMDI :			
pH4	93 (2800)	12.6	1.9
pH5	95 (2300)	15.4	2.5
pH7	49 (1450)	20.7	3.5
Ana +5% paraformaldéhyde+20% PMDI :			
pH4	54 (1400) 96 (2550) 126 (1750)	13.8	2.2
pH5	87 (2650) 105 (2100) 127 (1950)	13.4	2.1
pH7	77 (1450) 95 (1510)	23.4	4.0
Ana+5% paraformaldéhyde+30% PMDI :			
pH4	55 (2750) 75 (3290) 96 (3700) 116 (3250)	9.6	1.3
pH5	75 (2300) 93 (1300) 105 (1500) 131 (1500)	15.4	2.5
pH7	78 (2110) 100 (1700)	16.8	2.7

La déflexion relative (f) et le nombre moyen de degrés de liberté (m) sont calculés pour la valeur maximale du module de Young

2.3.1. DURCISSEMENT DU TANIN SEUL

Les courbes TMA de durcissement de Ana seul, aux différents pH (figure 88) montrent que le tanin est très réactif à pH=5 et à pH=7 mais qu'à pH 4 la vitesse d'autocondensation est plus faible. En effet, on obtient un pic unique de 1750 MPa à une température de 107°C (figure 89, annexe 1). D'après la courbe de dérivée première du module de Young à pH 5 qui présente plusieurs pics, (figure 90, annexe 1) le tanin commence à durcir à 65°C. La valeur maximale du module de Young (2750 MPa) est obtenue à 158°C (tableau 30.). On remarque qu'il y a environ quatre pics, si on considère les deux premiers pics à 65°C et à 98°C comme des pics du réseau d'enchevêtrement, les suivants, à 114°C et 158°C, sont des pics d'autocondensation entre les noyaux des tanins flavonoïdes.

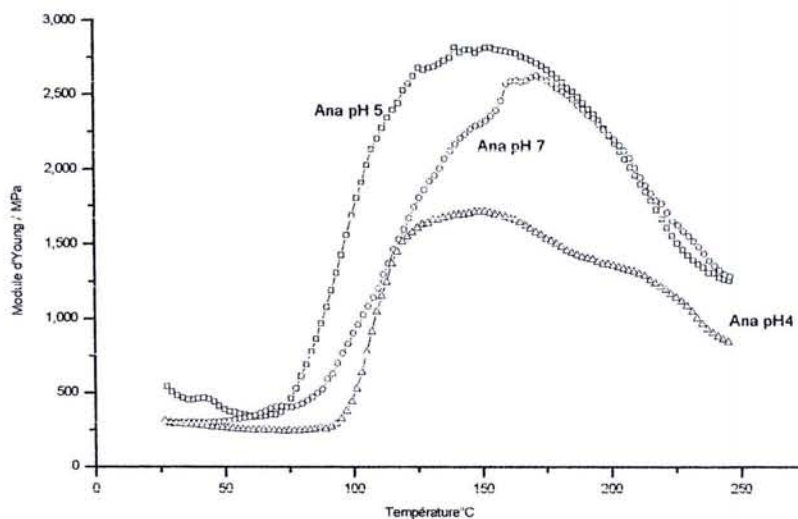


Figure 88. Module de Young en fonction de la température pour le durcissement du tanin de Ana seul à différentes valeurs de pH.

Les résultats confirment que le tanin de Ana est le plus visqueux, c'est la raison pour laquelle il perd de l'eau rapidement, menant ainsi à l'apparition de plusieurs pics (Cf. le cas de Ann). Sa réactivité est élevée quand le pH augmente. A pH=7, (figure 91, annexe 1) le durcissement commence à température très basse (38°C), et conduit à une valeur du module de Young faible (1000 Mpa) si on compare ces valeurs à celles obtenues à pH=5. La valeur maximale du module de Young (2620MPa) est obtenue à 96°C (tableau 30).

La température et la valeur de pH sont des facteurs très importants en ce qui concerne le durcissement du tanin de Ana. Le contrôle de la réaction de Ana avec les différents durcisseurs est difficile [3] car le durcissement est très rapide et la dégradation se produit à basse température.

2.3.2. REACTION DU TANINS DE ANA AVEC LE PARAFORMALDEHYDE

Les résultats obtenus pour le durcissement du tanin de Ana avec 8% de paraformaldéhyde aux différents pH (figure. 92), sont inférieurs à ceux relatifs au durcissement du tanin seul.

Les meilleurs résultats, là encore, sont obtenus à pH=5 et pH=7. Le durcissement commence à des températures plus élevées que dans le cas du durcissement de Ana seul. On remarque aussi que la dégradation est très rapide à basse température. Ces résultats indiquent que la durée de vie en pot des adhésifs obtenus à partir du tanin de Ana et de paraformaldéhyde est très courte. Ceci est normal car ce tanin a un taux élevé de procyanidine comme le tanin du Pin [32, 33]

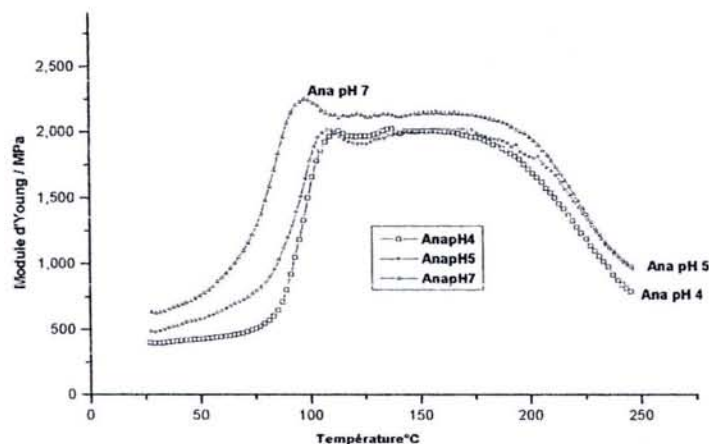


Figure 92. Module de Young en fonction de la température pour Ana +8 % paraformaldéhyde à différentes valeurs du pH.

2.3.3. REACTION DE ANA AVEC L'UREE ET LE PARAFORMALDEHYDE

L'addition d'urée aux systèmes tanin – paraformaldéhyde améliore la réaction de Ana, avec notamment des valeurs de modules supérieures aux mêmes températures. L'addition d'urée est très favorable à pH=4 et pH=5, la valeur maximale du module de Young (3100 MPa) étant obtenue à pH=5 et à la température de 99°C, (figures 93 à 95 annexe 2).

A pH=4, la réaction commence à température plus élevée (93°C) qu'aux autres pH, la valeur correspondante du module de Young étant de 2500 MPa. A pH=5 et pH=7, le durcissement commence à des températures inférieures (53 et 54°C) et le module de Young est faible (1950MPa). Aux mêmes pH, mais à des températures plus élevées, les modules de Young augmentent (3100 et 2100 MPa).

2.3.4. COPOLYMERISATION DU TANIN DE ANA AVEC LE DIISOCYANATE

Les résultats de la réaction de PMDI avec le tanin indiquent que l'on peut ajouter une petite quantité de PMDI au tanin pour améliorer la qualité du collage, la vitesse de la réaction est encore très grande et l'influence du pH est déterminante. L'addition est plus profitable à des pH de 4 et 5. L'addition de 10% de PMDI au tanin de Ana et de 5% de paraformaldéhyde à pH=4 induit une valeur du module de Young de 2800MPa à 93°C. En comparant avec la valeur obtenue à pH=5 (2300MPa), on remarque que l'addition de 10% de PMDI est plus favorable lorsque le pH est faible. Une valeur de module très faible (1450MPa) a été obtenue pour pH=7 à une température de 49°C (figure 96, annexe 3). A pH=7, les valeurs du module de Young, faibles, sont obtenues à basse température. L'augmentation du pH du système Ana / paraformaldéhyde / 10% PMDI contribue à former des réseaux souples (valeurs de m est augmenté aussi). La copolymérisation des systèmes est toujours préférable à pH=4 ou 5.

Lorsque l'on augmente la quantité de PMDI à 20% par rapport à l'extrait sec de Ana, on observe combien le système devient plus complexe avec l'apparition de plusieurs pics sur les courbes (tableau 30).

A pH=4, la réaction du système commence à 54°C, mais la valeur maximale du module de Young (2550 MPa) est obtenue à 96°C; ensuite, si on continue d'élever la température, le système commence à se dégrader. Cela se manifeste par une baisse du module (1750 MPa).

Le durcissement à pH=5 suit le même schéma mais la copolymérisation a lieu à une température un peu plus élevée (figure 97, annexe 3).

L'addition de 30% de PMDI à Ana + 5% de paraformaldéhyde conduit à des résultats intéressants (figure 98).

Les meilleures valeurs du module de Young sont obtenues à pH = 4. La copolymérisation commence à température relativement faible (55°C) et se poursuit jusqu'à 116°C. La valeur maximale du module de Young (3700MPa) correspond à une température de 96°C. Lorsque les valeurs de pH augmentent à 5 et à 7, nous remarquons une diminution du module, respectivement 2300 et 2110MPa due au prédurcissement trop rapide, par rapport à la valeur obtenue à pH= 4.

On a pu constater qu'un milieu acide (pH = 4) favorise la réaction de Ana avec les différents durcisseurs.

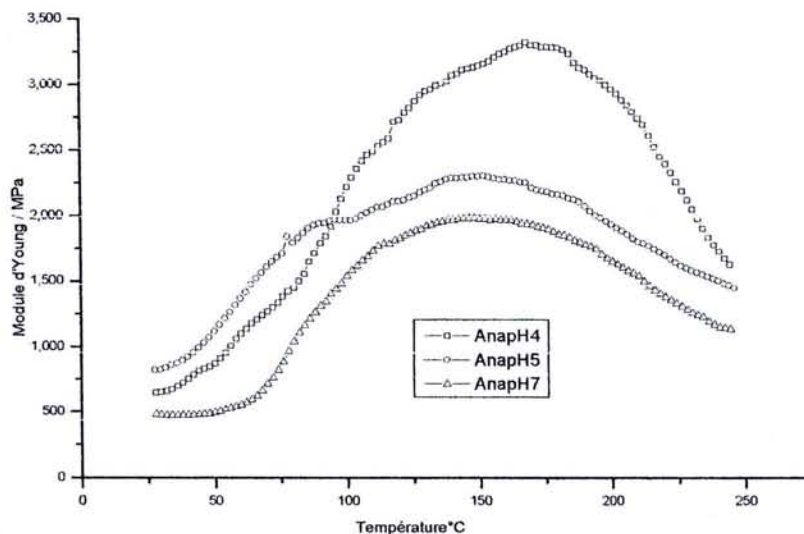


Figure 98. Module de Young en fonction de la température pour Ana +5% paraformaldéhyde +30%PMDI à différentes valeurs du pH.

Tableau 31 Ensemble des meilleurs résultats obtenus pour la réaction de Ana avec les différents durcisseurs :

Tableau 31. Valeurs optimales du module de Young en fonction du pH et de la température (°C) correspondante obtenues pour Ana

Système	pH 4	pH 5	pH 7
Ana seul		2750 (158°C)	
Ana +8%paraformaldéhyde			2310 (85°C)
Ann + 5% paraformaldéhyde +5% urée	2500 (93°C)	3100 (99°C)	
Ana +5% paraformaldéhyde +10% PMDI	2800 (93°C)		
Ana +5% paraformaldéhyde +20% PMDI		2650 (87°C)	
Ana +5% paraformaldéhyde +30% PMDI	3700 (96°C)		

Nous pouvons constater que :

- L'autocondensation de Ana seul forme un réseau pour lequel la valeur maximale du module de Young est obtenue à $\text{pH} = 5$ (2750 MPa) pour une température correspondante de 158°C . Du fait de sa grande viscosité et de la réactivité de son anneau B de type catéchol qui augmente avec la température et le pH, le tanin tend à favoriser un prédurcissement qui aura des conséquences négatives sur les caractéristiques du réseau final formé [34].
- Contrairement aux résultats précédents avec Ann et Ant, l'addition de paraformaldéhyde, normalement très réactif à $\text{pH} = 4$, conduit à la formation d'un réseau dont les propriétés sont optimales à $\text{pH} = 7$. On trouve une valeur du module de 2310 MPa pour une température de 85°C , inférieure à celle obtenue pour le durcissement du tanin seul. Ces résultats peuvent là aussi être en partie expliqués par l'étape de prédurcissement.
- L'addition d'urée améliore le système Ana / paraformaldéhyde. La valeur du module de Young la plus élevée (3100MPa pour une température correspondante faible) est obtenue à pH plus acide de 5).
- Avec l'addition de PMDI, les valeurs optimales sont obtenues à pH acide soit $\text{pH} = 4$ (exception pour le système à 20%). La réactivité de PMDI est telle que sa réaction sur le tanin est plus rapide que celle d'autocondensation du tanin seul. Le « problème » du prédurcissement rencontré dans les cas précédent est ainsi évité.

2.4. Tanin de Pana

SYSTEMES ETUDIES

Les systèmes adhésifs sont étudiés par analyse thermomécanique à différents pH (4, 5 et 7)

1 - Tanin seul.

2- Tanin Pana modifié – 8% para formaldéhyde.

3- Tanin de Pana modifié – 5% urée et 5 % paraformaldéhyde.

4- Tanin de Pana modifié – 10% PMDI + 5% paraformaldéhyde.

5- Tanin de Pana modifié – 20% PMDI + 5% paraformaldéhyde.

6- Tanin de Pana modifié – 30% PMDI + 5% paraformaldéhyde.

Tableau 32. Température (°C), valeurs des pics de la dérivée première de module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté dans les formulations contenant Pana ($\alpha =$) et différents durcisseurs.

Système	Température en°C (valeur max. de Module de Young en (Mpa))	*Déflexion relative (μm)	*nombre moyen des degrés de liberté
Pana seul, pH4	123 (950)	37.2	1.9
Pana seul, pH5	119.8 (990)	17.8	0.58
Pana seul, pH7	117.6 (1190) 123.6 (1310)	29.7	1.3
Pana +8% paraformaldéhyde :			
pH4	133 (1310)	27	1.21
pH5	133.5 (2500)	14.2	0.36
pH7	125 (1900)	18.6	0.65
Pana+5%paraformaldéhyde.+5%urée			
pH4	137.6 (1500)	23.6	0.98
pH5	131.2 (1400)	25.3	1.09
pH7	123.8 (1490)	23.7	0.98
Pana+5%paraformaldéhyde.+10% PMDI :			
pH4	129.8 (1050)	33.6	1.64
pH5	115.5 (850) 135.6 (1410)	25.1	1.08
pH7	121.6 (1450)	24.4	1.04
Pana+5%paraformaldéhyde.+20% PMDI :			
pH4	131.6 (2510)	14.1	0.35
pH5	137.8 (2750)	12.9	0.27
pH7	128 (1610)	22	0.87
Pana+5%paraformaldéhyde+30% PMDI :			
pH4	133.3 (2490)	14.2	0.36
pH5	119.5 (2625) 141.6 (3000)	13.5, 11.8	0.31 0.20
pH7	114 (1690) 132 (2500) 138 (2250)	14.2	0.36 05

La déflexion relative (f) et le nombre moyen de degrés de liberté (m) sont calculés pour la valeur maximale du module de Young.

2.4.1. DURCISSEMENT DU TANIN SEUL

Le tanin de Pana est différent des autres tanins utilisés, il est de type gallocatéchol et sa vitesse de réaction est lente. Pour le tanin seul, le durcissement se produit à des températures plus élevées et conduit à des valeurs de modules de Young inférieures par comparaison aux autres tanins.

Comme les autres types de tanins, sa réactivité augmente avec le pH. La valeur maximale du module de Young est obtenue à pH=7 et à une température un peu plus basse que dans les essais à pH=5 et pH=4. (figure 99 à 101, annexe 1).

2.4.2. REACTION DU TANINS DE PANA AVEC LE PARAFORMALDEHYDE

L'addition de durcisseurs au tanin de Pana améliore la qualité des adhésifs (tableau 32)

L'addition de 8% de paraformaldéhyde augmente la réactivité du tanin (figure 102), et le durcissement commence à température élevée (133°C) pour pH=4 et pH=5, la valeur du module obtenue pour pH=4 est inférieure (1310MPa) à celle obtenue pour pH=5 (2500MPa). A pH=7, et à la température de 125°C, on obtient une valeur du module de Young moyenne de 1900Mpa. Cela veut dire que Pana est plus réactif à pH élevé. Ceci confirme la présence, en majorité, d'un tanin moins réactif avec le formaldéhyde. Il s'agit d'un tanin hydrolysable. Cette observation est en accord avec tous les autres résultats obtenus pour Pana. Remarquons aussi que les réseaux obtenus par le durcissement de Pana seul et de Pana avec le paraformaldéhyde sont denses car le degré de polymérisation de Pana est grand.

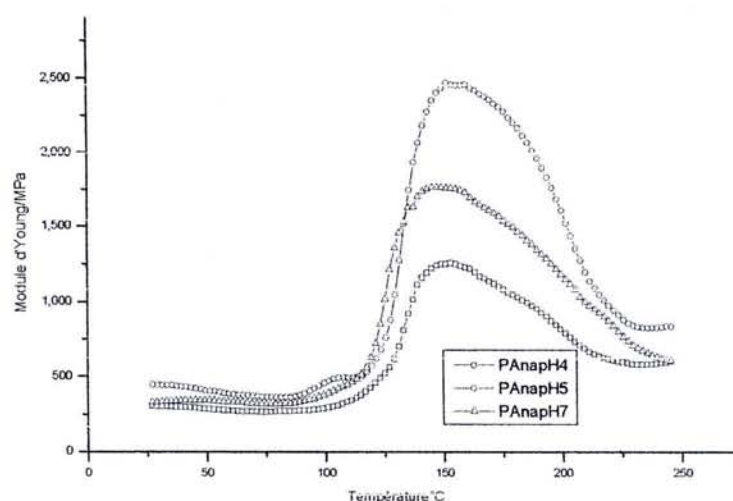


Figure 102. Module de Young en fonction de la température pour Pana+8%paraformaldéhyde à différentes valeurs du pH.

2.4.3. REACTION DU TANINS DE PANA AVEC L'UREE ET LE PARAFORMALDEHYDE

Le durcissement de Pana avec le paraformaldéhyde et l'urée est favorisé à pH=7, car on obtient alors la valeur maximale du module de Young à basse température (1490MPa). Pratiquement la même valeur a été obtenue pour pH=4 (1500MPa) à une température plus élevée (137.6°C) (figure 103 à 105 annexe 2).

2.4.4. REACTION DE PANA AVEC LE DIISOCYANATE

Avec 10% de PMDI, le durcissement de Pana commence aux basses températures par rapport à la réaction de Pana avec l'urée et le paraformaldéhyde (figure 106, annexe 3). La meilleure valeur obtenue pour le module de Young à pH7 est de 1450MPa à une température de 121°C seulement. A pH=5, le durcissement commence à 115°C mais la valeur maximale du module de Young (1410MPa) n'est obtenue qu'à une température plus élevée (135.6°C).

Les valeurs du module de Young sont inférieures à celle obtenues avec l'addition de 8% paraformaldéhyde.

En augmentant la quantité de PMDI jusqu'à 20%, les valeurs du module de Young augmentent et ce d'autant à pH=4 et pH=5 mais les valeurs maximales du module de Young (respectivement 2510 et 2750 MPa) sont obtenues à des températures plus élevées (131 et 137°C).

Les réseaux obtenus sont denses et la déflexion est moins importante que dans le cas où l'addition de PMDI s'élève à 10% (figure 107, annexe 3).

L'addition de 30% de PMDI au Pana (figure 108) permet d'obtenir des modules de Young plus élevés à des températures plus faibles que lors de l'addition de 20% de PMDI et cela à pH=5 et pH=7. (tableau 32)

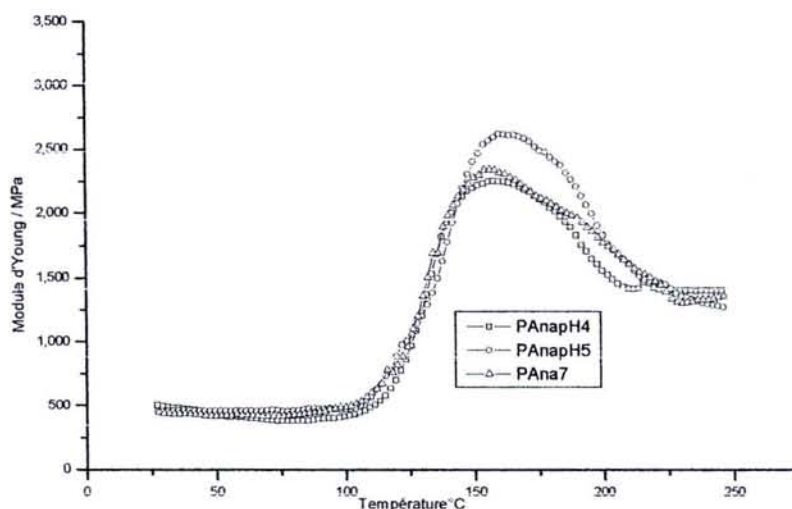


Figure 108. .Module de Young en fonction de la température pour Pan+ 30% PMDI à différentes valeurs de pH.

On remarque que la déflexion est petite et que les réseaux sont très denses pour Pana + 5% paraformaldéhyde + 30% PMDI

Tableau 33. Valeurs maximales du module de Young et des conditions optimales pour la copolymérisation de Pana avec les différents durcisseurs :

Système	pH 4	pH 5	pH7
Pana seul			1310 (123°C)
Pana +8%paraformaldéhyde		2500 (133°C)	
Pana + 5% paraformaldéhyde +5% urée	1500 (137°C)		
Pana +5% paraformaldéhyde +10% PMDI			1450 (121°C)
Pana +5% paraformaldéhyde +20% PMDI		2750 (137°C)	
Ann +5% paraformaldéhyde +30% PMDI		3000 (141°C)	

Le tanin de Pana est très différent des trois tanins Ann, Ant et Ana car c'est un mélange de tanins de type flavonoïde et de tanins de type hydrolysable. Il contient un autre beaucoup de matériaux de faible poids moléculaire. Cette caractéristique influence donc sa réactivité vis à vis des durcisseurs étudiés.

Nous remarquons que Pana réagit pour des valeurs de pH et de température élevées.

- Contrairement aux autres tanins, son durcissement seul ne commence qu'à une température relativement élevée (123°C) et conduit à la formation d'un réseau très faible (valeur maximale du module de Young = 1310MPa obtenue à pH = 7).
- L'addition de paraformaldéhyde modifie les caractéristiques du réseau formé en augmentant la valeur du module de Young (2500Mpa à pH=5)
- L'addition de l'urée au système tanin / paraformaldéhyde conduit à des résultats similaires à ceux obtenus avec Pana seul (1500MPa à une température de 137°C) mais pour une valeur de pH de 4.
- La copolymérisation avec le PMDI conduit à de meilleurs résultats, à pH = 5, lorsque le pourcentage en PMDI est plus élevé (respectivement 2750 et 3000 MPa pour 20 et 30% de PMDI).

2.5.CONCLUSION GENERALE :

Les meilleurs résultats obtenus pour la copolymérisation des quatre tanins avec les différents durcisseurs sont regroupés dans le tableau ci – dessous :

Tableau 34. : Valeurs maximales du module de Young (MPa) obtenues pour les quatre tanins avec les différents durcisseurs en fonction du pH et de la température (°C) correspondante.

Système	Ann	Ant	Ana	Pana
tanin seul (autocondensation)	3660 pH 4 (208°C)	3500 pH 5 (123°C)	2750 pH 5 (°C)	1310 pH 7 (°123C)
tanin + 8%paraformaldéhyde	2800 pH 5 (94°C)	2540 pH 4 (100°C)	2310 pH 7 (85°C)	2500 pH 5(133°C)
tanin + 5% paraformaldéhyde + 5% urée	2300 pH4 (94 °C)	2800 pH7 (87C)	3100 pH5 (99°C)	1500 pH4 (137°C)
tanin +5% paraformaldéhyde +10% PMDI	2690 pH5 (°101C)	2800 pH4 (109°C)	2800 pH4 (93°C)	1450 pH7 (121°C)
tanin +5% paraformaldéhyde +20% PMDI	2300 pH4 (99°C)	2250 pH4 (96°C)	2650 pH5 (87°C)	2750 pH5 (137°C)
tanin +5% paraformaldéhyde +30% PMDI	3300 pH4 (99°C)	2600 pH5(102°C)	3700 pH4 (96°C)	3000 pH5 (141°C)

Nous remarquons que :

- Ann est le plus réactif vis à vis du paraformaldéhyde.
- A la suite de l'addition d'urée et des différentes quantités de PMDI aux systèmes tanin / paraformaldéhyde, Ana a une réactivité élevée à pH 4 et 5, et à température un peu moins élevée (87 – 99°C) que Ant.
- Ant a une réactivité moyenne entre Ann et Ana comme les résultats du temps de gel le laissaient supposer (chapitre 1).
- Les meilleures formulations préparées à partir des quatre tanins sont celles qui contiennent systématiquement 30% de PMDI.
- La copolymérisation de Ant et Ana avec le paraformaldéhyde et l'urée a conduit à de bons résultats d'un point de vue technique et économique.

- L'effet du pH sur les tanins est très important car il influence fortement la vie en pot et l'intensité des liaisons des colles. A pH 7, la viscosité avec les quatre tanins et les durcisseurs augmente à température ambiante, l'adhésion entre les colles et la paille est très mauvaise du fait d'une réaction de prédurcissement de la colle qui conduit à la formation de réseaux plus faibles [35].
- A pH acide les quatre tannins étudiés réagissent à une température plus basse avec le paraformaldéhyde (85 – 100°C) par rapport aux tanins connus de la littérature (Mimosa, Quebracho ...) qui réagissent avec le paraformadéhyde à une température plus élevée (130°C) [36].

Chapitre 3

ACCELERATION DU DURCISSEMENT DE LA RESINE PHENOL FORMALDEHYDE , PF

Un des problèmes principaux des résines phénoliques est la lenteur de leur temps de pressage par rapport aux autres résines (MUF). Des systèmes viennent d'être mis au point qui permettent d'accélérer des résines PF. Notons celui où l'ajout d'urée et/ou de triacétine permet d'avoir des temps de pressage courts [37].

Enfin, les esters des acides carboxyliques [38,39,40], les anhydrides ou leur combinaison permettent également d'accélérer la prise des résines PF.

Dans cette partie, nous avons cherché à améliorer le temps de pressage des panneaux en diminuant le temps de gel et en augmentant la réactivité de la résine PF. Pour cela, nous avons additionné à la résine, les composés suivants :

- Des tanins de Ann, Ant, Ana et Pana
- Du PMDI
- De l'urée et du PMDI

Dans la suite de ce chapitre, nous développons ces différents points :

3.1. REACTION DU PHENOL / FORMALDEHYDE AVEC LES TANINS

L'utilisation de tanins comme durcisseurs pour des résines PF est déjà connue [41].

Les résines PF peuvent copolymériser avec les tanins dans une plage de pH alcalin. Une petite quantité de tanin peut accélérer la réaction de condensation du phénol sur le formaldéhyde - normalement, c'est une réaction lente - en accélérant la formation des ponts méthylène [29, 42].

ANALYSE THERMOMECHANIQUE :

Les tanins de Ann, Ant, Ana et Pana ont été ajoutés à une résine PF en tant qu'accélérateurs à hauteur de 10% par rapport à l'extrait sec de la résine PF (54%). La résine PF de viscosité 3100cP a été préparée au laboratoire de sorte à avoir un degré de condensation bas et une proportion de groupes méthylol très élevée. Les colles préparées à partir des tanins et de PF ont été testées par TMA à 10°C / min. pendant une durée de 25 min.

Le tableau 35 regroupe les résultats obtenus par TMA ainsi que le nombre moyen de degrés de liberté (m) et la déflexion relative (f) qui ont été calculés à partir des équations

suivantes [43]:

$$m=0.919 \times \alpha \times f - 0.579 \dots \dots \dots (38)$$

m = nombre moyen de degrés de liberté

α = coefficient de ramification.

f = déflexion relative.

$$f = km / (\alpha E) \dots \dots \dots (39)$$

k= constante (qui dépend des conditions de l'analyse)

E = valeur maximale du module de Young.

Tableau 35.Température (°C), valeurs du module de Young, déflexion relative et nombre moyen des degrés de liberté pour la résine PF avec les tanins

Système	*Déflexion relative (f)	* Nombre moyen des degrés de liberté (m)	Température °C , valeur maximale du module de Young MPa (E)
PF seule	11.9	4.8	141.6 (3000)
PF+10% Ann pH7	8.8	3.5	141 (4000)
PF+10% Ant pH7	8.8	3.5	141 (4000)
PF+10% Ana pH7	9.4	3.7	142.5 (3740)
PF+10% Pana pH7	8.8	3.4	143.5 (4000)

$\alpha = 0.5$ pour PF monomère

Sur la courbe de la résine PF seule et sa première dérivée (figure 109), on constate la présence de trois pics. Le petit pic à 100°C, dû à la formation du réseau d'enchevêtrement avec une valeur du module de Young de 1500 MPa.

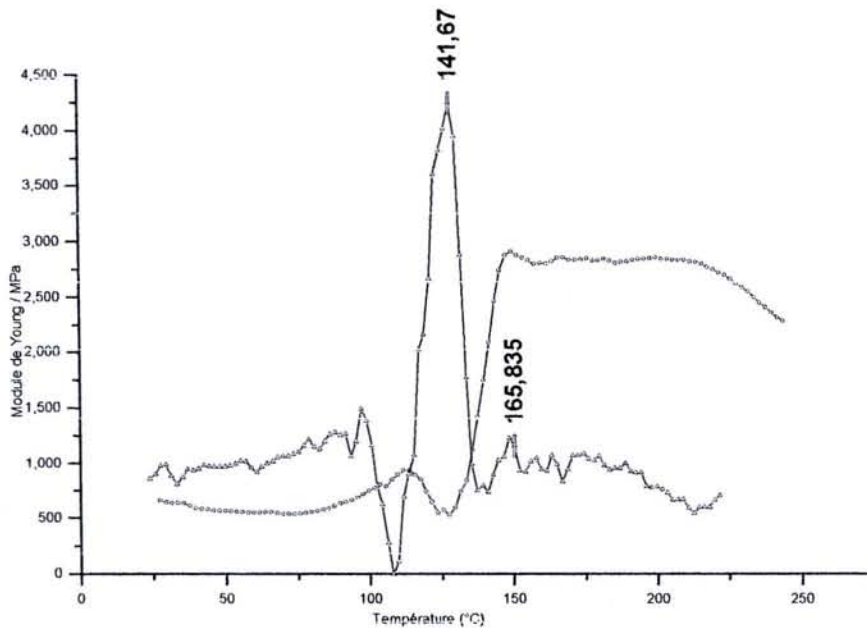


Figure 109. Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH=10.8

Cette valeur est basse car la résine PF qui est utilisée pour cette réaction a une viscosité très élevée (3100 cP) et un degré de condensation bas. Le deuxième pic sur la courbe à 141.7°C indique la formation de liaisons covalentes entre les monomères du phénol et le formaldéhyde [44]. Nous avons remarqué que la valeur maximale du module de Young est de 3000 MPa avec une déflexion relative f de 11.9. La valeur du degré de liberté, m est 4.8. Elle indique que le réseau de liaisons covalentes formé est moins dense que celui formé à partir de la résine PF avec les tanins. De plus, la résine PF durcit à température plus élevée comme la plupart des résines de ce type [45]. Le troisième pic à 156.8 °C correspond à la dégradation de la colle.

L'addition des tanins de Ann, Ant et Pana est plus efficace que celle de Ana car elle conduit à une valeur du module de Young de 4000 MPa (figures 110 à 113) et une valeur de m de 3.5. On observe que le réseau est très dense car la longueur des segments entre les noyaux de phénols et/ou les noyaux des phénols et le formaldéhyde est plus courte.

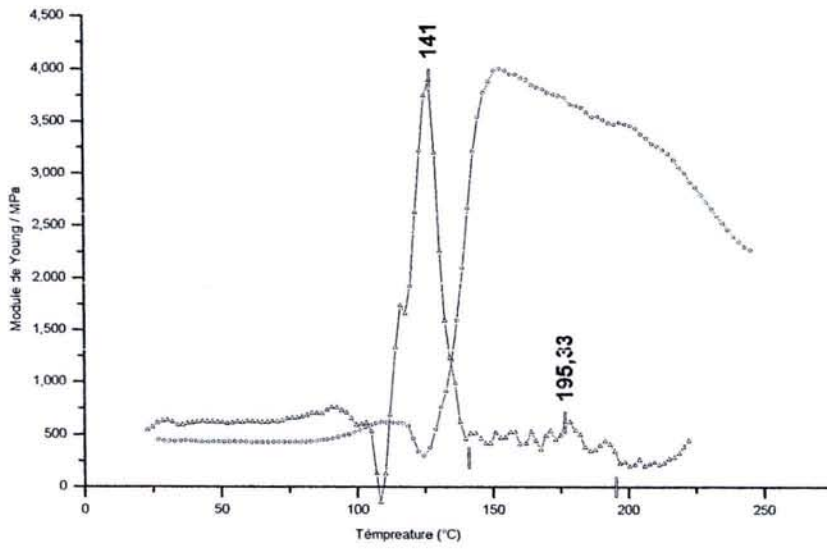


Figure 110. Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH=10.8 + 10% Ann à pH=7

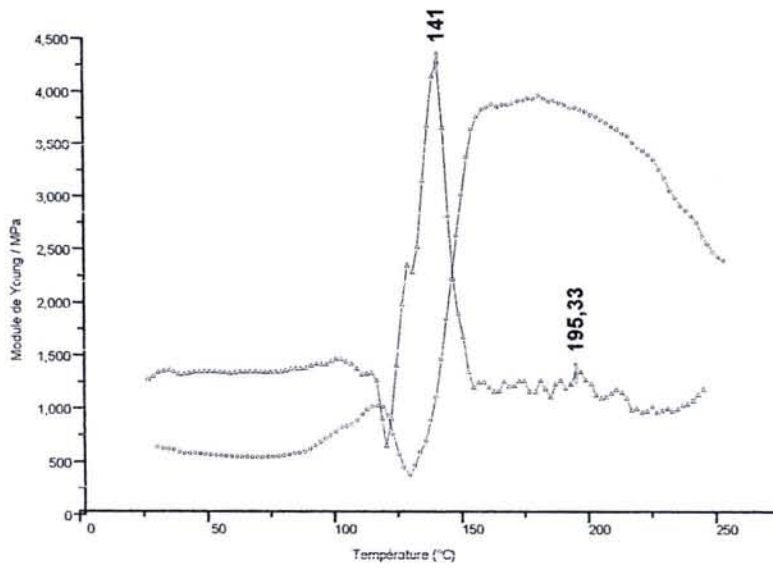


Figure 111. Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH=10.8 + 10% Ant à pH=7

Il est connu que l'addition de tanins de type pyrogallol comme les tanins Ann et Ant accélèrent le durcissement de la résine PF et réduisent également la température de gélification [46]. Néanmoins, dans notre cas, nous n'avons pas observé une différence significative des températures de durcissement de la résine seule et de la résine + tanins car la résine PF utilisée est caractérisée par un faible degré de méthylation et présente une viscosité très élevée. Pour augmenter la réactivité des systèmes PF / tanins, on pourrait envisager l'ajout de paraformaldéhyde dans le but d'accroître le taux de groupements méthylols de la résine.

Parallèlement, la valeur de la déflexion relative f diminue de 11.9 pour la résine PF seule à 8.8 pour la résine + tanins.

On notera que le tanin Ana (figure. 112.) qui est moins réactif que les autres tanins puisqu'il possède un taux élevé de catéchol, mène à des valeurs de m et de f moins élevées. La valeur de m est de 3.7 avec une déflexion de 9.4, mais ces valeurs restent inférieures à celles obtenues pour la résine PF seule.

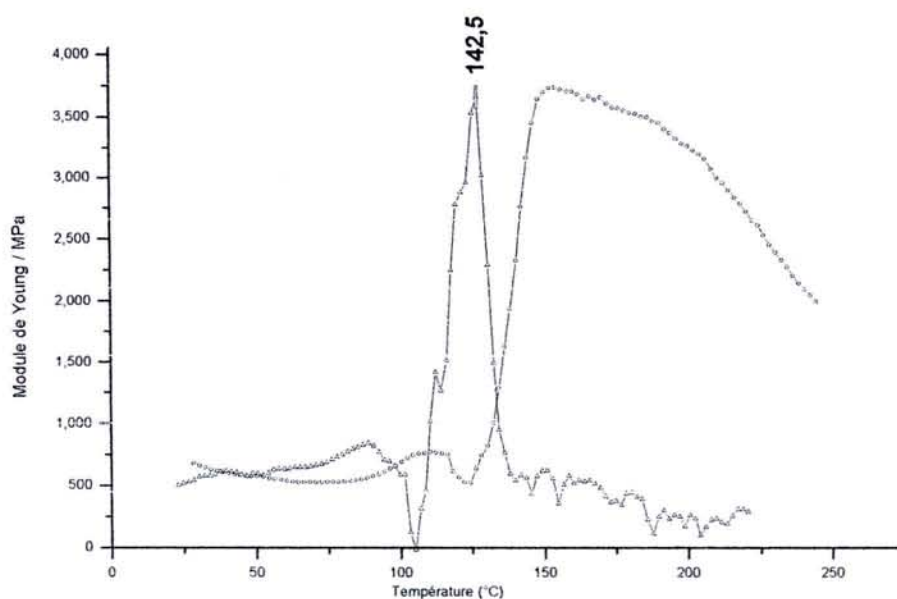


Figure 112. Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH 10.8 + 10% de Ana à pH 7

Pana, comme les tanins de type gallique donne les mêmes valeurs de m et de f que Ann et Ant (figure 113) mais à une température un peu plus élevée (143.5°C). Donc, l'addition de tanins de type gallique améliore la densité du réseau et la force entre les liaisons

covalentes mais elle n'a pas d'effet sur le temps de gélification, ceci peut être expliqué par l'élévation de la température.

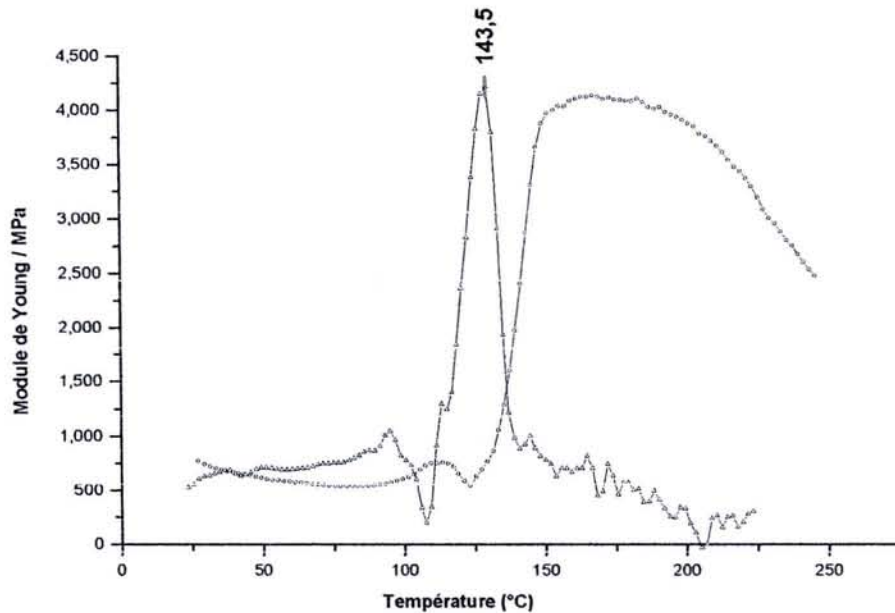


Figure 113. Courbe TMA et sa dérivée première pour PF à pH=10.8 +10% de Pana à pH =7

Nous pouvons conclure que :

- L'addition des tanins à la résine PF est bénéfique. Cependant la réactivité du système PF / tanins dépend du type de résine PF utilisée - car il en existe beaucoup - et de la réactivité des tanins. Nous avons remarqué des différences significatives entre les valeurs du module de Young, du degré de liberté et de la déflexion qui ont été obtenues pour les quatre types de tanins.

- La résine PF que nous avons utilisée pour ces essais a un taux de méthylation élevé mais un degré de condensation bas, c'est pourquoi le temps de gélification reste presque le même que celui de PF seul.

- Malgré la viscosité élevée de la résine PF, les valeurs du module de Young obtenues après addition des tanins sont importantes et les réseaux formés sont denses.

Nous proposons l'utilisation de PF de viscosité basse et de degré de condensation élevé

- L'addition du paraformaldéhyde au système PF/ tanins serait très efficace car la réaction entre les tanins et le paraformaldéhyde est plus rapide que celle des tanins avec les

noyaux phénoliques car elle produit des groupes méthylols. Ces derniers réagissent sur les noyaux phénoliques et réticulent pour former un réseau dense avec un temps de prise court.

3.2. REACTION DE LA RESINE PHENOL / FORMOL AVEC LE DIISOCYANATE

Nous abordons maintenant le second point du chapitre, à savoir l'amélioration éventuelle de la résine PF par addition de PMDI.

La réaction de la résine phénol / formaldéhyde, PF, avec le polymère diisocyanate, PMDI, est connue [47]. Effectuée avec différentes proportions, elle a déjà fait l'objet d'études au niveau du laboratoire comme au niveau industriel et conduit à des résultats intéressants [41]. La résine PF utilisée dans cette étude a été préparée au laboratoire selon la méthode décrite dans la deuxième partie, elle présente un degré de méthylation important et une viscosité élevée.

ANALYSE THERMOMECHANIQUE TMA

Pour fabriquer des panneaux de particules à base de bois et de déchets agricoles de qualité industrielle, il faut déterminer les proportions de PF et de PMDI à utiliser. Les expériences de TMA sont réalisées dans ce but.

Les courbes (figures 114 à 116) représentent les valeurs du module de Young et des températures correspondantes lors de la réaction de PF avec PMDI.

Nous remarquons que, généralement, lorsque l'on augmente la quantité de PMDI par rapport à la quantité de la résine PF, la valeur du module de Young augmente. Pour la résine PF seule, la valeur du module de Young est égale à 3010MPa alors qu'elle est un peu plus faible pour la résine avec 10% de PMDI (2900MPa). Nous remarquons que la viscosité du système augmente très rapidement en ajoutant 10% de PMDI sur 90% de PF. Cela est dû à la réaction très rapide entre les nombreux groupes méthylols qui sont présents dans la résine de type resol PF qui mène à l'augmentation du poids moléculaire du système.

On rappelle que la réaction entre le PF et le PMDI dépend de la qualité et du type de PF que l'on utilise [41].

Les valeurs obtenues pour les proportions de 20% et 30% de PMDI (figure 114) sont égales à 5250 et 4750 MPa. On s'attendait à ce que la valeur obtenue pour le système comportant 30% de PMDI soit la plus élevée mais nous avons remarqué que la viscosité de ce système augmente rapidement. Dans ce cas, il y a un prédurcissement qui affecte négativement la valeur du module de Young et la forme de la courbe.

On observe également que la différence entre la valeur obtenue pour 10% de PMDI et les valeurs obtenues pour 20% et 30% de PMDI est grande. Ceci est dû au fait que la résine PF étant de type résol est très réactive, et qu'en augmentant la quantité du PMDI, la réactivité du système augmente.

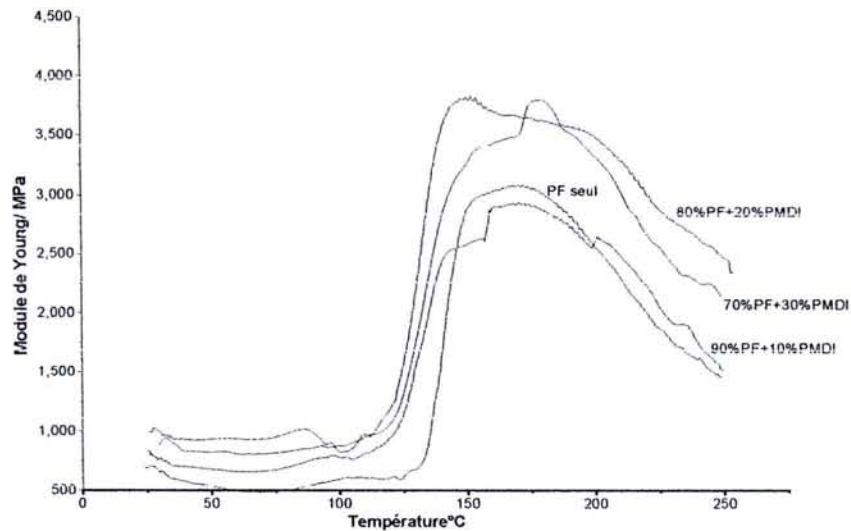


Figure 114. Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PF seul et PF +10, 20 et 30 % de PMDI.

Des études précédentes confirment ces résultats avec un système à 70% de PF et 30% de PMDI [41, 48].

Sur la figure 115 sont présentées les courbes de PF/ PMDI avec 50 et 60% de PMDI. Là encore, on observe l'effet du prédurcissement lorsqu'on augmente la quantité de PMDI. L'addition de 60% de PMDI donne une valeur du module plus élevée (2000 MPa) que celle obtenue par addition de 50% de PMDI (1725MPa) car la viscosité de ce dernier système est plus faible. Les modules obtenus restent néanmoins inférieurs à ceux des systèmes contenant de 10 à 30% de PMDI.

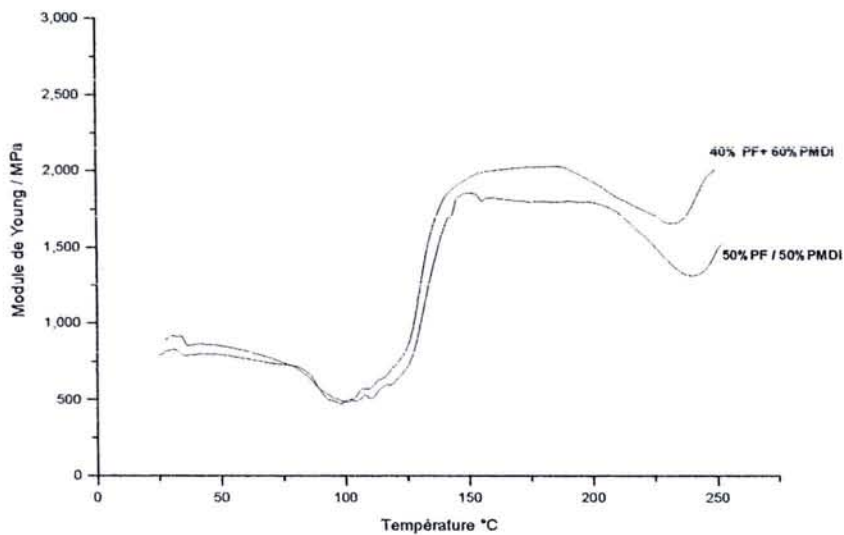


Figure 115. Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PF +50 et 60 % de PMDI

La courbe de PMDI seul (figure 116) affiche une valeur du module de Young très basse (1740MPa). Le diisocyanate a une viscosité très faible et sa mobilité augmente avec la température [49], d'où l'obtention d'un pic beaucoup plus étendu. Lorsque l'on ajoute une petite quantité de PF à PMDI (figure 116), on remarque que les valeurs du module de Young augmentent. Les systèmes à 10% de PF et 90% de PMDI donnent une valeur de 5250 MPa.

L'addition de 20% de PF à 80% de PMDI augmente la viscosité du système, et en conséquence, la valeur du module de Young est abaissée à 5000MPa.

La copolymérisation de 30% de PF et 70% de PMDI donne une valeur du module de Young très inférieure (3260MPa) à celle obtenue pour 20% de PF et 80% de PMDI. Nous avons remarqué aussi que la viscosité de ce système (30% PF / 70% PMDI) augmente ce qui entraîne un prédurcissement [49].

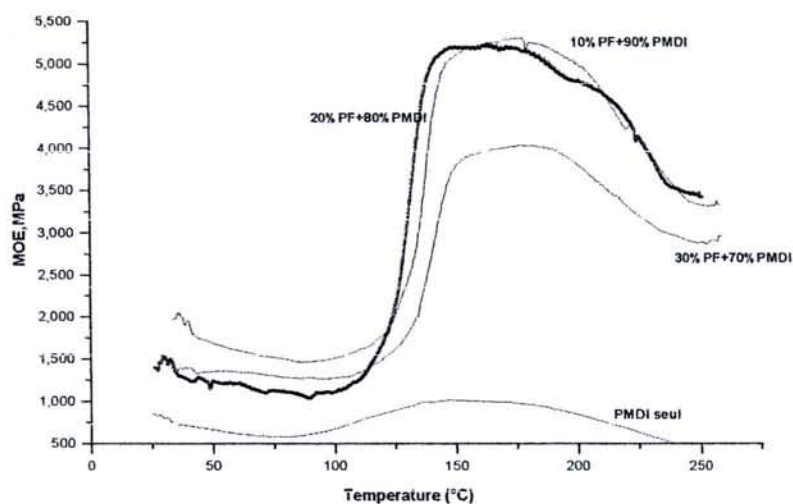


Figure 116. Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PMDI seul et PF + 70, 80 et 90% de PMDI.

L'ensemble des résultats obtenus pour les systèmes PF/PMDI sont regroupés dans le tableau 36.

Tableau 36. Composition des systèmes PMDI / PF et valeurs du module de Young correspondantes.

Systèmes	Valeurs du Module de Young (Mpa)
10% PF / 90% PMDI	5250
20% PF / 80% PMDI	5000
30% PF / 70% PMDI	3260
40% PF / 60% PMDI	2000
50% PF / 50% PMDI	1725
70% PF / 30% PMDI	4750
80% PF / 20% PMDI	5250
90% PF / 10% PMDI	2900
PF seul	3010
PMDI seul	1750

On en tire ces conclusions :

- La résine PF réagit très rapidement avec PMDI
- La qualité du mélange dépend très fortement des taux de PF et de PMDI.
- La viscosité des mélanges est un facteur déterminant pour la qualité de l'adhésif obtenu.
- L'addition d'une petite quantité de PF (10 et 20%) à PMDI et réciproquement soit 10 et 20% de PMDI à la résine PF conduit à des valeurs du module de Young maximales (tableau 36).
- L'addition de grandes quantités de PF sur PMDI ou de PMDI sur PF tend à modifier la viscosité des mélanges (augmentation ou abaissement) et par conséquent la qualité des systèmes PF /PMDI.
- Un mélange contenant un fort pourcentage de PF par rapport à PMDI (très visqueux) est capable de réagir à température ambiante.
- L'addition d'une petite quantité de PMDI, produit relativement coûteux, est bénéfique d'un point de vue technique et économique.

3.3. REACTION DE LA RESINE PHENOL UREE FORMALDEHYDE, PUF, AVEC LE PMDI

Le dernier axe de recherche exploré porte sur l'amélioration de la résine PF précédente par addition d'urée conduisant à une résine PUF avant ajout de PMDI.

Nous avons cherché à utiliser la résine PUF dans les mêmes proportions que la résine PF car cette résine assez nouvelle présente des propriétés comparables et permet d'abaisser le prix de revient [50].

Les courbes de PUF obtenues avec PMDI (figures 117 à 119), montrent des similitudes avec le système PF / PMDI. La résine PUF utilisée pour cette étude a été préparée au laboratoire et a une viscosité de 800cP pour un extrait sec à 51.5%.

Les valeurs du module de Young augmentent lorsque la quantité de PMDI augmente. On observe que les valeurs du module de Young sont en accord avec la quantité de PMDI incorporée (tableau 37). On peut souligner que l'on n'observe pas de prédurcissement dans le cas de ces systèmes.

D'une part, la viscosité de PUF est plus faible que celle de PF et d'autre part, le système PMDI / PUF est plus réactif que le système PMDI / PF.

Tableau 37. Composition des systèmes PMDI / PUF et valeurs correspondantes du module de Young comparée à celles des systèmes PF/PMDI.

Systèmes	Valeurs du module de Young (MPa)	Valeurs pour PF/PMDI (mêmes proportions) (MPa)
PUF seule	3500	3010
90% PUF / 10% PMDI	4760	2900
80% PUF / 20% PMDI	5000	5250
70% PUF / 30% PMDI	5125	4750
50% PUF / 50% PMDI	3500	1725
40% PUF / 60% PMDI	4760	2000
30% PUF / 70% PMDI	4240	5250
10% PUF / 90% PMDI	5000	3260
20% PUF / 80% PMDI	4770	5000
PMDI seul	1750	1750

De façon générale, les systèmes PUF/PMDI sont plus performants que les systèmes PF/PMDI à proportions égales de PMDI puisque les valeurs du module de Young sont plus élevées dans l'ensemble. Lorsqu'on ajoute 10 à 30 % de PMDI à PUF, on observe que la valeur du module de Young augmente très clairement avec la quantité de PMDI ce qui n'est pas le cas avec PF.

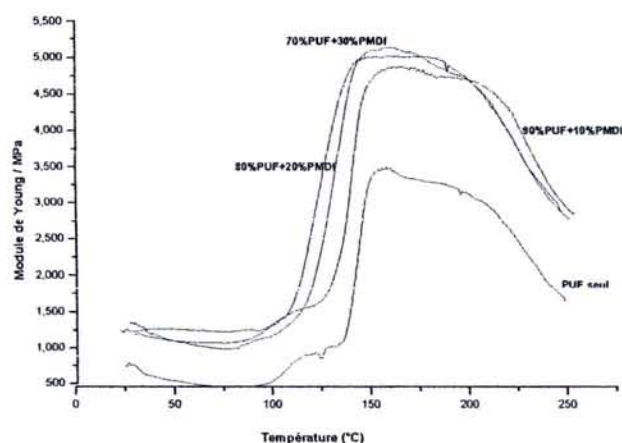


Figure 117. Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PUF et PUF + 10, 20 et 30% de PMDI.

Les systèmes 50% PUF / 50%PMDI et 40% PUF /60% PMDI sont moins performants (modules de Young plus faibles) que les autres systèmes PUF/PMDI testés. Nous pouvons à ce propos faire un parallèle avec les systèmes PF/PMDI précédents. Ces résultats moins satisfaisants peuvent être attribués à l'influence de la faible viscosité des mélanges (figure 118).

Néanmoins, ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus avec PF/PMDI. L'addition d'urée augmente le poids moléculaire de PF et par conséquent le réseau formé est dense.

La valeur du module de Young obtenue pour le système à 50% de PUF et 50 % de PMDI est de 3500 MPa. Cette valeur est égale à la valeur du module de Young obtenue pour la résine PUF seule. Le PMDI ajouté dans ces proportions particulières ne produit apparemment aucun effet sur la résine avec laquelle il est mélangé (PUF), puisqu'on n'observe pas de modification du module. Nous ne pouvons pour l'instant apporter une explication satisfaisante pour un tel résultat qui a pu être observé par ailleurs [49]. Néanmoins nous avons remarqué que la viscosité des systèmes résine PUF / PMDI chutait brutalement pour des proportions de 50/50%. Cette remarque est également vraie pour PF /PMDI.

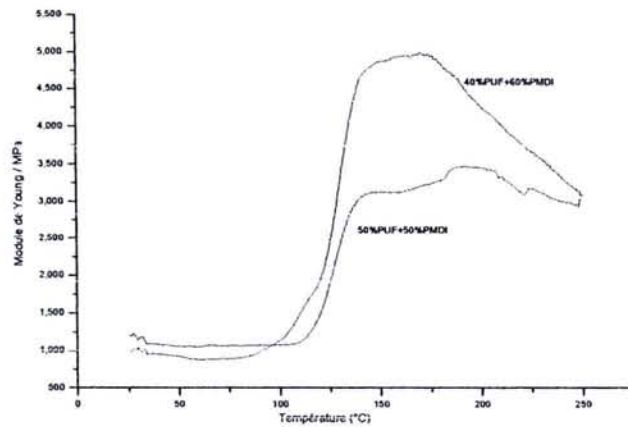


Figure 118. Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PUF + 50 et 60% de PMDI

A plus fortes proportions de PMDI (de 60 à 90%), les résultats obtenus sont supérieurs aux résultats relatifs aux systèmes PF/PMDI (figure 119). Les modules sont quasiment du même ordre de grandeur (environ 4700MPa) avec une légère augmentation suivie d'une faible diminution. Cela semble indiquer qu'il n'y a pas une relation directe entre le module et la proportion de PMDI.

Note : nous avons remarqué la disparition du prédurcissement du système 70%PMDI /30%PUF qui apparaît dans le cas de 70%PMDI / 30%PF [44]. C'est peut être dû à l'urée qui abaisse la viscosité de la résine [37].

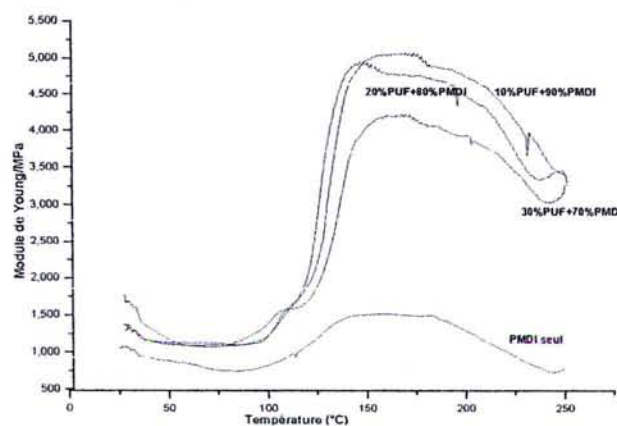


Figure 119. Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PMDI seul et PUF + 70, 80 et 90% de PMDI

Nous pouvons conclure que :

- Les valeurs du module de Young obtenues pour la résine PUF sont significativement plus élevées que les valeurs obtenues pour la résine PF car l'addition de l'urée augmente le poids moléculaire de la résine PF et améliore la vitesse de durcissement. On s'attend donc à avoir un temps de pressage plus court qu'avec la résine PF seule [37].
- D'un point de vue économique, les résultats obtenus avec PUF sont très intéressants. La résine PF avec 24% d'urée est beaucoup moins coûteuse que la résine PF, tout en fournissant des résultats équivalents.
- Pour les systèmes à faibles (10 à 30%) ou fortes (60 à 90%) proportions de PMDI, on note que les valeurs du module sont du même ordre de grandeur, légèrement quoique supérieures pour les premiers. Ce résultat est intéressant d'un point de vue technique mais surtout économique puisqu'il permet de réduire le surcoût généré par l'addition de PMDI.

CONCLUSION GENERALE

Sur la figure 120, on a représenté les courbes des résines PF et PUF polymérisées avec les mêmes taux de PMDI, (0 à 100%).

Nous remarquons que la forme de la courbe de la résine PUF est plus régulière que pour la résine PF.

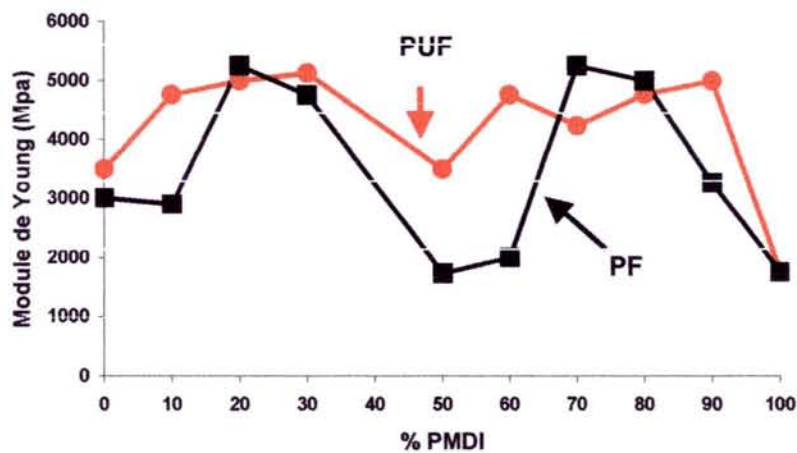


Figure 120. Valeurs du Module de Young en fonction de la proportions de PMDI ajoutée aux résines PUF et PF.

- Les valeurs du module de Young obtenues pour le système PUF /PMDI sont plus élevées que les valeurs obtenues pour le système PF /PMDI. Donc la résine PUF est plus réactive et très performante que la résine PF. Ceci est dû à la présence de l'urée qui améliore la vitesse du durcissement de la résine et la force des liaisons covalentes dans le réseau final [37]. La résine PUF présente autres avantages le fait d'être moins coûteuse que PF.
- Les valeurs maximales obtenues pour le système PF/PMDI correspondent aux mélanges 20%PF/80%PMDI et 80%PF/20%PMDI (respectivement 5000 et 5250MPa). On remarque que les mélanges PUF/PMDI, dans les mêmes proportions, soit 20%PUF/80%PMDI et 80%PUF/20%PMDI, conduisent aussi aux résultats optimaux (4770 et 5000 MPa). De plus, ces observations sont très importantes d'un point de vue économique et écologique. Le PMDI étant une résine très coûteuse et toxique, il est préférable de minimiser son utilisation. Or une petite quantité (20% sur l'extrait sec) est suffisante pour améliorer la qualité d'une résine PF ou PUF.
- Pour toutes les raisons précédentes, le système PUF /PMDI sera beaucoup plus recommandé que le système PF /PMDI.

CHAPITRE 4 PANNEAUX DE PARTICULES

4.1. PANNEAUX DE PARTICULES A BASE DES TANINS DE ANN, ANT, ANA PANA ET DE PIN

Les meilleures formulations obtenues dans le chapitre 2 (tanin + 5% paraformaldéhyde +30% PMDI) sont utilisées pour faire des panneaux de particules de bois. Le tanin de Pin est utilisé comme référence.

Le tableau 38 regroupe les résultats obtenus.

L'extrait sec des tanins dans le mélange collant s'élève à 40% et la colle est mélangée aux particules de bois sec à raison de 16% (en masse).

Tableau 38. Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules à partir de tanins

Système de collage : 5%paraformaldéhyde + 30%PMDI	Humidité des copeaux après ajout de colle (%)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement (%)	Densité (kg/m ³)
Pin	17	1.7	0.40	4.27	765
Ann	23	1.5	0.32	4.29	758
Ant	23	1.4	0.39	4.66	746
Ana	25	1.4	0.28	4.27	747
Pana	25	1.4	0.11	24.8	758

Cycle de Pressage : 61bars (120 sec.) 31 bars (150 sec.) 18 bars (180 sec.), temps de pressage =7.30 min.

Pour les trois tanins Ann, Ant et Ana, le pH a été modifié de sorte à se placer dans les conditions d'acidité où les tanins sont très réactifs : soit 4 pour Ann et Ana et 5 pour Ant. Le pH initial du tanin de Pin a été conservé (= 4.11).

La traction à sec maximale est obtenue avec le tanin de Pin (1.7MPa). Parmi les tanins étudiés, Ann qui est le plus réactif a une valeur très sensiblement inférieure soit 1.5MPa et légèrement supérieure voire du même ordre à celle de Ant, Ana et Pana (1.4MPa).

Les valeurs de V100, quant à elles, sont beaucoup plus dispersées (34.75% de dispersion sans prendre en compte Pana). La valeur maximale correspond à nouveau au tanin de Pin (contrôle). Ant conduit à de meilleurs résultats (0.39MPa) que Ann (0.32MPa) puis Ana (0.28Mpa). Le tanin de Ant est plus réactif à pH = 5 que le tanin de Ann à pH = 4. Le tanin de Ana moins réactif se démarque des deux tanins précédents mais on a pu constater que sa valeur de V100 excédait la valeur standard (0.15MPa).

Pour le gonflement dans l'eau, les valeurs obtenues sont du même ordre, celle pour Ant étant légèrement plus élevée (4.66% par rapport à $\approx 4.27\%$).

Pana est un tanin de type différent (= mélange de tanins flavonoïde et hydrolysable), son pH initial est de 5.2 (nous n'avons pas modifié le pH, le tanin est réactif à ce pH). Les résultats obtenus avec ce tanin sont similaires à ceux des autres tanins en ce qui concerne la traction à sec (1.4MPa), alors que les valeurs de V100 et de gonflement sont beaucoup moins élevées. La valeur du gonflement dans l'eau bouillante (24.8) reste acceptable dans la gamme de caractérisation des panneaux contrairement à la valeur de V100 inférieure aux normes qui s'appliquent aux panneaux en utilisation extérieure ($0.11\text{MPa} < 0.15\text{MPa}$ donné par la norme). Nous avons remarqué qu'après le passage de l'échantillon dans l'eau bouillante pendant deux heures, la surface du panneau est partiellement dégradée. Ceci est dû à la grande proportion de tanins de type hydrolysable présents dans Pana.

Nous pouvons constater que le système 70% tanins/5%paraformaldéhyde/30% PMDI améliore les panneaux de qualité extérieure (excepté le tanin de Pana), cependant la réactivité du tanin utilisé affecte les résultats finaux.

4.2. PANNEAUX DE PARTICULES A BASE DE DECHETS AGRICOLES

Pour vérifier les principaux résultats obtenus par TMA, des panneaux de particules ont été fabriqués sous une presse de laboratoire. Des matériaux différents à base de bois comme l'Eucalyptus et de sous produits agricoles comme la Bagasse et le Chanvre sont utilisés pour fabriquer ces panneaux à l'aide des meilleures formulations.

4.2.1. PANNEAUX DE PARTICULES DE CHANVRE:

Ces panneaux ont été réalisés à partir de différents systèmes de collage dérivés directement des résultats de TMA. Seules les formulations les plus efficaces ont été utilisées. Le tanin de Pin a été choisi comme modèle dans ces formulations car il représente bien les autres tanins Ann, Ant et Ana.

Tableau 39. Caractéristiques des panneaux de particules à partir du Chanvre en fonction du type de résine.

Systèmes	Densité (kg/m ³)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement 2 heures dans l'eau bouillante (%)
3%PMDI	560	0.48	0.11	93.6
6%PMDI	530	0.72	0.12	30.8
14% Pin 8%paraformaldéhyde (14%) sur Chanvre sec	670	0.14	0.11	29.6
10% Pin 5%paraformaldéhyde 5% urée (10%) sur Chanvre sec	670	0.24	0.10	32.1
10% Pin 3%PMDI 5%paraformaldéhyde (13%) sur Chanvre sec	590	0.23	0.10	102.6
7% PF 3% PMDI (10%) sur Chanvre sec	570	0.42	0.10	99.5

Temps de pressage =7.30 min., épaisseur = 16mm

Le polymère de diisocyanate, PMDI est utilisé comme référence pour faire une comparaison avec les autres systèmes de collage utilisés (tableau 39). Des taux de 3% et 6% de PMDI sur le bois sec peuvent produire des panneaux d'une meilleure qualité que ceux obtenus avec les autres systèmes testés mais les valeurs trouvées restent

inférieures aux normes spécifiques en utilisation extérieure (0.11 et 0.12MPa < 0.15MPa norme). On remarque que la densité des panneaux de PMDI (3% et 6%) est faible (0.56 et 0.53 respectivement). Mais si on augmente la densité, on peut avoir des panneaux de qualité extérieure car la valeur standard de V100 obtenue est alors de 0.15MPa.

L'utilisation en intérieur ne pose quant à elle aucun problème puisque les résultats de traction à sec dépassent la valeur fixée par la norme soit 0.35MPa.

Les résultats de traction à sec obtenus pour le tanin de Pin avec du paraformaldéhyde sont très insuffisants (0.14MPa). Or l'addition d'urée ou de PMDI au système - le gonflement étant important dans ce deuxième cas (102.6%) - améliore la traction à sec avec 0.24 et 0.23MPa respectivement. Mais cela reste inférieur aux spécifications de la norme d'utilisation des panneaux en intérieur. L'addition d'urée ou de PMDI en revanche n'améliore pas les valeurs V100 et l'utilisation des panneaux en extérieur est toujours impossible.

La résine PF est connue comme étant une résine qui permet d'obtenir des panneaux de qualité extérieure, seule ou lorsqu'on la polymérise avec le diisocyanate [51].

En utilisant ce système avec le Chanvre, on remarque que la qualité des panneaux est médiocre. La valeur de traction à sec est correcte (0.42MPa > 0.35MPa norme) et permet une utilisation en intérieur mais les résultats de traction sur panneaux mouillés (V100) sont surprenants car inférieurs à ce que l'on attend : le pourcentage de résine par rapport au bois sec est trop faible, le temps de pressage est peut-être un peu court et la densité des panneaux est basse (570 kg/m³).

Les résultats des essais de gonflement sont élevés pour les panneaux qui ont été fabriqués à partir de 3%PMDI, de tanin / PMDI et de PF / PMDI. Il y a plusieurs raisons :

- La densité des panneaux et la résistance mécanique sont faibles.
- Le Chanvre est connu comme étant un matériau très hydrophile , il possède un pourcentage élevé de cellulose (surtout au niveau de la moelle qui a été conservée pour nos expériences), donc il absorbe beaucoup d'eau.
- Le pourcentage de colle par rapport au bois sec et au Chanvre est faible . Pour obtenir de meilleurs résultats, il serait nécessaire d'utiliser une quantité de colle bien supérieure aux taux normaux (3 à 10%) puisque la masse volumique du Chanvre est faible.
- Les copeaux de Chanvre ont une humidité de 15%.

4.2.1.1. CORRECTION DE LA DENSITE DES PANNEAUX PAR ADDITION D'EAU :

Pour augmenter la densité des panneaux obtenus à partir des différents systèmes de collage, des essais ont été réalisés en ajoutant de l'eau sur les copeaux de Chanvre. Ce procédé de densification des panneaux présente ainsi l'avantage d'être peu coûteux.

Pour améliorer les performances des panneaux réalisés avec PF/PMDI, on a cherché en revanche à diminuer le pourcentage d'humidité des copeaux (de 15% à moins de 6%) avant ajout de colle.

Dans le tableau 40 on a regroupé les résultats correspondant à ces essais.

Tableau 40. Caractéristiques des panneaux de particules à partir du Chanvre en fonction du type de résines après correction de la densité.

Systèmes	Densité (kg/m ³)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement 2 heures dans l'eau bouillante (%)	Teneur en humidité des copeaux après ajout de colle (%)
3%PMDI	550	0.23	0.10	119.7	23
6%PMDI	560	0.44	0.10	82.7	26
14% tanin de Pin 8%paraformaldéhyde (14%)	663	0.29	0.12	44.6	55
10% tanin de Pin 5%paraformaldéhyde 5% urée (10%)	664	0.23	0.10	58.8	55
10% tanin de Pin 3% PMDI 5%paraformaldéhyde (13%)	620	0.48	0.11	86.8	45
7% PF 3% PMDI (10%)	610	0.54	0.12	83.8	9
PF + 10% tanin de Pin (8%)	610	0.61	0.12	14.13	9

Temps de pressage =7.30, épaisseur 16mm

On observe que l'addition d'eau a une influence sur la cohésion des panneaux à 3 et 6% de PMDI. Les valeurs de la traction à sec ont diminué et sont de 0.23 et 0.44 MPa (contre 0.48 et 0.72MPa auparavant). En revanche, les valeurs obtenues, suite aux essais de traction sur panneaux mouillés, ne sont pratiquement pas modifiées et sont égales à 0.10 MPa dans les deux cas contre 0.11 et 0.12 MPa. On note que les valeurs de gonflement sont plus élevées, donc l'addition d'eau, pour augmenter la densité, influence négativement la stabilité dimensionnelle des panneaux.

Pour le système tanin/paraformaldéhyde, on remarque une amélioration de la traction à sec mais aucun changement pour la valeur V100.

L'addition d'urée au système tanin/paraformaldéhyde ne modifie pas ces résultats. Cependant, l'émission de formaldéhyde est plus faible. Pour ces deux systèmes de collage, la densité était un peu plus basse que précédemment malgré l'application du procédé de densification par ajout d'eau, observation que nous ne pouvons pas expliquer. L'addition de PMDI au système tanin/paraformaldéhyde conduit à une valeur de traction à sec supérieure. L'addition d'eau sur les copeaux de Chanvre, dans ce cas, est favorable. Mais la valeur de V100 est inchangée malgré la diminution du gonflement.

Les panneaux fabriqués à partir de PF ont de meilleures caractéristiques. On obtient des résultats de traction à sec de 0.54 et 0.61 MPa pour les mélanges PF/PMDI et PF/tanin. On remarque encore que la densité des panneaux est un facteur très important : l'augmentation de la densité améliore la résistance mécanique des panneaux, et diminue le gonflement [52, 53]. Les valeurs de V100 sont augmentées et le gonflement est moins important. L'humidité des copeaux de bois est aussi un facteur qui influence la résistance mécanique des panneaux. Le séchage des copeaux qui ont une humidité initiale de 15% à une humidité résiduelle de 6% améliore la qualité des panneaux.

On peut donc conclure que :

- Pour avoir des panneaux de Chanvre de qualité industrielle, on doit enlever la moelle pour séparer le cœur de l'écorce car la présence de moelle rend le Chanvre très hydrophile.

L'humidité des copeaux de Chanvre doit toujours être inférieure à 6% avant l'ajout de colle à base de PF car l'humidité élevée des copeaux influence négativement les propriétés des panneaux fabriqués.

On doit aussi tenir compte du fait que la masse volumique du Chanvre est plus faible que celle du bois. Aussi, on doit augmenter le pourcentage de colle par rapport au Chanvre sec.

L'addition d'eau au PMDI ou l'utilisation de copeaux humides ne sont pas recommandées car le PMDI réagit avec l'eau et forme des polyurées ce qui diminue sa réactivité [54].

L'ajout de PMDI à la colle PF ne donne pas les résultats attendus par rapport à l'addition de tanins à la colle PF qui, elle, conduit à de bons résultats. De plus le prix revient de la résine tanin/PF est bien moins élevé que celui de la résine PMDI/PF.

Comme cela a été démontré par analyse thermomécanique, la meilleure colle est le mélange de PF et de tanin dans les proportions (9/1).

4.2.2. PANNEAUX DE PARTICULES D'EUCALYPTUS GRANDIS :

L'utilisation de diverses fibres dans la fabrication de panneaux étant très peu documentée [55], on a choisi d'utiliser des fibres d'Eucalyptus pour fabriquer des panneaux de particules car il est disponible en de nombreux endroits dans le monde. Il a de plus l'avantage de croître très rapidement.

Tableau 41 .Caractéristiques des panneaux de particules d'Eucalyptus grandis fabriqués avec différentes résines.

Systèmes de collage	Densité (kg/m ³)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement 2 heures, eau bouillante (%)
3%PMDI	584	0.48	0.10	44.3
6%PMDI	613	0.74	0.16	35
14% tanin de Pin 8% paraformaldéhyde (14%)	706	0.39	0.11	69.5
14% tanin de Pin 5% paraformaldéhyde 5% urée (14%)	700	0.47	0.10	100.4
10%tanin de Pin 3% PMDI 5% paraformaldéhyde (10%)	629	0.40	0.10	89.7
7% PF 3% PMDI 10%tanin de Pin 1%paraformaldéhyde (11%)	626	0.32	0.10	60
PF + 10% tanin de Pin (8%)	605	0.14	0.00	63.1

Temps de pressage = 7.5 min, épaisseur = 16 mm

Le tableau 41 montre que les résultats obtenus pour la résine PMDI à hauteur de 3% par rapport au bois sec sont assez comparables à ceux obtenus avec le mélange 14% de tanin de Pin + 8% de paraformaldéhyde. La traction à sec conduit à une valeur de 0.48 MPa malgré la faible densité du panneau. La valeur de V100 (0.10MPa) est moins élevée que le niveau standard (0.15MPa), en raison de cette faible densité. En augmentant le pourcentage de PMDI à 6% par rapport au bois sec, on remarque une amélioration des caractéristiques mécaniques : la valeur de la traction à sec augmente à 0.74MPa pendant que celle pour V100 est de 0.16 MPa et donc plus élevée que la valeur standard malgré l'addition d'eau dont le but est d'augmenter la densité.

Les panneaux réalisés avec le mélange de tanin de Pin avec le paraformaldéhyde (14% de la résine sur bois sec) ont une valeur de V100 de 0.11MPa qui est plus élevée que la valeur obtenue pour le système à base de 3% de PMDI, mais le gonflement est important (69.5%). Le pH du tanin a été augmenté de 3.9 à 9 pour tous les systèmes à base de tanin et l'extrait sec des tanins était de 35%. L'augmentation de l'alcalinité du système provoque une absorption d'eau et en conséquence un gonflement plus important. La densité plus élevée que celle de l'échantillon de référence contribue aussi au gonflement excessif des panneaux.

L'addition de l'urée au système tanin/paraformaldéhyde diminue la qualité des panneaux par rapport à celle obtenue pour le système tanin/paraformaldéhyde seul. On remarque que le gonflement est de 100%.

On ne s'attend pas à avoir des panneaux de qualité médiocre avec la résine PF car il est bien connu que cette résine donne des panneaux de qualité extérieure [51]. On suppose que la faible densité (0.626 kg/m^3) influence les caractéristiques mécaniques : on obtient des valeurs pour la traction à sec de 0.32MPa et pour V100 de 0.10MPa, bien inférieure à la valeur standard. Ces résultats sont légèrement supérieurs à ceux obtenus pour le système PF/tanins (8% par rapport au bois sec) en raison de la faible quantité de résine utilisée et de la diminution du pH de l'Eucalyptus.[56]

La présence de très petites particules dans l'Eucalyptus a pour conséquence d'augmenter considérablement l'aire de contact copeaux/résine ce qui nécessiterait une quantité plus importante de colle pour obtenir de meilleures caractéristiques.

4.2.2.1. AMELIORATION DES PROPRIETES DES PANNEAUX :

Des essais ont été réalisés dans le but d'améliorer la qualité des panneaux à base d'Eucalyptus : le taux des résines sur le bois sec a été augmenté, une résine fraîche de PMDI (nouveau lot) a été utilisée et l'extrait sec du tanin a été augmenté de 36 à 40%.

On remarque, lorsqu'on augmente la quantité de la résine PMDI à 8% par rapport au bois sec, que les caractéristiques mécaniques sont améliorées (tableau 42) et le gonflement dans l'eau diminue de 46.7% à 31% si on utilise 3% PMDI par rapport au bois sec.

Tableau 42. Caractéristiques mécaniques des panneaux de particules d'Eucalyptus grandis fabriqués avec des taux de résines plus élevées.

Systèmes de collage	Densité (kg/m ³)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement 2 heures, eau bouillante(%)
3%PMDI	566	0.62	0.11	46.7
8%PMDI	596	1.04	0.193	31.1
14% tanin de Pin 8% paraformaldéhyde (14%)	663	0.75	0.11	45.33
14% tanin de Pin 5%paraformaldéhyde 5% urée (14%)	672	0.27	0.00	0.00
10% tanin de Pin 3% PMDI 5%paraformaldéhyde (13%)	614	0.78	0.15	40.7
7% PF 3%PMDI 1% tanin de Pin 0.1%paraformaldéhyde (11%)	610	0.44	0.12	44.2
PF + 10% tanin de Pin (10%)	610	0.25	0.00	0.00
7%PUF 3%PMDI 1% tanin de Pin 0.1%paraformaldéhyde (11%)	608	0.47	0.12	53.33
9%PUF + 1% tanin de Pin (10%)	605	0.30	0.00	0.00
PUF seul (15%)	810	0.78	0.10	37

Temps de pressage = 7.30 min. épaisseur = 16mm

Pour le système tanin/8%paraformaléhyde, on a augmenté l'extrait sec de tanin à 40%. En revanche, on a maintenu le pH du système à sa valeur initiale. On observe que la valeur de la traction à sec a augmenté à 0.75 MPa mais la valeur de V100 reste la même (tableau 42). On remarque aussi l'augmentation de la valeur du gonflement avec une augmentation de la densité.

L'addition d'urée au système tanin/paraformaldéhyde provoque la diminution de la qualité des panneaux, particulièrement, si on diminue la densité. Lorsque la densité passe de 0.700 à 0.672 kg/m³, la valeur de la traction à sec diminue et il est impossible de faire le test V100 car le panneau est très peu résistant après son passage dans l'eau et peut être cassé par simple pression manuelle.

L'utilisation d'un nouveau lot de résine PMDI a amélioré la qualité du panneau obtenu avec le système tanin/paraformaldéhyde/PMDI, la valeur de la traction à sec est presque le double (0.78MPa contre 0.40 MPa), V100 est au niveau standard et le gonflement a diminué de 89% à 40%.

Avec le système PF/PMDI/tanin/paraformaldéhyde, on obtient de bons résultats car la présence de ces quatre composants augmente le pH. En revanche le système tanin/PF conduit à des résultats moins satisfaisants et les panneaux ont une résistance à l'eau très faible à cause de la diminution du pH du système [56]. Les mêmes tendances sont observées pour les systèmes comportant PUF. Néanmoins, on remarque aussi que pour PUF ou PF /tanin/paraformaldéhyde/PMDI, les résultats de traction à sec et V100 sont bons malgré une densité du panneau un peu faible.

On peut conclure que :

En utilisant les résines de type phénolique pour fabriquer des panneaux de particules d'Eucalyptus, on doit faire attention à la valeur du pH final. Il est parfois nécessaire d'augmenter le pH [56]. Les pressions utilisées sont au moins de 100 bars et parallèlement, la densité des panneaux est supérieure à 850 kg/m³.

Pour les différentes colles utilisées nous avons remarqué les points suivants :

- La colle contenant 8% de PMDI possède les meilleures propriétés mais le mélange tanin / paraformaldéhyde /PMDI donne également des résultats très satisfaisants (utilisation en extérieur possible) pour un prix de revient bien moins important et présente à la fois un intérêt technique et économique.
- Les mélanges de PF ou de PUF avec tanin/PMDI/paraformaldéhyde conduisent à de bons résultats alors que les mélange de PF ou de PUF avec le tanin seul donnent des résultats moins bons : l'ajout de paraformaldéhyde augmente le pH du système final et PMDI améliore les caractéristiques mécaniques obtenues.

4.2.3.PANNEAUX DE PARTICULES DE BAGASSE

Les résultats obtenus sur un premier lot de panneaux de particules de Bagasse sont regroupés dans le tableau 43. Les valeurs obtenues pour la traction à sec sont généralement faibles avec les différents systèmes de collage. La valeur la plus élevée (0.54MPa) a été obtenue avec le PMDI puis avec le système tanin/paraformaldéhyde

(0.20MPa). Les raisons pour lesquelles on a obtenu ce type de valeurs sont les suivantes :

- La quantité de résine est trop faible par rapport à la masse volumique de la Bagasse (figure 121).
- La Bagasse contient des particules de faibles dimensions [57] car elle a déjà été pressée et utilisée pour produire du sucre.

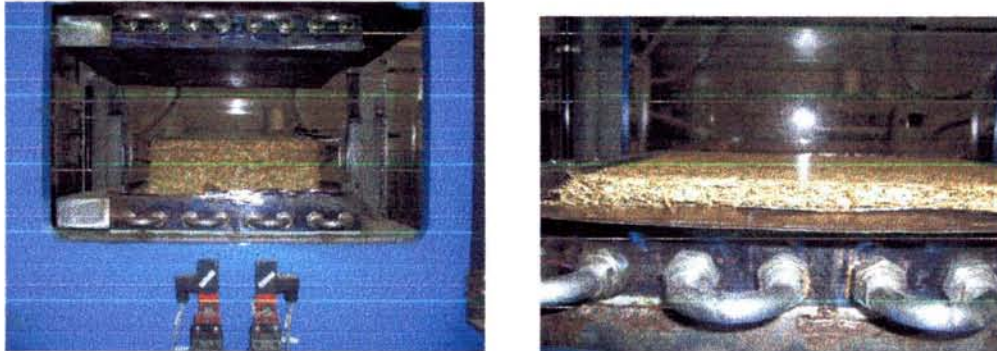


Figure 121..Panneau de Bagasse avant et après pressage

Tableau 43 Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules de Bagasse avec différentes résines.

Systèmes de collage	Densité (kg/m³)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement 2 heures, eau bouillante (%)
8%PMDI	584	0.54	0.00	0.00
14% tanin de Pin 8% paraformaldéhyde (14%)	660	0.20	0.00	0.00
10% tanin de Pin 3% PMDI 5% paraformaldéhyde (10%)	610	0.16	0.00	0.00
7%PF 3%PMDI 1% tanin de Pin 0.1%paraformaldéhyde (11%)	601	0.13	0.00	0.00
9%PF + 1% tanin de Pin (10%)	602	0.1	0.00	0.00
7%PUF 3%PMDI 1% tanin de Pin 0.1% paraformaldéhyde (11%)	584	0.16	0.00	0.00

Temps de pressage = 7,5 mn, épaisseur = 16mm

Pour améliorer les résultats, nous avons essayé d'augmenter le taux de résine et on a également tamisé les fibres de Bagasse (tamis # 38) pour éliminer la poudre et/ou les fibres courtes.

Etant donné qu'une grande quantité de résine est nécessaire pour fabriquer les panneaux à base de Bagasse, seules les formulations de colle avantageuses d'un point de vue économique et présentant de bonnes caractéristiques ont été utilisées.

Dans le tableau 44 , on a regroupé les résultats obtenus.

On observe que les valeurs de traction à sec et V100 obtenues pour le système tanin/ paraformaldéhyde ont augmenté respectivement à 0.34 et 0.11 MPa.

Tableau 44. Caractéristiques mécaniques de panneaux de particules de Bagasse fabriqués avec des taux de résine et avec des taux de résines plus élevés.

Systèmes de collage	Densité (kg/m ³)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement 2 heures, eau bouillante (%)
18% tanins de Pin 8% paraformaldéhyde (18%)	699	0.34	0.11	34
11% tanins de Pin 3% PMDI 5% paraformaldéhyde (14%)	639	0.23	0.00	50.2
11% PUF 3% PMDI 1% tanins de Pin 0.1% paraformaldéhyde (15%)	629	0.24	0.11	40.2
PUF seul (15%)	638	0.31	0.12	26.9
13% PUF 2% PMDI (15%)	629	0.21	0.00	36.6
PUF seul (15%) (densité modifiée)	842	0.46	0.14	54.8

Temps de pressage = 7.30 min., épaisseur = 16 mm.

L'addition de PMDI au système tanin/paraformaldéhyde diminue les caractéristiques mécaniques contre toute attente : la valeur de la traction à sec n'est que de 0.23 MPa contre 0.34 MPa pour le système sans PMDI.

La résine PUF que l'on a utilisée est un produit commercial de code P1227V5 provenant de la société Dynea. On observe que la PUF seule permet d'obtenir des panneaux de bonne qualité (traction à sec = 0.31MPa), mais utilisée en mélange, elle conduit à des valeurs de traction à sec sur panneaux plus faibles soit 0.21MPa avec le PMDI et 0.24 MPa avec PMDI+tanin+ paraformaldéhyde.

Le système complet et la résine PUF seule donnent des valeurs V100 de 0.11 et 0.12MPa alors que le panneau fabriqué avec PUF/PMDI a une très faible résistance à l'eau. Les résultats du gonflement dans l'eau sont comparables à ceux obtenus avec l'Eucalyptus. Un dernier essai a été fait pour améliorer les propriétés des panneaux en augmentant la densité jusqu'à 0.842 kg/m³ en utilisant PUF seule à hauteur de 15% sur le bois sec. Nous avons remarqué que les valeurs de traction à sec et V100 augmentent

respectivement à 0.46 et 0.14MPa, alors que le gonflement passe à 54.8% du fait de la densité importante [58].

Pour avoir des panneaux d'exposition extérieure, la densité est un facteur important dont il faut optimiser la valeur qui se situe aux alentours de 700kg/m³.

4.3. CONCLUSION GENERALE :

Tableau 45. Ensemble des résultats obtenus à partir des déchets agricoles et de fibre de qualité inférieure.

	Chanvre			Bagasse			Eucalyptus		
	Traction à sec (MPa)	V100 MPa	Gonflement (%)	Traction à sec (MPa)	V100 MPa	Gonflement (%)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement %
PMDI	0.44 6%	0.10	82.7	0.54	0.00	00.0	1.04 8%	0.19	31
18% tanin de Pin 8% paraformaldéhyde (18%)	0.29 14%	0.12	44.6	0.34 18%	0.11	43	0.75	0.11	45
10% tanin de Pin 5% paraformaldéhyde 5% urée	0.23	0.10	58.8				0.27	0.00	0.00
11% tanin de Pin 3% PMDI 5% paraformaldéhyde (14%)	0.48	0.11	86.8				0.78	0.15	40
11%PF 3%PMDI 1% tanin de Pin 0.1% paraformaldéhyde (15%)				0.13	0.00	0.00	0.44	0.12	44
PF 3%PMDI	0.54	0.12	0.83						
PF+10% tanin de Pin	0.61	0.12	14	0.1	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00
11%PUF 3%PMDI 1% tanin de Pin 0.1% paraformaldéhyde (15%)				0.24	0.11	40	0.47	0.12	53
11%PUF 3%PMDI				0.21 15	0.00	36			
PUF seul (15%)				0.45	0.14	54.8	0.78	0.10	37

- Nous remarquons que toutes les colles à base de tanin (paraformaldéhyde, urée et PMDI) ont généralement de bonnes propriétés avec le Chanvre. En revanche, on note que les systèmes tanin/PMDI et tanin/urée ne sont pas très performants respectivement avec la Bagasse et l'Eucalyptus. Dans l'ensemble, les panneaux obtenus avec les colles au tanin présentent des caractéristiques conformes à une utilisation intérieure puisque les résultats de traction à sec sont supérieurs à 0.35 MPa.
- Parmi les trois types de fibres étudiées, le Chanvre permet de fabriquer des panneaux performants et conformes aux normes européennes concernant les panneaux utilisés en ameublement et en construction à l'intérieur (EN312-3) quelle que soit la formulation appliquée.
- L'Eucalyptus et la Bagasse ne peuvent pas être utilisés en milieu acide d'où les résultats médiocres obtenus à partir des formulations contenant de l'urée, du PMDI ou PF mélangés avec le tanin. Les panneaux produits dans de telles conditions ne résistent pas à l'eau et leur traction à sec est très faible.
- L'augmentation de la densité des panneaux fabriqués à partir de Bagasse permet leur utilisation en ameublement et en construction à l'intérieur.

CHAPITRE 5

FORMULATION DE COLLES ECONOMIQUES

Dans le chapitre précédent, nous avons souligné le fait que les déchets utilisés pour fabriquer les panneaux ont des masses volumiques faibles ce qui nous oblige à augmenter la quantité de colle par rapport au poids de particules. Aussi, il devient nécessaire de rechercher ou mettre au point des formulations de colle plus économiques. C'est l'objet de ce qui suit.

On dispose d'une colle commerciale PUF, la P1227V5 provenant de chez Dynea qui contient de l'urée à hauteur de 28% par rapport à l'extrait sec.

Des essais ont été réalisés avec cette résine dans le but d'abaisser le prix de revient tout en gardant et/ou améliorant la qualité de la colle. Pour cela, nous avons augmenté la proportion d'urée déjà présente (28% sur l'extrait sec) dans la résine.

L'urée a été ajoutée à la résine PUF selon deux méthodes (Cf ; études expérimentales), cinq résines différentes ont été formulées avec l'addition de taux variable d'urée (8, 15, 20, 30 et 46%).

L'urée a été ajoutée sur l'extrait sec de la résine (59%) PUF. Des quantités variables de PMDI ont été ajoutées aux résines avant la fabrication des panneaux.

5.1.PANNEAUX DE PARTICULES A BASE DE COLLE PUF P1227V5 :

Le tableau 46 regroupe les résultats pour deux panneaux fabriqués à partir de la résine à laquelle on a ajouté 46% d'urée (par rapport à l'extrait sec) selon les deux méthodes de préparation (Cf études expérimentales) et 8 % de PMDI (sur l'extrait sec de PUF) comme indiqué dans la partie expérimentale. Un mélange de copeaux de Hêtre et d'Epicéa a été utilisé pour fabriquer les panneaux et tester l'efficacité de ces formulations.

On remarque que la préparation de la résine à chaud et à froid conduit à des résultats V100 du même ordre (0.16 et 0.15 MPa), de même pour la traction à sec (0.54 et 0.55MPa). Le gonflement dans l'eau obtenu pour la résine préparée à froid (18.9%) est plus élevé que celui obtenu par la méthode à chaud (14%). C'est peut-être dû à la différence de densité des panneaux. L'addition d'urée n'a pas d'effet négatif sur les caractéristiques mécaniques pour un temps de pressage court (5.30 min.) puisque les valeurs de V100 sont du même ordre et conformes à la valeur standard définie (0,15 MPa).

Tableau 46. Panneaux à partir de PUF commerciale additionnée d'urée (46%).

Panneau No.	Colle (%)	Humidité des copeaux avec colle (%)	Traction à sec (MPa)	Gonflement (%)	V100 (MPa)	Densité (kg/m ³)
1 Référence	PUF, 15%	20%	0.76	12.4%	0.17	724
2 Méthode à froid	(PUF +46%urée) + 8%PMDI (15%)	22%	0.54	18.9%	0.16	740
3 Méthode à chaud	(PUF +46% urée) + 8% PMDI (15%)	17%	0.55	14%	0.15	732

Temps de pressage = 5.30 min., épaisseur = 16mm

D'autres essais ont été faits en utilisant la méthode à froid, pour abaisser le coût du mélange PUF / PMDI en réduisant la quantité d'urée en même temps que le pourcentage de PMDI (de 8% à 5%) qui est une résine coûteuse.

Dans le tableau 47 sont regroupés les résultats des panneaux fabriqués à partir de PUF à laquelle l'urée a été ajoutée selon la méthode à froid. La quantité d'urée a été progressivement diminuée de 46% à 30%, 20%, 15% et 8%. La quantité de PMDI a aussi été diminuée et fixée à 10% pour tous les panneaux.

Tableau 47. Caractéristiques mécaniques des panneaux fabriqués à partir de PUF /PMDI avec une moins grande quantité d'urée

Systèmes de collage	Humidité des copeaux collés (%)	Gonflement (%)	V100 (MPa)	Densité (kg/m ³)
(PUF+30%urée) + 5% PMDI (15%)	25%	15.23	0.163	721
(PUF+ 20% urée) +5%PMDI (15%)	23%	14.83	0.168	735
(PUF+ 15% urée) +5%PMDI (15%)	23%	6.27%	0.23	713
(PUF+ 8% urée) +5%PMDI (15%)	22%	5.33%	0.281	711

Temps de pressage = 5.30 min., épaisseur = 16mm

On observe que les valeurs de V100 augmentent lorsque l'on diminue le taux d'urée, la valeur maximale (0.28 MPa) étant obtenue pour une quantité d'urée de 8% et 5% de PMDI. (figure 122)

D'après les résultats du tableau 47 et de la figure 123, on note que le gonflement du panneau diminue lorsque la quantité d'urée diminue. Le gonflement passe de 15.23% avec la résine à 30% d'urée à 5.33% avec celle à 8%.

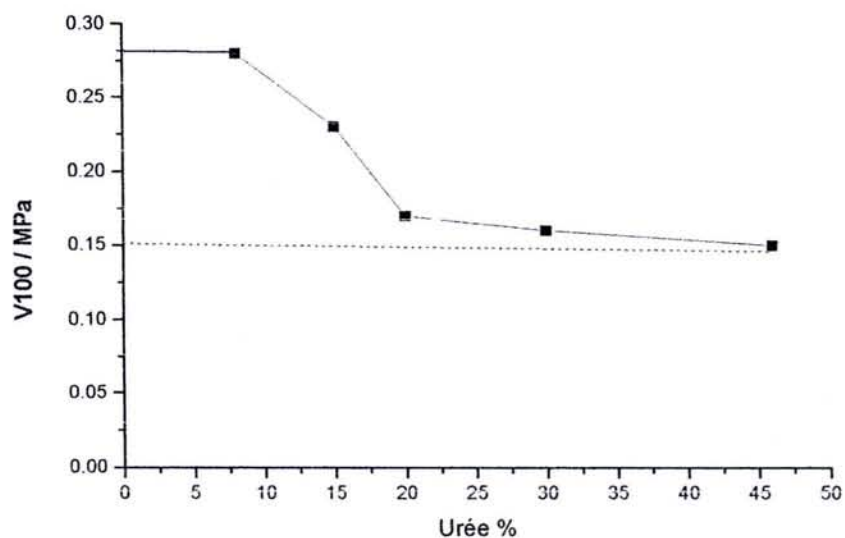


Figure 122 : Valeurs de V100 pour des panneaux de PUF avec des quantités croissantes d'urée additionnelle.

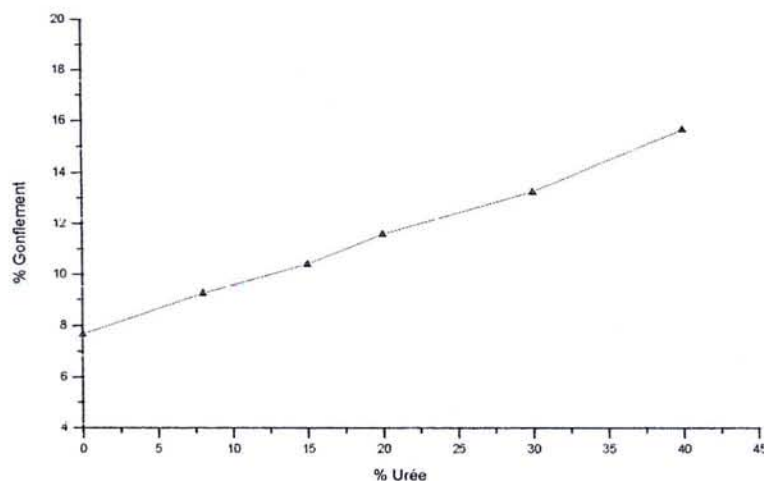


Figure 123. Gonflement des panneaux de particules de PUF avec des quantités croissantes d'urée additionnelle.

Nous pouvons constater que :

- Les deux méthodes pour préparer nos résines (addition d'urée à chaud et à froid), conduisent à des résultats quasi similaires soit 0.15 et 0.16 MPa pour les valeurs de V100. Les valeurs obtenues sont conformes à la valeur standard pour des panneaux de qualité extérieure.
- Les valeurs obtenues pour le gonflement dans l'eau sont différentes, la meilleure valeur de 14% étant obtenue pour l'addition d'urée à chaud. Avec ce procédé, nous avons la certitude que l'urée est correctement copolymérisée avec la résine PUF. Nous remarquons aussi que l'humidité des copeaux mélangés avec la résine est moins élevée (17%) que l'humidité obtenue pour la méthode à froid (22%). On en déduit que la teneur en humidité des copeaux peut influencer le gonflement.
- Les résines formulées à partir de PUF et d'urée qui réagissent très rapidement avec un temps de pressage très court (5.5 min) conduisent à des résultats exceptionnels rendant possible l'utilisation des panneaux en extérieur.
- Les meilleures formulations sont constituées de PUF et 15% ou 20% d'urée sans addition de PMDI. La figure 124 met en évidence l'efficacité de ces systèmes :

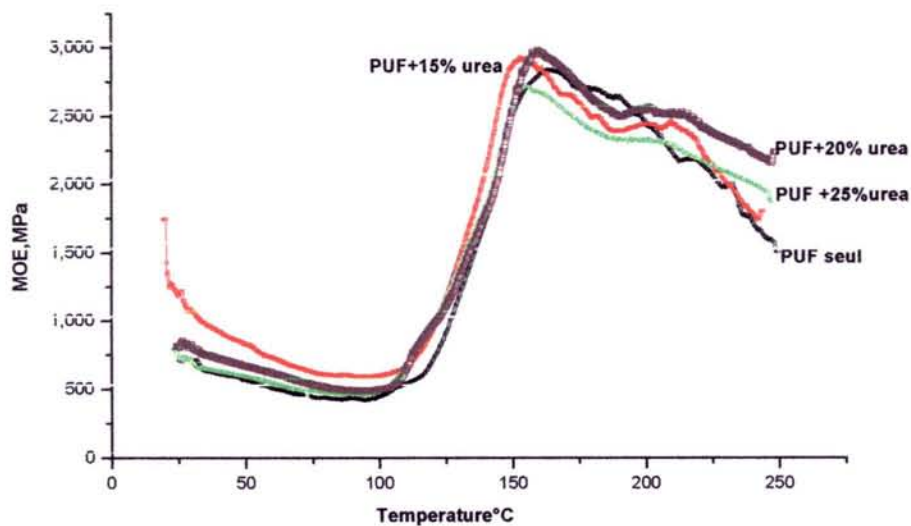


Figure 124. Module de Young en fonction de la température pour les systèmes PUF + 15, 20 et 25% d'urée.

La traction à sec n'est pas influencée par la quantité d'urée présente et ce jusqu'à 25%. Les valeurs en effet sont du même ordre de grandeur.

Nous notons que lorsque la quantité d'urée ajoutée augmente de 15 à 20%, les valeurs du module de Young augmentent (2750, 3000 MPa) par rapport à celle obtenue pour la résine PUF seule (2500 MPa). L'urée peut réagir avec une quantité faible de formaldéhyde restant libre dans la résine PUF pour former des hydroxyméthylolurées puis des co-condensats, ce qui augmente ainsi le degré de réticulation de la résine. Lorsqu'une quantité importante d'urée est ajoutée (25%), il n'y a pas suffisamment de formaldéhyde pour réagir avec la totalité de l'urée. Il reste donc une quantité qui n'a pas réagi et qui est responsable de la baisse des performances mécaniques de la résine au cas où on maintient les rapports molaires de la résine PUF (initiale) constants [37]. Pour obtenir de bonnes caractéristiques mécaniques du réseau formé, il est nécessaire soit de modifier le rapport molaire P/F, soit d'ajouter au système une petite quantité de PMDI capable de réagir sur l'urée non réagie. Ces deux solutions conduisent à des produits plus avantageux économiquement que la résine PUF seule.

5.2. ESSAIS SEMI INDUSTRIELS (USINE PILOTE) :

Ces essais ont été faits au laboratoire de recherche et développement de l'entreprise Dynea. Les colles que nous avons formulées à partir de PUF avec des taux d'urée et de PMDI variables et que nous avons expérimentées sur le bois et les déchets agricoles (Cf chapitre 4) ont été testées ici au niveau industriel. Les panneaux ont été fabriqués à partir des colles en utilisant 8.5 et 13.5 % de colle par rapport au poids du bois sec. Le pressage est effectué à une pression de 220 bars (constante) et à une température de 195°C durant 176s. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 48 et 49

Tableau 48. Caractéristiques des panneaux fabriqués à partir d'un faible taux (8.5%) de résines PUF avant et après ajout d'urée et PMDI.

Systèmes de colles	Viscosité des résines (mPas)	V20 (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement 24 heures (%)	Densité (kg/m ³)
PUF 1224	570	0.35	0.07	26.0	679
PUF1224 +10%PMDI	570	0.71	0.11	24.0	706
PUF +15% urée +10%PMDI	210	0.53	0.09	24.8	708
PUF +20% urée +10%PMDI	164	0.47	0.09	28.6	705

Nous notons d'abord que la viscosité des deux résines auxquelles est ajoutée l'urée est très basse par rapport aux deux résines qui servent de référence. Elle passe de 570 à 210 mPa.s lors de l'ajout de 15% d'urée et à 164 mPa.s avec 20% d'urée. Cela permet d'avoir une distribution homogène de la résine sur les copeaux lors de la fabrication des panneaux.

D'après les résultats obtenus pour V20 en utilisant un taux faible de résine (8.5%) sur le bois sec (Cf. tableau 48.), la valeur maximale est obtenue pour la résine PUF avec 10% de PMDI (0.71MPa). Les valeurs obtenues avec la résine PUF additionnée d'urée (15 et 20%) sont significativement inférieures (≈ 0.50 MPa) mais sont nettement supérieures à celle obtenue avec la résine PUF seule (0.35MPa). Ces résultats sont conformes à ce que nous avons pu observer par ailleurs.

Les valeurs pour le gonflement sont sensiblement du même ordre mais l'augmentation du taux d'urée à 20% tend à augmenter le gonflement.

Les valeurs obtenues pour V100 sont très faibles quelle que soit la résine considérée et les caractéristiques des panneaux sont juste conformes à une utilisation intérieure à l'abri de l'humidité.

A partir du tableau 49., nous remarquons que l'augmentation du taux de la résine par rapport au poids de bois sec (13.5%) améliore les propriétés des panneaux.

Tableau 49. Caractéristiques des panneaux fabriqués à partir d'un taux de 13.5% de résine PUF avant et après ajout d'urée et de PMDI.

Systèmes de colles	Viscosité des résines (mPa.s)	V20 (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement 24 heures (%)	Densité (kg/m³)
PUF 1224	570	0.22	0.10	16	646
PUF1224 +10%PMDI	570	0.73	0.25	16	727
PUF +15% urée +10%PMDI	210	0.57	0.19	18	714
PUF +20% urée +10%PMDI	164	0.52	0.16	17	707

Les résultats obtenus avec la résine PUF seule (référence) peuvent surprendre car on s'attend à des valeurs de V20 et V100 bien supérieures à celles qui sont reportées dans le tableau 49. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un problème expérimental est survenu (la température de presse étant inférieure à la consigne de 195°C) et les panneaux

fabriqués dans de telles conditions comportent des fissures et craquelures dans l'épaisseur puisque la résine n'a pas pu réticuler correctement et que la densité est faible. Ce problème a été résolu pour la réalisation des autres panneaux.

Les résultats obtenus pour les panneaux fabriqués à partir de PUF + 10%PMDI sont exceptionnels car ils dépassent de beaucoup les valeurs spécifiées dans les normes européennes pour les panneaux destinés à une exposition extérieure (0.45MPa).

L'addition d'urée de 15% ou 20% à la résine PUF + 10% PMDI permet la fabrication de panneaux là aussi conformes aux normes européennes (EN 312 – 5) mais avec des caractéristiques plus faibles.

Néanmoins, l'objectif proposé dans notre étude est atteint.

5.3. PANNEAUX DE PARTICULES A BASE DE DECHETS AGRICOLES ET DE COLLE PUF ET PMDI :

Parmi les résines PUF +5%PMDI + urée (30%, 20%, et 15%) que nous avons déjà formulées et testées sur le bois, nous avons choisi la formulation à 15% pour fabriquer des panneaux à base de déchets agricoles car elle présente les meilleures caractéristiques et un coût avantageux comparativement aux autres résines. La résine a été utilisée à hauteur de 15% par rapport au poids de fibres sèches.

Dans le tableau 50 on a regroupé les résultats obtenus à partir de déchets agricoles et de la résine PUF avec 15% d'urée.

Tableau 50. Panneaux à base de déchets agricoles et de colle PUF + 15% urée + 5%PMDI

Type de déchets agricoles	Humidité (%)	Traction à sec (MPa)	V100 (MPa)	Gonflement dans l'eau. (%)	Densité (kg/m ³)	Temps de pressage (Mn.)
Tiges de coton	32	0.41	0.14	34	713	5.30
Bagasse	35	0.34	0.13	21	708	7.30
Coques d'arachide	27	0.13	0.00	0.00	710	5.30
Paille de maïs	41	0.10	0.00	0.00	717	5.30

Les tiges de coton ont été tamisées pour éliminer les copeaux de petite taille qui proviennent de la moelle car ils ont un effet négatif sur la résistance mécanique des panneaux (Cf. valeurs de V100 et du gonflement dans l'eau). La moelle se compose d'un taux élevé de cellulose (41.9%) par rapport à l'écorce (30%) [57].

L'élimination de la moelle permet d'améliorer nettement la qualité des panneaux : les panneaux fabriqués ont des valeurs de traction à sec élevées (0.41MPa) et des valeurs V100 de 0.14 MPa quasi conformes à la valeur de la norme (0.15MPa).

Le gonflement dans l'eau bouillante pendant deux heures est de 34%, résultat comparable à celui trouvé avec les panneaux à base de bois.

Les fibres de Bagasse ont été traitées comme les tiges de coton, elles ont été tamisées sur le tamis # 38 pour éliminer les fibres très courtes qui proviennent des cellules de parenchymes (moelle) [57] et qui peuvent absorber de la résine et de l'eau ce qui provoque un effet défavorable sur les caractéristiques mécaniques des panneaux.

Le temps de pressage du panneau a été fixé à 7.5 min, temps plus long que pour les autres panneaux (5.5 min.) car la masse volumique de la Bagasse est plus faible (L'épaisseur du panneau avant pressage est plus importante de ce fait). De cette manière, on s'assure que la résine a bien réagi au cœur du panneau.

Les panneaux obtenus avec la résine PUF/15% urée/10% PMDI et la Bagasse ont des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des panneaux à base d'une résine 18% tanin de Pin/paraformaldéhyde et de la Bagasse. Même si la valeur de traction à sec reste identique (0.34MPa), la valeur de V100 est quant à elle bien supérieure (0.13MPa par rapport à 0.11MPa)

Le gonflement dans l'eau chaude est moindre (21%) que celui mesuré dans le cas d'un système à base de tanin (34%).

Ces résultats sont aussi comparables avec les résultats obtenus pour des panneaux de Bagasse avec 15% de résine PUF seule. Pour rappel, avec ce système, la valeur de traction à sec était de 0.31MPa et celle de V100 égale à 0.12MPa pour un gonflement de 26.9% (tableau 44).

Nous voulons souligner que la valeur de traction à sec obtenue dépasse la valeur donnée par la norme européenne 312 – 2, pour une utilisation générale (0.24MPa) et très proche de la valeur de la norme européenne 312 – 3 pour des panneaux destinés à une exposition intérieure.

Les pailles de maïs sont utilisés sans décortication (on n'élimine pas la moelle) [59]. Les pailles sont réduites en copeaux de taille relativement grande (1 – 2 cm). La valeur de

traction à sec n'est que de 0.10 MPa et les panneaux ne résistent pas à l'eau bouillante car la cohésion est faible du fait que la moelle (spongieuse, hydrophile) est présente.

Les coques d'arachide ont une masse volumique faible et les fibres sont courtes. C'est pourquoi la valeur de traction à sec est faible (0.13 MPa).

Conclusion :

- Nous avons pu , par nos expériences, mettre en évidence la possibilité d'utilisation des fibres agricoles dans la fabrication des panneaux. Il est cependant nécessaire d'optimiser maintenant le procédé. D'après nos résultats, il apparaît que la décortication (élimination de la moelle) soit favorable à l'obtention de panneaux performants. Du fait de la masse volumique faible de ces fibres, l'utilisation de colles « bon marché » est tout à fait approprié. Nos formulations répondent à ce critère tout en conférant de bonnes propriétés aux panneaux fabriqués. Nous avons remarqué aussi que les panneaux produits à partir des déchets agricoles ont des textures appropriées à des fins décoratives comme le montrent les photos ci-dessous

- Les panneaux que nous avons pu fabriquer sont économiques et performants par rapport à ceux produits par les industriels (Etats Unis et Hongrie). Ces derniers présentent les inconvénients suivants :

- Ils sont coûteux car la plupart des panneaux sont fabriqués avec des taux élevés de PMDI. Les panneaux ont des densités comprises entre 710 – 818 kg/m³ [59]

- Les machines qui servent à décortiquer les différents types de déchets agricoles ne sont pas très performantes et également mal adaptées.



Panneau de bagasse

Panneau de paille de maïs

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Fechtal, M., Riedl, B. and Calvé, L. *Holzforschung*, 1993, 47, 419 – 424;
- 2 Ali . A. R. , Low, C. K. and Ahmed, A. S. , *The Malaysian forester*, 1981, 44 (1) : 87 – 92;
- 3 Pizzi, A. 1994. Advanced Wood Adhesives Technology. Chapitre 5, Marcel Dekker, New York, 289pp.
- 4 Thompson,D. and Pizzi, A.,*J. Appl. Polym. Sci.* 1995, .55, p.107 – 112.
- 5 Pasch, H. and Pizzi, A., *J.Appl.Polym. Sci.*, 2002, 85(2): 429 – 437.
- 6 Flory, J.D.. Principles of Polymer Chemistry. 1953, Cornell university press.
- 7 Pizzi, A.. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, .603 – 617.
- 8 Pizzi, A. and Mittal, K.L.. Handbook of Adhesives technology, 1983, pp 347 – 358.
- 9 .Pizzi, A. *Holz als roh – und Werkstoff*, 1982, 40 ,293.
- 10 Saito, N., Reilly M. and Yazaki, Y. *Holzforschung*, 1998, 52 (4).
- 11 Pizzi, A. and Stephanou, A. *J. Appl. Sci.*, 1993, 2105 – 2113.
- 12 Pizzi, A. and Stephanou, A., "Mechanisms of tannin rearrangement in thermosetting tannin adhesives for particleboard" :In *Adhesives Technology and Bonded Tropical Wood Products*, TFRI, 1998, 96.
- 13 Pasch, H. , Pizzi, A. and t Rode, K. *Polymers*, 2001, 42 (18) : 7531 – 7539.
- 14 Mauritz, A. M. MALDI – TOF, mass spectrometry, www.psrc.usm.edu/mauritz/maldi.html.
- 15 Meikleham, N. E., Pizzi, A. and Stephanou, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 54, 1827 – 1845.
- 16 Masson, E., Pizzi A. and Merlin, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60, 1655 – 1664.
- 17 Garcia, R. and Pizzi, A.*J. Appl. Polym. Sci.* 1998, Vol. 70, 1111- 1119.
- 18 Osman, Z. et Pizzi, A., *Holz Roh Werkstoff*, 2002, 60(5): 328.
- 19 Pizzi, A.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 49 (2), 2157 – 1270.
- 20 Probst, F. Laborie, M. P. , Pizzi, A., Merlin, A. and Deglise, X., *Holzforschung*, 1997, 51(5) 459 – 467.
- 21 Suminar, S. A. , Sunwardi, S. and Elvin, T.C., TFRI, 1998, 96. 626p.
- 22 Hemingway, R. W., Laks, P. E. , McGraw, G. W. and Kreibich, R.E., *For. Prod. Res. Soc.*, 1985, 159 – 169.
- 23 Hergert, H. L. 1989, In : *Adhesives from renewable resources*, symp. Series 385, Amer. Chem. Soc., 155 – 171.
- 24 Garcia, A. and Pizzi, A. *J. Appl. Polym. Sci.*1998, 70, 1083 – 1091.

- 25 Pizzi, A. Holz als Roh – und Werkstoff, 1982, 40, 293 – 301.
- 26 Pizzi, A. "Industrial thermosetting particleboard adhesives from Pine tannins extract." In Adhesives Technology and Bonded Tropical Wood Products, TFRI, 1998, 96.
- 27 Pizzi, A. Wood Adhesives: Chemistry and Technology, 1983, chap.4, Marcel Dekker, New York,
- 28 .Pizzi, A., Valenzuela, J. and Westermayer, C. , Hozforschung, 1993., 47 (1) :68.
- 29 Pizzi, A; and Walton, T. J. Holzforschung, 1992, 46,541 –547.
- 30 Pizzi, A. , Von Leyser, E. P., Valenzuela, J. and Clark, J. G..Holzforschung,1993, 47, 168.
- 31 Pizzi, A. Meikleham, N. and Stephanou, A., J. Appl. Polym. Sci. 1994, 55, 929 – 933.
- 32 Pizzi, A. and Stephanou, A.. J. Appl. Polym. Sci., 1993, 50.
- 33 Newman, R. H. and Porter, L. J. Hemingway. ed., 1992. Plenum Press, New York.
- 34 Pizzi, A. and Stephanou, A..Holzforschung, holsverwert., 1993, 45, 2, 30 – 33.
- 35 Zhao, L. , baozhou, C. , Feng, W. and Yazaki, Y. TFRI, 1998, 96,626 pp.
- 36 Knowles, E. and White, T. Adhesives and Resins, 1954, 2, 226 – 230.
- 37 Zhao, C. Pizzi, A. .and Garnier, S. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 74, 359 – 378.
- 38 Pizzi, A. , Stephanou, A. , Antunes, I. And De Beer, G. J. Appl. Polym.Sci. 1993, 50, 2201.
- 39 Pizzi, A. Stephanou, A. J. Appl. Polym.Sci. 1994, 49, 2157.
- 40 Pizzi, A. and Stephanou, A. Holzforschung, 1994, 48, (2), 150 .
- 41 Pizzi, A. , Valenzuela, J. and Westermeyer, C.. Holzforschung,1993, 47 (1).
- 42 Pizzi, A and Stephanou, A. Holzforschung,1994., 48(2)150 – 156.
- 43 Pizzi, A. , Garcia, R. and Deglise X... J. Appl. Polym. Sci. 1998, 67, 1673 – 1678.
- 44 Batubenga, D. B., Pizzi, A, Stephanou, A. Krause R. and Chessman, P. Holzforschung,1995, 49 (1), 84.
- 45 Trosa, A. and Pizzi, A. Holz als Roh – und Werkstoff, 1997, 55.
- 46 Pizzi, A. i, 1994. Advanced Wood Adhesives Technology. Chapitre 4, Marcel Dekker, New York, 289p.
- 47 Tomita B., Ohyama, M. and Yun Hse, C., Holsforschung, 1994, 48, 522- 526.
- 48 Ball, G.W. abd Redman, R. P. FESYP, intern. Particleboard symp. Hamburg, 1978, Sep. 18- 20, proceedings, 121 – 126.
- 49 Zheng, J. and Frazier, C. E. technical report No. 108, 2001, wood – based composite center, Virginia tech.
- 50 Zhao, C. , thèse, université Henri Poincaré, Nancy 1, 2001.

- 51 Pizzi, A. and Stephanou, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 49, 2157 - 2170
- 52 Hallingan, A.F. and Schniewind, A.P.J. *For. Prod.* 1972, 22(4), 41 – 48.
- 53 Hse, C.Y. *J. For. Prod.* 1975,25(3), 48 – 53.
- 54 Shadurka, V., Gruber, H., Dunky, M., Kantner, W. and Binder, W. H.. *Cost Action E13, wood adhesion and glued products, inter. Conf. Vienna, 2002.*
- 55 .Andrzej, M.,Muehl, J., Youngquist, J. A. et SPina Franca, F.J. *For. Prod.*, 2001,51(10.)
- 56 Van Neikerk , I. A. et Pizzi, A. *Holz als Roh – und Werkstoff.* 1994, 52, 109 – 112.
- 57 Gaber, S. and Khristova, P. *J. Agric. Wastes.* 1983 , 8, 9 – 15.
- 58 Hassan, M.L., Rowell, R.M. , FADL, N. A., Yacoub, S. F. and Christiansen, A. W. , J. *Appl. Polym. Sci.* 2000, 76, 515 – 586.
- 59 Lloyd, E. "A review of building materials from bast plants". 2001,17 Washington hemp education net work, W.H.E.N. W.H.E.N. website.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

D'après notre étude, les conclusions suivantes ont pu être tirées :

Les objectifs concernant la première partie du travail soit la connaissance de la chimie des tanins provenant des essences d'acacias soudanais ont été atteints.

Au laboratoire, plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer la composition chimique des tanins :

L'analyse chimique des tanins en solution aqueuse est la technique la plus simple, la plus efficace et la plus rapide pour déterminer le taux de matériaux polyphénoliques. La mesure du temps de gel donne des informations sur la structure de l'anneau – A car la réactivité des tanins dépend de la nature de cet anneau (phloroglucinol ou résorcinol) ce qui permet de prévoir la qualité du futur adhésif formulé à partir du tanin.

Par ^{13}C RNM, on a pu mettre en évidence les détails de la composition chimique et les pourcentages de chaque type de groupes actifs qui existent dans le tanin, informations sur le type d'anneau – B et donc sur le type de tanins, procyanidine comme le tanin de Pin et Ana ou prodelphinidine comme les tanins Ann, Ant et Pécan. Le degré de polymérisation et le poids moléculaire ont été calculés pour chaque tanin.

Ces analyses permettent de prévoir les qualités des colles élaborées.

La spectrométrie MALDI – TOF est une méthode très appropriée pour détecter la présence d'oligomères de tanins polyflavonoïdes ainsi que les taux de prodelphinidine et procyanidine pour chaque tanin et grâce à laquelle on peut déterminer la structure et les caractéristiques de tanins qui sont très difficiles à déterminer par d'autres techniques.

D'après nos différentes analyses, nous déduisons que les quatre types de tanins étudiés possèdent des anneaux A de type phloroglucinol et des anneaux B de types pyrogallol et catéchol dans des proportions différentes. Les tanins Ann et Ant ont un taux élevé de prodelphinidine, alors que le tannin Ana a un taux élevé de procyanidine.

La deuxième partie de notre travail a consisté à rechercher différentes formulations de colles à partir de tanins et à les tester par TMA. Les résultats préliminaires obtenus sont encourageants et nous pouvons observer :

Parmi les quatre tanins testés, Ann, Ant et Ana ont une réactivité satisfaisante et c'est pourquoi nous recommandons leur utilisation au niveau industriel.

La copolymérisation de Ant et Ana avec le paraformaldéhyde et l'urée a conduit à de bons résultats d'un point de vue technique et économique

Les meilleures formulations à base des quatre tanins contiennent 70% de tanins et 30% de PMDI. Les panneaux réalisés à partir de la formulation mettant en œuvre les tanins Ann, Ant et Ana satisfont aux normes européennes pour les panneaux destinés à une utilisation en extérieur.

Dans la 3^{ème} partie concernant les adhésifs synthétiques, nous avons élaboré des formulations plus économiques à partir de PMDI et de PUF (on réduit le taux de PMDI particulièrement coûteux) utilisables sans perte de caractéristiques dans la fabrication de panneaux à utilisation extérieure. Nos expériences en laboratoire ont fait l'objet d'essais semi industriels et donné d'excellents résultats.

La dernière partie concernait les panneaux élaborés à partir de déchets agricoles (tiges de coton) ou industriels (la bagasse) et de fibres de qualité inférieures (l'Eucalyptus). Le fait d'allier ce type de particules très peu coûteuses avec les adhésifs que nous avons formulés précédemment présente un avantage économique indubitable. De plus, les résultats obtenus sont comparables à ceux trouvés dans la littérature voire meilleurs puisque nous avons fabriqué nos panneaux sans enlever la moelle (ce qui entraîne un surcoût) comme on le fait en industrie généralement.

ANNEXES

ANNEXE 1

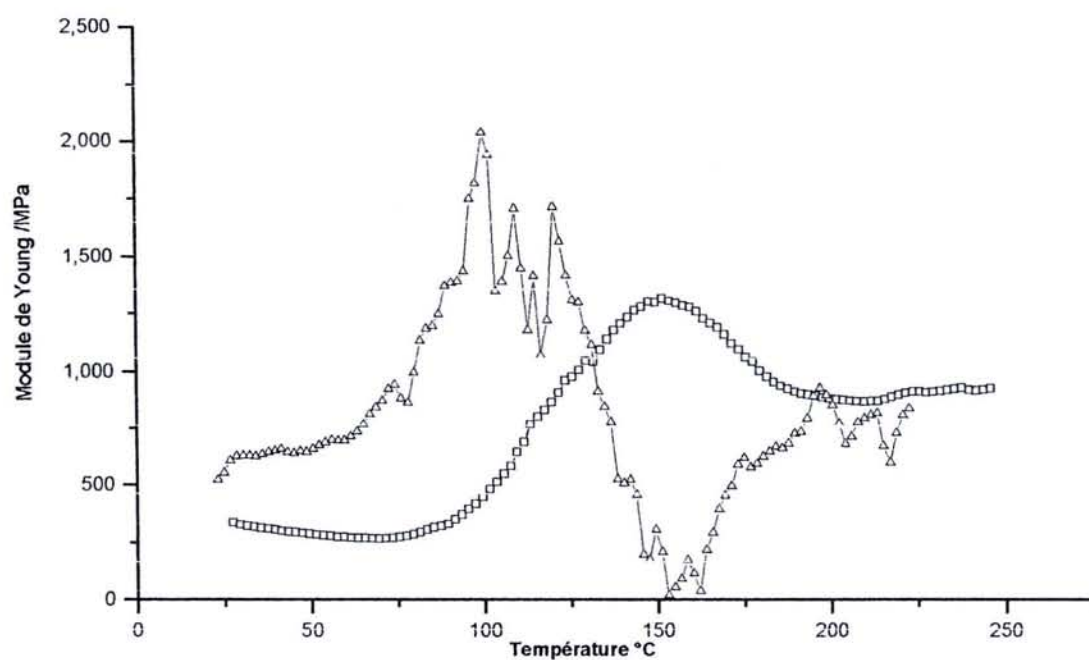


Figure 68. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Ann à pH 5

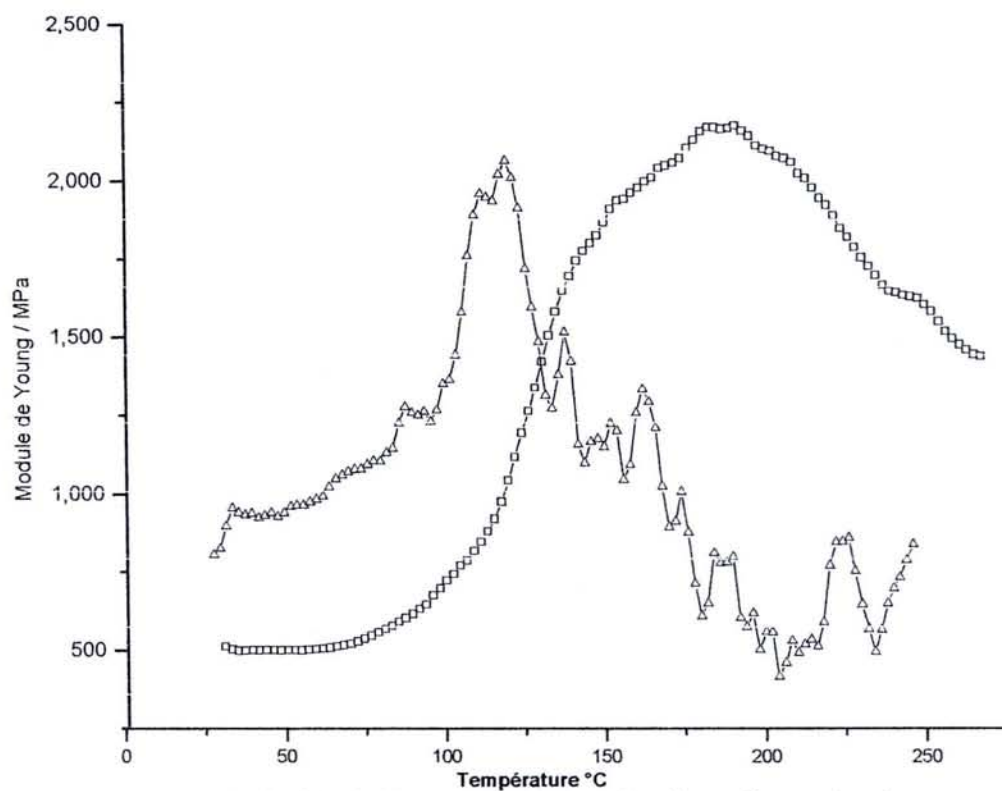


Figure 69. Module de Young et courbe de dérivé première en fonction de la température pour Ann à pH 7

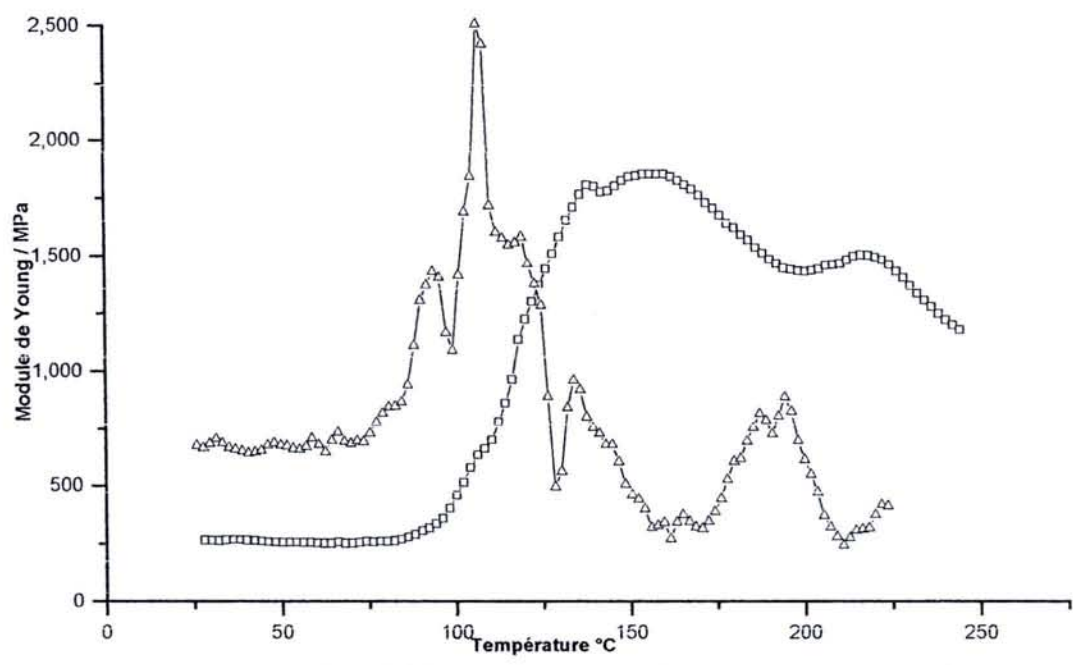


Figure 78. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Ant à pH4

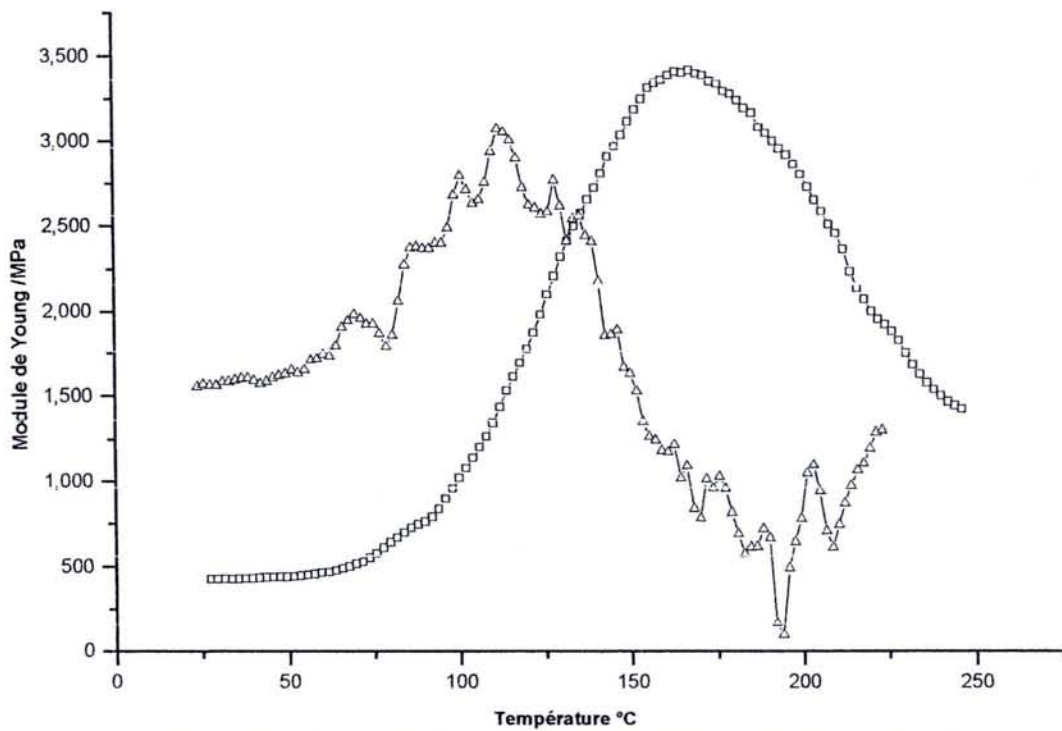


Figure 79. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanins de Ant à pH5.

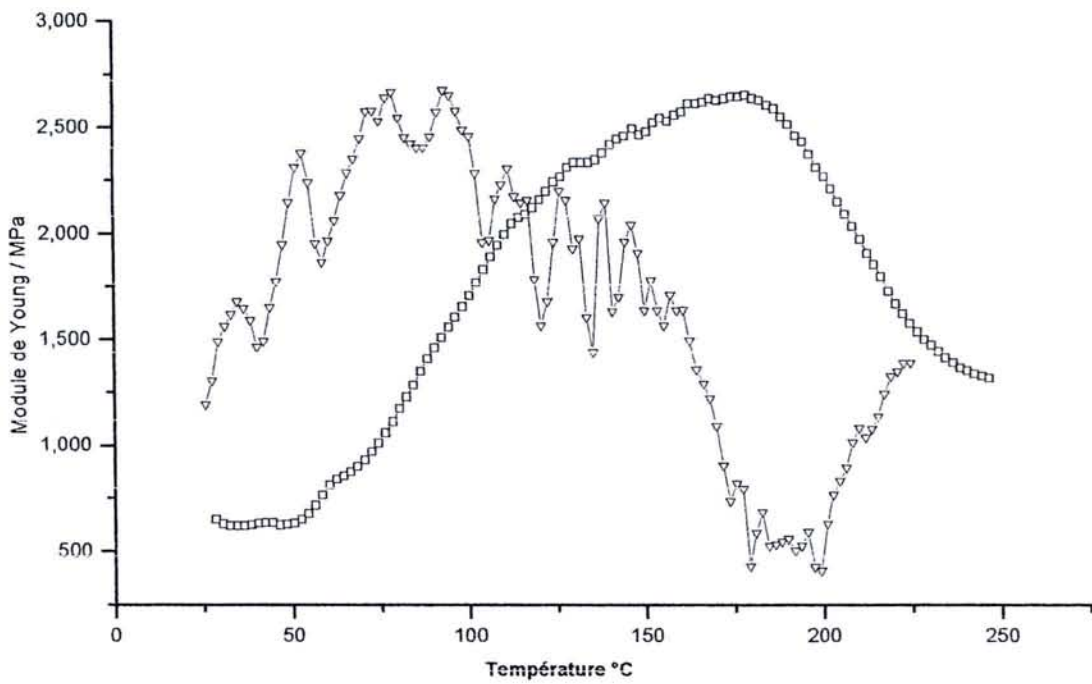


Figure 80. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Ant à pH7

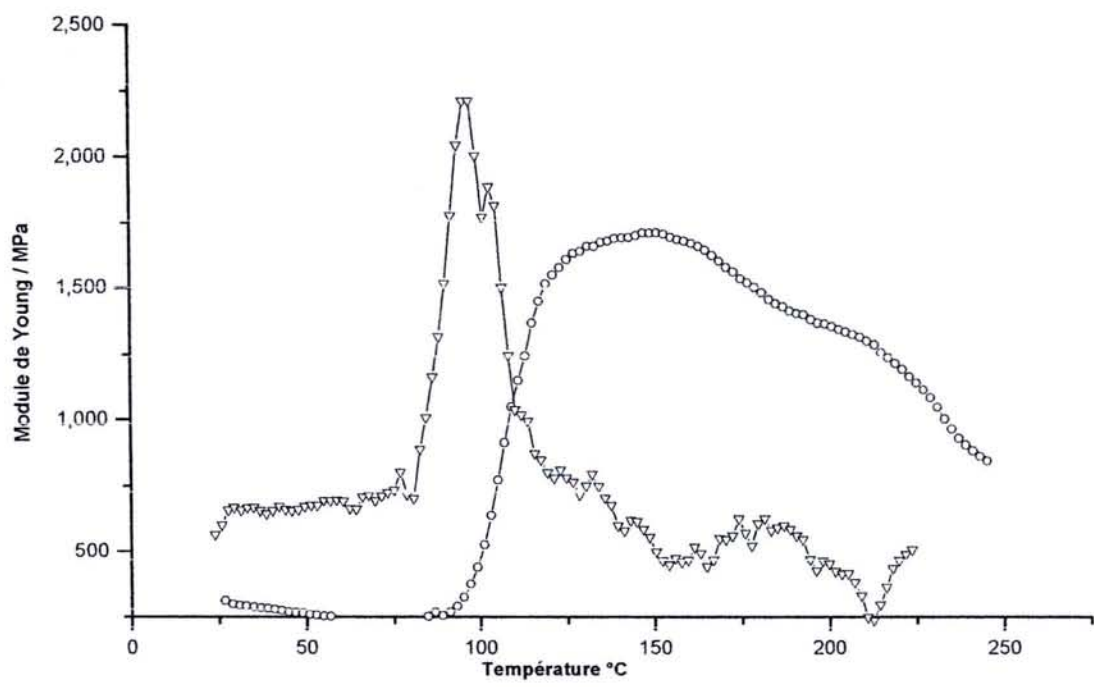


Figure 89. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Ana à pH 4

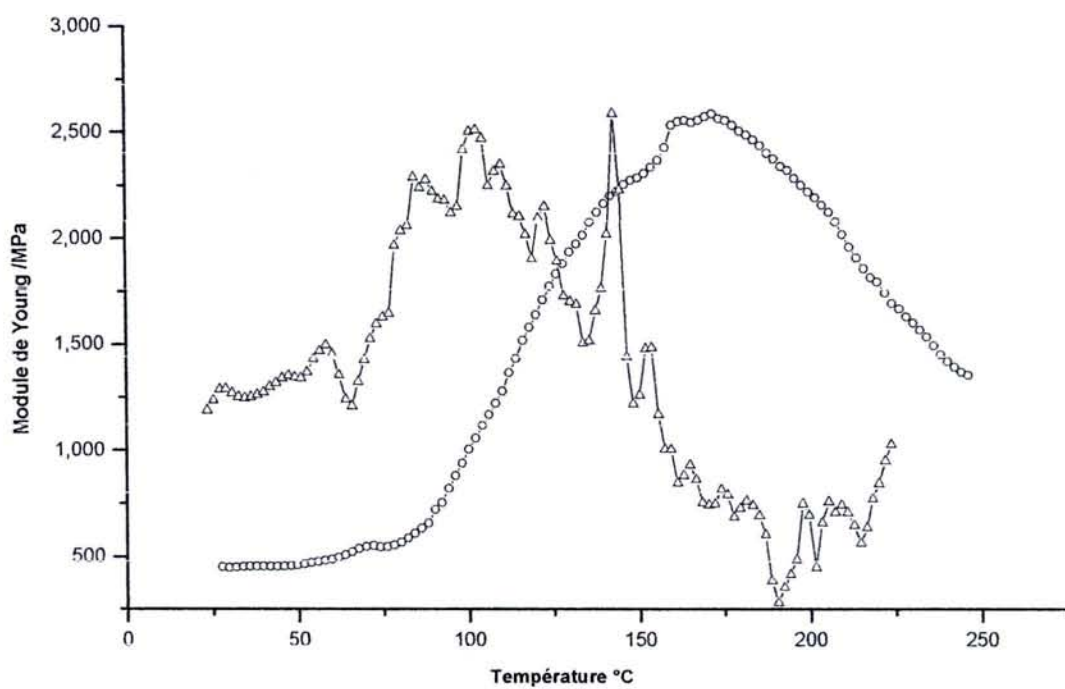


Figure 90. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Ana à pH 5.

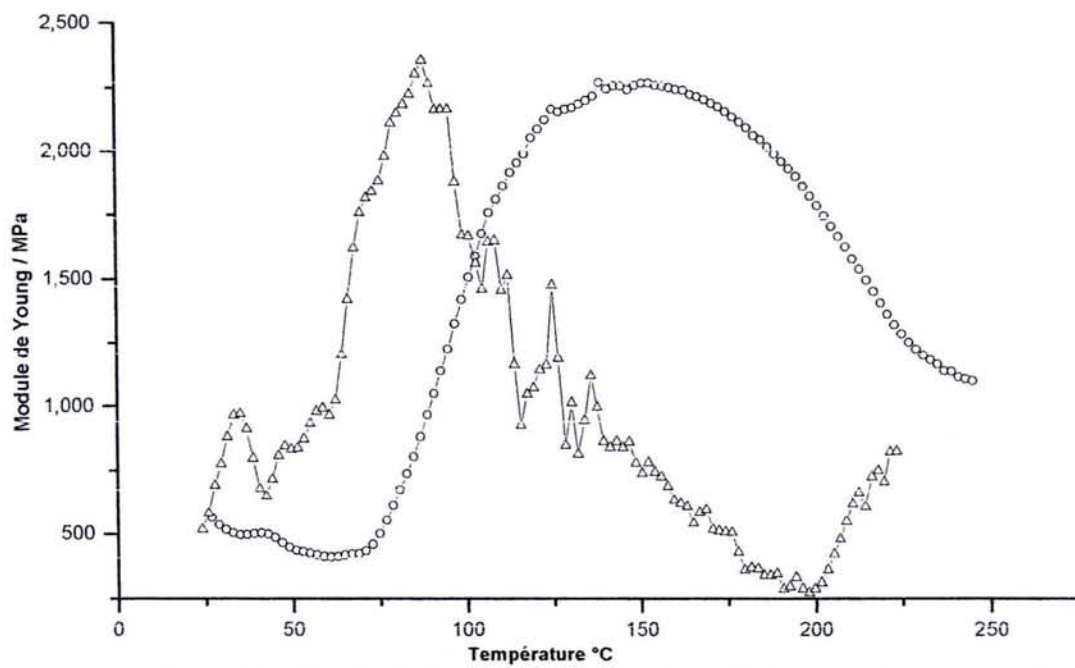


Figure 91. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Ana à pH 7.

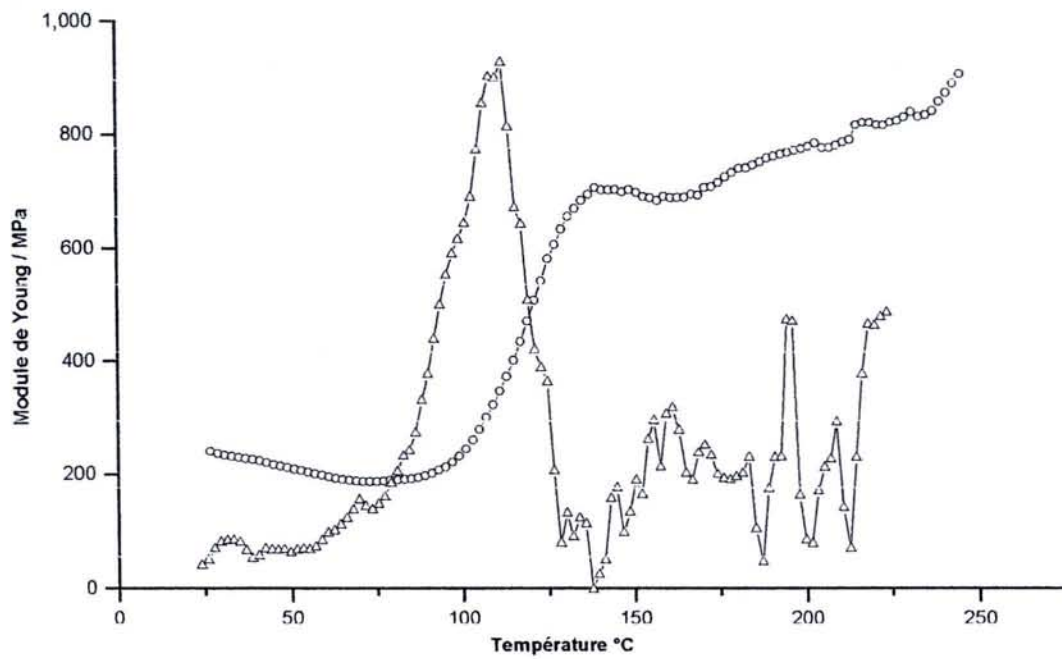


Figure 99. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Pana à pH 4

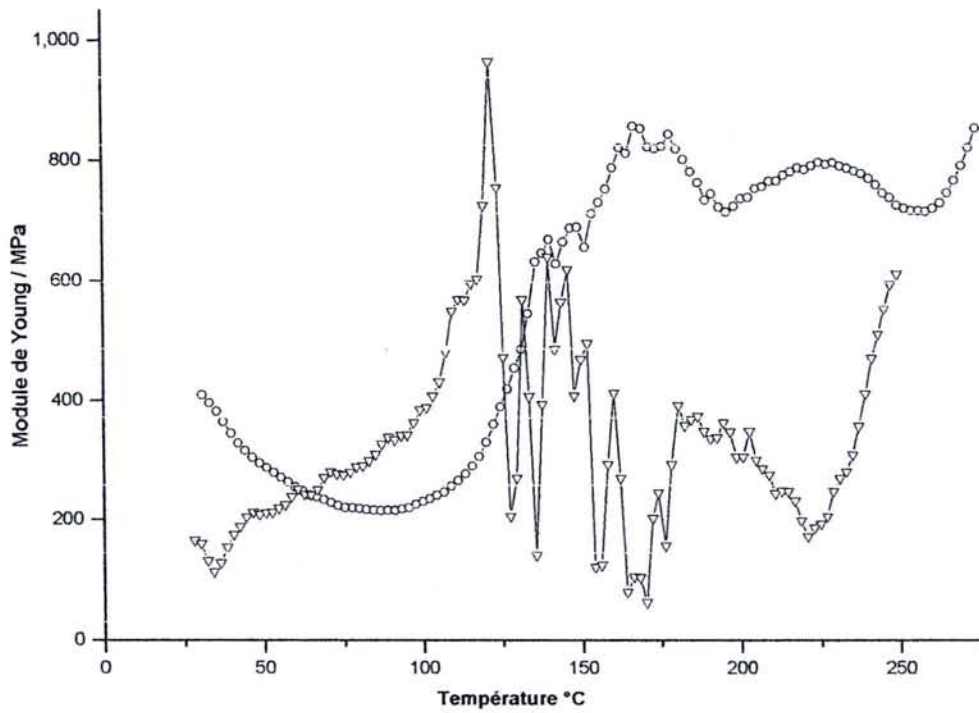


Figure 100. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Pana à pH 5

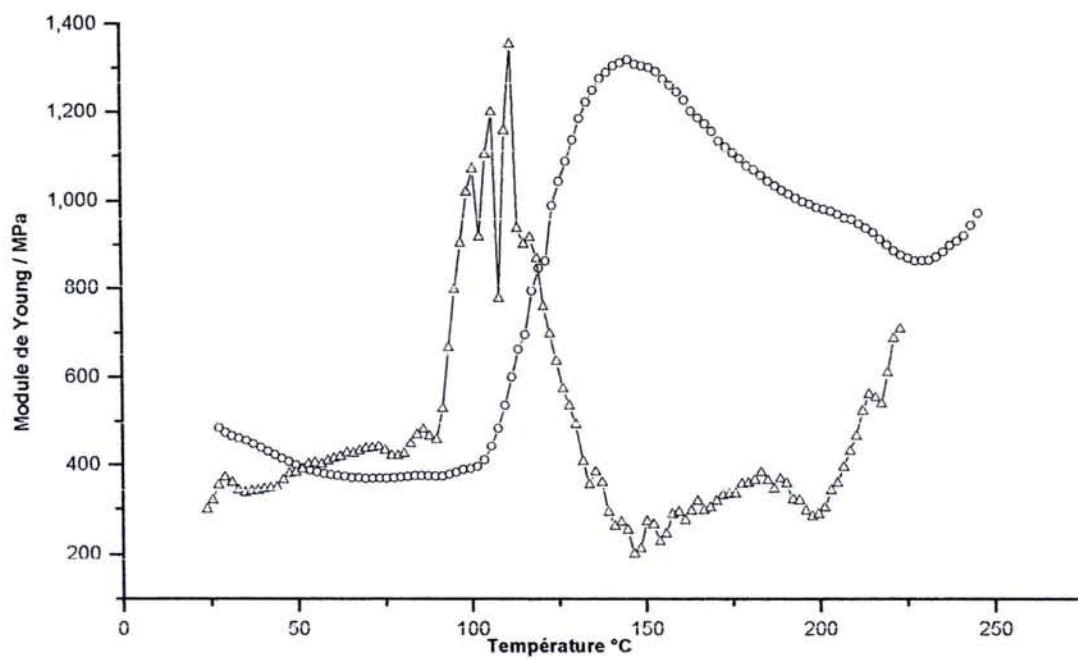


Figure 101. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour Pana à pH 7

ANNEXE 2

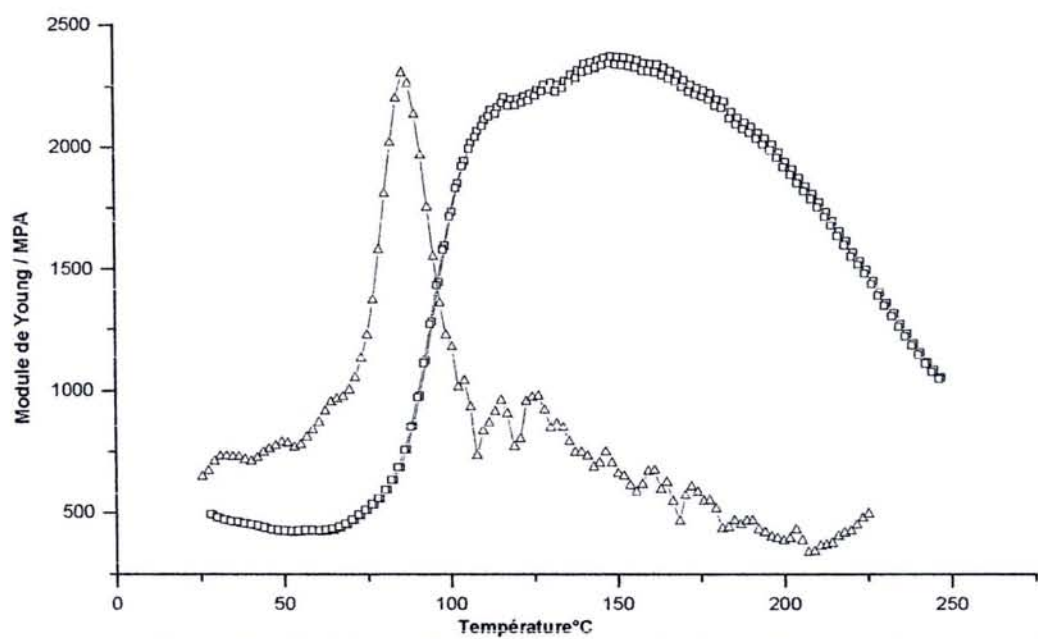


Figure 71. Module de Young et courbe dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ann à pH4 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

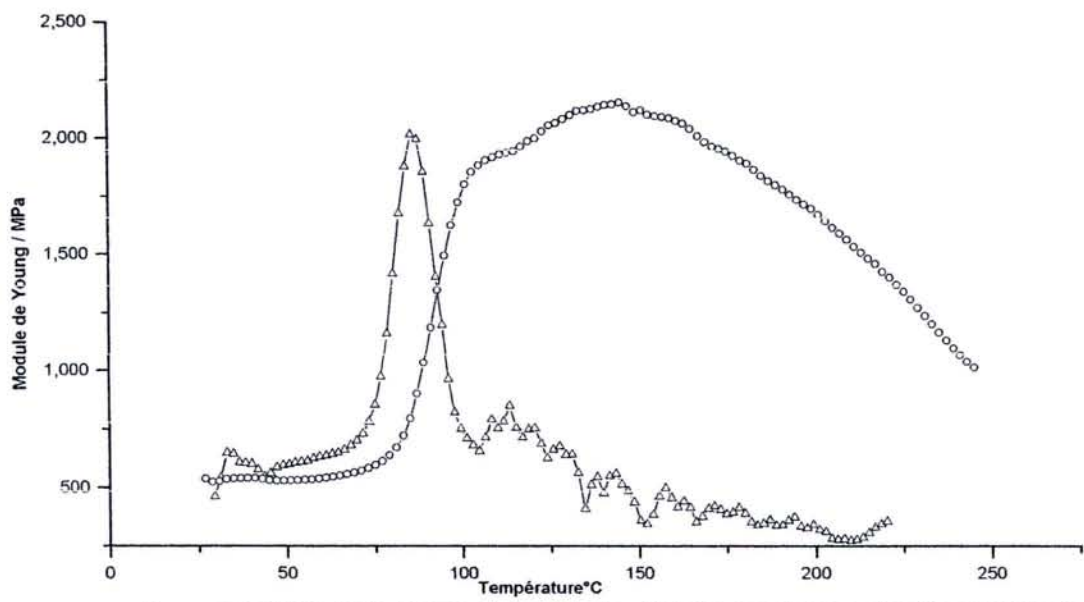


Figure 72. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ann à pH5+5% urée +5% paraformaldéhyde.

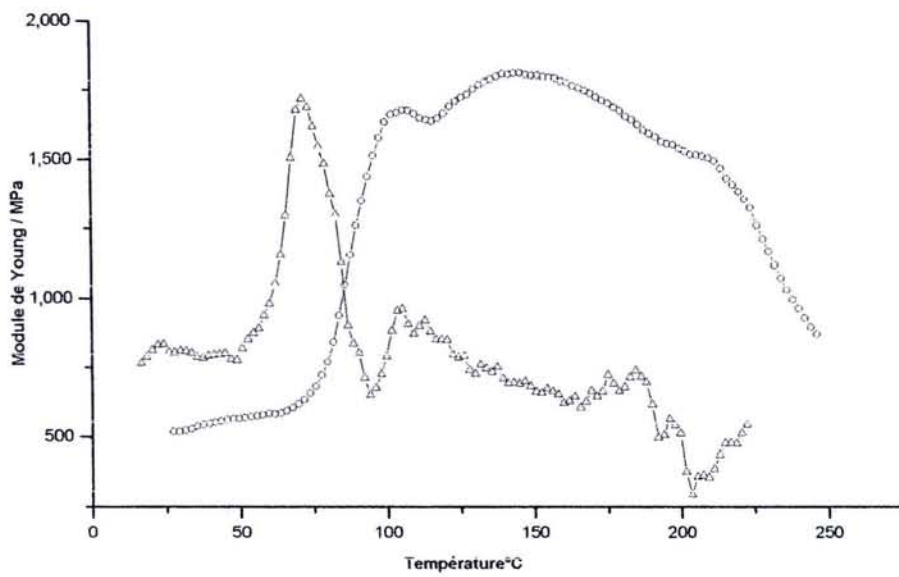


Figure 73. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ann à pH7 + 5% urée +5% paraformaldéhyde.

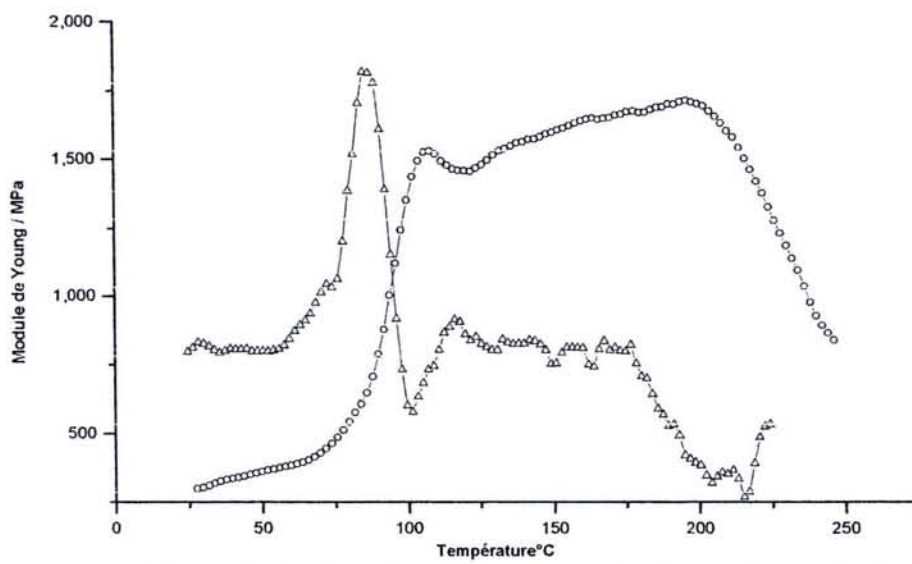


Figure 82. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ant à pH 4 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

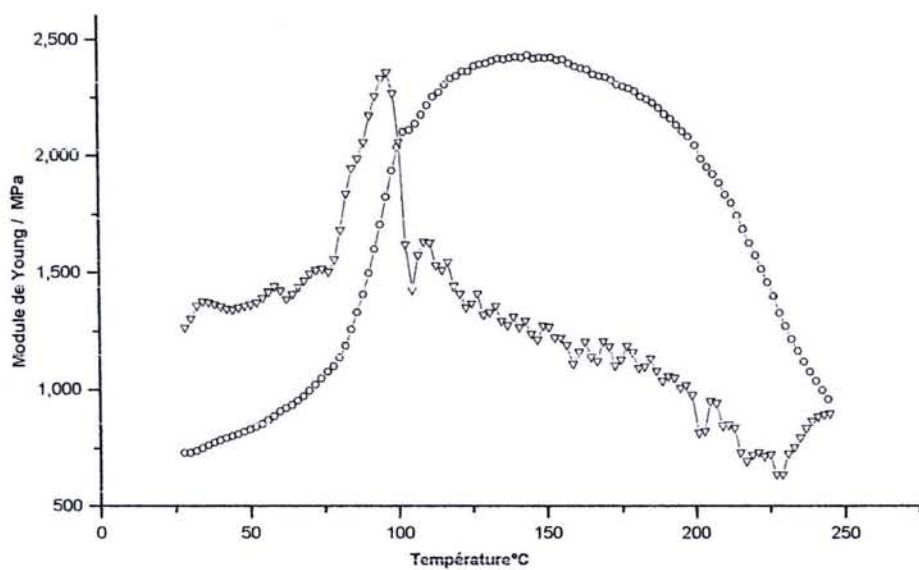


Figure 83. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ant à pH5 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

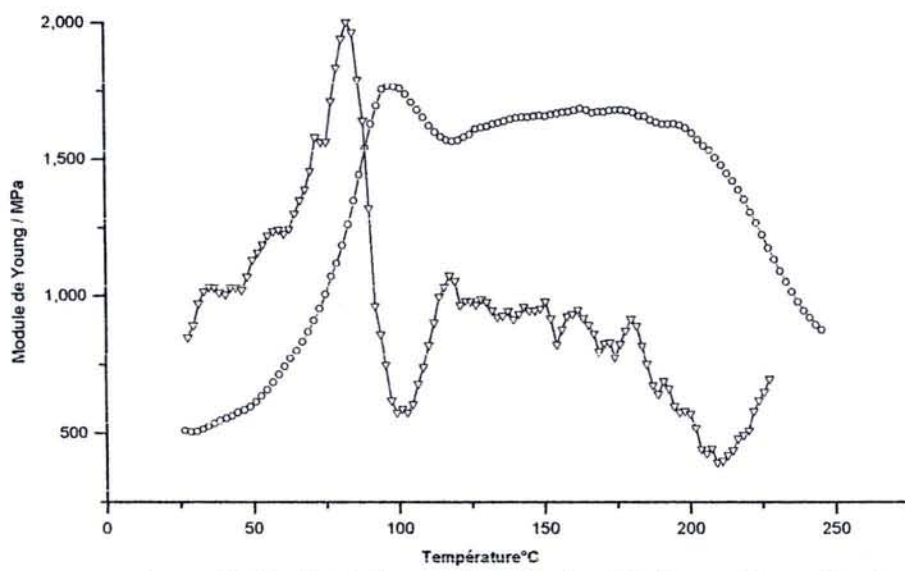


Figure 84. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ant à pH 7 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

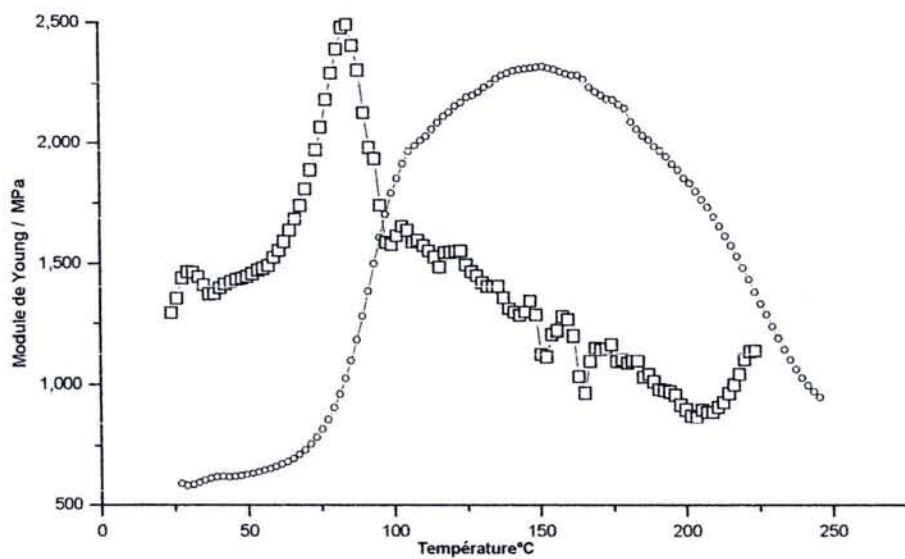


Figure 93. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ana à pH 4 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

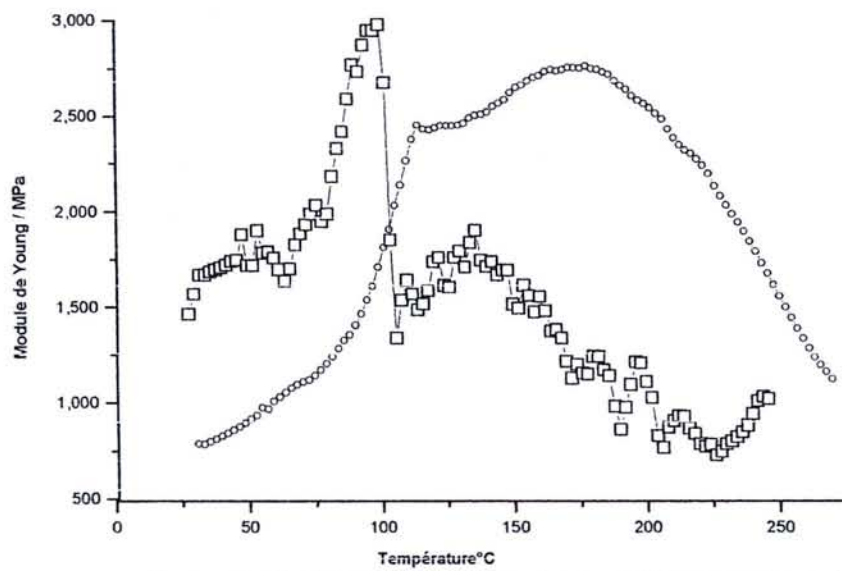


Figure 94. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ana à pH5 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

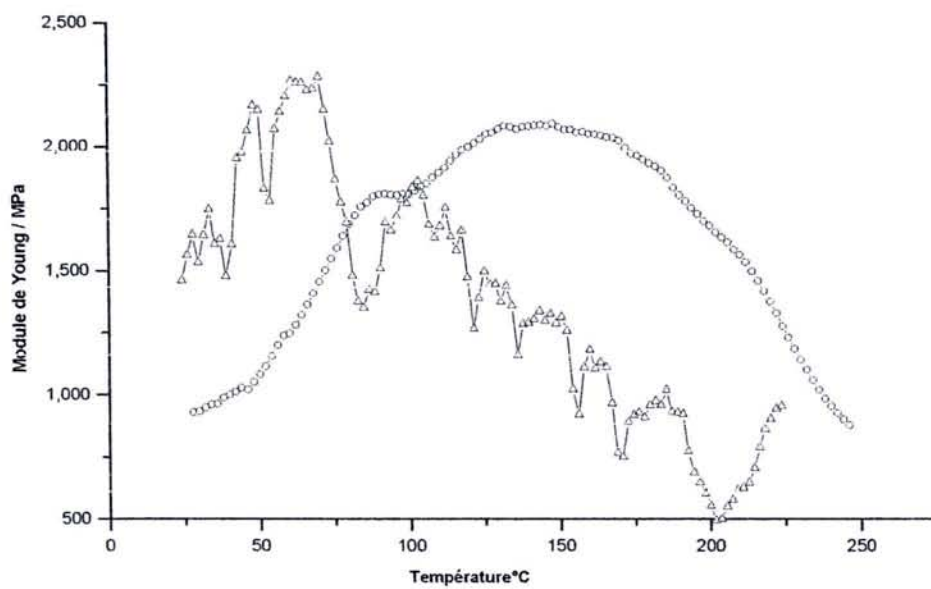


Figure 95. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Ana à pH7 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

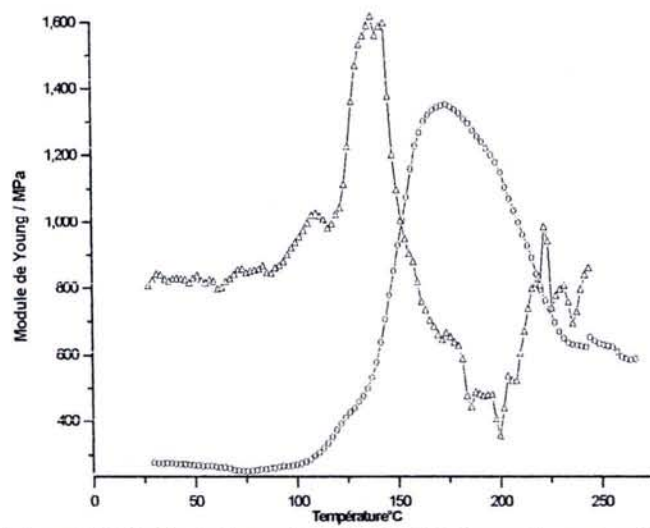


Figure 103. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tannin de Pana à pH 4 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

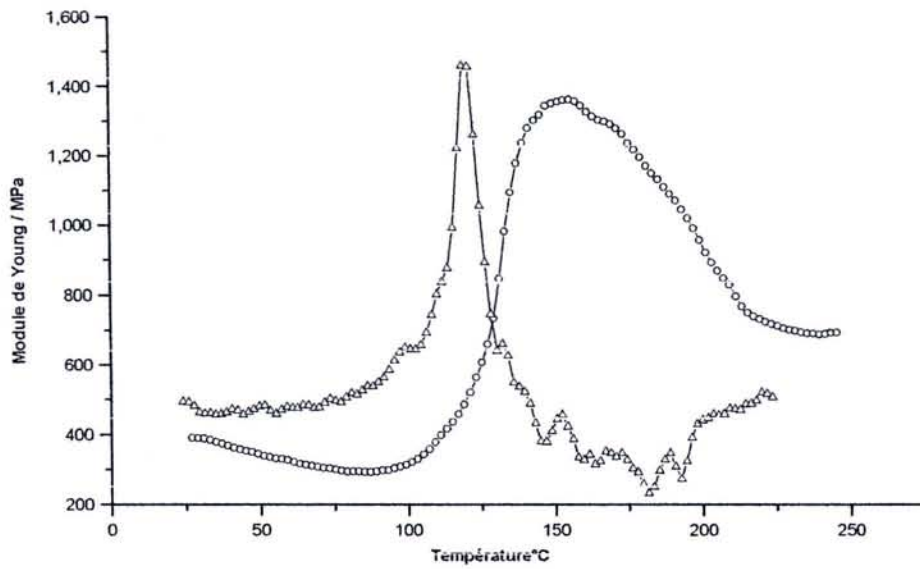


Figure 104. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Pana à pH 5 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

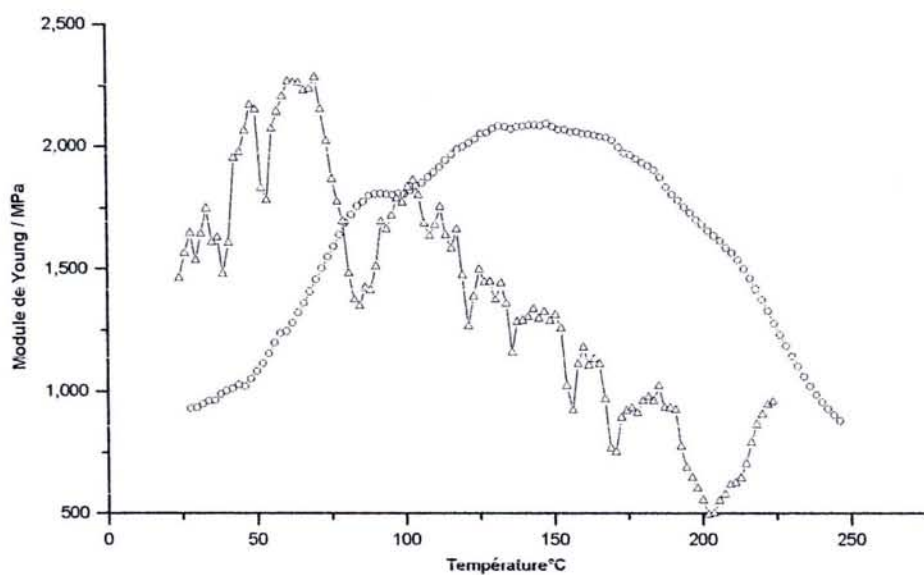


Figure 105. Module de Young et courbe de dérivée première en fonction de la température pour le tanin de Pana à pH 7 +5% urée +5% paraformaldéhyde.

ANNEXE 3

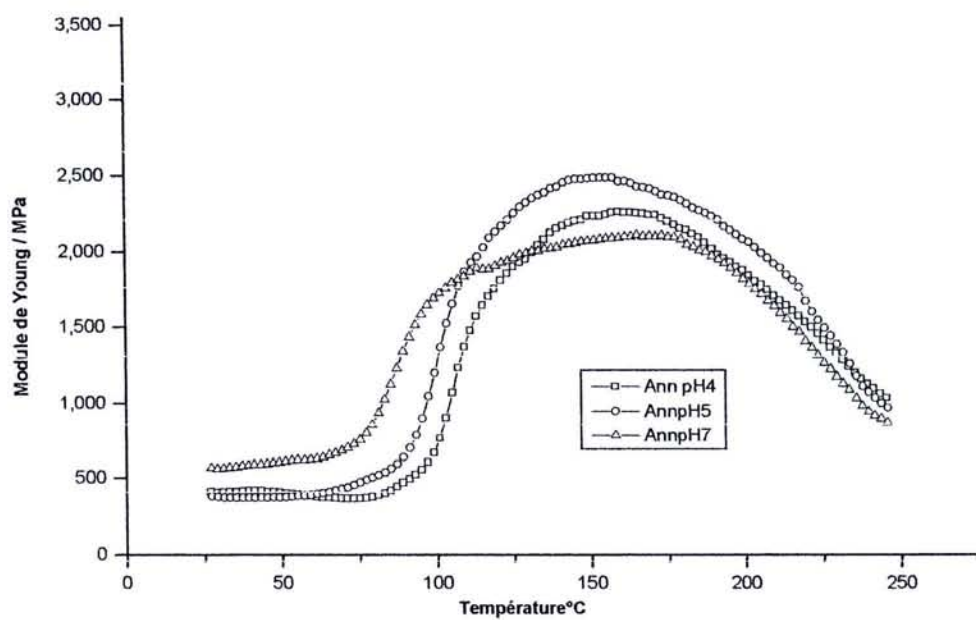


Figure 74. Module de Young en fonction de la température pour le tanin de Ann +5% paraformaldéhyde +10%PMDI à différentes valeurs de pH.

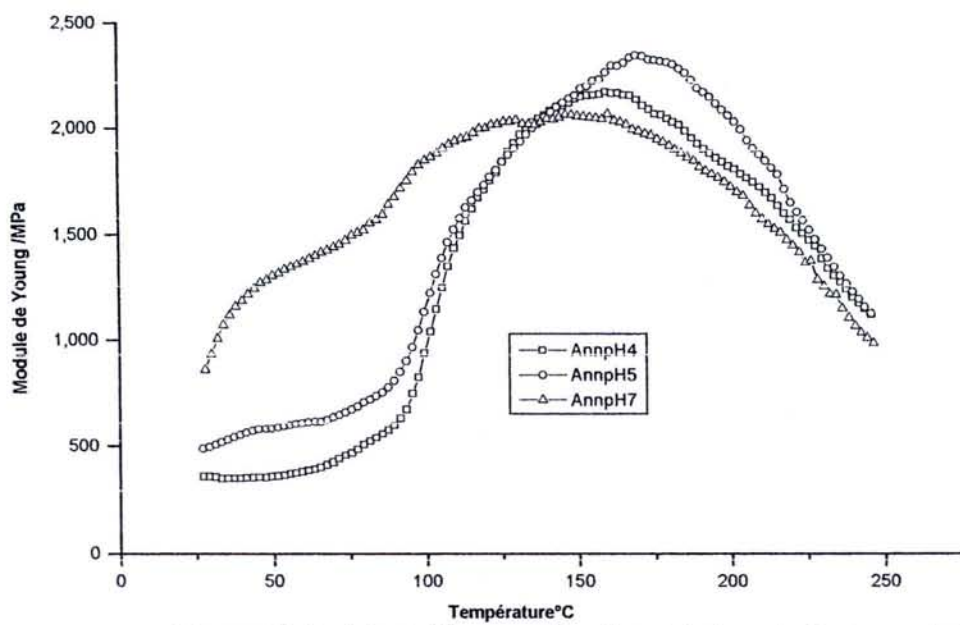


Figure 75. Module de Young en fonction de la température pour le tanin de Ann +5% paraformaldéhyde +20% PMDI à différentes valeurs de pH.

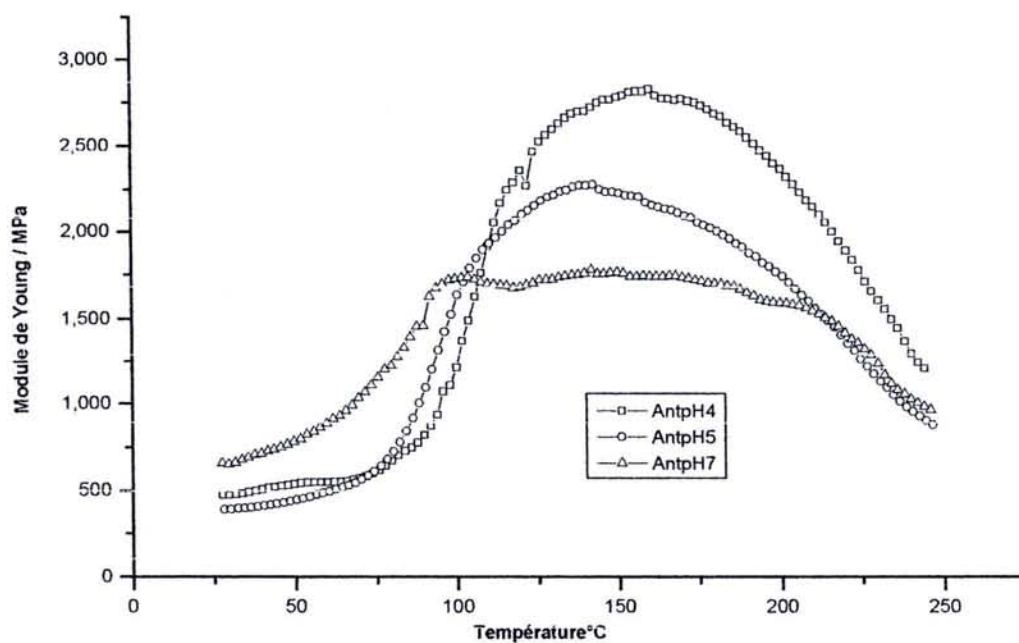


Figure 85. Module d'Young en fonction de la température pour le tanin de Ant + 5% paraformaldéhyde +10%PMDI à différentes valeurs de pH.

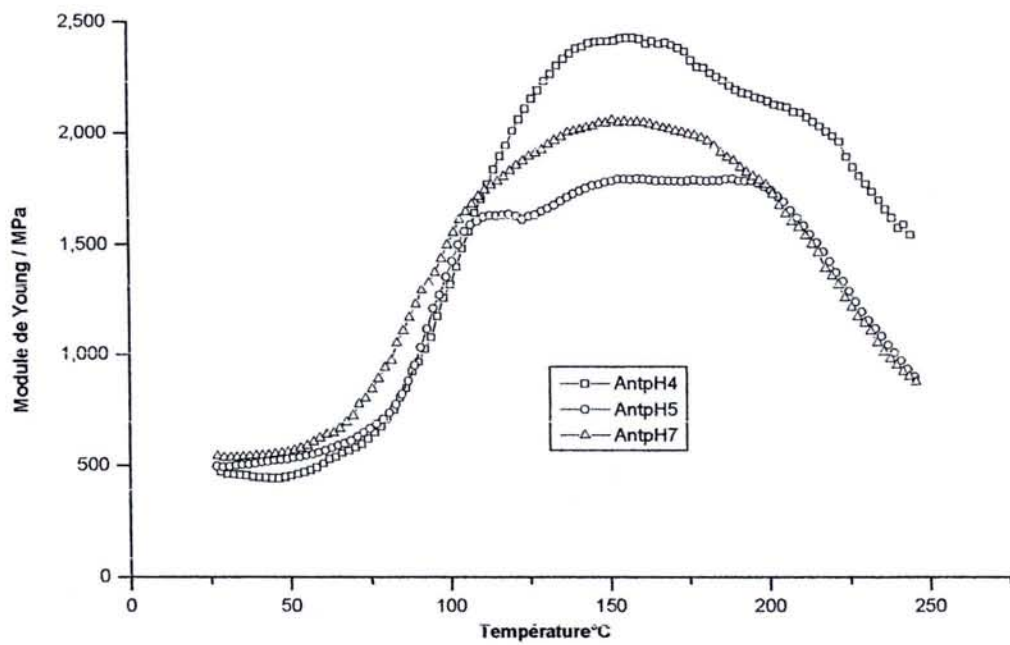


Figure 86. Module de Young en fonction de la température pour le tanin de Ant +5% paraformaldéhyde +20%PMDI à différentes valeurs de pH.

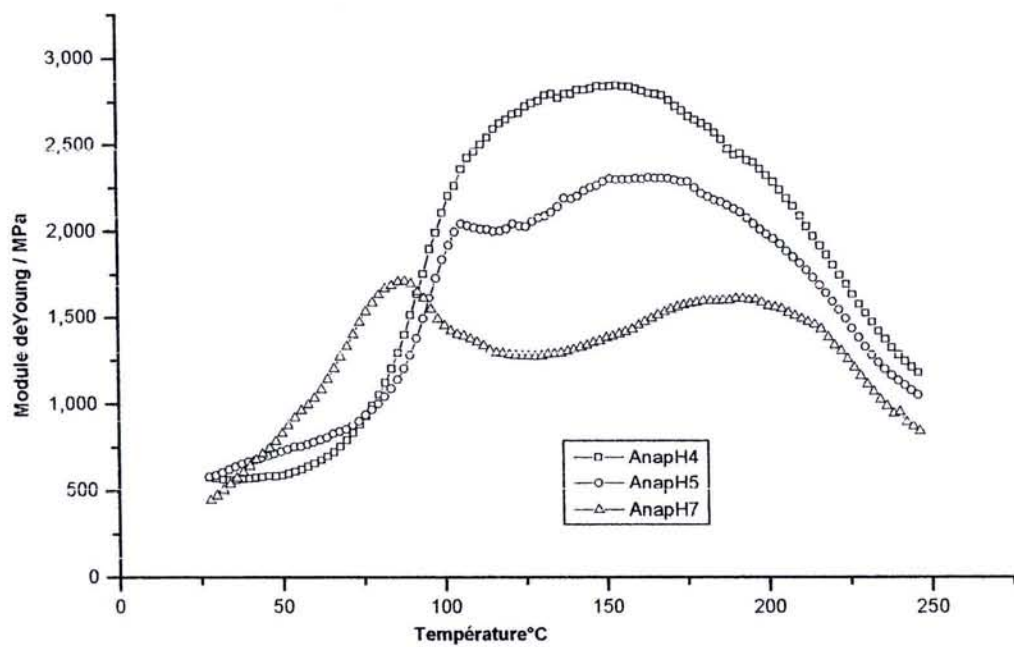


Figure 96. Module d'Young en fonction de la température pour le tanin de Ana + 5% paraformladéhyde +10%PMDI à différentes valeurs de pH.

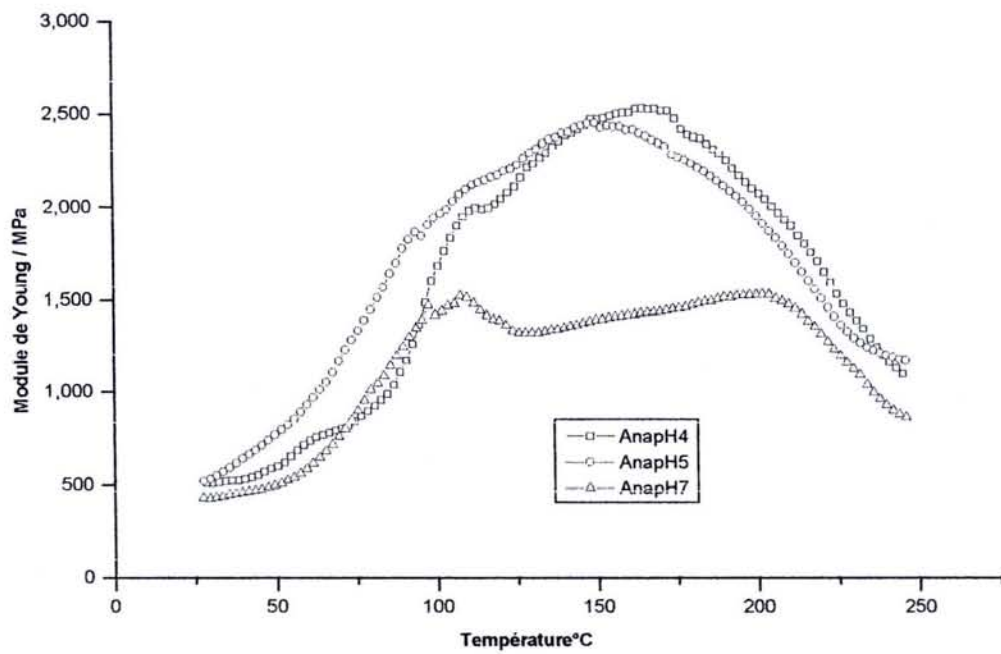


Figure 97. Module de Young en fonction de la température pour le tanin de Ana +5% paraformaldéhyde +20%PMDI à différentes valeurs de pH.

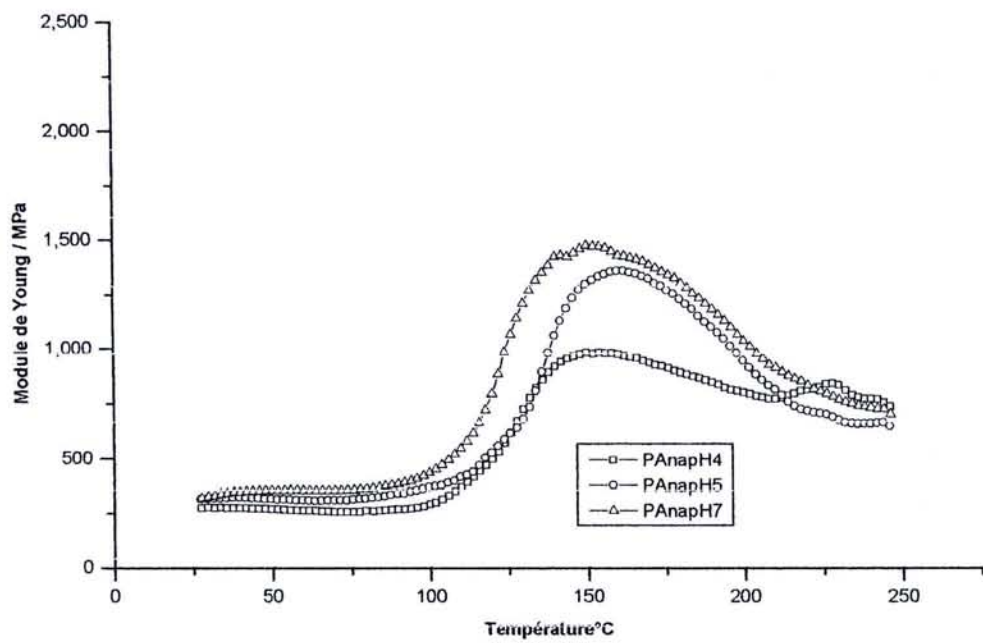


Figure 106. Module de Young en fonction de la température pour le tanin de Pana +5% paraformladéhyde +10%PMDI à différentes valeurs de pH.

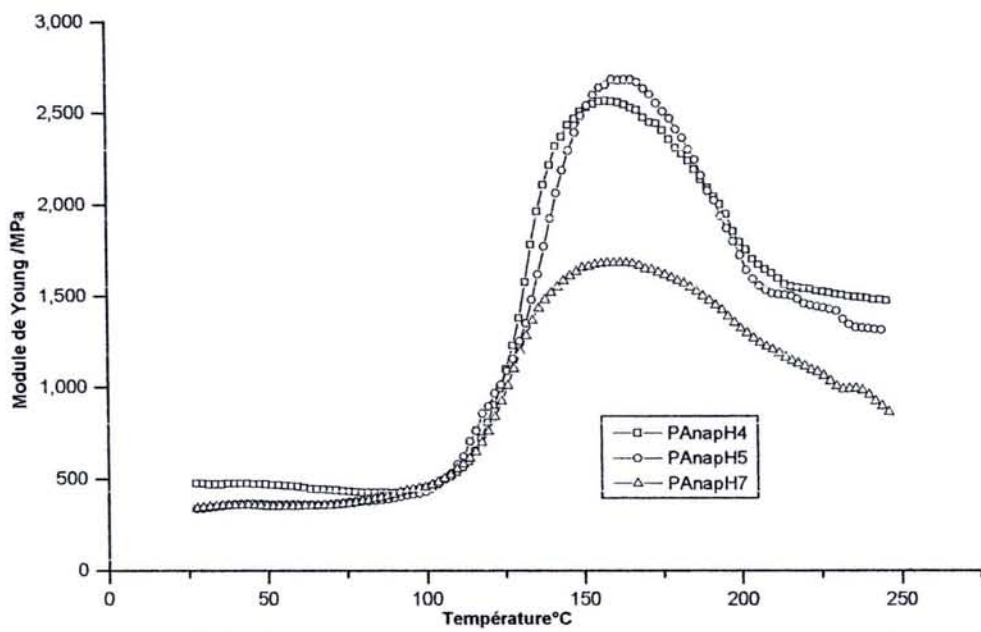


Figure 107. Module de Young en fonction de la température pour le tanin de Pana +5% paraformladéhyde +20%PMDI à différentes valeurs de pH.

PUBLICATIONS

- 1 – Z. Osman and A. Pizzi. Comparison of gelling reaction effectiveness of procyanidin tannins for wood adhesives, *Holz Roh Werkstoff*, 60(5): 328 (2002).

- 2 - Z.Osman, A.Pizzi, W.Kantner, M.C.Triboulot. PUF panel adhesives depoted with additional urea and reinforced by isocyanates . *Holzforschung und Holz verwertung* (In press), 2002.

Mademoiselle OSMAN Zeinab A.

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-1
en SCIENCES et TECHNOLOGIES INDUSTRIELLES

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER n° 803

Nancy, le 19 février 2003

Le Président de l'Université



Cl. BURLET