



HAL
open science

Évolution des colles à panneaux bois extérieurs synthétiques (MUF), aux colles naturelles et soudage sans colles

Xiaojian Zhou

► **To cite this version:**

Xiaojian Zhou. Évolution des colles à panneaux bois extérieurs synthétiques (MUF), aux colles naturelles et soudage sans colles. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0035 . tel-01749567

HAL Id: tel-01749567

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749567>

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>



Collège Sciences et Technologies

Ecole doctorale RP2E

THESE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE,

NANCY

Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres

Présentée par :

Xiaojian ZHOU

**Evolution des colles à panneaux bois extérieurs
synthétiques(MUF), colles naturelles et soudage sans colle**

Sous la responsabilité du Maître de conférences Dominique PERRIN

Soutenu publiquement le 12 Juin 2013

Rapporteurs:

M. Bertrand Charrier, Professeur à L'Université de Pau et du pays de l'Adour

M. Frédéric Pichelin, Professor in HSB, University of Applied Science, Bernier, Switzerland

Examineurs :

M. Antonio Pizzi, Professeur à l'ENSTIB, Université de Lorraine

M. Dominique Perrin, Maître de conférences HDR, Université de Lorraine

Mme Marie-France Thevenon, Chercheur au CIRAD, Montpellier

M. Guanben Du, Professor and vice president in Southwest Forestry University, China

M. Bernard De Jeso, Professeur à L'Université de Bordeaux 1/CNRS

Thèse préparée au LERMAB-ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP-1041-88051 Épinal.



Collège Sciences et Technologies

Ecole doctorale RP2E

THESE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE,

NANCY

Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres

Présentée par :

Xiaojian ZHOU

**Evolution des colles à panneaux bois extérieurs
synthétiques(MUF), colles naturelles et soudage sans colle**

Sous la responsabilité du Maître de conférences Dominique PERRIN

Soutenue publiquement le 12 Juin 2013

Rapporteurs:

M. Bertrand Charrier, Professeur à L'Université de Pau et du pays de l'Adour

M. Frédéric Pichelin, Professor in HSB, University of Applied Science, Bernier, Switzerland

Examineurs :

M. Antonio Pizzi, Professeur à l'ENSTIB, Université de Lorraine

M. Dominique Perrin, Maître de conférences HDR, Université de Lorraine

Mme Marie-France Thevenon, Chercheur au CIRAD, Montpellier

M. Guanben Du, Professor and vice president in Southwest Forestry University, China

M. Bernard De Jeso, Professeur à L'Université de Bordeaux 1/CNRS

Thèse préparée au LERMAB-ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP-1041-88051 Épinal.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du LERMAB (laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois) et de l'ENSTIB (Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois) à Epinal.

Je souhaiterais tout d'abord exprimer ma sincère reconnaissance à mon professeur de thèse, Monsieur le professeur Antonio PIZZI et à monsieur Dominique PERRIN qui ont su m'éclairer sur les orientations scientifiques de la thèse. Je remercie aussi le professeur Alain CELZARD et le professeur Hisham ESSAWY.

Je remercie également le professeur Du Guanben qui m'a aidé à obtenir une bourse pour effectuer mon travail en France et qui m'a donné beaucoup de conseils pour la thèse. Merci à la Commission de la bourse de Chine (CSC).

Je tiens aussi à remercier les post doctorants chiliens César SEGOVIA BRANDT et Paola NAVARRETE, ils m'ont beaucoup aidé quand j'ai commencé ma thèse à l'ENSTIB.

Je n'oublie pas les étudiants doctorants qui ont partagé ces trois années avec moi : Jérôme, Gisèle, Clément, Andrzej, Anna, Karin, Alicia, Ludmila, Prasanta, Maxime, Sebastien, Weigang et Ju, Cecilia, Flavia, Rami, Carmen, Xinjun, Jinbo, Umami, Marion, Marie-Christine, Sabrina, Xavier, Alix, Arnaud, Van Dang, Dong, Siham. J'exprime ma sympathie la plus vive à tous les professeurs et étudiants de l'ENSTIB, spécialement à Marie-Laure, Christine et Cyril.

Mes vifs remerciements à Jacqueline, Gilbert, Manu et Annie qui m'ont beaucoup entouré durant ces trois ans.

Un grand merci à mes parents et ma femme Nan LAN qui a supporté cette période de trois ans. J'espère que mon petit garçon me comprendra quand il sera grand, Merci à ma famille.

Résumé

Lors de cette étude, j'ai effectué des recherches sur trois sortes d'assemblages du bois : les colles naturelles, les colles synthétiques et le soudage sans colles, ceci dans le but d'améliorer les performances de fabrication des panneaux de particules, des panneaux contreplaqués, des lamellés-collés et des composites. Dans ce travail, le contenu d'étude inclut les éléments suivants :

- 1) L'assemblage des panneaux semi-extérieurs ou extérieurs par les colles naturelles : nous avons préparé les panneaux par pression à haute température ou sans chauffage. Trois types différents de tannins (les tannins hydrolysables de châtaigniers, les tannins condensations de pin radiata et les tannins condensations de mimosa) sont étudiés.
- 2) L'assemblage des panneaux extérieurs par les colles synthétiques : nous avons testé différents types d'additifs (le nanoargile, des précurseurs oligomériques de poly (amine-ester) et glutaraldéhyde) pour améliorer leurs performances. La résine MUF (Mélamine-Urée-Formaldéhyde) est obtenue sous forme de poudre par séchage d'atomisation ainsi sa durée de vie est potentiellement infinie.
- 3) L'assemblage des panneaux extérieurs par soudage sans colles : nous avons utilisé deux matériaux (l'huile et la lignine acétylée) pour améliorer les résistances à l'eau.

Toutes les propriétés physico-chimiques et mécaniques ont été étudiées en mettant en œuvre des techniques d'analyse et d'évaluation telles que la thermomécanique TMA, la cristallographie aux rayons X (XRD), la résonance magnétique nucléaire ¹³C RMN, la spectrométrie de masse MALDI-TOF, et la fabrication des panneaux en laboratoire.

Finalement, nous avons amélioré les caractéristiques des panneaux avec les colles ou sans colles et spécifiquement la résistance à l'eau pour une utilisation extérieure.

Mots clés : résine, assemblage, panneaux, tannins, MUF (mélamine-urée-formaldéhyde), soudage du bois

Abstract

In this studied, wood based composites were assembled with the natural adhesive (tannin adhesive), the synthesis adhesive (MUF) and the welding wood without adhesive. These wood composites include particleboard, plywood and glulam. We focus on these works as follows:

- 1) Three different types of tannins (chestnut hydrolysable tannins, pine condensation tannins and mimosa condensation tannins) as thermosetting or cold-setting adhesive were studied to assemble particleboard, plywood and glulam for application to semi-exterior or exterior.
- 2) The characteristics of MUF resins for particleboard applications have been improved through a number of additives (nanoclay, hyperbranched polymer and glutaraldehyde), the powder adhesive of MUF was obtained by spray-drying technologies, and it could be prolonger the shelf-life of MUF adhesive. It also can be application to exterior after enhancing.
- 3) The blockboard for application exterior was assembling by welded dowels, two differents materials (sun flower oil and acetylated lignin) were used to improve the water resistance.

These physical, chemical and mechanical properties of these assemblages was investigated by implementing some techniques such as thermomechanical analysis (TMA), X-ray diffraction (XRD), nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR), matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-TOF), and by manufacturing wood composites.

Finally, the performances of these wood composites were apparent improved whether with the tannin adhesive, the MUF adhesive or the welding wood without adhesive, especially improved the water resistance of wood composites for exterior applications.

Keywords: resin, assemblage, wood composites, tannins, MUF (melamine-urea-formaldehyde), wood welding

Présentation des publications.

I-. Les résines à base de tannins naturelles pour les colles de bois extérieures

1. S. Spina, **X. Zhou**, C. Segovia, A. Pizzi*, M. Romagnoli, S. Giovando, H. Pasch, K. Rode and L. Delmotte. Phenolic resin adhesives based on chestnut (*Castanea sativa*) hydrolysable tannins. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012. DOI.org/10.1080/01694243.2012.697673.

2. **X.Zhou**, A.Pizzi*. Pine tannin based adhesive mixes for plywood. International Wood Products Journal 2013. Submitted.

3. **X.Zhou**, A.Pizzi*. Tannin-resorcinol-aldehyde cold-set wood adhesives with only formaldehyde as hardener. European Journal of Wood and Wood Products January 2013, submitted.

II-. Le composites des mousses tannin/furaniques avec composites en bois colles avec des adhesifs de tannin

1. **X. Zhou**, A.Pizzi*, A.Sauget, A.Nicollin, X.Li, A.Celzardb, K.Rode, H.Pasch. Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them. Industrial Crops and Products 43 (2013) 255– 260.

III-. Résine MUF (Mélamine-urée-formaldéhyde) synthétique pour collage du bois extérieur

1. **X. Zhou**, A. Pizzi* and G. Du. The effect of nanoclay on melamine-urea-formaldehyde wood Adhesives. Journal of Adhesion Science and Technology 26 (2012) 1341–1348.

2. **X. Zhou**, A. Pizzi* and G. Du. Enhancing MUF particleboard adhesives performance by glutaraldehyde addition. European Journal of Wood and Wood Products January 2013, Volume 71, Issue 1, pp 129-130.

3. **X. Zhou**, H.A. Essawy, A. Pizzi*, X. Li, K. Rode, W. Radke and G. Du. Upgrading of MUF adhesives for particleboard production using oligomers of hyperbranched poly(amine-ester). Journal of Adhesion Science and Technology, 2012. DOI:10.1080/01694243.2012.727166

4. **X. Zhou**, A. Pizzi* and G. Du. Performance of MUF resins for particleboard before and after spray-drying. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013. DOI.org/10.1080/01694243.2013.767152

IV-. Soudage du bois sans colles pour les extérieurs

1. C. Segovia, **X. Zhou** and A. Pizzi*. Wood blockboards for construction fabricated by wood welding with pre-oiled dowels. Journal of Adhesion Science and Technology. 2012. DOI:10.1080/01694243.2012.690616

2. A. Pizzi*, **X. Zhou**, P. Navarrete, C. Segovia, H.R. Mansouri, M.I. Placentia Pena and F. Pichelin. Enhancing water resistance of welded dowel wood joints by acetylated lignin. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012. DOI.org/10.1080/01694243.2012.705512

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme de théorie de la mouillabilité

Figure 2 : La classification d'assemblage du bois

Figure 3 : Différents types de tannins hydrolysables

Figure 4 : Schéma d'un flavonoïde et sa numérotation

Figure 5 : Présentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation

Figure 6 : Mécanisme de réaction entre un tanin et le formaldéhyde

Figure 7 : Temps de gel en fonction du pH pour une colle à base de tannin de pin radiata avec 8% de paraformaldéhyde ou 9% de glyoxal.

Figure 8 : Sites d'attaque du formaldéhyde sur des flavonoïdes de type résorcinol (III) et de type phloroglucinol (IV)

Figure 9: Temps de gel pour une colle de tannins de mimosa avec 5% d'hexamine

Figure 10 : Produits de réaction de l'alcool furfurylique sur la catéchine

Figure 11 : Durcissement de la résine en fonction du pH pour les tannins solutions

Figure 12 : Dégradation des tannins à catéchine et anthocyanidine.

Figure 13 : Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles.

Figure 14 : Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavanoïde et autocondensation finale

Figure 15 : Réarrangement catéchinique.

Figure 16 : L'échantillon de bio-composite à base d'adhésifs de tannins

Figure 17 : Les réactions d'additions se produisent entre l'urée avec le formaldéhyde, et la mélamine avec le formaldéhyde dans des conditions alcalines

Figure 18 : Réactions de polycondensations entre l'urée et la mélamine avec le formaldéhyde dans des conditions acides

Figure 19 : Diagramme de synthèse d'une résine MUF (étape UMU)

Figure 20 : Structure d'une résine MUF selon

Figure 21 : Spectre ^{13}C -RMN d'une résine MUF avec un rapport massique (M :U) = 34:66.

Figure 22 : Le TMA : résultats pour les résines MUF avec durcissement

Figure 23 : Augmentation de la force de traction, en fonction du temps, des joints par les résines MUF : effet de la variation du pH de la résine (composant A)

Figure 24 : Augmentation de quatre points de résistance à la flexion en fonction du temps d'entures multiples de pins collés avec le système. MUF.

Figure 25 : Soudage du bois par soudage linéaire (à gauche) et soudage rotatif (à droite)

Figure 26 : Principe du soudage par friction linéaire : Force appliquée (F), Amplitude (a), Fréquence (f), Temps de soudage (ts), Déplacement de soudage (ds), Temps de maintien (tm), Pression de soudage ($P_s = F/S$), Force de friction (Fr).

Figure 27 : Représentation des différentes phases (I-VI) du procédé de soudage par friction linéaire

Figure 28 : Schéma du principe de soudage rotationnel du bois par friction de rotation

Figure 29 : Les assemblages pour souder du bois par rotation

Figure 30 : Représentation schématique du type de force à laquelle la cheville est soumise en fonction de l'angle d'insertion dans le substrat adapté

Figure 31 : Micrographie par rayon-X d'une cheville insérée dans deux pièces de hêtre

Figure 32 : Principaux composants isolés thermogravimétriques de Populus sp

Figure 33 : Température de transition vitreuse: (a) des constituants isolés en fonction de la teneur en eau, (b) de la matrice hémicellulose-lignine native en fonction de l'humidité relative de l'air

Figure 34 : Schématisation du cycle de pressage pour la fabrication de panneaux de particules au laboratoire

Figure 35 : Schématisation du cycle de pressage pour la fabrication de panneaux contreplaqués au laboratoire.

SOMMAIRE

THESE	1
THESE	3
REMERCIEMENTS	5
Résumé	7
Abstract	9
Présentation des publications	11
Liste des figures	15
SOMMAIRE	19
1. INTRODUCTION	1
1.1 Description de la problématique.....	1
1.2 Plan de ce travail et organisation de la thèse.....	3
2. LES THEORIES DE COLLAGE	4
2.1 Théorie de la mouillabilité	4
2.2 Théorie de l'Enchevêtrement mécanique / théorie du verrouillage	6
2.3 Théorie de la diffusion	7
2.4 Théorie électronique.....	8
2.5 Adsorption / théorie d'adhésion spécifique.....	8
2.6 Théorie du collage chimique covalent	9
3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	10
3.1 Assemblage par les colles de tannins	12
3.1.1 Classification.....	13
3.1.1.1 les tannins hydrolysables.....	13
3.1.1.2 les tannins condensés	13
3.1.2 Réactivité et électrophilie.....	14
3.1.2.1 Réaction des noyaux A et B avec le formaldéhyde.....	15
3.1.2.2 Réaction des noyaux A et B avec l'autre aldéhyde.....	18
3.1.2.3 Réaction des noyaux A et B avec les hexaméthylènetétramine (hexamine).....	21
3.1.2.4 Réaction des noyaux A et B avec l'alcool furfurylique	23
3.1.3 L'auto condensation de tannins.....	25
3.1.3.1 En condition acide.....	25
3.1.3.2 En condition alcaline	26
3.1.4 Durcissement	29
3.1.5 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹³ C).....	30
3.1.6 Spectrométrie de Masse MALDI - TOF	31
3.1.7 Autres techniques de caractérisation	31
3.1.8 Applications des tannins pour les composites du bois	31
3.1.8.1 Préservation du bois par les tannins	32
3.1.8.2 les panneaux de particules avec les colles des tannins.....	32
3.1.8.3 les panneaux de contreplaqués avec les colles de tannins.....	33
3.1.8.4 Les joints en bois avec les colles de tannins	34
3.1.8.5 Les fibres bio-composites à base d'adhésifs de tannins	34

3.2 Assemblage par les colles de synthèses MUF (mélamine-urée-formaldéhyde)	36
3.2.1 Les résines Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF)	37
3.2.1.1 Principes de préparation des adhésifs MUF	38
3.2.1.2 L'analyse des paramètres de synthèse de résine	40
3.2.1.3 Synthèse des résines MUF	42
3.2.1.4 L'analyse des résines MUF	45
3.2.1.5 L'amélioration des performances des résines MUF	49
3.2.1.6 Le durcissement des résines MUF sans chauffage	49
3.3 Assemblage par le soudage	53
3.3.1 Soudage du Bois	53
3.3.2 Soudage du bois par friction linéaire	55
3.3.2.1 Les principes	55
3.3.2.2 Paramètres influents lors du soudage linéaire	56
3.3.2.3 Les enquêtes sur la résistance d'humidité du bois par soudage linéaire	59
3.3.3 Soudage du bois par rotation	60
3.3.3.1 Paramètres influents lors du soudage rotatif	64
3.3.3.2 Paramètres influents lors du soudage applications et limites relatives à l'utilisation du soudage du bois.	67
3.3.3.3 Le température durant le procédé de soudage	69
3.3.3.4. Analyse des émissions volatiles lors du soudage	73
3.3.3.5 Mesure des chimiques en lien avec le soudage du bois.	74
3.4 Références bibliographiques.	76
4. MATERIEL, METHODES ET EPROUVETTES D'ESSAIS	88
4.1 Matériel et Méthodes	88
4.1.1 Préparations des résines MUF	88
4.1.2 Montmorillonite nanoclays	88
4.1.3 Préparations des résines de tannins	89
4.1.4 Préparations de la mousse	89
4.1.5 Les panneaux de particules	90
4.1.6 Les panneaux de contreplaqué	90
4.1.7 Les lamellés-collés	91
4.2 Eprouvettes d'essais et normes	92
4.2.1 Détermination de la tolérance à l'eau	92
4.2.2 Détermination de l'extrait sec (NF EN 827 1995)	92
4.2.3 La valeur de pH (NF EN 1245 1999)	93
4.2.4 Le temps de gel (Pizzi et Stephanou, 1993)	94
4.2.5 La viscosité (NF EN 12092)	94
4.2.6 L'analyse thermomécanique (TMA) (Mettler-Toledo, Giessen, Allemagne).	95
4.2.7 Diffractométrie de rayons X (XRD)	96
4.2.8 Résonance magnétique nucléaire (RMN)	96
4.2.9 Spectrométrie de masse MALDI-TOF	97
4.2.10 Détermination des performances des panneaux de particules.	97
4.2.11 Détermination des performances des panneaux contreplaqués (NF EN 314-1 2005)	98
6. CONCLUSION	188
6.1 L'assemblage des panneaux semi-extérieurs ou extérieurs par les colles naturelles	188
6.2 L'assemblage des panneaux extérieurs par les colles synthétiques (MUF)	189
6.3 L'assemblage des panneaux extérieurs par soudage sans colle	191

1. INTRODUCTION

1.1 Description de la problématique

Le bois, constitué de polymères naturels, est le matériau renouvelable le plus répandu sur la Terre. Aujourd'hui la nécessité reste de développer de nouvelles technologies dans lesquelles des matériaux renouvelables sont directement utilisés en remplacement de matériaux non renouvelables. Les dimensions du matériau sont relativement limitées, dues à la forme et à la taille de l'arbre. C'est la raison pour laquelle, afin d'obtenir des formes plus complexes, ce matériau a besoin de liaisons. Jusqu'à présent, deux types de connecteurs sont utilisés, soit mécaniques, type tige (clous, boulons, vis, soudage du bois, etc.), soit laminaires par les colles (les colles synthétiques et les colles naturelles).

Dans le domaine des panneaux à base de bois, la plupart des recherches se concentrent sur : (1) l'amélioration de la performance de la résine synthétique, une réduction d'émission de formaldéhyde, et l'obtention d'une meilleure résistance à l'eau ; (2) le développement de colles à bois à base naturelle, puis peu à peu la suppression de produits pétrochimiques. La majorité des chercheurs se concentrent sur les colles de tannins dans les panneaux ; (3) l'assemblage du bois sans colles constitue un nouveau champ d'étude, l'assemblage des produits bois est très rapide, la durée est seulement de quelques secondes, cette force de soudage est très élevée.

Les résines naturelles sont utilisées depuis un siècle déjà pour la fabrication des panneaux contreplaqués. Cependant, sa résistance à l'eau est vraiment faible et son utilisation limitée, ce qui explique qu'elles sont seulement utilisées pour la fabrication des instruments de musique et des meubles d'intérieur. Ces dernières années, les résines de tannin pour les panneaux sont de plus en plus soumises à l'attention des chercheurs et des entreprises. **Comment améliorer la résistance mécanique des adhésifs de tannin, en particulier les performances de leur résistance à l'eau ?**

Le prix des résines MUF est élevé en raison du coût de la mélamine, c'est pourquoi les recherches passées ont porté sur la réduction de la proportion de ce constituant dans la formulation, tout en gardant inchangées les propriétés de résistance à l'humidité des composites fabriqués. Au cours des dernières années, le rapport massique M : U est passé à 43 :57 pour les résines les plus performantes.

L'objectif de notre travail a été de tester divers additifs aux résines MUF (mélamine-urée-formaldéhyde) pour maintenir le taux de mélamine. Les performances mécaniques obtenues avec les nouveaux mélanges collants doivent être comparables à celles enregistrées avec les résines phénoliques et polyuréthanes de hautes performances. **Après l'addition proportionnelle d'additifs, la résistance à l'eau de la résine MUF est nettement améliorée et peut être alors complètement utilisée à l'extérieur.**

Le soudage du bois est une nouvelle méthode pour l'assemblage du bois, cette méthode existe depuis 20 ans seulement. On a obtenu beaucoup de bons résultats, élargi le champ d'applications de soudage, optimisé le procédé de soudage, amélioré les propriétés mécaniques, posé le système théorique complet de soudage du bois. Toutefois, en raison des limitations des conditions de soudage, le soudage peut se pratiquer sur des échantillons de petite taille. **Le soudage des échantillons de grande taille a été l'objet d'études.** Généralement, les produits obtenus par soudage du bois ont une excellente résistance mécanique, qui est la même que celle obtenue avec la résine synthétique. Cependant, la résistance à l'eau des produits de soudage du bois n'est pas satisfaisante, c'est à dire moins que les normes des produits correspondants. **Comment améliorer les performances, notamment augmenter la résistance à l'eau du soudage du bois, a été l'objet de l'étude dans ce travail.**

Actuellement, l'environnement et le climat sont de plus en plus rudes et posent de nouvelles exigences pour les panneaux de bois utilisés à l'extérieur. Comment améliorer les performances, notamment la résistance à l'eau, la résistance aux intempéries ? Le projet est focalisé sur les améliorations des performances, particulièrement l'augmentation de la résistance à l'eau.

1.2 Plan de ce travail et organisation de la thèse

La première partie a montré les théories de collage.

La deuxième partie du manuscrit est consacrée à une étude bibliographique dans laquelle nous avons fait une présentation de l'assemblage de la résine tannin naturelle, l'assemblage de la résine MUF synthèse et l'assemblage par soudage sans colle.

La troisième partie donne les matériaux et méthodes, nous avons synthétisé la résine au laboratoire, utilisé quelques résines industrielles, testé l'effet des différents additifs sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques. Nous avons analysé les performances de la résine par thermomécanique TMA, par résonance magnétique nucléaire RMN, par cristallographie aux rayons X (XRD), par spectrométrie de masse MALDI-TOF, etc. Ensuite nous avons fabriqué les panneaux de particules, les panneaux contreplaqués et lamellés-collés, toutes les propriétés ont été comparées aux normes européennes.

La quatrième partie présente les publications rédigées concernant différents travaux de la thèse. Chaque publication sera présentée dans sa forme originale, en anglais, et introduite par un résumé en français constitué de trois parties organisées de la manière suivante :

* Etude des colles pour les panneaux extérieurs à base de la résine de tannin naturelle

* Amélioration des performances de la colle pour les panneaux extérieurs à base de la résine MUF synthétique

* Augmentation de la résistance à l'eau des produits par soudage sans colle et agrandissement des dimensions des produits par soudage.

Enfin, nous donnerons une conclusion générale et les principales perspectives de ce travail.



2. LES THEORIES DE COLLAGE

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

Les principales théories concernant l'adhésion sont au nombre de six [Kinloch, 1987; Schultz et al., 1999] :

- * La mouillabilité (connue aussi comme absorption)

- * L'accrochage mécanique

- * La diffusion

- * Les forces électrostatiques

- * Les couches interfaciales de faible cohésion

- * La liaison covalente ou chimique

2.1 Théorie de la mouillabilité

Chacune de ces approches est validée dans des conditions précises et pour une classe d'adhésifs déterminée. Les méthodes contribuent toutes à expliquer les forces d'adhésion intrinsèques qui agissent à l'interface entre l'adhésif et le matériau collé ; leur importance respective dépend du système de collage choisi. Cependant la théorie de la mouillabilité est la plus utilisée dans la science de l'adhésion en ce moment [Kinloch, 1987; Schultz et al., 1999; Pizzi, 1992].

Le terme « mouillabilité » peut être défini comme une manifestation macroscopique de l'interaction moléculaire à l'interface entre un liquide et un solide en contact direct [Berg, 1993].

Chaque manifestation comprend :

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

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

Les phénomènes de mouillabilité peuvent être caractérisés en utilisant des paramètres de mouillabilité thermodynamique, par exemple, l'angle de contact, l'énergie libre de surface et le travail d'adhésion. Il est important de rappeler que ces paramètres ne décrivent pas les interactions au niveau moléculaire [Berg, 1993]. Une compréhension plus profonde des phénomènes de mouillabilité peut être atteinte en considérant l'origine et la nature des forces intermoléculaires [Berg, 1993 ; Good, 1972 ; Lee, 1991].

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

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

Soit pour deux matériaux 1 et 2 :

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

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

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

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

Où :

γ_s = énergie libre de surface du solide dans le vide

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

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

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

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

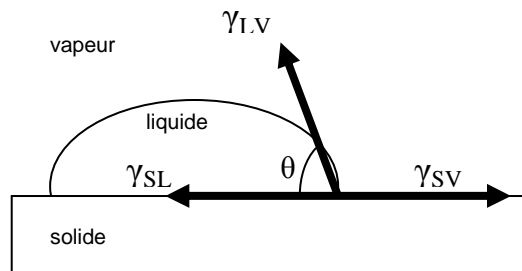


Figure 1. Diagramme de théorie de la mouillabilité

2.2 Théorie de l'Enchevêtrement mécanique / théorie du verrouillage

Cette approche propose que le verrouillage physique et mécanique d'un adhésif durci dans les micro- et macro-irrégularités de la surface d'un substrat soit le principal facteur dans l'adhésion. La poussière et les fibres perdues ne font pas partie des irrégularités en cause ; d'ailleurs, ces dernières nuisent à l'adhésion puisqu'elles empêchent l'adhésif d'atteindre la

couche solide. La présence d'irrégularités n'est pas une condition nécessaire pour un bon collage de tous les matériaux, quoique pour le bois elle pourrait améliorer les résultats. Une autre hypothèse est qu'augmenter la rugosité d'une surface accroît l'aire d'interface de collage disponible, typiquement entre 5 et 30%, donc accroît la force de la jointure collée. Par contre, ceci peut demander plus d'adhésif. D'un autre côté, la rugosité pourrait permettre un changement dans la distribution des contraintes au niveau de la région d'interface de la jointure et donc améliorer la robustesse de la jointure.

La robustesse de la jointure collée est en pratique composée de deux paramètres : (1) l'adhésion intrinsèque et (2) l'énergie, qui est visco-élastiquement et plastiquement dissipée autour du bout de la fente qui se propage et dans le corps de la jointure.

Il n'y a pas de doute que la théorie du verrouillage mécanique peut s'appliquer à beaucoup de cas d'adhésion du bois. Cependant, en considérant la cohésion intrinsèque et la fragilité des résines utilisées comme adhésifs de bois thermodurcissables, par elles mêmes. Bien que le verrouillage mécanique puisse contribuer à la robustesse de la jointure, il ne semble pas être le principal contributeur à l'adhésion du bois.

2.3 Théorie de la diffusion

Promue au début des années 60, elle affirme que l'adhésion intrinsèque d'une résine avec un substrat polymérique (tel que le bois) est due à la diffusion mutuelle de molécules des polymères à travers leur interface.

Le bois n'est pas un substrat homogène, il est un composite cellulaire de trois polymères : cellulose, surtout cristalline mais aussi amorphe, hémicellulose et lignine, ces deux dernières étant amorphes. Il est évident, selon le concept de paramètre de solubilité, que des polymères amorphes-les hémicelluloses, la lignine- et la portion amorphe de la cellulose, peuvent subir une diffusion mutuelle avec les molécules polymériques de l'adhésif synthétique.

Cette théorie ne pourrait expliquer qu'une partie des forces qui interviennent dans le collage du bois. D'ailleurs, l'inter diffusion est un mécanisme d'adhésion peu probable dans les cas du bois et des adhésifs de bois thermodurcissables.

2.4 Théorie électronique

Elle propose que si l'adhésif et le substrat ont des structures de bandes électroniques différentes, il est possible qu'il y ait transfert d'électrons au contact des deux surfaces. Ceci résulte en la génération d'une couche double de charges électriques à l'interface de l'adhésif et du substrat. Les chercheurs suggèrent que les forces électrostatiques qui surgissent de ce contact de surfaces peuvent contribuer significativement à l'adhésion.

L'application de cette théorie à l'adhésion du bois est improbable, et il n'y a pas d'évidence expérimentale de la contribution de ce facteur.

2.5 Adsorption / théorie d'adhésion spécifique

Dans le domaine de l'adhésion du bois, la théorie d'adsorption, parfois appelée la théorie de l'adhésion spécifique, propose qu'un adhésif adhérerait à un substrat à cause des forces intermoléculaires (IM) et inter-atomiques (IA) entre les atomes et molécules des deux matériaux. Cette théorie est définitivement la théorie d'adhésion la plus acceptée et la plus applicable. Dans le sens le plus ample de la théorie, les forces IM et IA entre l'adhésif et le substrat peuvent être de n'importe quel type. Ainsi, des forces secondaires comme celles de van der Waals, des liens d'hydrogène et les forces électrostatiques sont aussi acceptables que les liens de coordination ioniques, covalents et métalliques. Dans l'adhésion du bois, cependant, l'ancienne croyance erronée que, dans le collage du bois, les liens covalents doivent être présents pour assurer la bonne robustesse de la jointure a provoqué la scission de cette théorie en deux sous-théories. Premièrement, une théorie d'adsorption / d'adhésion spécifique proprement dite, dans laquelle seul l'effet des forces secondaires est pris en considération. Et deuxièmement, une théorie du collage chimique covalent dans laquelle une bonne adhésion est due seulement à la présence du collage covalent entre l'adhésif et le substrat.

Dans le cas de l'adhésion du bois, les trois types principaux de forces secondaires, van der Waals, liens hydrogène et interactions électrostatiques, semblent jouer un rôle.

2.6 Théorie du collage chimique covalent

Cette théorie n'existe pas vraiment dans un domaine d'adhésion autre que celui du bois et peut être considérée comme l'autre sous-ensemble principal dans la théorie d'adsorption. Cette dernière définit l'adhésion par des liens primaires possibles non seulement par des liens covalents mais aussi par des liens de coordination ioniques et métalliques. Alors, il est nécessaire de composer, d'abord, avec le concept de collage chimique strictement covalent entre l'adhésif et le substrat, avec la preuve en faveur et contre lui, et ensuite avec la contribution des liens de coordination ionique et métallique, qui sont importants dans la théorie d'adsorption plus généralisée et aussi dans l'adhésion du bois. Des liens strictement covalents semblent se produire dans certains domaines de l'adhésion, mais la majorité de l'évidence présentée suggère que l'adhésion a lieu en établissant des liens primaires forts à travers l'interface. L'utilisation de techniques spéciales est nécessaire, comme l'incorporation de groupes réactifs particuliers dans l'adhésif, le substrat ou les deux. Dans ce cas, l'adhésif et le substrat doivent être capables de réagir chimiquement l'un avec l'autre ; ainsi, un tel type d'adhésion est applicable seulement à des matériaux mutuellement réactifs, ce qui n'est pas une caractéristique commune dans l'adhésion du bois.

3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Depuis ses origines, l'homme a assemblé du bois par la corde, soudage du bois comme le clouage du bois et le clouage de métal. Plus tard, l'homme a utilisé les ressources animales ou végétales pour la fabrication de colles nécessaires à l'assemblage du bois et des panneaux, particulièrement des protéines à base de soja et d'arachide, des protéines à base de sang d'animaux, de peaux d'animaux et la colle issue de poisson, l'amidon comme le riz, le maïs, la pomme de terre et le blé.

Les colles synthétiques sont plus utilisées que les colles naturelles aujourd'hui dans l'industrie du bois à cause de leur bonne résistance aux intempéries et à l'eau chaude par exemple, les résines urée-formaldéhyde (UF), phénol-formaldéhyde (PF) et mélamine-formaldéhyde (MF), co-condensation des résines comme la mélamine-urée-formaldéhyde (MUF), phénol-urée-formaldéhyde (PUF) et phénol-mélamine-urée-formaldéhyde (PMUF). Polyuréthane (pMDI).

L'industrie du bois est un processus de première division puis d'assemblage, pour cette raison, la façon de coller est très importante. Comment améliorer les collages existants de façon très significative. La résine de tannin est plus populaire maintenant, mais elle est aussi très sensible à l'eau donc il faut améliorer les performances des panneaux et diminuer la viscosité de la résine. Les panneaux de MUF sont déjà utilisés en extérieur ou en semi- extérieur, mais il y a encore beaucoup de place pour l'amélioration; Les produits de soudage du bois sont très sensibles à l'eau et les dimensions sont très limitées, comment améliorer la résistance à l'eau de soudage et augmenter les dimensions ? Donc, il faut chercher de nouvelles méthodologies pour améliorer les propriétés de composite du bois.

La figure 2 donne un aperçu des assemblages avec les résines du bois.

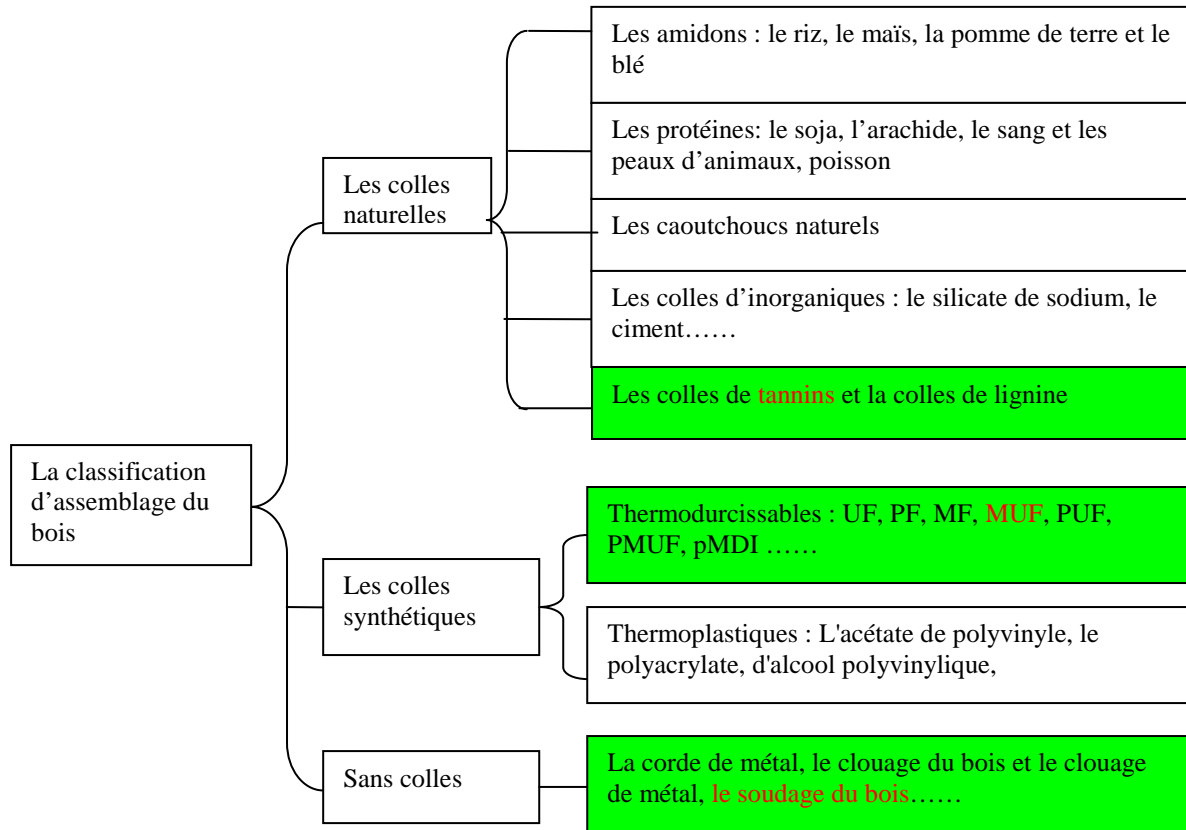


Figure 2. La classification d'assemblage du bois

3.1 Assemblage par les colles de tannins

Les tannins sont considérés comme étant le quatrième groupe de composés d'origine végétale le plus abondant après la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, représentant ainsi une part importante du carbone de la biomasse terrestre [Hernes et al., 2000; Kraus et al., 2003]

Le tannin est un des composants structuraux du bois, tout autant que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [Pizzi et al., 1986]. Ils sont des produits qui se trouvent dans toutes les plantes en différentes proportions. Les écorces des arbres et la partie interne contiennent en général la quantité la plus significative, mais les tannins sont présents dans l'ensemble du cytoplasme de toutes les cellules végétales [Haslam, 1989].

Différents types de tannins ont été utilisés très tôt pour la production de colles et d'articles en cuir parce que les tannins sont composés de produits chimiques de nature phénolique. Les tannins suivants sont ainsi commercialement exploités en laboratoire [Pizzi et Stephanou, 1994 ; Navarrete et al., 2010 ; Lan, 2011].

* Acacia (mimosa, extraction à partir de l'écorce). L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec l'anhydride acétique, l'hexaméthylènetétramine et la soude caustique.

* Schinopsis (québracho, extraction à partir du bois). L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec l'anhydride maléique et la soude caustique.

* Tsuga (hemlock, extraction à partir de l'écorce).

* Rhus (sumac).

* Pin Radiata.

* Pin Maritime.

* Grappe pomace.

3.1.1 Classification

3.1.1.1 les tannins hydrolysables

Ces tannins sont constitués de produits simples tels que le pyrogallol, l'acide ellagique et l'acide gallique, ainsi que d'esters de sucres (généralement le glucose) ou d'acide digallique (Figure 3) [Pizzi et Stephanou, 1994 ; Roffael et al., 2000].

Les tannins hydrolysables ont déjà été utilisés avec succès comme les substitués du phénol dans la fabrication de résines phénol-formaldéhyde [Kulvik, 1977].

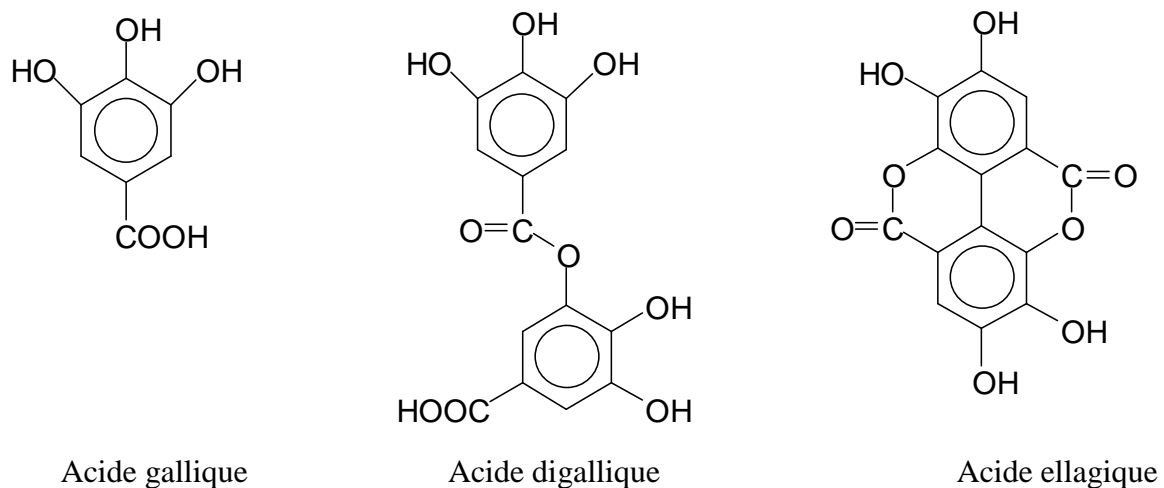


Figure 3: Différents types de tannins hydrolysables [Pizzi et Stephanou, 1994 ; Roffael et al.s, 2000]

3.1.1.2 les tannins condensés

Les tannins condensés constituent plus de 90% de la production mondiale; ils se sont révélés, par ailleurs, bien plus intéressants pour la préparation d'adhésifs et de résines. Les tannins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes présentant différents degrés de polymérisations, ils sont associés à leurs précurseurs: flavanes-3-ol, flavanes-3,4-diol et autres flavanoïdes et

flavonoïdes [Drewes et Roux, 1963; Roux et Paulus, 1961]. Dans chaque flavonoïde, il y a deux types de noyaux phénoliques de réactivité différente avec le formaldéhyde. (Figure 4).

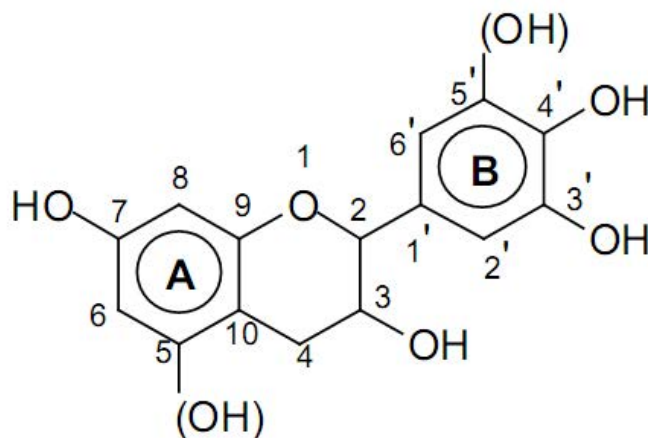


Figure 4: Schéma d'un flavonoïde et sa numérotation.

3.1.2 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 (+)-tetra-O-méthylcatéchine en C8 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 montrée en (Figure 5, A). Cependant, pour le résorcinol équivalent, la (-)-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient 6>8>>6' (Figure 5, B). [Roux et al., 1975].

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 privilègent pas la position en ortho des deux groupements hydroxydes. Cette substitution préférentielle qui semble être respectée dans la structure des bi-flavonoïdes est confirmée par

les réactions de modèles phénoliques, cependant n'est pas respectée à un degré de réticulation supérieure.

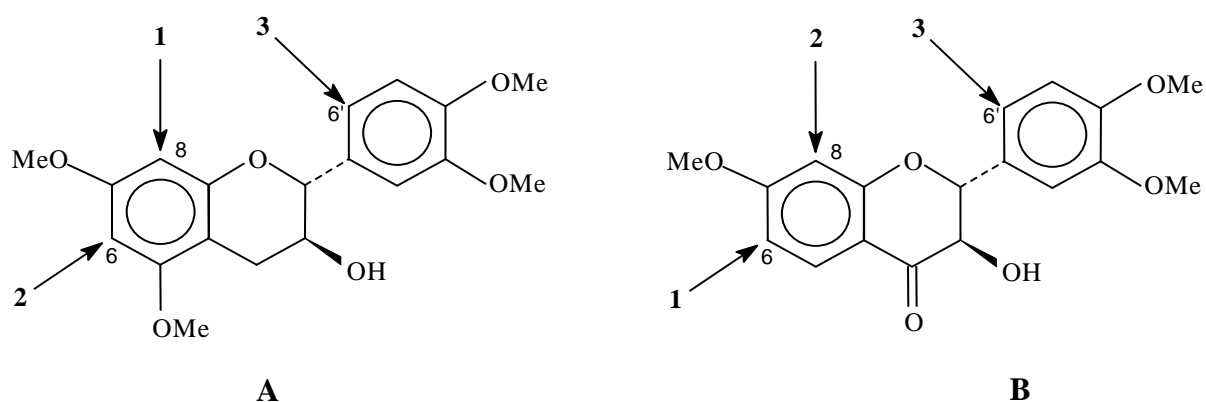


Figure 5 : présentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation

3.1.2.1 Réaction des noyaux A et B avec le formaldéhyde

Les tannins étant de nature phénolique 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 hydroxyles 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 des tannins pour amorcer la polymérisation à travers des ponts méthylène dans les sites actifs des molécules de flavonoïde, principalement des noyaux A (Figure 6) [Pizzi, 2003]. Les noyaux B de type pyrogallol ou catéchol ne sont donc pas réactifs sauf lorsqu'il ya formation d'anions à des pH relativement élevés (≈ 10) [Roux, 1975].

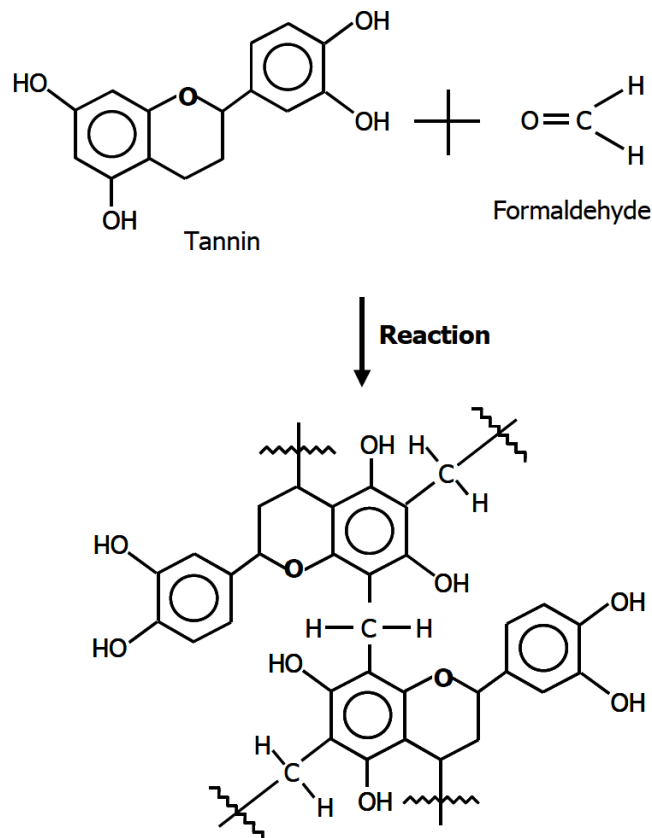


Figure 6: Mécanisme de réaction entre un tannin et le formaldéhyde [Pizzi, 2003]

Dans les molécules de tannins condensés, seul subsiste un site hautement réactif, l'autre étant engagé dans une liaison inter flavonoïde. Les flavonoïdes à noyaux A de type résorcinol (tannins de mimosa) montrent une réactivité vis-à-vis du formaldéhyde comparable, ou légèrement inférieure, à celle du résorcinol [Hultzsch, 1942]. Ceux à noyaux A de type phloroglucinol (tannins de pin) se comportent comme le phloroglucinol [Scharfetter et al., 1977]. Malheureusement la réactivité des noyaux A vis-à-vis du formaldéhyde est alors telle que la trop faible durée de conservation de tels adhésifs tannins-formaldéhyde les rend industriellement inutilisables [Pizzi, 1978].

En pratique, seuls les noyaux A interviennent donc 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 tannins leur impose l'immobilité. Ceci à un tel point que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir un pont de type méthylène [Pizzi, 1978]. Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où

faiblesses et fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tannins-formaldéhyde. Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques et avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont capables de réagir avec le formaldéhyde [Pizzi, 1977]. Ainsi, lors de l'étude de molécules modèles à température ambiante, Pizzi 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 tannin-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 utilisés, ils permettent l'établissement de liaisons entre des sites trop distants pour être reliés par un pont de type méthylène [Pizzi, 1978 ; Pizzi et Roux, 1978].

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 [Hillis et Urbach, 1959]

L'acétate de zinc permet donc une réticulation du système sans employer de résines synthétiques phénoliques ou aminoplastiques. Ainsi l'utilisation légère, 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 [Pizzi, 1978]

Si l'on considère la dépendance de la réaction tannins-formaldéhyde vis-à-vis du pH, il est généralement reconnu que la réaction des tannins de mimosa avec le formaldéhyde est lente entre 4.0 et 4.5, et que la réaction pour les tannins de pin l'est aussi entre 3.3 et 3.9. La quantité de formaldéhyde réagissant avec ces tannins dans ces domaines de pH est tout naturellement la plus faible [Plomley, 1966]

A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais également, bien que plus lentement, en C2' et C6' des noyaux B de type catéchol ou pyrogallol.

Pizzi a montré la dépendance du temps de gel des tannins de mimosa avec le formaldéhyde en fonction du pH à 100°C [Pizzi, 1980]. Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement utilisé lors de la préparation et du durcissement d'adhésifs à base de tannins. Il est normalement additionné aux tannins en solution, au pH désiré, sous la forme de la formaline liquide ou sous la forme du paraformaldéhyde polymère, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin.

La réaction du formaldéhyde avec les tannins peut être contrôlée par l'addition d'alcools dans le système. Par exemple, l'utilisation de méthanol conduit à la formation d'hémiacétals quand la colle polymérise à températures élevées en diminuant la libération de formaldéhyde [Pizzi, 1978].

3.1.2.2 Réaction des noyaux A et B avec l'autre aldéhyde

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 points 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 substitut du formaldéhyde. Parmi eux, le glyoxal présente plusieurs avantages importants sur le formaldéhyde. Sa toxicité est si basse qu'il est classé comme composé non-toxique par tous les organismes de santé. Son caractère biodégradable fait qu'il peut être rapidement transformé par les bactéries ou les champignons. Ainsi, le glyoxal n'est pas volatil, contrairement au formaldéhyde, éliminant ainsi la possibilité d'émission nocive du gaz pendant la fabrication des panneaux ou leur utilisation. Il est produit en grandes quantités et reste par conséquent aussi bon marché que le formaldéhyde. Le principal inconvénient du glyoxal est sa réactivité avec les phénols, l'urée et la mélamine qui est plus basse que celle observée avec le formaldéhyde [Ballerini, 2005].

On a comparé le temps de gel d'une solution de tannin de pin en fonction du pH avec comme durcisseur le formaldéhyde ou le glyoxal (Figure 7). A taux de réticulation comparable, on

obtient le même temps de gel pour la formulation tannin-glyoxal et tannin-formaldéhyde mais pour des plages de pH respectivement de 8-9.5 et 6-7. Cela signifie que pour des pH de l'ordre de 8-9.5, une colle à base de tannin-glyoxal devrait donner des résultats similaires à une colle à base de tannin-formaldéhyde à pH 6-7.

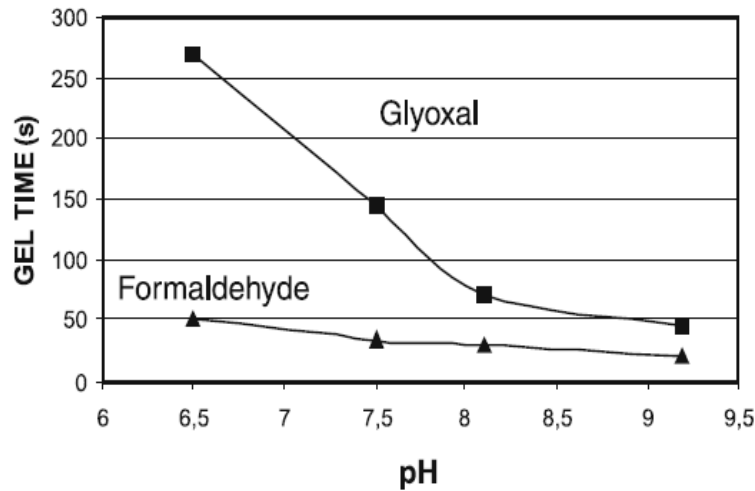


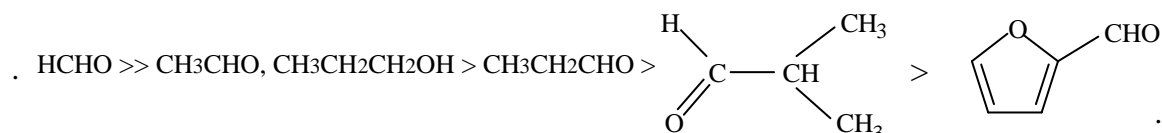
Figure 7: Temps de gel en fonction du pH pour une colle à base de tannin de pin radiata avec 8% de paraformaldéhyde ou 9% de glyoxal. [Ballerini, 2005]

La cohésion interne des panneaux par des colles tannin/glyoxal est plus faible que celle des panneaux à base de colles tannin/para-formaldéhyde. Mais, les émissions de formaldéhyde sont, en revanche, considérablement plus basses pour les colles de tannin/glyoxal. L'utilisation de ce durcisseur peut être envisagée dans des applications pour lesquelles le formaldéhyde est interdit [Tondi, 2009].

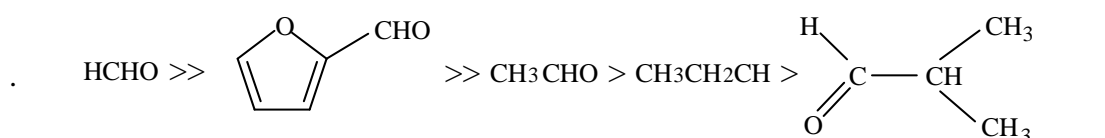
L'autre produit le plus fréquemment employé est le furaldéhyde. Bien qu'il réagisse lentement avec les phénols [Plomley, 1964], le furaldéhyde se révèle être, lorsqu'il est utilisé conjointement avec le formaldéhyde, un agent de réticulation efficace et un excellent plastifiant pour les adhésifs à base de tannins [Pizzi, 1978]. Le glutaraldéhyde réagit quant à lui avec les tannins en formant un précipité beaucoup plus lentement que le formaldéhyde. Les cinétiques de réaction du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde, de l'isobutyraldéhyde et du furaldéhyde avec les tannins condensés de type résorcinol et phloroglucinol ont été étudiées. Les mêmes études ont été menées sur des modèles simples, à

savoir: le résorcinol, le phloroglucinol et le catéchol. Les tannins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde et le glyoxal [Du et Rossouw, 1979]

De notables différences ont été observées dans les vitesses de réaction des tannins de type résorcinol et phloroglucinol avec divers aldéhydes. Dans le cas des tannins de type phloroglucinol, les vitesses de réaction avec divers aldéhydes 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 (Figure 8). Si sa réactivité vis-à-vis des réactifs phénoliques et des flavanoïdes possédant un noyau A de type résorcinol est importante, elle est fortement limitée par des problèmes d'encombrement stérique dans le cas des flavanoïdes ayant un noyau A de type phloroglucinol. Dans le cas des flavanoïdes de type résorcinol, l'attaque de l'aldéhyde a lieu en C8 (III), site considérablement moins encombré stériquement que le site C6 des flavanoïdes de type phloroglucinol (IV).

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 [Du et Rossouw, 1979].

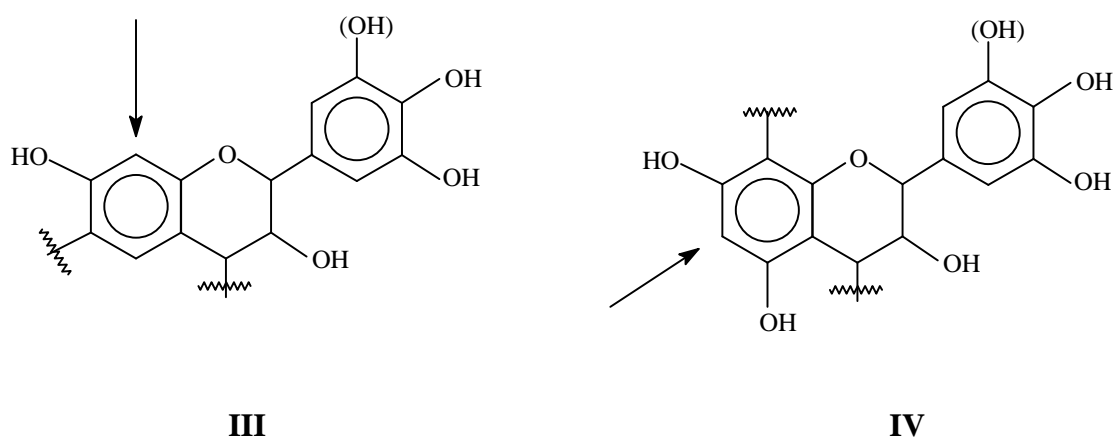


Figure 8: Sites d'attaque du formaldéhyde sur des flavonoïdes de type résorcinol (III) et de type phloroglucinol (IV)

Nous savons que la concentration en aldéhydes, en fonction du temps, montre clairement que deux réactions compétitives coexistent [Pizzi, 1980]:

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

*La libération d'aldéhyde entraîne une réaction. Cette réaction est probablement due à la transformation des ponts de type méthylène éther instables initialement formés $-CH_2-O-CH_2-$ en ponts de type méthylène $-CH_2-$.

Il est intéressant de noter que même si les ponts de type méthylène éther $-CH_2-O-CH_2-$ ont déjà été isolés lors de la réaction phénol/formaldéhyde, 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 [Roux et al., 1975 ; Scharfetter et al., 1977].

3.1.2.3 Réaction des noyaux A et B avec les hexaméthylènetétramine (hexamine)

L'hexaméthylènetétramine (hexamine) peut également être utilisée, elle se décompose en effet, des 65°C, en formaldéhyde. L'hexamine est cependant instable en milieu moyennement acide mais devient plus stable lorsque le pH augmente. Cependant, en milieu alcalin, la libération de formaldéhyde ne peut pas être aussi rapide et efficace que décrite par Saayman [Saayman et al., 1971]. 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 de formaldéhyde qu'à partir de 65°C, les solutions d'hexamine et de tannins de mimosa ont une durée de vie en pot infinie à température ambiante [Pizzi, 1977]. 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 contrairement à celles formées lors de l'utilisation de la formaline ou du para-formaldéhyde. L'ammoniaque libérée serait responsable de cette faiblesse [McLean et Gardner, 1952].

Quelques auteurs [Herrick et Bock, 1958] ont montré que la présence d'hexamine permettait l'existence de liaisons aussi solides, si ce n'est plus, que le para-formaldéhyde, 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.

Lorsque l'hexamine est incorporée à des colles naturelles ou synthétiques, (renfermant toutes peu de formaldéhyde), principalement à base de tannins [Pizzi et Tekely, 1995], résorcinol-formaldéhyde [Pizzi et Tekely, 1996], on obtient une réaction rapide

Selon Pichelin et al. [Pichelin et al., 2006], une colle de tannin avec un pH de 10 est adaptée pour la fabrication de panneaux. Cependant, un pH basique augmenterait l'absorption d'eau et donc le gonflement des panneaux fabriqués avec un système adhésif tannin-hexamine. A pH plus faible, la décomposition plus rapide de l'hexamine et la réactivité moins élevée du tannin conduisent à la formation de formaldéhyde sous forme de traces et à sa volatilisation sous températures élevées lors du pressage du panneau, conduisant parfois à une diminution de cohésion du matériau.

La figure 9 montre que le temps de durcissement d'une colle à base de tannin de mimosa avec de l'hexamine augmente en fonction du pH [Pichelin et al, 1999; Pichelin et al., 2006]. Ce

comportement est lié au taux de décomposition de l'hexamine, qui dépend fortement de pH [Pichelin et al., 2006]. Lors des réactions entre les tannins et l'hexamine, il est nécessaire de bien définir et de prendre en compte les conditions de pH dans les processus chimiques [Peña et al., 2009].

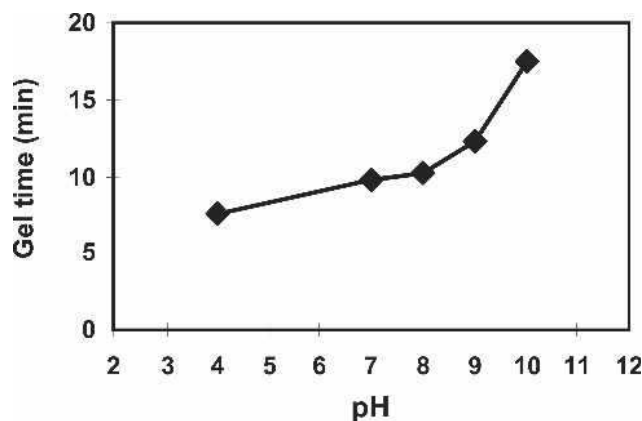


Figure 9: Temps de gel pour une colle de tannins de mimosa avec 5% d'hexamine [Pichelin et al., 2006].

3.1.2.4 Réaction des noyaux A et B avec l'alcool furfurylique

La réactivité de l'alcool furfurylique avec des molécules modèles de tannins a été observée [Foo et al., 1985]. Ainsi la catéchine a été amenée à réagir sur l'alcool furfurylique en milieu acide. Quand le pH du tannin solution est très bas, la réactivité de l'alcool furfurylique est très élevée. C'est pourquoi la réaction a été faite dans une solution d'acide acétique à une température de 100 °C. Deux flavonoïdes distincts substitués en positions 8- et positions 6- par des groupements furanyles ont été obtenus avec un rendement de 4% et 1,5% respectivement (Figure 10).

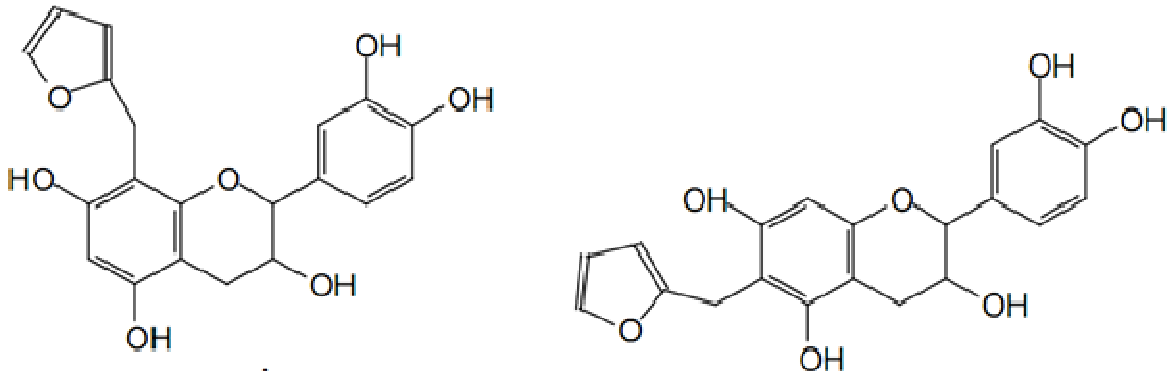


Figure 10 : produits de réaction de l'alcool furfurylique sur la catéchine

D'autres études ont été menées pour avoir des informations plus précises sur la réactivité de l'alcool furfurylique avec le tannin de mimosa et le tannin de pin [Abdullah et al., 2013]. La Figure 11 a montré l'évolution du temps de gel en fonction du type de durcisseur par formaldéhyde ou alcool furfurylique sur du pH.

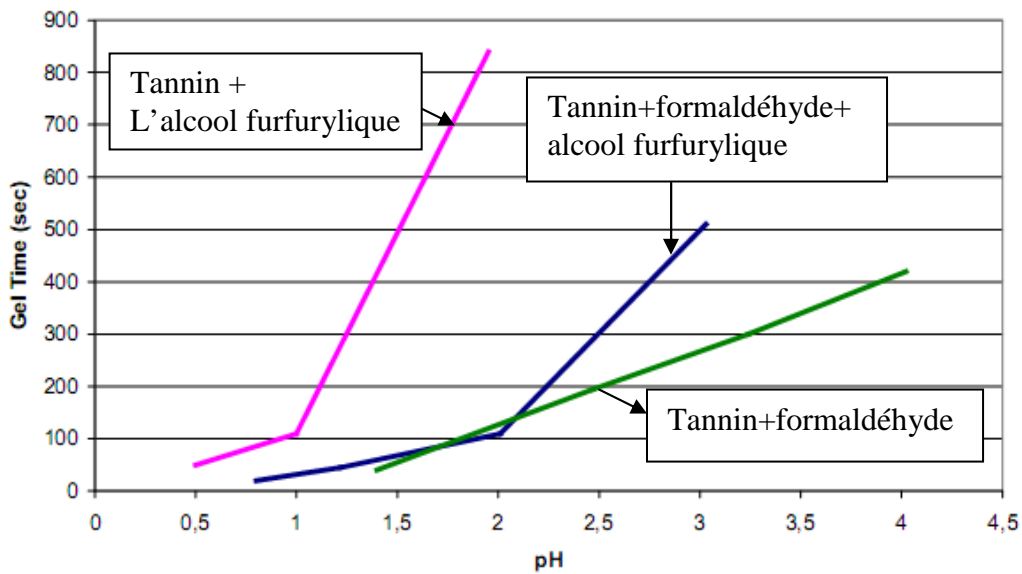


Figure 11 : Durcissement de la résine en fonction du pH pour les tannins solutions. [Tondi, 2009]

Ces résultats montrent de façon évidente que le formaldéhyde joue un rôle primordial dans la formation du polymère pour la production des colles de tannins.

3.1.3 L'auto condensation de tannins

3.1.3.1 En condition acide

A chaud, et en présence d'acides minéraux forts, les tannins sont susceptibles de réagir de deux manières différentes. Une des réactions dégrade les polymères et mène à la formation de catéchine et d'anthocyanidines comme le montre le biflavanoïde typique (Figure 12). La deuxième réaction est une condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther) [Roux et al., 1975].

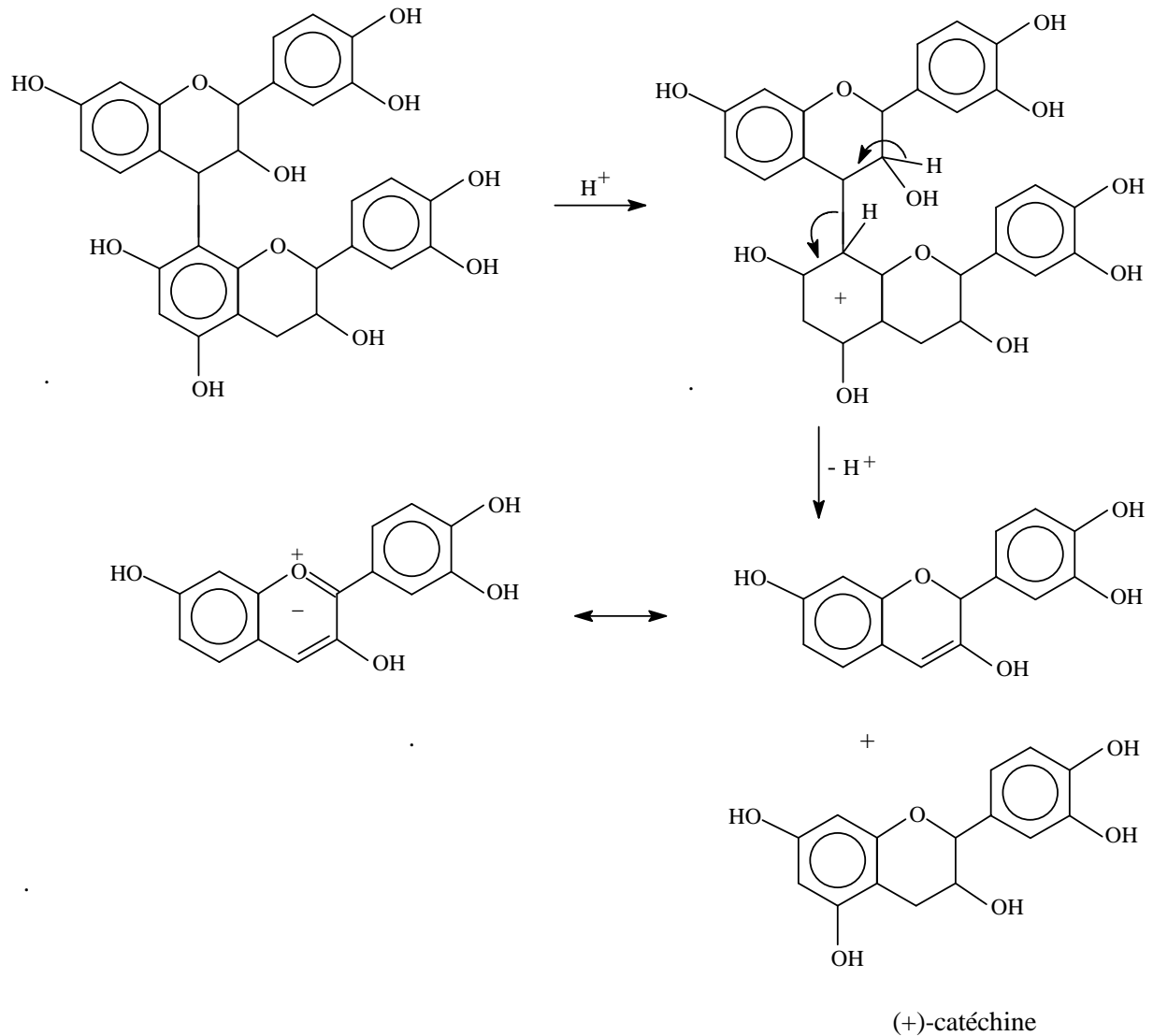


Figure 12: Dégradation des tannins à catéchine et anthocyanidine [Pizzi et al., 1983]

Les ions p-hydroxybenzylcarbonium (Figure 13) créés se condensent alors avec les sites nucléophiles d'autres unités de tannins pour former les phlobaphènes ou tannins rouges.

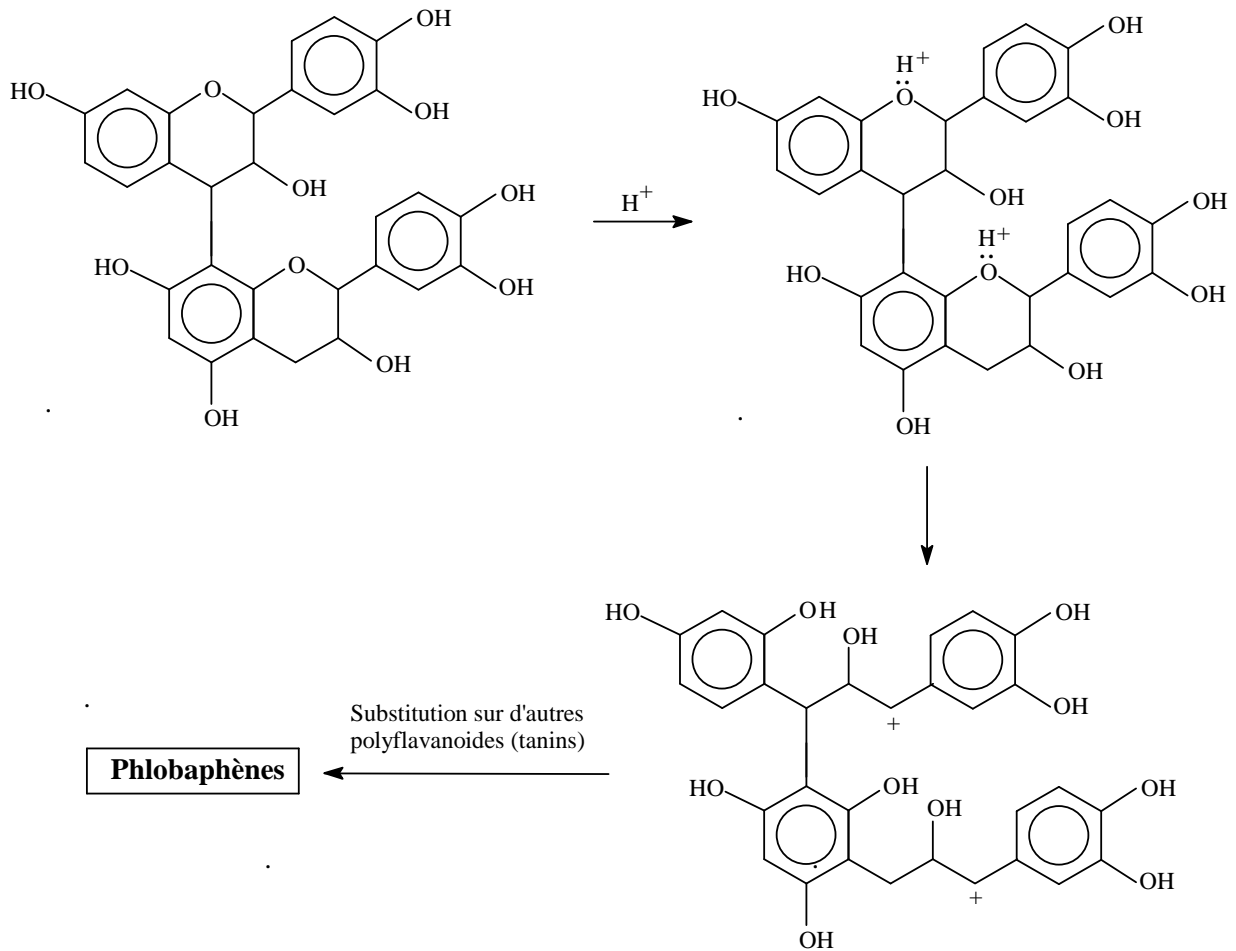


Figure 13: Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles. [Pizzi et al., 1983]

3.1.3.2 En condition alcaline

En milieu alcalin, les tannins sont également susceptibles de réagir de deux manières différentes. La première réaction (Figure 14) est la rupture de la liaison interflavanoïde 4-8. Cette réaction intervient dans les tannins de pin et de noix de pécan [Pizzi et Stephanou, 1993], mais pas (ou très peu) dans le tannin de mimosa. Le carbocation formé peut mener à une autocondensation (Figure 14).

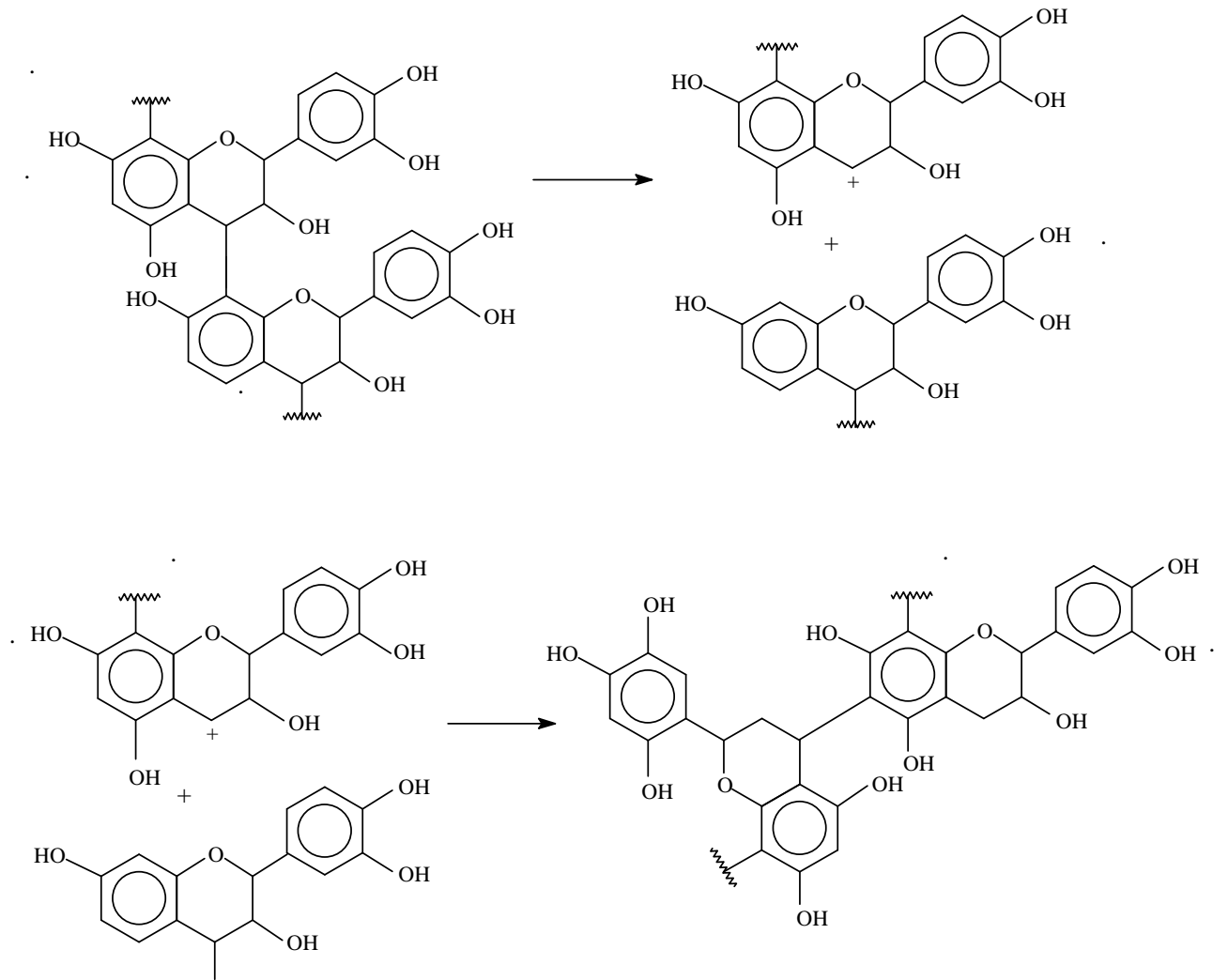


Figure 14: Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavanoïde et autocondensation finale [Pizzi et Stephanou, 1993]

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 tannins de noix de pécan, majoritairement prodelphinidiques, s'autocondensent rapidement, sans pour autant former un réseau tridimensionnel comme une résine durcie [Pizzi et Stephanou, 1993 ; Pizzi, 1994]. Ceci est clairement visible lorsqu'en milieu alcalin la catéchine, monomère, en solution s'autocondense lors du réarrangement catéchinique bien connu [Ohara et al., 1991] en Figure 15.

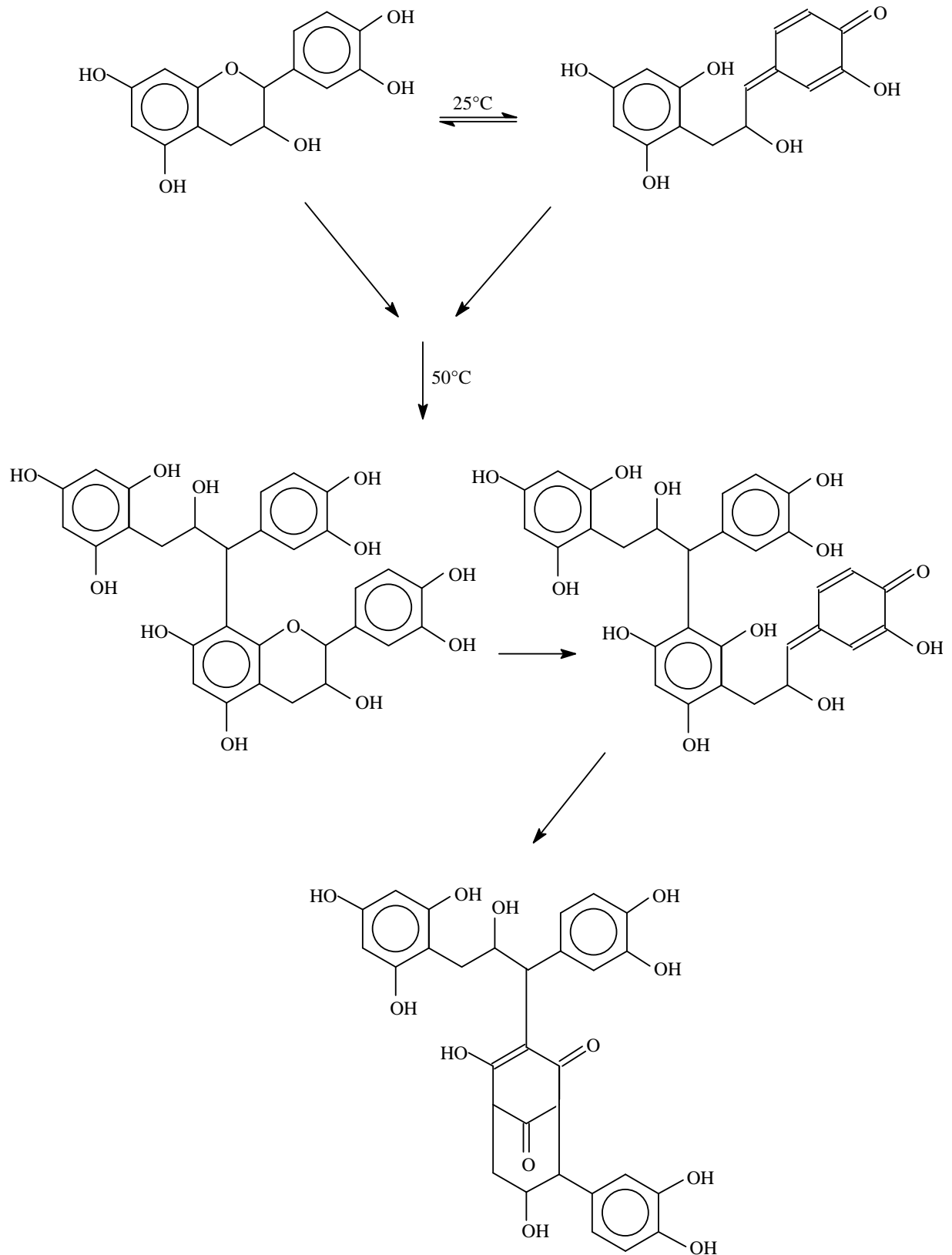


Figure 15: Réarrangement catéchinique.

Les réactions d'autocondensation caractéristiques des tannins polyflavonoïdes ont été utilisées à partir de 1994 pour la préparation de colles polycondensées durcies en absence d'aldéhydes [Meikleham et al. 1994].

La réaction d'autocondensation peut permettre un accroissement considérable de la viscosité, mais il n'y a pas de gélification [Pizzi et Stephanou, 1993] sauf en présence d'un catalyseur comme la silice ou d'une surface lignocellulosique.

Selon Garcia et Pizzi [Garcia et Pizzi, 1998(a)], quelques coréactants, tels que le paraformaldéhyde, semblent renforcer l'autocondensation de tannins tout en laissant toujours une petite contribution de cette réaction à la formation de la réticulation finale. D'autres coréactants, comme l'hexaméthylène-tétramine, semblent amplifier la formation de réseau final par synergie entre les deux mécanismes de condensation pour les tannins qui réagissent plus lentement, tandis que pour les tannins avec réaction plus élevée (procyanidin), les coréactants ne montrent aucune interférence.

3.1.4 Durcissement

Le différentiel scanning calorimétrie (DSC) a été utilisé pour comparer le durcissement thermique de deux adhésifs appropriés pour l'utilisation dans la fabrication de panneaux contreplaqués de type extérieur : une résine phénol-formaldéhyde (PF), et une résine de tannin-phénol-formaldéhyde (TPF) développée en laboratoire. Les calculs correspondants cinétiques prédisent que la résine TPF durcit plus vite que la résine PF. Donc, la résine TPF a des temps de pressage plus courts que la résine PF conventionnelle [Vázquez et al., 2002].

La possibilité de réaction entre le tannin de châtaigniers et le tannin de mimosa dans des conditions acides a été prouvée par la méthode DSC. Les voies réactionnelles ont été étudiées par DSC. Des études préliminaires de réactions de durcissement des résines de synthèse avec l'hexaméthylène-tétramine (hexamine) indiquent que le durcissement des résines modifiées est encore plus favorable que celui des non-résines modifiées [Pena et al., 2006].

L'analyse thermogravimétrique a été aussi une méthode très utile pour l'analyse de la caractérisation thermique entre la farine de bois et l'extrait de tannin dans le travail de Mosiewicki. [Mosiewicki et al., 2004]

Garnier indique qu'une bonne corrélation peut exister entre la force de liaison interne à sec de particules de bois agglomérées avec des résines de formaldéhyde tannins et les déviations minimales obtenues en trois points de flexion à sec non-isotherme selon l'analyse thermomécanique (TMA). [Garnier et Pizzi, 2001; 2002].

Dans le cadre de résines de type phénol - formaldéhyde, l'analyse TMA a permis de mettre en évidence le point de gel, correspondant au début de l'augmentation du Module d'Young, et le début de la vitrification de la résine, repéré par le point d'inflexion sur la courbe du module. [Yin et al., 1995; Riesen et Sommerauer, 1983 ; Lu et Pizzi, 1998]

3.1.5 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ^{13}C)

Méthode utile pour déterminer la structure des composés, la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire permet de préciser la formule développée, la stéréochimie et dans certains cas la conformation du composé étudié. [Breitmaier et Voelter, 1987 ; Mansouri et Pizzi , 2006 ; Mansouri et Pizzi, 2007].

La RMN tire des informations de l'interaction qui naît entre les noyaux des atomes et certains éléments présents dans l'échantillon étudié et le champ magnétique intense et constant, produit par un aimant, auquel on le soumet. Le document de base fourni par tous les appareils est le spectre RMN. Il s'agit d'un diagramme représentant des signaux de résonance.

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

Ces essais peuvent être effectués en phase liquide ou solide.

3.1.6 Spectrométrie de Masse MALDI - TOF

Ces dernières années, une technique innovante a été développée. Il s'agit de la spectrométrie de masse «Matrix Assisted-Laser Desorption/ionization-Time of Flight» (MALDI-ToF) qui permet d'évaluer le poids moléculaire des fragments polymères. Depuis son introduction par Karas et Hillenkamp en 1987, son utilisation n'a cessé de se développer.

Cette technique douce d'ionisation est en grande partie combinée avec les analyseurs de masse à temps de vol (TOF). Elle présente l'avantage de fournir un spectre de masses complet, pour une gamme de masses pratiquement illimitée, à partir de peu d'échantillons et pour un coût d'équipement relativement faible.

L'introduction de cette technique dans l'investigation des tannins [Pasch et al., 2001] a permis une meilleure connaissance des enchaînements des flavonoïdes dans les polymères tanniques [Navarrete et al., 2010 ; Navarrete et al., 2010 ; Roland et al., 2011].

3.1.7 Autres techniques de caractérisation

Diverses techniques d'analyse ont permis d'isoler et d'identifier les molécules constituant les tannins ainsi que leur degré de polymérisation comme par exemple la chromatographie liquide haute performance [Cheynier et al., 1999], et la chromatographie à perméation de gel [Cadahía et al., 1996]. La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet [Muralidharan, 1997] permet d'identifier globalement la famille d'un tannin. Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier permet de qualifier un tannin donné [Nakagawa et al., 1999] et la spectroscopie dans le proche infrarouge permet également ce type d'analyse [Donkin et Pearce, 1995].

3.1.8 Applications des tannins pour les composites du bois

3.1.8.1 Préservation du bois par les tannins

Aujourd'hui, la préservation du bois est généralement effectuée par l'utilisation de produits chimiques qui empêchent l'attaque des organismes xylophages. Ce sont des composants chimiques relativement simples ou des mélanges de différentes formulations [Thévenon et al., 2010 ; 2009]. Actuellement sur le marché, trois catégories existent : les produits à l'huile, les substances synthétiques dispersées dans un milieu organique et les sels minéraux solubles dans l'eau. Les tannins condensés sont des agents de conservation et des fongicides naturels [Zucker, 1983]. Ils aident à protéger les plantes contre l'attaque de nombreux agents pathogènes comprenant les bactéries et les champignons.

La majorité de ces agents pathogènes sécrètent une enzyme extracellulaire comme la cellulase et la lignase pour rompre le tissu cellulaire des plantes. Les tannins condensés agissent comme des inhibiteurs de ces enzymes en complexant ces protéines pour bloquer leur action [Laks et McKaig, 1988]. La résistance à l'attaque des champignons pour un bois traité par des flavonoïdes est au minimum doublée par rapport à un bois sans protection [Pizzi et Conradie, 1986].

Les extractibles en provenance de duramen peuvent protéger le bois parce qu'ils ont des propriétés fongicides et antioxydantes [Schultz et al., 1995 ; Schultz et Nicholas, 2000 ; 2002]. Au cours des dernières années, Tondi a utilisé les formulations tannin et hexamine avec des préservatifs de boron dans la structure réticulée du bois pour améliorer la résistance mécanique et les propriétés au feu des échantillons traités [Tondi et al., 2012].

3.1.8.2 les panneaux de particules avec les colles des tannins

Le nouveau rôle de tannin adhésif a été clairement démontré dans l'industrie. Il y a dix années les adhésifs de panneaux de particules à base de tannins d'acacia ont été utilisés en Afrique du Sud et dans d'autres pays. Cent pour cent des panneaux du grade extérieur dans ce pays sont fabriqués à l'aide de ces adhésifs. Les résultats obtenus avec ces adhésifs sont généralement supérieurs à ceux obtenus à l'aide de colles synthétiques phénol-formaldéhyde, en outre, ils ne sont pas dérivés du pétrole, montrent une meilleure performance à long terme aux intempéries

que les adhésifs phénoliques et sont beaucoup moins chers. Dans un avenir proche, les adhésifs de tannins sont une meilleure solution pour les problèmes de coût et la disponibilité des adhésifs en travail du bois dans l'industrie [Pizzi et Scharfetter, 1981].

En plus de particules de bois à base de tannins, les auteurs ont fait beaucoup de recherche sur la biomasse des matériaux de particules : les panneaux de paille de blé à base de tannins adhésifs [Tabarsa et al., 2011], les panneaux de balles de riz et de balles de café à base de tannins adhésifs [Ndazi et al., 2006 ; Bisanda et al., 2003]. Tous les résultats (MOR (model of rupture), MOE (model of elastic), IB (cohésion interne) et TS (thickness swelling)) des panneaux ont été soumis aux normes européennes.

Les panneaux pour usage intérieur [Pizzi et al., 1995; Theis et Grohe, 2002; Lei et al., 2008]. et extérieur [Pizzi, 1982; Pizzi et al., 1995 ; 1994] ont été testés par différents tannins et méthodes. D'autres chercheurs (Trosa et Pizzi) ont utilisé un durcisseur sans émission-aldéhyde, les panneaux, MDF (medium densité fibre) et joints en bois à base de tannins adhésifs présentent beaucoup d'avantages, et permettent de nombreuses utilisations en extérieur [Trosa et Pizzi, 2001].

L'utilisation de catalyseurs d'ions bivalents métalliques tels que l'acétate de zinc dans les adhésifs de tannin d'acacia pour usage extérieur peut diminuer la température de la presse et réduire le pourcentage de la résine de tannins solide. Les propriétés des panneaux sont aussi meilleures pour l'extérieur. L'effet est le même lors de l'utilisation de synthèse de résines phénol-formaldéhyde [Pizzi et Cameron, 1981].

3.1.8.3 les panneaux de contreplaqués avec les colles de tannins

La production de contreplaqué extérieur par des tannins adhésifs est moins chère et demande une faible consommation d'adhésifs pour un double encollage, à savoir 250 g/m² [Pizzi, 1979 ; Pizzi et al., 1978 ; zquez et al., 2002]. Différents tannins (tannins de fécule de maïs, tannins de quebracho, tannins d'écorce de pin, tannins de mimosa) sont utilisés pour les contreplaqués [Moubarik et al., 2009 ; Vazquez et al., 1992]. Certains scientifiques ont mélangé les tannins et d'autres résines synthétiques ou copolymères, ils ont obtenu une bonne adhérence, pour une utilisation extérieure [Zhao et al., 1995 ; Vazquez et al., 1993 ; Hoong et al., 2009].

3.1.8.4 Les joints en bois avec les colles de tannins

Depuis 1973, un tannin adhésif d'acacia fabriqué et commercialisé en Afrique du sud durcit à des températures de 20 °C et est adapté à la fabrication des joints en bois [Pizzi et Daling, 1980 ; Pizzi et al., 1980]. La température de durcissement des tannins adhésifs est très basse grâce aux 14-20% et leur prix est moins élevé que la résine phénolique-résorcinol. Ainsi, on fabrique déjà dans des usines sud-africaines des joints en bois grâce à la résine de tannins. Au Chili, on obtient des joints en bois grâce à des tannins de pin par durcissement sans chauffage, les résultats obtenus satisfont les normes internationales spécifiques, ces adhésifs sont totalement utilisés en extérieur pour la qualité structurelle. [Lyon Leyser et Pizzi, 1990].

Un autre procédé de synthèse [Pizzi et al., 1988]. permet un meilleur équilibre entre le coût et les performances, la quantité de résorcinol a chuté de 5%, et permet d'obtenir un bon durcissement à température ambiante sans chauffage

Un autre chercheur [Kim, 2009] a mélangé le tannin avec le PVAc donnant un adhésif de collage de planchers d'ingénierie réduisant les émissions de formaldéhyde et de composés organiques volatils.

3.1.8.5 Les fibres bio-composites à base d'adhésifs de tannins

Le développement des bio-composites durables a pris de l'importance. Les préoccupations environnementales ont conduit à l'élaboration d'un vaste choix de ressources naturelles renforcé par des fibres composites classiques. Les composites à base de fibres naturelles tels que le polypropylène et d'autres dérivés de pétrole servent à fabriquer les matrices thermoplastiques pour l'intérieur des voitures et à d'autres applications (Figure 16). [Pizzi et al., 2009]



Figure 16. L'échantillon de bio-composite à base d'adhésifs de tannins [Pizzi et al., 2009]

Nicollin a utilisé trois résines différentes de tannins pour obtenir une haute densité de matériau en fibre composite et optimiser le processus de pressage à chaud [Nicollin, et al., 2012]

3.2 Assemblage par les colles de synthèses MUF (mélamine-urée-formaldéhyde)

Actuellement, les colles de synthèses les plus utilisées dans l'industrie du bois sont :

Les thermodurcissables :

- * Urée-formaldéhyde résine (UF),
- * Phénol-formaldéhyde résine (PF),
- * Mélamine-formaldéhyde résine (MF)
- * Co-condensation de phénol-urée-formaldéhyde résine (PUF)
- * Co-condensation de mélamine-urée-formaldéhyde résine (MUF)
- * Co-condensation de phénol-mélamine-formaldéhyde résine (PMF)
- * Co-condensation de phénol-mélamine-urée-formaldéhyde résine (PMUF)

- * Isocyanate (pMDI)

Les thermoplastiques :

- * L'acétate de polyvinyle

- * Le polyacrylate

- * L'alcool polyvinylique

Les résines UF ont un bon comportement, par exemple, un temps de pressage court, un prix peu élevé, une couleur blanche, donc elle est la plus utilisée actuellement dans l'industrie du bois. Mais, leur absence de résistance à l'eau pour les applications intérieures, et l'émission de formaldéhyde limitent leurs applications à des endroits particuliers [Dunky, 1998].

Pour les applications extérieures, les résines PF sont très utilisées en Amérique du Nord. En France, en Italie et en Espagne, leur utilisation est très limitée à cause des dégagements de phénol particulièrement toxique, en outre, les résines nécessitent pour durcir une température élevée de longue durée et se colorient.

Les co-condensations de résines MUF et de résines PUF sont de meilleure qualité que les résines UF et ont une meilleure résistance à l'eau. Les résines PUF sont très colorées, mais les résines MUF sont blanches, donc, les résines MUF sont les plus utilisées en Europe pour un usage extérieur ou semi-extérieur, en particulier en France, en Italie et en Espagne. Leur prix de revient est assez élevé et devrait augmenter encore.

Les Co-condensations de résines PMUF sont de moins bonne qualité que les résines MUF ou PUF [Pizzi, 1996 ; Prestifilippo et Pizzi, 1996]. La réticulation entre le phénol et les résines MUF se produit difficilement. Lei a analysé la fraction massique de la résine lors de la fabrication de la résine PMUF [Lei et al., 2006]. Pour améliorer les performances de la résine PMUF, nous avons utilisé les tannins à 6-8% et avons changé le procédé de synthèse nécessaire à l'obtention d'une bonne résistance au feu dans les contreplaqués [Cremonini et al., 1996].

Le pMDI (polymère de 4,4' – méthylidiphényldiisocyanate MDI) est le produit synthétique le plus récent employé dans le domaine des résines thermodurcissables [Deppe, 1977 ; Deppe et Ernst, 1971]. Il est aussi utilisé pour le collage bois- métal et bois- plastique en combinaison avec des résines polyacétates de vinyle PVA. Il garantit de bonnes performances extérieures et des temps de pressage courts. Il ne libère pas de formaldéhyde mais la présence de groupes – N=C=O libres est dangereuse pour la santé. Pour l'utilisation du pMDI, il est nécessaire d'adapter et de modifier les installations car il peut provoquer des problèmes d'adhésion sur les plateaux des presses. La consommation de pMDI pour la fabrication de panneaux de particules, MDF et OSB est en constante augmentation. [Charles et al., 1998 ; Simon et al., 2002 ; Hamid et Pizzi, 2006 ; Grigoriou, 2000].

3.2.1 Les résines Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF)

Les résines MUF remplacent les résines phénoliques formaldéhyde qui se colorent dans la fabrication des panneaux de particules et des panneaux contreplaqué. Pour remédier à la mauvaise tenue en milieu humide des résines UF et pour diminuer le coût des résines MF pures, il faut co-condenser l'urée avec la mélamine et le formaldéhyde pour obtenir des résines MUF à usage semi- extérieur.

Au niveau des performances et du prix, les résines MUF peuvent être considérées comme intermédiaires entre les UF et les MF : elles résistent mieux aux intempéries que les UF et elles sont moins chères que les résines MF. Leur couleur est blanche comme les résines UF et MF, c'est un avantage par rapport aux résines PF et PUF.

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

3.2.1.1 Principes de préparation des adhésifs MUF

Actuellement, il existe deux méthodes pour la préparation des résines MUF. Pour la première méthode, on doit préparer les résines UF et MF dans des conditions différentes et les mélanger ensuite avant utilisation. Pour la deuxième méthode on procède à la co-condensation, de la mélamine, de l'urée et du formaldéhyde on ajoute les produits obtenus dans le réacteur. La réaction dure quelque temps dans des conditions alcalines et acides différentes, on obtient ainsi une vraie copolymérisation entre l'urée et la mélamine qui deviennent des résines co-condensation MUF. Jusqu'ici, il est difficile de dire quelles méthodes sont les meilleurs pour les colles du bois, parce que les deux méthodes ont obtenu de bons résultats.

Les principes des résines co-condensation Mélamine-Urée-Formaldéhyde nécessitent deux étapes, comme les résines UF, la réaction méthylolée et la réaction de polycondensation.

1) Dans des conditions alcalines, l'urée et la mélamine avec le formaldéhyde réagissent et s'additionnent pour générer les dérivés de l'urée méthylol et les dérivés de la mélamine méthylol, Figure 17.

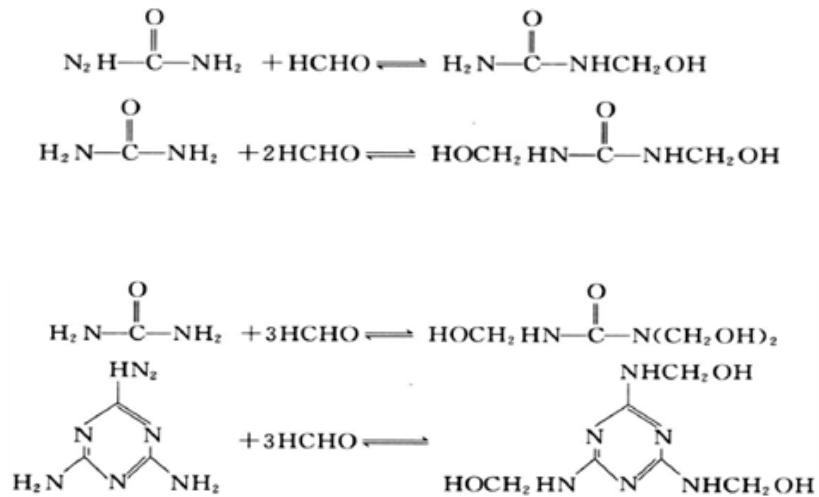
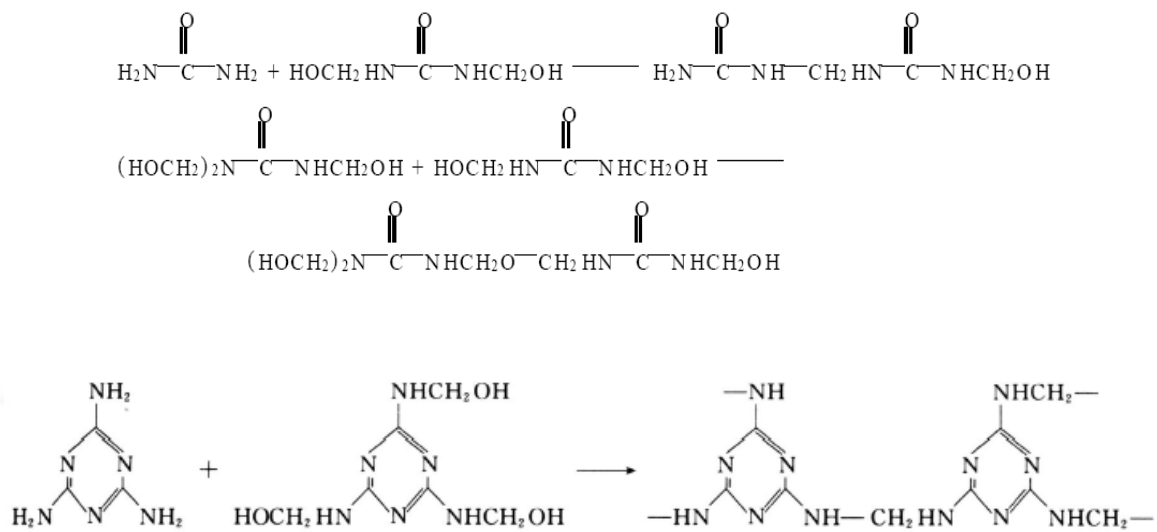


Figure 17. Les réactions d'additions se produisent entre l'urée avec le formaldéhyde, et la mélamine avec le formaldéhyde dans des conditions alcalines

2) Dans des conditions acides, les réactions de polycondensation se produisent entre l'urée méthylol et la mélamine méthylol pour donner du méthylène selon la figure 18.



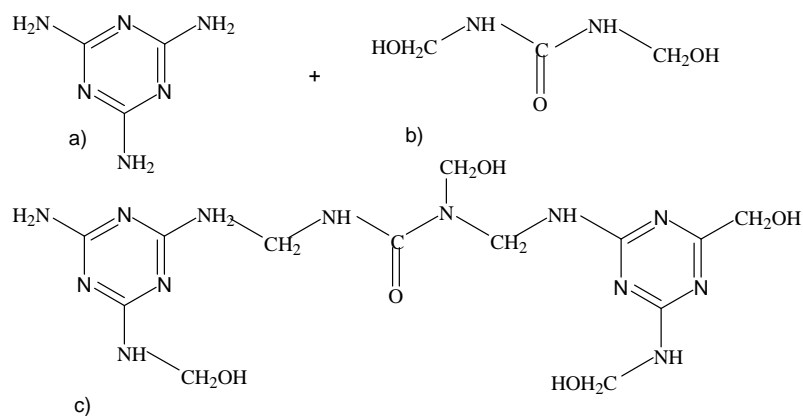


Figure 18. Réactions de polycondensations entre l'urée et la mélamine avec le formaldéhyde dans des conditions acides

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

3.2.1.2 L'analyse des paramètres de synthèse de résine

Les performances de la résine, la structure chimique et les paramètres de synthèse sont étroitement liés. (Les matériaux, le rapport molaire, le pH, la réaction de la température, les temps de pause, l'environnement immédiat, etc.).

1). Les matériaux : nous avons utilisé le formaldéhyde, l'urée, la mélamine pour préparer les résines MUF. Parfois, quelques impuretés dans l'urée, par exemple, le sulfate, le biuret et l'ammoniac libre, ont un plus grand impact sur le processus de synthèse de la résine. Le formaldéhyde est plus sensible, la concentration, les quantités d'acide formique et de méthanol sont importantes. Nous devons utiliser des matériaux dont la validité est reconnue, sinon, les résines se solidifient et leur réaction est très difficile à contrôler.

2). Le rapport molaire : dans la résine MUF, le rapport molaire entre le formaldéhyde, l'urée et la mélamine est lié directement à la teneur en formaldéhyde libre et les performances de la résine. La teneur en formaldéhyde libre est réduite si le rapport molaire entre le formaldéhyde

et l'urée est réduit. Dans les mêmes conditions du rapport molaire, si on augmente la quantité de mélamine, le formaldéhyde avec la mélamine génère le méthylol mélamine ; après la condensation de méthylol urée, la résine MUF apparaît. Il est aussi intéressant d'indiquer [Mercer et Pizzi, 1994], selon quel rapport molaire la performance de la résine est la meilleure. Dans les résines à faible rapport molaire (M+U) : F, on enregistre une résistance optimale du panneau pour un rapport de 1:1,6. En outre, la résistance à sec du panneau croît avec une proportion croissante de formaldéhyde. Quand le rapport molaire M/U de 1.0 et le rapport molaire (M+ U) : F de 1.5 s'ajoutent, la résine réduit l'émission de formaldéhyde. [Tohmura et al., 2001]. Pour différents pourcentages de mélamine (2%-47%), si le rapport molaire (M+ U) : F passe de 1,1 ; 1,5 à 1,9, on obtient de très bons résultats pour les panneaux de particules et les contreplaqués et l'émission de formaldéhyde est faible. [Young et Kim, 2004 ; Park et al., 2009 ; BONO et al., 2003 ; MERCER et PIZZI, 1996].

3). Le pH : les différentes valeurs du pH en solution aqueuse ont une incidence directe sur la structure chimique de la résine et sur la vitesse des réactions entre l'urée, la mélamine et le formaldéhyde. Dans la réaction d'addition entre urée, mélamine et formaldéhyde, on obtient l'urée méthylol et la mélamine méthylol. Si le pH est trop haut ou trop bas, il n'est pas propice à la conduite efficace de la réaction. Dans l'étape de polycondensation, la valeur du pH est plus importante, si le pH est trop bas, la réaction est difficile à contrôler, la résine est fragile, donc elle n'est pas propice à l'utilisation.

4). La température et le temps de réaction : la température et le temps de réaction ne sont pas sans importance ils représentent un facteur essentiel dans la formation de la résine. En particulier, dans la réaction de polycondensation, quand la température de réaction est élevée, la vitesse de réaction augmente, la teneur de la substance libre augmente dans la résine et influence le stockage de la résine. La vitesse de réaction de polycondensation est très rapide et cause la répartition inégale de poids moléculaire, et de gel. Quand la température est trop basse, la réaction de polycondensation est lente, la résine obtenue a un faible degré de polycondensation, une viscosité faible. La vitesse lente durcit la résine, ce qui donne une cohésion inférieure. Le temps de réaction est directement lié au degré de polycondensation de la résine, ce qui affecte les performances de la résine ainsi que la qualité du produit.

Tous les facteurs ne sont pas seuls dans un même système de réaction, ils ont une mutuelle interdépendance, afin d'obtenir la résine idéale.

3.2.1.3 Synthèse des résines MUF

Des études récentes [Mercer et Pizzi, 1994] ont permis de définir une meilleure méthode de production des résines MUF, performantes pour la fabrication des panneaux de particules.

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

1). La mélamine avec le formaldéhyde auquel on ajoute une première quantité d'urée ensuite une seconde quantité d'urée permet d'obtenir le MUU.

2). La première quantité d'urée avec le formaldéhyde et la deuxième quantité d'urée à laquelle on ajoute de la mélamine permet d'obtenir l'UMU.

3). La première quantité d'urée avec le formaldéhyde, suivie de l'addition de mélamine et enfin d'une deuxième quantité d'urée permet d'obtenir l'UMU.

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

Les résines MUF ont de bonnes performances puisqu'elles permettent la fabrication de panneaux de particules de production standard et qu'elles sont capables de satisfaire aux exigences des normes européennes. [European norme, 2004]. Ceci peut être obtenu par une procédure de réaction par étapes UMU.

Cette réaction implique, au début de la synthèse, la préparation d'une résine UF, suivie d'une addition de mélamine et d'une addition supplémentaire d'urée.

Le diagramme de fabrication d'une telle résine est reporté sur la Figure 19 [Mercer et Pizzi, 1994]. Avec cette procédure, que nous appelons méthode séquentielle, on peut préparer une résine MUF avec un rapport massique M : U compris entre 45:55, 47 :53 et 50:50, avec des caractéristiques de résistance à l'eau vraiment excellentes [Mercer et Pizzi, 1994 ; Zanetti et Pizzi, 2004].

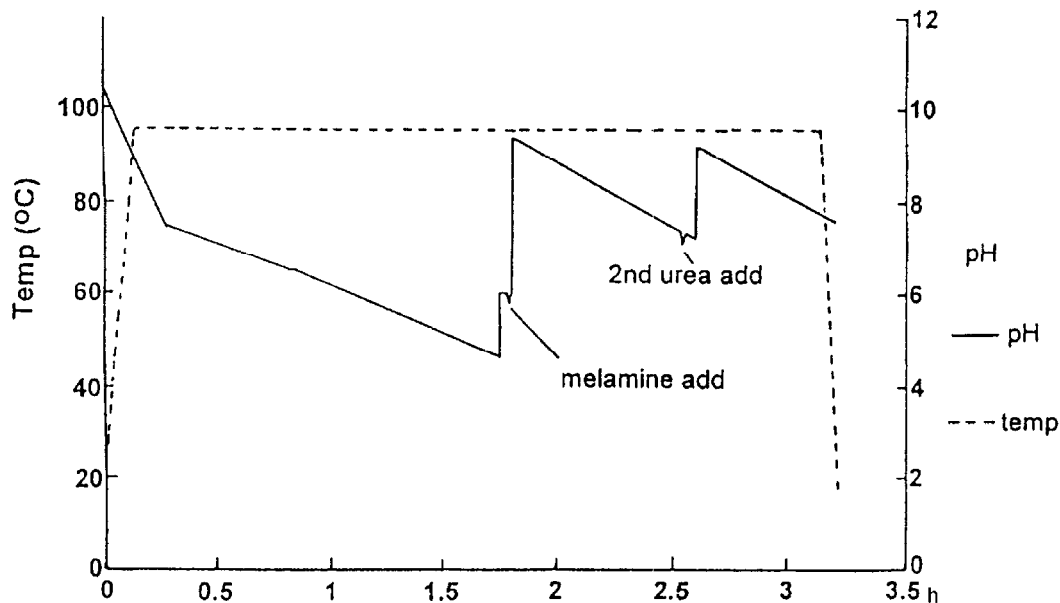


Figure19. Diagramme de synthèse d'une résine MUF (étape UMU) [Mercer et Pizzi, 1994]

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

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

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

Higuchi et al. [Higuchi et al., 1991] ont proposé une structure de la résine MUF durcie, à partir du comportement à l'hydrolyse de celle-ci (Figure 20). La résine MUF se décompose en cinq fractions dont deux fractions de résidus mélamines et trois fractions de résidus uréiques.

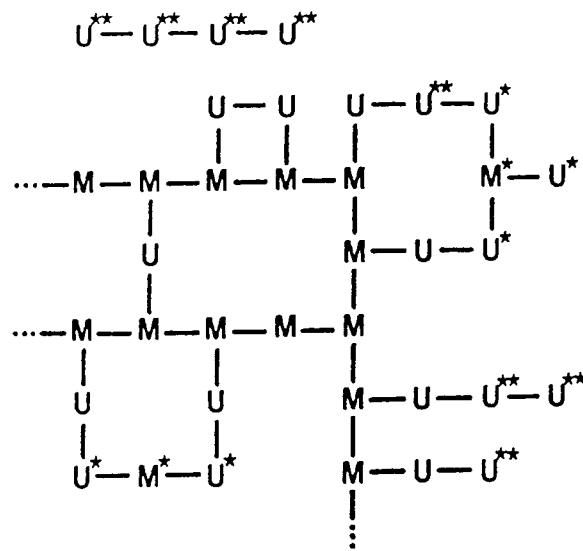


Figure 20. Structure d'une résine MUF selon [Higuchi et al., 1991].

Sur la figure 20, M et U d'une part et M*, U*et U** d'autre part représentent respectivement les fractions difficiles et plus faciles à dissoudre. Les "—" représentent les ponts méthylène ou diméthylène-éther de l'urée et de la mélamine [Higuchi et al., 1991 ; Subiyanto et al., 1989 ; Subiyanto et al., 1989 ; 1988 ; Yin et Deglise, 1995].

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

3.2.1.4 L'analyse des résines MUF.

L'analyse de résines MF et MUF est très difficile, surtout quand le type de résine et sa synthèse sont inconnus. La technique ^{13}C -RMN est la méthode la plus adaptée pour l'analyse des résines MF et MUF, car les pics caractéristiques des différents groupes structurels de la résine peuvent être identifiés facilement [Tomita et Ono, 1979].

Cette méthode est aussi tout à fait adaptée pour comparer la structure des résines MUF obtenues par méthodologie de synthèses différentes [Mercer et Pizzi., 1994].

Dans des études récentes, on utilise les spectres ^{13}C -RMN de résines MUF pour prévoir la qualité de la résine une fois durcie. Cette procédure a été appliquée avec succès aussi sur des résines UF [Ferg et al., 1994 ; Panangma et Pizzi, 1996 ; Mercer et Pizzi, 1996].

L'assignation des pics des spectres ^{13}C -RMN, soit pour les résines UF, soit pour les résines MF et MUF, est bien connue. En 1996, Mercer et Pizzi [Mercer et Pizzi, 1996] ont présenté, pour une résine MUF liquide, une méthode pour identifier les principaux groupements chimiques responsables de la cohésion de la résine une fois durcie et ceux qui sont responsables de l'émission de formaldéhyde des panneaux. On a montré la relation entre les rapports des signaux ^{13}C RMN avec la contrainte de rupture en traction perpendiculaire des panneaux de particules (voir formules 1 et 2), et on a montré aussi la relation entre le rapport de ces signaux avec l'émission potentielle de formaldéhyde des panneaux de particules (voir formules 3 et 4) :

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

$$2) \text{ Contrainte après vieillissement (MPa)} = 0,202 * \frac{1}{(2+3)} + 2,318 * \frac{\text{Me}}{(\text{Me} + \text{Mo})}$$

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

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

Où :

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

2= pics de la mélamine substituée

3= pics de l'urée substituée

Me = groupements méthylène et Mo = groupements méthylol

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

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

La figure 21 montre le spectre ^{13}C RMN pour une résine MUF de bonne qualité avec un rapport massique (M : U) = 34:66 à 55 :45 et un rapport molaire (M : U) : F de 1:2.1. Le signal très fort à 40 ppm est dû au solvant. Ce spectre donne l'exemple d'une résine avec un niveau élevé d'hydroxyméthylation, confirmé par le pic intense à 65 ppm (déplacement chimique du groupe - NHCH₂OH). Il est très important que ce pic soit aussi intense que les pics de la région du spectre comprise entre 160 et 170 ppm [MERCER et PIZZI, 1996]. Bien sûr, le FT-IR aussi a analysé les mêmes tendances d'espèces moléculaires, dans ce contexte, il est considéré principalement comme un autre bon outil d'analyse pour la préparation de résine MUF [Kandelbauer et al., 2007]. Sinon cela indiquerait que la réticulation ne s'est pas bien

passée avec une pénurie des pics qui caractérisent les points de branchement potentiels ou points de réticulation (compris entre 68 et 80 ppm), et que la résine est de mauvaise qualité.

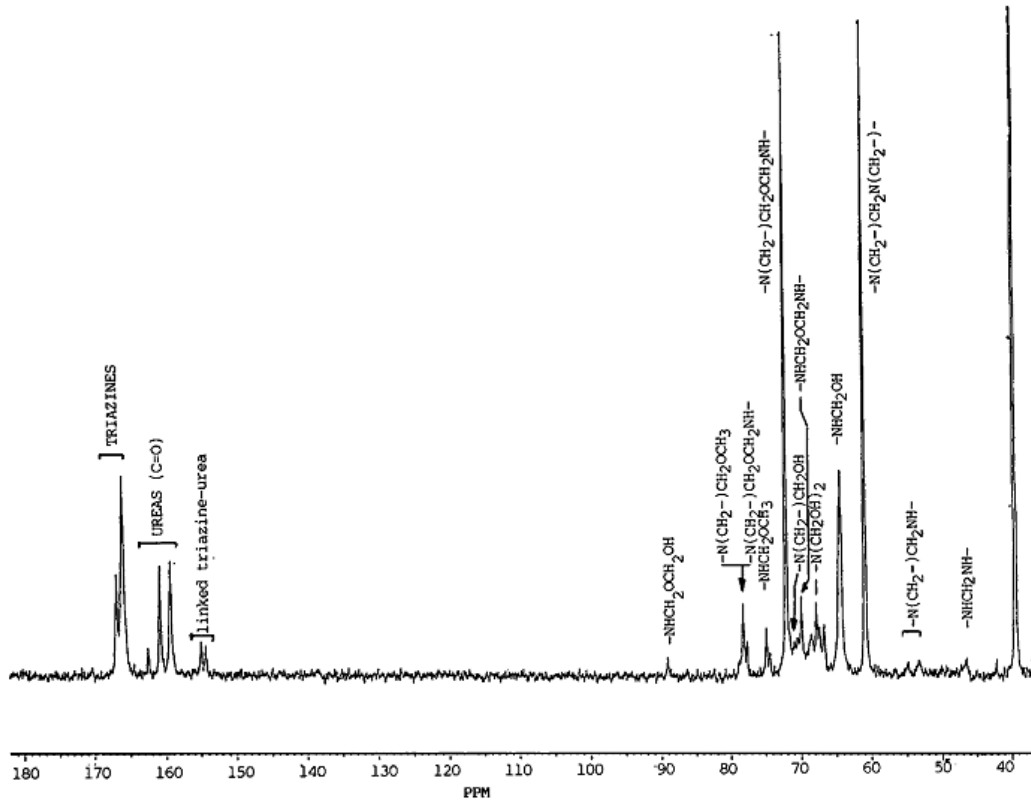


Figure 21. Spectre ^{13}C -RMN d'une résine MUF avec un rapport massique (M :U) = 34:66. [MERCER et PIZZI, 1996]

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

* prévoir les caractéristiques physiques de la résine durcie. Par exemple, la quantité d'urée joue sur les propriétés du joint de colle.

* indiquer la procédure de synthèse utilisée. Dans l'exemple donné, il s'agit d'une méthode UMU [Mercer et Pizzi, 1994].

* définir le taux de mélamine « utile » pour la performance de la résine : une augmentation de la proportion de mélamine totale de 26% à 50% provoque une amélioration des propriétés de la résine. Par contre, le passage de 50 à 60% n'est pas accompagné d'un effet appréciable sur les propriétés de résistance à l'eau, ce qui pourrait justifier le coût plus élevé d'une telle résine.

Le durcissement est la plus importante des réactions chimiques, la résine thermodurcissable génère une force de liaison par une réaction de durcissement. Par conséquent, le contrôle du processus de durcissement, la réaction de durcissement et le mécanisme de durcissement sont très importants.

Kim a étudié l'énergie d'activation de la résine de mélamine-urée-formaldéhyde par DSC [KIM et al., 2006]. TG-DTA a été également utilisé pour l'analyse des caractéristiques thermiques et cinétiques de la résine modifiée UF par mélamine [Kadri et al., 2010 ; Siimer et al., 2008 ; Likozar et al., 2011]. Les autres méthodes, TMA (l'analyse thermomécanique) et DMA (l'analyse thermomécanique dynamique) ont été utilisées pour étudier le comportement de durcissement et la viscoélasticité de la résine et ont montré le MOE (module of elasticity) (Figure 22) et le module de stockage dynamique [Onic et al., 1998 ; Zanetti et Pizzi, 2002 ; Kamoun et Pizzi, 2000 ; Kamoun et al., 2003].

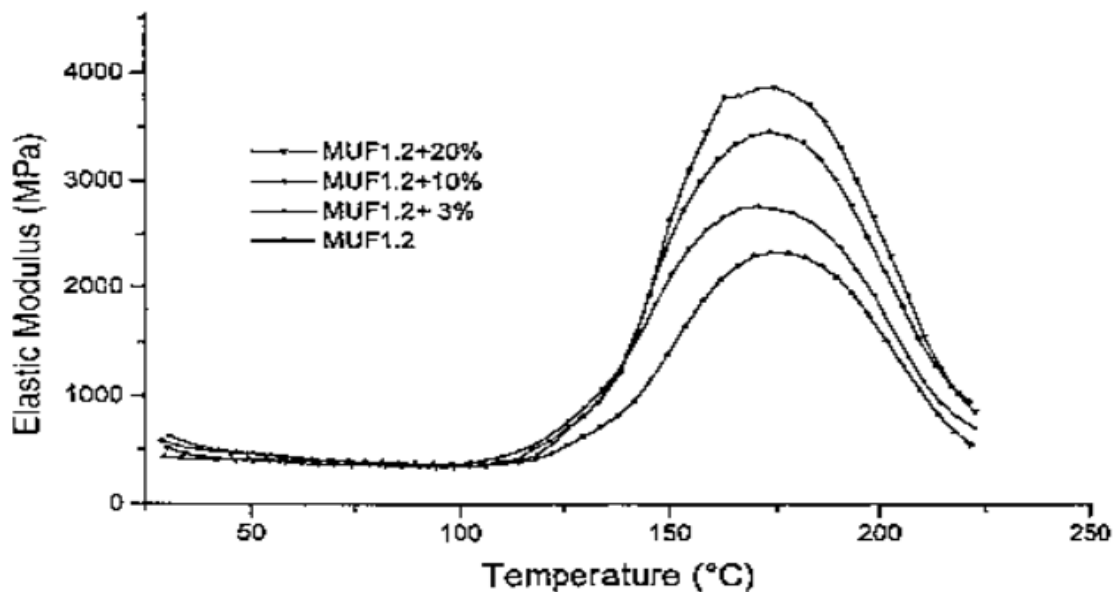
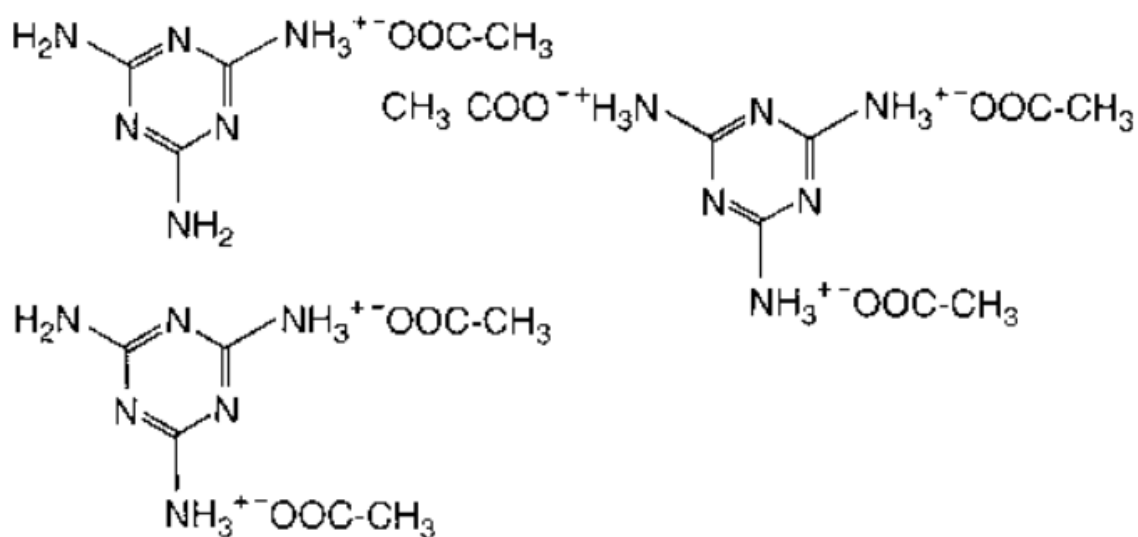


Figure 22. Le TMA : résultats pour les résines MUF avec durcissement [Zanetti et Pizzi, 2002]

3.2.1.5 L'amélioration des performances des résines MUF

Il existe plusieurs techniques efficaces pour diminuer nettement la teneur en mélamine dans les colles à bois MUF sans perte des performances. L'utilisation d'autres additifs permet d'améliorer la qualité de la résine. Parmi ceux-ci, les sels de mélamine/acide, l'acétate de mélamine sont utilisés comme durcisseurs des résines UF pour le contreplaqué ainsi que comme améliorants de leur performance.



L'imino (amino) à base de méthylène intermédiaire est obtenu par la décomposition de l'hexaméthylènetétramine stabilisé par la présence des SO_4^{2-} and HSO_4^- , ou sulfate hexamine, seulement 1 à 5% en poids, il a amélioré nettement la résistance à l'eau et aux intempéries et la performance de la résistance à l'humidité de l'IB des résines durcies MUF pour des panneaux de particules [Zanetti et Pizzi, 2003 ; Kamoun et al., 2003].

3.2.1.6 Le durcissement des résines MUF sans chauffage

Les résines MUF peuvent être utilisées pour les bois lamellés collés et les bois entures par l'utilisation de durcisseurs acides. Dans toutes les applications extérieures et semi-extérieures, une ligne de colle transparente/invisible est préférable pour des raisons esthétiques, puis les résines MUF sont préférées aux adhésifs plus classiques PRF (phénol-résorcinol-

formaldéhyde) utilisés à cette fin. Maintenant, beaucoup de bois lamellés collés et les bois entures utilisent les résines MUF en Europe en raison de son absence de couleur et de sa résistance à l'eau, quant aux résines PRF elles continuent d'être utilisées en Amérique du Nord.

Les résines PRF "honeymoon" qui ont un durcissement rapide pour les bois lamellés collés et les bois entures sans chauffage sont utilisés depuis trente ans déjà [Pizzi, 1983 ; 1994]. Les résines MUF aussi "honeymoon": la résine mélamine et la résine résorcinol ont déjà été étudiées séparément [Properzi et al., 2001]. Cependant, toutes les améliorations apportées aux résines MUF commercialisées sont encore basées sur un composant résorcinol. Ainsi, une résine MUF de haute teneur en mélamine peut diminuer les quantités de résorcinol. Milan a confirmé cette conclusion selon un processus spécial : les résines MUF sont nettement supérieures aux résines PRF dans une utilisation structurelle [Sernek et al., 2008].

Plus récemment a été développé un adhésif MUF utilisé dans le bois lamellé-collé et les entures multiples où le composant est une résine MUF de haute performance grâce à l'addition de 1.5% carboxyméthylcellulose (CMC) [Properzi et al., 2001] (Figure 23). Le système de résine a également été testé avec succès dans l'industrie pour la production d'entures multiples de contreplaqué et de lamellé collé, son durcissement est rapide en température ambiante (Figure 24).

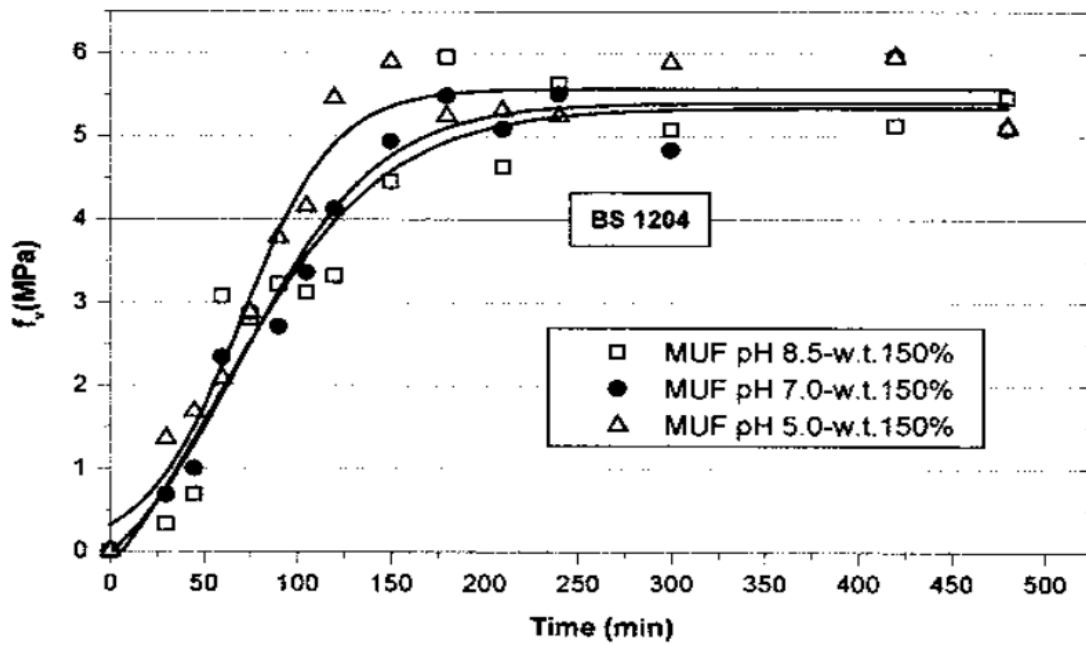


Figure 23. Augmentation de la force de traction, en fonction du temps, des joints par les résines MUF : effet de la variation du pH de la résine (composant A). [Properzi et al., 2001]

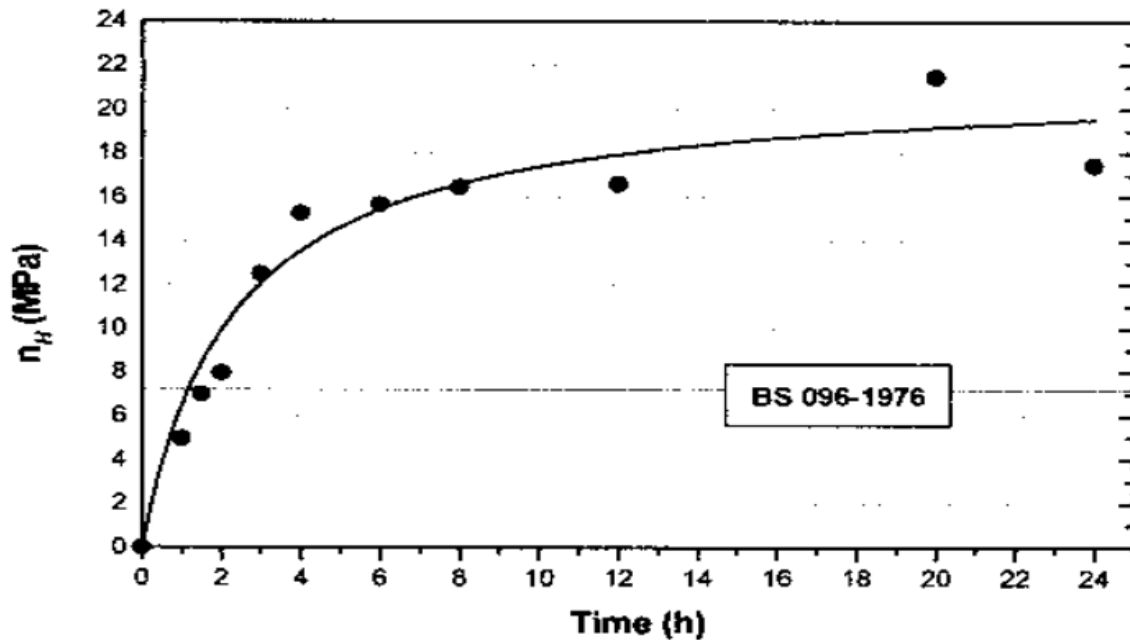


Figure 24. Augmentation de quatre points de résistance à la flexion en fonction du temps d'entures multiples de pins collés avec le système. MUF [Properzi et al., 2001]

Les applications des résines MUF, lune de miel, à durcissement rapide dans les systèmes adhésifs n'ont pas besoin de résorcinol pour des joints de qualité extérieure et pour le lamellé-collé. Tous les résultats ont satisfait les exigences des normes spécifiques aux adhésifs.

Les paramètres ont été donnés lors de la détermination pour les résines MUF, lorsque la teneur en mélamine est inférieure à 20%, la performance des produits avec le MUF décroît sérieusement, l'ajout de résorcinol n'est pas efficace.

Les résines « lunes de miel » MUF présentent les mêmes avantages que les autres adhésifs « lunes de miel », le taux de durcissement est élevé, la durée de conservation est longue, la résistance à l'humidité est grande.



3.3 Assemblage par le soudage

3.3.1 Soudage du Bois

Le soudage des matériaux thermoplastiques est utilisé depuis longtemps, notamment dans l'industrie automobile. Les composites pouvant être assemblés par soudage dépendent du type de configuration du joint, de la résistance requise, de la vitesse de production, du coût de production, de la qualité de produits et des exigences environnementales. Le soudage consiste en la fusion des polymères adjacents grâce à une source de chaleur, la soudure se formant en refroidissant. Actuellement, il existe deux méthodologies pour souder les bois, à savoir le soudage linéaire et le soudage rotatif (Figure 25).

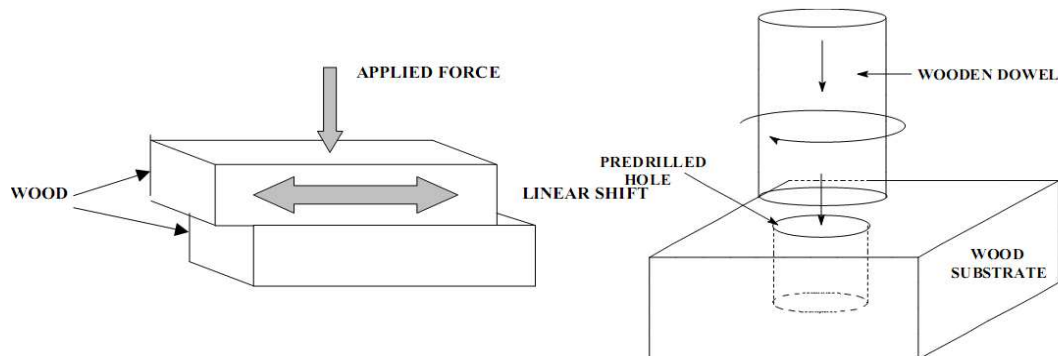


Figure 25 Soudage du bois par soudage linéaire (à gauche) et soudage rotatif (à droite)

Toutes ces techniques de soudage sont gouvernées par la génération de chaleur due au mouvement de friction, les paramètres influant la production d'énergie sont importants : d'une part, les paramètres de la machine à souder comme par exemple la pression, la fréquence et l'amplitude du mouvement de friction, le déplacement vertical ou le temps de soudage; d'autre part, les propriétés matérielles telles que l'humidité, l'orientation des cernes annuels, la densité, l'espèce du bois, etc. Pour obtenir des performances de haute qualité, une optimisation minutieuse des paramètres doit être réalisée pour chacune des applications.

Les premiers assemblages de plastiques soudés par vibration ont été effectués dans les années 70 [Henning, 1942] alors que les premiers assemblages performants de métaux ont été réalisés en Union Soviétique et en Tchécoslovaquie à la fin des années 50 [Vill et al., 1957]. À partir de là, la technologie du soudage par friction a été développée et appliquée à de nombreux matériaux dans l'industrie automobile, la fabrication d'outils.

Le soudage du bois a fait l'objet de plusieurs projets de recherche du département architecture, Bois et Génie Civil de la Haute École Spécialisée Bernoise depuis 1993. Ces technologies ont été présentées comme étant de nouvelles alternatives aux adhésifs classiques permettant de réaliser des joints de façon extrêmement rapide. Divers matériaux thermoplastiques (polyamides, polycarbonates et acrylonitrile-butadiène-styrène) et plastiques durs ont été testés sur des bois de feuillus et résineux. Les soudages ont été réalisés par ultrasons, par friction linéaire et enfin par friction rotative. Il s'agissait d'assemblages surfaciques par application d'un film de thermoplastique ou d'assemblages ponctuels par l'introduction d'un tourillon thermoplastique.

L'idée de souder du bois massif sans aucun autre matériau d'apport apparaît pour la première fois en 1996-1997 comme le témoignent les brevets d'invention de Sutthof [Sutthof et Kutzer, 1997 ; Sutthof et al., 1996]. Ces brevets proposent un procédé pour la réalisation de joints soudés par friction permettant l'assemblage de pièces de bois sur lesquelles une pression est exercée simultanément à une friction entraînée par un mouvement relatif des pièces. Mais aucune précision sur les essais de Sutthof concernant cette invention ne se trouve dans la littérature. En 2001, Gliniorz et Natterer définissent deux types de soudage du bois (wood welding) [Gliniorz et al., 2001]: le soudage par adhésif chaud (hot glue welding) et le soudage par pyrolyse (pyrolyse welding) sans adhésif. Les auteurs ne donnent que très peu d'informations sur les essais menés et insistent essentiellement sur les technologies utilisées (ultrasons pour le soudage par adhésif chaud et friction pour le soudage par pyrolyse). Les premières études détaillées publiées sur le soudage du bois sans adhésif et sur le soudage par friction linéaire seront celles de Gfeller et al. [Gfeller et al., 2003], et les premières études sur le soudage par friction rotative sont celles de Pizzi et al. [Gfeller et al., 2004].

Deux techniques sont principalement utilisées pour le soudage du bois. La première étant le soudage linéaire obtenue par mouvement vibrationnel entre deux ou plusieurs pièces de bois

solides et la seconde technique par insertion d'une cheville à laquelle on induit un mouvement rotatif ; normalement, le diamètre de la cheville est de 2mm supérieur à la taille du trou.

3.3.2 Soudage du bois par friction linéaire

3.3.2.1 Les principes

Le soudage par friction linéaire (ou soudage par vibration) est l'une des nombreuses techniques dans laquelle la chaleur est générée par le mouvement mécanique des pièces à souder. Les deux pièces à joindre sont mises en contact sous une certaine pression. Une pièce est bloquée tandis que l'autre effectue un mouvement linéaire réciproque dans le plan du joint (Figure 26).

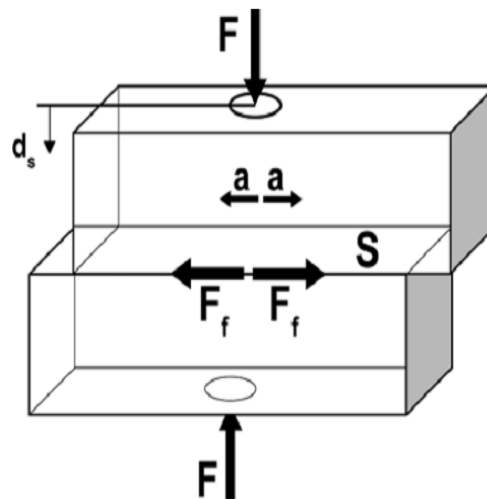


Figure 26. Principe du soudage par friction linéaire : Force appliquée (F), Amplitude (a), Fréquence (f), Temps de soudage (t_s), Déplacement de soudage (d_s), Temps de maintien (t_m), Pression de soudage (P_s)= F/S , Force de friction (F_f). [Chedéville, 2008; Giese, 1995]

Deux échantillons de bois sont d'abord appliqués l'un contre l'autre en exerçant une force (F). Cette zone de contact deviendra éventuellement la surface de soudage (S) suite à un mouvement linéaire (F_f) qui produit une friction à l'interface (F_f). Le déplacement des échantillons est de 3 mm ou moins généralement, à une fréquence de vibration de l'ordre de 100 Hz, dans le plan du joint. Une fois que le soudage est complété après quelques secondes

(t_s), la vibration est arrêtée et la pression entre les deux pièces est maintenue quelques secondes (t_m) jusqu'à la solidification de l'interface de soudage [Leban et al., 2005].

Grâce au système d'entraînement et à un outillage adéquat, une vibration linéaire, oscillatoire est mise en place. Celle-ci peut être obtenue avec diverses fréquences. Généralement, les machines ont des fréquences de travail de 100-300 Hz et des amplitudes continues de 0,25-2,5 mm [Hiermaier, 1998]. Si l'on considère le mouvement de friction comme une oscillation harmonique, on obtient une amplitude a_0 et une élongation a_t en position de repos pour la fréquence f :

$$a_t = a_0 \sin(\omega t)$$

Avec

$$\omega = 2 \pi f$$

On en déduit la vitesse relative effective de friction v_t :

$$v_t = \frac{2\pi}{\sqrt{2}} fa$$

Les valeurs classiques de la vitesse relative effective sont de 500 à 1300 mm/s.

3.3.2.2 Paramètres influents lors du soudage linéaire

Ces paramètres sont notamment le réglage de la machine et les propriétés du matériel et des matériaux.

Les paramètres de soudage sont présentés ci-dessous :

* Pression de soudage (KN) : la pression est exercée sur l'échantillon au cours d'un mouvement de frottement.

* Fréquence de soudage (Hz) :

* Pression maintenue (KN) : La pression de serrage exercée sur les deux pièces après la fin du mouvement de frottement.

* Temps de soudage, (S) : Durée du procédé de soudage par frottement jusqu'à ce que le mouvement soit arrêté.

* Longueur de déplacement (mm) : amplitude du mouvement de frottement.

* Essences de bois : le bois rigide, le bois léger, le duramen, l'aubier.

* Equilibre de la teneur en humidité du bois, EMC (%)

* Dimensions de l'éprouvette (mm)

* Temps de maintien, (S) : durée de la tenue du spécimen sous la pression de serrage après la fin du mouvement de frottement.

Des études sur le soudage par friction linéaire [Schlarb, 1989 ; Giese, 1995] ont montré que le déplacement de soudage (ds), indépendamment de la géométrie des échantillons, du matériau et des paramètres, suit un cours temporel qui se divise en six domaines caractéristiques (Figure 27) :

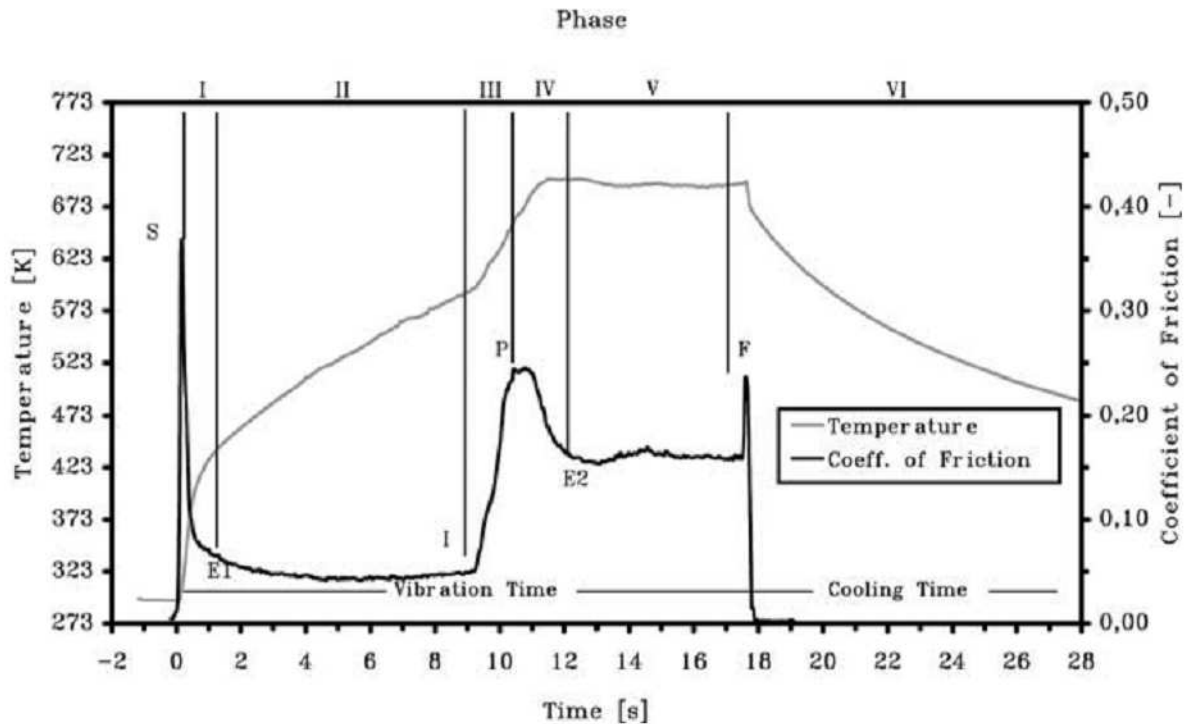


Figure 27 : Représentation des différentes phases (I-VI) du procédé de soudage par friction linéaire. [Stamm, 2006].

1) Phase I: Pendant la phase initiale du processus de soudage, les deux pièces sont mises en contact sous une certaine pression (point S). Les surfaces sont polies en raison du frottement limité. La surface relativement rugueuse conduit à une rapide augmentation de température causée par le polissage des surfaces qui sont à leur tour entraînées par le mouvement de friction. L'évaporation de l'humidité de l'échantillon, la température initiale d'environ 120 °C, a conduit à une diminution du coefficient de frottement.

2) Phase II: Cette phase (entre E1 et I) montre un coefficient de frottement constant, par conséquent, l'augmentation de la température est presque linéaire.

3) Phase III: Cette phase débute par une augmentation rapide de la force de frottement (point I) accompagnée d'un dégagement de fumée. Pendant cette phase, les surfaces commencent à se décomposer en raison de la chaleur de frottement à une température d'environ 320°C, la force de frottement augmente continuellement et atteint un pic au point P, à cause de la décomposition thermique des surfaces.

4) Phase IV: L'obtention de la température maximale de 320°C à 440°C dans cette phase conduit à un équilibre de température ainsi qu'à une force de frottement (E).

5) Phase V : La caractéristique de cette phase est l'équilibre de la force de frottement qui est maintenue jusqu'à la fin du mouvement de frottement entre E2 et F. Cet équilibre est basé sur la génération de chaleur par l'énergie de frottement ; après le fondu, les cellules du bois en décomposition et la fumée sont expulsées dans l'interface. L'évaporation de lévoglucosane et des produits de pyrolyse se déroule dans une plage de température comprise entre 300°C et 500°C [Shafizadeh, 1985].

6) Phase VI: Cette phase correspond au refroidissement de l'échantillon et à la solidification de la matière en fusion à l'interface. Ce processus conduit à l'achèvement de la connexion.

La définition des paramètres de soudage optimaux doit tenir compte des propriétés anatomiques du bois pour une essence donnée soit sa densité, la largeur des cernes annuels et l'angle du fil du bois [Properzi et al., 2005]. Lors du soudage, la pression au niveau de l'interface comprime les fibres et la fusion suivie de l'écoulement du matériel ligneux entraîne une densification à l'interface. Le mécanisme de déformation par compression est étroitement relié à l'anatomie de l'essence utilisée. Les propriétés anatomiques telles que le type de cellule (trachéides, vaisseaux, rayons, etc) et leur lumen ainsi que l'épaisseur de la paroi cellulaire sont déterminantes. Leban et al. [Leban et al., 2004] et Wieland et al. [Wieland, 2005] ont étudié la densification à l'interface par microdensitométrie à rayon-X et par tomographie.

La direction du fil a une certaine influence sur le soudage linéaire du bois [Omrani et al., 2009]. Les résultats de résistance au cisaillement pour différentes sections de bois de hêtre soudées indiquent que le long de la direction longitudinale du fil du bois les résultats sont légèrement meilleurs chaque fois qu'une ou que deux surfaces sont de section tangentielle. La résistance au cisaillement est également bonne quand les deux pièces de bois ne sont ni tangentielles/ni radiales [Omrani et al., 2009].

3.3.2.3 Les enquêtes sur la résistance d'humidité du bois par soudage linéaire

Depuis 2003, certaines enquêtes ont été menées sur la résistance à l'humidité du bois par soudage linéaire. Normalement, la résistance à la traction du bois soudé a une bonne adhérence, elle est de 8~10 MPa pour le hêtre et de 2~5 MPa pour l'épicéa, mais les résultats des tests d'immersion dans l'eau ont indiqué que les joints ont une résistance très faible, donc sont conseillés pour une utilisation en intérieur seulement [Gfeller et al., 2004 ; Harms et al., 2004]. Les résultats indiquent que l'usage extérieur en bois soudés sans autre traitement n'a pas été recommandé [Stamm, 2006]. Quand on met les échantillons de soudage linéaire dans l'eau à 25°C après une ou trois heures, la force de traction perd presque 62% pour les arbres à caoutchouc et 98% pour les hêtres [Chedeville, 2008]. Wieland [Wieland et al., 2005] a donné des conseils pour améliorer la résistance à l'eau avec un certain nombre d'additifs d'origine naturelle, par exemple: l'huile de tournesol, la solution aqueuse de tannin, le polybutylène adipate et le furfural, les résultats ont montré que seuls la solution aqueuse de tannin et le furfural ont marché dans l'eau froide. Boonstra [Boonstra et al., 2006] a soudé du bois traité thermiquement pour augmenter la stabilité dimensionnelle et la durabilité du bois, le bois traité à la chaleur peut donner une bonne résistance, mais en général, les valeurs sont inférieures à celles obtenues avec du bois non traité. Mansouri [Mansouri et al., 2009] a changé les paramètres pour améliorer la résistance à l'eau, la fréquence est de 150Hz, le temps de soudage est d'une seconde et demie, l'amplitude de mouvement de frottement est de 2mm, finalement, les échantillons de soudage linéaire peuvent mettre 25h dans l'eau froide, le résultat obtenu est meilleur. Pour améliorer la résistance à l'eau du soudage linéaire, l'acétylène, le furfural, et l'huile chaude sont aussi utilisés, les résultats ont montré une amélioration considérable après les traitements [Jones et Pizzi, 2009].

3.3.3 Soudage du bois par rotation

En ce qui concerne la friction circulaire, les assemblages sont obtenus en insérant une cheville de bois cylindrique dans des trous préalablement percés ayant un diamètre de 1 ou 2 mm inférieur à celui de la cheville (Fig. 28, 29).

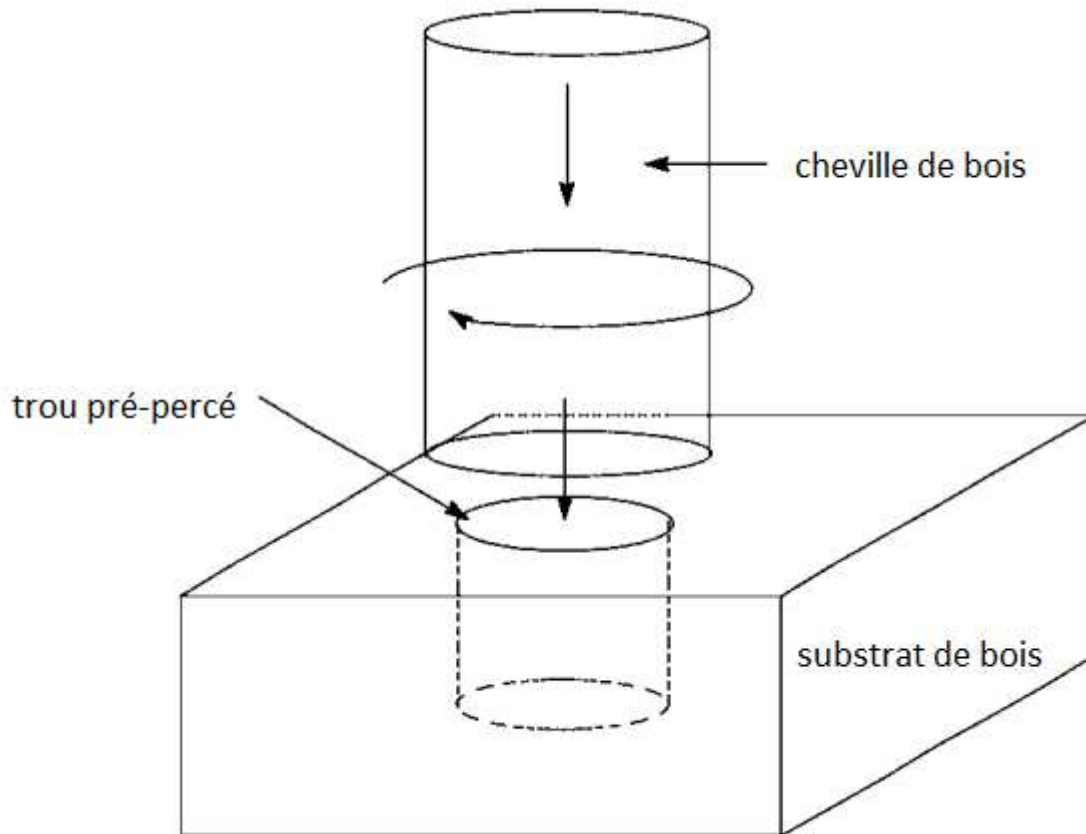


Figure 28 : Schéma du principe de soudage rotationnel du bois par friction de rotation [Pizzi et al., 2004]

Les principes du soudage rotatif sont les mêmes que ceux du soudage linéaire. La chaleur est générée quand se produit le mouvement mécanique entre le tourillon et les pièces à souder. La chaleur générée par la friction au niveau des deux surfaces (surface du tourillon et surface interne du support en contact avec le tourillon) crée une zone de fusion locale. La rotation est ensuite arrêtée, les pièces et le tourillon sont soudés et le joint refroidi sous pression permet de consolider la soudure.

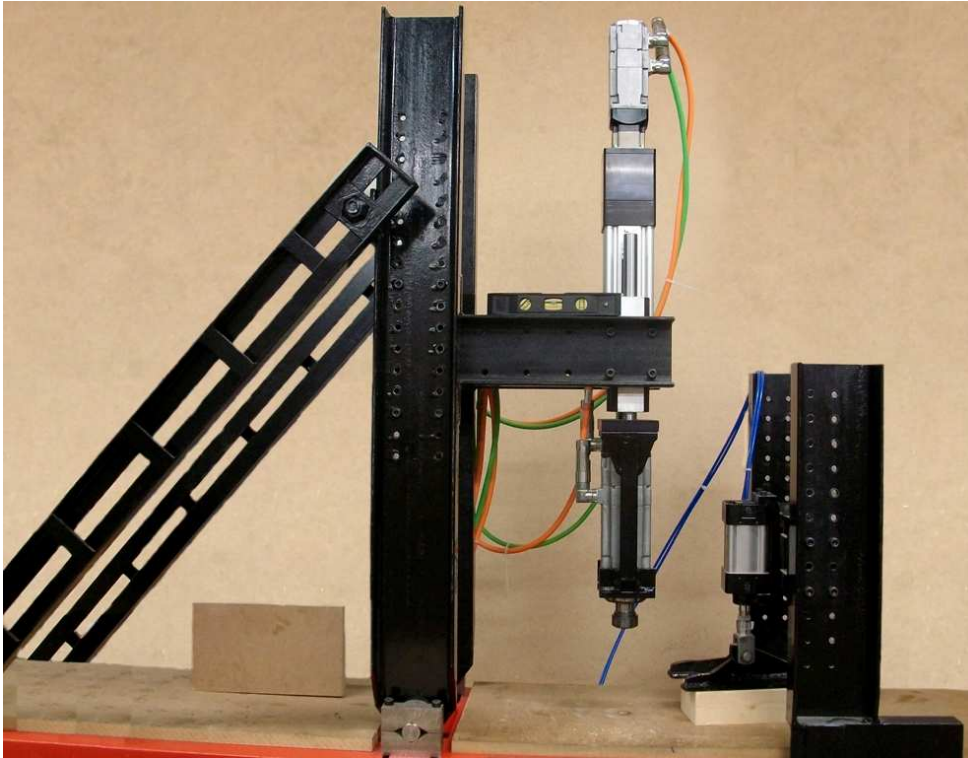


Figure 29. Les assemblages pour souder du bois par rotation

L'avantage de ce type de soudage est qu'on peut le réaliser même avec une simple perceuse manuelle contrairement au soudage linéaire qui nécessite une machine spécifique et des plastiques de grandes dimensions dont le coût est élevé. Les tourillons sont largement utilisés dans l'industrie de l'ameublement et sont généralement collés. Mais l'utilisation des colles présente de nombreux inconvénients : un coût de plus en plus élevé, un caractère polluant et donc dangereux pour la santé et l'environnement, un temps de séchage relativement long, etc. C'est pourquoi le procédé de soudage des tourillons sans utiliser de colle apparaît comme une alternative prometteuse dans ce secteur et cela d'autant plus si les propriétés mécaniques des assemblages obtenus sont comparables voire améliorées par rapport à celles d'assemblages collés.

La première étude scientifique exhaustive sur ce type de soudage, sans adhésif, est proposée par Pizzi et al. [Pizzi, 2004]. Dans le rapport de Gfeller, le procédé de soudage du bois obtenu par insertion d'un tourillon tournant à grande vitesse dans un substrat est optimisé et diffère considérablement du soudage du bois par vibration [Gfeller et al., 2003]. En ce sens que le frottement produit est obtenu par un mouvement continu unidirectionnel plutôt qu'alternatif.

Les limites de la technique et la façon de l'améliorer sont exposées. L'accent est mis sur la facilité de mise en œuvre d'un tel procédé par l'usage de machines simples. Le micro-densitomètre de rayons X a été employé pour visualiser au niveau microscopique ce qui se produit à l'interface du bois soudé. Une telle technique a déjà été employée avec succès pour confirmer une densification importante au niveau de l'interface dans le cas du soudage par friction [Leban et al., 2004].

Deux essences de bois, le hêtre (*Fagus sylvatica*), un bois rigide, et le sapin de Norvège (*Picea abies*), un bois léger, ont été employées comme substrats. Seul du bois de hêtre a été employé pour les tourillons (lisses ou à surface rugueuse). Les auteurs ont fait varier la direction du fil du substrat: Ainsi, des tourillons ont été insérés dans les directions radiale, tangentielle et longitudinale pour déterminer éventuellement une influence de l'orientation sur le soudage car il est connu que le bois se comporte différemment selon les sections de coupe [Kollman et al., 1975]. L'influence d'autres paramètres sur la résistance du joint, à savoir le temps de soudage et, par conséquent, le temps d'insertion du tourillon dans le substrat, sa vitesse de rotation, son aspect (lisse ou cannelé) et le type de substrat (bois rigide ou léger) a également été étudiée. Le sapin de Norvège, un bois léger, a été choisi pour voir si l'effondrement de ses cellules qui influence son soudage par vibration linéaire [Gfeller et al., 2003], a un impact similaire au cours du soudage rotatif. Les espèces de bois testées, les différences relatives de diamètre entre le tourillon et le trou de réception, et le temps de pressage se sont avérées des paramètres significatifs quant à la résistance du joint obtenue tandis que l'orientation relative du fil de la fibre du tourillon par rapport à celui du substrat, la vitesse relative de rotation dans une gamme limitée de valeurs et l'utilisation de tourillons rugueux (cannelés) ou lisses n'a eu aucune influence significative.

Le micro-densitomètre de rayons X et la microscopie électronique à balayage ont été employés pour déterminer les limites du procédé de soudage rotatif. Les valeurs des forces obtenues, bien que souvent élevées, ne correspondent qu'à la résistance d'une partie limitée du tourillon soudé au substrat (support). Malgré cela, les propriétés mécaniques des joints sont suffisantes et comparables voire supérieures à celles obtenues par l'intermédiaire d'adhésifs PVAc. L'utilisation de tourillons secs et insérés à chaud dans le substrat (après un préchauffage à température élevée (100°C)) a donné des résultats uniformément meilleurs que ceux obtenus par collage avec des PVAc.

La soudure par rotation de tourillons disposés en zigzag dans les assemblages en bois destinés à des applications extérieures a été étudiée par Omari. La possibilité de lier deux surfaces en bois à travers une interface en utilisant des tourillons soudés pour maintenir les deux pièces ensemble a été explorée. Cette configuration a été choisie sur la base que les bords des deux pièces en bois qui séparent les trous d'entrée et de sortie des tourillons dans les substrats sont les parties qui offrent la plus grande résistance à la force appliquée sur le joint. La rigidité des assemblages collés par un adhésif UF est supérieure à celle d'assemblages soudés par tourillons. La résistance à la rupture est due dans le premier type d'assemblages à la couche d'adhésif alors qu'elle est liée à la résistance des tourillons et du substrat dans le cas des assemblages soudés. En augmentant le nombre de tourillons entrecroisés, la rigidité et la résistance à la rupture du joint soudé se trouvent améliorées. La rigidité relative obtenue à sec pour le joint soudé est suffisamment correcte pour envisager d'assembler de cette manière des lamelles de bois afin de fabriquer un panneau latté [Omriani et al., 2007].

La durabilité des joints soudés soumis à un vieillissement climatique réalisé par insertion et soudage de tourillons disposés en zigzag présente une grande résistance et ce en absence d'adhésif. Après immersion pendant 2 heures dans l'eau bouillante, la résistance de l'assemblage est remarquable, bien qu'en dessous des valeurs requises dans la norme pour des applications extérieures [Omriani et al., 2008].

3.3.3.1 Paramètres influents lors du soudage rotatif.

Lors d'une étude sur le profil de densité pour le soudage rotationnel d'essences canadiennes, Rodriguez et al. [Rodriguez et al., 2010] ont observé un profil nettement plus uniforme pour l'érable à sucre que pour le bouleau jaune. L'érable à sucre offre de meilleures performances mécaniques que le bouleau jaune. Cette différence s'explique par les facteurs suivants

1) La vitesse d'insertion et de rotation de la cheville.

Un temps élevé d'insertion de la cheville et une haute température augmentent les risques que le bois à l'interface brûle, réduisant ainsi la qualité du soudage. Pour un temps de soudage prolongé, le lien de soudage peut se briser pour se reformer à nouveau mais seulement

partiellement. Ceci introduit le concept voulant que durant le soudage du bois, l'interface de soudage se forme et se détruit continuellement, mais également qu'un contact entre la cheville et le substrat est essentiel [Pizzi et al., 2004].

Omari et al. [Omrani et al., 2008] ont montré que quand des tourillons sont insérés à 22mm, les résultats indiquent clairement que la résistance à la traction dépend de la vitesse de rotation pendant l'insertion. Ainsi, à environ 1500r/mn, la force est à son maximum, dans la gamme de 1840-2150N. Des vitesses de rotation plus rapides diminuent la résistance mécanique du joint au début dans la gamme 1400-1500N à 4000 jusqu'à 4500r/mn et finalement dans la fourchette 1200-1300N à 6500r/mn. Une des raisons d'une telle diminution est l'endommagement croissant à l'interface par un taux trop élevé de frottement pendant l'insertion. En bref, l'augmentation très localisée de la température induite par le frottement entraîne une carbonisation de la matière à l'interface [Omrani et al., 2008]. Rodriguez et al. [Rodriguez et al., 2010] ont évalué l'influence de la vitesse de rotation de la cheville (1000, 1500 et 2500RPM) sur la qualité de soudage pour des essences canadiennes. Ceux-là ont noté que la vitesse de rotation influence de façon significative la qualité du soudage lors d'un soudage manuel au moyen d'une perceuse à colonne. La rapidité à laquelle la température atteint son point maximal entraînant la fusion du matériel ligneux pourrait expliquer ces résultats. Tant pour l'érable à sucre que le bouleau jaune, une vitesse rotationnelle de 1000RPM s'est avérée la vitesse optimale lors d'essais en traction.

Pour une insertion manuelle avec du hêtre, Ganne-Chedéville et al. [Ganne, 2005] ont observé une meilleure qualité de soudage à une vitesse de 1515RPM comparativement à 1165RPM.

Kanazawa et al. [Kanazawa et al., 2005] ont effectué des essais afin de comparer des vitesses d'insertion de 100 et 400mm min⁻¹ avant de conclure que la seconde vitesse d'insertion procure les meilleurs joints.

2) Ratio diamètre de la cheville et du trou.

Un aspect important relatif au soudage du bois s'avère la vitesse à laquelle la lignine atteint son point de fusion. Une bonne friction permet ainsi à la lignine d'atteindre plus rapidement son point de fusion, fournissant du même coup un meilleur joint.

Le ratio diamètre cheville/trou influence de façon significative la qualité du soudage [Pizzi et al., 2004]. Pour 10mm de diamètre de la cheville, les meilleurs résultats en traction ont été obtenus avec des trous pré-percés dans le substrat de 8mm de diamètre, normalement, le diamètre de la cheville est de plus de 2mm que celui du substrat. Cependant, le rapport de 1,25 est celui affichant les meilleurs résultats mécaniques ce qui confirme les résultats obtenus par Kanazawa et al. [Kanazawa et al., 2005].

Ganne-Chedeville et al. [Ganne et al., 2005] ont déterminé lors d'une insertion de type 2-blocs de 40mm d'insertion (20mm dans chacun des éléments) que les diamètres optimaux des trous pré-percés sont respectivement de 8mm pour le premier élément et de 7mm dans le second comparativement à 6 et 5,5mm. Des tourillons légèrement coniques ont été utilisés pour l'occasion. Lors d'une insertion dans un seul bloc à une profondeur d'insertion de 15mm, un ratio diamètre cheville/trou de 10/8mm est un paramètre très significatif.

3) Angle/sens d'insertion.

D'un point de vue mécanique, l'angle ou le sens d'insertion a également un impact non négligeable. La cheville peut être sujet à du cisaillement pur, et à de la tension ou encore à du cisaillement additionné de compression selon la configuration de l'assemblage et selon les contraintes en présence. Pour une insertion à 90° la cheville est essentiellement soumise à une contrainte en cisaillement, alors que pour une insertion à 45° la cheville est hautement déformée résultat d'un mélange de cisaillement et de tension. La contrainte de cisaillement est cependant moins importante à 45° comparativement à 90° (Figure 30), [Bocquet et al., 2006 ; 2007].

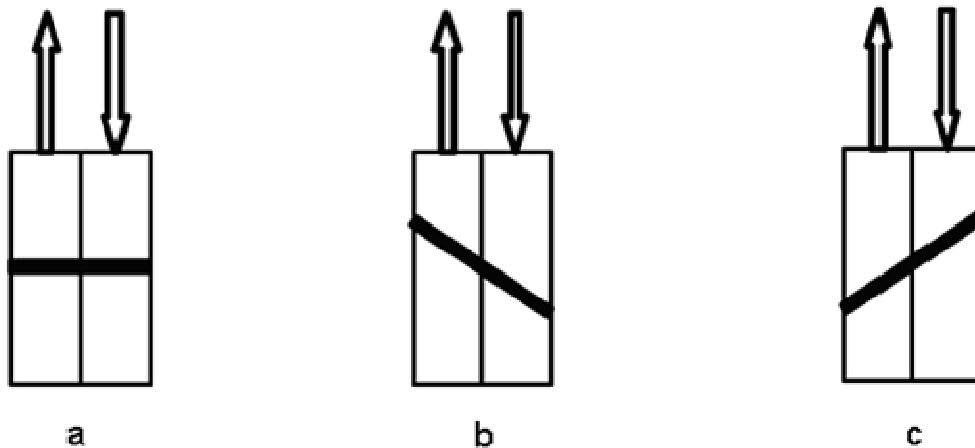


Figure 30 Représentation schématique du type de force à laquelle la cheville est soumise en fonction de l'angle d'insertion dans le substrat adapté [Bocquet et al., 2007]

Le soudage rotationnel est de qualité optimale lorsque le fil du bois de la cheville est perpendiculaire à celui du substrat. Kanazawa et al. [Kanazawa et al., 2005] ont trouvé qu'une insertion perpendiculaire au grain procure de meilleurs joints.

4) Profondeur d'insertion.

La surface de soudage effective, en lien direct avec la profondeur d'insertion, est un facteur déterminant sur la résistance mécanique du joint en traction. La surface de soudage étant proportionnellement reliée à la résistance mécanique du joint [Kanazawa et al., 2005]. Il est intéressant de voir la contribution des différentes portions de cheville lors d'une insertion de 30mm de profondeur, les zones étant 0-10mm, 11 à 20mm et 21 à 30mm. Bien que la vitesse d'insertion soit lente (1-7mm/sec) comparativement aux essais effectués actuellement (25mm/sec), il est toutefois intéressant de constater l'apport de chacune des portions sur la résistance globale du joint qui est inversement proportionnelle à la profondeur d'insertion. Ceci a permis de vérifier l'hypothèse de réduction du diamètre du trou pré-percé à mesure que la profondeur d'insertion augmente (diamètre de 8mm de 0-20mm et de 7,5mm de 21 à 30mm) pour améliorer la qualité des joints obtenus par soudage.

3.3.3.2 Paramètres influents lors du soudage applications et limites relatives à l'utilisation du soudage du bois.

Omrani et al. [Omrani et al., 2007] se sont intéressés au soudage pour les applications extérieures. Bien que le procédé résiste durant une certaine période aux intempéries en relation à un usage extérieur, les avancées actuelles ne permettent pas d'utiliser le soudage du bois pour des applications extérieures. Les assemblages sont cependant plus résistants que leur équivalent collé à l'aide d'une PVAc [Omrani et al., 2007]. Bocquet et al. [Bocquet et al., 2006] ont conçu un plancher de 4m² uniquement par la méthode de soudage à l'aide d'une perceuse manuelle et de chevilles de hêtre dans un substrat d'épinette. Des essais mécaniques ont permis de démontrer que le plancher conçu à l'aide de cette technique répond aux normes européennes à ce sujet. Renaud [Renaud et al., 2009] a conçu une chaise par la méthode de soudage rotationnel sans connecteurs métalliques ou colle. Des essais présentant des résultats satisfaisants ont également été effectués afin de joindre des panneaux OSB et MDF [Resch et al., 2006]. Ganne-Chedéville et al. [Ganne et al., 2005] se sont intéressés au couple lors de l'insertion de la cheville en fonction de la pénétration de celle-ci de même qu'au concept de « wood nail » qui consiste à insérer une cheville dans un substrat sans trou pré-percé sans toutefois fournir des résultats intéressants lors d'essais mécaniques.

Pizzi et al. [Pizzi et al., 2004] estiment à 60% la surface effective de soudage entre la cheville et son substrat. L'alignement entre l'axe longitudinal de la cheville et le trou pré-percé et les refroidissements localisés à l'interface durant le soudage pourraient expliquer ceci. Peu importe si l'assemblage est partiel ou complet à travers la seconde pièce, les propriétés mécaniques du joint formé seront les mêmes tant que la profondeur d'insertion est la même (Figure 31). La portion blanche présente une densification plus grande. Les flèches 1 et 2 indiquent respectivement l'absence de soudage, et le matériel en fusion a été transféré dans l'espace entre les 2 pièces de bois.

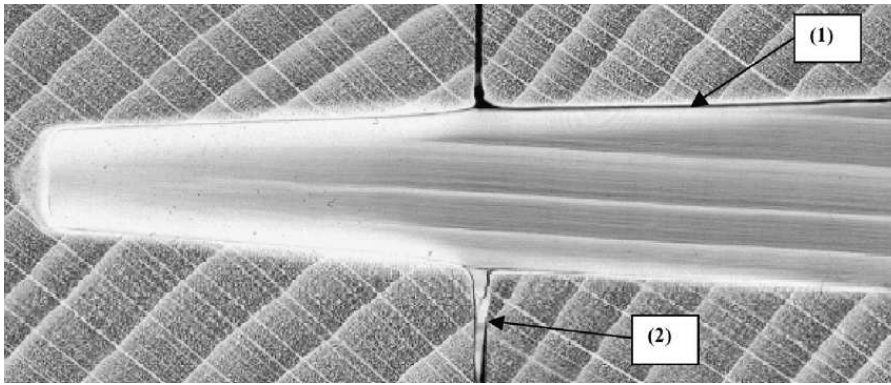


Figure 31 : Micrographie par rayon-X d'une cheville insérée dans deux pièces de hêtre. [Ganne et al. 2005]

3.3.3.3 Le température durant le procédé de soudage

Il s'agit notamment de changements tels que la réduction de la sorption, la diminution de masse sèche et des dimensions du bois. La perte de masse diminue et atteint 10% pour 200°C en même temps que la teneur en carbone augmente indiquant une conversion thermique des résidus. L'influence de la teneur en eau et de la température peut être mise en évidence par le ramollissement du matériau. Les bois de feuillus et résineux ramollissent vers 180°C avec un maximum à 380°C. Plus la quantité d'eau est élevée, plus le ramollissement se produit avec une température basse. Les dégradations de la structure, la conversion des composants et l'apparition de gaz issus des dégradations commencent à 200°C environ. La pyrolyse du bois débute à des températures supérieures à 270°C. Les analyses thermogravimétriques ont permis de mettre en évidence que les changements des composants chimiques du bois dépendaient du fait qu'ils soient isolés ou incorporés dans la paroi cellulaire (Figure 32).

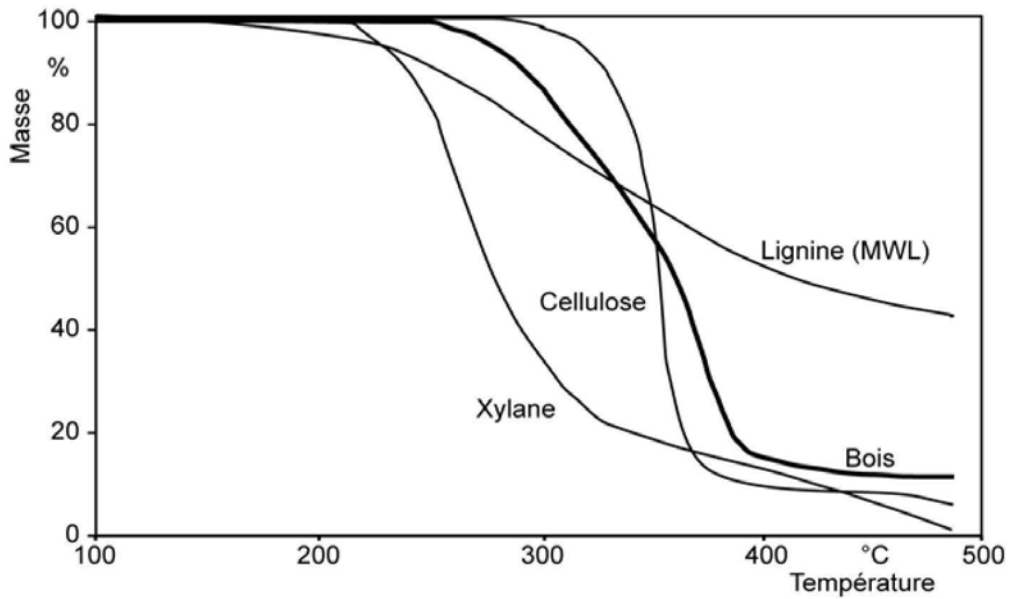


Figure 32: Principaux composants isolés thermogravimétriques de *Populus sp* [Shafizadeh et DeGroot 1976]

L'effet de la température sur le bois ne peut donc pas être interprété directement comme l'addition des effets sur ses composés isolés [Fengel et Wegener, 2003]. Généralement on trouve un premier maximum endothermique aux alentours de 120-150°C ce qui correspond à l'évaporation de l'eau. Les pics exothermiques à 200-250°C et 280-320°C puis ceux supérieurs à 400°C proviennent de la dégradation des composants du bois. L'oxydation des composants du bois semble être un facteur important d'influence de la disposition des pics exothermiques [Fengel et Wegener, 2003]. Les conditions du traitement ainsi que sa durée influencent aussi fortement les réactions thermiques. L'apparition de micropics exothermiques à des températures inférieures à 150°C environ et sous certaines conditions a aussi été mise en évidence par Kollmann [Kollmann, 1960]. La présence d'eau affecte énormément la chimie des modifications thermiques du bois et le transfert de chaleur à l'intérieur du bois [Burmester, 1981]. Ceci a été beaucoup étudié dans le cadre de la stabilisation thermique du bois et des procédés appliqués à la biomasse.

La température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère amorphe (ou parfois semi-cristallin) marque la frontière entre l'état vitreux (dur, cassant) et l'état caoutchouteux. Le passage du premier au deuxième de ces états se traduit par une baisse du module d'élasticité et une augmentation du taux d'élongation du matériau. Cette extensibilité trouve son origine dans l'activation thermique des molécules qui diminue les cohésions inter- et intra-moléculaires.

Les mouvements moléculaires de grande amplitude sont donc permis grâce à la rotation autour des liaisons covalentes (C – C et C – O). Back et Salmén [Back et Salmén, 1982] ont rassemblé plusieurs informations sur la Tg des constituants du bois. Si les conditions sont anhydrides la Tg est relativement élevée et on se trouve dans le domaine de décomposition. La présence d'eau permet donc d'obtenir un état caoutchouteux sans dégrader les composants. Les deux figures suivantes (Figure 33) montrent les températures de transitions vitreuses des éléments du bois isolés en fonction de la teneur en eau et celles de la matrice hémicellulose lignine en fonction de l'humidité ambiante.

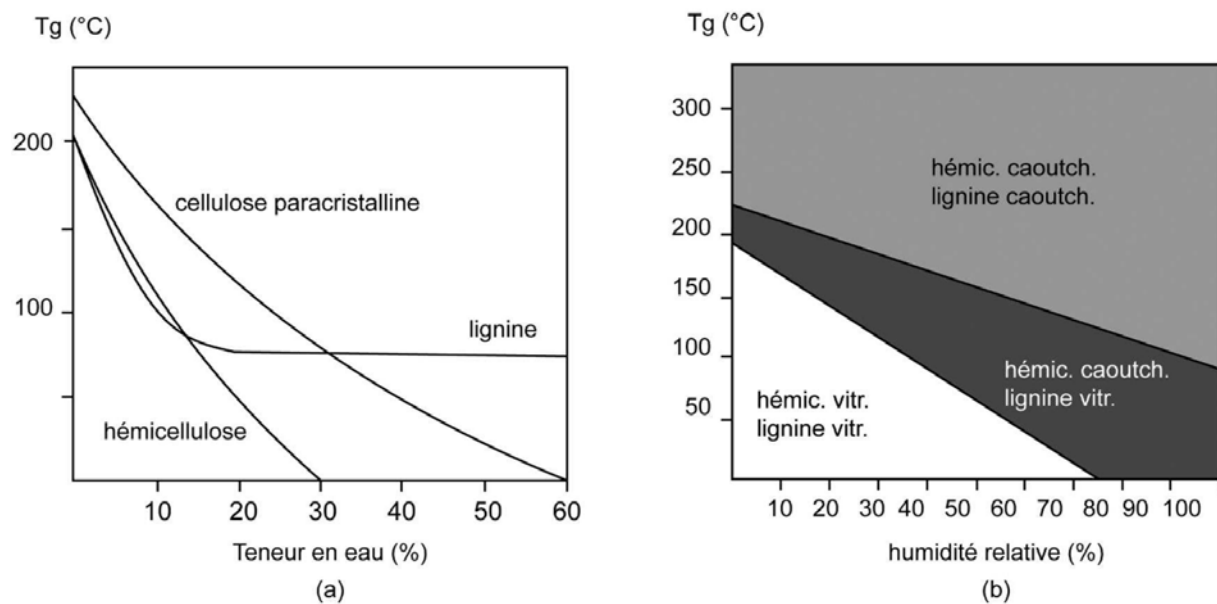


Figure 33: Température de transition vitreuse: (a) des constituants isolés en fonction de la teneur en eau, (b) de la matrice hémicellulose-lignine native en fonction de l'humidité relative de l'air [Selon Salmén 1982]

Selon Navi et Heger [Navi et Heger, 2005], en condition anhydre, Tg est de l'ordre de 200-250°C pour la cellulose, 150-220°C pour les hémicelluloses et 140-210°C pour la lignine et diffère selon que le composant est isolé ou natif. Pour des conditions d'humidité relativement élevée, la lignine possède la Tg la plus élevée et définit entre autre la température minimale de formage de bois (Figure 33a). Au même titre qu'un plastifiant, les molécules de H₂O agissent en diminuant les interactions entre macromolécules au sein des polymères hydrophiles.

La cellulose paracrystalline et les hémicelluloses possèdent de nombreux groupes hydroxyles et sont tellement hydrophiles que lorsqu'ils sont saturés en eau, leur Tg est inférieure à la

température ambiante. La lignine au contraire contient moins de groupes hydroxyles et l'eau n'a donc pas autant d'impact sur sa T_g qui est d'environ 85°C en condition saturante. La structure stable de la cellulose cristalline fait en sorte que l'eau est incapable de pénétrer son réseau cristallin grâce aux nombreux ponts hydrogène présents.

À partir de 280°C , la pyrolyse casse les chaînes d'hémicellulose et modifie la lignine. Les sous-produits de l'hémicellulose ainsi créés par la pyrolyse se condensent et polymérisent sur les chaînes de lignine. Ces réactions forment une nouvelle pseudo-lignine plus hydrophobique et plus rigide. Le nombre de groupes contenant des atomes d' O_2 (surtout des groupes hydroxydes) baisse au profit d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$. La cristallinité de la cellulose ne change pas. À 300°C , le degré de polymérisation de la cellulose et des hémicelluloses baisse et l'eau est éliminée. Des radicaux libres carbonyles, carboxyles et des groupes hydroperoxydes, du CO , du CO_2 et du charbon de bois sont également générés [Navi et Heger, 2005].

Kanazawa et al. [Kanazawa et al., 2005] notent une température supérieure à 180°C lors de soudage rotationnel. Cependant, le substrat étant préalablement coupé afin de mesurer la température par caméra thermique, une portion de la chaleur se dissipe dans l'air ce qui sous-estime la température réelle à l'interface. Rodriguez et al. [Rodriguez et al., 2010] ont étudié la température à l'interface par thermocouples pour le soudage rotationnel et confirment que le ramollissement et la température de dégradation des composants du bois sont atteints durant le procédé de soudage. Les températures maximales, atteintes en moins d'une seconde, pour l'érable à sucre et le bouleau jaune étant respectivement de 263°C et 274°C .

La relation entre la température, le temps de frottement et le flux thermique lors du soudage rotationnel d'une cheville dans un substrat de bois a été étudiée par Zoulalian et Pizzi [Zoulalian et Pizzi, 2007]. Ces derniers proposent le modèle suivant afin de déterminer la température à l'interface (T_0) en fonction du temps de frottement :

$$T_o = T_i + \frac{2\beta\mu\tau\sqrt{\alpha}}{h\sqrt{\pi}}\sqrt{t}$$

Où

T_i représente la température initiale à l'interface,

t le temps de soudage, τ la contrainte de frottement,

μ la vitesse de rotation,

β la fraction d'énergie mécanique convertible en énergie thermique,

h et α respectivement la conductivité et le coefficient de diffusion thermique du bois. Selon eux, 183°C serait la température optimale afin d'obtenir des soudages de qualité.

3.3.3.4. Analyse des émissions volatiles lors du soudage.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (TD-GC-MS) des composés volatils et des émissions gazeuses lors du soudage rotationnel pour le hêtre (*Fagus sylvatica*) et l'épinette de Norvège (*Picea abies*) par Omrani et al. [Omrani et al., 2008] a démontré que les composés formés sont essentiellement de la vapeur d'eau, et en très faible proportion du CO₂, des composés de dégradation provenant de glucides et de la lignine amorphe. La proportion de CO₂ émise était très faible et aucune émanation de CO ou CH₄ n'a été détectée en raison de la température de soudage peu élevée.

Ganne-Chedéville [Ganne et al., 2008] notent la présence d'une grande variété de substances dont la plupart sont dérivées de la lignine lors de soudage linéaire d'érable champêtre par analyse des fumées selon la méthode GC/MS. Ces substances étant le 4 (2-méthyl propane) phénol (9% à 7.92s), la vanilline (90% à 9.04s), l'eugénol (46% et 64% à 8.49 et 9.67s respectivement) et 2-Furanmethanol ou alcool furfurylique (9% à 8.79s).

3.3.3.5 Mesure des chimiques en lien avec le soudage du bois.

En chauffant le bois, une décomposition des constituants accompagnée d'une désorption des molécules d'eau se produit. Jusqu'à 140°C, on assiste à une perte en extractibles volatils et en eau libre. Au-delà de cette température, des bris cellulaires à la surface de la paroi cellulaire entraînent la formation d'acide acétique dérivée des hémicelluloses et d'acide formique, de méthanol et de CO₂. Le processus d'évaporation entraîne une diminution du contenu en -OH. La formation de CO et CO₂ progresse à mesure que la température augmente [Bourgois et Guyonnet, 1988]. Autour de 270°C, un changement significatif de la réaction cinétique occasionne une réaction exothermique [Stamm, 1964].

Durant la portion initiale du traitement thermique, certaines études [Hirai et al., 1972 ; Nakao et al., 1983] notent une augmentation du degré de cristallinité apparemment reliée à une réorientation moléculaire. Une exposition prolongée entraînerait une décomposition thermique de la cellulose qui accompagnerait une diminution de la cristallinité. Le phénomène serait par contre hétérogène alors que Kim et al. [Kim et al., 2001] de même que Bourgois et al. [Bourgois et Guyonnet, 1988] n'observent aucune variation de la cristallinité suite à un traitement thermique de la cellulose anhydre pendant 1 heure et 30 min respectivement à 300°C. L'effet de vapeur pourrait influencer ce phénomène.

L'adhésion lors du soudage du bois se résume essentiellement en la fusion et l'écoulement de la lignine et des hémicelluloses suite à un réchauffement issu de la friction produite entre deux pièces de bois. Le détachement partiel des cellules et des fibres entraîne la formation d'un réseau d'enchevêtrements dans une matrice de matériel en fusion qui se solidifie. Une réaction chimique de réticulation entre la lignine et des dérivés de carbohydrate furfural a également lieu une fois le soudage terminé [Gfeller et al., 2003]. Lors d'analyse thermographique par infrarouge dans le bois, on observe surtout des pertes d'eau et de volatiles avec des changements chimiques mineurs dans le bois pour une température de 40°C à 90°C (temps de soudage de 0-1s) [Sundqvist, 2004]. Entre 90°C et 180°C (1-3s), la matière ligneuse commence à ramollir et des changements plus prononcés se produisent. Au-delà de 200 °C (3-4s), la structure ligneuse est visiblement endommagée et on assiste à une conversion thermique. Une fois que la température dépasse 270°C, il y a début de pyrolyse du bois [Fengel et Wegener, 1984].

Selon Sun et al. [Sun et al., 2010], la résistance mécanique des joints de soudage de l'éérable à sucre comparativement à ceux de bouleau jaune s'explique par: une augmentation des fonctions phénoliques libres dans les structures provenant de la lignine qui supportent les liaisons hydrogène et offrent une meilleure association entre la lignine et les fibres ; une réticulation par ponts hydrogène méthylène mène à la formation d'un nouveau polymère à base de lignine formé de liaisons C-C qui sont à l'origine de plus de structures de lignine condensée ; un interface est moins altéré en raison d'une décomposition plus faible des polysaccharides.



3.4 Références bibliographiques.

- Abdullah U., Pizzi A., Rode K., Delmotte L., Zhou X., Mansouri H.R.; Mimoso tannin resins for impregnated paper overlays ; *European journal of wood and wood products*, 2013, acceptance.
- Back E.L., Salmén N.L.; Glass transitions of wood components hold implications for molding and pulping processes. *Tappi* 65(7), 107-110; 1982.
- Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A.; Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels, *Holz Roh Werkst.*, 63, 477-478, 2005.
- Berg J.C., Wettability, JC Berg (Ed.), pp.75–148, Marcel Dekker, New York, NY 1993.
- Bisanda E.T.N., Ogola W.O., Tesha J.V.; Characterisation of tannin resin blends for particle board applications, *Cement & Concrete Composites* 25 (2003) 593–598.
- Bocquet J.F., Pizzi A., Resch L.; Full-scale (industrial) wood floor using welded-through dowels, *J. Adh. Sci. Technol.* 20: 1727–1739; 2006.
- Bocquet J.F., Pizzi A., Despres A., Mansouri H.R., Resch L., Michel D., Letort F.; Wood joints and laminated wood beams assembled by mechanically-welded wood dowels, *J. Adh. Sci. Technol.* 21: 301–317; 2007.
- Bono A., Yeo K.B., Siambun N.J.; Melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin: the effect of the number of reaction stages and mole ratio on resin properties, *Jurnal Teknologi*, vol. 38(F) Jun. 2003: 43–52.
- Boonstra M., Pizzi A., Ganne-Chedeville C., Properzi M., Leban J.M., Pichelin F.; Vibration welding of heat-treated wood, *J. Adhesion Sci. Technol.* 2020359–369 (2006).
- Bourgeois J., Guyonnet R.; Characterization and analysis of torrefied wood, *Wood Science and Technology* 22, 143-155, 1988.
- Breitmaier E., Voelter W. Carbon-13 spectroscopy. High resolution methods and applications in organic chemistry and biochemistry, 3th edition, VCH, Weinheim. (1987).
- Burmester A.; Dimensional stabilisation of wood. International Research Group on Wood Preservation, Doc. IRG/WP 3171, 1981.
- Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M.C., Fernandez de Simon B.; Gel permeation chromatographic study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of *Eucalytus* spp. *Chromatographia*. 42(1/2): 95-100. (1996)
- Cheynier V., Souquet J.M., Le Roux E., Guyot S., Rigaud J.; Size separation of condensed tannins by normal-phase-high-performance liquid chromatography. *Methods in enzymology*, 299: 178-184. (1999).
- Cremonini C., Pizzi A., Tekely P.; Improvement of PMUF adhesives performance for fireproof plywood, *Holz als Roh-und Werkstoff* 54 (1996) 43-47.
- Cremonini C., Pizzi A.; Field weathering of plywood panels bonded with UF adhesives and low proportions of melamine salts, *Holz Roh Werksto* 57(5): 318 (1999).
- Deppe H., Ernst K.; Isocyanates as adhesives for particleboard. *Holz. Roh. Werkst.* 29 :45. (1971).
- Deppe H.; Technical progress during the isocyanate glue of particle boards. *Holz. Roh. Werkst.* 35: 295. (1977).

- Donkin, M.J., Pearce J.; Tannin analysis by near infrared spectroscopy, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 79, 8-11. (1995).
- Drewes E., Roux D.G.; Condensed tannins XV - Interrelations of flavonoid components in wattle-bark extract, *Biochem. J.* 87(1): 167-72, 1963
- Dunky M., Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 18 (1998) 95-107.
- European Norm EN 312, particleboard-specifications, 2004.
- Fengel D., Wegener G.; *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter De Gruyter, Berlin, Germany, 1984.
- Fengel D., Wegener G.; *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Kessel Verlag, München, 2003.
- Ferg E.E., Pizzi A., Levendis D.C.; ¹³C NMR analysis method for urea-formaldehyde resin strength and formaldehyde emission, *J. Appl. Polymer Sci.*, 50(5) : 907-915, 1994.
- Foo L.Y., Hemingway R.W.; Condensed tannins: Reactions of model compounds with furfuryl alcohol and furfuraldehyde, *J. Wood Chem. Techn.*, 5(1), 135-158, 1985.
- Frazier C.E., Ni J.; On the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interphase, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 18 (1998) 81-87.
- Ganne-Chedeville C.; PhD thesis. Soudage linéaire du bois étude et compréhension des modifications physico-chimiques et développement d'une technologie d'assemblage innovante, Université Henri Poincaré - Nancy (2008).
- Ganne-Chedeville C., Pizzi, A., Thomas A., Leban J.M., Bocquet J.-F., Despres A., Mansouri H.R.; Parameter interactions in two-block welding and the wood nail concept in wood dowel welding. *J. Adh. Sci. Technol.* 19: 1157-1174 ; 2005
- Garnier S., Pizzi A.; Dry I.B. forecasting of commercial tannin adhesives-bonded particleboard by TMA bending; *Holz als Roh-und Werkstoff* 60:372, 2002.
- Garnier S., Pizzi A.; CHT and TTT Curing Diagrams of Polyflavonoid Tannin Resins; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 3220-3230, 2001.
- Garcia R., Pizzi A.; Polycondensation ad autocondensation networks in polyflavonoid tannins. I. Final networks. *J. Apply. Polymer Sci.* 70: 1083-1091. (1998)(a).
- Garcia R., Pizzi A.; Polycondensation ad autocondensation networks in polyflavonoid tannins. II. Polycondensation versus autocondensation. *J. Apply. Polymer Sci.* 70: 1093-1109. (1998)(b).
- Gerber C., Gfeller B.; Joint connection with welded thermoplastic dowels and Wood Welding Technologies. In: *Proceedings of the World Conference on Timber Engineering*, British Columbia, Canada; 2000.
- Gfeller B., Pizzi A., Zanetti M., Properzi M., Pichelin F., Lehmann M., Delmotte L.; Solid wood joints by in situ welding of structural wood constituents. *Holzforschung*, 58 45- 52, 2004.
- Gfeller B., Zanetti M. Properzi M., Pizzi A. Pichelin F., Lehmann M., Delmotte L.; Wood bonding by vibrational welding. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 17(11): 1425-1590 ; 2003.

- Giese M.; PhD Thesis, Fertigungs- und werkstofftechnische Betrachtungen zum Vibrationsschweißen von Polymerwerkstoffe, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, ISBN: 3-9802740-7-1; 1995.
- Gliniorz K.U., Mohr S., Natterer J.; Wood Welding, Proceedings. First International Conference of The European Society For Wood Mechanics in Lausanne/CH, April 19-21 231-234 ; 2001.
- Grigoriou A.H.; Straw-wood composites bonded with various adhesive systems, Wood Science and Technology 34(2000)355-365
- Hage R.E., Brosse Nicolas., Navarrete P., Pizzi A.; Extraction, Characterization and Utilization of Organosolv Miscanthus Lignin for the conception of Environmentally Friendly Mixed Tannin/Lignin Wood Resins; Journal of Adhesion Science and Technology 25 (2011) 1549–1560.
- Harms A.; Studies of the Possibilities of Manufacturing of Wood-Wood Connections by means of Appropriate Welding Technology. Final Report SNSF Research Report EPFL-IBOIS, 2004
- Haslam E.; Plant polyphenols: vegetable tannins revisited. Cambridge University Press, DEFRA. (1989).
- Henning A.H. Das Schweißen thermoplastischer Kunststoffe. Teil 1 – Entwicklung des Schweißverfahrens, Schweißen von Igelit PCU-Platten. Kunststoffe 32 - 103-109, 1942.
- Hernes P.J., Hedges J.I.; Determination of condensed tannin monomers in environmental samples by capillary gas chromatography of acid depolymerisation extracts. Analytical Chemistry. 72: 5115-5124. (2000).
- Herrick F.W., Bock L.H.; Adhesives from bark extracts, Forest Prods. J. 8: 269-74, 1958.
- Hiermaier S. Prozeßverlauf; Schmelzebelastung und Nahtfestigkeiten beim biaxialen Vibrationsschweißen von Polypropylen, Ing. Thesis, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg ; 1998.
- Higuchi M., TAJIMA S., IRITA H., ROH J.K., SAKATA I.; Curing Behavior and Polymeric Structures of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin Adhesives II. Co-condensation in the stage of resin synthesis and the curing behavior of a urea resin-melamine mixture, Mokuzai Gakkaishi, 37 (11) : 1050 (1991).
- Hillis W.E., Urbach G.; The reaction of (+)-catechin with formaldehyde, J. Appl. Chem. 9 (September): 474-82, 1959,
- Hillis W.E., Urbach G.; The reaction of polyphenols with formaldehyde, J. Appl. Chem. 9 (December): 665-73, 1959.
- Hirai N., Sobue N., Asano I.; Studies on piezoelectric effect of wood. IV. Effects of heat treatment on cellulose crystallites and piezoelectric effect of wood. Mokuzai Gakkaishi, 18(11): 535–542 ; 1972.
- Hoong Y.B., Paridah M.T., Luqman C.A., Koh M.P., Loh Y.F.; Fortification of sulfited tannin from the bark of Acacia mangium with phenol–formaldehyde for use as plywood adhesive; Industrial Crops and Products 30 (2009) 416–421.
- Hultsch K.; Formation and constitution of hardened phenol resins, Kunststoffe 32: 69-72, 1942.
- Jones D., Pizzi A.; Frictional Welding of Dowels into Modified Wood; Cost Action E34 Workshop in Slovenia on Bonding of Modified Wood. (2009).
- Kadri S., Tiit K., Tõnis P., Ilmar L.; Thermal behaviour of melamine-modified urea–formaldehyde resins ; 3(99) 755-762, 2010.

- Kamoun C., Pizzi A.; Particleboard I.B. forecast by TMA bending in MUF adhesives curing, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58 (2000)288-289.
- Kamoun C., Pizzi A.; Performance effectiveness of addition to UF of melamine salts vs. melamine alone in MUF adhesives for plywood, *Holz Roh Werksto* 56(1): 86 (1998).
- Kamoun C., Pizzi A., Zanetti M.; Upgrading Melamine–Urea–Formaldehyde Polycondensation Resins with Buffering Additives.I. The Effect of Hexamine Sulfate and Its Limits, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 203–214 (2003).
- Kanazawa F., Pizzi A., Properzi M., Delmotte L., Pichelin F.; Parameters influencing wood-dowel welding by high-speed rotation. *J. Adh. Sci. Technol.* 19(12): 1025–1038, 2005.
- Kandelbauer A., Despres A., Pizzi A., Taudes I.; Testing by fourier transform infrared species variation during melamine–urea–formaldehyde resin preparation ; *Journal of Applied Polymer Science* ; 4(106) 2192-2197, 2007.
- Kim S., Kim H.Y.J., Kim H.S., Lee Y.K., Yang H.S.; Thermal analysis study of viscoelastic properties and activation energy of melamine-modified urea-formaldehyde resins ; *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 8, pp. 803–816 (2006).
- Kim S.; Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission; *Bioresource Technology* 100 (2009) 744–748.
- Kim D.Y., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S., Okano T.; Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood. *Holzforschung*, 55(5): 521–524, 2001.
- Kinloch A. J.; *Adhesion and adhesives : Science and technology*. Ed. Chapman and Hall, Londre (1987).
- Kollman F., Kuenzi E.W., Stamm A.J.; *Principles of Wood Science and Technology*, vol. 1. Springer-verlag, Berlin; 1975.
- Kollmann F.; Occurrence of exothermic reactions with wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 18(6), 193-200, 1960.
- Kraus T.E.C., Yu Z., Preston C.M., Dahlgren R.A. Zasoski R.J.; Linking chemical reactivity and protein precipitation to structural characteristics of foliar tannins. *Journal of Chemical Ecology*. 29: 703-730. (2003).
- Kulvik E.; Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives, *Adhesives Age* 19(3): 19-21, 1976.
- Kulvik E.; Chestnut wood tannin extract as a cure accelerator for phenol-formaldehyde wood adhesives, *Adhesives Age* 20(3): 33-4, 1977
- Laks P.E., McKaig P.A.; Flavonoid biocides: Wood preservatives on condensed tannins. *Holzforschung International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. 42(5). (1988).
- Lan P., Brosse N., Chrusciel L., Navarrete P., Pizzi A.; Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives, *Industrial Crops and Products*, 33:253-257, 2011.
- Leban J.M., Pizzi A., Properzi M., Pichelin F., Gelhaye P., Rose C.; Wood welding: A challenging alternative to conventional wood gluing. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 20: 534-538, 2005.
- Leban J.M., Pizzi A., Wieland S., Zanetti M., Properzi M., Pichelin F.; X-ray microdensitometry analysis of vibration-welded wood. *J. of Adh. Sci. and Technol.* 18: 673-685 ; 2004.

- Lei H., Pizzi A., Du G., Despres A.; Variation of MUF and PMUF Resins Mass Fractions during Preparation; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 4842–4855 (2006).
- Lei H., Pizzi A., Du G.; Environmentally Friendly Mixed Tannin/Lignin Wood Resins; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 203–209 (2008).
- Lee L.H.; *Fundamentals of Adhesion*. Plenum Press, New York (1991).
- Leyser E.Y., Pizzi A.; The formulation and commercialization of glulam pine tannin adhesives in Chile, *Holz als Roh- und Werkstoff* 48 (1990) 25-29.
- Likozar B., Korosec R.C., Poljansek I., Ogorelec P., Bukovec P.; Curing kinetics study of melamine–urea–formaldehyde resin, *J Therm Anal Calorim*; 3(109):1413-1422, 2011.
- Lu X., Pizzi A.; Curing conditions effects on the adhesives-bonded wood joints CHT curing diagrams of wood characteristics of thermosetting-Part I: Substrate influence on TTT and CHT curing diagrams of wood adhesives; *Holz als Roh- und Werkstoff* 56 (1998) 339-346.
- Mansouri H.R., Omrani P., Pizzi A.; Improving the water resistance of linear vibration welded wood joints. *J. Adhesion Sci. Technol*, 23(1), 63-70, (2009).
- Mansouri H.R., Pizzi A.; Recycled Polyurethane NanoPowders as Active Extenders of UF and PF Wood Panel Adhesives. *J. Holz als Roh- und Werkstoff*. 65: 293- 299 (2007).
- Mansouri H.R., Pizzi A.; Urea-Formaldehyde-Propionaldehyde Physical Gelation Resins for Improved Swelling in Water. *Journal of Applied Polymer Science*. 102: 5131-5136. (2006).
- Mclean H., Gardner J.A.F.; Bark extractives in adhesives, *Pulp Pap., Mag. Can.*53, n.9: 111-14, 1952.
- Meikleham N., Pizzi A.; Acid- and alkali-catalized tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53: 1547-1556. (1994).
- Meikleham N., Pizzi A., Stephanou A.; Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates: ¹³C-NMR, 29SI-NMR, X-Ray, and polarimetry studies and mechanism. *J. Appl. Polym. Sci.* 54: 1827-1845. (1994).
- Mercer T.A., Pizzi A.; A ¹³C-NMR analysis method for MF and MUF resins strength and formaldehyde emission from Wood Particleboard. I. MUF Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61, 1687-1695, 1996.
- Mercer T.A., Pizzi A.; Condensation on the principles preparation of melamine-urea-formaldehyde resins for particleboards. *Holzforschung Holzverwertung*, 46(3) : 51-54 (1994).
- Mosiewicki M., Aranguren M.I., Borrajo J.; Thermal and Mechanical Properties of Woodflour/Tannin Adhesive Composites; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 3074–3082 (2004).
- Moubarik A., Pizzi A., Allal A., Charriera F., Charrier B.; Cornstarch and tannin in phenol–formaldehyde resins for plywood production; *Industrial Crops and Products* 30 (2009) 188–193;
- Muralidharan D. Spectrophotometric analysis of catechins and condensed tannins using Ehrlich's reagent. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 81: 231-233. (1997).
- Nakagawa K., Sugita M.; Spectroscopic characterisation and molecular weight of vegetable tannins. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 83: 261-264. (1999).
- Nakao T., Okano T., Asano I.; Effects of heat treatment on the loss tangent of wood. *Mokuzai Gakkaishi*, 29(10): 657–662 ; 1983.

- Navarrete P., Pizzi A., Pasch H., Rode K., Delmotte L.; MALDI-TOF and ^{13}C NMR characterization of maritime pine industrial tannin extract. *Industrial Crops and Products*. 2010, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.03.010;
- Navarrete P., Mansouri H.R., Pizzi A., Tapin-Lingua S., Benjelloun-Mlayah B., Pasch H., S. Rigolet.; Wood Panel Adhesives from Low Molecular Mass Lignin and Tannin without Synthetic Resins ; *Journal of Adhesion Science and Technology* 24 (2010) 1597–1610.
- Navi P., Heger F.; Comportement thermo-hydrromécanique du bois – Applications technologiques et dans les structures. Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne, Suisse, 300 p ; 2005.
- Ndazij B., Tesha J.V., Karlsson S., Bisanda E.T.N.; Production of rice husks composites with Acacia mimososa tannin-based resin; *J Mater Sci* (2006) 41:6978–6983.
- NF EN 1087 – 1 : Panneaux de particules – Détermination de la résistance à l’humidité. Partie 1 : Essai à l’eau bouillante (1995).
- NF EN 12092, Adhésifs. Détermination de la viscosité, 2002.
- NF EN 1245, Adhésifs. Détermination du pH, 1999.
- NF EN 205. Méthodes d’essai des colles pour bois à usages non structuraux, 1991.
- NF EN 310, Panneaux à base de bois. Détermination du module d’élasticité en flexion et de la résistance à la flexion, 1993
- NF EN 314-1. Contreplaqué. Qualité du collage, partie 1 : Méthodes d’essai, 2005.
- NF EN 319. Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination de la résistance à la traction , 1993.
- NF EN 827, Adhésifs. Détermination de l’extrait sec conventionnel et de l’extrait sec à mass constante des adhésifs et préparations assimilées, 1995.
- Nicollin A., Kueny R., Toniazzo L., Pizzi A.; High Density Biocomposite from Natural Fibers and Tannin Resin; *ournal of Adhesion Science and Technology* 26 (2012) 1537–1545
- Ohara S., Hemingaway R.W.; Condensan tannins: The formation of diarylpropanol-catechinic acid dimmer from base-catalysed reactions of catechin. *J. of Wood and Technology*. 11(2): 195-208. 1991.
- Omrani P., Bocquet J.F., Pizzi A., Leban J.M., Mansouri H.; Zig-zag rotational dowel welding for exterior wood joints. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 21(10) : 923–933; 2007.
- Omrani P., Mason E., Pizzi A., Mansouri H.; Emission of gases and degradation volatiles from polymeric wood constituents in friction welding of wood dowels. *Polym. Degrad. Stab.*, 93(4): 794-799; 2008.
- Omrani P., Pizzi A., Mansouri H.R., Leban J.M., Delmotte L.; Physico-chemical Causes of the Extent of Water Resistance of Linearly Welded Wood Joints. *J. Adh. Sci. and Technol.* 23: 827–837; 2009.
- Onic L., Bucur V., Ansell M.P., Pizzi A., Deglise X., Merlin A.; Dynamic thermomechanical analysis as a control technique for thermoset bonding of wood joints; *International Journal of Adhesion & Adhesives* 18 (1998) 89-94.
- Panangma L.A., Pizzi A.; A ^{13}C NMR analysis method for MUF and MF resins strength and formaldehyde emission. *J. Appl. Polymer Sci.*, 59, 2055-2068 (1996).

- Park B.D., Lee S.M., Roh J.K.; Effects of formaldehyde/urea mole ratio and melamine content on the hydrolytic stability of cured urea-melamine-formaldehyde resin, *Eur. J. Wood Prod.*, (2009) 67: 121–123.
- Pasch H., Pizzi A., Rode K.; MALDI–TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer*. 42: 18,7531-7539. (2001).
- Peña C., Caba K.; Retegi A., Ocando C., Labidi J., Echeverria J.M., Mondragon I.; Mimosa and chesnut tannins extracts reacted with hexamine in solution. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 96(2): 515-521. (2009).
- Pena C., Larranaga M., Gabilondo N., Tejado A., Echeverria J.M., Mondragon I.; Synthesis and Characterization of Phenolic Novolacs Modified by Chestnut and Mimosa Tannin Extracts; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 4412–4419 (2006).
- Pichelin F., Kamoun C., Pizzi A.; Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57: 305-317. (1999).
- Pichelin F., Nakatani M., Pizzi A., Wieland S., Despres A., Rigolet S.; Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. *Forest Prod. J.* 56 (5): 31-36. (2006).
- Pizzi A.; Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives. Ph.D. Thesis, University of the Orange Free State, Orange, Afrique du Sud, 1977.
- Pizzi A., Roux D.G.; The chemistry and development of tannin-based weather- and boiled-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 22(8): 1945-54, 1978.
- Pizzi A., Scharfetter H.O.; The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood; *Journal of Applied Polymer Science*, 1978 6(22): 1745-1761.
- Pizzi A., Scharfetter H.O.; “The chemistry development at tannin-based weather- and boiled-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood”, *J. Appl. Polym. Sci.* 22(6): 1745-6, 1978.
- Pizzi A.; Tannin-formaldehyde exterior wood adhesives through flavonoid B-ring crosslinking. *J. Polym. Sci.* 22(8): 2397-9, 1978.
- Pizzi A.; The chemistry and development of tannin/urea–formaldehyde condensates for exterior wood adhesives; *Journal of Applied Polymer Science*; 1979 9(23): 2777–2792.
- Pizzi A.; Tannin-based adhesives, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* C18(2): 247-315, 1980.
- Pizzi A., Daling G.M.E.; Laminating wood adhesives by generation of resorcinol from tannin extracts ; *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, 6(25) :1039-1048.
- Pizzi A., Rossouw D.T., Knuffel W.E., Singmin M.; 'Honeymoon' phenolic and tannin-based fast-setting adhesive systems for exterior grade finger joints. *Holzforschung und Holzverwertung*, 1980, 6(32)140-150.
- Pizzi A., Cameron F.A.; Decrease of Pressing Temperature and Adhesive Content by Metallic Ion Catalysis in Tannin-Bonded Particleboard; *Holz als Roh- und Werkstoff* 39 (1981) 463-467.
- Pizzi A., Scharfetter H.; Adhesives and Techniques Open New Possibilities for the Wood Processing Industry Part 1: Experience with tannin Based Adhesives; *Holz als Roh- und Werkstoff* 39 (1981) 85-89.
- Pizzi A.; pine tannin adhesives for particleboard; *Holz als Roh- und Werkstoff* 40 (1982) 293-301.
- Pizzi A.; Wood adhesive chemistry and technology. VVOI 1. New York. Dekker. (1983).

Pizzi A.; in *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Vol. 1 (A. Pizzi, ed.), Marcel Dekker, New York, 1983, Chap. 2. 8.

Pizzi A., Conradie W.E.; *A Chemical Balance/Microdistribution Theory- New CCA Formulations for Soft-rot Control*. *Wood Sci. Technol.* 20: 71-81. 1986.

Pizzi A., Cameron F.A.; *Flavonoid tannins - structural wood components for drought-resistance mechanisms of plants*; *Wood Sci. Technol.* 20:119-124, 1986.

Pizzi A., Orovan E., Cameron F.A.; *Cold-set tannin-resorcinol-formaldehyde adhesives of lower resorcinol content*, *Holz als Roh- und Werkstoff* 46 (1988) 67-71.

Pizzi A. *A brief, non-mathematical review of adhesion theories as regards their applicability to wood* [J]. *Holzforschung Holzverwertung*, 44(1) : 6-11 (1992).

Pizzi A., Stephanou A.; *Comparative and differential behavior of pine vs. pecan nut tannin adhesives for particleboard*. *Holzforschung Holzverwertung*. 45(2): 30. (1993).

Pizzi A., Stephanou A.; (1): *A 13C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates Part I: non colloidal performance rearrangements*. *J. Appl. Polym. Sci*, 51, 2109-2124. (1994).

Pizzi A., Stephanou A.; (2): *A 13C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. Part II: colloidal state reactions*. *J. Appl. Polym. Sci*, 51, 2125-2130. (1994).

Pizzi, A. *Tannin-based wood adhesive*. In: *Advance wood adhesive technology*. Ed. Pizzi, A. Chapter 5. Marcel Dekker Inc. New York. Pp. 149-217. (1994).

Pizzi A., Valenezuela J., Westermeyer C.; *Low formaldehyde emission, fast pressing, pine and pecan tannin adhesives for exterior particleboard*; *Holz als Roh- und Werkstoff* 52 (1994) 311-315.

Pizzi A., Meikleham N., Dombo B., Roll W.; *Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard*; *Holz als Roh- und Werkstoff* 53 (1995) 201-204.

Pizzi A., Maikleham N.; *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. III. CP-MAS 13C-NMR of different tannins and models* [J]. *Journal of Apply. Polymer Sci.* 55(8): 1265-1269. (1995).

Pizzi A., Cameron F.A., Lu Y., Shi Q.; *Larch tannin adhesive for particleboard*; *Holz als Roh- und Werkstoff* 53 (1995) 17-19.

Pizzi A., Tekely P.; *Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylenetetramine: CP-MAS 13C NMR*. *J. Appl. Polym. Sci.* 56:1645-1650. (1995).

Pizzi A., Tekely P.; *Hardening mechanisms by hexamethylenetetramine of fast-reacting phenolic wood adhesives - a CPMAS 13C NMR study*. *Holzforschung* 50:277-281. (1996).

Pizzi A., Tekely P.; *Influence of PMUF resins preparation method on their molecular structure and performance as adhesives for plywood* ; *Holz als Roh-und Werkstoff* 54 (1996) 85-88.

Pizzi A.; In: *Handbook of the adhesive technology*. Second edition, 2003.

Pizzi A., Leban J.M., Kanazawa F., Properzi M., Pichelin F.; *Wood dowel bonding by high-speed rotation welding*, *J. Adhesion Sci. Technol.* 18(11), 1263-1278, 2004.

Pizzi A., Kueny R., Lecoanet F., Massetau B., Carpentier D., Krebs A., Loiseau F., Molina S., Ragoubi M.; *High resin content natural matrix-natural fibre biocomposites*; *Industrial Crops and Products* 30 (2009) 235-240.

Plomley K.F.; Tannin-formaldehyde adhesives for wood.II-Wattle tannin adhesives, Australian J. Appl. Sci. 15(3): 171-82, 1964.

Plomley K.F.; Tannin-formaldehyde adhesives, Australia. Commonwealth Sci. Ind. Res. Organ. Div. For. Prod. Techn. Paper n.46: 16-19, 1966.

Prestifilippo M., Pizzi A.; Poor performance of PMUF adhesives prepared by final coreaction of a MUF with a PF resin, Holz als Roh-und Werkstoff 54 (1996) 272.

Prestifilippo M., Pizzi A., Norback H., Lavisci P.; Low addition of melamine salts for improved UF adhesives water resistance [J]. Holz Roh Werksto 54(6): 393-398 (1996).

Properzi M., Pizzi A., Uzielli L.; Performance limits of pure MUF honeymoon adhesives for exterior grade glulam and fingerjoints. Holzforschung Holzverwertung 53(4): 114-117 (2001).

Properzi M., Leban J.M., Pizzi A., Wieland S., Pichelin F., Lehmann M.; Influence of grain direction in vibrational wood welding. Holzforschung, 59: 23–27 ; 2005.

Properzi M., Pizzi A., Uzielli L.; Honeymoon MUF adhesives for exterior grade glulam. Holz als Roh-und Werkstoff 59 (2001) 413 -421.

Renaud A.; Minimalist Z chair assembly by rotational dowel welding. Eur. J. Wood Prod. 67(1): 111-112 ; 2009.

Resch L., Despres A., Pizzi A., Bocquet J.F., Leban J.M.; Welding-though doweling of wood panels. Holz als Roh- und Werkstoff, 64: 423–425 ; 2006.

Reza Mansouri H., Pizzi A.; Jean-Michel Leban, Improved water resistance of UF adhesives for plywood by small pMDI additions, Holz als Roh- und Werkstoff (2006) 64: 218–220.

Riesen R., Sommeraurer H.; Curing of reaction molding resins studied by thermoanalytical methods. Amer. Lab. 15: 30-32. (1983).

Rodriguez G., Diouf P., Blanchet P., Stevanovic T.; Wood dowel bonding by high-speed rotation welding – Application to two Canadian hardwood species. In presse; 2010.

Roffael E., Dix B., Okum J.; Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards [MDF]. Holz Roh- Werkstoff. 58: 301-3055. (2000).

Rossouw D.T.; Reaction kinetics of phenolsand tannins with aldehydes, M.Sc.Thesis, University of South Africa, Pretoria, Afrique du Sud, 1979.

Roux D.G., Paulus E.; Condensed tannins VIII – The isolation and distribution of interrelated heathwood components of Schinopsis species, Biochem. J. 78: 785-9, 1961.

Roux D.G., Ferreira D., Hundt H.K.L., Malan E.; Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application, Appl. Polym. Symp. 28 (Proc.CellulConf.,8th, 1974, Vol.1): 335-53, 1975.

Saayman H.M., Res Bull L.I.R.I., 466, Leather Industries Research Institute, Grahamstown, Afrique du Sud, 1971.

Scharfetter H., Pizzi A., Rossouw D.D.; IUFRO Conference on Wood Gluing, Merida, Venezuela, 1977.

Schlarb A.K.H.; Zum Vibrationsschweissen von Polymerwerkstoffen. Process – Struktur – Eigenschaften. Institut für Werkstofftechnik, Universität Kassel, Germany ISBN: 3-88122-512-9 ; 1989.

- Schultz J., Nardin M.; Adhesion Promotion Techniques : Technological Applications. Ed. Mittal et Pizzi, Marcel Dekker, New York, (1999).
- Schultz T.P., Nicholas D.D.; Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators. *Phytochemistry* 61: 555–560 (2002).
- Schultz T.P., Nicholas D.D.; Naturally durable heartwood: evidence for a proposed dual defensive function of the extractives. *Phytochemistry* 54: 47-52. (2000).
- Schultz T.P., Harms W.B., Fisher T.H., McMurtrey K.D., Minn J., Nicholas D.D.; Durability of angiosperm heartwood: the important of extractives. *Holzforschung* 49:29-34. (1995).
- Serneck M., Boonstra M., Pizzi A., Despres A., Gérardin P.; Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives, *Holz Roh Werkst* (2008) 66: 173–180.
- Shafizadeh F.; Pyrolytic Reactions and Products of Biomass. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, 1985, pp 183-217.
- Siimer K., Christjanson P., Kaljuvee T., Pehk T., Lasn I., Saks I.; TG-DTA study of melamine-urea-formaldehyde resins, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 92 (2008) 1, 19–27.
- Simon C., George B., Pizzi A.; Copolymerization in UF/pMDI Adhesives Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, 3681–3688 (2002).
- Stamm A.J.; Wood science and technology. The Ronald Press Company, USA, Chapter 19, 312-342, 1964.
- Stamm B.; Development of friction welding of wood – Physical, mechanical and chemical studies. Thèse de Doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse. 214p ; 2006.
- Subiyanto B., Yusuf S., Kawai S., et al.; Particleboard from acetylated albizzia particles . I. The effect of acetyl weight gain on mechanical properties and dimensional stability [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 35 (5) : 412-418 (1989).
- Subiyanto B., Kawai S., Sasaki H., Kahar N., Ishihara S.; Studies on curing condition of particleboard adhesive I. Effect of environmental temperature and adhesive temperature on gelation time [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 34 (4) : 333-336 (1988).
- Sun Y., Royer M., Diouf P.N., Stevanovic T.; Chemical changes induced by high-speed rotation welding of wood – Application to two Canadian hardwood species. Volume 24, Issue 8-10, 2010.
DOI:10.1163/016942410X500990
- Sundqvist B.; Colour change and acid formation in wood during heating. PhD. Thesis, Lulea university of Technology, Sweden. 154 p ; 2004.
- Suthoff B., Kutzer H.J.; Deutsches Patent und Markenamt. Offenlegungsschrift DE 197 46 782 A1; 1997.
- Suthoff B., Schaaf A., Hentschel H., Franz U.; Deutsches Patentamt Offenlegungsschrift DE 196 20 273 A 1. ; 1996.
- Tabarsa T., Jahanshahi S., Ashori A.; Mechanical and physical properties of wheat straw boards bonded with a tannin modified phenol–formaldehyde adhesive; *Composites: Part B* 42 (2011) 176–180.
- Theis M., Grohe B.; Biodegradable lightweight construction boards based on tannin/hexamine bonded hemp shaves; *Holz als Roh- und Werkstoff* 60 (2002) 291–296.

Thévenon M.F., Tondi G., Pizzi A.; Environment friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications, *Maderas. Ciencia y Tecnología*, vol. 12, núm. 3, 2010, pp. 253-258.

Thévenon M.F., Tondi G., Pizzi A.; High performance tannin resin-boron wood preservatives for outdoor end-uses, *Eur. J. Wood Prod.* (2009) 67: 89–93.

Tohmura S.I., Inoue A., Sahari S.H.; Influence of the melamine content in melamine-urea-formaldehyde resins on formaldehyde emission and cured resin structure; *J Wood Sci* (2001) 47:451-457.

Tomita B., Ono H.; Melamine-formaldehyde resins: Constitutional characterization by fourier transform 13 C-NMR spectroscopy, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 17(10) :3205-3215 (1979).

Tondi G.; Développement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovants – Mousses rigides et produits de préservation bois. Thèse présentée pour l'obtention du titre de DOCTEUR. UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, Nancy 1. France. (2009).

Tondi G., Wieland S., Wimmer T., Thevenon M.F., Pizzi A., Petutschnigg A.; Tannin-boron preservatives for wood buildings: mechanical and fire properties, *Eur. J. Wood Prod.* (2012) 70:689–69.

Trosa A., Pizzi A.; A no-aldehyde emission hardener for tannin-based wood adhesives for exterior panels, *Holz als Roh- und Werkstoff* 59:266-271, 2001.

Vazquez G., Antorrena G., Francisco J. L., Gonzalez J.; Properties of phenoli-tannin adhesives from pinus pinaster bark extracts as related to bond quality in eucalyptus plywoods; *Holz als Roh- und Werkstoff* 50 (1992) 253-256.

Vazquez G., Antorrena G., Francisco J.L., Arias M.C., Gonzfilez J.; Exterior plywood resins formulated from Pinus pinaster bark extracts; *Holz als Roh- und Werkstoff* 51 (1993) 221-224.

Vazquez G., Gonzalez-Alvarez J., Lopez-Suevos F., Antorrena G.; Rheology of tannin-added phenol formaldehyde adhesives for plywood, *Holz als Roh- und Werkstoff* 60 (2002) 88–91.

Vázquez G., González-Álvarez J., López-Suevos F., Freire S., Antorrena G.; Curing kinetics of tannin-phenol-formaldehyde adhesives as determined by DSC; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 70 (2002) 19–28.

Vill V.I., Shternin L.A.; Die grundlegenden technologischen Besonderheiten des Reibschweißens. *Glavelektroadard* 4 ; 1957.

Wieland S., Shi B.Z., Pizzi A., Properzi M., Stampanoni M., Abela R., Lu X., Pichelin F.; Vibration welding of wood: X-ray tomography, additives, radical concentration, *Forest Prod. J.* 55, 84-87 (2005).

Yano K, Usuki A, Okada A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer chemistry.* 1993,31:2493-2498.

Yin S., Deglise X., Masson D.; Thermomechanical analysis of wood / aminoplastic adhesives joints cross-linking - UF, MUF, PMUF. *Holzforschung*, 49, 575-580, (1995).

Young No B., Kim Moon G.; Syntheses and Properties of Low-Level Melamine-Modified Urea–Melamine–Formaldehyde Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 2559–2569, 2004.

Zanetti M., Pizzi A.; Colloidal Aggregation of MUF Polycondensation Resins:Formulation Influence and Storage Stability; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 2690–2699 (2004).

Zanetti M., Pizzi A.; Time delay effect in TMA methods for MUF resins testing; *Holz als Roh- und Werkstoff* 60 (2002) 342.

Zanetti M., Pizzi A.; Low Addition of Melamine Salts for Improved Melamine–Urea–Formaldehyde Adhesive Water Resistance; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 287–292 (2003).

Zhao L., Cao B., Wang F., Yazaki Y.; Chinese wattle tannin adhesives for exterior grade plywood; *Holz als Roh- und Werkstoff* 53 (1995)117-122.

Zoulalian A., Pizzi A.; Wood-dowel rotation welding – a heat-transfer model. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 21(2): 97–108 ; 2007.

Zucker W.V.; Tannins: Does the structure determine function? An ecological perspective. *The American Naturalist*. 121 (3), 335-365. (1983).

4. MATERIEL, METHODES ET EPROUVETTES D'ESSAIS

4.1 Matériel et Méthodes

4.1.1 Préparations des résines MUF

La résine MUF a été préparée selon la procédure suivante : une quantité de 332g de formurée (un liquide concentré composé de 54% de formaldéhyde, de 23% d'urée et de 23% d'eau obtenue à partir de Dynea, Krems, Autriche) a été versée dans un réacteur en verre sous agitation mécanique, équipé d'une colonne réfrigérante et d'un thermomètre. 26g d'urée et 60g d'eau ont été ajoutés à la solution. Le pH a été fixé entre 10 et 10,5 par l'addition d'une solution aqueuse de NaOH à 33%. La température a été augmentée à 92~94°C, tout en maintenant une agitation mécanique et la réaction poursuivie pendant 30min. Le pH est ensuite ajusté entre 5,0 et 5,5 par addition d'acide formique à 10%. Après 1h, le pH est porté à 9,5 ou plus par l'addition d'une solution aqueuse de NaOH à 33%. Une quantité de 82g de mélamine et de 38g d'eau a ensuite été ajoutée au mélange réactionnel. La tolérance à l'eau de la résine a ensuite été vérifiée toutes les 10 minutes tandis que le pH diminue naturellement à la suite de la réaction. Lorsque la tolérance à l'eau de la résine atteint 300%, 13g d'urée ont été ajoutés au mélange réactionnel et le pH à nouveau ajusté à 9,5. La réaction a été poursuivie pendant 10-15 minutes jusqu'à ce que la tolérance à l'eau atteigne 170-180%. Le pH est ensuite à nouveau ajusté à 9,5 à l'aide de la solution aqueuse de NaOH. La résine est ensuite refroidie à 25-30°C et stockée.

4.1.2 Montmorillonite nanoclays

La Na⁺ montmorillonite (MMT) utilisée avec une capacité d'échange cationique (CEC) d'une valeur de 100 meq/100 g d'argile, a été achetée chez Groupe Huate de Zhe Jiang, en Chine. L'organo-montmorillonite (MMT-O) a été acheté dans la même société. Ce matériau a été préparé par une réaction d'échange d'ions entre Na⁺ montmorillonite et CH₃(CH₂)₁₅-

N(CH₃)₃Br. La montmorillonite dans laquelle moins de 10% des particules de l'argile sèche ont un diamètre supérieur à 13µm a été utilisée.

4.1.3 Préparations des résines de tannins

85g d'extrait de tannins de châtaignier et 85g d'une solution de phénol à 80% sont dissous dans une solution d'eau-méthanol (62,7g d'eau, 9,6g de méthanol) à laquelle ont été ajoutés 95,5g de poudre de paraformaldéhyde à 96% (N Degussa, Düsseldorf, Allemagne) prémélangés avec 4g d'eau. Le mélange réactionnel a été chauffé à 40°C pendant 30min, sous agitation mécanique continue dans un réacteur en verre équipé d'un condenseur à reflux. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à ce que la température atteigne 94°C, puis 45,2g de solution aqueuse de NaOH à 30 ont été ajoutés en quatre portions égales à des intervalles de 15min. Après l'ajout de la dernière portion de solution de NaOH, le mélange réactionnel est chauffé pendant 30min supplémentaires pour atteindre un total de 1h15 de temps de réaction. Le mélange a ensuite été refroidi à température ambiante, puis ajusté à pH 11 par addition de NaOH aqueuse à 30% et stocké. Des résines de proportions massiques phénol:tannins de 50:50, 45:55, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 et 0:100 ont été préparées et testées, tandis que les proportions relatives de formaldéhyde, d'eau distillée, de méthanol et d'hydroxide de sodium restent identiques.

4.1.4 Préparations de la mousse

Les mousses de tannins / furanique ont été préparées comme suit: un mélange de 12g d'eau, 14,8g d'une solution de formol à 37%, 21g d'alcool furfurylique, 5g d'éther diéthylique comme agent moussant et 60g d'extrait de tannins de mimosa mélangés pendant 1 minute sous agitation mécanique à température ambiante. Puis 20g d'une solution de PTSA (para-toluène-sulfonique) à 65% ont été ajoutés au mélange, agité mécaniquement pendant 20s, et la mousse noire a été obtenue en 10s après que l'agitation soit arrêtée. Les mousses ainsi obtenues ont été découpées en dalles de dimensions 50mm x 50mm x 15mm. La densité de la mousse peut changer selon les quantités d'agent moussant.

4.1.5 Les panneaux de particules

Les panneaux de particules de laboratoire de dimensions $350 \times 310 \times 14\text{mm}$ ont été préparés en ajoutant 10% de résine solide à base de particules de bois composées d'un mélange industriel de hêtre (*Fagus sylvatica*) et d'épinette de Norvège (*Picea abies*) Une pression maximale de 28kg/cm^2 a été exercée, suivie par un cycle de pression décroissante. La température de la presse était de 195°C et la durée totale de pressage était de 7,5min. Deux panneaux ont été préparés pour chaque formulation. L'épaisseur du panneau a été fixée en plaçant des butées métalliques entre les plateaux de pressage. La densité moyenne des panneaux était de 700kg/m^3 . Le cycle de pressage à chaud du panneau est le suivant (Figure 34) :

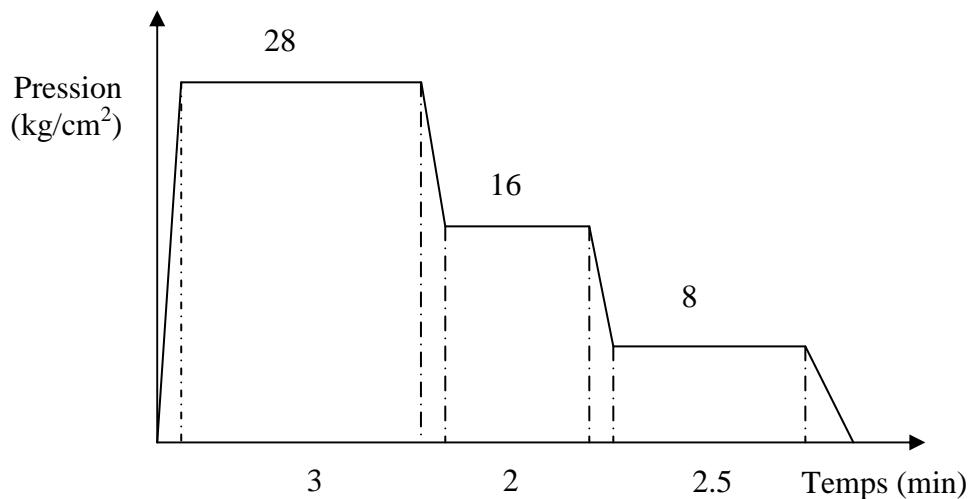


Figure 34. Schématisation du cycle de pressage pour la fabrication de panneaux de particules au laboratoire

4.1.6 Les panneaux de contreplaqué

Trois couches de contreplaqués de format $400 \times 400 \times 6\text{mm}$ de hêtre (*Fagus sylvatica*) ou de peuplier (*Populus tremuloid*) ont été préparées à 120°C , pendant 5min et à une pression spécifique de 12kg/cm^2 (Figure 35), chaque placage a une épaisseur de 2mm. Deux panneaux ont été préparés pour chaque formulation.

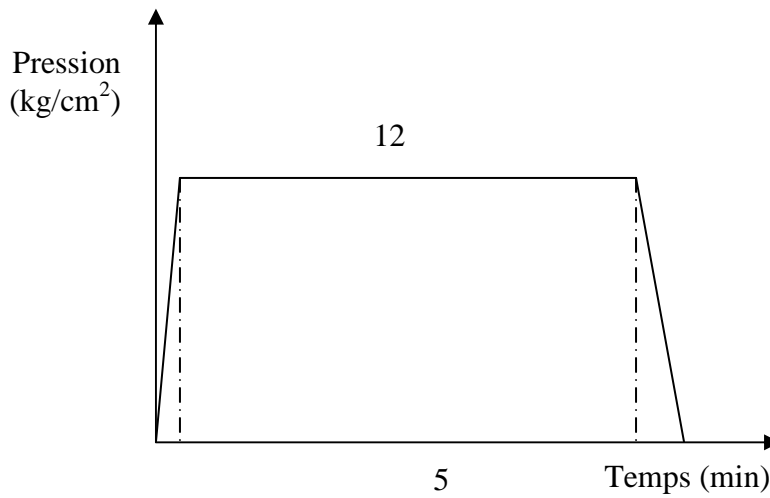


Figure 35. Schématisation du cycle de pressage pour la fabrication de panneaux contreplaqués au laboratoire.

4.1.7 Les lamellés-collés

Le bois utilisé est le hêtre européen (*Fagus sylvatica*). Le temps d'assemblage ouvert est de 15min et le temps d'assemblage fermé est de 10min avant que la pression ne soit appliquée. Les échantillons ont été testés à sec après 16h de serrage et 7 jours de vieillissement. Ils ont été testés humides après 24h d'immersion dans l'eau froide et après 2h d'immersion dans l'eau bouillante. Tous les procédés respectent la norme NF EN 205,1991.

4.2 Eprouvettes d'essais et normes

Au cours de cette étude, il est important de connaître les caractéristiques des résines telles que l'extrait sec, la viscosité, la tolérance à l'eau, le temps de gel et le pH de la résine, nous avons aussi défini les résines du point de vue de leur résistance mécanique. Pour cela, nous avons utilisé l'analyse thermomécanique (TMA), l'analyse des compositions chimique par la résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN) et la spectroscopie de masse MALDI-TOF. L'efficacité de l'intercalation d'argile en cas de changement dans la structure cristalline de la résine MUF est testée par la diffraction des rayons X (XRD).

4.2.1 Détermination de la tolérance à l'eau

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

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

$$wt(\%) = \frac{H_2O(g)}{R\acute{e}sine(g)} * 100\%$$

4.2.2 Détermination de l'extrait sec (NF EN 827 1995)

On appelle extrait sec d'une résine la quantité de matière sèche restant après évaporation totale des composés volatils, calculée sur le produit liquide.

L'extrait sec est le quotient, exprimé en pourcentage, de la masse de résidus obtenue après évaporation des parties volatiles d'une certaine quantité de produit, dans des conditions de chauffage définies en température et en temps, sur une masse initiale de produit liquide. On opère généralement sur des prises d'essai de 2g. Toutes les pesées se font au mg près. On détermine la masse de trois coupelles en aluminium à l'aide d'une balance de précision et on dépose la masse de produit dans chacune d'elles. Les trois coupelles sont alors déposées dans une étuve à 103°C pendant une nuit. A la sortie de l'étuve, et après avoir vérifié que la masse de l'ensemble coupelle + produit résiduel reste constante, on pèse l'ensemble coupelle + produit résiduel, après refroidissement dans un dessiccateur.

Expression du résultat de chacun des trois essais, calculé en pourcentage de la masse, au moyen de l'équation suivante :

$$C = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100\%$$

Où :

m_1 est la masse de la coupelle

m_2 est la masse de l'ensemble résine liquide + coupelle

m_3 est la masse de l'ensemble résine solide + coupelle

Calcul de la moyenne arithmétique à la première décimale près. L'écart entre chacune des mesures et la moyenne arithmétique doit être inférieur à 1% de cette moyenne, sinon l'essai doit être recommencé.

4.2.3 La valeur de pH (NF EN 1245 1999)

Le pH est la mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Pendant ce travail, on a réalisé les mesures de pH à l'aide d'un pH- mètre PHM 210 Meterlab muni d'une électrode à immersion résistante jusqu'à 100°C et d'une sonde pour la mesure de la température. Après calibrage par la solution à pH 4 et pH 7 on nettoie la sonde, on mélange soigneusement l'échantillon d'essai, et on s'assure qu'il est homogène. Les températures des échantillons sont à 20°C pour chaque essai.

4.2.4 Le temps de gel (Pizzi et Stephanou, 1993)

Généralement, quand on parle de temps de gel, on fait référence au mélange collant résine + durcisseur.

Le temps de gel décrit la période de temps qui s'écoule entre l'ajout d'un durcisseur (pour les résines aminoplastiques : NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et l'état de gel.

Pour déterminer les temps de gel d'un mélange collant, on met 2g de mélange dans un tube à essai, on plonge le tube dans un bécher contenant de l'eau bouillante (100°C) et on mélange avec une tige jusqu'à ce que l'on atteigne la gélification. Le temps de gel est chronométré à partir de l'immersion du tube dans le bécher jusqu'à la gélification.

Dans le cas des acétals, le tube à essai a été couvert avec un film parafilm pour limiter au maximum leur évaporation. La gélification est définie comme le point où la résine cesse d'être un liquide visqueux et devient souple, élastique, solide et caoutchouteuse. Trois échantillons de chaque résine adhésive du système ont été préparés. Le ressort en fil métallique a été manuellement déplacé rapidement vers le haut et vers le bas, et le temps de gélification est mesuré.

La quantité de sulfate d'ammonium ajoutée est de 2% sur la masse de résine solide, il est utilisé en solution aqueuse à 25%. L'unité de calcul de la moyenne de temps de gel est la seconde. L'écart entre chacune des mesures et la moyenne arithmétique doit être inférieur à 1% de cette moyenne, sinon l'essai doit être recommencé.

4.2.5 La viscosité (NF EN 12092)

La viscosité est une propriété des fluides en mouvement que l'on peut définir par la force de frottement s'exerçant entre les molécules et s'opposant à leur libre déplacement.

Pour toutes les mesures, nous avons maintenu la température constante à 25°C imposée par un système thermostatique couplé au viscosimètre de type Brookfield à lecture directe digitale de type DV-II. Le mobile que nous avons utilisé a une vitesse de rotation variable de 0 à 100 tours par minute. Les résultats sont exprimés en millipascals seconde (mpas) avec la vitesse de cisaillement à 50 RPM (tour par minute).

4.2.6 L'analyse thermomécanique (TMA) (Mettler-Toledo, Giessen, Allemagne)

Les éprouvettes pour les essais de flexion à la TMA sont plus petites et faciles à préparer que les panneaux de particules. Des plaquettes de dimensions de 21*5*0.5 mm en bois de hêtre (*Fagus sylvatica* L.) et d'humidité comprise entre 8-12% sont prélevées à parti d'une feuille de placage.

30mg de mélange collant sont étalés sur les surfaces de deux plaquettes qui sont ensuite accolées. L'échantillon ainsi obtenu est placé dans le four de l'analyseur thermomécanique pour être testé. Pour un échantillon sollicité en flexion trois points (posé sur deux appuis aux extrémités et sollicité par une charge centrale), une force de cycle de 0.1/0.5N est exercée sur les spécimens à chaque cycle d'une durée de 12 secondes (6s /6s). Le module d'élasticité ou Module de Young est donné par :

$$E = [L^3 / (4bh^3)] [F / (f)]$$

Où :

L est distance entre les deux appuis (18mm),

b est la largeur de l'échantillon (5mm),

h est l'épaisseur de l'échantillon,

F est la force exercée

f est la flèche résultante,

E est le module d'Young.

Tous les tests ont été effectués par TMA dans les mêmes conditions : la vitesse de chauffe = 10°C / min, la plage de température est de 25 à 250°C. Le logiciel utilisé pour le traitement des données est STARe (France).

4.2.7 Diffractométrie de rayons X (XRD)

Une analyse grand-angle aux rayons X (XRD) a été réalisée pour étudier l'efficacité de l'intercalation d'argile et le changement dans la structure cristalline de la résine MUF. Les échantillons de résine et Na-MMT sont séchés à 103°C dans l'étuve. Puis les échantillons sont broyés en poudre et sont analysés sur un diffractomètre Philips. L'angle 2θ de 2° à 100° dans le mode de réflexion a été scanné à 2°C/min. Un goniomètre à grand angle a été utilisé couplé à un tube scellé Cu source de rayonnement $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$). Le rayonnement Cu $K\alpha$ a été filtré par un filtre électronique. La couche intermédiaire peut être calculée à partir du sommet (001) du réseau de diffraction plan en utilisant la relation de Bragg [Yano et al., 1993].

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Où :

λ est scellé par rayonnement (1.54056 Å)

θ est l'angle de diffraction

d est la distance interplanaire

4.2.8 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La structure chimique a été analysée par ^{13}C solide CP-MAS RMN. Les spectres ont été obtenus sur un spectromètre Bruker MSL 300 FT-Spectromètre RMN à une fréquence de 75,47MHz et sur un échantillon en rotation à une fréquence de 4,0kHz. La durée de l'impulsion à 90°C est de 4,2ms, le temps de contact est de 1 ms, le nombre de transitions est d'environ 1000, et le champ de découplage est de 59,5kHz. Les déplacements chimiques ont été déterminés par rapport au silane tétraméthyl (TMS) utilisé comme témoin. Les spectres ont une précision de 1ppm.

4.2.9 Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Pour la mesure, les échantillons ont été dissous dans de l'acétone (concentration 4mg/ml). Les solutions ainsi formées ont été mélangées à la matrice en solution dans l'acétone de concentration différente (10mg/ml). La matrice utilisée est un dithranol. Pour favoriser la formation des ions, du chlorure de sodium a été ajouté à la matrice. Les solutions de l'échantillon et la matrice ont été mélangées en quantités égales, et 0,5µl de la solution résultante a été placé sur la cible MALDI. Après l'évaporation du solvant, la cible MALDI a été introduite dans le spectromètre. Les spectres de masse MALDI-TOF ont été enregistrés sur un Kompact Kratos MALDI instrument 4 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japon). La source d'irradiation a été un laser à azote pulsé avec une longueur d'onde de 337nm. La longueur d'une impulsion laser a été de 3ns. Les mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes : une polarité positive, une trajectoire linéaire, une masse élevée (tension d'accélération de 20kV), et 100 à 150 pulsations par spectre. La technique d'extraction a été différée avec un temps de retard de 200 à 800ns. Les pics de masse obtenus correspondent à l'addition de la masse M de l'échantillon et de la masse du cation Na⁺ (23 Da).

4.2.10 Détermination des performances des panneaux de particules.

La norme européenne NF EN 319 décrit une méthode pour déterminer la résistance à la traction perpendiculaire aux faces (« cohésion interne ») des panneaux de particules, de fibres et de particules liées au ciment [NF EN 319, 1993]

La norme s'applique sur des éprouvettes ayant des dimensions de 50*50 mm collées sur des semelles dont la nature (métal ou bois) dépend des épaisseurs et de la masse volumique des éprouvettes. La résistance à la traction perpendiculaire au plan du panneau de chaque éprouvette est exprimée en newtons par millimètre carré à deux décimales près, puis est calculée selon la formule suivante :

$$f_i = \frac{F_{\max}}{a * b} * 100\%$$

Où :

F_{\max} est la contrainte de rupture, en newtons (N)

a et b sont la longueur et la largeur de l'éprouvette en millimètre (mm), respectivement

Les déterminations de la résistance à l'humidité [NF EN 1087-1, 1995] consistent en une immersion des éprouvettes de dimensions 50*50 mm dans de l'eau bouillante pendant 2 heures. Ensuite, les échantillons sont séchés dans l'étuve à 103°C pendant 16 heures. Le calcul du module d'élasticité en flexion et de la résistance à la flexion est en fonction de la norme NF EN 310.

4.2.11 Détermination des performances des panneaux contreplaqués (NF EN 314-1 2005)

La norme s'applique sur des éprouvettes ayant des dimensions de 25*25 après préparation des échantillons. La résistance à la traction perpendiculaire au plan du panneau de chaque éprouvette f exprimée en newtons par millimètre carré à deux décimales près est calculée selon la formule suivante :

$$f = \frac{F_{\max}}{a * b} * 100\%$$

Où :

F est la charge de rupture de l'éprouvette, en newtons (N)

a est la longueur de la surface de cisaillement, en millimètres

b est la largeur de la surface de cisaillement, en millimètres

Tous les échantillons sont testés dans les conditions suivantes : sec, immersion 24h dans de l'eau à 20°C et immersion 2h dans de l'eau en ébullition. L'analyse de rupture cohésive est réalisée selon la norme EN 314-1, 2004.

6. CONCLUSION

Les objectifs de cette étude étaient de tester et d'expliquer les mécanismes d'action des trois assemblages dont la colle synthétique, la colle naturelle et le soudage sans colle, dans le but de les rendre plus résistants à l'humidité en vue de leur application dans la fabrication de produits en bois à usage extérieur.

Nous avons testé différents types d'assemblages avec additifs et avons obtenu les résultats suivants :

6.1 L'assemblage des panneaux semi-extérieurs ou extérieurs par les colles naturelles

Trois tannins différents dont les tannins hydrolysables de châtaignier, les tannins de pin et les tannins de mimosa sont utilisés pour fabriquer les panneaux de particules, les panneaux contreplaqués, les lamellés-collés et les panneaux sandwich de mousse furanique aux tannins.

Pour les tannins hydrolysables de châtaignier : Nous avons approfondi ce travail à partir de formulations supérieures de résines phénoliques puis en fabricant des adhésifs phénol-formaldéhyde-tannins où une substitution pouvant aller jusqu'à 80% du phénol est possible avec des résultats remarquablement bons. Les réactions impliquées ont été analysées par spectrométrie ^{13}C RMN et MALDI-TOF.

Pour les tannins condensés de pin radiata : Les tannins de pin radiata ont été utilisés auparavant comme adhésifs pour les panneaux contreplaqués. Des panneaux contreplaqués de classe intérieure et extérieure ont été préparés sur la base de diverses formulations d'adhésifs. Les formulations les plus performantes semblent être celles dans lesquelles les tannins de pin ont été ajoutés dans une proportion de 20%-35% aux résines phénol-formaldéhyde, urée-formaldéhyde ou polyuréthane. Les placages pour fabriquer les contreplaqués viennent du hêtre, du peuplier et du pin. Mais ces colles de mélange adhésif ont une vie en pot plus courte.

Les essais industriels conduits au Chili avec notre formulation nous ont donné de bons résultats, la rupture du bois est passée à 90%.

Pour les tannins condensés de mimosa : la résistance à l'humidité est bonne et cela est très intéressant dans la fabrication de lamellé-collé avec un autre aldéhyde, par exemple, le glutaraldéhyde et le glyoxal. Des résines tannin-résorcinol-glutaraldéhyde ont de bonnes propriétés de résistance à l'eau. Ces résines durcissent sans chauffage, et de plus ont une vie en pot plus longue que celle de la résine de tannin-résorcinol-formaldéhyde.

Pour les panneaux sandwich de mousse furanique aux tannins : Les adhésifs de tannin-résorcinol-formaldéhyde utilisés pour coller les composites de surface et la mousse de tannin ont été analysés par spectromètre de masse MALDI-TOF. Ces analyses ont révélé que l'adhésif est composé d'oligomères résorcinol-formaldéhyde, de flavonoïdes non réagis et d'oligomères résorcinol-formaldéhyde co-réagis avec les unités flavonoïdes des tannins. Les panneaux sandwich de mousse furanique aux tannins et de composites fibres/matrice tannique de haute densité, et d'autres panneaux minces comme le contreplaqué, donnent des panneaux légers ayant une meilleure résistance à la flexion du composite de surface et de bonnes propriétés mécaniques à la mousse furanique, rigide et légère mais plus cassante.

6.2 L'assemblage des panneaux extérieurs par les colles synthétiques (MUF)

A travers ce travail, différents types d'additifs et d'aldéhydes sont ajoutés dans la résine MUF pour améliorer ses performances. Pour résoudre le problème de stockage de la résine MUF, le séchage par atomisation permet sa transformation sous forme de poudre. Nous avons obtenu les résultats suivants :

La nanoargile : Les résines MUF non-additifs, généralement moins performantes, deviennent beaucoup plus résistantes que les résines MUF en ajoutant ce type d'additif. L'augmentation de la cohésion de ces résines est due au pouvoir des additifs. Un faible pourcentage de nanoargile de montmorillonite de sodium (Na-MMT) et de montmorillonite organique modifiée (O-MMT) dans les résines MUF, permet de beaucoup améliorer leurs performances en tant qu'adhésifs pour panneaux de particules. Les études de cristallographie aux rayons X (XRD) indiquent que Na-MMT, lorsqu'elle est mélangée en petites proportions, perd sa

structure périodique atomique au cours du durcissement de résines MUF. Cela peut être interprété comme son exfoliation dans de telles conditions. L'analyse thermomécanique (TMA) et la fabrication de panneaux de particules ont amélioré la cohésion interne, plus importante, après 2h dans l'eau bouillante, l'augmentation de la résistance à l'eau des panneaux avec les résines MUF a été particulièrement notable. En outre, l'addition de Na-MMT a augmenté considérablement la résistance de la résine MUF à l'abrasion.

Des précurseurs oligomériques de poly (amine-ester) : Des précurseurs oligomériques de poly (amine-ester) ont été synthétisés par une réaction de condensation en deux étapes de l'anhydride succinique avec la diéthanolamine dans des conditions douces. La spectrométrie de masse MALDI-TOF indique que la réaction se fait lentement dans ces conditions pour donner des oligomères plus ramifiés (HP). En outre, certains composés cycliques ont également été identifiés dans les pics à 188, 275, et 375Da par MALDI-TOF. L'analyse de la mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) avant et après la réaction avec le mélange d'hyper-oligomères a mis en avant la co-réaction d'oligomères simples de mélamine-formaldéhyde avec plusieurs des oligomères hyperramifiés identifiés auparavant. L'addition de faibles proportions d'un mélange des oligomères HP à un adhésif MUF a amélioré la cohésion interne (IB) sèche et humide des panneaux de particules réalisés. Les résultats obtenus indiquent que l'ajout des oligomères HP peut améliorer l'IB à sec de 17-24% selon les conditions de préparation et l'IB humide de 47% par rapport à l'échantillon témoin.

Le glutaraldéhyde : Un aldéhyde non-toxique a été utilisé pour améliorer les performances de la résine MUF. L'addition d'un petit pourcentage massique de glutaraldéhyde à la résine MUF donne une amélioration de cohésion interne (IB) à la fois sur panneaux secs et sur panneaux après 2h d'ébullition. L'analyse de thermomécanique (TMA) nous montre que le module d'élasticité (MOE) est également accru avec l'addition de faibles proportions de glutaraldéhyde.

Les résines mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) sous forme de poudre : Les résines mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) peuvent être séchées par atomisation pour obtenir des résines sous forme de poudre dont la durée de vie est potentiellement infinie. Après redissolution des résines en poudre dans l'eau, elles ont d'excellentes performances en tant qu'adhésifs pour les panneaux de particules. L'analyse par résonance magnétique nucléaire

(^{13}C CP-MAS RMN) de la résine en poudre, l'analyse thermomécanique (TMA) ont montré une certaine différence de comportement comparativement à des résines MUF du même niveau de tolérance à l'eau, qui n'ont pas été atomisées. Ces petites différences peuvent être attribuées à des différences de structure de la résine.

6.3 L'assemblage des panneaux extérieurs par soudage sans colle

Nous avons montré la faisabilité de la conception des assemblages avec soudage obtenu par friction rotative, différents types de méthodes ont été essayés pour améliorer la résistance à l'humidité du soudage du bois.

Panneaux lattés bois par soudage avec des tourillons pré-huilés : pour fabriquer de grands panneaux lattés avec les tourillons et pour améliorer la résistance des joints, les tourillons sont pré-huilés avant soudage. Nous obtenons une insertion plus facile dans le substrat pré-perforé des tourillons à une profondeur beaucoup plus grande par son action lubrifiante pour le soudage, ce qui permet à plus de couches de bois d'être jointes et d'améliorer la résistance à l'eau du joint soudé.

Amélioration par la lignine acétylée de la résistance à l'eau de joints de soudure de tourillons bois : La résistance à l'eau et la performance mécanique des joints bois par tourillons soudés sont nettement améliorées par l'ajout de lignine organosolv de faible masse moléculaire de paille de blé acétylée ou de lignine de bois organosolv dépolymérisée à faible teneur en soufre acétylée. La distribution des oligomères acétylés et le taux de l'acétylation des deux lignines sont déterminés par la spectrométrie de masse MALDI-TOF. L'acétylation approfondie a été confirmée par spectrométrie CP-MAS ^{13}C RMN. Les mesures de force-déplacement sur des assemblages par tourillons soudés, à laquelle la lignine de bois acétylée a été ajoutée ont montré un comportement ductile. Cela est dû à l'interpénétration du réseau élastique de la lignine acétylée dans le réseau composite plus rigide au niveau de l'interface soudé.