



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Utilisation d'adhésifs respectueux de l'environnement pour la fabrication de panneaux dérivés du bois à faible émission de formaldéhyde - caractérisation des paramètres de pressage - évaluation des propriétés des panneaux

THÈSE

Présentée et soutenue à huis clos le 07. Novembre 2007

pour l'obtention du titre de

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

Spécialité : Sciences et Technologies Industrielles

par

Stefanie WIELAND

Directeur de thèse: Prof. Antonio PIZZI

Composition du jury

Président:	Prof. André MERLIN	LERMAB, Université Henri Poincaré - Nancy 1
Rapporteurs:	Prof. Balz GFELLER	Bern University of Applied Sciences, Architecture, bois et génie civil, Bienne, Suisse
	Dr. Mark IRLE	Ecole Supérieure du Bois, Nantes
Examineurs:	Dr. Luc DELMOTTE	ENSCMu, Université d'Haute Alsace, Mulhouse
	Dr. Frédéric PICHELIN	Bern University of Applied Sciences, Architecture, bois et génie civil, Bienne, Suisse
	Prof. Antonio PIZZI	ENSTIB, Université Henri Poincaré - Nancy 1

PRÉFACE

Ce travail de thèse intitulé « Utilisation d'adhésifs respectueux de l'environnement pour la fabrication de panneaux dérivés du bois à faible émission de formaldéhyde – caractérisation des paramètres de pressage - évaluation des propriétés des panneaux » a été mené dans le cadre de trois projets distincts en collaboration avec des groupes de recherche et des partenaires industriels internationaux.

Le premier projet, nommé « Adhésifs au tanin » ou, en anglais, « Tannin Adhesives », représente une investigation sur l'applicabilité des différents types de tanins réagissant par auto-condensation pour une fabrication industrielle concrète de panneaux à grosses particules.

Le deuxième projet nommé « Hybrid Wood Bond », était financé par la COST (Coopération européenne dans le domaine de la recherche scientifique et technique) et avait lieu dans le cadre de l'action COST E49 « Wood based panels », représente une étude fondamentale sur les interactions entre les adhésifs hybrides d'urée formol (UF)/polyméthylènediisocyanate (pMDI) pour une fabrication de panneaux de fibres à faible émission de formaldéhyde.

Le troisième projet, financé par la Commission pour la Technologie et l'Innovation (CTI, Suisse), concerne l'expérimentation de nouvelles formulations à base de diméthoxyéthanal (DME) pour la production de panneaux de particules.

Même si les trois projets étaient très différents quant aux différents systèmes de colle utilisés et aux exigences de la production envisagée, les principaux objectifs de ces projets sont néanmoins les mêmes :

- ◇ Développement et/ou amélioration des formulations d'adhésifs;
- ◇ Détermination des paramètres de fabrication optimaux et évaluation des propriétés des panneaux;
- ◇ Réduction des émissions de formaldéhyde provenant des usines et des panneaux.

Dans ce contexte la solution envisagée dans ces projets et donc le but du travail de thèse est de répondre à ces demandes en développant des solutions pour l'utilisation industrielle des trois types d'adhésifs étudiés.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude et mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Dr. Antonio Pizzi qui par sa collaboration et son soutien constant a permis l'existence de ce projet franco-suisse. Ses compétences furent un des atouts majeurs de cette étude et je lui sais gré de la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie le Dr. Frédéric Pichelin qui est à l'origine de ces projets de m'avoir offert cette grande opportunité. Il m'a enseigné de nouvelles méthodes de travail et une autre vision de la recherche. Je tiens aussi à le remercier pour le dynamisme, son soutien constant et la confiance qu'il m'a témoigné. Je le remercie de m'avoir apporté toute son expérience et ses compétences sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu aboutir.

Je suis très reconnaissant également aux Dr. Balz Gfeller et Dr. Mark Irle d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse malgré la charge de travail supplémentaire imposée par cet exercice.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury, Prof. André Merlin, Dr. Antonio Pizzi, Dr. Mark Irle, Dr. Frédéric Pichelin, Dr. Balz Gfeller et Dr. Luc Delmotte pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps pour l'évaluation de cette thèse et apporter leurs critiques constructives pour améliorer le manuscrit.

J'aimerais remercier aussi Warren Grigsby, Jeremy Warnes, Stefan Hill et Armin Thumm de l'Institut SCION à Rotorua en Nouvelle Zélande, qui m'ont offert la possibilité de mettre en œuvre une partie importante du travail d'analyse. Mes remerciements aussi pour l'aide tout au long de cette étude, leur support technique et pour le soutien des spécialistes.

Je souhaite aussi remercier les différents organismes qui ont permis la réalisation de ce travail : la Coopération européenne dans le domaine de la recherche scientifique et technique (COST), la Commission pour la Technologie et l'Innovation (CTI, Suisse), l'Académie suisse des sciences techniques (SATW) pour le soutien financier dans le cadre du programme « Germaine de Staël » qui promeut la collaboration entre les chercheurs et groupes de chercheurs suisses et français.

Je tiens à remercier aussi les partenaires industriels (cités dans la liste des contributeurs) et en particulier Kristina Durkic de la société Dynea AS. Elle m'a donné la possibilité de mettre en œuvre la synthèse des résines UF et la fabrication des panneaux fibre au laboratoire en Norvège. Je la remercie pour son soutien, sa gentillesse et sa collaboration scientifique qui a été le début d'une amitié que, j'espère, ne s'arrêtera pas ici.

J'aimerais remercier aussi l'ensemble du personnel du Département Architecture, bois et génie civil de la Haute école spécialisée bernoise ainsi que du Groupe matériaux et technologie du bois, en particulier Dr. Milena Properzi, qui m'ont aidé tout au long de cette étude.

Enfin, je tiens à associer à ce travail ma famille, ma mère et, en particulier Hannes ainsi que toutes les personnes qui me sont proches afin de les remercier de m'avoir accompagné toutes ces années. Sans eux, cela n'aurait pas été possible.

*Je dédie cette thèse
à ma fille Lilli.*

Contribuants

Les chercheurs et industriels suivants ont contribué au bon déroulement des projets et du travail de thèse.

École ENSTIB, Epinal, France

Pr. Dr. Antonio Pizzi

Haute école BFH-AHB, Bienne, Suisse

Dr. Frédéric Pichelin

Dr. Milena Properzi

Institut SCION, Rotorua, Nouvelle Zélande

Dr. Warren Grigsby

Stefan Hill

Armin Thumm

Jeremy Warnes

Société Dynea AS, Lillestrøm, Norvège

Production de colorant, de résine et de panneaux MDF

Jose Gomez-Bueso

Kristina Durkic

Société Silvachimica s.r.l, Italie

Dr. Gianpaolo Benevento

Société Kronospan AG, Menznau, Suisse

Roger Braun

RÉSUMÉ

Les normes concernant les émissions de formaldéhyde des adhésifs pour bois¹ étant très restrictives, des alternatives satisfaisant les mêmes exigences sont recherchées. Dans cette perspective nous avons étudié des solutions pour l'utilisation industrielle de trois types d'adhésifs que sont les tanins réagissant par autocondensation, les résines hybrides d'urée-formaldéhyde (UF)/polyméthylènediisocyanate (pMDI) et les formulations à base de diméthoxyéthanal (DME).

L'étude portant sur les tanins a montré qu'une production industrielle de panneaux à grosses particules pressés à injection de vapeur est possible. Les études ont permis d'évaluer le durcissement du mélange adhésif et de l'optimiser pour le pressage à injection de vapeur. La plupart des formulations étudiées satisfont les exigences qualitatives des normes¹. Cependant la résistance à l'eau de ces panneaux reste problématique.

L'expérimentation menée sur les adhésifs UF/pMDI apporte une meilleure connaissance de ceux-ci et de leurs interactions avec les propriétés finales des panneaux de fibres. Des résultats intéressants ont été obtenus lors de l'étude de la distribution de la résine par microscopie confocale à balayage laser (MCBL). L'amélioration des caractéristiques des panneaux permet de satisfaire aux exigences de la norme F** pour des adhésifs UF/pMDI émulsifiable ayant un faible rapport molaire. Toutefois les dégagements F**** n'ont pu être atteints seulement qu'en utilisant 100 % de MDI.

Dans l'étude portant sur des formulations dérivées de DME, de nouvelles formulations d'adhésifs ont été développées et certaines ont été validées à l'échelle industrielle. Celles-ci satisfont les exigences qualitatives des normes, et ont des émissions de formaldéhyde correspondantes aux panneaux de la classe F****.

Mots clés: tanins, urée-formaldéhyde, isocyanates, hybrides, colloïdal, résines, adhésifs, diméthoxyéthanal, méthodes d'analyse, microscopie confocale à balayage laser, analyses thermomécaniques, paramètres de pressage, panneaux de particules, panneaux de fibres, propriétés des panneaux, émissions de formaldéhyde

¹ p.ex. classe F****, JIS A 5908

ABSTRACT**MANUFACTURE OF LOW FORMALDEHYDE EMISSION WOOD BASED PANELS WITH ENVIRONMENTALLY FRIENDLY WOOD ADHESIVES - CHARACTERIZATION OF THE PRESSING PARAMETERS - EVALUATION OF THE PANEL PROPERTIES**

The standards concerning the formaldehyde emissions² from wood based panels have become more restrictive; alternatives meeting the requirements of the standards are needed.

Therefore, solutions for the industrial use of three types of adhesives were studied which are; tannin adhesives by silica-induced autocondensation, Urea-formaldehyde (UF) / polymeric phenyl isocyanate (pMDI) hybrid adhesives and formulations based on dimethoxyethanal (DME).

The study related to the tannins showed that an industrial production of large particle particle boards pressed with steam injection is possible. The analyses made it possible to evaluate the tannin autocondensation reactions of the formulations and to optimize them for steam injection pressing. Most of the studied formulations satisfied the qualitative requirements of the standard for both internal bond strength and formaldehyde emission². Besides, the potential use for exterior grade of these panels remains problematic.

The experimentations on the UF/pMDI adhesives increased the knowledge in the field of the adhesives-panel properties interactions for medium density fiberboard (MDF). Important results were obtained by the study of the resin distribution by confocal laser scanning microscopy (CLSM). Best results concerning the improvement of the panel properties were obtained for adhesive mixtures with low molar ratio UF and emulsifiable pMDI, satisfying the requirements of the standard, grade F **. However, grade F **** could only be reached by using 100 % of MDI.

During the study related to the formulations of DME derived resins, new adhesive formulations were developed. The most promising formulation was selected and validated on industrial scale. It has shown to be able to satisfy the qualitative requirements of the standards with low formaldehyde emission².

Keywords: Tannins, UF/pMDI adhesive mixtures, Colloidal, Resins, Adhesives, Dimethoxyethanal, Analysis methods, Thermomechanical analysis, Confocal microscopy, Pressing parameters, Particleboard, Medium density fiberboard, Panel properties, Formaldehyde emission

² E.g. F**** grade, JIS A 5908

RESUME LONG

La plupart des adhésifs employés pour la production des panneaux de dérivés du bois utilisent le formaldéhyde comme agent de réticulation. En raison de la reclassification recommandée du formaldéhyde comme substance « cancérigène pour l'être humain » il existe un intérêt croissant pour des alternatives capables de satisfaire ces exigences à faible ou sans émissions de formaldéhyde.

Dans ce contexte nous avons cherché à répondre à ces demandes en développant des solutions pour l'utilisation industrielle de trois types d'adhésifs : le premier à base de tanins réagissant par autocondensation en présence de silice, le deuxième une étude sur la combinaison de résines d'UF et de polyméthylènediisocyanate (pMDI) et le troisième une expérimentation de nouvelles formulations à base de diméthoxyéthanal (DME).

L'objectif général de l'étude était de déterminer la performance et d'évaluer le potentiel des différents adhésifs pour la fabrication industrielle de panneaux dérivés du bois. Ceci en conformité aux normes tout en tenant compte des facteurs importants de production industrielle. Les objectifs spécifiques ont été: Caractérisation des formulations d'adhésifs par l'application de différentes techniques analytiques, l'étude de la distribution de la résine par microscopie confocale à balayage laser (MCBL) pour l'optimisation d'encollage d'adhésifs, et la détermination des paramètres de fabrication optimaux qui permettent l'obtention de panneaux qui répondent aux exigences des normes.

Le travail de recherche sur les tanins a montré qu'un remplacement des isocyanates par le tanin est possible pour une production industrielle de panneaux à grosses particules (PP) pressés à chaud. Plusieurs formulations avec différents types de tanins (pin, quebracho) et différents pourcentages de silice ont été étudiées et évaluées. La plupart des formulations étudiées satisfont les exigences qualitatives des normes avec de faibles émissions de formaldéhyde inférieures à 0,3 mg/l pour les panneaux de la classe F****. Un temps de gel inférieur à 300 secondes a été obtenu pour les formulations de tanin de quebracho à partir de 2 % de silice avec une valeur pH élevée également pour les formulations de tanin de pin sans utilisation de silice. Les analyses thermomécaniques (ATM) ont permis d'apprécier le durcissement du mélange d'adhésifs et d'utiliser les paramètres obtenus pour optimiser les paramètres de pressage pour le pressage à injection de vapeur. Avec ces paramètres une cohésion interne supérieure à 0,35 N/mm² pour des PP de 20 et 40 mm d'épaisseur a été obtenue avec le tanin de quebracho et de pin. Les travaux ont prouvé que le tanin peut être utilisé en tant qu'adhésif lors de la fabrication de certains produits à base de bois tels que par exemple les panneaux à copeaux orientés (OSB) ou PP. Sa non-toxicité et sa facilité d'utilisation sont des avantages non négligeables en comparaison à des adhésifs chimiques.

Dans le cadre des études sur les adhésifs UF/pMDI plusieurs formulations contenant différentes proportions de résine UF et de pMDI ont été étudiées. La série d'essais a permis de recueillir des informations fondamentales concernant l'influence de ces types de mélanges d'adhésifs sur les propriétés des panneaux de fibres (MDF). Les propriétés de ceux-ci ont été expérimentées et testées à l'échelle du laboratoire.

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de mélanges de UF/pMDI montrent un certain pourcentage de micro-cristallinité, exclusivement dû à la proportion de résine UF présente dans le mélange, une analyse par microscopie optique à lumière polarisée (MOLP) présente des structures colloïdales dans lesquelles des oligomères et des structures colloïdales de l'une des résines ont migré dans la structure colloïdale de l'autre résine, et une analyse par spectroscopie RMN 13C en phase solide du système de résines UF/pMDI montre la formation de ponts uréthane dérivés de la réaction du groupe isocyanate avec le groupe hydroxyméthyle de l'urée, y compris pour des temps de polymérisation courts,

mais dans des proportions moindres que ce qui a déjà été démontré pour des temps de polymérisation beaucoup plus longs.

En particulier des résultats intéressants ont été obtenus lors de l'étude de la distribution de la résine par MCBL. En utilisant la MCBL et des doubles marqueurs fluorescents, la répartition et les taux d'enrobage de différentes résines UF, d'un pMDI émulsifiable et d'un autre non émulsifiable et de leurs mélanges ont été quantifiés. L'analyse des résines UF, du pMDI et de leurs mélanges permet d'obtenir les valeurs du taux d'enrobage des résines, globalement en accord avec la charge de résine dans les panneaux MDF. La répartition des résines UF et du pMDI était typique pour le mélange sec avec quelques traces de superposition de gouttelettes d'une charge de résine UF plus élevée. Des différences substantielles en ce qui concerne le taux d'enrobage et la distribution ont été constatées entre les échantillons pour les résines UF. Quelques interactions entre les résines et le pMDI dans des panneaux MDF non pressés ont également été déterminées par cette méthode d'analyse d'images.

Les caractéristiques des panneaux finis et l'émission de formaldéhyde ont été évaluées. Les meilleurs résultats concernant l'amélioration des caractéristiques des panneaux ont été obtenus pour des mélanges d'adhésifs UF/pMDI émulsifiable ayant un faible rapport molaire de 0,75 :1 (F :U). En partant d'un rapport UF/pMDI de 70/30, toutes les exigences qualitatives des normes internationales ont pu être remplies. Cependant, des dégagements de formaldéhyde plus faibles qui satisfont aux exigences de la norme F** (E1) ont été obtenus avec des mélanges d'adhésifs ayant des rapports molaires UF plus faibles. Excepté pour ces mélanges d'adhésifs, des grandes variations dans des séries d'essais même et une augmentation des émissions de formaldéhyde ont été observées. Les dégagements F**** ont pu être atteints seulement en utilisant 100 % de MDI.

Le développement de cette étude a permis d'améliorer les connaissances des relations entre les propriétés des panneaux et celles des adhésifs UF/pMDI hybrides. Cependant, beaucoup d'aspects de ces mélanges d'adhésifs demeurent inconnus, des recherches supplémentaires sont donc d'un grand intérêt pour la compréhension et l'amélioration des propriétés physiques des panneaux à base de bois utilisant ces systèmes d'adhésifs.

Finalement, pendant le travail sur les nouvelles formulations à base de DME, certaines formulations ont été expérimentées et testées en laboratoire. La plupart des formulations testées ont démontré leur aptitude à satisfaire les exigences qualitatives des normes internationales avec des taux d'émission de formaldéhyde faibles. La formulation la plus prometteuse a donc été sélectionnée et les résultats des tests en laboratoire ont été validés à l'échelle industrielle. A cet effet, 3,5 tonnes d'adhésifs ont été utilisées pour fabriquer 30 m³ de panneaux de particules sur une ligne de production industrielle. Les caractéristiques techniques et les émissions de formaldéhyde ont été mesurées. La nouvelle formulation a démontré son aptitude à satisfaire les exigences qualitatives des normes avec des faibles niveaux d'émission de formaldéhyde.

Des considérations générales sur les avantages, les limites et des caractéristiques environnementales des solutions expérimentées concluent le travail de thèse.

Mots clés: tanins, urée-formaldéhyde, isocyanates, hybrides, colloïdal, résines, adhésifs, diméthoxyéthanal, méthodes d'analyse, microscopie confocale à balayage laser, analyses thermomécaniques, paramètres de pressage, panneaux de particules, panneaux de fibres, propriétés des panneaux, émissions de formaldéhyde

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION ET CONTEXTE	1
2	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
3	MATERIEL ET METHODES	47
4	RESULTATS ET DISCUSSION	67
5	CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES AVANTAGES ET LIMITES DES SOLUTIONS EXPERIMENTEES	146
6	CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	152
7	INDEXES	158
8	ANNEXES	163
9	BIBLIOGRAPHIE	169

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION ET CONTEXTE	1
2	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
2.1	Généralités	4
2.1.1	Adhésifs therm durcissables: historique.....	4
2.1.2	Adhésifs pour l'industrie du panneau dérivé bois.....	4
2.1.3	Résines à faible émission ou sans émissions de formaldéhyde.....	5
2.1.4	Les panneaux à base de bois.....	6
2.2	Les résines urée-formaldéhyde.....	7
2.2.1	Synthèse et réticulation des résines urée-formaldéhyde.....	8
2.2.2	Résines UF à basse émission de formaldéhyde.....	11
2.2.3	Résines UF avec résistance importante à l'hydrolyse.....	12
2.3	Adhésifs a base de tanins	14
2.3.1	Introduction.....	14
2.3.2	Aspect de la chimie des tanins	14
2.3.3	Hydrolyse et autocondensation acide et alcaline.....	17
2.4	Les résines de coréaction diméthoxyéthanal: DME	20
2.4.1	Introduction.....	20
2.4.2	Possibilités techniques du diméthoxyéthanal	20
2.4.3	Avantages du diméthoxyéthanal	21
2.4.4	Résines dérivées.....	21
2.5	Collage et adhésion	24
2.5.1	Le collage.....	24
2.5.2	Les théories	25
2.6	Le processus de fabrication de panneaux de particules et de fibres	28
2.6.1	Application de la résine : le taux d'encollage.....	28
2.6.2	Le pressage.....	33
2.7	Les normes européennes sur la qualité des panneaux de particules et de fibres.....	35
2.7.1	Définition et classification.....	35
2.7.2	Echantillonnage, découpe et contrôle	35
2.7.3	Exigences.....	36
2.7.4	Détermination de la cohésion interne.....	38
2.7.5	Détermination de la résistance à l'humidité.....	38
2.7.6	Détermination du gonflement en épaisseur.....	38
2.7.7	Détermination de la teneur en formaldéhyde.....	39
2.8	Méthodes analytiques.....	41
2.8.1	Analyses par microscopie confocale à balayage laser (MCBL).....	41
3	MATERIEL ET METHODES	47
3.1	Matériel	47
3.1.1	Tanin.....	47
3.1.2	Silice	47
3.1.3	Urée-formaldéhyde	47
3.1.4	Polyméthylènediisocyanate.....	48
3.1.5	Diméthoxyéthanal.....	48
3.1.6	Latex	48
3.1.7	Durcisseurs	48
3.2	Formulation d'adhésifs	49
3.2.1	Adhésifs au tanin	49
3.2.2	Combinaison de polyméthylènediisocyanate (pMDI) avec des résines urée-formaldéhyde (UF).....	49
3.2.3	Résines de coréaction diméthoxyéthanal: DME	50
3.3	Synthèse et marquage des mélanges de résines UF/pMDI.....	52
3.3.1	Synthèse et marquage des résines urée-formaldéhyde.....	52
3.3.2	Synthèse et marquage d'une résine UF d'un rapport molaire faible (F:U) 0,75:1	53
3.3.3	Synthèse de la résine UF 1,1 avec une concentration du marqueur élevée pour le marquage de la résine UF industrielle.....	53
3.3.4	Fabrication de marqueur et marquage du pMDI.....	54

3.4	Analyse et caractérisation des formulations et des mélanges d'adhésifs.....	55
3.4.1	Extrait sec	55
3.4.2	Temps de gel.....	56
3.4.3	Détermination de la durée d'emploi.....	57
3.4.4	Détermination du temps ouvert.....	57
3.4.5	Caractérisation des mélanges d'adhésifs UF/pMDI par microscopie en lumière polarisée ...	58
3.4.6	Analyse des mélanges d'adhésifs UF/pMDI polymérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie RMN ¹³ C en phase solide	58
3.4.7	Analyses thermomécaniques (ATM) des adhésifs au tanin	59
3.4.8	Analyse des mélanges d'adhésifs UF/pMDI par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP).....	60
3.4.9	Analyses des mélanges d'adhésifs UF/pMDI par microscopie confocale à balayage laser (MCBL)	60
3.5	Fabrication des Panneaux.....	62
3.5.1	Fabrication de panneaux à grosses particules avec d'adhésifs au tanin	62
3.5.2	Fabrication de panneaux de fibres avec des mélanges d'adhésifs UF/pMDI.....	62
3.5.3	Fabrication de panneaux de particules avec des résines aminoplastes à base de diméthoxyéthanal.....	63
3.6	Panneaux: caractérisation et essais.....	64
3.6.1	Détermination de la teneur en humidité.....	64
3.6.2	Détermination de la densité et du profil de densité	64
3.6.3	Détermination des émissions de formaldéhyde.....	65
3.6.4	Détermination de la cohésion interne (CI).....	65
3.6.5	Détermination du gonflement en épaisseur.....	65
3.6.6	Détermination de la résistance à l'humidité.....	65
3.6.7	Analyse des panneaux de fibres par spectroscopie RMN ¹³ C en phase solide.....	66

4 RESULTATS ET DISCUSSION

67

4.1	Adhésifs au tanin.....	67
4.1.1	Formulations avec silice	67
4.1.2	Analyse ATM des formulations d'adhésifs au tanin.....	69
4.1.3	Développement de l'adhérence	74
4.1.4	Adaptation des formulations développées pour le pressage à chaud au pressage avec injection de vapeur.....	77
4.1.5	Evaluation du niveau de plastification des copeaux par essai de gonflement.....	79
4.1.6	Influence du processus de pressage et de la formulation de l'adhésif sur la délaminage à l'eau bouillante	80
4.1.7	Mise à l'échelle des résultats de panneaux de laboratoire de 20 mm pour une production des panneaux de 40 mm d'épaisseur pressés avec injection de vapeur et de mélanges d'adhésifs au tanin de pin, de quebracho et de mimosa	82
4.1.8	Emissions de formaldéhyde	89
4.2	Mélanges d'adhésifs UF/pMDI.....	90
4.2.1	Résultats des analyses par microscopie optique à lumière polarisée (MOLP).....	91
4.2.2	Résultats du temps de gel.....	92
4.2.3	Analyse DRX des mélanges UF/pMDI.....	93
4.2.4	Spectroscopie RMN ¹³ C en phase solide	95
4.2.5	Propriétés des panneaux.....	105
4.2.6	Résultats de l'analyse de la distribution /du taux d'enrobage sur les panneaux MDF et les fibres au moyen de la microscopie confocale à balayage laser (MCBL)	111
4.3	Résines de coréaction diméthoxyéthanal: DME.....	116
4.3.1	Définition des formulations	116
4.3.2	Résultats de l'étude du temps de gel et durée d'emploi	116
4.3.3	Etude des paramètres de collage et de pressage.....	118
4.3.4	Emissions de formaldéhyde	129
4.3.5	Mise à l'échelle - Essais à l'échelle laboratoire - Upscaling des résultats de panneaux de couche simple pour une production de panneaux à 3 couches.....	130
4.3.6	Court récapitulatif des meilleurs résultats obtenus pendant les études des paramètres de collage et de pressage et les émissions de formaldéhyde.....	135
4.3.7	Validation des résultats avant la production à l'échelle industrielle	135
4.3.8	Mise à l'échelle - Essais à l'échelle industrielle	138

5	CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES AVANTAGES ET LIMITES DES SOLUTIONS EXPERIMENTEES	146
5.1	Propriétés techniques	147
5.1.1	Adhésifs au tanin réagissant par autocondensation.....	147
5.1.2	Mélanges d'adhésifs UF/pMDI.....	147
5.1.3	Résines de coréaction diméthoxyéthanal: DME	147
5.2	Aspect écologique	148
5.2.1	Adhésifs au tanin réagissant par autocondensation.....	148
5.2.2	Mélanges d'adhésifs UF/pMDI.....	148
5.2.3	Résines de coréaction diméthoxyéthanal: DME	148
5.3	Aspect économique	148
5.3.1	Prix des adhésifs et paramètres qui influencent le prix	148
5.3.2	Prix estimé des meilleures formulations expérimentées	150
6	CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	152
7	INDEXES	158
7.1	Tableaux.....	158
7.2	Figures.....	159
7.3	Diagrammes	162
8	ANNEXES	163
	Annexe A: ADHESIFS AU TANIN	163
	A 1. Aperçu de formulations, détails de pressage et propriétés des panneaux	163
	Annexe B : MELANGES D'ADHESIFS UF/PMDI	165
	B 1. Procédure de la synthèse des résines urée- formaldéhyde	165
	B 1.1 UF, MR 0,75: 1 (F: U), G-3184.....	165
	B 1.2 UF, MR 0,93: 1 (F: U), G-3186.....	165
	B 1.3 UF, MR 1,1: 1, (F: U), G-3183.....	165
	B 2. Emissions de formaldéhyde - valeurs au perforateur (PV) en mg/100g de panneaux MDF.....	166
	Annexe C : RESINES DE COREACTION DIMETHOXYETHANE: DME	166
	C 1. Récapitulatif des résultats de formulations UF/HD-LU	166
	C 2. Fiche de donnée de sécurité d'acide glyoxylique	167
	C 3. Fiche de donnée de sécurité d' Appretan® N 92131 liquide.....	168
9	BIBLIOGRAPHIE	169

1 INTRODUCTION ET CONTEXTE

L'industrie du panneau dérivé bois est basée sur l'utilisation de résines phénoliques pour les applications extérieures ou structurales et de résines urée-formol (UF) pour les applications intérieures. Ainsi, la plupart des adhésifs employés pour la production des panneaux de dérivés du bois utilisent le formaldéhyde comme agent de réticulation. En raison de la reclassification recommandée du formaldéhyde comme substance « cancérigène pour l'être humain » (ICRC, 2004), et la restriction des normes japonaises (niveau F****, JIS A 5908) concernant les émissions de formaldéhyde des adhésifs pour bois, les produits à faible ou sans émissions de formaldéhyde font face à une demande accrue. De plus, dans un contexte de développement durable, les adhésifs dits « écologiques » contribuent à la réduction de la dépendance aux dérivés de l'industrie pétrochimique. Une autre tendance principale dans les deux, l'industrie du panneau dérivé bois et les produits en bois collés, est l'augmentation de l'efficacité de la production et la réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) dans le secteur de la production et dans les produits collés. En plus, la réduction de la consommation de résine et la façon d'obtenir une distribution optimale de la résine est aussi un point prioritaire pour l'optimisation de la production (Grostad K. *et al.* 2006).

Dans ce contexte le but du travail de thèse est de répondre à ces demandes en développant des solutions pour l'utilisation industrielle de trois types d'adhésifs. Le premier est à base de tanins réagissant par autocondensation en présence de silice, pour le deuxième par une étude sur la combinaison de résines d'UF et de polyméthylènediisocyanate (pMDI) et pour le troisième par une expérimentation de nouvelles formulations à base de diméthoxyéthanal (DME).

Le choix des **tanins réagissant par autocondensation** pour cette étude est le résultat des considérations suivantes:

Les normes japonaises sont devenues plus restrictives (niveau F****, JIS A 5908) concernant les émissions de formaldéhyde des adhésifs pour bois, il existe donc un intérêt croissant pour des alternatives capables de satisfaire ces exigences plus restrictives au Japon. L'utilisation d'adhésifs à base d'isocyanates n'est pas toujours la solution appropriée pour respecter ces normes plus strictes car des groupes d'isocyanate résiduels immobilisés dans le réseau polymérisé ont encore été constatés dans les panneaux durcis (Wieland *et al.* 2006, Despres *et al.* 2006), d'autant plus que l'isocyanate était soumis à de grandes variations de prix l'année dernière donc la consommation constante de grandes quantités est soumise à un certain risque pour le fabricant de panneaux. Une solution alternative pourrait être des adhésifs à base de tanin. Les tanins réagissant par autocondensation ont déjà été étudiés pour la production de panneaux de particules à usage intérieur et extérieur avec une faible émission de formaldéhyde (Meikleham *et al.* 1994 ; Pizzi 1994, Pizzi *et al.* 1995). L'étude présentée recherche l'applicabilité des tanins réagissant par autocondensation, pour une production de panneaux de grande épaisseur à faible émission ou sans émission de formaldéhyde, et de poteaux structuraux à usage intérieur et extérieur débités dans ces panneaux, par une technique appelée pressage avec injection de vapeur. Le travail de thèse dans le cadre du projet « Adhésifs au tanin » représente par conséquent une **étude sur des adhésifs naturels à base de tanins (pin, quebracho, mimosa) réagissant par autocondensation pour une fabrication industrielle concrète de panneaux à grosses particules par pressage injection de vapeur.**

Le choix des **mélanges de polyméthylènediisocyanate avec des résines UF** combinés pour cette étude est le résultat des considérations suivantes:

Des mélanges de pMDI avec des résines urée-formaldéhyde combinés permettent d'obtenir des adhésifs alternatifs avec des propriétés améliorées, entre autres grâce à la coréaction des groupes isocyanate et des groupes méthylol des résines UF formant un certain nombre de double liaisons d'uréthane (Pizzi *et al.* 1993; Adcock *et al.* 1999; Shupe *et al.* 2005). En réponse à la demande du marché pour des produits composites du bois à faible émission de formaldéhyde, les combinaisons de ces deux adhésifs sont donc intéressantes. Bien que de tels adhésifs soient signalés être industriellement utilisés dans certains cas (Pressrelease 2002), on manque toujours de connaissances fondamentales et des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le comportement et les propriétés de tels hybrides. Les études présentées vont dans ce sens et traitent des recherches relatives à certaines caractéristiques de ces adhésifs et de leur influence sur les caractéristiques des panneaux finis, en essayant de concentrer les recherches sur les corrélations entre l'aspect colloïdal de certains hybrides sélectionnés et les propriétés de collage, de pressage et les caractéristiques des panneaux finis. Ces études sont complétées par l'investigation de la distribution de différentes résines UF/pMDI par microscopie confocale à balayage laser (MCBL) et des doubles marqueurs fluorescents, pour une optimisation possible de l'encollage des adhésifs.

L'objectif de ce travail de thèse dans le cadre de l'étude sur la combinaison de résines d'UF / pMDI est donc **de caractériser et de comprendre les interactions entre les propriétés des adhésifs hybrides et les caractéristiques des panneaux finis, pour une fabrication de panneaux de fibres à faible émission de formaldéhyde.**

Le choix des **nouvelles formulations à base de diméthoxyéthanal** pour cette étude est le résultat des considérations suivantes :

L'Europe occidentale (y compris Russie) consomme actuellement environ 5,1 millions de tonnes par an d'adhésifs pour la production de panneaux de bois. Pour les différents types de panneaux, divers types d'adhésifs sont employés. Depuis que des premières colles urée-formaldéhyde et résorcines (USA) ont été utilisées en 1930, les colles thermodurcissables les plus utilisées jusqu'à aujourd'hui sont les résines UF (80 - 85%) suivi par le mélamine-urée-formaldéhyde (MUF), phénol-formaldéhyde (PF) et isocyanate (1 - 2 %) (Grostad K. *et al.* 2006). Ainsi, les matières synthétiques employées dans le procédé de fabrication sont principalement basées sur la chimie de formaldéhyde habituelle. Les alternatives comme les adhésifs dits « écologiques », p. ex. les tanins sont très peu employés, et sont pratiquement négligeables en Europe. Cette étude traite donc l'expérimentation de nouvelles formulations à base de DME comme adhésifs synthétiques alternatifs. Le DME a été développé pour produire un agent de réticulation sans formaldéhyde pour l'exécution d'une coréaction avec des résines thermodurcissables. **L'objectif de ce travail de thèse dans le cadre de l'expérimentation de nouvelles formulations à base de DME est par conséquent, de développer un nouvel adhésif pour la production de panneaux de bois écologique non basé sur la chimie de formaldéhyde habituelle mais qui peut néanmoins être employé et utilisé sur les lignes de production existantes avec seulement des modifications mineures.**

Sur la base de ce qui précède, l'objectif général de cette thèse peut être défini comme suit :

Expérimentation des nouvelles formulations d'adhésifs synthétiques et naturels et détermination de la faisabilité industrielle pour la production de panneaux dérivé du bois avec le but

principal: **production de panneaux à faible émission ou sans émission de formaldéhyde.**
Ceci tout en tenant compte des facteurs importants de la production industrielle.

Les objectifs spécifiques sont :

- ◇ Compréhension du comportement des adhésifs et formulations par l'application de différentes techniques analytiques (ATM, DRX, RMN ^{13}C , MCBL);
- ◇ Amélioration des propriétés et de la performance des différents types d'adhésifs développés pour des applications spécifiques;
- ◇ Détermination des paramètres de fabrication optimaux (taux d'encollage, paramètre de pressage, profil de densité, cohésion interne, émissions de formaldéhyde) qui permettent l'obtention de panneaux qui répondent aux exigences des normes et des partenaires industrielles.

2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 GENERALITES

2.1.1 Adhésifs thermodurcissables: historique.

Dans la fabrication des premières colles pour le bois, l'homme a d'abord cherché à utiliser les produits que la nature mettait à sa disposition comme les extraits de poisson ou le blanc d'œuf (colle à base de protéines d'origine animale). En effet, il faut attendre le vingtième siècle pour découvrir des adhésifs synthétiques industriels capables de remplacer les colles de fabrication artisanale.

Avant 1800: colle d'origine animale ou végétale: gélatine, colle de poisson ou d'amidon;
 1895/1917: fabrication industrielle de la caséine et de la gélatine; premiers emplois de colles à base de caséine pour la fabrication d'avions et de charpentes intérieures;
 1926: Colles pour panneaux de contreplaqué à base de soja;
 1930: Premières colles urée- formaldéhyde et résorcines (USA);
 1931: Commercialisation d'un film phénolique dénommé "Tegofilm" pour l'industrie aéronautique.

2.1.2 Adhésifs pour l'industrie du panneau dérivé bois

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

- ◇ Urée – Formaldéhyde (UF) inclut les résines mélamine enrichies de UF: 80 – 85 %
- ◇ Mélamine – Urée – Formaldéhyde (MUF), MF ou MUPF : 10 – 15 %
- ◇ Phénol- Formaldéhyde (PF) : 3 - 5 %
- ◇ Isocyanate (MDI): 1 - 2 %
- ◇ Tannins et polyphénols naturels : négligeable

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

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

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

Le pMDI (polymère de 4,4' – méthyldiphényldiisocyanate (MDI)) est le produit synthétique le plus récent dans le domaine des résines thermodurcissables (Deppe *et al.* 1972 ; Deppe 1977) et trouve d'importantes applications pour l'isolation (mousses thermo-isolantes) ainsi que pour le collage bois- métal et bois- plastique en combinaison avec des résines polyacétates de vinyle PVA. Il garantit de bonnes performances extérieures et des temps de pressage courts. Il ne libère pas de formaldéhyde mais la présence de groupes – N=C=O libres peut être dangereuse pour la santé publique. Pour l'utilisation du pMDI, il est nécessaire d'adapter et de modifier les installations car il peut provoquer des problèmes d'adhésion sur les plateaux des presses. La consommation de pMDI pour la fabrication de panneaux de particules, MDF et OSB est en constante augmentation dans les pays comme la France, l'Allemagne et l'Italie malgré le coût du produit (2 000 et 2 400 €/tonne métrique) qui peut être considéré comme un inconvénient.

Les colles de tannins sont bien connues et utilisées en Australie, dans les pays d'Amérique du Sud, en Afrique du Sud, mais seulement très peu en Europe. Elles peuvent donner des panneaux de qualité extérieure, en utilisant p. ex. des adhésifs tannin-formaldéhyde (Pizzi 1983) ou formulations avec hexaméthylènetétramine (hexamine) comme durcisseur (Pizzi 1977, 1999; Pizzi *et al.* 1994, 1997; Pichelin 1999; Pichelin *et al.* 1999), avec des temps de pressage courts et une émission de formaldéhyde peu importante.

Les lignines avaient été employés anciennement (dans les années 90) comme additif pour réduire la quantité de résine, mais ne sont pas plus longs utilisées. L'application des lignines seules comme adhésif dans l'industrie du panneau dérivé bois n'a pas pu être introduit dans l'industrie jusqu'à aujourd'hui (Grostad K. *et al.* 2006).

2.1.3 Résines à faible émission ou sans émissions de formaldéhyde

A partir des années 70, on a cherché à diminuer l'émission de formaldéhyde provenant des panneaux à base de bois. Toutefois l'ICRC a récemment classé le formaldéhyde comme probablement cancérigène, en classe 1 (cancérigène) et depuis les produits à faible émission ou sans émission de formaldéhyde font face à une demande accrue. Seulement les colles et adhésifs utilisés aujourd'hui pour les applications intérieures des panneaux de particules et de fibres qui satisfont aux exigences de la norme NF EN 120 (1992) sont décrits ci-dessous.

Pour une production des panneaux à faible émission ou sans émission de formaldéhyde les manufacturiers offrent, depuis quelques années, des panneaux dérivés du bois liés par de la résine de pMDI. En utilisant 100 % de MDI, même les exigences pour les panneaux classés Super E0 peuvent être satisfaites. Seul le formaldéhyde à l'état naturel contenu dans le bois est émis de ces panneaux à un taux d'environ 0,04 ppm. Comme décrit précédemment, l'utilisation de pMDI n'est pas sans risque pour les travailleurs et lié à des inconvénients. À l'échelle industrielle, la recherche sur les isocyanates est actuellement concentrée sur leur utilisation comme agent de copolymérisation avec des résines existantes, qui ont mené à la création des systèmes hybrides de résine (p. ex. UF-MDI, PF-MDI,...) et qui permettent d'obtenir des adhésifs alternatifs aux résines traditionnelles avec des propriétés améliorées (Lei *et al.* 2006).

Les solutions pour une production de résines UF à basse émission de formaldéhyde sont décrites par la suite au point 2.2.2. Certaines études limitées indiquent la possibilité de répondre aux exigences des panneaux classés Super E0 = F****, mais il n'est pas indiquée quelle valeur basse peut être atteinte en utilisant des résines UF, car les travaux ne sont pas assez documentés dans la littérature publiée.

Comme mentionné ci-dessus, les colles à base de tanins extraits du bois pourraient être utilisées pour produire des panneaux à base de bois (p.ex. OSB) par des procédés respectueux de l'environnement et de la santé avec des temps de pressage courts et une émission de formaldéhyde répondant aux exigences F****. Les trois technologies à base de tanin développées (c.-à-d., adhésifs tannin-formaldéhyde, addition d'hexamine, autocondensation) qui ont un potentiel pour la fabrication de contreplaqués, panneaux de particules etc., sont également applicables aux MDF.

L'utilisation de protéines de soja modifiées en tant qu'adhésifs pour le bois est très intéressante et discutée en tant que solution alternative. L'utilisation d'hydrolysats de protéines de soja (concentrat ou isolat) pour réagir avec du formaldéhyde phénol résorcinol (PRF) ou du formaldéhyde-urée (UF) est proposée. Les hydrolysats et le formaldéhyde réagissent pour former une résine qui permet de coller du bois, p. ex. des contreplaqués, grâce à la capacité de ces résines de pénétrer dans les cellules du bois. Des travaux sur les résines à base de soja pour développer des résines qui peuvent être employées pour produire des panneaux de particules sont en cours (Heartland Resource Technologies, non datées). Récemment, une autre société (Columbia Forest Products) a annoncé de commencer à produire des panneaux de particules libre de formaldéhyde en utilisant du PureBond (adhésif breveté, à base de soja) au cours du premier trimestre de 2007.

De toute façon, une réduction de l'émission de formaldéhyde correspond généralement à un adhésif moins performant ou avec des inconvénients. Donc les propriétés mécaniques de panneaux qu'exigent les normes ne peuvent être atteints globalement qu'avec une combinaison de résines p. ex. PUF, tanin-formaldéhyde, modifiées par MDI et PF.

2.1.4 Les panneaux à base de bois.

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

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

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

De tout temps, l'industrie du panneau s'est orientée vers des installations continues de grande capacité de production (jusqu'à 4.000.000 m³/an), bien qu'il existe des installations performantes à presses multi- étages, spécialement dans la fabrication de panneaux de particules. Il faut remarquer qu'avec une presse continue, le temps de pressage est plus court qu'avec une presse multi- étages (6-8 sec/mm d'épaisseur de panneaux contre 8-10 sec/mm, pour une résine UF).

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

celui des panneaux de particules avec des presses continues chauffées par huile. Les panneaux Parallam sont produits dans de grandes presses mono-étage par chauffage radiofréquence en raison de leur épaisseur importante. Les contreplaqués constituent des produits plus performants que ceux décrits précédemment. Une part importante de leur production est destinée à un usage semi- extérieur ou extérieur. En outre, les contreplaqués peuvent être fabriqués à partir de bois précieux et exotiques. La production est difficilement automatisable et les installations les plus performantes ne travaillent qu'avec un temps de pressage supérieur à 30s/mm d'épaisseur de panneau. La production de contreplaqués est plus orientée vers des produits spécialisés à haute valeur ajoutée.

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

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

2.2 LES RESINES UREE-FORMALDEHYDE

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

Le développement des résines UF a conduit à des applications très différentes: imprégnation de feuilles décoratives ou production de supports pour circuits imprimés. De nos jours, les résines UF, améliorées ou non, plus ou moins chargées, sont les adhésifs les plus utilisés dans l'industrie du bois. Au niveau de la mise en application, les résines UF présentent des caractéristiques intéressantes: la gamme étendue de températures lors de la fabrication (généralement de 90 à 200°C), leur vitesse de prise (de quelques secondes à quelques minutes), leur couleur blanche, leur prix relativement peu élevé, et enfin leur possibilité d'utilisation pour chaque essence de bois. Par contre, le faible tenu en milieu humide ainsi que le dégagement de formaldéhyde limitent l'emploi des résines UF.

Les panneaux de contreplaqué fabriqués avec des résines UF ne résistent que quelques minutes dans l'eau bouillante et donc ne sont pas capables de résister aux intempéries. Cette détérioration est due à l'hydrolyse de liaisons chimiques qui sont responsables de la réticulation de la résine, c'est-à-dire les ponts méthylène- éther ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$) et les ponts méthylène ($-\text{CH}_2-$). Ce type de collage est donc destiné exclusivement à des usages intérieurs. Pour ce qui concerne l'émission de formaldéhyde provenant des panneaux à base de bois collés avec des résines uréiques, il faut noter que le taux de formaldéhyde, et donc le rapport U:F, est directement lié au degré de polymérisation de la résine UF.

Une augmentation du taux de formaldéhyde (rapport U:F) implique une augmentation du formaldéhyde libre : une résine UF synthétisée avec un rapport urée / formaldéhyde très élevé aura donc beaucoup de groupes méthylols, un degré de polymérisation inférieur, par rapport à une résine de rapport molaire (RM) plus bas, et également une résistance mécanique et un taux de formaldéhyde libre plus important que la même résine ayant un rapport urée / formal-

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

2.2.1 Synthèse et réticulation des résines urée-formaldéhyde

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

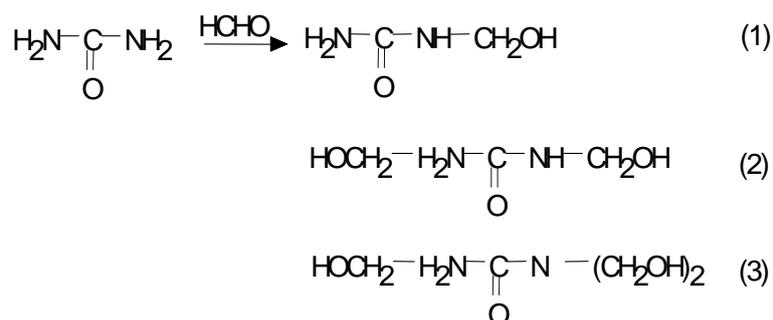


Figure 1: Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de méthylation.

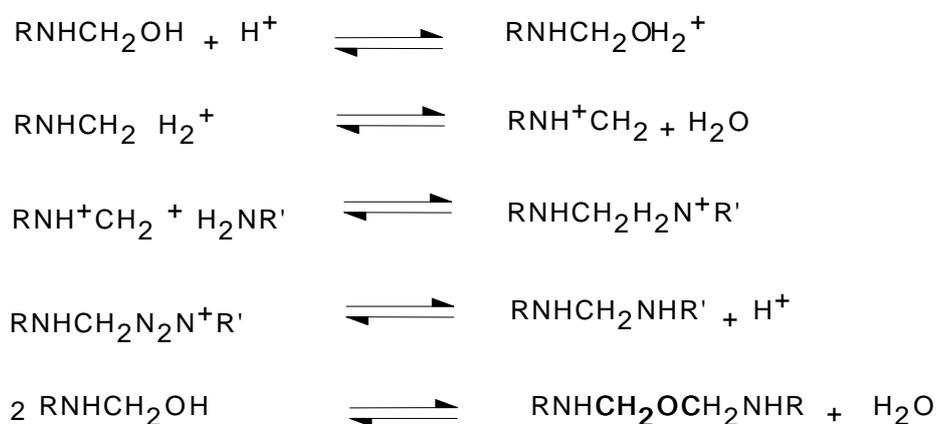


Figure 2: Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de condensation.

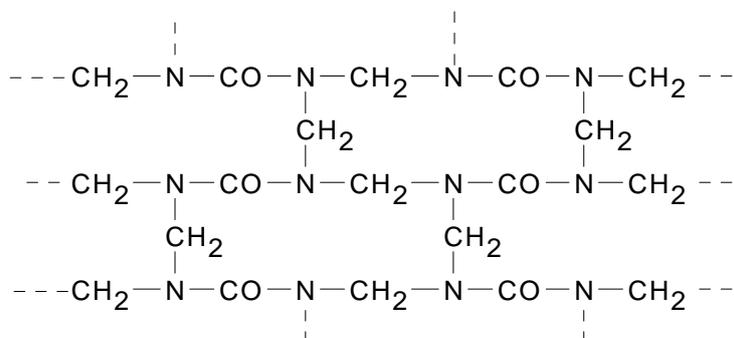


Figure 3: Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie

Avec un rapport molaire formaldéhyde : urée (F:U) compris entre 1,3 à 2, on obtient un mélange de mono, di ou triméthylolurée et, en théorie, de tétraméthylolurée. L'addition de chaque groupe méthylol sur l'urée ralentissant l'addition ultérieure d'autres groupes méthylol, la formation de tétraméthylolurée n'a jamais été observée.

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

L'addition est une réaction bimoléculaire avec une énergie d'activation de $54,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Grove *et al.* 1948, 1949, 1953). L'hydrolyse est une réaction monomoléculaire avec une énergie d'activation de $79,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Bettelheim *et al.* 1978).

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

La formation de plusieurs espèces de différents poids moléculaires est fonction du temps (Pizzi 1994).

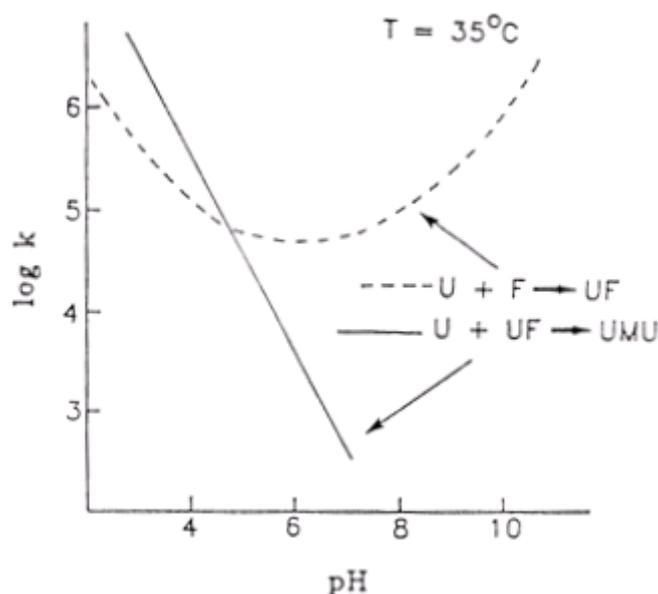


Figure 4: Influence du pH sur les réactions d'addition et de condensation d'urée et de formaldéhyde (Pizzi 1994).

La distribution des poids moléculaires influence les caractéristiques d'adhésion avec le bois, comme le démontrent les études de mécanique moléculaire sur l'énergie d'adhésion avec des surfaces cellulosiques. La valeur de l'énergie spécifique d'adhésion est d'autant plus importante lorsque la fraction de résine méthylolée est plus élevée. L'interaction est différente pour la cellulose cristalline ou amorphe (Grove *et al.* 1948, 1949, 1953).

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

Le rapport molaire F/U influe aussi sur les valeurs de traction perpendiculaire et sur les résultats de l'analyse thermomécanique (TMA) des systèmes adhésifs/bois. A des valeurs importantes de rapport molaire correspondent les plus fortes valeurs de résistance en traction perpendiculaire des panneaux et, en conséquence, les plus faibles valeurs de déflexion minimale moyenne en TMA.

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

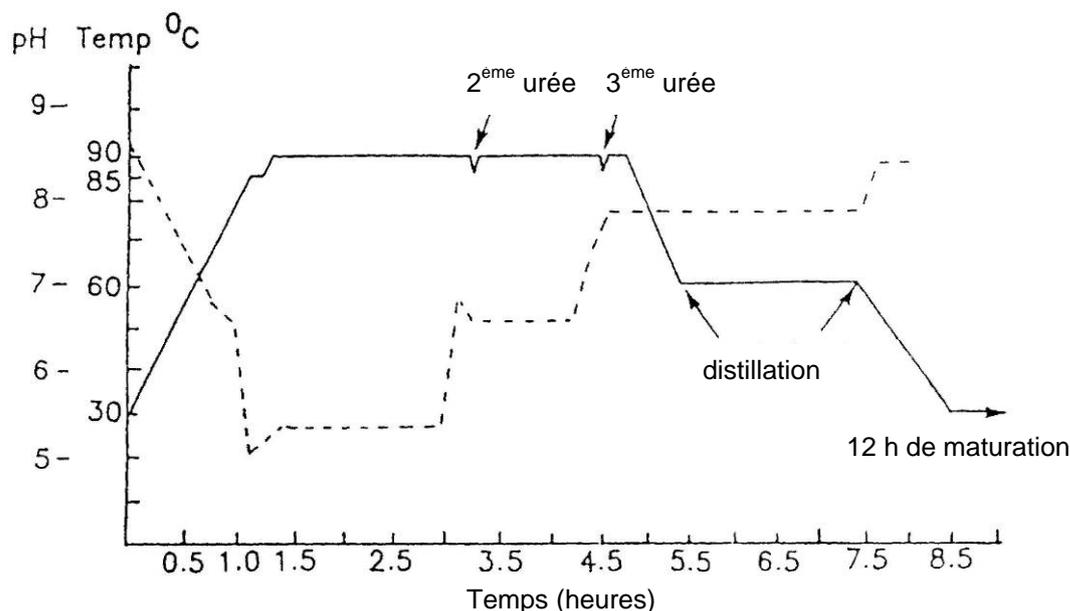


Figure 5: Diagramme de synthèse d'une résine UF.

Dans la deuxième phase, après formation des produits méthylolés, le système est acidifié par la condensation des méthylolurées entre eux et avec l'urée. En fonction de la viscosité souhaitée, la condensation est stoppée en élevant le pH.

Une deuxième quantité d'urée est additionnée pour arriver à un rapport molaire U/F = 1:1,2 ÷ 1:1,4 et réduire l'émission de formaldéhyde libre. A ce point, la synthèse est bloquée par neutralisation et on obtient un mélange de molécules de différentes longueurs et de poids moléculaire ou de degrés de polymérisation dépendant des conditions de fabrication et de l'usage de la résine.

La réaction entre l'urée et le formaldéhyde conduit à un état stationnaire qui, dans le cas le plus simple de la méthylation de l'urée, est représenté par une constante d'équilibre qui dépend de la concentration des réactifs et de la température (Dunky 1985):

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

Dans le cas des résines condensées, il y a un état stationnaire entre le formaldéhyde libre, N-méthylolformaldéhyde et le reste des groupes amino (–NH₂, –NH–, urée libre). La formation de molécules toujours plus longues se fait par des ponts méthylène (–CH₂–) ou des ponts méthylène éther (–CH₂–O–CH₂–). Les ponts méthylène éther se réarrangent pour former des ponts méthylène plus stables avec libération d'une molécule de formaldéhyde.

Lors de la mise en œuvre d'une résine UF, il faut utiliser un durcisseur acide. Dans la pratique industrielle, les durcisseurs les plus employés sont des solutions liquides de sels d'acides inorganiques comme le chlorure d'ammonium, NH_4Cl ou le sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ces sels libèrent leur acidité par réaction d'hydrolyse de NH_4^+ .

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

2.2.2 Résines UF à basse émission de formaldéhyde

La première solution étudiée a été la diminution du rapport molaire formaldéhyde/urée par addition d'une petite quantité d'urée dans la résine en fin de réaction. Cette addition limite la réticulation des groupes méthylols et donne une résine de caractéristiques mécaniques plus modestes. De toute façon, une réduction de l'émission de formaldéhyde correspond généralement à un adhésif moins performant, un temps de gel plus long et des gonflements de panneaux plus importants.

L'influence de la quantité d'urée par rapport au formaldéhyde a été étudiée par spectroscopie ^{13}C -RMN (Pizzi 1990 ; Levendis *et al.* 1992) et par des essais d'application (Chow *et al.* 1973 ; Pizzi A. 1991).

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

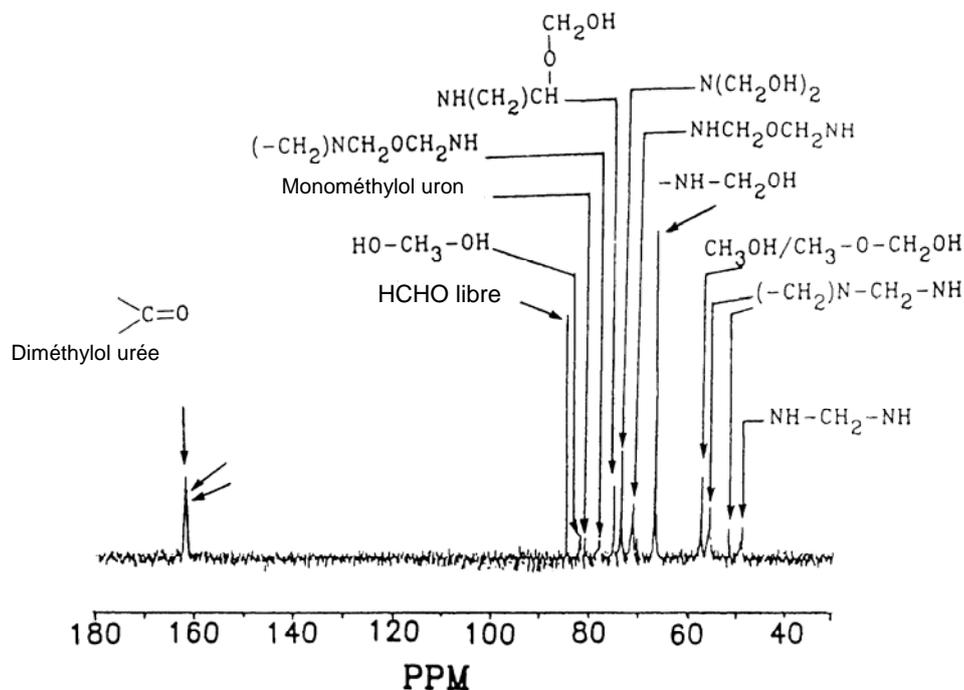


Figure 6 : ^{13}C -RMN d'une résine UF 1:1,8.

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

L'analyse ^{13}C -RMN d'une résine UF 1:1,8 (figure 6) permet d'observer sur le polymère une faible quantité de monomères et une grande quantité de groupes $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$, ainsi qu'une forte quantité de formaldéhyde libre (84,5 ppm). Cette résine ne correspond pas à la classe A de dégagement de formaldéhyde.

La production de résines de rapport molaire $\text{F}:\text{NH}_2 = 0,75-0,90$ donne de meilleurs résultats si la résine est renforcée par l'addition terminale de mélamine. La préparation de ces résines se fait par le procédé "multistep" avec un contrôle rigoureux de la température, du pH, du temps de réaction, de la viscosité et de la turbidité (Dunky 1996). Les systèmes les plus efficaces sont à trois composants:

1. une résine UF normale (Classe B) .
2. un accélérateur: précondensat urée-formaldéhyde à rapport $\text{U}:\text{F} > 1:2$.
3. un absorbeur: un prépolymère urée-formaldéhyde de très bas poids moléculaire et très bas rapport $\text{U}:\text{F} (> 0,4:1)$ (Pizzi A. *et al.* 1994).

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

2.2.3 Résines UF avec résistance importante à l'hydrolyse.

La liaison carbone-azote du réseau polymère urée- formaldéhyde peut s'hydrolyser dans l'eau par catalyse acide. Pour améliorer la résistance à l'eau, plusieurs modifications chimiques sont possibles. Une des possibilités peut être l'utilisation d'un mélange de pMDI et d'UF qui sera étudié pour une fabrication de panneaux de fibres.

2.2.3.1 Copolymérisation avec la mélamine

Ajouter de la mélamine durant la préparation des résines UF peut améliorer considérablement la résistance à l'eau des résines UF. Ce type de résine est appelée Mélamine – Urée – Formaldéhyde (MUF). Les résines MUF sont à usage extérieur ou semi – extérieur. Elles sont souvent employées pour :

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

2.2.3.2 Ajout de sels de mélamine

L'ajout de sels solubles de mélamine (formiates, acétates) en faible quantité (8 – 15%) à des résines MUF permet une forte augmentation de la résistance à l'hydrolyse en milieu humide (Cremonini *et al* 1997 ; Prestifilippo *et al.* 1996). La mélamine copolymérise directement avec la résine UF pendant le durcissement, car elle est greffée en bout de chaîne (Cremonini *et al* 1997). L'effet est plus important si des résines UF avec un rapport molaire $\text{U}:\text{F} \geq 1:1,5$ sont employées.

2.2.3.3 Copolymérisation avec des amines à longue chaîne

Les résines UF peuvent être modifiées par des polyamines (Ebewele *et al.* 1991, 1991, 1993, 1994) par:

- ◇ incorporation d'amines bi- ou tri- fonctionnelles greffées par des molécules d'urée dans la structure de la résine : elles apportent de la souplesse ;
- ◇ ajout de dérivés hydrochlorés de certaines de ces amines plutôt que le classique chlorure d'ammonium ;
- ◇ utilisation des 2 méthodes précédentes simultanément.

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



Le dérivé ainsi obtenu est similaire à l'urée mais plus hydrophobe. Des résultats similaires ont été obtenus pour des panneaux de particules dans lesquels le liant est une résine UF classique mais durcie par les sels hydrochlorures de l'hexaméthylène-diamine ou de triamine (bis-hexaméthylènetriamine).

2.2.3.4 Copolymérisation avec des diisocyanates

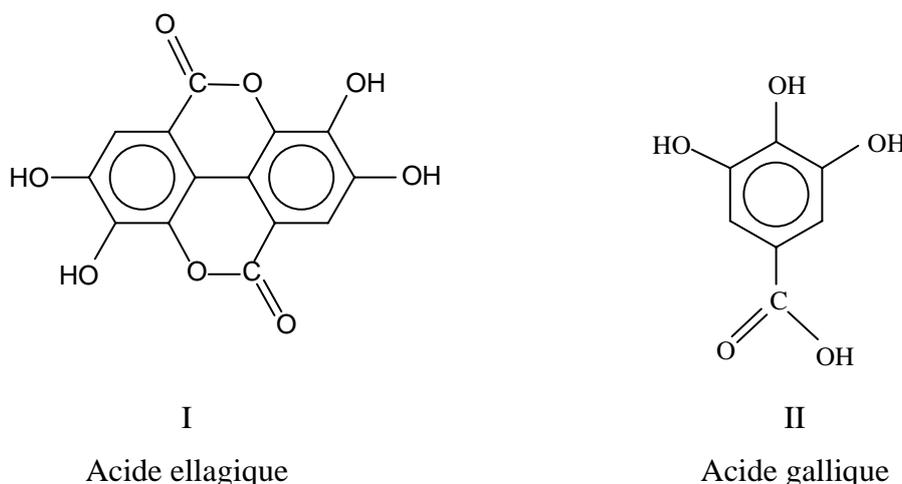
Le pMDI sous forme de résine pour panneaux à base de bois est utilisé commercialement depuis 1973. Grâce à ses excellentes propriétés de réticulation, le pMDI pénètre dans les cellules du bois pour créer une adhésion chimique et physique, il permet la fabrication de panneaux avec une excellente résistance à l'eau, des caractéristiques mécaniques améliorées sans dégagement de formaldéhyde à l'état durci (Deppe, H.-J 1971; Deppe, H.-J. 1977 ; Ernst, K. 1985). Pour ces raisons, les combinaisons avec de résines aminées (p. ex. résines UF ou phénol-formaldéhyde PF), sont d'un grand intérêt pour pouvoir profiter de leurs avantages tout en compensant quelques-uns de leurs inconvénients. Les résines UF peuvent rapidement copolymériser avec des diisocyanates ou des polyisocyanates (pMDI). Les groupes $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ réagissent plus vite avec les groupements méthylols qu'avec l'eau (Pizzi *et al.* 1992). Le mélange UF-pMDI est thixotropique et forme rapidement un prépolymère à température ambiante avec une durée de vie de quelques heures. Les résultats sont fonction du type et du rapport UF/pMDI (Pizzi *et al.* 1993). Il existe quelques études qui traitent de l'utilisation de mélanges d'adhésifs UF/pMDI pour la fabrication de panneaux de bois et leur utilisation industrielle est également rapportée dans certains cas (U.S. Patent 4,209,433. 1980 ; Haider *et al.* 2001 ; Pizzi et Walton 1992 ; Pizzi *et al.* 1993 ; Pressrelease 2002 ; Shadurka *et al.* 2003). Cependant, beaucoup d'aspects de ces hybrides (p. ex. l'influence de l'état colloïdal, l'effet de l'état d'émulsion sur les performances de la résine) sont encore inconnus, ce qui veut dire que leurs potentiels et leurs limites sont encore inconnus. Plus particulièrement dans le cas des résines UF/pMDI hybrides, des connaissances fondamentales supplémentaires sont d'un intérêt récent car ils pourraient augmenter l'utilisation potentielle de ces résines du fait que celles-ci peuvent fournir des adhésifs alternatifs avec des performances améliorées à des coûts réduits.

2.3 ADHESIFS A BASE DE TANINS

2.3.1 Introduction

Le mot "tanin" est utilisé pour définir deux groupes différents de produits chimiques de nature phénolique: les tanins hydrolysables et les tanins condensés. Les premiers sont constitués de produits simples tels que l'acide ellagique (I) et l'acide gallique (II), ainsi que d'esters de sucres (généralement le glucose) avec l'acide gallique ou l'acide digallique (Pizzi 1983).

Les tanins hydrolysables ont déjà été utilisés avec succès pour substituer en partie le phénol dans la fabrication de résines phénol-formaldéhyde (Kulvik 1976, 1977). L'intérêt chimique et industriel est très limité pour ces colles. Au contraire, l'utilisation des tanins de Châtaignier et de Tara est importante dans l'industrie du tannage.



Les tanins condensés constituent plus de 90% de la production mondiale (actuel 220000 tonnes par an); ils se sont révélés, par ailleurs, bien plus intéressants dans la préparation d'adhésifs et de résines car les réseaux polymères formés sont plus denses et ont de meilleures propriétés.

Les tanins condensés suivants sont aussi commercialement exploités (Pizzi 1994):

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

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

2.3.2 Aspect de la chimie des tanins

2.3.2.1 Généralités

Les tanins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes. Présentant différents degrés de polymérisation, ils sont associés à leurs précurseurs: flavanes-3-ol, flavanes-3,4-diol et autres flavanoïdes et flavonoïdes (Drewes et Roux 1963; Roux et Paulus 1961), à des carbohydrates, ainsi qu'à des traces d'amino et imino acides (Hemingway *et al.* 1976).

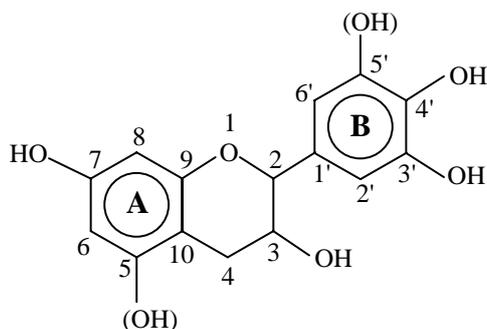


Figure 7: Structure d'un monoflavonoïde (Pizzi 1983)

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

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

- ◇ Noyau – A de type réSORCINOL et noyau – B de type PYROGALLOL.(III)
- ◇ Noyau – A de type réSORCINOL et noyau – B de type CATÉCHOL.(IV)
- ◇ Noyau – A de type PHLOROGLUCINOL et noyau – B de type PYROGALLOL.(V)
- ◇ Noyau – A de type PHLOROGLUCINOL et noyau – B de type CATÉCHOL. (VI)
- ◇ L'extrait de l'écorce de Mimosa est constitué à 65-80% des quatre combinaisons précédentes.

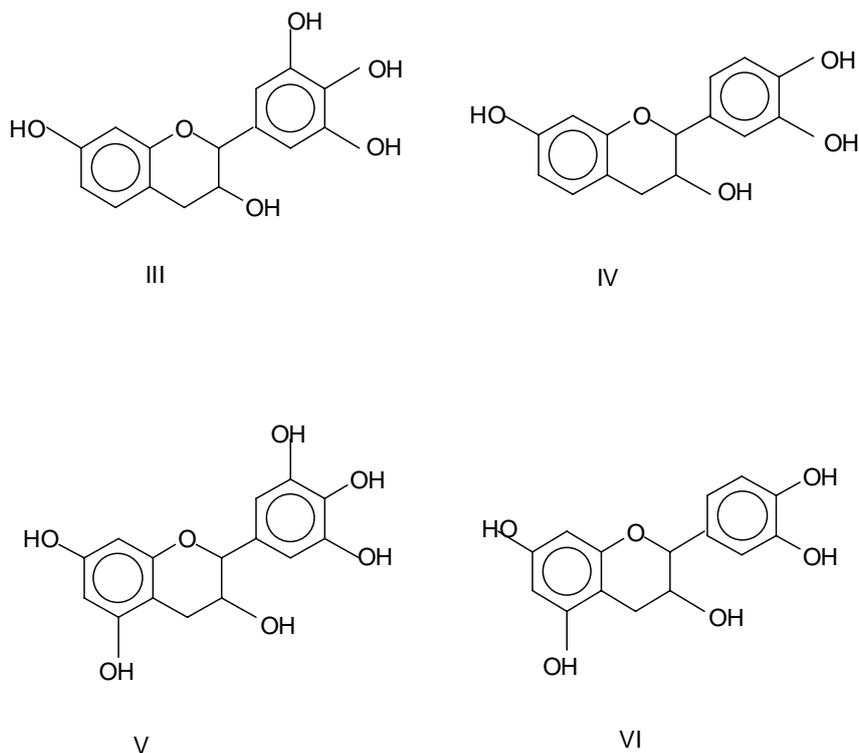


Figure 8: Quatre représentations possibles des structures de type monoflavonoïde (Pizzi 1983)

Le Pin est représenté par deux flavonoïdes analogues :

- ◇ un modèle avec un anneau A de type phloroglucinol, un anneau B de type catéchol (Rossouw *et al.* 1980 ; Saayman *et al.* 1965).
- ◇ un autre modèle représenté par un anneau A de type phloroglucinol et un anneau B de type phénol.

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

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

2.3.2.2 Réactivité et électrophilie

La relative accessibilité et/ou réactivité des flavonoïdes a été étudiée grâce à la bromation sélective dans la pyridine de modèles des familles du phloroglucinol et du résorcinol. On peut alors observer la bromation préférentielle de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine en C8 (Roux *et al.* 1974), et c'est uniquement lorsque ce site est occupé que la substitution commence en C6. Le noyau B n'est pas réactif à moins qu'il n'y ait un excès de réactif de bromation : on observe alors un faible degré de substitution en C6'. La séquence de bromation de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine (8>6>>6') est présentée sur la Figure 9 en VII.

Cependant, pour le résorcinol équivalent, la (-)-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient 6>8>>6' (VIII) (Roux *et al.* 1974).

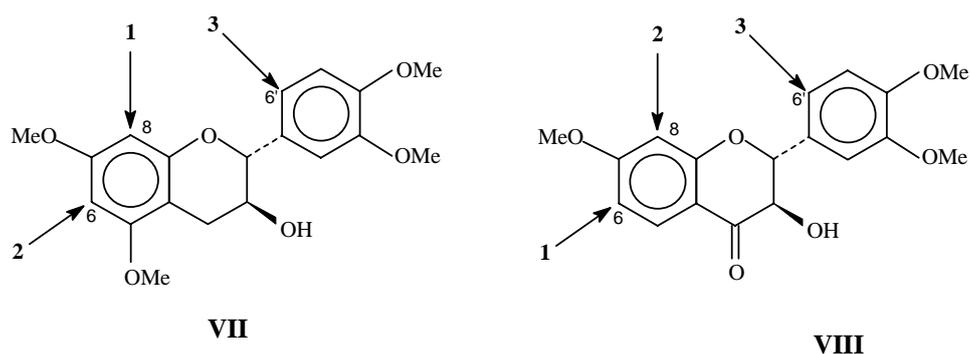


Figure 9: Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation

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

2.3.3 Hydrolyse et autocondensation acide et alcaline

A chaud, et en présence d'acides minéraux forts, les tanins sont susceptibles de réagir de deux manières différentes. Une des réactions dégrade les polymères et mène à la formation de catéchine et d'anthocyanidines comme l'illustre le biflavanoïde typique (Figure 10).

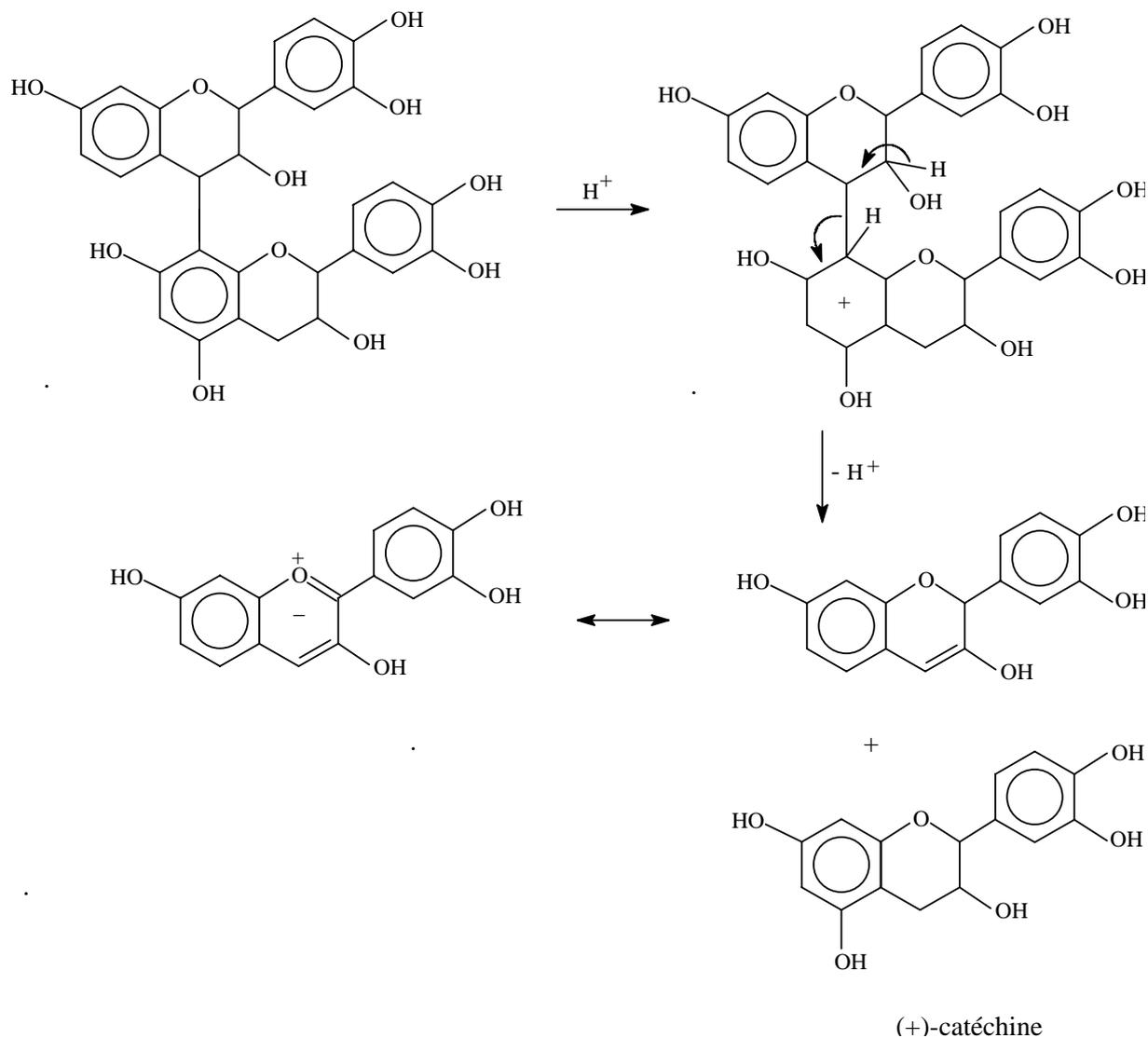


Figure 10: Dégradation des tanins à catéchine et anthocyanidine (Pizzi 1983)

La deuxième réaction est une condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther) (Roux *et al.* 1974). Les ions p-hydroxybenzylcarbonium (Figure 11) créés se condensent alors avec les sites nucléophiles d'autres unités de tanin pour former les *phlobaphènes* ou *tanin rouges*.

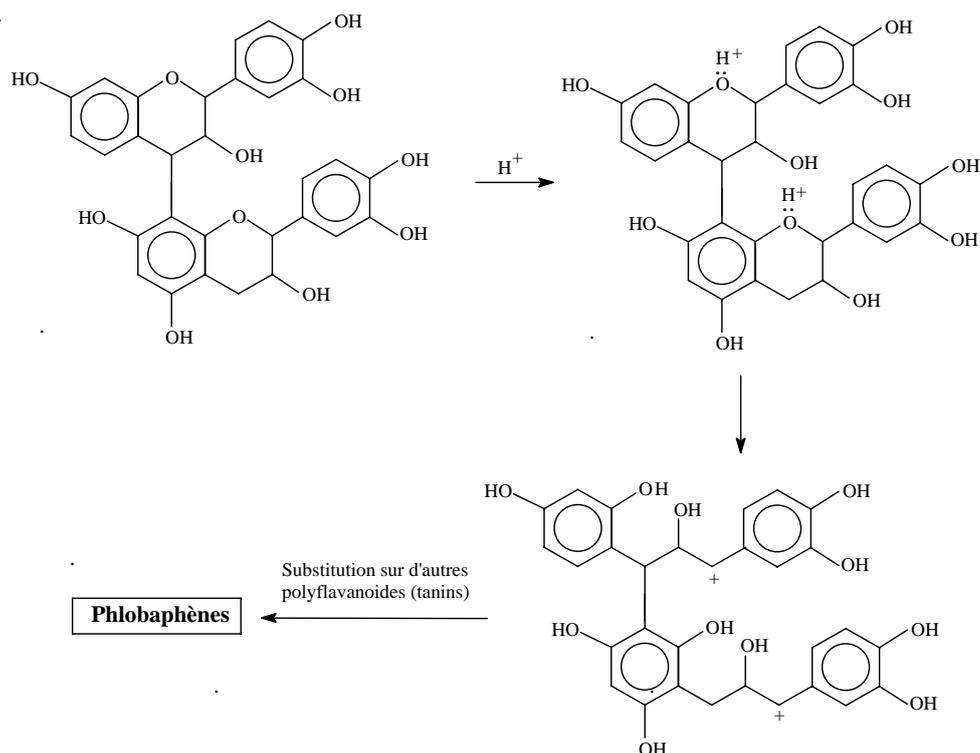


Figure 11: Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles (Pizzi 1983)

En milieu alcalin, les tanins sont également susceptibles de réagir de deux manières différentes. La première réaction (Figure 12) est la rupture de la liaison interflavanoïde 4[8]. Cette réaction intervient dans les tanins de Pin et de noix de Pécan (Pizzi *et al.* 1993), mais pas (ou très peu) dans le tanin de Mimosa (Pizzi *et al.* 1993). Le carbocation formé peut mener à une autocondensation « alcaline » (Figure 12).

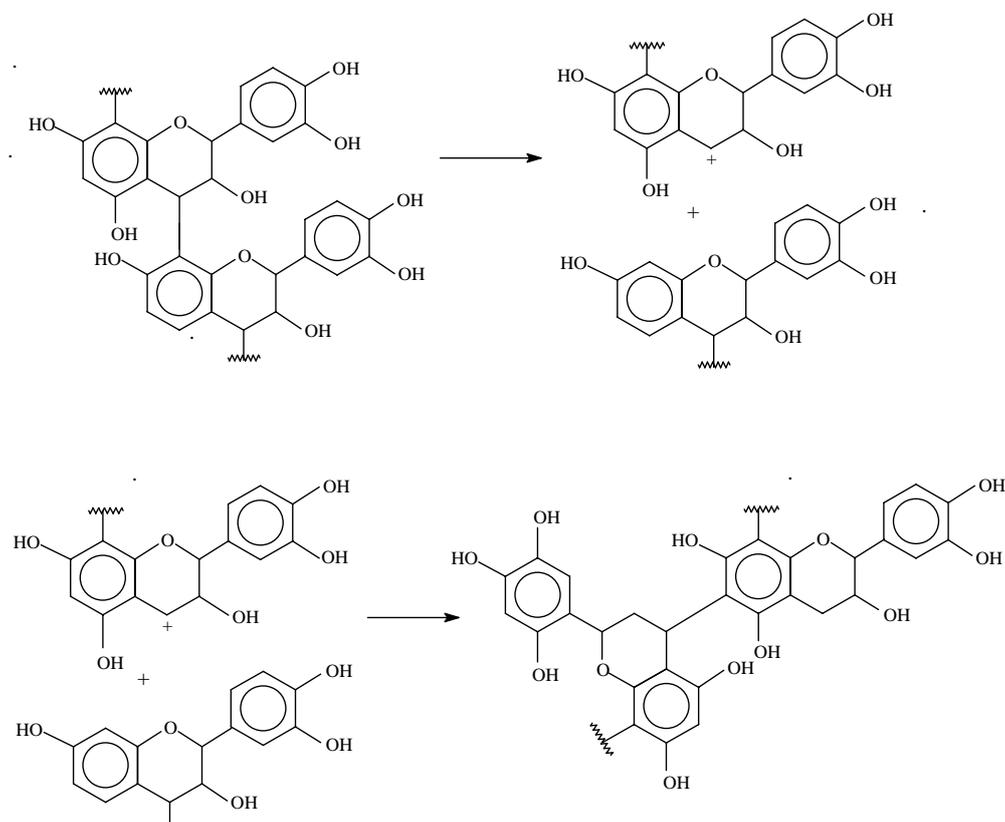


Figure 12: Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavanoïde et autocondensation finale.

La seconde réaction est une autocondensation partielle due à l'augmentation de réactivité provoquée par l'ouverture de l'hétérocycle. Récemment, il a été montré que les tanins de noix de Pécan, majoritairement prodelphinidique, s'autocondensent rapidement, sans pour autant former un réseau tridimensionnel comme une résine durcie (Pizzi et Stephanou 1993 a, b, c ; 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), comme indiqué sur la Figure 13.

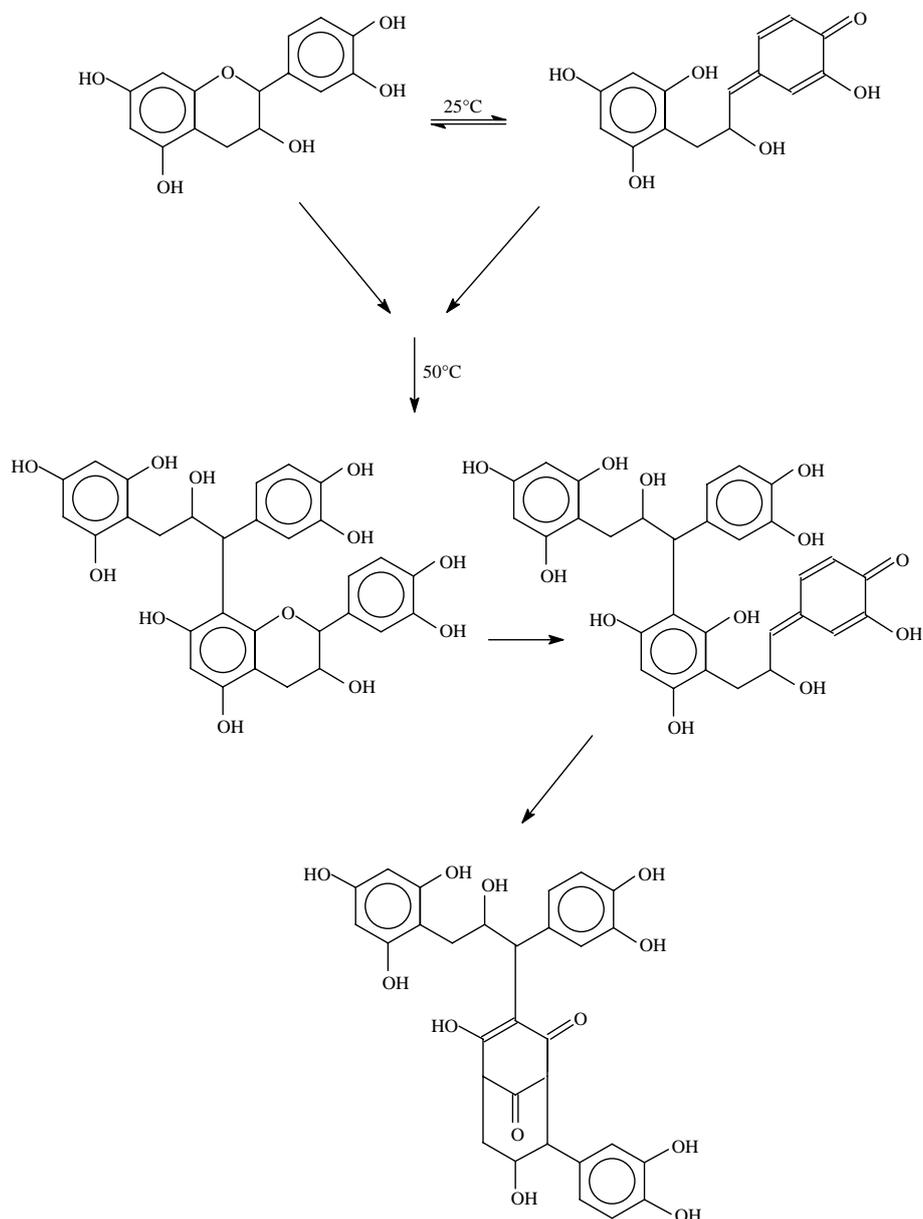


Figure 13: Réarrangement catéchinique.

Bien que cette réaction mène à des augmentations considérables de la viscosité de solutions de tanin (40%) concentrées, une gélification ne se produit pas (Pizzi et Stephanou 1993 a). Plus récemment, une série de catalyseurs, p. ex. la silice dissoute, pour induire l'autocondensation accélérée de tannins a été décrite et le mécanisme a été étudié en détail pour les polymères naturels (Merlin et Pizzi 1994, 1996, Masson *et al.* 1996). L'autocondensation à la gélification des extraits de tannin a été trouvée induire en utilisant les acides faibles de Lewis et en particulier la silice dissoute (Meikleham *et al.* 1994 ; Pizzi 1994; Pizzi *et al.* 1995), l'acide borique (Meikleham *et al.* 1994 ; Pizzi 1994) et autres, utilisés en proportions petites (3%) sur l'extrait de tannin sec.

2.4 LES RESINES DE COREACTION DIMETHOXYETHANAL: DME

2.4.1 Introduction

Depuis que des premières colles urée- formaldéhyde et résorcines (USA) ont été utilisées en 1930, les colles thermodurcissables les plus utilisées jusqu'à aujourd'hui sont les résines UF (80 -85%) suivi par le mélamine-urée-formaldéhyde (MUF), phénol-formaldéhyde (PF) et isocyanate (1 - 2 %)(Grostad K. *et al.* 2006). Ainsi, les matières synthétiques employées dans le procédé de fabrication sont principalement basées sur la chimie de formaldéhyde habituelle. Le diméthoxyéthanal (DME) (nom chimique: 2,2-diméthoxyéthanal) a été développé pour produire un agent de réticulation sans formaldéhyde pour une utilisation avec (Clariant France 2002):

- ◇ Urée (U) et dérivés de U
- ◇ Mélamine (M)
- ◇ n-méthylol acrylamide

Le diméthoxyéthanal est obtenu par une réaction contrôlée du méthanol avec du glyoxal dans des conditions acides.

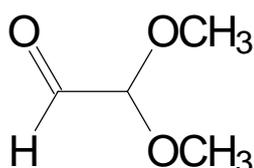


Figure 14: Diméthoxyéthanal (DME) n° CAS : 51673 -84-8

Propriétés physiques du DME: le DME est disponible en solution aqueuse (comme le glyoxal et le formaldéhyde) à une concentration de 60 %. Ses propriétés physiques et chimiques sont :

- ◇ Aspect : quide incolore
- ◇ Coloration : 50 Apha max.
- ◇ Densité (à 23 °C) : 5
- ◇ Solubilité dans l'eau : utes les proportions
- ◇ pH (à 23 °C) : env. 5
- ◇ Viscosité (à 23 °C) env. 50 mPas

2.4.2 Possibilités techniques du diméthoxyéthanal

En comparaison avec le glyoxal, où les deux groupes aldéhyde adjacents communiquent une très grande réactivité et fonctionnalité, le DME présente le groupe monofonctionnel aldéhyde du formaldéhyde ; le DME peut être considéré comme « glyoxal dissymétrique» avec la possibilité de réagir séparément sur les deux côtés, dans deux étapes différentes du processus de réaction. En conséquence, le DME peut être utilisé pour remplacer le formaldéhyde dans les domaines suivants :

- ◇ Résines mélamine-formaldéhyde (MF)
- ◇ Résines urée-formaldéhyde (UF)

Il est très utilisé en tant que matière première ou produit intermédiaire dans la chimie organique : pour produits agrochimiques et pharmaceutiques (Schouteeten *et al.* 1994). La stabilité du DME en solution aqueuse dépend du pH et de la température de la solution :

- ◇ Dans des conditions acides ($\text{pH} < 4$) : la solution aqueuse peut déacétalyser le DME en glyoxal, méthanol et dérivés hémiacétals du glyoxal, qui sont chimiquement équivalents au glyoxal.
- ◇ Dans des conditions basiques ($\text{pH} > 10,11$), à hautes températures et des réactions de longue durée, le DME peut être dégradé. Pour cette raison, les conditions préférées des solutions aqueuses pour les réactions avec des nucléophiles tels que les urées ou les mélamines sont $6 < \text{pH} < 10$ (voir l'exemple dans le brevet européen n° 95401780). Ne pas utiliser de l'ammoniac à cause de la réaction avec le côté carbonyle.

2.4.3 Avantages du diméthoxyéthanal

- ◇ Toxicité très faible : comparé au formaldéhyde (qui est classé comme « toxique », avec la possibilité d'effets irréversibles), le DME est classé comme « irritant Xi ». Il n'attaque pas les cellules ADN. Il n'a pas d'effet biocide. Solubilité dans l'eau : Le DME est une solution véritable sans cosolvant. Il aide le chimiste à formuler des produits respectant la réglementation sur les COV
- ◇ Stabilité : le DME est stable et peut être stocké pendant un an dans son emballage d'origine fermé à des températures normales (jusqu'à + 25 °C). Ce temps de stockage est beaucoup plus long que celui du formaldéhyde

2.4.4 Résines dérivées

2.4.4.1 Résines Urée-DME

Réaction avec l'urée et les dérivés d'urée

La fonction carbonyle du DME peut réagir avec des amides et amines dans des conditions légèrement basiques. Les résines suivantes peuvent être produites en utilisant de l'urée, dihydroxyéthylène urée (DHEU) avec deux moles de DME et éthylène urée (DMEU) (Blanc *et al.* 1994):

à partir de l'urée:

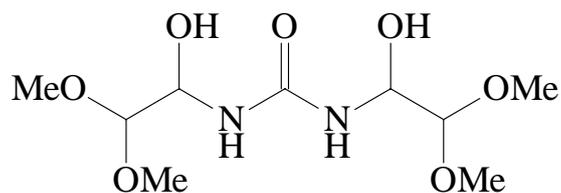


Figure 15: Urée-DME (HLDU)

à partir du DHEU:

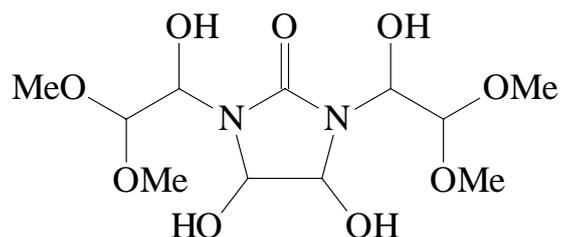


Figure 16: DHEU-DME

à partir de DMEU:

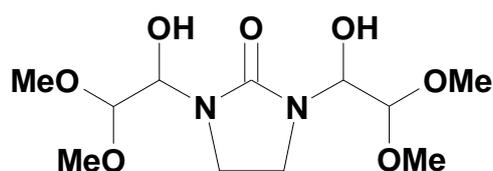


Figure 17: DMEU-DME

2.4.4.2 Résines Mélamine-DME

Réaction avec la mélamine

Comme le formaldéhyde, le DME condense avec la mélamine dans une plage de pH entre 9 et 10. Tandis que le formaldéhyde peut former un produit mélamine hexasubstitué, le DME ne peut former au maximum qu'un composé d'addition 3-substitué dû à un empêchement stérique (Floyd 1997):

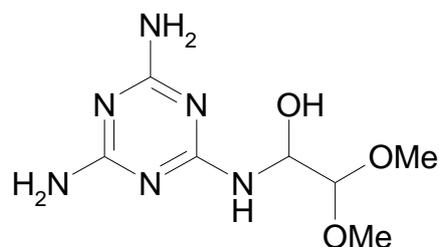


Figure 18: MELAMINE / DIMETHOXYETHANE = 1

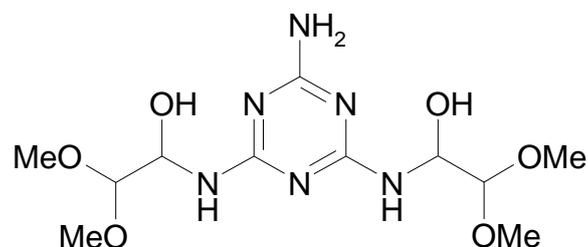


Figure 19: MELAMINE / DIMETHOXYETHANE = 2

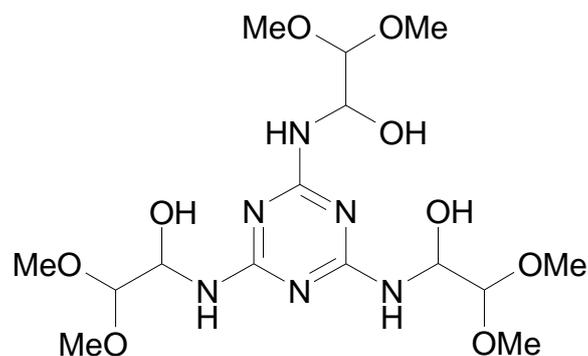


Figure 20: MELAMINE / DIMETHOXYETHANE = 3

On sait que cette résine mélamine-DME peut condenser : les groupes hydroxyalkyles réactifs (sur le carbone en position α de l'atome de nitrogène) forment des ponts d'éther entre deux composés d'addition (voir Figure 21).

Ces résines condensées montrent une réactivité supérieure comparée à leur contrepartie non condensée (par exemple : HL-DMM2 par rapport à HL-DMM).

Bien qu'elles présentent des performances acceptables comme liant pour du papier filtre cellulosique, les résines mélamine-DME sont connues comme des mauvais filmogènes. Des filmogènes améliorés peuvent être obtenus en faisant réagir les résines mélamine-DME avec différents polyols ou diols.

Ces modifications donnent les propriétés suivantes au film polymérisé : flexibilité améliorée, meilleure résistance à l'eau et aux solvants.

Pathway 1
(Selfcondensation)

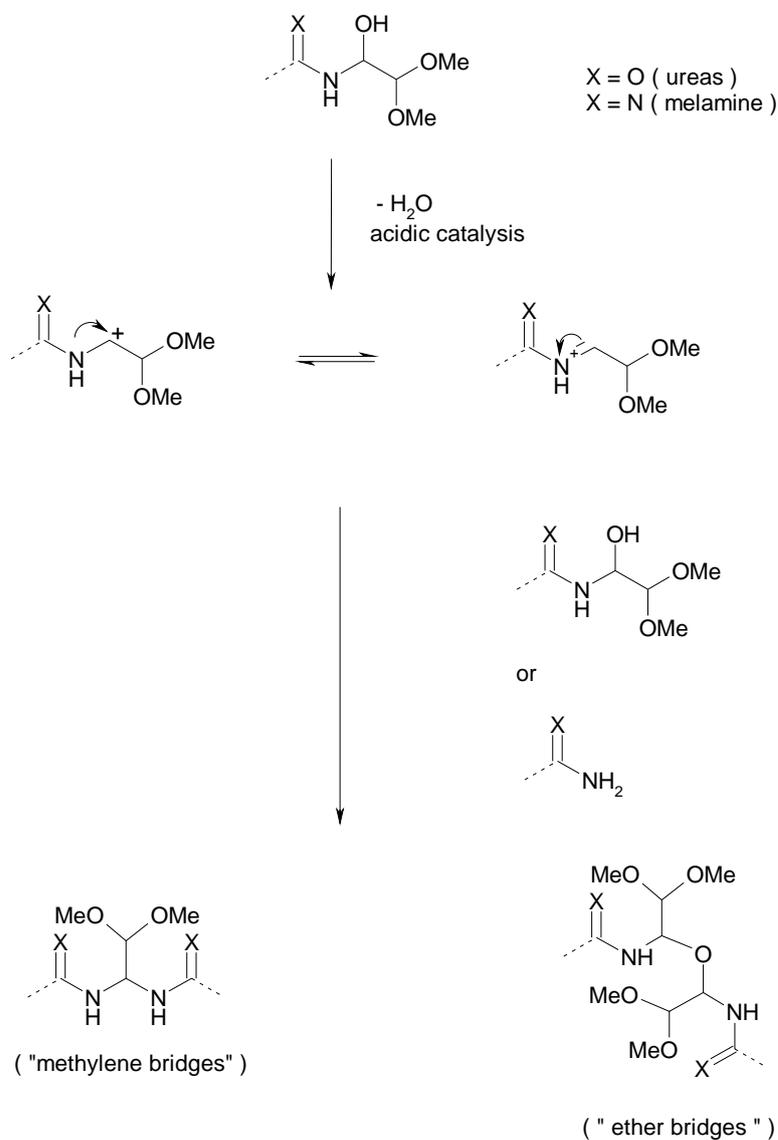


Figure 21: Mélamine-DME : Autocondensation: pas de réaction

2.5 COLLAGE ET ADHESION

2.5.1 Le collage

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

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

Dans le processus de collage, deux aspects sont intéressants :

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

La formation et la qualité du joint ne sont pas indépendantes l'une de l'autre mais elles interagissent. Parfois, il est important de prévoir un troisième paramètre :

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

L'encollage du bois est donc un processus d'assemblage qui devrait avoir pour but la meilleure performance du produit fini. Selon Marra (1992) la qualité du produit collé résulte de la somme des sept groupes de facteurs suivants:

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

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

Selon Habenicht (1986), la résistance finale d'un joint de colle résulte de :

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

Marra (1992) compare l'anatomie d'une liaison adhésive à une chaîne dans laquelle la plus faible liaison détermine la qualité du processus d'encollage. La chaîne est formée par : l'adhésif même, l'interface adhésive, la couche de liaison intra adhésive.

Il existe différentes théories concernant l'adhésion. Le point commun de ces théories est de donner une explication des mécanismes de l'adhésion. Le terme adhésion peut être défini comme l'attraction entre un matériau et un autre (Marra 1992). De façon similaire, (Kinloch 1987) définit l'adhésion simplement comme l'attraction entre substances. Schultz et Nardin (Schultz *et al.* 1999) soulignent que le terme adhésion est ambigu et intéresse une variété de concepts et idées. En fait, l'adhésion représente soit la formation de liaisons à l'interface de deux matériaux, soit la charge mécanique demandée pour rompre un assemblage collé.

Par contre, le terme cohésion est défini comme l'ensemble des forces qui assurent la liaison entre les molécules présentes à l'intérieur d'un même matériau. La cohésion dépend donc de la température et elle est déterminée par l'état d'agrégation des matériaux. Une forte cohésion entre molécules conduit à l'état solide et favorise la résistance interne des matériaux ; une basse cohésion détermine la dislocation de la structure jusqu'à l'état liquide ou gazeux. Dans un assemblage, la cohésion est déterminée soit par la ténacité de l'adhésif, soit par la résistance conséquente aux processus de durcissement.

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

2.5.2 Les théories

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

Les principales théories concernant l'adhésion sont au nombre de six (Kinloch 1987; Schultz *et al.* 1999):

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

Chacune de ces approches est valide dans des conditions précises et pour une classe d'adhésifs déterminée (Kinloch 1987; Schultz *et al.* 1999; Pizzi 1992). Elles contribuent toutes à expliquer les forces d'adhésion intrinsèques qui agissent à l'interface entre l'adhésif et le

matériau collé et leur importance respective dépend du système de collage choisi. Cependant la théorie de la mouillabilité est la plus utilisée dans la science de l'adhésion en ce moment (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 *et al.* 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 *et al.* 1993). Une compréhension plus profonde des phénomènes de mouillabilité peut être atteinte en considérant l'origine et la nature des forces intermoléculaires (Berg *et al.* 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 :

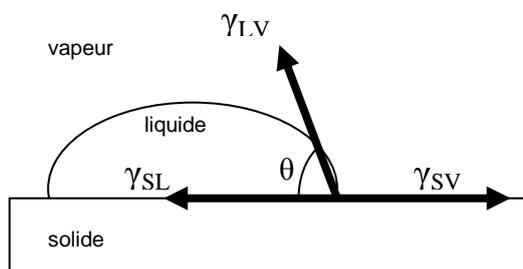
γ_S = énergie libre de surface du solide dans le vide

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 :



Young a été le premier à proposer la relation suivante (1805)³:

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

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

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

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

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

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

Pour les liquides, on parle de tension superficielle plutôt que d'énergie de surface. *La tension superficielle est la résistance à la déformation de la surface d'un liquide quand une sonde est plongée dans ce liquide.* La composition de la résine liquide a une influence sur sa tension de surface et son comportement dans la pénétration dans le bois. Le choix du système collant influence aussi l'apparence de l'angle de contact, la mouillabilité et le processus de collage.

³ T. Young Phil. Trans. Roy. Soc. 95, p 65 (1805).

Plusieurs auteurs ont réalisé des travaux sur la caractérisation thermodynamique de résines, en particulier sur les systèmes collants à base de résines UF et PF (Elbez 1978, 1985; Freeman et Wangaard 1960 ; Hse 1972; Scheikl 1985; Scheikl et Dunky 1996; White 1977 ; Wulf 1997).

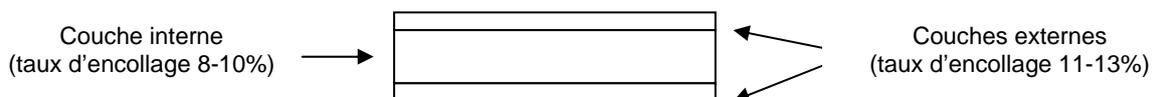
Les premières tentatives de caractérisation de l'énergie de surface des panneaux ont été réalisées par Scheikl et Dunky en 1996 et par Wulf *et al.* en 1997. A cause de la grande variabilité qui caractérise les panneaux, une grande quantité de données est nécessaire pour obtenir un résultat final sur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

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

2.6 LE PROCESSUS DE FABRICATION DE PANNEAUX DE PARTICULES ET DE FIBRES

2.6.1 Application de la résine : le taux d'encollage.

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



La résine représente environ 40% du prix d'un panneau, il est donc important que la quantité de résine utilisée soit toujours la plus basse possible pour des raisons économiques. Néanmoins, du point de vue technologique, un taux minimum de résine est nécessaire pour garantir un collage correct des particules et par conséquent les propriétés du panneau. Cette quantité minimale de résine varie dans des intervalles assez étroits et dépend du type de résine utilisée. Par ailleurs, une quantité excessive de résine présente des désavantages technologiques, comme un taux élevé d'humidité qui se traduit par des problèmes de pression de vapeur élevée pendant le processus de pressage à chaud.

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

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

2.6.1.1 Facteurs influençant le taux d'encollage.

La taille des copeaux

La masse moyenne de copeaux utilisée ne donne aucune indication sur la quantité de résine par rapport à la surface spécifique du copeau. Pour 100 g de copeaux anhydres, la surface de

particules ayant différentes tailles peut varier de $< 1 \text{ m}^2$ jusqu'à 10 m^2 . Si l'on considère la grande quantité de surface à coller pour des copeaux de petite taille, le taux d'encollage pour les particules plus fines est supérieur à celui utilisée pour les particules de plus grosse taille.

L'influence de la taille et de la forme des copeaux sur les propriétés hygroscopiques et mécaniques du panneau a été étudiée par de nombreux auteurs (Lehman 1974; May et Keserü 1982; Neusser et Krames 1969; Post 1958, 1961; Rackwitz 1963). Le point commun de toutes ces études est l'augmentation des forces de flexion, compression et traction du panneau mais une diminution de la cohésion interne avec l'augmentation de la longueur de copeaux. Le rapport $s = l/d$ (où l est la longueur et d l'épaisseur du copeau) doit donc être toujours indiqué avec la mesure de l'épaisseur du copeau.

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

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

Où :

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

La surface utile de collage F_i est alors :

$$F_i = 2 \cdot 10^6 \times N_i \times l_i \times b_i = (2 \cdot 10^3) / (\rho \times d_i)$$

Le taux d'encollage peut être indiqué en considérant :

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

$$m_{0,spec} = m_{0,i} / m_{Hi} \times 100$$

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

(ii) La surface spécifique d'encollage $m_{0,Fi}$ (gramme de résine solide / m^2 de surface)

$$m_{0,Fi} = m_{0,i} / F_i$$

où F_i est la surface efficace de collage de toutes les particules (m^2).

Si un des deux termes est connu, l'autre peut être calculé en supposant une distribution uniforme de la résine sur la surface des copeaux.

Les copeaux peuvent aussi se différencier par leur forme. Par souci de simplification, la forme des copeaux de taille moyenne ou grande est considérée comme un parallélépipède de longueur l , largeur b et épaisseur d ; les copeaux plus petits sont assimilés à des cubes.

Le taux d'encollage est beaucoup plus élevé pour les copeaux de petite taille à cause de leur grande surface. La seule présence d'un faible pourcentage des copeaux de petite taille a un effet négatif sur l'encollage de la fraction de copeaux plus grands.

La Figure 22 montre un exemple de distribution de la masse de particules, du taux d'encollage et du taux de résine solide selon la taille des particules. La longueur de particules varie de 25 mm pour les copeaux les plus grands et 0,6 mm pour la poussière de bois (Dunky 1998).

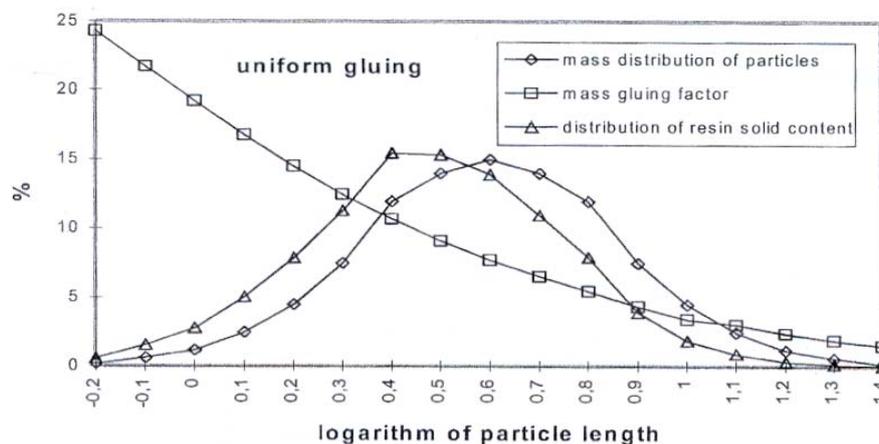


Figure 22: Exemple de distribution de la taille de copeaux, du taux d'encollage et de la distribution de la résine solide (Dunky 1998). Le taux d'encollage totale est estimé à 8% (résine solide / copeaux anhydres)

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

Autres facteurs influençant le taux d'encollage

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

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

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

2.6.1.2 Influence du taux d'encollage sur l'humidité du panneau.

La quantité d'eau présente dans le panneau et son contrôle est le plus important problème dans la production de panneaux de particules. Ce problème a été soulevé déjà au début de la production des panneaux de particules (Kollmann *et al.* 1955). Avec l'utilisation des résines aminoplastiques ayant un taux faible de formaldéhyde, la quantité d'eau présente pendant le processus de fabrication est particulièrement critique. La distribution de la résine sur la surface du bois dépend de sa dilution et de sa viscosité. La quantité d'eau appliquée avec la résine doit s'évaporer pendant le pressage à chaud. Dans ce contexte, l'évaporation de l'eau contenue dans le panneau avant de rentrer dans la presse (appelé gâteau) et à la sortie est donc très importante.

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

Le taux d'humidité des copeaux collés influence la plasticité des particules. Cette plasticité est importante car elle influence la déformation des particules afin d'augmenter l'aire de contact entre les particules et assurer une bonne liaison.

Humidité des copeaux avant et après mélange avec la colle

Le taux d'humidité du bois dépend de la température de pressage adoptée. Selon les températures adoptées, il existe différentes plages d'humidité du panneau. En plus de la température, l'humidité à proximité de la ligne de colle influence les mécanismes de durcissement et donc la formation et la force des liaisons (Graf 1937 ; Kuch 1943 ; Strickler 1959).

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

La quantité d'humidité des copeaux collés (eau totale/ solides totaux) : 7%

Tableau 1: Exemple de calcul du taux d'humidité dans la couche interne d'un panneau de particules (Dunkey *et al.* 2002).

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

Le tableau 1 montré ci-avant montre un exemple de calcul de l'humidité des copeaux dans la couche interne d'un panneau de particules (Dunky et al.2002).

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

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

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

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

Couche interne : 6 – 7 %

Couches externes : 10 – 13 %

Temps d'assemblage ouvert et fermé

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

*Le **temps ouvert** commence avec l'application du mélange collant sur les copeaux et il finit avec l'addition de la deuxième couche du panneau.* Pendant ce temps, l'eau contenue dans la ligne de colle peut s'évaporer en réduisant le taux d'humidité du bois qui doit être collé. Cela ne signifie pas qu'il faut appliquer un temps ouvert d'assemblage plus long car ceci peut provoquer :

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

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

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

Transfert d'énergie pendant le cycle de pressage

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

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

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

Pression de vapeur dans le gâteau et le panneau fini

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

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

2.6.2 Le pressage.

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

1. **Presse multi-étages** : il s'agit de la méthode la plus vieille pour le pressage des panneaux. La chaleur est transférée à l'intérieur du gâteau par la surface. Les avantages principaux de ce type de presses sont le coût d'investissement initial faible et les connaissances les

concernant. Par exemple, aux Etats-Unis, la grande majorité des industries pour la fabrication de OSB est équipée avec ce type de presses.

2. **Presse continue** : la presse continue est constituée d'un système de pressage formé de deux rubans en acier et permet la fabrication de tous types de panneaux. Les rubans en acier sont pilotés par des tambours et ils tiennent un tapis roulant à tiges. En comparaison à la presse multi-étages, la presse continue permet un temps de pressage plus court et une production de panneaux ayant des propriétés plus homogènes (Dunky *et al.* 2002). Par contre la presse multi-étages permet une meilleure flexibilité pour changer les caractéristiques du panneau (épaisseur et taille).

3. **Système à injection de vapeur** : Cette méthode est utilisée pour produire des panneaux homogènes. Le système de chauffage est très rapide et entraîne des temps de pressage courts et une bonne plastification du bois. Les capacités productives sont supérieures à 1100 m³/jour, qui peuvent être obtenues avec une presse mono-étage.

4. **Préchauffage** : l'utilisation de ce système prévoit le préchauffage du gâteau avant son entrée dans la presse chaude. Pour l'utilisation de ce système, il faut considérer deux aspects :

- Plus le système de préchauffage est proche de la presse, plus le risque de prédurcissement de l'adhésif est petit et plus le préchauffage est efficace ;
- Le coût énergétique est plus élevé lorsqu'on utilise un préchauffage à hautes fréquences ou micro-ondes qu'un système à injection d'air chaud ou d'un mélange air/vapeur.

1. **Stockage à chaud post-pressage** : des études ont été lancées pour caractériser l'amélioration des panneaux de particules par stockage à chaud après pressage. Initialement ces études ont été conduites sur les résines UF (Lu X *et al.* 1998), mais le modèle qui décrit la chaleur dégagée par un panneau de particules sorti de la presse, utilisé dans le cas de résines UF (Lu X *et al.* 1998), peut être utilisé pour le stockage à chaud de panneaux de particules fabriqués avec des résines MUF (Zhao *et al.* 2000). Il s'agit du modèle décrit par l'équation suivante:

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

Où

T= est la température en °C ; T₀ est la température de l'environnement dans lequel le panneau est conservé ; T_{max} est la température à la surface du panneau ; T_Δ est la température au centre du panneau ; t est le temps en secondes ; x est la profondeur en mètre de la surface jusqu'au point où la mesure est prise ; l est l'épaisseur en mètre du panneau ; K est le coefficient de diffusion de la chaleur du panneau de particules en m²/s.

L'analyse thermomécanique (TMA) a été conduite pour établir s'il y a une corrélation entre le durcissement de joints collés en TMA et le durcissement de la résine dans le panneau (Lu X *et al.* 1998). Ce programme de TMA qui prévoit une augmentation suivie par une stabilisation de la température du joint collé, a été conçu pour simuler les caractéristiques du profil d'augmentation de la température et sa stabilisation à l'intérieur d'un panneau de particules

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

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

(i) le durcissement post-pressage peut être utilisé en principe pour appliquer des cycles de pressage plus courts à des panneaux de particules fabriqués avec des résines UF ;

(ii) la valeur maximale du module d'élasticité obtenue indique quelles sont les meilleures conditions de durcissement post-pressage parmi celles utilisées pour cette étude grâce à une simple technique comme la TMA.

La correspondance des résultats obtenus avec la TMA et ceux obtenus pour des panneaux de particules est très claire. D'autres programmes de traitement post-pressage établis pour augmenter la performance de panneaux de particules peuvent être étudiés en associant la TMA et le modèle développé (Lu X *et al.* 1998 ; Zhao *et al.* 2000). L'amélioration de la performance mécanique est due à un réarrangement interne des ponts méthylène-éther en un réseau plus serré de ponts méthylène (Lu X *et al.* 1998). Ce réarrangement s'oppose à la tendance à la dégradation des résines aminoplastiques. Malgré tout, dans les nouvelles résines UF à bas rapport molaire, la quantité de ponts méthylène formés pendant le durcissement est très basse.

2.7 LES NORMES EUROPEENNES SUR LA QUALITE DES PANNEAUX DE PARTICULES ET DE FIBRES

2.7.1 Définition et classification.

La définition et la classification des panneaux de particules sont réglementées au niveau européen par la norme NF EN 309 (1992). Le panneau de particules est défini comme un « *matériau en plaque fabriqué sous pression et chaleur à partir de particules de bois (grands copeaux, particules, « copeaux de rabotage », sciure, lamelles...) et/ou autres matériaux lignocellulosiques en forme de particules (chanvre, lin, fragments de bagasse, ...) avec addition d'un liant* ».

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

2.7.2 Echantillonnage, découpe et contrôle

La norme européenne NF EN 326 – 1 (1994) prescrit certaines règles pour l'échantillonnage et la découpe des éprouvettes et l'expression et la présentation des résultats d'essai afin d'obtenir des informations sur les caractéristiques des panneaux à base de bois. La norme NF EN 326 – 1 ne traite pas de l'échantillonnage et de la découpe des éprouvettes pour la conception de structures (EN 1058 1995; NF EN 789 2005)

A cause de la variabilité entre panneaux et dans un même panneau, il est nécessaire de tester un certain nombre n de panneaux et un certain nombre m d'éprouvettes dans le même pan-

neau. Le nombre n et m varie selon le test à effectuer et m est indiqué dans la norme européenne de méthode d'essai correspondante. Le Tableau 2 donne un exemple du nombre minimal de petites éprouvettes découpées dans chaque panneau.

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

Tableau 2: Nombre minimal m de petites éprouvettes découpées dans chaque panneau

Les dimensions des éprouvettes varient aussi selon l'essai et elles sont décrites dans la norme européenne de méthode d'essai correspondante. Chaque éprouvette doit être marquée avec le numéro du panneau et le numéro d'ordre de l'éprouvette. Il faut que les éprouvettes soient découpées de sorte que leurs bords soient nets, sans traces de brûlures et perpendiculaires au plan du panneau.

2.7.3 Exigences

Les panneaux de particules doivent, à leur sortie d'usine, satisfaire aux exigences générales indiquées dans le Tableau 3 (NF EN 312-1: 1996).

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

*Ces valeurs sont données pour une humidité relative dans le matériau correspondant à une humidité relative de 65% et une température de 20°C.

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

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

Tableau 3: Exigences générales à la sortie d'usine

La vérification de la conformité à la présente norme doit être réalisée en utilisant les méthodes d'essai dont la liste se trouve dans le Tableau 3. Cette norme donne aussi des indications sur le contrôle des panneaux externes à l'usine, qui doit se réaliser sur des bases statistiques ; sur le marquage de panneaux selon les normes EN 312 – 2 à EN 312 – 7 et sur les divergences nationales sur le taux de formaldéhyde dues à des règlements internes aux pays suivants : Autriche, Danemark, Allemagne, Suède (voir aussi Tableau 4).

Propriétés														Unité	Norme Méthode de test
	3	4	5	6	8	10	12	13	15	16	18	19			
Épaisseur	3	4	5	6	8	10	12	13	15	16	18	19	mm	EN 324-1	
Masse volumique	750 / 820	730 / 800	710 / 780	690 / 760	670 / 740	650 / 720	630 / 700	630 / 700	630 / 680	630 / 680	620 / 670	620 / 670	kg/m ³	EN 323	
Résistance à la flexion	13.0	13.0	15.0	15.0	14.0	14.0	14.0	14.0	13.0	13.0	13.0	13.0	N/mm ²	EN 310	
Module d'élasticité	1'800	1'800	1'950	1'950	1'800	1'800	1'800	1'800	1'600	1'600	1'600	1'600	N/mm ²	EN 310	
Résistance à la traction perpendiculaire	0.45	0.45	0.45	0.45	0.40	0.40	0.40	0.40	0.35	0.35	0.35	0.35	N/mm ²	EN 319	
Résistance à l'arrachement	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	N/mm ²	EN 311	
Gonflement après 24h	23.0	23.0	19.0	19.0	16.0	16.0	16.0	16.0	15.0	15.0	15.0	15.0	Pourcent %	EN 317	
Conductivité thermique	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	W/(mK)	DIN 52612	
Comportement au feu *	B2	Classe	DIN 4102												
Teneur en formaldéhyde **	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	mg/100g [anhydre]	EN 120	

Épaisseur	22	25	28	30	33	34	36	38	40	46	50	mm	EN 324-1
Masse volumique	590 / 640	580 / 630	570 / 620	570 / 620	560 / 610	560 / 610	560 / 610	560 / 610	540 / 590	520 / 570	520 / 570	kg/m ³	EN 323
Résistance à la flexion	11.5	11.5	10.0	10.0	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	7.0	7.0	N/mm ²	EN 310
Module d'élasticité	1'500	1'500	1'350	1'350	1'200	1'200	1'200	1'200	1'200	1'050	1'050	N/mm ²	EN 310
Résistance à la traction perpendiculaire	0.30	0.30	0.25	0.25	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	N/mm ²	EN 319
Résistance à l'arrachement	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	> 1.0	N/mm ²	EN 311
Gonflement après 24h	15.0	15.0	15.0	15.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	Pourcent %	EN 317
Conductivité thermique	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	W/(mK)	DIN 52612
Comportement au feu *	B2	Classe	DIN 4102										
Teneur en formaldéhyde **	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	mg/100g [anhydre]	EN 120

* Combustibilité des matériaux de construction B2 = normalement combustibles correspond à l'indice incendie 4.3 selon classification AEAI (4=normalement combustible 3=faible formation de fumée)

** Teneur en formaldéhyde de la classification E1 resp. CH 6.5: mg de formaldéhyde par 100 g de panneau anhydre valeur individuelle autorisée 8.0mg, valeur moyenne par semestre 7.0mg

Sous réserve de modifications techniques servant au développement du produit.
Toutes les valeurs sont des valeurs moyennes selon EN 326-1.

Tableau 4: Données techniques : propriétés des panneaux agglomérés bruts (Standard V20), à faible teneur en formaldéhyde classe E1 selon exigences de la norme EN 312 à la sortie d'usine (Kronoswiss 2007)

Les parties de 2 à 7 de la norme NF EN 312-2 (1996) décrivent les exigences des panneaux selon différentes applications et selon leur épaisseur. Les panneaux sont donc répartis en 6 classes et, selon la classe d'appartenance, désignés avec un numéro précédé de la lettre P :

1. panneaux pour usage général utilisés en milieu sec⁴ (P2) (NF EN 312 – 3 1996);
2. panneaux pour agencements intérieurs (y compris les meubles) utilisés en milieu sec (P3) (NF EN 312 – 3 1996);
3. panneaux travaillants utilisés en milieu sec (P4) (NF EN 312 – 4 1996);
4. panneaux travaillants utilisés en milieu humide⁵ (P5) (NF EN 312 – 5 1997);
5. panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu sec (P6) (NF EN 312 – 6 1996);

⁴ Le milieu sec est caractérisé par une humidité dans le matériau qui correspond à une température de 20°C et une humidité relative de l'air environnant ne dépassant 65% que quelques semaines par an.

⁵ Le milieu humide est caractérisé par une humidité dans le matériau qui correspond à une température de 20°C et une humidité relative de l'air environnant ne dépassant 85% que quelques semaines par an.

6. panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu humide (P7) (NF EN 312 – 7 1997).

Si l'on considère la gamme d'épaisseur de 13 à 20 mm, les exigences pour la cohésion interne (EN 319 : 1993), pour les différents types de panneaux sont décrits dans le Tableau 5.

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

Tableau 5: Exigences pour les panneaux dont l'épaisseur est comprise dans la gamme de 13 à 20 mm décrites dans la EN 312, parties de 2 à 7

2.7.4 Détermination de la cohésion interne

La norme européenne NF EN 319 (1993) 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. La norme s'applique sur des éprouvettes ayant des dimensions de 50 x 50 mm collées sur des semelles dont la nature (métal ou bois) dépend des épaisseurs et de la masse volumique des éprouvettes.

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

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

Où :

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

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

2.7.5 Détermination de la résistance à l'humidité

La norme NF EN 1087 – 1 (1995) décrit une méthode d'essai pour l'évaluation de la qualité du collage des panneaux de particules utilisés en milieu humide selon l'option 2 de l'EN 312 – 5 et l'EN 312 – 7 (1997).

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

2.7.6 Détermination du gonflement en épaisseur

La norme européenne NF EN 317 (1993) décrit une méthode pour déterminer le gonflement en épaisseur des panneaux de particules, de fibres et de particules liées au ciment. Le gonflement G_t en épaisseur de chaque éprouvette de 50 x 50 mm est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100$$

Où :

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

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

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

2.7.7 Détermination de la teneur en formaldéhyde

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

Le formaldéhyde peut être dangereux de deux manières : (i) à fortes concentrations durant un temps bref, il provoque l'irritation des yeux et des voies respiratoires ; (ii) à faibles concentrations durant un temps long, il présente des risques cancérogènes. La limite maximale de concentration du formaldéhyde dans un lieu clos a été fixée dans beaucoup de pays européens (Tableau 6).

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

Tableau 6: Concentration maximale (ppm) de formaldéhyde dans un lieu clos [77]

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

Cette émission dépend :

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

2.7.7.1 Méthode d'analyse de la teneur en formaldéhyde

La méthode de la chambre

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

La méthode de la chambre est décrite par la norme EN 717-1 (2000). Il existe différentes tailles de chambres pour lesquelles les paramètres et les conditions opératoires fondamentales ont été fixés : température, surface des échantillons exposés et vitesse et débit d'air dans la cham-

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

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

Tableau 7 : Effet de la circulation d'air sur la quantité de formaldéhyde émise par des panneaux de particules (Marutzky 1989)

Les résultats obtenus sont très voisins de la situation réelle, mais cette méthode nécessite des temps d'analyse longs et coûteux. Pour ces raisons, plusieurs pays européens ont mis au point des méthodes d'analyse avec des chambres de volume au plus égal à 1 m³, les résultats étant corrélés à ceux obtenus dans des grandes chambres (Gustafsson 1984).

La méthode de l'analyse des gaz

Cette méthode est décrite par la norme NF EN 717-2 (1996). Elle peut être appliquée sur panneaux de particules, MDF et contreplaqués non recouverts. C'est un test facile à exécuter. L'échantillon (40 x 5 cm) est introduit dans une petite chambre cylindrique dans laquelle on fait passer de l'air à 60°C. A la sortie, l'air est recueilli et barbote dans plusieurs bouteilles d'eau pendant 4 heures. Le formaldéhyde recueilli est analysé au spectrophotomètre UV après dilution dans l'acétylacétone. Le résultat est reporté en fonction de la surface de l'échantillon et du temps (mg de formaldéhyde/h*m²).

La méthode du perforateur

La méthode d'analyse de la teneur en formaldéhyde de panneaux à base de bois non revêtus est décrite par la norme NF EN 120 (1992).

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

De toutes façons, il existe des corrélations entre les valeurs obtenues avec la méthode de la chambre et du perforateur pour panneaux de particules et MDF (Tableau 9).

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

Tableau 8 : Comparaison des valeurs obtenues sur des panneaux de particules de différentes épaisseurs [78]

2.7.7.2 Les classes d'émission.

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

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

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

Les normes japonaises sont devenues plus restrictives (niveau F****, JIS A 5908) concernant les émissions de formaldéhyde des adhésifs pour bois. Les nouvelles limites d'émission « F-zéro » sont définies dans le Tableau 10.

Current Designation	European Chamber	Desiccator	Preforator
	[ppm]	[mg/l]	[mg/100g]
E2	<0.2	<5.0	<30
E1 (F**)	<0.1	<1.5	<8
E0 (F***)	<0.03	<0.5	ca. 2.5 - 3
Super E0 (F****)	<0.01	<0.3	ca. 1.5 - 2

Tableau 10: Exigences pour les émissions de formaldéhyde de différentes méthodes d'essai

2.8 METHODES ANALYTIQUES

Pour la compréhension du comportement des adhésifs et des formulations différentes techniques analytiques (ATM, DRX, RMN 13C, MCBL) seront utilisées dans le présent travail. Celles-ci ont déjà été partiellement décrites dans les chapitres précédents (p. ex. l'analyse ATM pour établir s'il y a une corrélation entre le durcissement des joints collés et le durcissement de la résine dans le panneau) et sont décrites plus précisément au point 3.4 « Analyse et caractérisation des formulations et des mélanges d'adhésifs ». Puisque l'investigation de la distribution de la résine par microscopie confocale à balayage laser pour une optimisation possible de l'encollage des adhésives est un point important lors de l'étude des résines UF/pMDI, et comme aucune référence traite l'analyse des mélanges d'adhésifs UF/pMDI sur des fibres de MDF par MCBL a été rapportée cette méthode est décrite ici plus en détails.

2.8.1 Analyses par microscopie confocale à balayage laser (MCBL)

2.8.1.1 Introduction

Les techniques analytiques dans le domaine de la chimie des colles et des adhésifs sont appliquées conventionnellement pour la compréhension de leur structure et composition chimique. Si les adhésifs sont présents en phase solide, des méthodes spectroscopiques, comme la spectroscopie d'absorption, d'émission ou de la fluorescence sont appliquées. En tout cas, dans la production de panneaux dérivés du bois non seulement l'analyse des caractéristiques chimiques et la performance des adhésifs sont d'intérêt. Particulièrement dans la production de panneaux de fibres ou de produits similaires, les résines UF sont de loin les plus mises en œuvre et leur utilisation a un impact direct sur les propriétés des panneaux finis (Dunky 1998). Ainsi la quantification du taux d'enrobage, l'analyse de la distribution de la résine sur les fibres et la caractérisation de la pénétration de la résine dans les fibres sont essentielles pour la compré-

hension ultérieure des propriétés du panneau. La connaissance de l'efficacité optimale de la résine permettra également de produire des panneaux avec les propriétés exigées et à des coûts inférieurs. En plus, la réduction de la consommation de résine et la façon d'obtenir une distribution optimale de la résine est aussi un point prioritaire pour l'optimisation de la production des panneaux de fibres (Grostad K. *et al.* 2006). Pendant les dernières années plusieurs techniques, par exemple la microscopie de fluorescence, ont été développées avec succès pour mesurer la distribution et la pénétration des résines phénol-formaldéhyde sur différents types de surface du bois. Cependant, il avait été plus difficile d'établir une technique appropriée pour mesurer quantitativement le taux de la résine d'UF sur les surfaces du bois, car la résine d'UF est incolore sur les fibres, même une fois séchée. C'est aussi pour cette raison que beaucoup de techniques différentes de visualisation ont été étudiées pendant les dernières décennies.

2.8.1.2 Etat de la technique

Pour l'étude de la pénétration de la résine dans le bois solide, la méthode la plus utilisée semble d'être la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayons X (EDAX) (Koran et Vasishth 1972; Bolton *et al.* 1988). D'autres techniques comportent la microscopie en lumière directe, la microscopie à fluorescence et la spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons (EELS). Murmanis *et al.* (1986a, 1986b) et Youngquist *et al.* (1987) ont utilisé la microscopie à fluorescence et microscopie électronique, en combinaison avec des techniques d'enrobage et microtome, pour analyser la distribution des résines phénol-formaldéhyde (PF) sur des panneaux de fibres à haute densité (HDF). La microscopie fluorescente et des méthodes de marquage ont également été appliqués pour évaluer les effets des paramètres de pressage à chaud pour la pénétration des résines PF liquides dans les copeaux de bois (Brady et Kamke 1988). Une méthode comparable a été employée pour caractériser la pénétration de résines d'UF liquides dans le bois de hêtre (Sernak *et al.* 1999). L'EELS en combinaison avec la microscopie électronique à transmission (TEM) ont été appliquées pour mesurer la pénétration de la résine de mélamine dans les parois de cellules de sapin de Norvège (*Picea abies*) (Rapp *et al.* 1999). Saunders et Kamke (1996) ont employé la microscopie de fluorescence et l'utilisation de la safranine-O pour la coloration, pour quantifier la distribution d'émulsion de paraffine sur les copeaux de bois. Ede *et al.* (1998) ont développé une méthode pour visualiser l'émulsion de paraffine en ajoutant un colorant fluorescent et pour quantifier la distribution d'émulsion de paraffine dans les panneaux MDF et sur des fibres MDF avec un microscope confocal à balayage laser. Kamke *et al.* (2000) ont rapporté que la méthode employant un traitement avec de l'acri flavine des fibres encollées, n'a pas donné des résultats lors de l'analyse quantitative de l'enrobage des fibres par la résine à cause d'ombres et de problèmes de foyer dans les images. Loxton *et al.* (2000) ont rapporté que le taux d'enrobage des fibres MDF par la résine est environ 56 à 78%, tandis que le rapport d'enrobage des fibres dans le panneau est environ 79 à 82% pour un taux d'encollage de résine de 14%, déterminé en utilisant un marqueur fluorescent et la microscopie confocale à balayage laser (MCBL). Kamke et Scott (2000), et Scott (2001) ont rapporté que la surface des fibres MDF enrobé par la résine d'UF est environ 5,2 à 9,7% pour une gamme du taux d'encollage de résine de 9,5 à 11,5%, déterminé en utilisant un marqueur ultraviolet et la microscopie à fluorescence. Thumm *et al.* (2001) ont suggéré que l'enrobage des fibres MDF par la résine UF soit environ 6,8%, déterminé en utilisant la microscopie électronique à balayage et un marqueur cathodoluminescent. Grigsby *et al.* (2002) ont examiné l'interaction entre l'émulsion de paraffine et la résine d'UF dans les panneaux de MDF et ont quantifié la distribution de l'émulsion de paraffine/résine d'UF par MCBL. Roll (1997) a recherché l'identification du MDI sur les surfaces en bois, et a constaté que le marqueur fluorescent Hostasol rouge GG peut être mélangé avec le MDI avant

l'application, pour différencier la résine de la surface du bois. Loxton *et al.* (2003) ont étudié la distribution de la résine dans des panneaux MDF, autant que la quantification de la distribution de la résine d'UF sur les fibres et les panneaux MDF, encollés par blowline. Ils ont également développé une technique pour visualiser la distribution de la résine d'UF sur les fibres et dans les panneaux MDF en utilisant un marqueur fluorescent qui a été chimiquement lié à la résine, et les images numériques de fibres encollées, produites par MCBL, ont été analysées. Les résultats ont montré que cette technique peut être appliquée pour quantifier le taux d'enrobage de la résine et la distribution, autant qu'elle peut apporter des informations sur l'épaisseur du film de résine sur les fibres et dans les panneaux. Xing *et al.* (2004) avaient utilisé du bleu de toluidine O comme marqueur pour distinguer la résine d'UF de la fibre. Ils ont montré que combiné avec ce marqueur, la résine d'UF devient fluorescente et la fluorescence du bois est éteinte. Les résultats ont montré également que la MCBL, en combinaison avec le système de marquage mentionné, est une bonne méthode pour caractériser la pénétration de la résine d'UF dans les fibres du bois (Xing *et al.* 2005). Grigsby *et al.* (2005) ont décrit la possibilité d'utiliser la MCBL pour étudier la distribution de la résine/d'émulsion de paraffine sur les fibres en utilisant deux marqueurs différents et la fluorescence inhérente des composants du bois. Beaucoup de méthodes ont été appliquées pour étudier la pénétration et le taux d'enrobage de la résine mais aucune référence traitant l'analyse des mélanges d'adhésifs UF/pMDI sur les fibres MDF a été rapportée.

2.8.1.3 Microscopie confocale à balayage laser (MCBL)

La microscopie confocale à balayage laser (MCBL) est une méthode valable pour obtenir des images et des reconstructions d'images en 3D de haute résolution. La MCBL permet l'identification indépendant de divers composés par l'utilisation de différents marqueurs de fluorescence. Par conséquent, la MCBL peut être appliquée comme technique non-destructive de visualisation pour des résines et leurs composés. En plus, la MCBL permet la visualisation de la distribution de la résine UF sur les fibres et dans les panneaux MDF. Pour cela, un marqueur fluorescent est greffé chimiquement sur la résine et les images numériques des fibres enrobées de résine générées par la MCBL sont analysées. En rassemblant plusieurs séries de coupes commandées par l'ordinateur une reconstruction des images tridimensionnelles est possible. La MCBL est une microscopie optique à éclairage épiscopique géré par un ordinateur qui est capable de sectionner optiquement un échantillon épais. Son image est ensuite reconstruite en superposant toutes ou certaines des sections optiques. Le faisceau lumineux (laser) balaie la surface de l'échantillon au moyen d'un miroir galvanométrique et la lumière réfléchie ou émise (fluorescence) provenant de chaque point de la surface balayée est recueillie par un détecteur, numérisée et stockée dans la mémoire de l'ordinateur. Sur le trajet des rayons provenant de l'échantillon se trouve un diaphragme (pinhole) (voir figure 23), situé sur l'avant du détecteur dans le plan conjugué avec celui de l'échantillon (confocal) (Rost 1992).

2.8.1.4 Préparation des échantillons

Dans le cadre de l'investigation sur des panneaux de fibres, les échantillons des panneaux doivent être découpés dans des petits cubes (10 x 10 mm) dans des zones non encore soumises à des essais et des lames fines (environ 40 µm d'épaisseur) doivent être préparées pour l'analyse au moyen d'un microtome. L'épaisseur d'échantillon explorable est limitée à la fois par la puissance des lasers et par la densité de l'échantillon. Dans le cas le plus favorable l'appareil permet d'explorer des épaisseurs jusqu'à 200 µm. Dans le cas d'échantillons très denses, cette épaisseur se réduit à 20 µm maximum. Les fibres encollées et non pressées peuvent être analysées directement, pour cela, elles sont fixées sur un porte-échantillon.

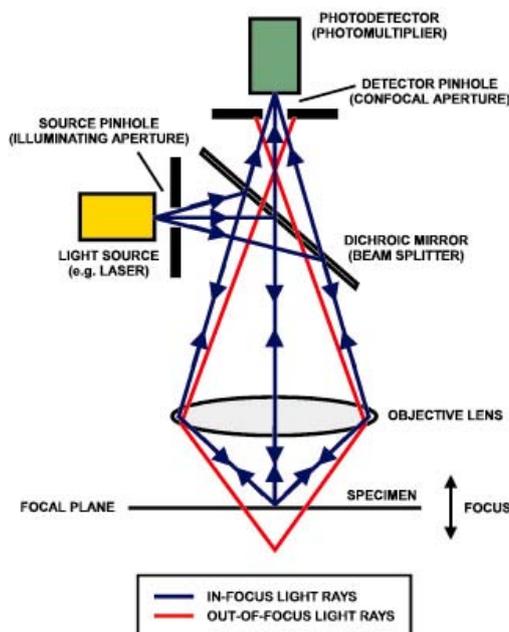


Figure 23: Principe de la MCBL simplifié

2.8.1.5 Acquisition d'images

Lors de l'acquisition d'images qui amène aux images représentées sur la figure 24, un marqueur fluorescent (à base d'acriflavine) a été chimiquement lié à la résine d'UF, et les images numériques des fibres encollées, produites par la MCBL ont été analysées. Pour la visualisation de la résine d'UF, les avantages de la fluorescence naturelle des composants du bois sont utilisés: La fluorescence dans la plage de 530 nm (verte) est créée par la fluorescence naturelle des fibres (lignine) et la fluorescence des polymères marqués avec de l'acriflavine. La fluorescence au-dessus de 647 nm (rouge) est essentiellement créée par la fluorescence naturelle des hydrates de carbone et de la lignine, avec une légère présence du marqueur à base d'acriflavine dans cette région. Pour obtenir une bonne séparation entre la fluorescence de la lignine et celle des polymères, un marqueur permettant une distinction claire entre les polymères marqués et les fibres doit être utilisé. Les images obtenues avec chaque détecteur peuvent ensuite être combinées en une seule image en attribuant différentes couleurs (rouge/vert) à chaque détecteur. La résine UF marquée avec de l'acriflavine apparaît en vert sur les images MCBL tandis que les fibres MDF apparaissent en rouge sur les images MCBL (Grigsby 2005).

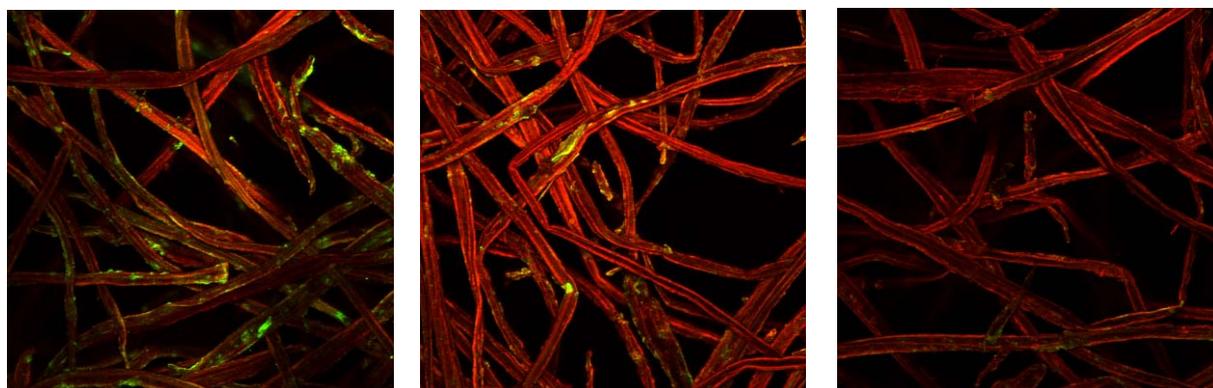


Figure 24: Distribution de la résine UF, marquée avec un colorant fluorescent, et changement de la taille des gouttelettes sur des fibres en utilisant des hybrides d'UF/pMDI (Wieland et al. 2005)

2.8.1.6 Limites des autres méthodes

Comme montré ci-dessus, beaucoup de méthodes différentes de caractérisation sont appliquées. Les méthodes les plus utilisées pour visualiser la résine sur des fibres ou pour étudier la pénétration de la résine dans le bois sont la microscopie optique classique et la microscopie électronique à balayage. Les deux techniques peuvent être employées; néanmoins, leur utilisation est néanmoins soumise à certaines limites pour l'analyse des fibres et des panneaux. Du fait que le microscope optique utilise la lumière pour obtenir une image agrandie d'un objet, il devient inefficace à partir d'une certaine échelle. En effet, la lumière est un ensemble de couleurs ayant chacune une longueur d'onde spécifique. La plus petite longueur d'onde des couleurs visibles est celle du violet qui est de 400 nm. La limite de résolution en microscopie optique est fixée par le critère de Rayleigh qui énonce que deux points ne peuvent être séparés que s'ils sont distants d'au moins de la longueur d'onde divisée par 2. Cette limite de résolution, appelée pouvoir de résolution, est donc de 200nm environ en microscopie optique classique. D'autre part, dans la microscopie électronique à balayage la qualité des images obtenues dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants, comme c'est le cas pour les produits du bois, doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or. En plus la visualisation des structures internes des objets n'est pas possible.

2.8.1.7 Avantages de la MCBL pour examiner des interactions fibre-adhésif

Selon Xing et al. (2005) la MCBL offre plusieurs avantages comparés à la microscopie lumière conventionnelle et microscopie électronique. Premièrement, la géométrie de l'optique confocale prouve son avantage indéniable sur la microscopie de fluorescence ou optique conventionnelle en discriminant les plans en dehors du plan focal. En conséquence, la fluorescence des plans en dehors du plan focal est presque entièrement discriminée, ce qui a pour conséquence une augmentation du contraste, de la clarté et de la sensibilité de la détection.

Deuxièmement la MCBL offre une méthode pour la reconstruction 3D et l'analyse d'images de spécimens par formation d'images de plusieurs sections coplanaires dans tout l'objet, et permet la visualisation non seulement sur la surface, mais également à l'intérieur des spécimens. Un empilement par projection de sections optiques prises successivement à des plans focaux différents permet d'obtenir une série de coupes optiques appelées séries Z et conduit facilement à une image reconstruite en 3D du spécimen montrant une distribution de sondes fluorescentes (Rost 1992).

Les avantages peuvent être récapitulés comme suit :

- ◇ La préparation des échantillons est relativement simple;
- ◇ Outil valable pour obtenir des images et des reconstructions en 3D de haute résolution;
- ◇ Méthode d'analyse non destructive;
- ◇ Observation simultanée de plusieurs marqueurs.

2.8.1.8 Applications possibles

La MCBL peut être utilisée pour une corrélation visuelle des relations entre les adhésifs et les fibres avec les propriétés finales des panneaux de fibres pour quantifier le taux d'enrobage et la répartition de la résine UF sur les fibres MDF avant le pressage et dans les panneaux (Thumm *et al.* 2002 ; Loxton *et al.* 2003). Ceci pourrait également être une méthode pour la

visualisation de l'aspect colloïdal des résines mélangées/polymérisées sur les fibres et dans les panneaux. Une application industrielle de la MCBL comme système de contrôle qualité et pour optimiser les processus d'encollage et pressage serait souhaitable mais semble ne pas être possible et efficace au l'état actuel (Chapman, 2002).

2.8.1.9 Conclusion

En utilisant cette méthode d'analyse relativement simple, différents composants de résine ou bien différents adhésifs marqués fluorescents peuvent simultanément être visualisés, localisés et étudiés en trois dimensions dans les panneaux ou sur les fibres. C'est ne quasiment pas possible par d'autres méthodes microscopiques. En plus l'analyse par la MCBL permet également de savoir comment obtenir une distribution optimale de la résine dans le but de réduire la consommation de résine. En conclusion, la MCBL en combinaison avec des techniques de coloration ou de marquage s'avère être une bonne méthode d'évaluation du taux d'enrobage de la résine sur des fibres MDF et la pénétration de la résine dans le bois. Beaucoup de méthodes ont été appliquées pour étudier ces aspects, mais aucune référence traitant l'analyse des mélanges d'adhésifs UF/pMDI sur des fibres MDF par la MCBL a été rapportée, par conséquent il s'agit d'un point important dans le cadre de ce travail de thèse sur les mélanges de polyméthylènediiso-cyanate avec des résines UF.

3 MATERIEL ET METHODES

3.1 MATERIEL

3.1.1 Tanin

Trois extraits de tanin ont été employés dans le cadre de l'étude du projet « Adhésifs au tannin »:

- ◇ un extrait commercial de tanin de l'écorce de mimosa (*Acacia mollissima*, mimosa-O et mimosa-T (Tanganyka Wattle Company LTD (TANWAT), Tanzanie)), fourni par Silva, S.Michele Mondovi, Italie) avec respectivement une valeur Stiasny (Stiasny 1905, Hillis et Urbach 1959, Suomi-Lindberg 1985) de 91,2 à 92,2,
- ◇ un extrait commercial de tanin de quebracho (*Schinopsis balansae*, Fintan® 737, fourni par Silva, S.Michele Mondovi, Italie),
- ◇ un extrait commercial de tanin de l'écorce de pin (*Pinus radiata*, ex Diteco Ltda, Chili).

3.1.2 Silice

La silice est un composé chimique (dioxyde de silicium) et un minéral de formule SiO_2 . Elle se dissout dans l'eau sous la forme de $\text{Si}(\text{OH})_4$ l'acide silicique (acide faible). Dans l'eau, l'acide silicique forme des colloïdes qui sont responsables d'une coloration opale de l'eau lorsqu'ils sont en suspension. De la silice colloïdale, anhydre, Aerosil® 200 (Degussa AG, Düsseldorf, Allemagne) avec une teneur en solide de 99,8 % a été utilisés pour cette étude.

3.1.3 Urée-formaldéhyde

Pour l'**étude préliminaire** concernant la combinaison de résines d'UF / pMDI et les analyses des mélanges d'adhésifs (temps de gel, C^{13} NMR, DRX...), l'UF Kauritec 305 liquide, 68 % teneur en solide, rapport molaire formaldéhyde : urée (F:U) de 1,1 (BASF, Ludwigshafen, Allemagne), a été employé.

En plus, deux nouvelles résines UF, avec des rapports molaires (F:U) de 1,1:1 et 0,75:1, ont été synthétisés et marqués avec de l'acriflavine (Fluka Product Number: 01673) pendant la synthèse des résines. L'acriflavine a été utilisée comme colorant pour le marquage fluorescent de la résine pour l'analyse par microscopie confocale à balayage laser. L'une des résines UF (M(F:U) de 1,1) a été synthétisée avec une concentration d'acriflavine plus élevée (~ 0.35 % de colorant sec (sec/UF séché) sur des solides de résine) pour marquer l'UF commercial de BASF.

Pour l'**étude principale** sur la détermination des paramètres de pressage, propriétés des panneaux des résines d'UF / pMDI et les analyses MCBL, une plus grande quantité de trois nouvelles résines UF, avec les rapports molaires (F:U) 1,1:1 ; 0,93:1 et 0,75:1 ont été synthétisés et marqués avec de l'acriflavine pendant la synthèse des résines. L'une des résines UF (M(F:U) de 1,1) a été synthétisée avec une concentration d'acriflavine plus élevée (~ 0.35 % de colorant sec sur des solides de résine), pour marquer l'UF du partenaires industriels.

Les synthèses des résines UF de l'**étude préliminaire et principale** sont décrites dans le détail sous le point « 3.3 Synthèse et marquage des mélanges de résines UF/pMDI ». En tant que matières premières l'urée et du paraformaldéhyde industriel ont été utilisés.

3.1.4 Polyméthylènediisocyanate

Les polyméthylène polyphényl isocyanates suivants ont été utilisées pour l'**étude préliminaire** du travail sur la **combinaison de résines d'UF / pMDI** et les analyses d'adhésifs (temps de gel, DSC, FT-IR, C¹³ NMR):

- ◇ pMDI No.1: Isocyanate émulsifiable dans l'eau, WOODCURE 300 (WC-300), Nippon Polyuréthane Industrie LTD
- ◇ pMDI No.2: Isocyanate non émulsifiable dans l'eau, WOODCURE 220 (WC-220), Nippon Polyuréthane Industrie LTD

Pour l'**étude principale** sur la détermination des paramètres de pressage, propriétés des panneaux des **résines d'UF / pMDI** et les analyses microscopie confocal à balayage laser les isocyanates suivants ont été utilisées :

- ◇ pMDI No.1: Isocyanate émulsifiable dans l'eau, Desmodur XO 672 E, Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Allemagne.
- ◇ pMDI No.2: Isocyanate non émulsifiable dans l'eau, Desmodur VKS 20, Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen, Allemagne.

Pour l'**étude des formulations à base de diméthoxyéthanal** le pMDI Desmodur VKS 20 de Bayer Material Science AG a aussi été utilisée.

3.1.5 Diméthoxyéthanal

Les résines dérivées suivantes du diméthoxyéthanal (DME), fournis par Clariant (France), ont été utilisées pour créer des formulations d'adhésifs (voir aussi point 2.4) :

- ◇ HLDU, résines de la famille Urée-DME,
- ◇ HL/MDME, résines de la famille Mélatamine-DME.

3.1.6 Latex

Le latex liquide Appretan® N 92131 de Clariant International Ltd, un copolymère d'esters acryliques avec les propriétés d'auto-réticulation et libération d'éthoxylates d'alkylphénol (APE), a été utilisée comme agent dans les formulations avec les résines HL/MDME.

3.1.7 Durcisseurs

Pour l'**étude** sur les **résines d'UF / pMDI** les durcisseurs suivants ont été utilisés :

Solution de sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ de 35 % : 1 % extrait sec/extrait sec (UF))

Pour l'**étude des formulations à base de diméthoxyéthanal** les durcisseurs suivants ont été utilisés :

à l'usage des formulations de pMDI / HL-DU et UF / HLDU :

solution de sulfate d'ammonium de 40 % : 3,4 et 5 % extrait sec/extrait sec du résine (p. ex. UF / HLDU) ;

à l'usage des formulations de HL/MDME / latex / pMDI et HL/MDME +latex :
acide glyoxylique (extrait sec 50 %) , 5 % sec/(p. ex. HL/MDME +latex)sec.

3.2 FORMULATION D'ADHESIFS

3.2.1 Adhésifs au tanin

3.2.1.1 Formulations avec silice

La formulation avec la silice est basée sur des formulations déjà étudiées en utilisant les acides faibles de Lewis et en particulier la silice dissoute pour induire l'autocondensation à la gélification des extraits de tanin (Meikleham *et al.* 1994 ; Pizzi 1994, Pizzi *et al.* 1995). La silice est dissoute dans l'eau qui est ensuite ajoutée à la solution de tanin d'une concentration de 40 % pour former le mélange d'adhésif. Ensuite, une solution de 50 % d'hydroxyde de sodium (NaOH) été utilisée pour ajuster le pH. De plus, les paramètres de fabrication suivants ont été pris en compte:

Tanin :	mimosa (<i>Acacia mollissima</i>), quebracho (<i>Schinopsis balansae</i>), pin (<i>Pinus radiata</i>).
Solution de tanin :	40 % de tanin, 60 % d'eau.
Silice (SiO₂) :	0 – 6 % en 7 étapes : commençant à zéro et augmentation par pas de 1 jusqu'à 6 (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 %). Le pourcentage de silice se réfère au poids d'extrait sec de tanin utilisé (sans le tanin de pin).
Valeur pH :	en cinq étapes : en commençant avec le pH ajusté du tanin (environ 7), augmentation par 1 jusqu'à ce que le pH de 11 soit atteint ($\pm 7, 8, 9, 10, 11$).
Hydroxyde de sodium :	une solution de 50 % est utilisée pour ajuster le pH.

3.2.2 Combinaison de polyméthylènediisocyanate (pMDI) avec des résines urée-formaldéhyde (UF)

Le travail sur les mélanges d'adhésifs UF/pMDI était divisé en deux phases distinctes. La première phase était principalement orientée sur l'analyse et la détermination des changements chimiques des mélanges d'adhésifs UF/pMDI au moyen de différentes méthodes d'analyse et de microscopie à des états définis.

Dans cette première phase, l'étude était essentiellement orientée sur l'analyse de l'état colloïdal des mélanges d'adhésifs UF/pMDI. Pour cela, une résine UF industrielle (Kauritec 305, BASF, voir point 3.1.3) avec un rapport molaire F/U de 1,1 et un extrait sec de 68% dans l'eau était mélangée avec un des deux pMDI (voir point 3.1.4). Les proportions suivantes étaient utilisées pour l'étude avec un rapport (extrait sec de résine/extrait sec de résine en poids) de UF/pMDI = 0/100, 10/90, 20/80, 25/75, 50/50, 70/30, 80/20, 90/10 et 100/0. A ces mélanges, 1% en poids d'extrait sec par rapport à l'extrait sec des résines (UF + pMDI) d'une solution de 10 % de sulfate d'ammonium était ajouté comme durcisseur. Plus, la quantité d'eau supplémentaire nécessaire lors de l'ajout du pMDI était également ajoutée.

La seconde phase était centrée sur la fabrication des panneaux et étude des propriétés concernant la fabrication et les panneaux finis par des méthodes d'essai normalisées aussi bien que

la corrélation visuelle des relations entre les adhésifs et les fibres avec les propriétés des panneaux, essentiellement par la mise en œuvre de la microscopie confocal par balayage laser (MCBL).

Dans cette deuxième phase le mélange d'adhésif était assemblé en mélangeant l'UF avec le durcisseur (1 % extrait sec/extrait sec (UF), 35 % solution d'ammonium sulfate (NH₄)₂SO₄ (en se basant sur la formulation d'adhésif donnée par le partenaire industriel) et la quantité d'eau (chaude) supplémentaire nécessaire lors de l'ajout du pMDI et l'ajout final de pMDI au mélange d'adhésif. Cette formulation était agitée manuellement avec un mixeur à main. Les proportions suivantes étaient utilisées pour l'étude avec un rapport (extrait sec de résine/extrait sec de résine en poids) de UF/pMDI = 0/100, 10/90, 25/75, 50/50, 70/30, 90/10 et 100/0 (voir

Tableau 11 et

Tableau 12). De plus, les produits et les formulations suivants ont été pris en compte:

Résine + pMDI	Combinaisons (résine / pMDI) [%]	Panneaux de référence:
UF (G-3185/KW13) + pMDI	(90/10), (70/30), (50/50), (25/75), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF

Tableau 11: Formulations avec UF industrielle marquée et pMDI sélectionné

Résine + pMDI	Combinaisons (résine / pMDI) [%]	Panneaux de référence I:
UF (G-3184) + pMDI	(90/10), (70/30), (50/50), (25/75), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF
UF (G-3186) + pMDI	(90/10), (70/30), (50/50), (25/75), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF
UF (G-3183) + pMDI	(90/10), (70/30), (50/50), (25/75), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF

Tableau 12: Formulations avec UF synthétisée marquée et pMDI sélectionnés

Résines UF: voir Tableau 18: Propriétés des résines UF

pMDI: voir Tableau 18: Propriétés des résines UF

3.2.3 Résines de coréaction diméthoxyéthanal: DME

Le matériel et les méthodes tout autant que les résultats de l'étude des formulations, qui ont été pris comme base pour les études du travail de thèse présenté, ont été complètement décrits dans la thèse de doctorat de Despres A. "Mise au point de nouvelles résines aminoplastes écologiques à base de diméthoxyéthanal et sans formaldéhyde pour application en tant que colles pour panneaux de particules" (2006).

N°	Application possible	HLDU (rapport)	HL/MDME (rapport)	Latex (rapport)	pMDI (rapport)	Taux d'encollage [%]
1	couche interne	x (80)			x (20)	7
2	couche surface/ interne		x (68,5)	x (31,5)		10
3	surface/	x (68,5)		x (31,5)		10-12
4	couche interne (surface)		x (57)	x (26,5)	x (16,5)	8

Tableau 13: Meilleurs mélanges d'adhésifs obtenus par Despres A. (2006)

Les recherches sur les différentes formulations du travail de thèse présenté avaient pour but :

- ◇ validation des résultats expérimentaux obtenus par Despres A. (2006) à l'échelle de laboratoire en se concentrant sur les paramètres de la production industrielle de panneaux de particules comme indiqué par le partenaire industriel.
- ◇ la compréhension du comportement et l'amélioration des paramètres de collage et de pressage préalable à la production industrielle des résines DME dérivées citées ci-dessous:
 - (A) HLDU + pMDI
 - (B) HLDU + urée-formaldéhyde (UF)
 - (C) HLM/DME + latex + pMDI
 - (D) HLM/DME + latex
- ◇ éviter ou réduire la présence de pMDI dans la couche de surface
- ◇ détermination d'un mélange d'adhésifs exempt de pMDI pour le collage des couches internes et de surface
- ◇ faibles émissions de formaldéhyde

3.2.3.1 Formulation n° 1 : HLDU / pMDI

Ces études ont été menées en référence à l'objectif du travail de thèse qui était de trouver un mélange réactif de résines dérivées du DME permettant de réduire la teneur en pMDI de la formulation ainsi que le temps de pressage.

Paramètres de fabrication	Série	HLDU [%]	pMDI [%]
Adhésif : HLDU, Clariant, extrait sec 68,9 %	1.	100	0
Durcisseur : solution de sulfate d'ammonium de 40 % : 3,4 et 5 % extrait sec/extrait sec	1a.	95	5
	1b.	90	10
pMDI : Desmodur VKS 20, 6 étapes : démarrage avec zéro pour cent comme référence, en augmentant le rapport de pMDI / HL-DU en %. Le pourcentage de pMDI se réfère au poids de HL-DU sec utilisé.	1c.	85	15
	1d.	80	20
	1e.	70	30

Tableau 14: Modèle de recherche pour les formulations HLDU/pMDI 80/20

3.2.3.2 Formulation n° 2 : HL/MDME / latex / pMDI

Ces formulations ont été étudiées en référence à l'objectif du projet qui était de trouver un mélange réactif de résines dérivées du DME permettant de réduire la teneur en pMDI de la formulation ainsi que le temps de pressage.

Paramètres de fabrication	Série	HL/MDME [%]	pMDI [%]	Latex [%]
Adhésif : HL/MDME, Clariant, extrait sec 67,5 %	1a.b.c.	68.5	26.5	5
Composant additionnel : latex Appretan 92131 = extrait sec 49 %	2a.b.c.	63.5	26.5	10
Durcisseur : acide glyoxylique (extrait sec 50 %), 5 % sec/(HL/MDME +latex)sec pMDI : Desmodur VKS 20	3a.b.c.	57	26.5	16.5

Tableau 15: Modèle de recherche pour les formulations HL/MDME / latex / pMDI

3.2.3.3 Formulation n° 3 : HL/MDME / latex

Le temps de gélification des formulations HL/MDME / latex était étudié afin de trouver au moins un mélange réactif de résines dérivées du DME sans présence de pMDI dans la formulation.

Paramètres de fabrication	Série	HL/MDME [%]	Latex [%]
Adhésif : HL/MDME, Clariant, extrait sec 67,5 %	1a.b.c.	100	0
	2a.b.c.	90	10
Durcisseur : acide glyoxylique (extrait sec 50 %), 5 % sec/(HL/MDME + latex)sec	3a.b.c.	80	20
	4a.b.c.	75	25
Composant additionnel : latex Appretan 9213 = extrait sec 45 %	5a.b.c.	70	30
	6a.b.c.	60	40

Tableau 16: Modèle de recherche pour les formulations HL/MDME / latex

3.2.3.4 Formulation n° 4 : UF / HLDU

Ces études ont été menées en référence aux objectifs techniques du projet : l'identification de la meilleure résine amino plastique (p. ex. UF), mélangeable avec les produits dérivés du DME pour la fabrication de panneaux à base de bois de haute qualité. En utilisant un tel mélange, on s'attend à une réduction des émissions de formaldéhyde des panneaux en remplaçant une partie d'UF standard par de l'HLDU.

Paramètres de fabrication	Série	UF [%]	HLDU [%]
Adhésif : HL-DU, Clariant, extrait sec 68,9 %, composant UF standard - Kronospan	1.a.b.c	100	0
Durcisseur : solution de sulfate d'ammonium de 40 % : 3,5 et 5 % extrait sec/extrait sec	2.a.b.c	85	15
	3.a.b.c	70	30
pMDI : 9 étapes : démarrage avec zéro pour cent comme référence, en augmentant le rapport de HL-DU sur UF en %. Le pourcentage de pMDI se réfère au poids de UF sec utilisé.	4.a.b.c	50	50
	5.a.b.c	40	60
	6.a.b.c	30	70

Tableau 17: Modèle de recherche pour les formulations HLDU/UF

3.3 SYNTHÈSE ET MARQUAGE DES MÉLANGES DE RÉSINES UF/pMDI

La synthèse des résines, la fabrication des marqueurs pour le pMDI et le marquage des mélanges d'adhésifs avec utilisation de marqueurs différents pour les résines urée formaldéhyde et pMDI, ont été réalisés dans les laboratoires de Dynea AS, Lillestrøm, Norvège. Ces études ont été effectuées pour préparer la MCBL en vue d'une analyse comparative entre les mélanges d'adhésifs marqués et les résultats des études sur l'analyse des mélanges d'adhésifs par MOLP, diffraction des rayons X et spectroscopie RMN ¹³C ainsi que pour la visualisation des mélanges d'adhésifs sur les fibres et dans les panneaux pour une corrélation avec les caractéristiques des panneaux.

3.3.1 Synthèse et marquage des résines urée-formaldéhyde

Trois résines UF avec différents rapports molaires 1,1 : 1, 0,93 :1 et 0,75 :1 (F : U) ont été produites. A chaque résine UF, un colorant de microscopie (Acridine, référence Fluka : 01673) d'env. 0,05 % poids/poids d'extrait sec des résines a été intégré pendant la synthèse des résines. Une autre résine UF (G-3185), utilisée comme marqueur pour une résine UF (KW13) a été synthétisée avec un rapport molaire (RM) de 1,1 :1 (F : U) et avec une concentration plus élevée du marqueur Acridine (env. 0,35 % poids de marqueur/poids d'extrait sec de résine), qui a également été intégré pendant la synthèse de la résine. Ci après est décrite la synthèse de la résine UF avec le RM faible de 0,75 et de la résine UF 1,1 pour le marquage.

La procédure détaillée pour la synthèse de toutes les résines UF est indiquée dans l'annexe A. Les propriétés finales des résines sont indiquées dans le Tableau 18. Les résines synthétisées et les mélanges d'adhésifs ont été caractérisés selon les normes suivantes :

- a.) Détermination de l'extrait sec selon la norme européenne EN 827 :1996
- b.) Détermination de la viscosité selon la norme européenne EN12092:2001

3.3.2 Synthèse et marquage d'une résine UF d'un rapport molaire faible (F:U) 0,75:1

Pour le marquage et la synthèse d'une résine UF avec un rapport molaire de 0,75/1 (F/U), 1003,9 g de produits solides de paraformaldéhyde et 1,6 g d'Acriflavine ont été réunis dans un flacon. Ensuite, 1432,1 g d'eau et 80,4 g de méthanol ont été ajoutés aux produits solides. Le mélange a été porté à une température de 80 °C pour démarrer la méthylation du mélange. Ensuite, une quantité suffisante d'une solution de 40 % NaOH pour obtenir un pH de 8,6. Le mélange a été maintenu à une température de 80 °C et maintenu en ébullition pendant 30 minutes avant d'ajouter 913,9 g d'urée. Une fois l'urée dissoute, le mélange était refroidi à un palier de 60 °C et maintenu pendant 60 minutes à cette température et à un pH de 8,5. Ensuite, une quantité suffisante d'acide formique de 21 % a été ajoutée pour obtenir un pH de 4,5. Après, le mélange était de nouveau porté à une température de 80 à 85 °C. Ensuite, le mélange était concentré à 83 °C pour obtenir une viscosité de 100 cp. La viscosité et le pH ont été mesurés au moins toutes les cinq minutes. Une fois la viscosité finale atteinte, le mélange était refroidi à une température de 60 °C, maintenue à cette température pendant 60 min et à un pH de 7 à 8 en y ajoutant une quantité suffisante d'une solution de NaOH. A ce stade, une seconde urée a été ajoutée par étapes. La première moitié de l'urée (794,6 g) a été ajoutée directement après le refroidissement du mélange à 60 °C et, 30 minutes plus tard, la seconde moitié de l'urée (794,6 g) a été ajoutée au mélange et de nouveau maintenue à 60 °C pendant 30 min. Finalement, le mélange a été refroidi à la température ambiante. La résine UF finale avait un pH de 8,6 et une viscosité de 110 cp. L'extrait sec de la résine était de 58,74 %. Les propriétés finales de la résine sont indiquées dans le Tableau 18.

3.3.3 Synthèse de la résine UF 1,1 avec une concentration du marqueur élevée pour le marquage de la résine UF industrielle.

Pour le marquage et la synthèse d'une résine UF avec un rapport molaire 1,1/1 (F/U), 281,1 g de paraformaldéhyde solide et 2,7 g d'Acriflavine ont été réunis dans un flacon. Ensuite, 401,0 g d'eau et 22,5 g de méthanol ont été ajoutés aux produits solides. Le mélange était porté à une température de 60 °C. Ensuite, 0,5 ml d'une solution de NaOH de 40 % a été ajoutée pour obtenir un pH de 8,6. Le mélange était chauffé à un set point de 80 °C et bouilli pendant 15 minutes après quoi, 255,9 g d'urée ont été ajoutés. Ensuite, le mélange a été refroidi à un palier de 60 °C et maintenu pendant 60 min à cette température. Après ce temps, une quantité suffisante d'une solution d'acide formique de 21 % a été ajoutée pour obtenir un pH de 4. Ensuite, le mélange était de nouveau porté à une température de 80 à 85 °C. Ensuite, la résine UF était bouillie à une température de 83 °C et le mélange était concentré à une viscosité de 100 cp. La viscosité et le pH étaient mesurés au moins toutes les cinq minutes. Une fois la viscosité finale atteinte, le mélange était refroidi à une température de 60 °C et maintenu à cette température pendant 60 min. Du NaOH à tenir un pH de 7 à 8. Ensuite, 956,4 g d'une seconde portion d'urée était ajoutée à 60 °C et le mélange de nouveau maintenu pendant 60 minutes à un pH de 7 à 8 et finalement refroidi à la température ambiante. Les propriétés finales de la résine sont indiquées dans le Tableau 18.

Resin	MR (F:U)	% Label (w/w on resin solids)	pH	SC (%)	Viscosity (mPas)
G-3183	1,1:1	0,05	7,64	54,32	55
G-3184	0,75:1	0,05	7,2	58,74	51,4
G-3186	0,93:1	0,05	8	54,77	68,4
G-3185	1,1:1	0,35	7,48	56,36	54,7
G-3185/KW13 (Mix)	1,1:1	0,05	-	62,88	-
KW13*	1,1:1	-	8,17	63,97	277

*Standard UF resin, Kronospan Schweiz AG, Menznau, Switzerland

Tableau 18: Propriétés des résines UF

3.3.4 Fabrication de marqueur et marquage du pMDI

Pour la fabrication du marqueur pour le pMDI, les spécifications de la méthode de fabrication par W.-J. Grigsby (2006) de SCION ont été suivies. La procédure suivante a été appliquée :

1. Positionner un ballon tricol sur un plateau agitateur avec un « condenseur » ouvert au sommet. Le condenseur est monté avec un tube à dessécher rempli de gel de silice (référence Fluka : 60752) servant de dessiccatif.
2. Ajouter du chlorure d'acide sulforhodamine B (référence Fluka : 86186) dans le ballon. Préparer une solution de chlorure d'acide sulforhodamine B avec du chlorure de méthylène sec. Du chlorure de méthylène est ajouté dans une quantité de 50 ml.
3. Agiter la solution à l'aide d'un aimant pour obtenir une solution homogène (couleur rose).
4. Monter une valve sur une bouteille d'ammoniac, relier la bouteille à l'aide d'un tuyau caoutchouc à travers le bouchon avec le tube de verre au bout du ballon tricol (voir Figure 25.)



Figure 25: Bullage d'ammoniac (sec) à travers la solution de marquage pour le pMDI



Figure 26: Chromatographie sur colonne de la solution de marquage de chlorure de méthylène



Figure 27: Collection des bonnes fractions du chlorure de méthylène de la solution de marquage pour la chromatographie sur couche mince

5. Faire buller de l'ammoniac (sec) dans la solution jusqu'à ce qu'elle soit saturée (les bulles traversent).
6. Malaxer le produit en faisant passer la solution de chlorure de méthylène à travers une colonne de gel de silice (voir Figure 26). Laver avec de l'acétone ou un solvant approprié pour extraire le produit de marquage aminé.
7. Utiliser des lames pour la chromatographie sur couche mince (CCM) (4 x 8 cm, gel de silice, film PET, indicateur fluorescent, référence Fluka : 89070) avec un solvant approprié pour effectuer l'analyse lorsque le produit de marquage aminé passe. Collecter les bonnes fractions (voir Figure 27).
8. Evaporation du solvant au moyen d'un évaporateur rotatif jusqu'à ce que le marqueur solide puisse être collecté.

Le marqueur pMDI est ensuite dissout dans quelques gouttes d'acétone avant d'être incorporé dans le pMDI (Desmodur VKS 20, Desmodur XO 672 E) afin d'obtenir une concentration approximative de 0,05 % poids marqueur/poids pMDI extrait sec.

3.4 ANALYSE ET CARACTERISATION DES FORMULATIONS ET DES MELANGES D'ADHESIFS

Dans le cas de l'étude sur la combinaison de résines d'UF/pMDI, l'objectif principal était de caractériser et de comprendre les interactions entre les propriétés des adhésifs UF/pMDI hybrides et les caractéristiques des panneaux finis, également comme l'analyse de l'aspect colloïdal des mélanges d'adhésifs UF/pMDI hybrides et leurs changements chimiques à différents stades. Pour cette raison les analyses des mélanges suivantes ont été effectuées : détermination du temps de gel, de l'extrait sec, analyse des mélanges par microscopie optique à lumière polarisée (MOLP), diffraction des rayons X, spectroscopie RMN ¹³C en phase solide et détermination de la distribution de la résine par microscopie confocale à balayage laser (MCBL).

Lors de l'étude sur les tanins réagissant par autocondensation l'indication de quelques paramètres de pressage pour la fabrication des panneaux de particules ont été étudiés par détermination du temps de gel, de la durée d'emploi et par analyses thermomécanique (ATM).

3.4.1 Extrait sec

L'extrait sec des mélanges d'adhésifs a été déterminé conformément aux exigences de la norme européenne EN 827:1996⁶. Pour chaque série, trois essais ont été effectués. L'extrait sec a été calculé après l'équation suivante :

$$\text{Extrait sec [\%]} = (w_2 * 100) / w_1$$

Où :

- w_1 est le poids initial de la résine en g ;
- w_2 est le poids sec de la résine en g.

⁶ EN 827:1996 Adhésifs - Détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait sec à masse constante.

3.4.2 Temps de gel

Le temps de gélification des mélanges d'adhésifs a été déterminé conformément aux spécifications UNI 9059:1987⁷. Le temps de gel est défini comme l'intervalle de temps entre l'introduction du catalyseur dans un adhésif liquide et la formation d'un gel. Les paramètres de fabrication suivants ont été pris en compte pour la détermination du temps de gélification:

- ◇ Quantité : 20 g par essai ;
- ◇ Valeur pH : surveillance du pH ;
- ◇ Température : 100 °C ;
- ◇ Temps de gel : ≤ 300

Pour chaque série, trois essais ont été effectués. Le but de l'étude était d'obtenir un temps de gel des formulations de résines de moins de 300 secondes.

3.4.2.1 Formulation d'adhésifs au tanin

En référence à l'objectif du projet « Adhésifs au tanin », d'utiliser 100 % de tanin de quebracho (à cause du prix et la disponibilité) pour la production de panneaux exempts de formaldéhyde, la détermination des temps de gel a débuté avec le tanin de quebracho. Le but de l'étude était d'obtenir des formulations de résines à base de tanin et d'un catalyseur en mesure de polymériser en moins de 300 secondes, basées sur les formulations déjà étudiées en utilisant les acides faibles de Lewis et en particulier la silice dissoute pour induire l'autocondensation à la gélification des extraits de tannin (Meikleham *et al.* 1994 ; Pizzi 1994; Pizzi *et al.* 1995). Les paramètres de fabrication suivants ont été pris en compte.

Tanin:	quebracho pur (<i>Schinopsis balansae</i>)
Solution de tanin	40 % de tanin, 60 % d'eau
Silice (SiO₂):	(Silicate Aerosil, Degussa), 0 – 6 % : 7 étapes : commençant à zéro et augmentation par pas de 1 jusqu'à 6 (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 %). Le pourcentage de silicate se réfère au poids d'extrait sec de tanin utilisé.
Valeur pH:	Cinq étapes: en commençant avec le pH ajusté du tanin (environ 7), augmentation par 1 jusqu'à ce que le pH de 11 soit atteint ($\pm 7, 8, 9, 10, 11$).
Hydroxyde de sodium:	une solution de 50 % est utilisée pour ajuster le pH

		Tannin: Quebracho/FIN-TAN 37				
		40 %				
Silicate [%]	0	1a	1b	1c	1d	1e
	1	2a	2b	2c	2d	2e
	2	3a	3b	3c	3d	3e
	3	4a	4b	4c	4d	4e
	4	5a	5b	5c	5d	5e
	5	6a	6b	6c	6d	6e
	6	7a	7b	7c	7d	7e
		± 7	8	9	10	11
		pH-Value				

Tableau 19: Modèle de recherche pour la détermination du temps de gel du tanin de quebracho

⁷ UNI 9059:1987 Adhésifs. Détermination de la durée de gélification de résines urée

3.4.2.2 Formulations mélanges de pMDI avec des résines UF

Conformément aux objectifs spécifique de l'étude, c.-à-d. de caractériser et de comprendre les interactions entre les propriétés des adhésifs UF/pMDI hybrides et les caractéristiques des panneaux finis, la détermination du temps de gélification a été effectuée pour les formulations suivantes : 7 formulations, partant de zéro pour-cent comme référence, augmentation du rapport pMDI /UF en % (0/100), (20/80), (10/90), (30/70), (50/50), (75/25), (80/20), (90/10), (100/0). Le pourcentage de pMDI se réfère au poids d'extrait sec utilisé d'UF. Les produits et les paramètres de fabrication qui ont été utilisés, sont décrits dans le point 3.2.2.

3.4.2.3 Formulations de résines DME dérivées

Conformément aux objectifs de l'étude, l'adaptation de résines DME dérivées à l'échelle pilote aux exigences industrielles, la détermination du temps de gélification a été effectuée pour les formulations suivantes :

- (A) HL-DU + pMDI,
- (B) HL-DU + urée-formaldéhyde (UF),
- (C) HLM/DME + latex + pMDI
- (D) HLM/DME + latex.

3.4.3 Détermination de la durée d'emploi

La durée d'emploi est définie comme le temps après le mixage des composants d'un adhésif multicomposant pendant lequel l'application est possible. Dans les cas étudiés, la durée d'emploi a été déterminée selon cette définition. **Pour la production industrielle, la durée d'emploi est un paramètre important et l'objectif était fixé à 2 heures minimum par les partenaires industriels.**

Dans les cas d'**adhésifs au tanin** étudiés, la durée d'emploi a été déterminée selon cette définition. L'intervalle de temps suivant le mélange des composants de la formulation du tanin jusqu'au durcissement complet de la formulation a été observé.

Dans les cas des **résines de coréaction DME** étudiées, le temps après le mélange des composants des formulations A, B, C, et D, mentionnées sous point **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, et le moment où la formulation était totalement polymérisée était observé.

3.4.4 Détermination du temps ouvert

Le temps ouvert commence avec l'application du mélange collant sur les copeaux et il finit lorsque le gâteau est mis dans la presse. Les études ont été mises en œuvre comme études supplémentaires de la durée d'emploi et du temps de gélification. Pour la production industrielle, le temps ouvert est un paramètre important et l'objectif était fixé à 2 heures minimal par les partenaires industrielles.

Dans les cas d'**adhésifs au tanin** étudiées, pour chaque temps ouvert 2 panneaux ont été fabriqués après quinze minutes et une demi heure.

Dans les cas des **résines de coréaction DME** étudiées, pour chaque temps ouvert 2 panneaux ont été fabriqués allant d'une heure à 2,5 heures par pas de 0,5 heures.

3.4.5 Caractérisation des mélanges d'adhésifs UF/pMDI par microscopie en lumière polarisée

Dans une première phase, l'étude était essentiellement orientée sur l'analyse de l'état colloïdal de mélanges d'adhésifs UF/pMDI. Pour cela, une résine UF (voir point 3.1.3) était mélangée avec un des pMDI. p. ex. l'isocyanate émulsifiable (WB-300, voir aussi point 3.1.4). Les proportions suivantes étaient utilisées pour l'étude avec un rapport (extrait sec de résine/extrait sec de résine en poids) UF/pMDI = 0/100, 10/90, 25/75, 50/50, 70/30, 90/10 et 100/0. A ces mélanges, 1% en poids d'extrait sec d'une solution de 10 % de sulfate d'ammonium était ajouté comme durcisseur. **L'état colloïdal des hybrides était ensuite analysé en commençant immédiatement après l'opération de mélange et en suivant l'évolution jusqu'à l'état polymérisé grâce à une analyse sous le microscope à lumière polarisée.**

3.4.6 Analyse des mélanges d'adhésifs UF/pMDI polymérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie RMN ¹³C en phase solide

Dans une autre étude, les temps de gélification d'hybrides fraîchement mélangés identiques au mélanges d'adhésifs utilisés (voir point 3.4.2 et 3.4.2.2) ont été déterminés à 100 °C, selon les spécifications de la norme UNI 9059:1987⁸. Les résines gélifiées/polymérisées obtenues au moyen de cet essai de gélification ont été séchées à l'air libre à température ambiante jusqu'au durcissement et ensuite moulues pour une analyse par diffraction des rayons X et une spectroscopie RMN ¹³C en phase solide. Les mêmes proportions des mélanges d'adhésifs ont été utilisées pour préparer des panneaux de fibres dures (panneaux HDF) qui étaient également finement moulus pour l'analyse RMN.

3.4.6.1 Analyse par diffraction au rayon X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX), ou l'abréviation anglosaxonne XRD (pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme (Wikipedia 2007). Le pourcentage de cristallinité possible était comparé par rapport à des valeurs déjà disponibles dans la littérature (Levendis *et al.* 1992; Ferg *et al.* 1993).

3.4.6.2 Analyse Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique extrêmement riche et puissante pour la détermination de la structure des molécules. Elle permet également d'explicitier plus en détail les mobilités moléculaires grâce aux mesures de temps de relaxation caractéristiques des noyaux étudiés (¹H, ¹³C, ³¹P, ²H etc....). Les analyses RMN en phase solide dans ce domaine sont principalement basées sur la technique CP-MAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning) qui permet d'analyser la composition d'un mélange de polymères sous forme solide et d'étudier en détail leur structure et leurs conformations.

L'analyse RMN CP-MAS ¹³C en phase solide des systèmes de résine UF/pMDI durcis utilisés, de la résine UF de contrôle et du produit durci eau/pMDI a été réalisée sur un spectromètre RMN Bruker Avance DRX200 FT à une fréquence de 50,33 MHz et un spin d'échantillonnage de 5,0 kHz. La durée de l'impulsion à 90° était de 5 µs, le temps de contact 1 ms, le temps d'acquisition 50 ms, le nombre de transitoires 2000 ; le délai de recyclage 2,5 ms, et le programme de découplage utilisé était le TPPM 15. Les déplacements chimiques

⁸ UNI 9059:1987 Adhésifs. Détermination de la durée de gélification de résines urée

étaient déterminés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé à des fins de contrôle. Le calcul des différents déplacements possibles pour les différentes structures possibles était vérifié par rapport à des valeurs de déplacement déjà disponibles dans la littérature (Despres *et al.* 2006 ; Cheung *et al.* 1994).

3.4.7 Analyses thermomécaniques (ATM) des adhésifs au tanin

Comme l'influence des copeaux de bois et des essences de bois est aussi très importante pour le comportement du mélange d'adhésifs, il a été décidé de commencer avec les analyses ATM pour la **détermination de l'influence du temps ouvert sur la réactivité de l'adhésif**. Cela était particulièrement important dans le cadre du projet « Adhésifs au Tanin », puisqu'il s'agissait ici d'une fabrication industrielle concrète des panneaux à grosses particules où des copeaux de bois du cèdre japonais (*Cryptomeria japonica*) obtenus par recyclage de vieux bois structural ont été utilisés. Pour ces études, le modèle de recherche suivant a été retenu (Figure 28).

		Tannin: <i>Quebracho/FIN-TAN 737</i>								
		40 %								
Opening-Time [h]		0	2	4	0	2	4	0	2	4
Silicate [%]	1	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c
	2	4a	4b	4c	5a	5b	5c	6a	6b	6c
	3	7a	7b	7c	8a	8b	8c	9a	9b	9c
	4	10a	10b	10c	11a	11b	11c	12a	12b	12c
	5	13a	13b	13c	14a	14b	14c	15a	15b	15c
		9			10			11		
		pH-Value								

Figure 28: Modèle de recherche pour la détermination par analyse ATM de l'influence du temps ouvert sur la réactivité de l'adhésif des formulations du tanin de quebracho appliquées

L'ATM été effectuée avec un appareil Mettler 40. Deux études distinctes ont été effectuées :

1.) **La détermination de l'influence du temps ouvert sur la réactivité des formulations d'adhésifs:** avant de réaliser les analyses ATM, des substrats avec des formulations d'adhésifs au tanin contenant de 1 à 5 % de SiO₂ et pH de 9 à 11 ont été pressés en laboratoire après un temps ouvert de 0, 2 et 4 heures. Le temps de pressage était de 5 minutes pour une température de pressage de 100 °C. A partir de chaque substrat, 3 échantillons étaient découpés dans des dimensions de 21 x 6 x 1,2 mm et soumis aux analyses ATM. Les analyses par ATM ont été effectuées en **mode dynamique isotherme** à 25 °C en flexion trois points sur une longueur de 18 mm en exerçant une force cyclique de 0,1/0,5 N sur chaque spécimen, chaque cycle avait une durée de 12 secondes (6s/6s).

2.) **La détermination du comportement du mélange d'adhésifs et l'augmentation/ diminution de la force adhésive** de chaque mélange d'adhésifs était analysée. Avant les analyses ATM, les formulations étaient préparées et directement appliquées sur les substrats. Les substrats étaient soumis aux essais après 5, 30 et 45 minutes de temps ouvert. Pour chaque essai, trois échantillons étaient analysés par ATM.

Pour les analyses, les mélanges d'adhésifs suivants étaient préparés :

1. 40 % de tanin de quebracho, 60 % d'eau, pH 9, 5 % de SiO₂
2. 40 % de tanin de quebracho, 60 % d'eau, pH 10, 5 % de SiO₂
3. 40 % de tanin de quebracho, 60 % d'eau, pH 11, 5 % de SiO₂

Les substrats pour les analyses ATM étaient préparés dans des dimensions de 21 x 6 x 1,2 mm. Ils étaient analysés en **mode non isotherme** entre 25 °C et 220 °C avec un gradient de température de 20 °C/min. Le cycle de charge était de 0,1/0,5 N, chaque cycle durait 12 secondes (6s/6s).

Les relations mécaniques classiques entre force et déformation (Kamoun *et al.* 1998), décrit dans l'équation suivante, permettent le calcul du module de Young E pour chaque échantillon testé:

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

Où :

E = module de Young [N/mm²]

L = longueur (18 mm)

b = largeur de l'échantillon (6 mm)

h = épaisseur de l'échantillon [mm]

$\Delta F = F_{\max} - F_{\min} = 0,4 \text{ N}$

Δf = flexion en mm

3.4.8 Analyse des mélanges d'adhésifs UF/pMDI par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP)

Le microscope polarisant est un microscope optique muni de deux filtres polarisants, appelés polariseur et analyseur. Le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée (par le polariseur). Le microscope polarisant est principalement utilisé en pétrographie pour l'observation et l'identification des minéraux dans les roches. Dans le domaine des adhésifs pour le bois il a été utilisé p. ex. pour l'étude sur le vieillissement des résines MUF par l'observation de l'agglomération des particules colloïdales sur la période de vieillissement (Zanetti *et al.* 2004).

Dans l'étude présente des mélanges d'adhésifs UF/pMDI les échantillons à observer et analyser ont été préparés afin d'obtenir des couches minces sur les porte-objets. Ils ont été examinés par un microscope optique Leica DM équipé avec un appareil photo numérique à haute résolution. Le système utilisé pour l'élaboration des données était le Leica IM1000.

3.4.9 Analyses des mélanges d'adhésifs UF/pMDI par microscopie confocale à balayage laser (MCBL)

Dans le cadre **des combinaison de résines d'UF et de pMDI**, une étude sur la détermination de la distribution de la résine par microscopie confocale à balayage laser pour l'optimisation d'encollage d'adhésives a été effectuée. Ceci incluait également l'étude de l'applicabilité de la MCBL pour le contrôle qualité à l'échelle industrielle.

3.4.9.1 Préparation des échantillons

Des fibres enduites de résine non pressées et des coupes de panneaux MDF contenant des résines marquées ont été préparées pour l'analyse au moyen de la MCBL en utilisant des méthodes décrites antérieurement (Loxton, C. *et al.* 2003; Thumm, A. *et al.* 2002; Grigsby, WJ. *et al.* 2002, 2005). Pour les échantillons des panneaux, des petits cubes (10 x 10 mm) ont été découpés dans des zones non encore soumises à des essais et des lames fines d'environ 40 µm d'épaisseur ont été préparées pour l'analyse au moyen d'un microtome. Des fibres non pres-

sées étaient analysées directement, pour cela, elles étaient fixées entre un porte-échantillon et une lamelle couvre-objet et scellées par du vernis à ongles incolore, tandis que les échantillons des coupes de panneaux ont été montés dans un mélange glycérol/eau (1:1) pour améliorer la qualité de l'image.

3.4.9.2 Acquisition d'images

Pour l'analyse des panneaux, les images étaient acquises au moyen d'un microscope confocal à balayage laser TCS/NT à SCION, Rotorua – Nouvelle Zélande. Les échantillons étaient éclairés avec de la lumière laser à 488 nm, 568 nm et 647 nm d'un laser Kr/Ar. La fluorescence en résultante a été enregistrée dans une bande de longueurs d'onde de 515 à 545 nm (verte) et dans des longueurs d'onde >665 nm (rouge) à l'aide de deux photomultiplicateurs, utilisant la lumière verte pour les résines UF et la lumière rouge pour le pMDI. La fluorescence dans la plage de 530 nm est créée par la fluorescence naturelle des fibres (lignine) et la fluorescence des polymères marqués avec de l'Acridine. La fluorescence au-dessus de 647 nm est essentiellement créée par la fluorescence naturelle des hydrates de carbone et de la lignine, avec une légère présence du marqueur à base d'Acridine dans cette région. Pour obtenir une bonne séparation entre la fluorescence de la lignine et celle des polymères, un marqueur permettant une distinction claire entre les polymères marqués et les fibres était utilisé. Les images obtenues avec chaque détecteur peuvent ensuite être combinées en une seule image en attribuant différentes couleurs (rouge/vert) à chaque détecteur. La résine UF marquée avec de l'Acridine apparaît en vert sur les images MCBL tandis que les MDI marqués avec un dérivé de la rhodamine, apparaissent en rouge sur les images MCBL. En plus, en tant que référence, un panneau pressé avec de la résine UF non marquée était analysé. Les images obtenues avec chaque détecteur peuvent ensuite être combinées en une seule image en attribuant différentes couleurs (rouge/vert) à chaque détecteur.

Pour l'analyse des fibres, les images étaient acquises au moyen d'un microscope confocal à balayage laser LEICA TCS 4D de l'Université de Hambourg, Département de Biologie, Bio-center Klein Flottbek, Hambourg – Allemagne. Les échantillons étaient éclairés par de la lumière laser de 488 nm et 568 nm d'un laser ArKr. Pour la détection à double marquage FITC (excitation bleue/émission verte)/TRITC (excitation verte/émission rouge) un jeu de filtres était utilisé. La fluorescence qui en résulte a également été enregistrée à l'aide de deux photomultiplicateurs, en utilisant l'émission verte pour les résines UF et l'émission rouge pour le pMDI.

3.4.9.3 Analyse des images

Pour l'analyse des images des panneaux, un programme personnalisé a été utilisé avec V++ (Digital Optics). Le programme analysait l'enrobage des fibres par la résine et le pMDI, la superposition spatiale de la résine avec le pMDI, et la répartition de chaque résine marquée selon les méthodes décrites antérieurement (Loxton, C. *et al.* 2003; Thumm, A. *et al.* 2002 ; Grigsby, WJ. *et al.* 2005).

Un des objectifs du travail de thèse était également l'évaluation d'une méthode de visualisation de l'aspect colloïdal des hybrides sur les fibres et dans les panneaux. Pour cela, les images des fibres recouvertes de résine prises au laboratoire MCBL de l'Université de Hambourg, Département de Biologie, ont été analysées à l'aide du programme d'analyse et de traitement d'images « Leica Qwin » du microscope optique LEICA du laboratoire de microscopie de l'Université des Sciences Appliquées de Berne ; Architecture, génie du bois et génie civil BFH-AHB, Bienne– Suisse. L'objectif était, de développer une méthode d'analyse de la répartition de la résine et du taux d'enrobage alternative.

3.5 FABRICATION DES PANNEAUX

3.5.1 Fabrication de panneaux à grosses particules avec d'adhésifs au tanin

Pour l'étude préliminaire des panneaux de laboratoire de 20 mm étaient pressés conventionnels à des températures différentes avec les mélanges d'adhésifs au tanin mentionné au point 3.2.1.1, Formulations avec silice.

Pour l'étude principale sur la détermination des paramètres de pressage par injection de vapeur optimaux et des propriétés des panneaux, des panneaux de laboratoire à trois couches dans les dimensions 500 x 500 x 20 mm, 500 x 500 x 30 mm et 500 x 500 x 40 mm ont été préparés en utilisant des copeaux très grossiers (20 à 50 sur 3 à 5 sur 1 à 5 mm) mélangés à partir d'un certain nombre d'espèces différentes et obtenus par recyclage de vieux bois structural, encollés au moyen d'une solution d'un extrait de tanin (quebracho, mimosa et pin). Le tanin était appliqué sur les copeaux de bois sous forme de solution avec une concentration de 45 % dans l'eau. La teneur totale en résine était de 12 % d'extrait de tanin en poids sur les copeaux de bois secs.

Les temps de pressage étaient de 720, 600, 480 et 300 s et la densité nominale était de 750 kg/m³. La température de pressage était de 180 °C et impliquait deux injections de vapeur, une courte au début avec une pression de la vapeur relativement basse et une autre plus tard avec une pression de la vapeur de 9 bars. La durée de la deuxième injection de vapeur était de 60 s contrairement à certains essais pilotes en usine où un temps d'injection de 120 s était utilisé.

3.5.2 Fabrication de panneaux de fibres avec des mélanges d'adhésifs UF/pMDI

Pour l'étude de la phase une, y compris l'analyse et la détermination des changements chimiques des mélanges d'adhésifs UF/pMDI, les panneaux HDF étaient produits au laboratoires de SCION, Rotorua, Nouvelle-Zélande.

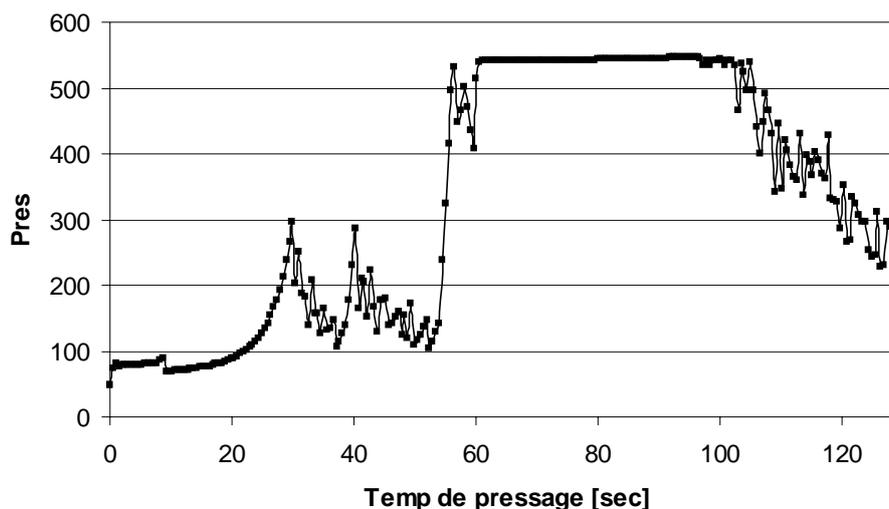


Figure 29: Cycle de pressage standard adapté pour obtenir des panneaux HDF

Les fibres MDF utilisées étaient obtenues à partir de copeaux de pin (*pinus sylvestris*) et ils étaient séchés à l'air libre au laboratoire avant usage. L'humidité moyenne des fibres avant le mélange était de 6 à 7 %. Les panneaux HDF avec une épaisseur nominale de 4 mm, une den-

sité nominale de 875 kg/m^3 et avec une profile de densité nominale plate ont été formés en utilisant les techniques de laboratoire usuelles pour la fabrication des panneaux de fibres au pressage à chaud.

Les combinaisons de pMDI et UF et le pMDI utilisé seul contenaient toute l'eau nécessaire supplémentaire et ont été appliquées mélangées à l'aide d'un pulvérisateur sur les fibres sèches circulant dans un mélangeur en boucle continue. Les mélanges d'adhésifs utilisés sont définis au point 3.2.2. Le taux d'encollage était de 12 %. Après l'application de la résine, les fibres étaient dirigées dans un moule pour un pré-pressage de position (hauteur du matelas env. 50 mm). Ensuite, le matelas de fibres était pressé à chaud (193°C) avec un taux de chauffage de 30 s/mm avec un cycle de pressage standard adapté (but: profile de densité plate, voir Figure 29) pour obtenir des panneaux HDF de 273 x 293 x 4 mm.

Pour l'étude de la phase deux, les panneaux MDF étaient produits dans les laboratoires de Dynea AS, Lillestrøm, Norvège. Ils ont été produits avec les mélanges d'adhésifs définis au point 3.2.2 et l'utilisation de différents marqueurs sur la résine UF et le pMDI pour l'étude des propriétés relatives à la fabrication aussi bien que la détermination des propriétés des panneaux eux-mêmes. Ceci incluait également l'étude de l'aptitude du mélange d'adhésifs pour l'encollage des fibres. En plus, les paramètres suivants ont été appliqués :

- ◇ Fabrication de panneaux avec différentes combinaisons UF/pMDI et des paramètres de collage constants (taux d'encollage de résine : 12 % extrait sec/bois sec) ;
- ◇ Pour chaque combinaison de mélange d'adhésifs : pressage de 3 panneaux de laboratoire avec des paramètres de pressage constants ;
- ◇ Essais des panneaux : détermination pour chaque panneau du profil de densité, de la cohésion interne, du gonflement en épaisseur et du dégagement de formaldéhyde ;
- ◇ Analyse visuelle de la distribution du mélange d'adhésifs et du taux d'enrobage des fibres par l'adhésif par MCBL.

Les fibres MDF utilisées (Steico SA, Czarnkow, Pologne) étaient obtenues à partir de copeaux de pin (*Pinus sylvestris*), contenant env. 5 % de résidus d'écorce et ils étaient séchés à l'air libre au laboratoire avant usage. L'humidité moyenne des fibres avant le mélange était de 6 à 7 %. Les panneaux MDF avec une épaisseur nominale de 7,95 mm et une densité nominale de 680 kg/m^3 ont été formés en utilisant les techniques de laboratoire usuelles pour le mélange, le formage et le pressage à chaud des panneaux. Trois panneaux étaient produits pour chaque combinaison de résines. L'extrait sec en poids de résine total par rapport aux fibres était de 12 %. Les combinaisons de pMDI et UF et le pMDI utilisé seul contenaient toute l'eau nécessaire supplémentaire et ont été appliquées mélangées à l'aide d'un pulvérisateur sur les fibres sèches circulant dans un mélangeur en boucle continue, qui est précisément le même système d'encollage que en Nouvelle-Zélande. Après l'application de la résine, les fibres étaient dirigées dans un moule pour un pré-pressage de position (hauteur du matelas env. 50 mm). Ensuite, le matelas de fibres était pressé à chaud (203°C) avec un temps de pressage de 1,05 minutes (taux de chauffage de 7,9 s/mm) avec un cycle de pressage standard pour obtenir un panneau MDF de 8 x 165 x 165 mm. Au total, 144 panneaux MDF étaient fabriqués et soumis à des essais.

3.5.3 Fabrication de panneaux de particules avec des résines aminoplastes à base de diméthoxyéthanal

Pour l'étude des paramètres de collage et de pressage, comme préparation pour les essais à l'échelle industrielle, les paramètres suivants étaient identiques pour toutes les formulations :

- (A) HL-DU + pMDI,
- (B) HL-DU + urée-formaldéhyde (UF),
- (C) HLM/DME + latex + pMDI
- (D) HLM/DME + latex

Au moins trois panneaux ont été produits et testés pour chaque mélange d'adhésifs et pour chaque variation de paramètre (voir point **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Caractéristiques des panneaux :

Type de panneau :	panneaux simple couche et/ou panneaux 3 couches
Essence de bois :	épicéa
Densité nominale :	630 – 670 kg/m ³
Épaisseur des panneaux :	12 mm, 14 mm et/ou 16 mm
Dimensions des panneaux :	0,2 m x 0,2 m et/ou 0,4 m x 0,4 m
Dimensions des particules :	panneaux simple couche : particules de couche interne ; panneaux 3 couches : particules de surface et particules de couche interne
Teneur en humidité (HR) des particules :	bois sec, HR entre 1 et 3 %

L'objectif était toujours le rapprochement aux paramètres de production standard de partenaire industriel pour la production de panneaux de particules avec l'utilisation des adhésifs UF standard, respectant la cohésion interne exigée par la norme EN 319. La détermination de la cohésion interne a été effectuée sur au moins 3 panneaux par mélange d'adhésifs.

Paramètres de production standard de partenaire industriel:

Taux d'encollage :	9 %
Température de pressage :	200 °C
Taux de chauffage :	20 s/mm d'épaisseur du panneau
Densité nominale :	630 – 700 kg/m ³
Panneau nominal :	3 couches
Résistance à l'eau nominale :	classe P3
Cohésion interne (I.B.) nominale :	0,35 MPa

3.6 PANNEAUX: CARACTERISATION ET ESSAIS

3.6.1 Détermination de la teneur en humidité

La teneur en humidité des panneaux a été déterminée conformément aux exigences de la norme européenne EN 322:1994⁹.

3.6.2 Détermination de la densité et du profil de densité

La densité des panneaux a été déterminée conformément aux exigences de la norme européenne EN 323:1994¹⁰. Les profils de densité ont été déterminés au moyen d'un analyseur de densité brute de laboratoire standard.

⁹ EN 322:1994 Panneaux à base de bois. Détermination de la teneur en humidité

¹⁰ EN 323:1994 Panneaux à base de bois. Détermination de la densité

3.6.3 Détermination des émissions de formaldéhyde

Les émissions de formaldéhyde des panneaux ont été déterminées conformément à la norme japonaise JIS A 5908:2003¹¹, JIS A 1460:2001¹² et à la norme européenne DIN EN 120 1992-08¹³.

Les émissions de formaldéhyde (EF) des panneaux de fibres avec des **mélanges d'adhésifs UF/pMDI** étaient déterminées selon les spécifications de la norme DIN EN 120 1992-08 avec une valeur au perforateur en mg/100g pour 6,5 % d'humidité. Le dégagement de formaldéhyde était déterminé sur deux panneaux par mélange d'adhésifs. L'objectif était de satisfaire les exigences pour les panneaux classifiés Super E0 = F**** (EF < 0.03 mg/l ou < env. 1, 5 à 2 mg/100).

Les émissions de formaldéhyde des panneaux à grosses particules avec d'**adhésifs au tanin** étaient mesurées conformément à la norme japonaise JIS A 1460:2001, qui exige des émissions de formaldéhyde inférieures à 0,3 mg/l pour les panneaux de la classe F****.

Current Designation	European Chamber	Desiccator	Preforator
	[ppm]	[mg/l]	[mg/100g]
E2	<0.2	<5.0	<30
E1 (F**)	<0.1	<1.5	<8
E0 (F***)	<0.03	<0.5	ca. 2.5 - 3
Super E0 (F****)	<0.01	<0.3	ca. 1.5 - 2

Tableau 20: Exigences pour les émissions de formaldéhyde de différentes normes

3.6.4 Détermination de la cohésion interne (CI)

La cohésion interne des panneaux a été déterminée conformément aux exigences de la norme européenne DIN EN 319 1993-08¹⁴.

3.6.5 Détermination du gonflement en épaisseur

Le gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau des panneaux de particules et panneaux de fibres a été déterminée conformément aux exigences de la norme européenne NF EN 317 Juin 1993¹⁵.

3.6.6 Détermination de la résistance à l'humidité

Pour la fabrication industrielle concrète des panneaux à grosses particules avec d'**adhésifs à base de tanins** réagissant par autocondensation et pour l'application ultérieure comme matériel de construction de ces panneaux, la résistance à l'humidité est un paramètre important et l'objectif était fixé à 2 heures minimum par le partenaire industrielle. La résistance a été déterminée conformément aux exigences de la norme EN 1087-1 « Panneaux de particules – Détermination de la résistance à l'humidité – Partie 1 : Essai à l'eau bouillante ».

Pour ces essais, les meilleurs panneaux de pin et de quebracho ont été sélectionnés:

- ◇ Pour le tanin de pin : des panneaux avec une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa (pressage normal et pressage avec injection de vapeur)

¹¹ JIS A 5908:2003 Particle boards Determination of formaldehyde emission -- Desiccator method

¹² JIS A 1460:2001 Building boards Determination of formaldehyde emission -- Desiccator method

¹³ DIN EN 120 Publication date:1992-08 Wood-based panels; determination of formaldehyde content; extraction method called

¹⁴ DIN EN 319 1993-08 Particleboards and fibreboards; determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board

¹⁵ DIN EN 317 1993-08 Particleboards and fibreboards; determination of swelling in thickness after immersion in water

- ◇ Pour le tanin de quebracho : des panneaux avec une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa pour le pressage normal, des panneaux avec la cohésion interne la plus élevée pour le pressage avec injection de vapeur.

Les dimensions des échantillons ont été 50 x 50 mm. Le temps d'immersion était le suivante:

30 min	1 h	2h	4h
3 éch./panneau	3 éch./panneau	3 éch./panneau	3 éch./panneau

Après l'immersion des échantillons dans l'eau bouillante pendant le temps indiqué ci-dessus, des photos des échantillons ont été prises pour pouvoir faire une évaluation visuelle.

3.6.7 Analyse des panneaux de fibres par spectroscopie RMN ¹³C en phase solide

Des panneaux de fibres dures (panneaux HDF) ont été produits en utilisant des mélanges d'adhésifs UF/pMDI. Pour cela, les mêmes proportions des mélanges d'adhésifs, comme pour les analyses d'adhésifs (voir point 3.4.2.2 et 3.4.6), ont été utilisées pour préparer des panneaux de fibres de dimensions 273 x 293 x 4 mm. Le poids total d'extrait sec des résines par rapport aux fibres de bois était de 12 %, avec un taux de chauffage de 30s/mm d'épaisseur (120 s de temps de pressage total) et avec une température des plaques de presse de 193°C. La densité nominale du panneau HDF était de 875 kg/m³. Ces panneaux étaient finement moulus pour l'analyse RMN.

4 RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 ADHESIFS AU TANIN

4.1.1 Formulations avec silice

4.1.1.1 Effet du pH et du taux de silice sur le temps de gel

Comme rapportés par d'autres auteurs, la réactivité du tanin peut être directement contrôlée par le valeur pH (Pizzi 1994b; Ballerini A. *et al.* 2005) (figure 30) et influée par le taux de silice de la solution de tanin (Pizzi *et al.* 1995). Ceci signifie que la simple addition d'une solution de soude caustique laisse ajuster la réactivité à la valeur voulue. En général, on peut dire que, plus la valeur de pH est élevée, plus le temps de gélification est court et plus la réactivité est élevée.

La figure suivante montre également qu'il y a une différence entre les tanins utilisés lors de les temps de gel et donc la réactivité. Ainsi, pour les mêmes valeurs de pH, les tanins de pécan et de pin sont les plus réactifs. De plus, même modifiés chimiquement, les tanins de mimosa et de quebracho n'atteignent pas la réactivité des tanins de pécan et de pin.

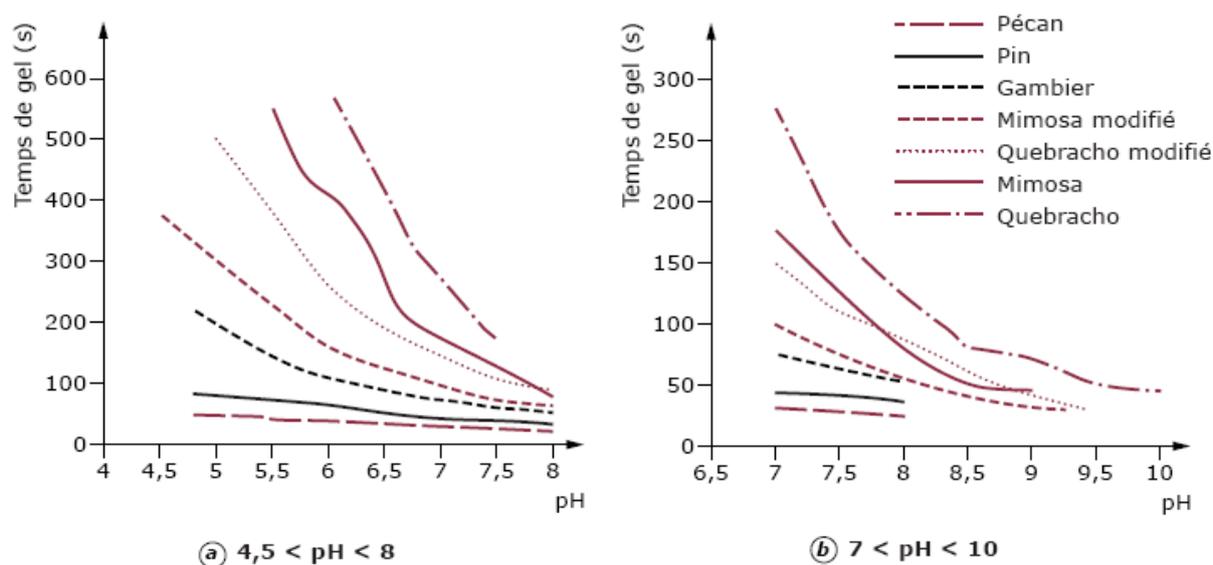


Figure 30: Temps de gel en fonction du pH de cinq tanins non modifiés et deux tanins modifiés (Zanetti *et al.* 2003)

La figure suivante montre les résultats du temps de gel du tanin de quebracho (type de tanin principalement composé de profisetinidine) en fonction de la valeur pH et du taux de silice. Pour des formulations du tanin avec un pourcentage de silice (SiO_2) de 0 et 1%, le temps de gélification inférieur 300 seconds ne pouvait pas être atteint pour aucune des formulations testées. Les premiers résultats inférieurs à 300 seconds sont obtenus pour un pourcentage de SiO_2 de 2 % dans la formulation et un pH de 9 et 10. Les temps de gélification les plus courts, c.-à-d. entre 190 et 90 seconds ont été atteints pour des formulations avec un pH de 10. Des résultats semblables pour des formulations de tanin de mimosa (pH 10,6; pourcentage de SiO_2 de 2 % à 6 %) obtenu par d'autres chercheurs avaient un temps de gélification entre 197 et 55 seconds (Pizzi 1994). Donc, le pourcentage de silice utilisé a également une influence sur le temps de gélification: plus le pourcentage de SiO_2 est élevé, plus le temps de gélification est court. La silice dissoute dans l'eau dans la solution de tanin se transforme avec la solution de

50 % de soude caustique (NaOH), utilisée pour ajuster le pH, en acide silicique. La réticulation du tanin se produit car l'acide silicique agit en tant qu'acide faible de Lewis (Pizzi 1994).

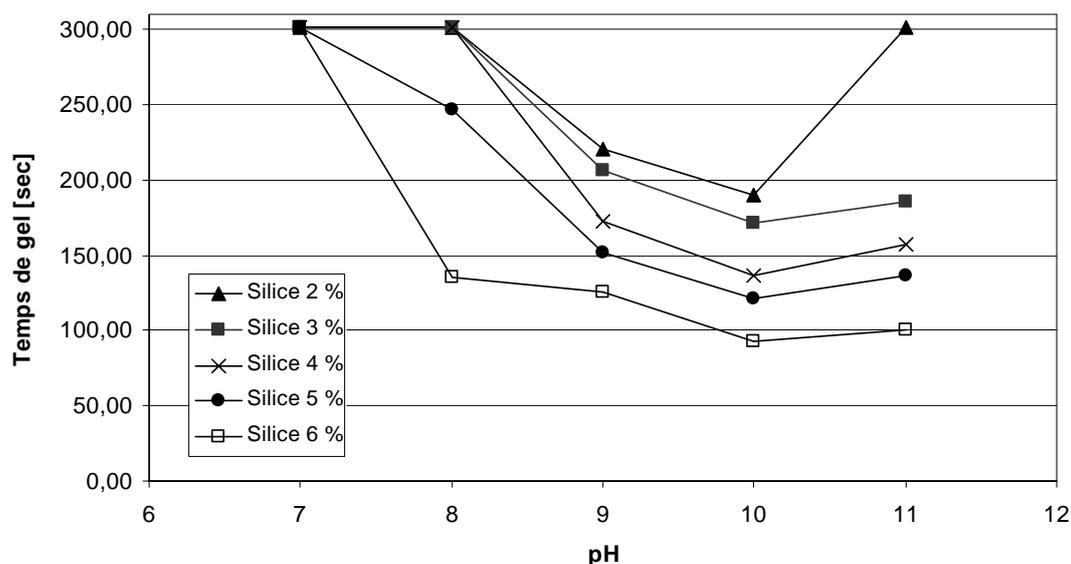


Figure 31: Résultats de la détermination du temps de gel du tanin de quebracho

Pour toutes les séries de la recherche présentée (Figure 31), les temps de gélification les plus courts, c.-à-d. entre 190 et 90 secondes ont été atteints pour des formulations avec un pH de 10. Ce qui est remarquable, c'est l'augmentation du temps de gélification à partir d'un pH 11 pour toutes les formulations. Une explication possible pour cet effet pourrait être qu'une dépolymérisation l'emporte en milieu très basique (pH 11). D'autres auteurs n'ont pas constaté cet effet, même pour des valeurs de pH plus élevées (Pizzi 1994).

Comme le temps de gélification pour le tanin de quebracho a été atteint dans la limite imposée (< 300 s) à partir d'une solution de 2 % de silice et des valeurs pH de 9, 10 et 11, la décision était prise de continuer les études à suivre (la détermination de la durée d'emploi, les analyses ATM pour pouvoir prévoir quelques paramètres de pressage) avec ces formulations du tanin de quebracho.

4.1.1.2 Effet du pH et du taux de silice sur la durée d'emploi

Par définition la durée d'emploi est le temps, après le mixage des composants d'un adhésif multicomposant, pendant lequel l'application est possible. Ce paramètre est particulièrement important pour la production industrielle et l'objectif était fixé à 2 heures minimum par les partenaires industriels. Malheureusement, l'augmentation de la réactivité des mélanges d'adhésifs, comme décrit ci-dessus, est accompagnée d'une augmentation de la viscosité en raison d'autocondensation et de réactions de réarrangement internes se produisant même à température ambiante (Pizzi 1994). L'augmentation de la viscosité pourrait être un facteur limitant car la durée d'emploi de la solution pourrait diminuer avec la viscosité augmentant.

Pour la détermination de la durée d'emploi, les mêmes modèles de recherche (Tableau 19) comme pour la détermination du temps de gélification ont été appliqués. Des formulations du tanin de quebracho basées sur 1 à 5 % de SiO₂ et un pH de 9 à 11 ont été soumises aux essais. Après la préparation de chaque formulation, 35 g de celle-ci ont été déposés dans un gobelet plastique avec une spatule. La formulation a été observée dans un climat normalisé (23 °C/50 % HR) jusqu'à ce que le mouvement de la spatule a montré une augmentation remarquable de la viscosité, et le temps était mesuré.

Les résultats de la durée d'emploi par expertise visuelle des formulations avec 5 % de SiO₂ montrés dans la Figure 32 ont été observés également pour les autres séries des adhésifs au tanin. L'autocondensation des mélanges d'adhésifs avec un pH de 9 et inférieur n'était pas bonne, ce qui se voit à la couleur plus claire des séries 6a, 6b, et 6c dans la Figure 32. Les durées d'emploi se situaient entre 5 minutes et 1 heure et demie en fonction du pH de la formulation du tanin. La durée d'emploi la plus longue (1,5 h) était observée pour une formulation avec 5 % de SiO₂ et un pH de 10, donc l'objectif fixé à 2 heures minimal a presque été atteint. Cette formulation avait également un temps de gélification très rapide et était considérée comme la plus prometteuse. Le pourcentage de silice utilisé ne semble pas avoir une influence sur la durée d'emploi.

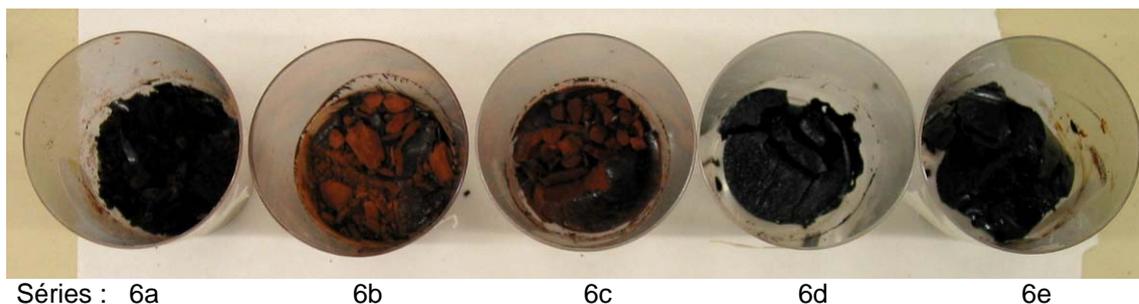


Figure 32: Exemple de résultats pour la détermination de la durée d'emploi

Comme l'influence des copeaux de bois et des essences de bois est aussi très importante sur le comportement du mélange d'adhésifs, il a été décidé de faire une étude d'analyses ATM pour voir l'influence des essences de bois sur le temps ouvert et la réactivité des mélanges d'adhésifs. L'utilisation de la technique d'analyse ATM pour prévoir la cohésion interne sec du panneau de particules collé par des adhésifs au tanin a été déjà décrite par d'autres auteurs (Ganier et Pizzi 2002).

4.1.2 Analyse ATM des formulations d'adhésifs au tanin

4.1.2.1 Influence du temps ouvert sur la réactivité de l'adhésif

L'étude du temps de gel ne donne une indication sur le comportement de l'adhésif pendant le temps d'assemblage fermé (développement de l'adhérence de l'adhésif en corrélation avec le temps de pressage). Par conséquent, les résultats d'un tel essai ne peuvent pas être directement appliqués pour indiquer le temps de pressage optimal requis pour fabriquer le panneau. L'analyse thermomécanique (ATM) a été conduite pour établir s'il y a une corrélation entre le durcissement des joints collés en ATM et le durcissement de la résine dans le panneau (Lu X *et al.* 1998). Les résultats montrent que la valeur maximale du module d'élasticité obtenue indique quelles sont les meilleures conditions de durcissement post-pressage parmi celles utilisées pour cette étude grâce à une simple technique comme l'ATM. La correspondance des résultats obtenus avec l'ATM et ceux obtenus pour des panneaux de particules est très claire. D'autres auteurs, tels que Ganier et Pizzi (2002), ont également utilisé la technique d'analyse ATM pour prévoir la cohésion interne sec du panneau de particules collé par des adhésifs au tanin.

Dans ce contexte et pour voir l'influence des essences de bois sur le temps ouvert des mélanges d'adhésifs et la réactivité des adhésifs, l'étude sur la réactivité des mélanges d'adhésifs a été réalisée par des analyses thermomécaniques ATM. Des formulations basées sur 1 et 5 % de SiO₂ et un pH de 9 à 11 ont été soumises aux essais.

Avant de réaliser les analyses ATM, des substrats avec des formulations contenant de 1 à 5 % de SiO_2 et pH de 9 à 11 ont été pressés au laboratoire après un temps ouvert de 0, 2 et 4 heures (voir Figure 33). Le temps de pressage était de 5 minutes pour une température de pressage de 100 °C. A partir de chaque substrat, 3 échantillons étaient découpés et soumis aux analyses ATM. Les analyses par ATM ont été effectuées en **mode dynamique isotherme** à 25 °C en flexion trois points sur une longueur de 18 mm en exerçant une force cyclique de 0,1/0,5 N sur chaque spécimen, chaque cycle avait une durée de 12 secondes (6s/6s).



Figure 33: Substrats pressés pour la détermination de l'influence du temps ouvert par ATM

Pour ces études, les modèles de recherche indiqués sous point 3.4.7, ont été retenus. Les formulations d'adhésifs avec un pH de 10 et le même pourcentage de SiO_2 que ceux d'un pH de 9 atteignaient de modules E supérieurs à ceux avec un pH de 9 (voir Figure 34). Les meilleurs résultats concernant la résistance des adhésifs étaient obtenus pour un pH de 10. Ceci montre qu'un pH plus élevé permet d'obtenir une résistance plus élevée. Ces résultats confirment des résultats antérieurs rapportés par d'autres auteurs (Pizzi *et al.* 1995).

Les séries n° 2 avec un pH de 10 et 1 % de SiO_2 ont atteint approximativement les mêmes modules E que les séries n° 14 avec un pH de 10 et 5 % de SiO_2 . L'influence du pourcentage de SiO_2 dans la formulation semble être moins importante que l'influence du pH. D'autres auteurs ont également observé que l'influence du pourcentage de silice utilisé n'est pas si élevée que l'influence du pH, déduisent qu'un effet catalytique est probablement impliqué (Pizzi 1994).

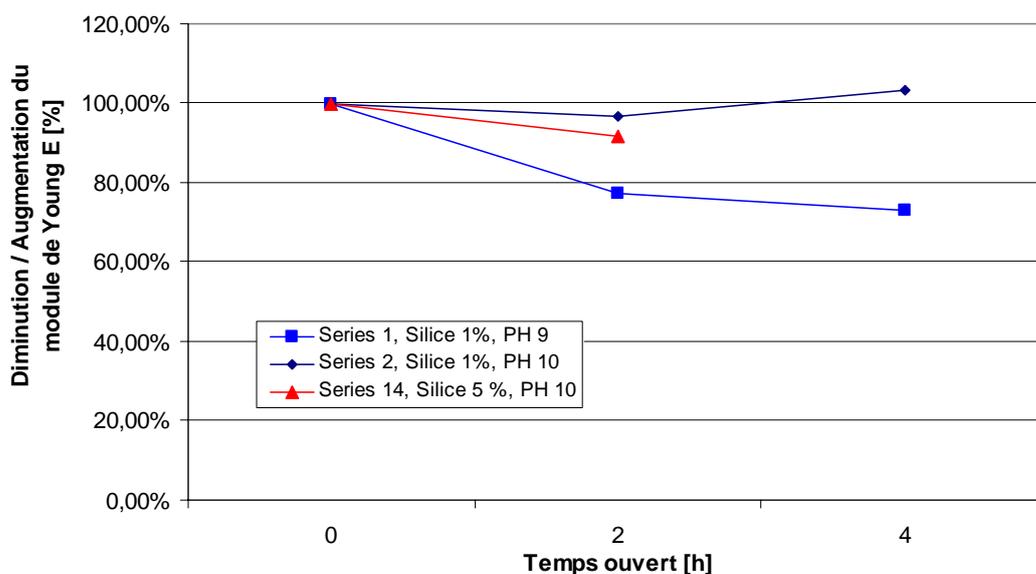


Figure 34: Réactivité des mélanges d'adhésifs en fonction de le temps ouvert montré par la diminution / augmentation du module E, Séries Quebracho

Pour pratiquement toutes les formulations testées, le module E diminue après un temps ouvert de 2 heures et de 4 heures. La plupart des substrats pressés après un temps ouvert de 4 heures avec des formulations d'un pH de 10 et 11 et un pourcentage élevé de SiO₂ ne pouvaient plus être collés. Pour ces formulations, aucune réactivation de l'adhésif après un temps ouvert de 4 heures n'était possible. C'est dû au fait que pour une valeur de pH élevée et un pourcentage élevé de SiO₂, l'autocondensation est accélérée, donc après un temps ouvert de 4 heures les mélanges d'adhésifs ont été complètement durcis. Comme le temps ouvert était fixé à 2 heures minimum par les partenaires industriels, les résultats présentés ont montré que cet objectif est possible.

4.1.2.2 Effet d'un temps ouvert court des formulations avec un pH et un pourcentage de SiO₂ élevés sur le comportement de durcissement du mélange d'adhésifs

Le comportement des trois mélanges d'adhésifs les plus prometteurs (pH 9 à 11, SiO₂ 5 %) était étudié également par analyse ATM. Cette étude avait pour but la détermination du temps de durcissement sur le bois, la détermination possible de la température de pressage pour les différentes formulations et le comportement du mélange d'adhésifs après un temps ouvert inférieur à 1 heure sans pressage du substrat, contrairement à l'étude précédente.

Avant les analyses ATM, les formulations étaient préparées et directement appliquées sur les substrats. Les substrats étaient soumis aux essais après 5, 30 et 45 minutes de temps ouvert. Les substrats pour les analyses ATM étaient préparés dans des dimensions de 21 x 6x 1,2 mm. Ils étaient analysés **en mode non isotherme** entre 25 °C et 220 °C avec un gradient de température de 20 °C/min. Le cycle de charge était de 0,1/0,5 N, chaque cycle durait 12 secondes (6s/6s).

Comme la Figure 35 montre, le comportement du mélange d'adhésifs par l'augmentation de la force adhésive de chaque mélange d'adhésifs était analysée. L'influence du pH sur la résistance maximale possible des adhésifs était étudiée ainsi que la résistance maximale possible pour chaque formulation. Concernant le temps ouvert, le potentiel de réactivité sous forme d'augmentation du module d'élasticité après différents temps ouverts a été analysé pour chaque mélange d'adhésifs.

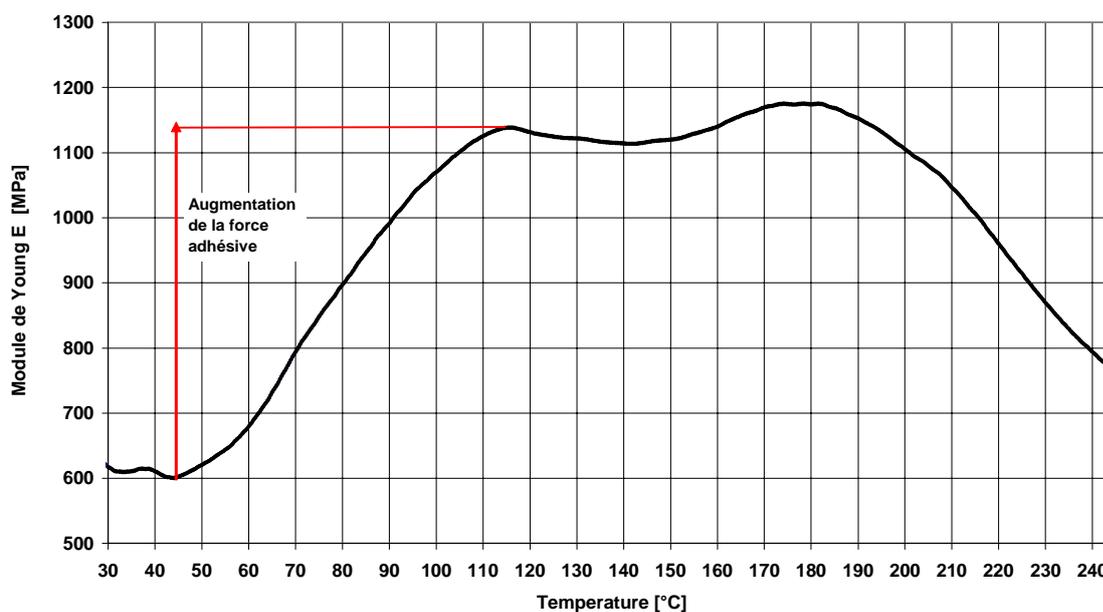


Figure 35: Analyses ATM du comportement du mélange d'adhésifs: Série 15: Quebracho, pH 11, 5 % Silice

4.1.2.3 Résultats du comportement du mélange d'adhésifs

Les résultats du comportement du mélange d'adhésifs ont montré que, les formulations avec un pH de 9 et 11 avaient un potentiel de réactivité élevé après un temps ouvert de 5 minutes, mais après un temps ouvert de 30 et 45 minutes ils montraient une forte diminution du potentiel de réactivité.

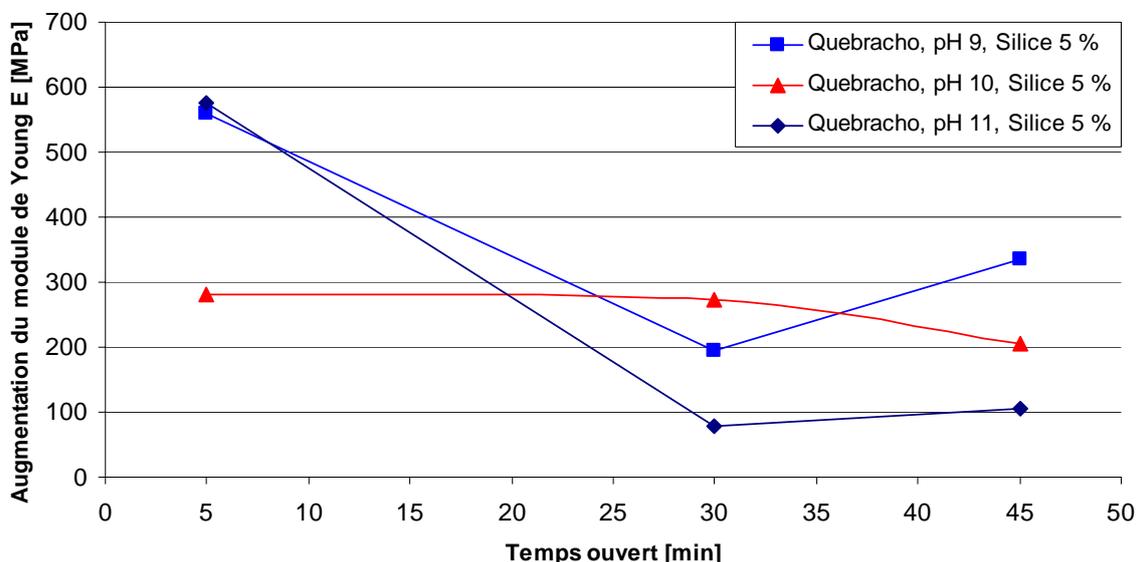


Figure 36: Influence du temps ouvert sur la réactivité d'adhésifs, Séries Quebracho, Silice 5 %,

Le potentiel de réactivité de la formulation avec un pH de 10 était faible après 5 minutes de temps ouvert mais il ne diminuait pas de façon significative après des temps ouvert de 30 et 45 minutes (voir Figure 36).

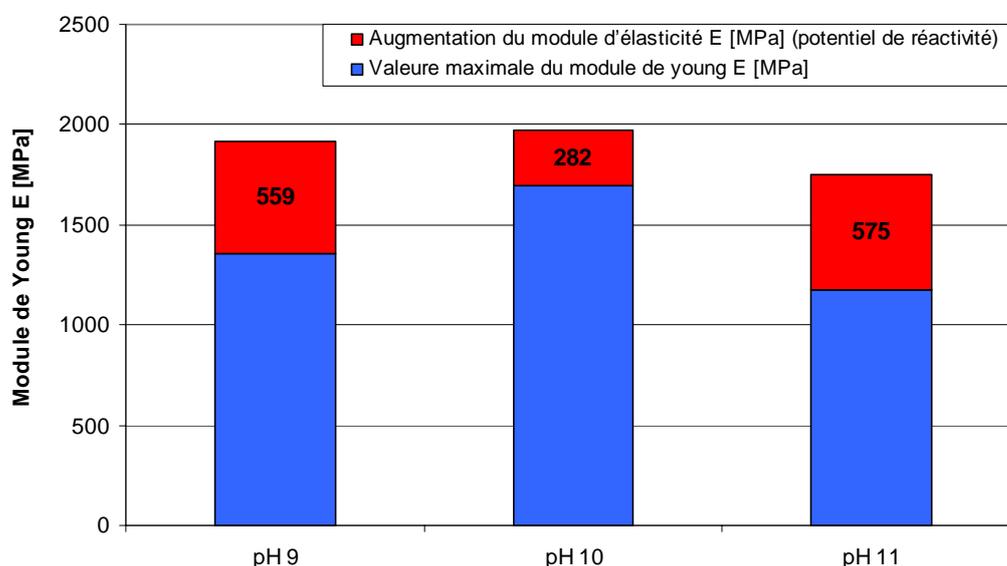


Figure 37: Résultats analyses ATM, Séries Quebracho, Silice 5 %, influence du pH sur la résistance de l'adhésif

En ce qui concerne l'influence du pH, les formulations avec un pH de 9 et 11 montraient un potentiel de réactivité plus élevé après un temps ouvert court de 5 minutes que ceux avec un pH de 10. La résistance maximale la plus élevée atteinte était obtenue avec une formulation avec un pH de 10, cette formulation donnera donc probablement une cohésion interne supérieure aux autres (voir Figure 37). Ceci peut également être expliqué par les résultats de la détermination du temps de gélification comme le montre la Figure 31 sur les résultats de la détermination du temps de gel du tanin de quebracho. Les formulations avec un pH 10 étaient

toujours plus rapides que celles avec un pH 9 ou 11. D'autres auteurs, tels que Ganier et Pizzi (2002), ont également utilisé la technique d'analyse ATM pour prévoir la cohésion interne sèche des panneaux de particules collés par des résines de tanin-formaldéhyde. Ils ont montré qu'une bonne corrélation existe entre la cohésion interne sèche de tels panneaux et la déflexion minimale obtenue par l'essai ATM de flexion trois points, en mode non isotherme.

Le comportement de la polymérisation peut être déterminé au moyen de trois points de température significatifs de la courbe d'ATM du mélange d'adhésif comme le montre la Figure 35. On constate un premier point de réactivité autour de 40 °C. A 44 °C se produit la première gélification de l'adhésif et la résistance maximale est atteinte à un second point à environ 110 °C. Après avoir atteint ce point, une lente dépolymérisation de l'adhésif commence, mais à 150 °C une autre réaction de l'adhésif commence pour atteindre la résistance maximale à 180 °C. Ces résultats de l'étude des analyses d'ATM ont permis d'apprécier le durcissement du mélange adhésif et d'utiliser les paramètres obtenus pour optimiser les paramètres de pressage pour le pressage avec injection de vapeur, comme décrit par la suite.

D'autres auteurs ont étudié l'efficacité de la réaction de gélification d'adhésifs à base des tanins de type procyanidin (p. ex. tanin de pin) par des analyses ATM et ont obtenu des résultats comparables, c'est-à-dire des points significatifs dans les courbes d'ATM (Osman et Pizzi, 2002). Ils ont suggéré que le deuxième point (environ 94 °C) est dû à une première réticulation ou formation d'enchevêtrements en raison de la perte progressive de l'eau de la solution de tanin au bois. Ils ont décrit encore que le deuxième point (environ 130 °C) est dû à l'autocondensation du tanin plus la réactivité ultérieure de l'anneau A et que le troisième point (environ 200 °C) est dû au démarrage de la réactivité de l'anneau B des tanins, qui est plus apparent à des températures plus élevées. En pratique, comme décrit par d'autres auteurs (Pizzi 1994, Zanetti *et al.* 2003), seul l'anneau A participe à la formation du réseau tridimensionnel. L'anneau A comporte des sites nucléophiles plus réactifs que ceux de l'anneau B et sa réactivité p. ex. vis-à-vis du formaldéhyde est comparable à celle du résorcinol dans le cas des tanins de mimosa et de quebracho. Les raisons de cette différence de réactivité entre les tanins de mimosa et de quebracho (moins réactifs) et les tanins de pin et de pécan (plus réactifs) sont bien connus. La réactivité est liée à la structure de l'anneau A de l'unité flavonoïde qui est différente selon le type de tanin:

- ◇ resorcinol (Mimosa et Quebracho, type de tanins principalement composé de prorobinetidine et profisetidine);
- ◇ phloroglucinol (Pécan et Pin, type de tanins principalement composé de prodelphinidine et prorobinetidine) (Kulvic 1976; Pizzi 1983).

Donc, les tanins de pin et de pécan ont une réactivité élevée, qui peut parfois être désavantageuse par rapport aux tanins moins réactifs. La réaction de durcissement, trop rapide, peut entraîner une durée de vie en pot du mélange collant trop courte (Pizzi 1983). La réactivité est la seule caractéristique importante des tanins utilisés comme colles thermodurcissables pour les bois (Pizzi et Stephanou 1993). Cela signifie que pour tous les tanins polyflavonoïdes, il n'est pas important de savoir si les tanins ont été modifiés. Ce qui compte est d'obtenir la juste réactivité et, par conséquent, le taux de durcissement correct. La juste réactivité est obtenue en faisant varier le pH de l'extrait, comme décrit précédemment au point 4.1.1.1. Puisque dans le travail présent les deux types de tanins ont été utilisés, nous avons essayé dans notre projet de prendre en considération ces différences lors de la formulation et détermination des paramètres de pressage.

4.1.3 Développement de l'adhérence

Les courbes des analyses ATM montraient des points importants dans le comportement du mélange d'adhésifs à des températures différentes, comme décrit précédemment. Au vu de ces résultats, des panneaux de laboratoire de 20 mm étaient pressés conventionnellement par pressage à chaud à des températures différentes avec les mélanges d'adhésifs suivants.

1. 40 % de tanin de quebracho, 60 % d'eau, pH 9, 1 % de SiO₂ (température de pressage: 105 °C,
2. 40 % de tanin de quebracho, 60 % d'eau, pH 10, 5 % de SiO₂ (température de pressage: 100, 105 et 200°C)
3. 40 % de tanin de quebracho, 60% d'eau, pH 11, 5 % de SiO₂ (température de pressage: 105 °C,
4. 40 % de tanin de pin, 60% d'eau, pH 11, 0% de SiO₂ (température de pressage : 100 et 200 °C)
5. 40 % de tanin de mimosa, 60 % d'eau, pH 10, 5 % de SiO₂ (température de pressage: 200°C,
6. 36 % de tanin de quebracho, 4 % de tanin de pin, 60 % d'eau, pH 10, 5 % de SiO₂ (température de pressage: 200 °C.

Pour chaque mélange d'adhésifs, un panneau était pressé après 15 minutes et un second après 30 minutes de temps ouvert. Le temps de pressage était de 12 minutes pour des températures de pressage de 100 °C, 105 °C et 200 °C. L'épaisseur nominale des panneaux était 20 mm et la densité nominale 700 kg/m³. L'humidité des copeaux avant mélange était approximativement de 4 %. La cohésion interne de panneaux pressés a été déterminée sur 5 éprouvettes pour chaque panneau.

4.1.3.1 Influence du temps ouvert et de la température de pressage sur la cohésion interne

Au cours des dernières années on l'a clairement établi que une forte corrélation existe entre le développement de l'adhérence et la température de pressage (Wang *et al.* 1995). On attendrait la même chose dans les panneaux, peut-être dans un ordre de grandeur différent mais néanmoins suivant la même tendance, à savoir une amélioration de l'adhérence avec l'augmentation de la température.

Les courbes des analyses ATM montraient des points importants dans le comportement du mélange d'adhésifs à des températures différentes (autour de 40, 110 et 180 °C) comme le montre la Figure 35. Au vu de ces résultats, cette investigation se concentrera sur une comparaison entre les différentes températures de pressage et la cohésion interne des panneaux résultante.

Pour les **formulations du tanin de quebracho**, les meilleurs résultats concernant la cohésion interne et le temps ouvert étaient obtenus avec un pH de 11, 5 % de SiO₂ et à une température de pressage de 105 °C. Pas de diminution de la cohésion interne concernant le temps ouvert, pressé après 15 et 30 minutes, pour la formulation avec un pH de 11 et 5 % de SiO₂ et une température de pressage de 105 °C a été montré (voir Figure 40). La cohésion interne la plus élevée (0,33 N/mm²), donc la valeur nominale de la cohésion interne de 0,3 MPa, a été atteinte avec des formulations ayant un pH de 11, 5 % de SiO₂ et à une température de pressage de 200 °C. Ainsi, une forte corrélation entre le développement de l'adhérence et la tempéra-

ture de pressage, comme décrit précédemment, peut être constatée pour les formulations du tanin de quebracho ainsi que l'influence du pH de la formulation sur la cohésion interne: plus la valeur pH est élevée, plus la cohésion interne est élevée (figure 38). D'autres auteurs, tels que Pizzi *et al.* (1995), ont également obtenu des résultats comparables pour la cohésion interne sèche en fonction du pH de formulations du tanin de quebracho réagissant par auto-condensation, même si les valeurs obtenues étaient tendancielleme nt plus faibles, comme le montre la figure 39.

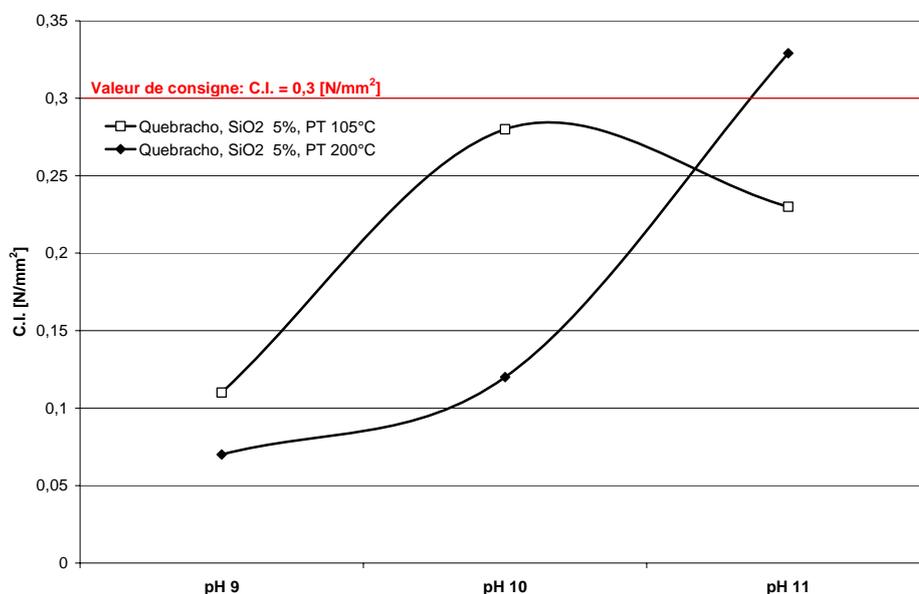


Figure 38: Cohésion interne sèche (C.I.) en fonction de du pH de la formulation du tanin de quebracho de panneaux pressés au laboratoire par pressage a chaud

La figure 39 montre également la réactivité élevée des tanins de pin et de pécan en comparaison avec des tanins de mimosa et de quebracho (Pizzi *et al.* (1995), comme décrit précédemment. Même pour des pH plus élevés, la faible cohésion interne de telles formulations ne permet pas de satisfaire les exigences de la norme.

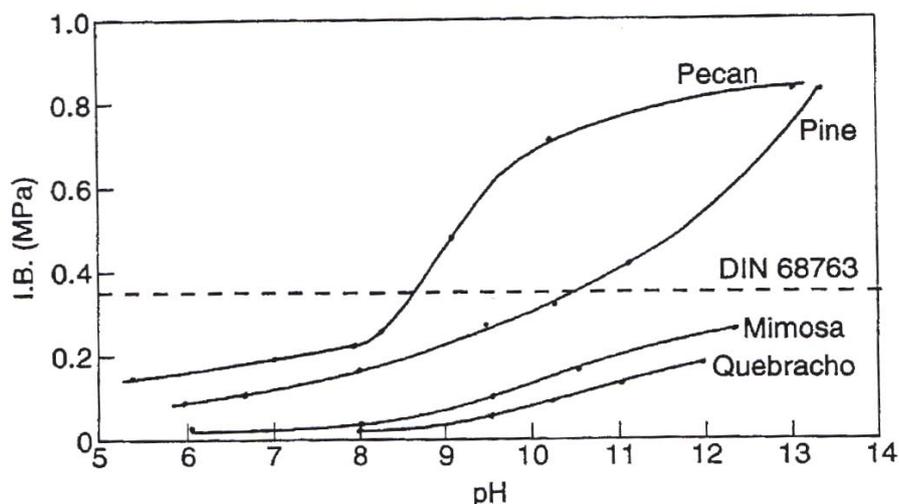


Figure 39: ohésion interne sèche (I.B.) en fonction du pH de la formulation du tanin de panneaux pressés au laboratoire avec quatre extraits de tanin différents (Pizzi *et al.* 1995)

Pour les **formulations du tanin de mimosa**, les meilleurs résultats concernant la cohésion interne étaient obtenus avec un pH de 11, 5 % de SiO₂ et à une température de pressage de 200 °C. Par contre une diminution de la cohésion interne, pour des panneaux pressé après un temps ouvert de 30 minutes, a été constaté (voir Figure 40). Donc, la valeur nominale de la

cohésion interne de 0,3 MPa n'a pas pu être atteinte. La cohésion interne plus élevée obtenue pour des formulations du tanin de mimosa que pour des formulations du tanin de quebracho, comme obtenu par Pizzi *et al.* (1995) (figure 39) n'a pas été observée.

Avec une **formulation du tanin de pin** d'un pH de 11 et 0 % de SiO₂, les meilleurs résultats étaient obtenus à une température de pressage de 200 °C : aucune diminution de la cohésion interne en fonction du temps ouvert n'a été observée (voir Figure 40). Par contre pour une température de pressage de 105 °C, la valeur nominale de la cohésion interne de 0,3 MPa n'a pas pu être atteinte.

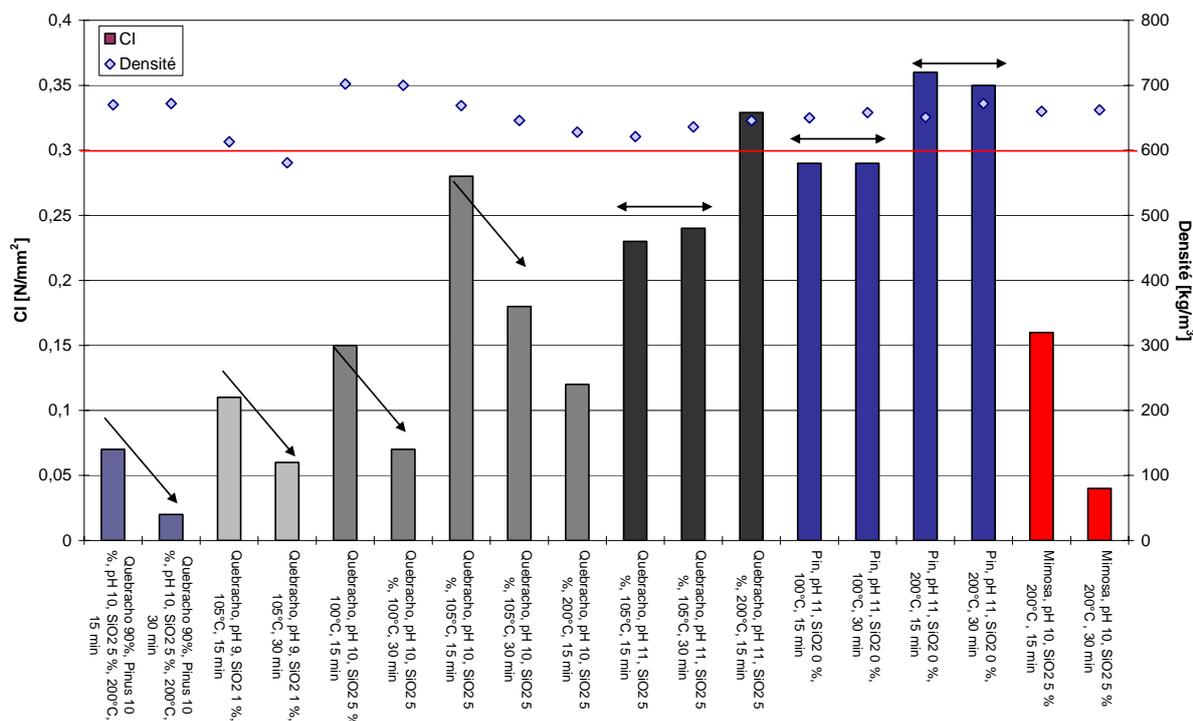


Figure 40: Comparaison de la cohésion interne de panneaux pressés après différents temps ouvert et à différentes températures de pressage

4.1.3.2 Conclusion

Pour les formulations du tanin de quebracho, les meilleurs résultats pour la cohésion interne et le temps ouvert ont été obtenus avec un pH de 11, 5 % de SiO₂ et une température de pressage de 105 °C. L'absence de diminution de la cohésion interne concernant le temps ouvert, pressé après 15 et 30 minutes a été démontrée. La cohésion interne la plus élevée (0,33 N/mm²), donc la valeur nominale de la cohésion interne de 0,3 MPa, a été atteinte avec des formulations ayant un pH de 11, 5 % de SiO₂ et à une température de pressage de 200 °C. Une température de pressage plus faible semble être meilleure pour la cohésion interne. Ceci peut être corrélé avec la dépolymérisation du tanin.

Pour les formulations du tanin de mimosa, les meilleurs résultats concernant la cohésion interne étaient obtenus avec un pH de 11, 5 % de SiO₂ et à une température de pressage de 200 °C. Par contre une diminution de la cohésion interne, pour des panneaux pressés après un temps ouvert de 30 minutes, a été constatée.

Par contre pour les formulations avec du tanin de pin, une température de pressage plus élevée semble ne pas avoir d'influence négative sur la cohésion interne. Comme attendu, la cohésion

interne était globalement plus élevée que pour le tanin de quebracho et mimosa, aucune diminution de la cohésion interne en fonction du temps ouvert a été constaté.

Aucun des mélanges d'adhésifs n'avait un temps ouvert supérieur à 30 min.

4.1.4 Adaptation des formulations développées pour le pressage à chaud au pressage avec injection de vapeur

4.1.4.1 Comparaison de la cohésion interne des panneaux de laboratoire avec un mélange d'adhésifs de tanin de quebracho et de tanin de pin, pressés de façon conventionnelle et avec injection de vapeur

L'objectif principal de l'étude sur les adhésifs à base de tanins réagissant par autocondensation était une fabrication industrielle concrète de panneaux épais à grosses particules par pressage injection de vapeur. Le système à injection de vapeur est utilisé normalement pour produire des panneaux homogènes. En règle générale le système de chauffage est très rapide et entraîne des temps de pressage courts et une bonne plastification du bois.

La difficulté de l'adaptation des formulations développées pour le pressage à chaud au pressage à injection de vapeur consisté à utiliser les formulations de tanins réagissant par autocondensation et donc la sensibilité du tanin de quebracho à l'eau au moment de l'injection de vapeur. La combinaison pressage avec injection de vapeur / autocondensation des tanins n'a pas fait l'objet d'une investigation plus poussée. Par conséquent, tous les paramètres de collage et de pressage, programmes de pressage etc. devaient être déterminés et adaptés, à l'aide des résultats obtenu précédemment.

Afin de vérifier l'applicabilité industrielle au pressage a injection de vapeur, une série de panneaux (500 mm x 500 mm x 20 mm, densité nominale 700 kg/m³) a été produite avec un taux d'encollage de 12% des quatre formulations d'adhésif suivante:

1. 40 % de tanin de quebracho, 60 % d'eau, pH 10, 2 % de SiO₂,
2. 40 % de tanin de quebracho, 60 % d'eau, pH 10, 5 % de SiO₂,
3. 40 % de tanin de quebracho, 60 % d'eau, pH 11, 5 % de SiO₂,
4. 40 % de tanin de pin, 60 % d'eau, pH 11, 0 % de SiO₂.

Les paramètres de pressage à injection de vapeur ont été les suivants, pour les mélanges d'adhésifs 1/3/4 :

- ◇ température de plaque : 200 °C,
- ◇ injection de vapeur 30 s, pression de vapeur : 3 bars,
- ◇ temps de pressage total : 5 min.

Pour les mélanges d'adhésifs 2:

- ◇ température de plaque : 200 °C,
- ◇ injection de vapeur 30 s, pression de vapeur : 3 bars,
- ◇ temps de pressage total : 12 min.

Sur la presse conventionnelle, les meilleurs résultats étaient obtenus avec les mélanges d'adhésifs numéro 3 et 4 (quebracho pH 11, pin pH 11). La cohésion interne du mélange d'adhésif n° 3 était de 0,33 MPa, la cohésion interne du mélange d'adhésifs n° 4 de 0,35 MPa.

Le pressage avec injection de vapeur améliore les résultats de la cohésion interne pour le tanin de pin. Aucune amélioration de la cohésion interne n'est visible avec le tanin de quebracho. Au contraire, une diminution de la cohésion interne, même à des temps de pressage très longs a été observé dans cette première phase. Ceci peut être expliqué par la sensibilité du tanin de quebracho à l'eau et la dépolymérisation que se produit en présence de températures et d'eau.

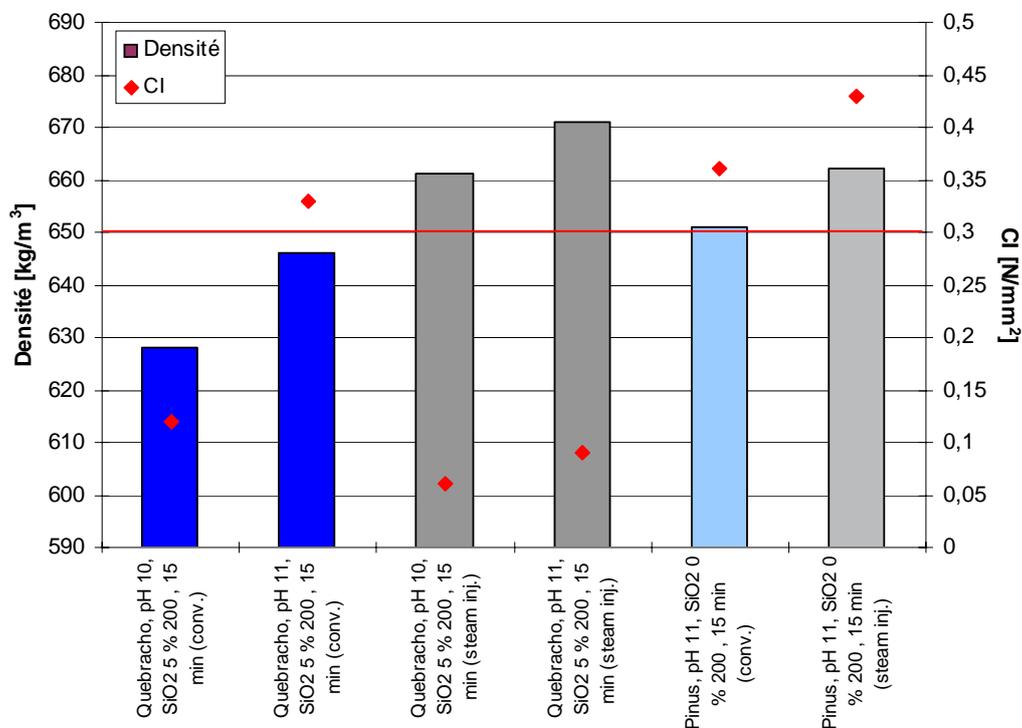


Figure 41: Comparaison de la cohésion interne de panneaux pressés sur une presse conventionnelle et une presse à injection de vapeur

4.1.4.2 Confirmation des résultats obtenus avec l'injection de vapeur

Pour chacune des quatre combinaisons de mélange d'adhésifs mentionnées, deux panneaux de laboratoire ont été pressés avec des paramètres de pressage constants. Les panneaux étaient pressés avec injection de vapeur avec du tanin de quebracho et du tanin de pin. Car les moins bons résultats de l'étude précédente ont été obtenus pour les panneaux au quebracho, avec l'injection de vapeur, dû à la dépolymérisation et la sensibilité à l'eau plus élevée du tanin, les panneaux au quebracho étaient pressés avec un **programme de pressage optimisé (PP modifié)** en se basant sur les résultats des analyses ATM et un programme non optimisé (voir annexe A 2.1 et 2.2). La cohésion interne de panneaux pressés a été déterminée sur 5 éprouvettes pour chaque panneau. (Figure 42).

Les résultats confirment que le tanin de pin peut être utilisé pour presser des panneaux avec une densité de 700 kg/m^3 et une cohésion interne supérieure à $0,3 \text{ MPa}$ (figure 42). Des variations de la cohésion interne sont visibles. Une explication possible peut être l'encollage hétérogène et les grandes variations de la géométrie des copeaux obtenus par recyclage de vieux bois structural.

L'influence de la taille et de la forme des copeaux sur les propriétés hygroscopiques et mécaniques du panneau a été étudiée par de nombreux auteurs (Lehman 1974; May et Keserü 1982; Neusser et Krames 1969; Post 1958, 1961; Rackwitz 1963). Le point commun de toutes ces études est l'augmentation des forces de flexion, compression et traction du panneau mais une diminution de la cohésion interne avec l'augmentation de la longueur de copeaux. La dis-

tribution et la concentration d'adhésif ont un impact important sur la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques des panneaux composites à base de bois. Donc, la distribution la plus uniforme possible est désirable pour améliorer les propriétés du panneau.

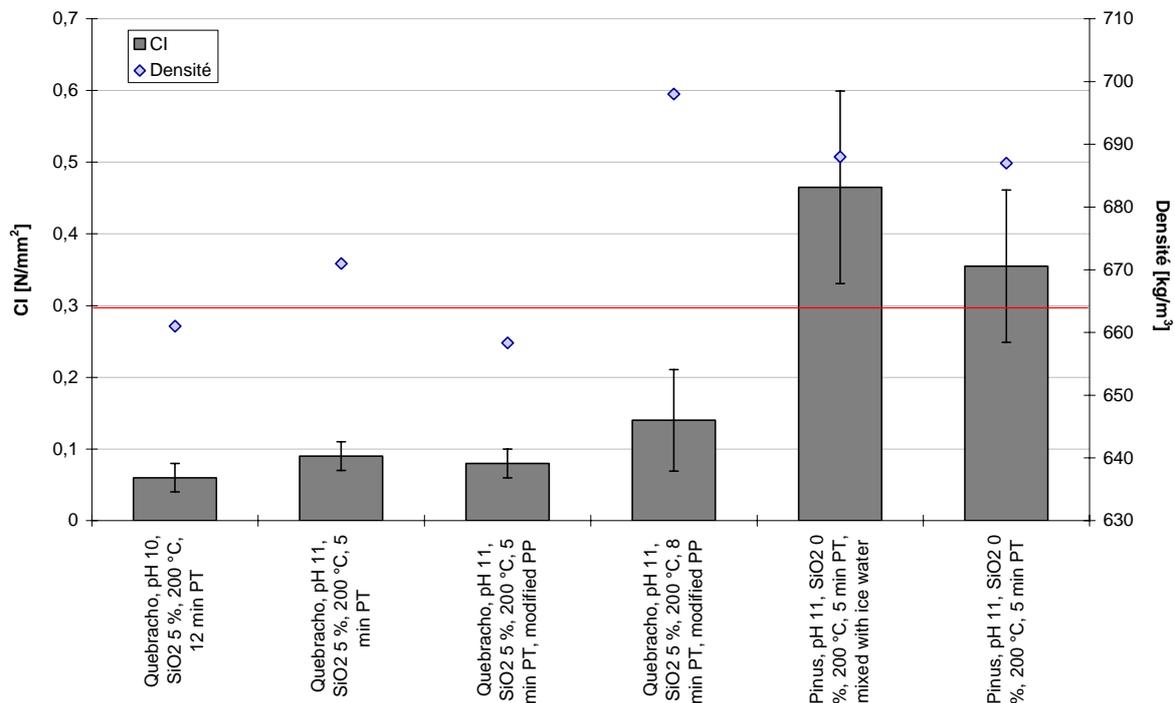


Figure 42: Comparaison de la cohésion interne de panneaux au tanin de quebracho et au tanin de pin pressés avec injection de vapeur

4.1.4.3 Conclusion

Une formulation basée sur du tanin de quebracho, avec un pH de 11, 5 % de silicate et un pressage conventionnel à chaud permet d'atteindre une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa. Les moins bons résultats obtenus avec l'injection de vapeur sont dus à la dépolymérisation et la sensibilité à l'eau plus élevée du tanin de quebracho.

Une formulation basée sur du tanin de pin permet d'atteindre, aussi bien par le pressage conventionnel que le pressage avec injection de vapeur, des résultats prometteurs. Une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa a pu être obtenue avec un pH de 11. Il semble que l'injection de vapeur améliore les résultats de la cohésion interne dans le cas des tanins de pin. Ceci peut être expliqué par la meilleure densification et plastification des copeaux de bois.

Néanmoins, des variations de la cohésion interne sont visibles dues à l'encollage hétérogène et les grandes variations de la géométrie des copeaux obtenus par recyclage de vieux bois structural. Ce point peut être amélioré dans l'avenir, par exemple par une orientation des copeaux.

4.1.5 Evaluation du niveau de plastification des copeaux par essai de gonflement

Halligan (1970) affirme que le gonflement en épaisseur est affecté par la géométrie des particules soit la longueur et l'épaisseur. Cette influence paraît particulièrement pour la production des panneaux présents, puisque ceux-ci ont été fabriqués à l'échelle laboratoire et doivent être fabriqués à l'échelle industrielle en utilisant des copeaux très grossiers (20 à 50 sur 3 à 5 sur 1 à 5 mm) obtenus par recyclage de vieux bois structural.

Pour une évaluation du niveau de plastification des copeaux pendant l'injection de vapeur, un panneau pressé avec du tanin de quebracho était immergé dans l'eau. Les résultats sont indiqués dans la Figure 43.



Figure 43: Panneau après 10 min d'immersion dans l'eau

Le gonflement très important du panneau après quelques minutes d'exposition dans l'eau est un indice d'une faible plastification des copeaux de bois. Ce gonflement correspond à une relaxation due à la déformation élastique du bois pendant la densification. La conséquence de ce gonflement est la destruction de ponts de collage qui entraîne une séparation des copeaux de bois. La faible plastification peut être expliquée par l'épaisseur importante des copeaux (3 à 5 mm). Cette épaisseur est défavorable à la pénétration de la chaleur et de l'eau, deux facteurs très importants pour la plastification du bois.

Par ailleurs, une masse volumique élevée dans les panneaux (densité nominale était de 750 kg/m³) est associée à une quantité importante de matière ligneuse à caractère hygroscopique. De plus, plus la masse volumique est élevée, plus la contrainte résiduelle en compression est grande suite au pressage. Cela pourrait expliquer également le gonflement du panneau très important.

En général, il semble que l'augmentation de la longueur des particules améliore la stabilité en épaisseur (Youngquist *et al* 1986). Une meilleure plastification pourrait donc être atteinte avec des copeaux du type OSB.

4.1.6 Influence du processus de pressage et de la formulation de l'adhésif sur la délamination à l'eau bouillante

L'essai de la délamination à l'eau bouillante de panneau était un autre paramètre d'importance pour définir la résistance à l'humidité de panneaux et la durabilité extérieure. La résistance à l'humidité a été déterminée conformément aux exigences de la norme EN 1087-1. Pour ces essais, les meilleurs panneaux de pin et de quebracho ont été sélectionnés concernant la cohésion interne.

Injection de vapeur		Pressage à chaud conventionnel	
CI [MPa] Panneau en milieu sec		CI [MPa] Panneau en milieu sec	
Tanin de pin	Tanin de quebracho	Tanin de pin	Tanin de quebracho
n° 10.1 : 0,43*, n° 10.13 : 0,56*, n° 10.14 : 0,39*	n° 12.04 : 0,2*	n° 7 : 0,35*, n° 1 : 0,36*	n° 11.04 : 0,33*
CI [MPa] Panneau en milieu humide		CI [MPa] Panneau en milieu humide	
Tanin de pin	Tanin de quebracho	Tanin de pin	Tanin de quebracho
-	-	-	-

*moyenne de 5 échantillons examinés

Tableau 21: Cohésion interne des panneaux qui ont été soumis à l'essai de la délamination à l'eau bouillante

Après 30 min d'immersion dans de l'eau bouillante, la plupart des échantillons étaient complètement délamés. La cible de 2 heures, alléguée par le partenaire industriel, ne pouvait pas être atteinte. Les panneaux collés avec la formulation de tanin de pin (Figure 44) semblent avoir une meilleure résistance à l'eau que les panneaux collés avec la formulation de tanin de quebracho (Figure 45), comme la structure du panneau est toujours présente au centre. Ce résultat pourrait se justifier également par la géométrie des particules utilisées. De ce fait, étant donnée la taille et la forme sphérique des particules, une grande porosité est créée dans le panneau.



Figure 44: Panneaux (tanin de pin) pressés avec injection de vapeur après immersion de 30 min dans l'eau bouillante



Figure 45: Panneaux (tanin de quebracho) pressés avec injection de vapeur après immersion de 30 min dans l'eau bouillante

4.1.6.1 Conclusion

La résistance à l'eau des panneaux au tanin de quebracho et de pin est problématique. Ceci est principalement dû à une géométrie non optimisée des copeaux de bois (forte épaisseur) et le gonflement élevé des copeaux de bois. Dû à la dépolymérisation du tanin de quebracho, le potentiel d'amélioration de la résistance à l'eau est faible. La meilleure résistance du tanin de pin comparé au tanin de quebracho peut encore une fois être observé ici. Pour le tanin de pin, des nombreuses possibilités existent pour améliorer la résistance au délamage dans l'eau.

Deux autres facteurs contribuent également au délamage du panneau :

- ◇ Le pH élevé du panneau: le NaOH est très hygroscopique, ce qui entraîne une rapide absorption d'eau.
- ◇ Les panneaux sont poreux à cause des copeaux non orientés. La porosité élevée est favorable à l'absorption d'eau.

Les résultats peuvent être améliorés de différentes façons:

- ◇ En diminuant le pH du mélange d'adhésifs: la solution tanin de pin dans sa valeur d'origine (pH 4) avec une solution de silicate. De cette façon, l'hygroscopicité du panneau final est réduite ;
- ◇ En augmentant le temps de pressage : dans le cas du tanin de pin, la plastification des copeaux sera augmentée et la relaxation ultérieure sera sensiblement réduite ;
- ◇ En ajoutant une cire naturelle au système qui pourrait aider à réduire l'absorption d'eau ;
- ◇ Par une orientation des copeaux: la distribution de la densité dans le panneau sera améliorée et la porosité sera plus faible. Ceci entraîne une absorption d'eau plus faible ;
- ◇ En fabriquant des copeaux avec une géométrie définie (faible épaisseur mais copeaux longs comme pour les copeaux OSB): la plastification du bois sera meilleure et l'échauffement des copeaux est plus rapide;
- ◇ En augmentant la cohésion interne en utilisant des formulations avec hexaméthylène-tétramine (hexamine) comme durcisseur (Pizzi 1977, 1999; Pizzi *et al.* 1994, 1997; Pichelin 1999; Pichelin *et al.* 1999). Cela devrait donner une meilleure résistance à l'eau.

4.1.7 Mise à l'échelle des résultats de panneaux de laboratoire de 20 mm pour une production des panneaux de 40 mm d'épaisseur pressés avec injection de vapeur et de mélanges d'adhésifs au tanin de pin, de quebracho et de mimosa

Le produit final de l'étude sur des adhésifs à base de tanins réagissant par autocondensation sont des panneaux épais à grosses particules obtenus par pressage à injection de vapeur et des poteaux structuraux débités dans ces derniers.

Afin de vérifier l'applicabilité industrielle au pressage à injection de vapeur, une série de panneaux, 500 mm x 500 mm avec une épaisseur nominale de 30 et 40 mm et une densité nominale 750 kg/m³ a été produite avec un taux d'encollage de 12% en utilisant des formulations d'adhésif suivantes:

1. 40 % de tanin de pin, 60 % d'eau, pH 11, 0 % de SiO₂
2. 45 % de tanin de pin, 55 % d'eau, pH 11, 0 % de SiO₂
3. 45 % de tanin de quebracho, 55 % d'eau, pH 11, 5 % de SiO₂
4. 45 % de tanin de mimosa, 55 % d'eau, pH 11, 5 % de SiO₂

Pour l'étude de l'amélioration de la résistance à l'eau en utilisant une émulsion de paraffine, des formulations d'adhésif suivantes ont été utilisées:

5. 45 % de tanin de pin, 55 % d'eau, pH 11, 0 % de SiO₂, 1,5 % de Mobilcer 730 (agent hydrophobe),
6. 37% de tanin de pin, 63 % d'eau, 5 % de SiO₂, 1,5 % de Mobilcer 730

La difficulté de l'adaptation des formulations développées au pressage à injection de vapeur consistait à utiliser les formulations de tanins réagissant par autocondensation et donc la sensi-

bilité du tanin à l'eau au moment de l'injection de vapeur. Pour cette raison on a décidé de réduire l'humidité initiale des copeaux avant l'encollage. Pour l'étude sur l'influence de l'humidité initiale des copeaux, l'humidité relative des copeaux était à 2 % et ~4%.

Dans une **première étape**, avec les mélanges d'adhésifs n° 1, des paramètres de pressage suivante, pour fabriquer des panneaux de 40 mm, ont été utilisées :

Les cycles de pressage étaient les numéros 13.01 à 13.05 (annexe A 2.1 et A 2.2). Les temps de pressage total étaient de 8 et 12 minutes et la densité nominale était de 750 kg/m^3 . La température de pressage était de 180 °C et impliquait une injection de vapeur entre 45 et 60 s au début du temps de pressage avec une pression de la vapeur de 4 à 2 bars.

Dans une **seconde étape**, avec les mélanges d'adhésifs n° 1, des paramètres de pressage suivante, pour fabriquer des panneaux de 30 et 40 mm, ont été utilisées :

Les cycles de pressage étaient les numéros 13.06-13.10 (annexe A 2.). Le temps de pressage total était de 8 minutes et la densité nominale était de 750 kg/m^3 . La température de pressage était de 180 °C . Le programme de pressage impliquait un début de l'injection de vapeur 2 minutes après le pressage conventionnel des panneaux de 90 s avec une pression de la vapeur de 4 bars.

Dans une **troisième étape**, avec les mélanges d'adhésifs n° 2, 3 et 4, des paramètres de pressage suivante, pour fabriquer des panneaux de 30 et 40 mm, ont été utilisées :

L'humidité relative des copeaux était à 2 %. Les cycles de pressage étaient les numéros 13.12-13.16 (annexe A 2). Les temps de pressage total étaient 12, 10 et 5 minutes et la densité nominale était de 750 kg/m^3 . La température de pressage était de 180 °C . Le programme de pressage impliquait un début de l'injection de vapeur 2 minutes après le pressage conventionnel des panneaux de 90 s avec une pression de la vapeur de 4 bars.

Dans la **quatrième étape** finale sur l'amélioration de la résistance à l'eau, les mélanges d'adhésifs n° 5 et 6 et les paramètres de pressage suivants, pour fabriquer des panneaux de 30 et 40 mm, ont été utilisées :

L'humidité relative des copeaux était à 2 %. Les cycles de pressage étaient les numéros 15.01-15.02 (annexe A 2). Le temps de pressage total était 6,5 minutes et la densité nominale était de 750 kg/m^3 . La température de pressage était de 180 °C . Le programme de pressage impliquait un début de l'injection de vapeur 2 minutes après le pressage conventionnel des panneaux de 90 s avec une pression de la vapeur de 4 bars.

4.1.7.1 Procédure

Dans la première étape, les panneaux de 40 mm (mélange d'adhésifs 1) étaient pressés avec un programme de pressage basé sur le programme des panneaux de 20 mm. Le temps de pressage était prolongé d'abord à 8 min. puis à 12 min. De manière similaire au programme de pressage pour les panneaux de 20 mm, les panneaux étaient comprimés à l'épaisseur finale avant l'injection de vapeur.

Ces panneaux avaient un retour viscoélastique ou «springback» de 2 mm ou plus. Les panneaux maintenaient leur épaisseur de 42 mm juste aux bords. Le centre des panneaux devenait plus épais et les panneaux devenaient bombés. Ceci s'explique par l'augmentation de l'humidité de 8 % pendant l'injection de vapeur: L'humidité des copeaux était de 20 % lors du mélange. La température des panneaux au moment de l'injection de vapeur était de 25°C. Dû à la température de 140°C de la vapeur, la température à l'intérieur des panneaux augmentait à environ 115 °C accompagnée d'une augmentation de l'humidité de 8 %. L'humidité à l'intérieur des panneaux passait donc à 28 % après l'injection de vapeur. Cette humidité ne pouvait pas être complètement évacuée par conduction et par convection au centre des panneaux pendant le temps de pressage restant.

Dans une seconde étape, le programme était donc modifié en démarrant avec un cycle de pressage conventionnel pendant 2 minutes (fermeture sans injection) au début du cycle de pressage. Ce premier cycle était suivi d'une injection de vapeur pendant 90 s pour la plastification des copeaux de bois puis d'un pressage conventionnel pendant 4,5 minutes.

L'analyse ATM montre un premier point d'augmentation de la résistance de l'adhésif entre 44 et 60 °C en fonction de la formulation. L'avantage attendu de programme de pressage était une première réaction de l'adhésif provoquée par l'augmentation de la température à l'intérieur du panneau avant l'injection de la vapeur. La conséquence devait être une réduction de la sensibilité à l'eau de l'adhésif pendant la durée d'injection de vapeur. Ce procédé permettait aussi de réduire la teneur en humidité du panneau avant l'injection de la vapeur. Avec une température moyenne de la vapeur de 140 °C et une température moyenne de 60 °C dans le panneau, l'augmentation de la température était limitée à 80 °C. L'augmentation de l'humidité était également limitée à 5 %, ce qui donnait une humidité à l'intérieur du panneau d'environ 25 % après l'injection de vapeur. Ceci était suffisant pour fabriquer des panneaux de 30 mm avec une faible relaxation et une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa pour un temps de pressage ne dépassant pas 8 minutes. Pour les panneaux de 40 mm, ce programme de pressage ne permettait pas d'obtenir une réduction de l'humidité suffisante. Les panneaux de 40 mm avaient toujours une relaxation d'env. 2 mm mais gardaient leur épaisseur sur toute la surface. La cohésion interne des panneaux de 40 mm était env. 0,2 MPa.

Dans une troisième étape, la teneur en humidité des panneaux était réduite davantage en séchant les copeaux de bois et en réduisant la teneur en eau des mélanges d'adhésifs. Le résultat était une humidité du mélange de 13 à 16 %. Avec le programme de pressage de la deuxième étape, des panneaux de 40 mm pouvaient être fabriqués sans relaxation avec des mélanges d'adhésifs au tanin de quebracho, de mimosa et de pin. Ces panneaux atteignaient une cohésion interne supérieur à 0,4 MPa.

Pour l'amélioration de la résistance à l'eau, deux séries d'essais supplémentaires étaient réalisées. Deux panneaux de 20 mm étaient pressés avec le programme de pressage de l'étape 2 et 3. Un agent hydrophobe était ajouté aux mélanges d'adhésifs.

4.1.7.2 Influence de l'extrait sec, de l'humidité des copeaux et du programme de pressage sur la cohésion interne.

La quantité d'eau présente dans le panneau et son contrôle est le problème le plus important dans la production de panneaux de particules. Ce problème a été soulevé déjà au début de la production des panneaux de particules (Kollmann *et al.* 1955). Pour l'utilisation des mélanges

d'adhésifs au tanin réagissant par autocondensation et fabrique par pressage de injection de vapeur, la quantité d'eau présente pendant le processus de fabrication est particulièrement critique. La distribution de la résine sur la surface du bois dépend de sa dilution et de sa viscosité et la quantité d'eau appliquée avec la résine doit s'évaporer pendant le pressage.

Pour le pressage des panneaux de 20 mm avec du tanin de pin, l'influence de l'humidité dans les panneaux n'avait pas la même importance que pour les panneaux de 30 et 40 mm. Les panneaux de 20 mm pouvaient être pressés avec un temps de pressage de 5 minutes, une humidité des copeaux avant pressage de 4 % et un extrait sec de 40 % du mélange d'adhésif, atteignant ainsi une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa comme le montre la Figure 46. L'humidité du mélange et l'augmentation supplémentaire de celle-ci par l'injection de vapeur pouvait être éliminée du centre des panneaux par conductivité et convection pendant le temps de pressage restant de 4 minutes. Le taux de chauffage de 15 s/mm était suffisamment rapide pour produire une cohésion interne élevée.

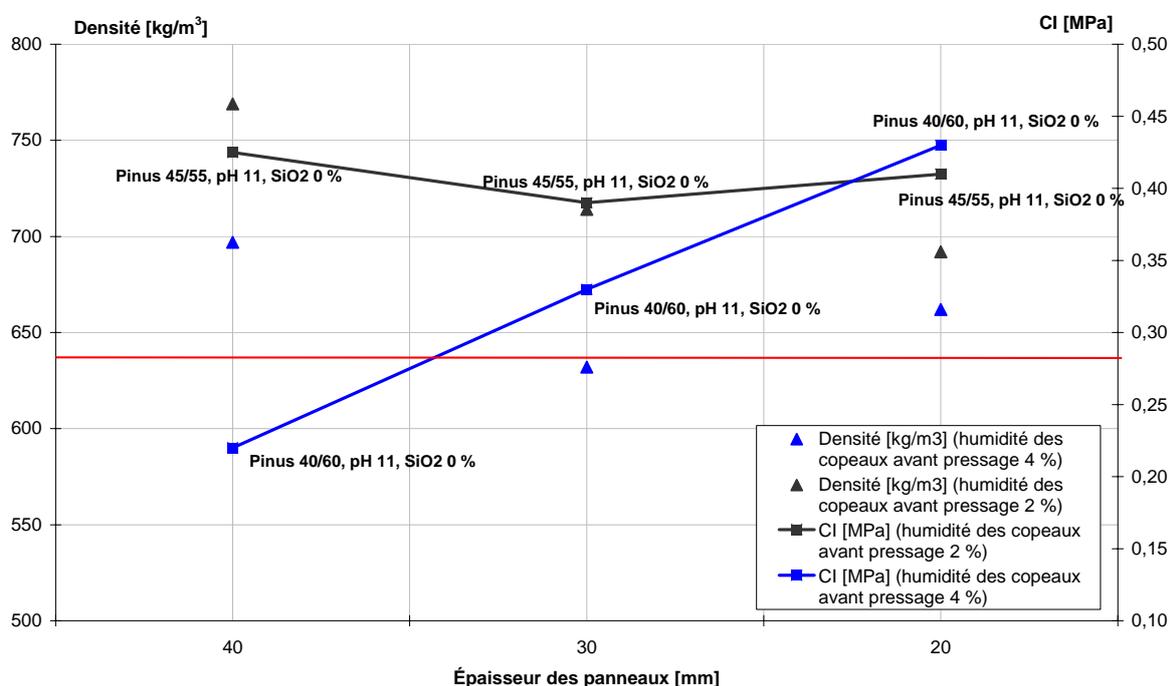


Figure 46: Influence de l'extrait sec, de l'humidité des copeaux et du programme de pressage sur la cohésion interne

En utilisant le programme de pressage modifié n°13 de la deuxième étape, des panneaux de 30 mm, encollés avec du tanin de pin, pouvaient être pressés dans un temps de pressage inférieur à 8 minutes avec une humidité des copeaux avant mélange de 4 % et un extrait sec du mélange d'adhésifs de 40 %. L'augmentation de la température à l'intérieur des panneaux avant l'injection de vapeur et donc la diminution de la reprise d'humidité et la sensibilité du tanin à l'eau pendant l'injection de vapeur était suffisante pour produire des panneaux de 30 mm avec une faible retour viscoélastique et une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa (Figure 46). En réduisant l'humidité des copeaux avant mélange à 2 % et en augmentant la teneur en extrait sec du mélange d'adhésifs à 45 % des panneaux de 40 mm, encollés avec du tanin de pin, pouvaient être pressés également avec une faible retour viscoélastique et une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa.

4.1.7.3 Influence de l'extrait sec, de l'humidité des copeaux et du programme de pressage sur le temps de pressage

Une réduction du temps de pressage en utilisant le même programme de pressage modifié n°13, une augmentation de la cohésion interne et de la qualité des panneaux (pas de retour viscoélastique) pouvait être obtenu en réduisant l'humidité des copeaux avant mélange à 2 % et en augmentant la teneur en extrait sec du mélange d'adhésifs à 45 %. Grâce à la réduction de l'humidité des copeaux avant le pressage et l'augmentation de l'extrait sec du mélange d'adhésifs, le temps de pressage pour les panneaux de 30 mm pouvait être ramené de 8 min à 5 min (Figure 47).

Pour le pressage de panneaux de 40 mm, l'humidité des copeaux, l'extrait sec de l'adhésif, l'humidité à l'intérieur des panneaux pendant le pressage et le choix du bon programme de pressage est d'une importance cruciale. En utilisant un programme de pressage basé sur un programme pour panneaux de 20 mm, une humidité des copeaux avant mélange de 4 % et un extrait sec de 40 % du mélange d'adhésifs, même avec un temps de pressage de 12 minutes, les panneaux présentaient une forte relaxation de 2 mm et plus et étaient enflés au centre. En utilisant le programme de pressage modifié n° 13, les panneaux de 40 mm pressés avec une humidité des copeaux de 4 % et un extrait sec du mélange d'adhésifs de 40 %, les panneaux avaient toujours une relaxation d'env. 2 mm mais gardaient leur épaisseur sur toute la surface. La cohésion interne des panneaux de 40 mm était env. 0,2 MPa (Figure 47). Une augmentation de la cohésion interne à 0,4 MPa et de la qualité des panneaux (pas de relaxation) pouvait être obtenu avec le même programme de pressage en réduisant l'humidité des copeaux avant mélange à 2 % et en augmentant la teneur en extrait sec du mélange d'adhésifs à 45 % (Figure 47). Grâce à la réduction de l'humidité des copeaux avant le pressage et l'augmentation de l'extrait sec du mélange d'adhésifs, le temps de pressage pouvait être ramené de 12 min à 10 min (Figure 47).

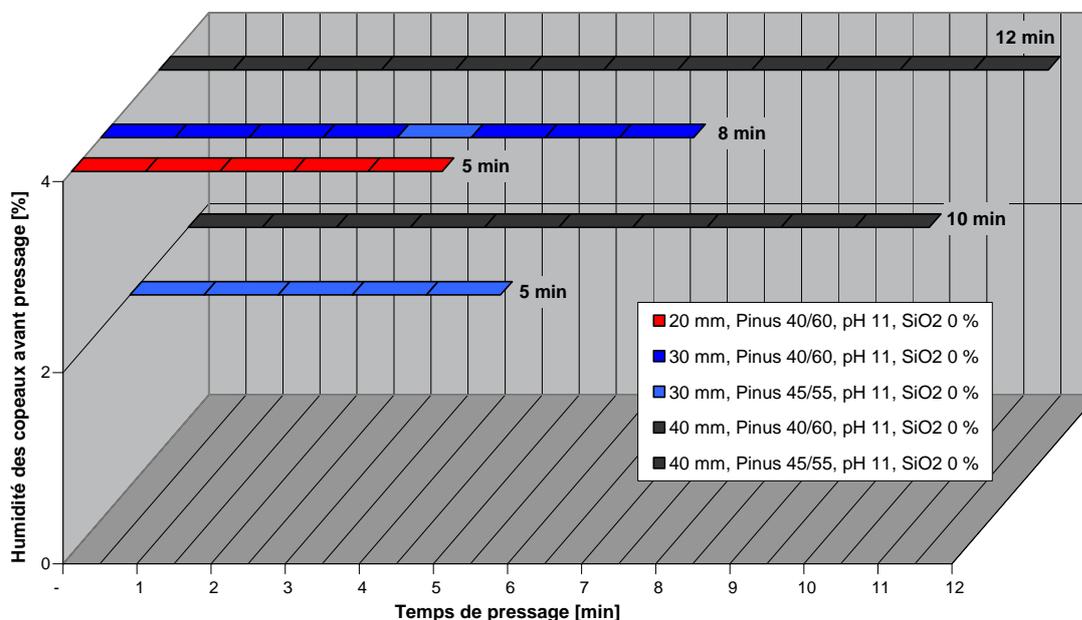


Figure 47: Influence de l'extrait sec, de l'humidité des copeaux et du programme de pressage sur le temps de pressage

Une fois le programme de pressage pour les panneaux de 40 mm défini, un panneau de 40 mm était pressé pour chaque mélange d'adhésifs au tanin de quebracho, de mimosa et de pin. Les résultats confirment que le tanin de pin peut être utilisé pour presser des panneaux de 40

mm avec une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa. Pour le tanin de mimosa, un premier résultat prometteur (cohésion interne de 0,26 MPa) était obtenu. Ceci montre que des études supplémentaires avec le tanin de mimosa sont nécessaires. Pour le tanin de quebracho, une cohésion interne proche de ou supérieur à 0,3 MPa ne pouvait pas être atteint (Figure 48). Les mélanges d'adhésifs au tanin de quebracho ne sont pas de systèmes de collage appropriés lorsque l'injection de vapeur est utilisée.

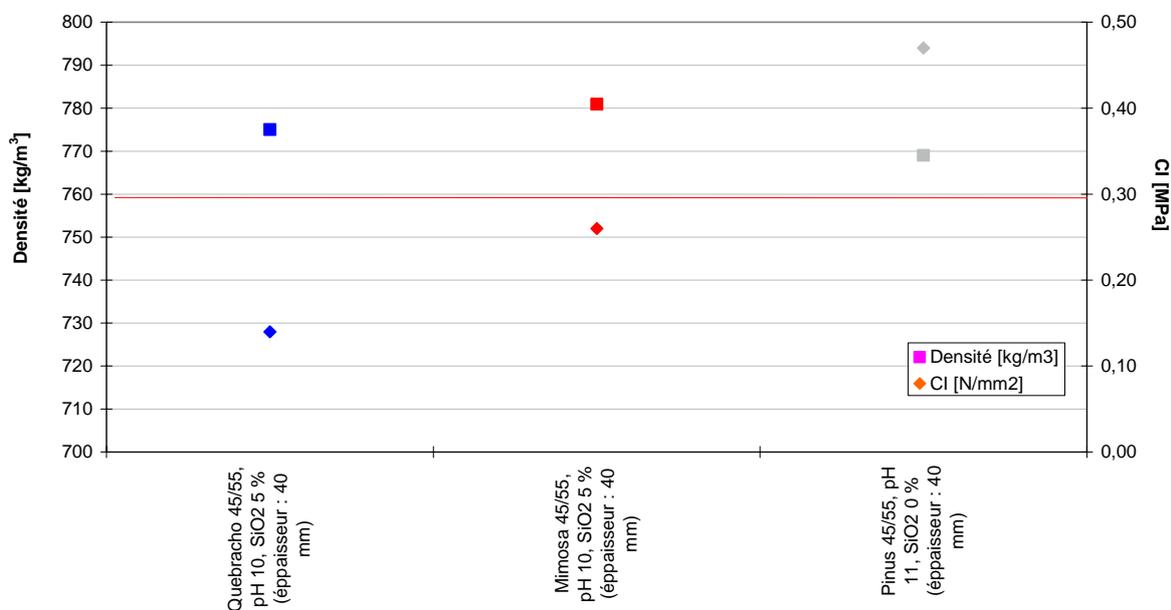


Figure 48: Cohésion interne de panneaux de 40 mm pressés avec du tanin de quebracho, de mimosa et de pin (de gauche à droite)

4.1.7.4 Influence de l'orientation des copeaux sur la cohésion interne

Sur la base des résultats positifs de la production des panneaux au laboratoire avec des formulations de mimosa et de pin la décision a été prise, d'utiliser ces formulations pour la confirmation des résultats obtenus et du programme de pressage combiné à l'échelle industrielle. Une série des panneaux avec une épaisseur nominale de 40 mm et une densité nominale 750 kg/m³ a été produit avec un taux d'encollage de 12% en utilisant des formulations d'adhésif suivante:

- ◇ 45 % de tanin de pin, 55 % d'eau, pH 11, 0 % de SiO₂,
- ◇ 45 % de tanin de mimosa, 55 % d'eau, pH 11, 5 % de SiO₂.

Dans cette étape finale sur la détermination d'influence de l'orientation des copeaux, les paramètres de pressage suivants, ont été utilisés:

Le cycle de pressage duré total 6,5 minutes. La température de pressage était de 180 °C. Le programme de pressage impliquait un début de l'injection de vapeur 2 minutes après le pressage conventionnel des panneaux de 90 s avec une pression de la vapeur de 4 bars.

Les résultats de la cohésion interne des panneaux pressés avec tanin de pin ont montré que l'orientation des copeaux avait un effet bénéfique sur la résistance finale des panneaux, comme montre la figure 49. Pour les panneaux pressés avec tanin de mimosa aucune amélioration n'a été observée.

ration ne pouvait être observé par l'orientation des copeaux. Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour plus améliorer les propriétés des panneaux.

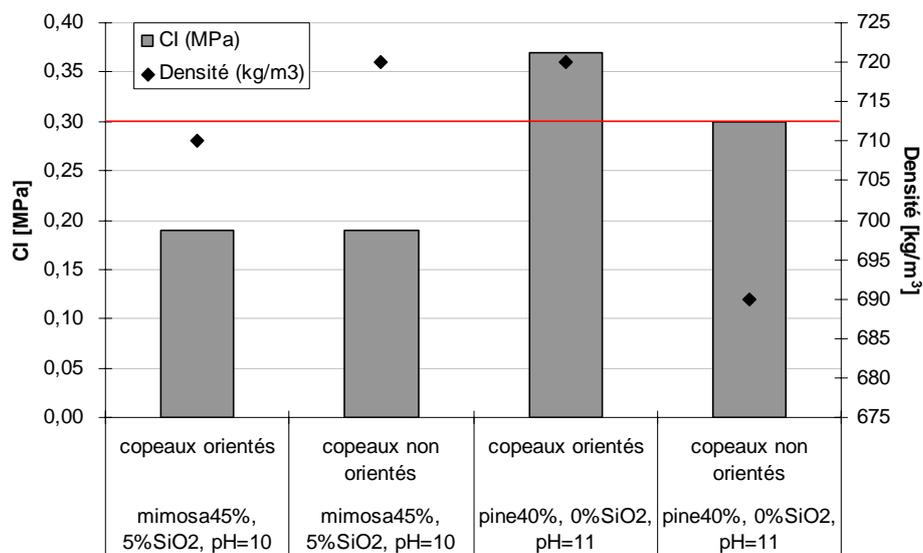


Figure 49: Cohésion interne de panneaux de 40 mm pressés avec du tanin de mimosa et de pin après une orientation des copeaux

4.1.7.5 Conclusions

Pour atteindre les meilleurs résultats de la cohésion interne de panneaux de 40 mm, une faible humidité des copeaux et une teneur en extrait sec des formulations sont appropriés, ce qui permet également des temps de pressage courts. L'orientation des copeaux avait un effet bénéfique sur la résistance finale des panneaux pressés avec tanin de pin.

Le pressage de panneaux de 40 mm nécessite un programme de pressage combiné. Le cycle de pressage doit commencer avec un pressage conventionnel suivi de l'injection de vapeur pour la plastification des copeaux de bois et doit se terminer par un pressage conventionnel. Ce programme de pressage combiné est également approprié pour les panneaux de 20 et 30 mm du point de vue du retour viscoélastique. La sensibilité à l'eau du mélange d'adhésifs au moment de l'injection de vapeur est moindre

Le tanin de pin peut être utilisé pour presser des panneaux de 40 mm avec une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa. Pour réduire le temps de pressage des panneaux de 40 mm, un potentiel d'optimisation existe en modifiant le programme de pressage.

Pour le tanin de mimosa, un premier résultat prometteur (cohésion interne de 0,26 MPa) était obtenu avec le programme de pressage combiné et une teneur en humidité faible. Ceci montre que des études supplémentaires avec le tanin de mimosa sont importantes.

Pour le tanin de quebracho, une cohésion interne proche de ou supérieur à 0,3 MPa ne pouvait pas être atteinte avec le programme de pressage combiné. Les mélanges d'adhésifs au tanin de quebracho ne sont définitivement pas de systèmes de collage appropriés lorsque l'injection de vapeur est utilisée.

4.1.8 Emissions de formaldéhyde

Le but principal de l'étude sur les adhésifs au tanin était une production de panneaux à faible émission ou sans émission de formaldéhyde (EF), capables de satisfaire les exigences pour les panneaux F**** (EF \leq 0,03 mg/l) = Super E0 (EF \leq 1,5 -2 mg/100g) au Japon.

Les réactions impliquant des composés de tannin sont très complexes, mais les études ont prouvé que le HCHO réagit avec les sites C6 et C8 libres de l'anneau A pour former l'adhésif (Kim *et al.* 2003). La substitution préférentielle des flavonoïdes de type phloroglucinol en C8 et de type résorcinol en C6 est liée à la plus grande accessibilité de ces sites. Cette caractéristique des adhésifs au tanin a comme conséquence des émissions de HCHO de panneaux comparables au bois lui-même. Dans la étude présente, des dégagements de formaldéhyde faibles, répondant aux exigences F**** de la norme japonaise ont été obtenus avec des mélanges d'adhésifs de tanin de pin et quebracho comme le montre le tableau 22. Des résultats similaires ont été obtenus par Trosa et Pizzi (2001) et Ballerini *et al.* (2005) pour des mélanges d'adhésifs de tanin de quebracho et des combinaisons d'adhésifs tanin – glyoxal.

Mélange d'adhésif	Emissions de formaldéhyde [mg/100g], panneau sec
45 % tanin de pin, 55 % eau, pH 11, 0 % SiO ₂	0,6
45 % tanin de quebracho, 55 % eau, pH 11, 5 % SiO ₂	0,4
40 % quebracho + 3 % SiO ₂ , pH 10 (Trosa et Pizzi 2001)	0,3
88 % tanin de pin + 12 % Glyoxal (Ballerini <i>et al.</i> (2005)	0,6

Tableau 22: Emissions de formaldéhyde des mélanges d'adhésifs de tanin de pin, quebracho et mimosa

4.2 MELANGES D'ADHESIFS UF/pMDI

Le travail sur les mélanges d'adhésifs UF/pMDI était divisé en deux phases distinctes. La première phase était principalement orientée sur l'analyse et la détermination des changements chimiques des mélanges d'adhésifs UF/pMDI au moyen de différentes méthodes d'analyse (temps de gel, RMN ^{13}C , DRX...) et de microscopie à des états définis. Pour cela, une résine UF commerciale avec un rapport molaire F/U de 1,1 et un extrait sec de 68% dans l'eau était mélangée avec un des deux pMDI. A ces mélanges, 1% en poids d'extrait sec par rapport à l'extrait sec des résines (UF + pMDI) d'une solution de 10 % de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ était ajouté comme durcisseur. La quantité d'eau supplémentaire nécessaire lors de l'ajout du pMDI était également ajoutée. Les proportions des mélanges sont décrites dans le tableau suivant (Tableau 23).

La seconde phase était centrée sur la fabrication des panneaux et étude des propriétés concernant la fabrication et les panneaux finis par des méthodes d'essai normalisées, comme décrit au paragraphe 3.6 « Panneaux : caractérisation et essais », aussi bien que la corrélation visuelle des relations entre les adhésifs et les fibres avec les propriétés des panneaux, essentiellement par la mise en œuvre de la MCBL. Dans cette deuxième phase, le mélange d'adhésif était assemblé en mélangeant l'UF avec le durcisseur (1 % extrait sec/extrait sec (UF), 35 % solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (en basant sur la formulation d'adhésif donné par le partenaire industriel) et la quantité d'eau (chaude) supplémentaire nécessaire lors de l'ajout du pMDI et l'ajout final de pMDI au mélange d'adhésif. Cette formulation était agitée manuellement avec un mixeur à main. Les proportions des mélanges et les propriétés des résines de UF sont décrites dans le tableau suivant (Tableau 23) et dans le tableau 20 au paragraphe 3.3.3.

Résine + pMDI	Combinaisons (résine / pMDI*) [%]	Panneaux de référence:
Phase un		
UF (Kauritec 305) + pMDI**	(90/10), (80/20), (70/30), (50/50), (25/75), (20/80), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF
Phase deux		
UF (G-3185/KW13) + pMDI**	(90/10), (70/30), (50/50), (25/75), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF
UF (G-3184) + pMDI***	(90/10), (70/30), (50/50), (25/75), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF
UF (G-3186) + pMDI***	(90/10), (70/30), (50/50), (25/75), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF
UF (G-3183) + pMDI***	(90/10), (70/30), (50/50), (25/75), (10/90)	100 % pMDI / 100 % UF

*Rapport de UF/pMDI (extrait sec de résine/extrait sec de résine en poids)

** Formulations avec des résines UF commerciales marquées et des pMDI sélectionnés (voir point 3.1.3 et 3.1.4)

*** Formulations avec de l'UF synthétisée et marquée et des pMDI sélectionnés (voir point 3.1.3 et 3.1.4)

Tableau 23: Formulations avec des résines UF marquées et des pMDI sélectionnés

La fabrication des panneaux de fibres avec des différents mélanges d'adhésifs UF/pMDI a été mise en œuvre avec des paramètres de collage constants (taux d'encollage de résine de 12 % (extrait sec/bois sec). L'humidité relative moyenne des fibres encollées était de 12 %. Pour chaque combinaison de mélange d'adhésifs, trois panneaux de laboratoire ont été pressés avec des paramètres de pressage constants comme décrit au paragraphe 3.5.2. Les panneaux ont été expérimentés conformément aux méthodes d'essai normalisées, comme décrit au paragraphe 3.6 « Panneaux : caractérisation et essais ».

4.2.1 Résultats des analyses par microscopie optique à lumière polarisée (MOLP)

Comme toutes les résines à base de formaldéhyde, les adhésifs UF ont longtemps été perçus comme étant dans l'état colloïdal et seulement récemment, le concept que l'état colloïdal ait une influence sur la résine et ses performances et sa stabilité a commencé à émerger. Ce dernier a été observé en particulier dans le cas des résines MUF, bien qu'il soit applicable dans une moindre mesure également aux résines à base de d'UF ou de PF. La formation de particules colloïdales suivi par leur agrégation semble être la voie normale de vieillissement des résines aminoplastes (Despres et Pizzi 2006; Jahiz *et al.* 1999; Mijatovic *et al.* 2002; Pizzi *et al.* 2005; Zanetti et Pizzi 2004) y compris les résines d'UF (Despres et Pizzi 2006; Zanetti et Pizzi 2004). Le vieillissement provoque un blanchissement de la résine. Ceci est une indication macroscopique à la fois de la formation de particules colloïdales et de leur regroupement. Les recherches sur l'agrégation colloïdale de résines MUF ont également montré que l'interruption du mécanisme de l'agrégation colloïdale par de l'urée et des acétals libres permettent d'obtenir de meilleures performances de durcissement. Donc, les investigations sur l'état colloïdal des mélanges de résines pMDI et UF d'un grand intérêt car elles pourraient influencer les performances et le comportement de tels hybrides et donc également les propriétés des panneaux finis.

Les résultats des analyses par microscopie optique à lumière polarisée (MOLP) ont prouvé qu'elles ont une influence certaine sur la résine et ses caractéristiques et sa stabilité et qu'elles ont également une importance pour la compréhension de la nature colloïdale de tels hybrides. Les structures des particules et regroupements colloïdaux que l'on peut voir dans les micrographies sous lumière polarisée de la Figure 50 semblent ne pas être cristallines. Si c'est néanmoins le cas, ceci dépend exclusivement du pourcentage d'UF dans le mélange. Ce qui est intéressant dans les Figures 50 a, b, c'est l'existence de particules rondes dans lesquelles existent d'autres agrégats de particules différents et clairement colloïdaux, à l'état durci du système. Une des résines du système de mélange forme donc les grandes particules colloïdales dans lesquelles sont contenues les particules colloïdales de la seconde résine.

Comme les images des Figure a, b se réfèrent à des résines polymérisées, il est intéressant de constater que ces particules sont conservées dans les particules polymérisées même dans l'état polymérisé du mélange de résines. Pour savoir quelle résine se trouve à l'intérieure et quelle résine forme les particules enveloppantes, il apparaît donc que la résine isocyanate forme l'enveloppe et que les agrégats à l'intérieur sont formés par la résine UF, comme le montrent les Figures 50 c, d, lorsque l'isocyanate est absent. Il s'agit d'une observation intéressante si l'on considère l'absence d'eau dans le système de résines, les résines de la Figure 50 étant dans leur état polymérisé. Ceci permet de penser que les oligomères UF à poids moléculaire plus élevé quittent l'eau à partir de l'instant où ils atteignent une certaine taille colloïdale ou un certain poids moléculaire pour migrer dans les gouttelettes d'isocyanate. La réaction de polymérisation a lieu ensuite de l'UF à l'UF dans la gouttelette d'isocyanate et de l'UF au MDI qui le contient également dans la gouttelette d'isocyanate.

En conclusion, les résultats de l'analyse MOLP ont montré des structures colloïdales dans lesquelles des structures oligomères et colloïdales d'une résine (UF) ont migrées dans l'autre résine (pMDI). En plus, les structures des particules semblent ne pas être cristallines. Si c'est néanmoins le cas, l'on va étudié par l'analyse DRX suivantes.

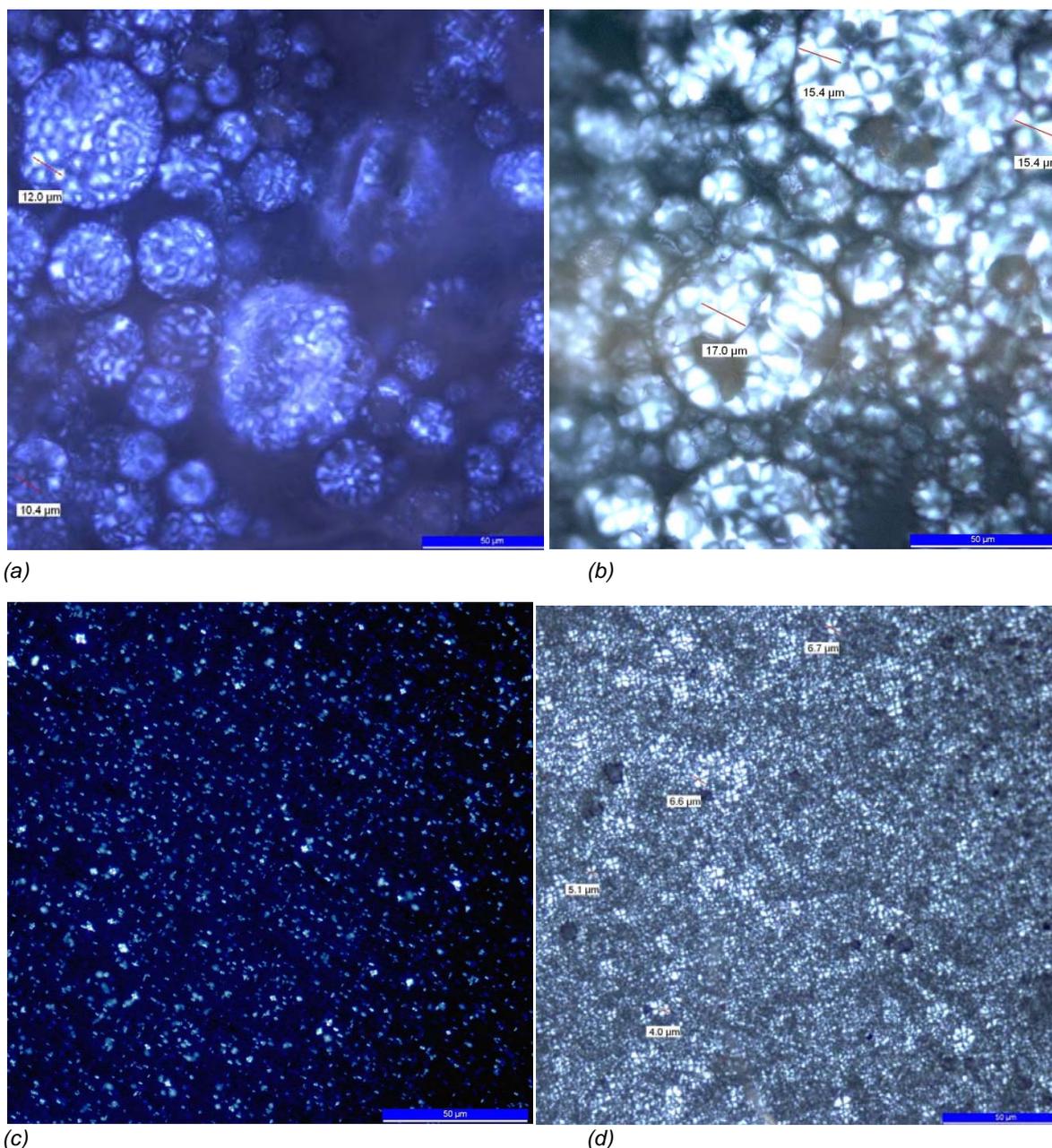


Figure 50: Microscopie en lumière polarisée de résines moulées polymérisées (a) UF/pMDI 70/30, (b) UF/pMDI 50/50, (c) UF/pMDI 100/0 c.-à-d. UF seul pour contrôle, (d) UF/pMDI 0/100 c.-à-d. pMDI seul pour contrôle

4.2.2 Résultats du temps de gel

Les résultats des temps de gélification du Tableau 24 montrent que les échantillons de résines polymérisées obtenus en appliquant la norme des temps de gélification UNI 9059:1987 à 100°C, étaient obtenus dans des temps suffisamment courts pour être industriellement significatifs (moins de 300 secondes, indiqué par le partenaire industriel). Dans la réalité, la couche interne d'un panneau de bois n'atteint sa température maximale entre 100 °C et 115 °C (généralement inférieure à 105 °C à 110 °C) pendant un temps inférieur à 3 minutes. Ceci est dû aux temps de pressage à chaud courts utilisés dans l'industrie des panneaux de bois pour la polymérisation des adhésifs pour bois. Généralement l'étude du temps de gel ne donne une indication sur le comportement de l'adhésif pendant le temps d'assemblage fermé (développement de l'adhérence de l'adhésive en corrélation avec le temps de pressage) mais il donne une indication sur la réactivité de l'adhésif. Lors des résultats présents il semble que le pMDI émulsionné a une meilleure corréaction avec l'UF, résultant en des temps de gélification plus

courts à partir d'un rapport pMDI/UF de 50/50 (Figure 51). Cela peut être une indication sur une force finale de la résine durcie plus élevée.

Bien qu'il ait été constaté qu'une coréaction se produit (Despres *et al.* 2006 ; Simon *et al.* 1993), dans le concept des temps de polymérisation courts il est important de déterminer si et dans quelle mesure la coréaction se produit dans les conditions d'application industrielle de ces résines. Donc une étude traite ensuite l'analyse RMN ^{13}C des produits de la réaction UF/pMDI durcis, a été effectuée aussi bien pour la résine seule que pour la résine dans le panneau fini lui-même.

UF/pMDI	Temps de gel (100°C) (s)	
	pMDI non émulsionné	pMDI émulsionné
100/0	100	-
90/10	79	80
70/30	72	72
50/50	72	89
25/70	108	175
10/90	179	236
0/100	242	319

Tableau 24: Temps de gel à 100°C de mélanges d'adhésifs composés de différentes proportions relatives de résines UF et pMDI en présence d'un durcisseur de 1% de chlorure d'ammonium.

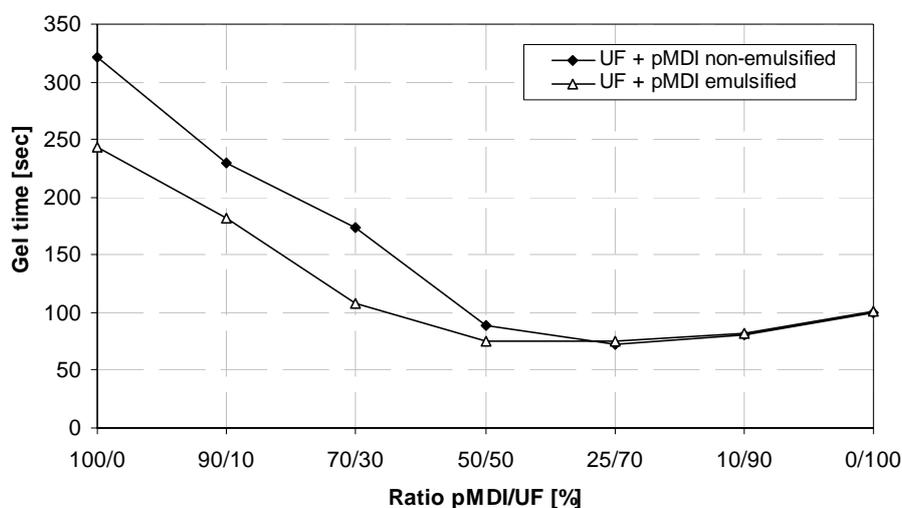


Figure 51: Temps de gel à 100°C de mélanges d'adhésifs composés de différentes proportions relatives de résines UF et pMDI en présence d'un durcisseur de 1% de chlorure d'ammonium.

4.2.3 Analyse DRX des mélanges UF/pMDI

Il a été démontré qu'un autre moyen d'analyser les effets sur la résistance finale de la résine UF durcie, est une analyse par diffraction des rayons X de résines UF préparées après durcissement (Ferg *et al.* 1993). Dans l'étude présente, les résines gélifiées/polymérisées obtenues au moyen de l'essai de temps de gélification ont été séchées à l'air libre à température ambiante jusqu'au durcissement et ensuite moulées pour une analyse DRX.

L'analyse DRX des mélanges UF/pMDI montrait une structure caractéristique de matériau amorphe, caractéristique des résines UF (Levendis *et al.* 1992 ; Ferg *et al.* 1993), superposée d'une structure microcristalline moins évidente. La Figure 52 montre un exemple de la variation de l'intensité des raies de diffraction en fonction de l'angle 2θ .

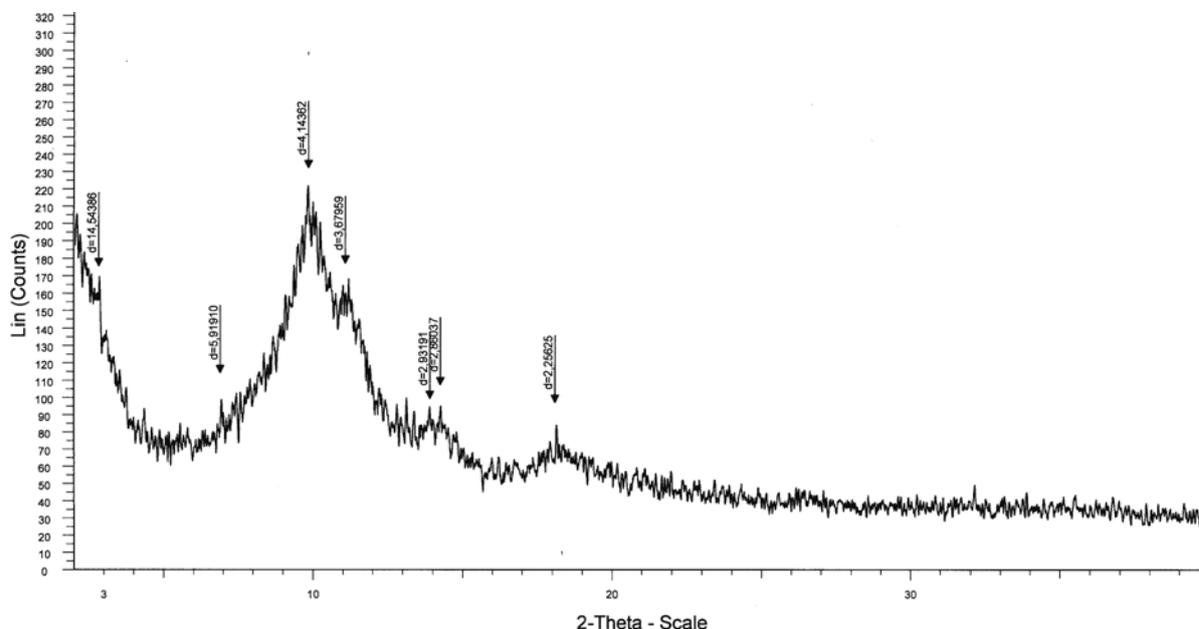


Figure 52: Diffraction des rayons X d'un système de résine UF/pMDI polymérisé : Diffractogramme des rayons X des réflexions en fonction de l'angle 2θ pour la résine 70/30 UF/pMDI.

La Figure 53 montre le pourcentage de cristallinité obtenu par l'analyse DRX des différentes combinaisons UF/pMDI. On peut observer la relation pratiquement linéaire entre les proportions de la résine UF en pourcentage et la cristallinité relative du système. Pour des pourcentages d'extrait sec supérieurs à 70 % de résine UF, la cristallinité relative aussi bien du mélange pMDI/UF émulsionné et du mélange non émulsionné semble croître un peu moins vite.

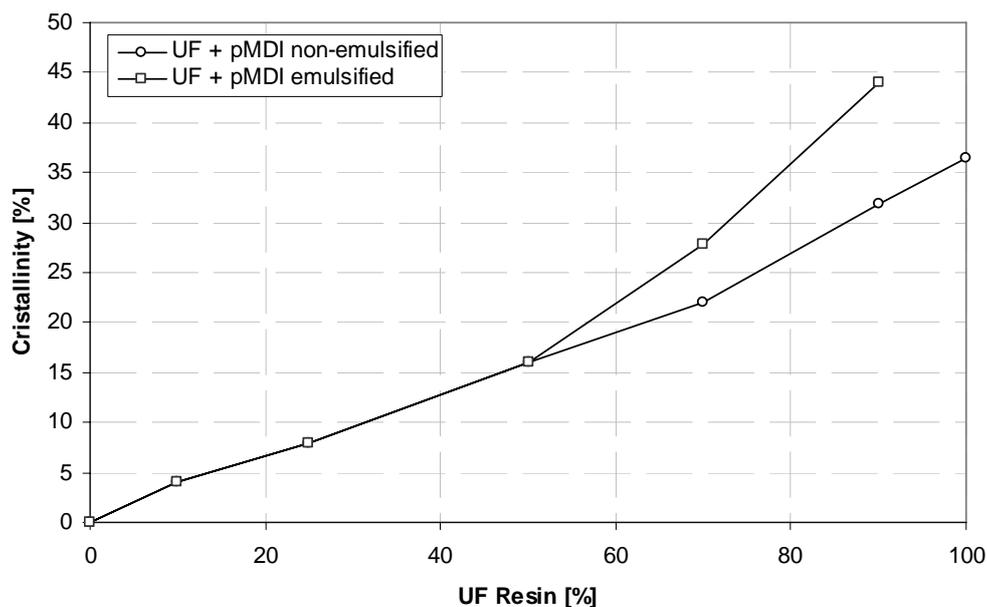


Figure 53: Diffraction des rayons X d'un système de résine UF/pMDI polymérisé : Variation du pourcentage de la cristallinité en fonction du pourcentage d'extrait sec de résines UF dans le système UF/pMDI lors de l'utilisation de pMDI émulsionné et non émulsionné

Pour une résine UF pure, donc pour 100% d'urée, le niveau de cristallinité obtenu était de 37 % ce qui correspond approximativement à un rapport molaire U/F de 1:1,1, confirmé également par les résultats d'autres auteurs (Ferg *et al.* 1993) (Tableau 25). Pour des rapports U/F inférieurs (< 50 %), la réaction entre l'UF et le MDI semble être légèrement plus forte. Le mélange avec du pMDI émulsionné présente un degré de cristallinité plus élevé. Ceci veut dire que l'interaction entre l'UF et le MDI émulsionné est moins forte qu'entre l'UF et le MDI non émulsionné. Il apparaît donc que la coréaction entre le MDI non émulsionné et l'UF se produit plus facilement. Ces résultats sont contraires aux résultats de l'étude de temps de gélification. Ici, il semble que le pMDI émulsionné a une meilleure coréaction avec l'UF, avec pour résultat des temps de gélification plus courts à partir d'un rapport pMDI/UF de 50/50.

Increase in urea molar proportion						
	1:1,8	1:1,5	1:1,3A	1:1,1A	1:0,9A	1:0,7A
Cristallinity	17%	21%	24%	43%	47%	74%

Tableau 25: Proportion de la cristallinité de résines d'UF au différent proportions molaires durcie seul (Ferg *et al.* 1993)

Ferg *et al.* (1993) ont démontré que, plus le pourcentage de cristallinité est élevé, plus la réticulation tridimensionnelle de la résine est faible, par conséquent plus la résistance de la résine durcie est faible. Dans l'étude présente on a pu observer la même tendance pour les résultats de l'analyse DRX de différentes combinaisons d'UF/pMDI. La corrélation entre la proportion de la cristallinité de la résine d'UF/pMDI durcie seul (Figure 53), et la performance de la même résine utilisée comme adhésif dans le panneau fini lui-même, représenté par la cohésion interne déterminé pour des panneaux de fibres dures (HDF)(Figure 54), a montré: plus le pourcentage de cristallinité est faible (p. ex. pour le pourcentage d'extrait sec de résines UF dans le système UF/pMDI de 10 % vers 90 %), plus la cohésion interne est élevée (I.B. UF/WC 300 10/90 : 1,37 MPa vers 10/90 1,26 MPa).

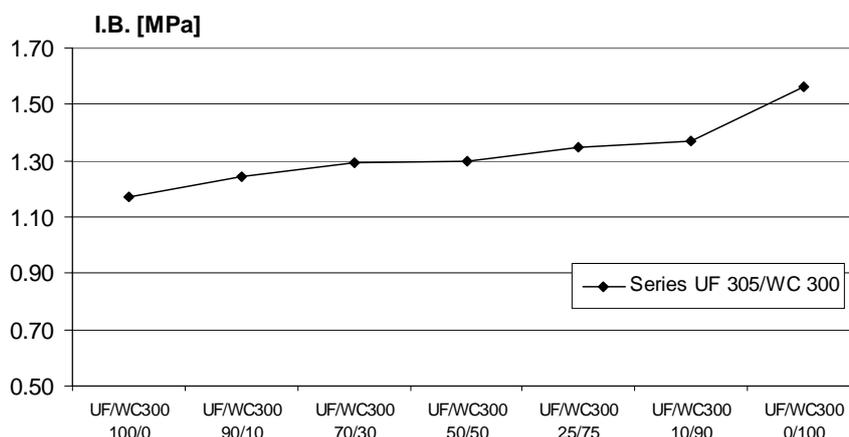


Figure 54: Cohésion interne (IB) des séries de résine UF/WC-300

4.2.4 Spectroscopie RMN ^{13}C en phase solide

Les résultats des temps de gel (voir Tableau 24) montrent que les échantillons de résines durcies et destinées à l'analyse RMN, obtenus par l'essai du temps de gel à 100 °C (UNI 9059:1987), étaient obtenus dans la limite imposée (< 300 s). Pour l'analyse par spectroscopie RMN ^{13}C de résines UF/pMDI il était important de déterminer si et dans quelle mesure la coréaction se produit dans les conditions d'application industrielle de ces résines.

Les spectres RMN ^{13}C du système de résines UF/pMDI polymérisé ont montré que les ponts d'uréthane dérivés de la réaction du groupe isocyanate avec le groupe hydroxyméthyle de l'urée se forment même pour des temps de polymérisation courts, mais ils se forment dans des proportions moindres que ce qui a été constaté pour des temps de polymérisation beaucoup plus longs (Figure 55) (Despres *et al.* 2006; Wieland *et al.* 2006). Les raies pertinentes sont montrées dans la (Figure 55) et ont été discutées en détail par ailleurs (Despres *et al.* 2006; Wieland *et al.* 2006). Toutefois, les spectres RMN ^{13}C de panneaux HDF préparés avec le système de résines UF/pMDI mélangées et des temps de pressage courts semblent confirmer que la réticulation due à la formation de polyurétes et de biurétes est prédominante dans la réticulation du pMDI seul mais également pour les systèmes de résines UF/pMDI. Elles confirment également que des groupes isocyanate résiduels sont présents dans le panneau fini (Figure 56).

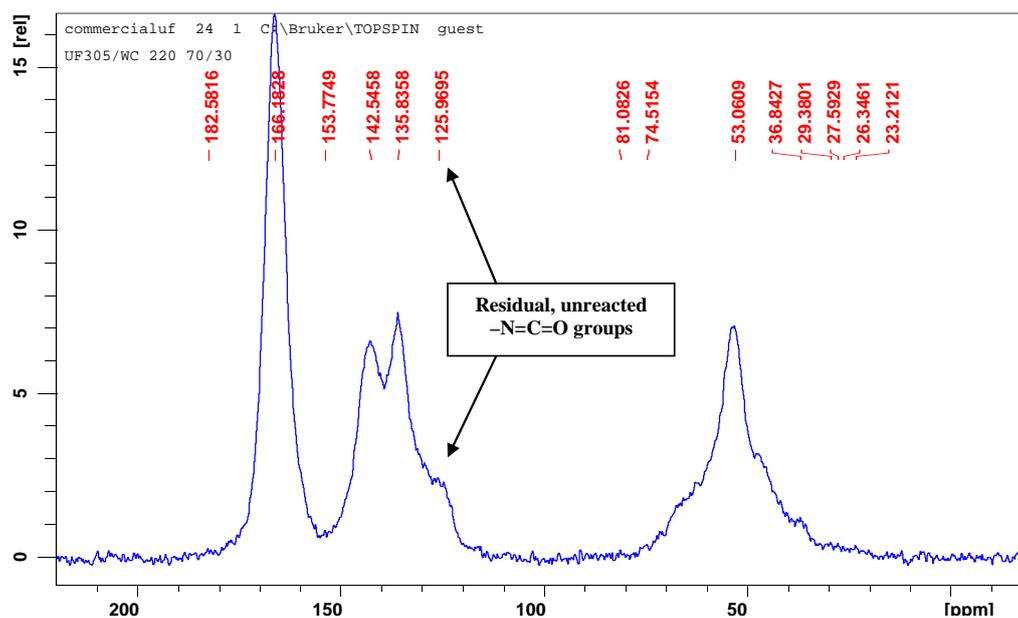


Figure 55: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C Spectre RMN ^{13}C d'un système de résines UF/pMDI 70/30 polymérisé

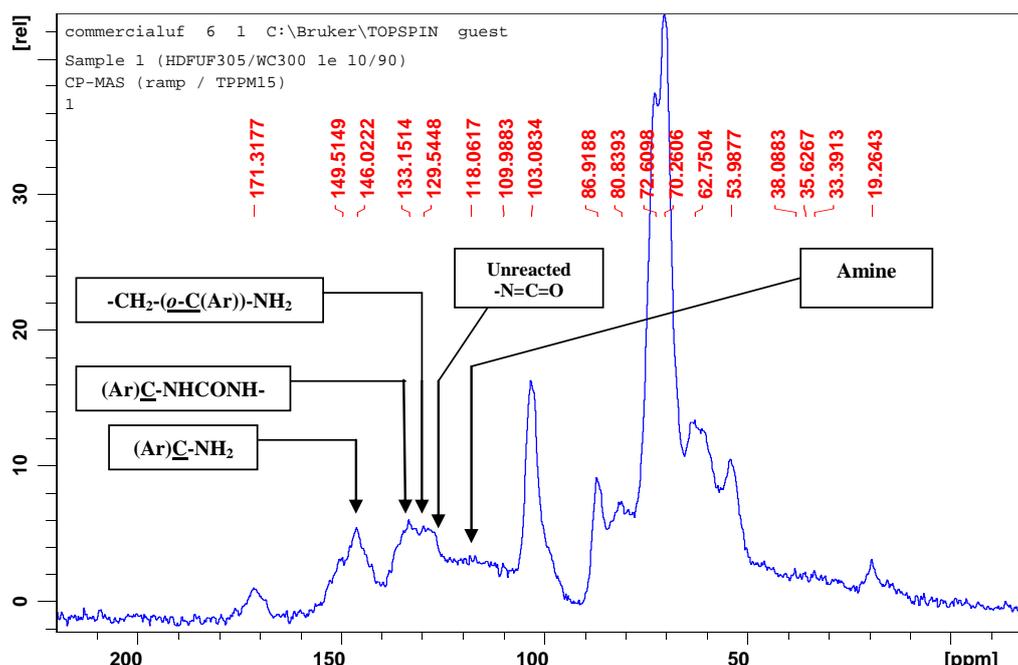


Figure 56: Spectre RMN ^{13}C d'un système de résines UF/pMDI 10/90 polymérisé dans le panneau fini

Leur proportion augmente lorsque la proportion de pMDI dans le système augmente. La présence ou l'absence d'uréthanes dans les panneaux ne pouvait pas être confirmée directement car malheureusement les raies pertinentes sont masquées par les signaux des hydrates de carbone de la cellulose et des hémicelluloses du bois.

Une étude précise des déplacements RMN CP MAS ^{13}C en phase solide de la coréaction a déjà été effectuée (Despres *et al.* 2006) pour des proportions de 20/80 en poids de résine UF/pMDI. Les déplacements des polyurées, des biurées, des amines, de l'acide carbamique, des groupes isocyanate non polymérisés prisonniers dans le réseau figé et durci, des uréthanes et des réseaux UF traditionnels ont été identifiés. Toutefois, cette étude ne prenait pas en compte la polymérisation accélérée, ni la courte durée imposée aux adhésifs pour le bois, ni la variation relative de ces groupes en fonction des proportions relatives de ces deux résines.

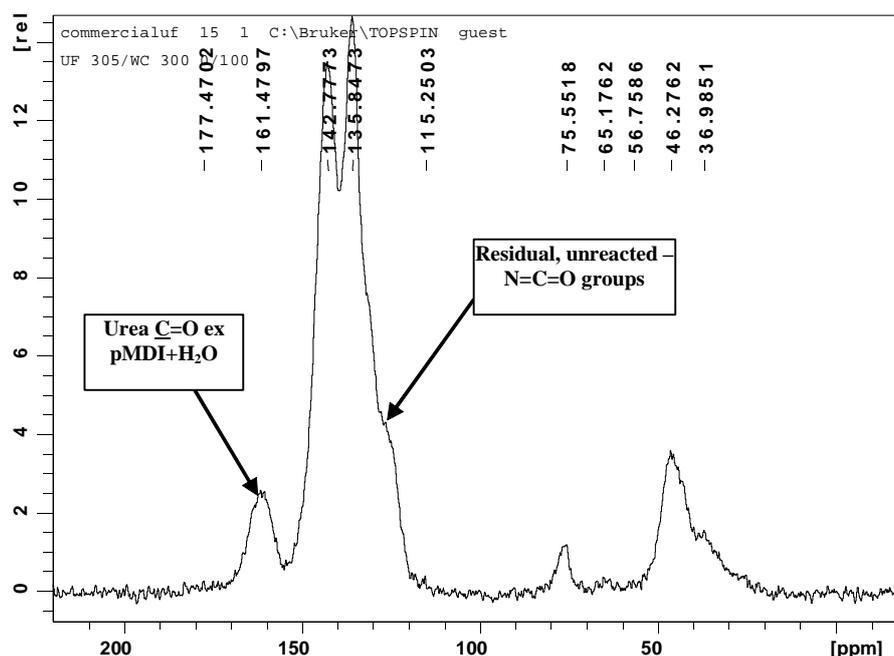


Figure 57: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide de contrôle du produit durci obtenu par la réaction d'un pMDI non émulsionné avec l'eau à 100°C après gélification en 241 secondes

Les figures 57 à 63 (voir aussi annexes) montrent les spectres RMN ^{13}C en phase solide de la réaction de la résine UF avec le pMDI non bloqué obtenus en variant les proportions relatives UF/pMDI. Les spectres obtenus avec l'isocyanate émulsionné ne sont pas présentés ici car ils donnaient dans tous les cas des résultats comparables à ce qui est décrit ici. L'étude précédente (Despres *et al.* 2006) a clairement montré que parmi les deux structures possibles qui peuvent être formées, celle (i) obtenue par la réaction du groupe isocyanate avec le groupe hydroxyméthyle de la résine UF et celle (ii) obtenue à la place par la réaction directe avec les groupes amides $-\text{NH}_2$ et $-\text{NH}$ de la résine UF, seulement la première forme ensemble avec les produits de la réaction de l'isocyanate avec l'eau est présente.

La présence des ponts $-\text{CH}_2-$ qui relie l'uréthane à l'urée (69,5-74 ppm) est séparée et bien distincte du déplacement des ponts $-\text{CH}_2-$ qui relie deux urées obtenues par autocondensation de la résine UF et des ponts $-\text{CH}_2$ internes qui relient les anneaux aromatiques à l'intérieur du pMDI. Dans la Figure 57, la réaction de l'isocyanate avec l'eau présente clairement les raies à 46,5 et à 37-40 ppm, toutes deux étant caractéristiques des ponts $-\text{CH}_2$ qui relient les anneaux aromatiques à l'intérieur du pMDI. Dans la Figure 57, on peut également voir les raies à 142,3 ppm attribuées aux carbones aromatiques du pMDI attachés au groupe amine formé par la réaction du $-\text{NCO}$ avec l'eau et la décomposition de l'acide carbamique

en amine et CO_2 . La raie à 135-136 ppm appartient au carbone aromatique dérivé de la structure initiale du pMDI et attaché au groupe amine secondaire de l'urée obtenue par la réaction du pMDI avec l'eau produisant des polyurées et des biurées.

Les ponts méthylènes internes de la structure MDI sont observés dans la Figure 57 à 46,5 et à 37-40 ppm, tous deux étant caractéristiques des ponts $-\text{CH}_2$ qui relient les anneaux aromatiques à l'intérieur du pMDI. Ce signal est généralement très large (entre 35 et 47 ppm) et présente toujours une raie principale et plusieurs raies plus petites ainsi que des paliers (Despres *et al.* 2006). Les déplacements attendus par le calcul des différentes structures MDI devraient se trouver à 41,06 ppm pour l'amine dérivée MDI+eau et à 40,6 ppm ou moins pour l'acide carbamique en tant que produit intermédiaire de la réaction et généralement instable (Despres *et al.* 2006). Les raies dans la plage de 155 à 170 ppm présentent également un intérêt, les principales raies se situant à 157 et 160,5 ppm, toutes deux appartenant au groupe carbonyle des différentes polyurées et biurées substituées dérivées de la réaction de l'amine (dérivée de la réaction initiale d'un isocyanate avec l'eau) et un autre groupe isocyanate. Les raies des groupes carbonyles des polyurées substituées à 152,8 ppm et des biurées à 153,2 ppm sont masquées par la largeur de la raie à 142,3 ppm. Le faible signal des groupes carboxyles de l'acide carbamique à 155,8 est également visible. Les séries de raies observées dans la Figure 57, indiquent que les produits de la réaction principale du pMDI avec l'eau correspondent à de polyurées, des biurées, de l'amine et de l'acide carbamique. Les larges raies des spectres masquent ou sont composées de la majorité des déplacements qui ne sont pas directement visibles. Toutefois, le signal à 125-126 ppm des groupes isocyanate non polymérisés et immobilisés dans le réseau sont clairement identifiables sous forme de palier dans la Figure 57.

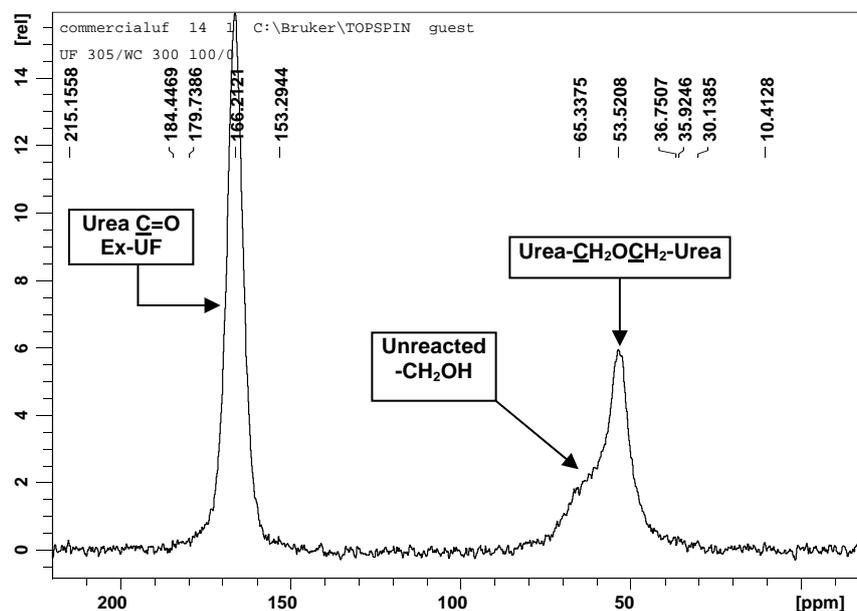


Figure 58: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide de contrôle de la résine UF + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium, durcie à $100\text{ }^\circ\text{C}$ en 100 secondes

La Figure 58 montre les déplacements observés dans les spectres de la résine UF du commerce utilisée et confirmés par d'autres auteurs (Cheung *et al.* 1994). Le signal du groupe carbonyle de l'urée se situe à 165-167 ppm. Les seuls groupes méthylène présents sont ceux qui relient deux urées résiduelles qui se présentent sous forme de palier à 47-48 ppm. Il est intéressant de noter que dans les urées polymérisées rapidement comme c'est le cas dans la Figure 58, les paliers habituellement étroits 1 à 53-55 ppm et à 65 ppm, appartenant respectivement aux ponts d'éther de méthylène ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$) entre les urées et au groupe hydroxyméthyle ($-\text{CH}_2\text{OH}$) toujours non polymérisé de la résine UF, deviennent des raies dominantes. Ceci décrit correctement la structure de matrices UF juste polymérisées et rapide-

ment gélifiées, comme c'est le cas ici, où les ponts d'éther de méthylène ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$) dominant 10, 11 se réarrangent ensuite sous forme de ponts méthylène avec libération de HCHO. La palier à 65 ppm est relativement peu marqué mais encore suffisamment intense indiquant que lors de la polymérisation initiale de la résine, une proportion visible de groupes hydroxyméthyle ($-\text{CH}_2\text{OH}$) de la résine UF reste non polymérisée dans le réseau initial rapidement figé.

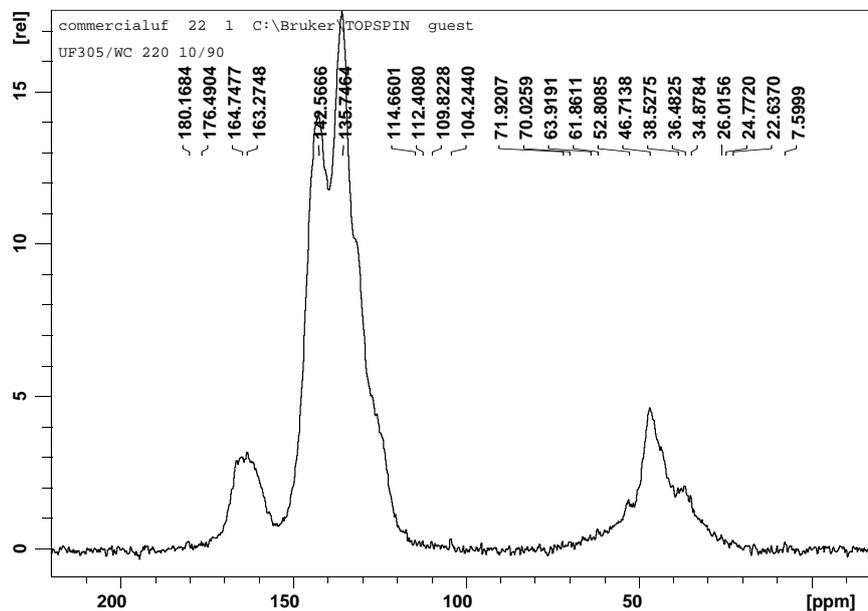


Figure 59: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 10/90 en poids dans l'eau à 100°C , + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.

Les figures 59 à 63 montrent les spectres de la réaction des mélanges UF/pMDI 10/90, 25/75, 50/50, 70/30 et 90/10 après gélification et séchage à l'air libre. Ceux-ci sont marqués par l'augmentation relative de la proportion des ponts d'éther de méthylène ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$) à 53 ppm appartenant au réseau dérivé d'UF pur, et la diminution relative des signaux à 46 ppm et à 36-38 ppm des ponts méthylène ($-\text{CH}_2-$) internes du pMDI lorsque la proportion relative de la résine UF dans le mélange augmente. Les trois raies sont clairement distinctes dans le cas du mélange 50/50 dans la Figure 61.

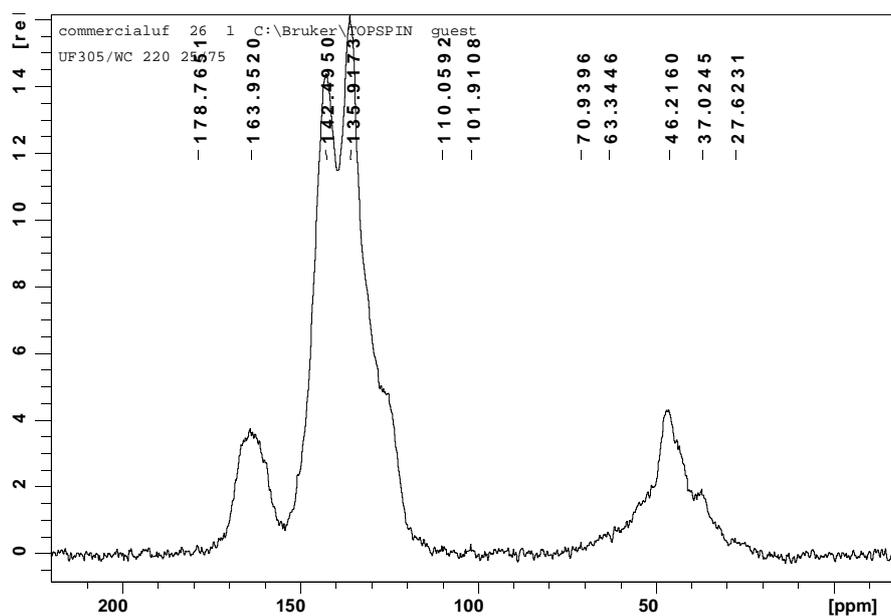


Figure 60: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 25/75 en poids dans l'eau à 100°C , + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.

Le déplacement du groupe C=O des polyuréées dérivées du MDI à 157-160 ppm se décale d'abord à 163 ppm (fig. 60) et ensuite à des valeurs supérieures (165-166 ppm), ce qui est caractéristique pour l'urée appartenant à la résine UF lorsque la résine UF est prédominante dans le mélange (supérieure à 50 % en poids) (figures 61-63).

Les figures 59 à 63 indiquent la diminution progressive des raies 135,7 et 142,5 ppm de l'isocyanate lorsque les proportions relatives du pMDI descendent en dessous de 50%. Finalement, on note dans les figures 59 à 63 le palier à 125-126 ppm qui correspond au déplacement du carbone du groupe isocyanate $-N=C=O$ resté non polymérisé (Despres *et al.* 2006). Ceci est visible dans toutes les figures 59 à 63. Ce palier signifie que malgré la forte présence d'eau et de groupes UF réactifs, des groupes isocyanate non polymérisés survivent dans une certaine mesure et subsistent dans la matrice durcie. Plus la proportion initiale de pMDI est faible plus leur présence est faible, dans les figures 62 et 63, leur présence est nettement plus faible que dans les autres mélanges. Néanmoins, par rapport à l'isocyanate présent, le pourcentage de groupes isocyanate non polymérisés semble rester approximativement constant. Ceci est probablement dû au figeage précoce du réseau pendant la polymérisation de ces systèmes. La proportion maximale peut être observée dans le cas du pMDI seul à titre de contrôle dans la Figure 57.

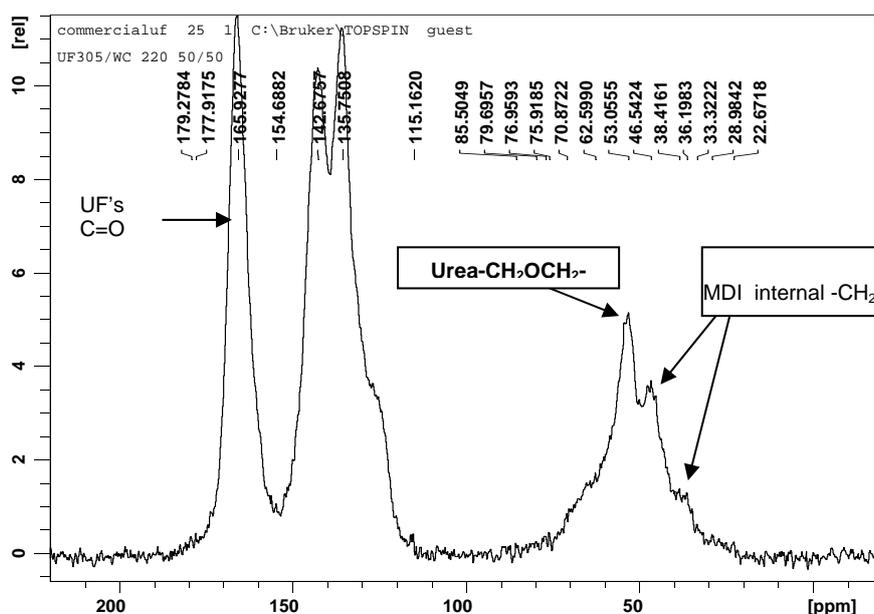


Figure 61: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 50/50 en poids dans l'eau à 100°C, + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium

Les spectres RMN dans les figures 59 à 63 indiquent que la coréaction des deux résines, avec la formation de ponts d'uréthane impliquant le groupe isocyanate et le groupe méthylol de la résine UF, dont la présence systématique dans des proportions visibles à des temps de polymérisation plus longs a déjà été constaté, est plutôt limitée pour les temps de polymérisation plus courts caractéristiques pour la majorité des adhésifs pour panneaux de bois, surtout en présence d'un durcisseur UF. De ce fait, dans la fig. 60, avec une proportion UF/pMDI de 25/75, la présence d'uréthane est pratiquement négligeable et seulement dans la fig. 61, avec une proportion UF/pMDI de 50/50, la présence systématique d'un palier relativement important à 69-75 ppm, principalement à 70 ppm ($-\text{CH}_2$ de l'uréthane formée par la réaction de $-N=C=O$ et du $-\text{CH}_2\text{OH}$ de la résine UF) peut être constatée.

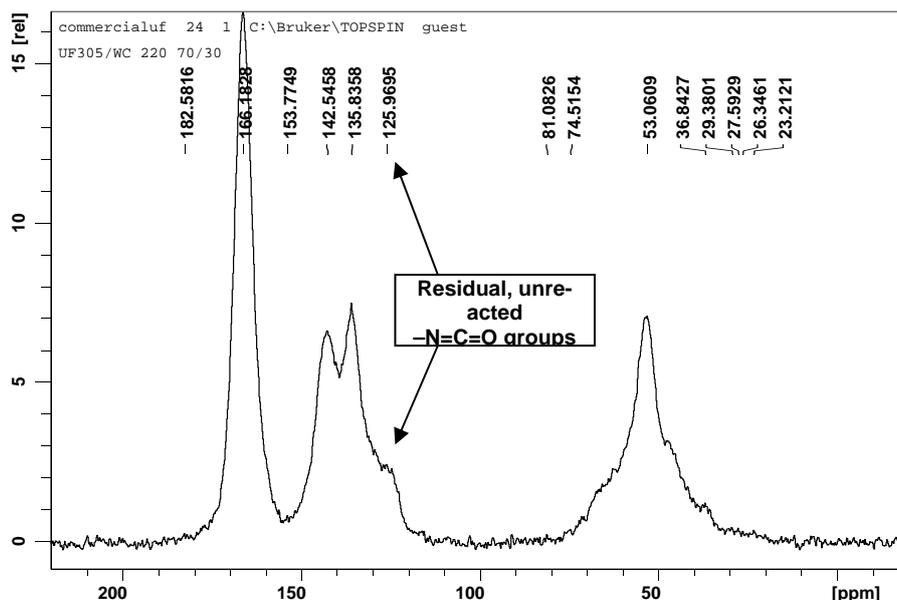


Figure 62: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 70/30 en poids dans l'eau à 100°C , + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.

Les figures 64 à 67 montrent des spectres RMN CP MAS ^{13}C en phase solide des fibres de bois utilisées pour la préparation des panneaux HDF en laboratoire (fig. 64) et du panneau HDF fabriqué avec des mélanges UF/pMDI 10/90, 25/75 et 70/30 (figures 65 à 67). La fig. 64 montre la structure classique du bois, avec les structures de raies dominantes de la cellulose et des hémicelluloses. Sont visibles les raies C1, C2, C3, C5 des hydrates de carbone du bois et les raies doubles C4 et C6 identifiant l'état amorphe et cristallin des hydrates de carbone de la structure du bois. Les raies caractéristiques de la lignine du bois à 150-154 ppm et 60-65 ppm sont également visibles.

Dans la fig. 65 (UF/pMDI 10/90), les deux raies principales de la réaction du pMDI avec l'eau sont visibles. D'abord la raie de 146 ppm masquant par sa largeur les faibles raies de la fibre à 149,5 (encore légèrement visible dans la fig. 65) et à 154 ppm. La raie de 146 ppm correspond à la raie de 143 ppm observée pour la résine pure. Ensuite, la raie de 133-136 ppm du carbone aromatique du pMDI attaché au groupe amide secondaire de l'urée finale dérivée de la réaction du pMDI avec l'eau. La raie à 129,5 ppm appartient aux carbones aromatiques de l'amine en ortho des ponts méthylène internes à la structure du pMDI dérivée par la réaction du MDI avec l'eau. Le palier à 125-126 ppm semble exister ici également et être raisonnablement important à cause de la proportion de pMDI (90%) plutôt élevée. Ceci est d'un intérêt considérable car il démontre que dans les conditions de pressage rapide des panneaux de fibres fins, les groupes isocyanate non polymérisés restent dans le panneau. Leur proportion décroît nettement avec l'augmentation de l'UF et la diminution du pMDI (figures 66 et 67).

Les figures 65 et 66 montrent également une raie à 118 ppm. Cette raie à 118 ppm appartient aux carbones en ortho aromatiques et au groupe d'acide carbamique de la réaction du pMDI avec l'eau et aux carbones en ortho aromatiques des groupes uréthanes de la coréaction du pMDI avec l'UF. La raie à 70 à 75 ppm qui prouverait la coréaction du pMDI avec les groupes méthylol de l'urée n'est pas visible car elle est masquée par la structure des raies dominantes des hydrates de carbone du bois. Le groupe carbonyle de l'urée de la résine UF est particulièrement visible sous forme d'une série de raies de 157 à 161 ppm dans la fig. 67 (70% UF).

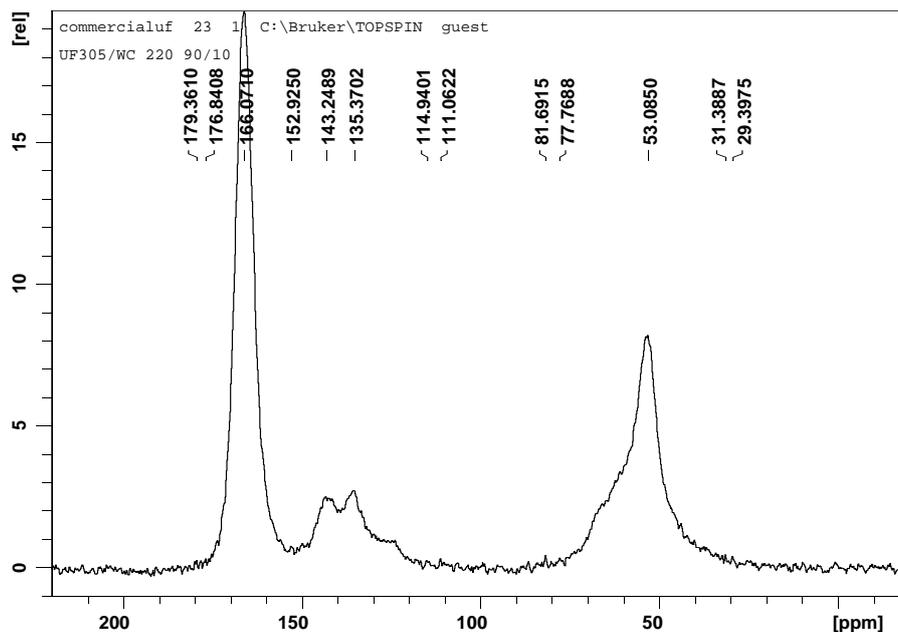


Figure 63: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 90/10 en poids dans l'eau à 100°C, + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.

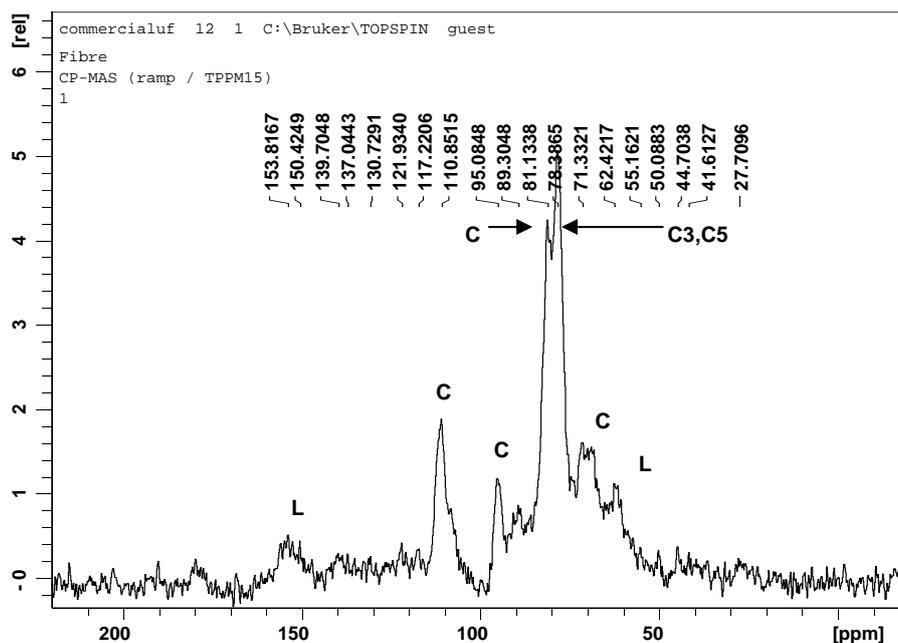


Figure 64: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide de fibres de bois utilisées pour la fabrication des panneaux HDF. La lettre C indique les déplacements caractéristiques des atomes de carbone des hydrates de carbone du bois. La lettre L ceux de la lignine du bois.

Les résultats RMN du panneau de bois lui-même ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la présence ou l'absence d'uréthanes directement dans le panneau, mais seulement indirectement à travers les spectres RMN de la résine polymérisée rapidement. L'analyse RMN du panneau lui-même permet néanmoins de voir la présence de polyurées et de biurées dont la réaction est complète et d'amines dont la réaction est incomplète. Ceci est dû à la réaction du pMDI avec l'eau des fibres et de la résine UF et semble être le mécanisme principal de réticulation du pMDI dans les panneaux, dans des conditions de pressage rapide significatives des applications industrielles. Elle permet également de démontrer par observation directe que les groupes isocyanate non polymérisés résiduels restent dans les panneaux dans les condi-

tions de pressage industrielles des panneaux. On peut avancer l'argument, que l'ambiance chaude et humide à l'intérieur du panneau dans la presse chauffée ou plus tard l'humidité de l'air, pendant la durée de vie du panneau, pourrait être suffisante pour polymériser les groupes uréthanes non polymérisés et les transformer en amines ou urées. Néanmoins, des doutes peuvent être exprimés concernant cette possibilité car il a été démontré que les réseaux d'autres polycondensats résistant aux intempéries et à l'eau sont tellement hydrophobes pour fournir une protection contre l'action de l'humidité même si des liaisons intrinsèquement hydrophiles sont profondément enfouies dans le réseau.

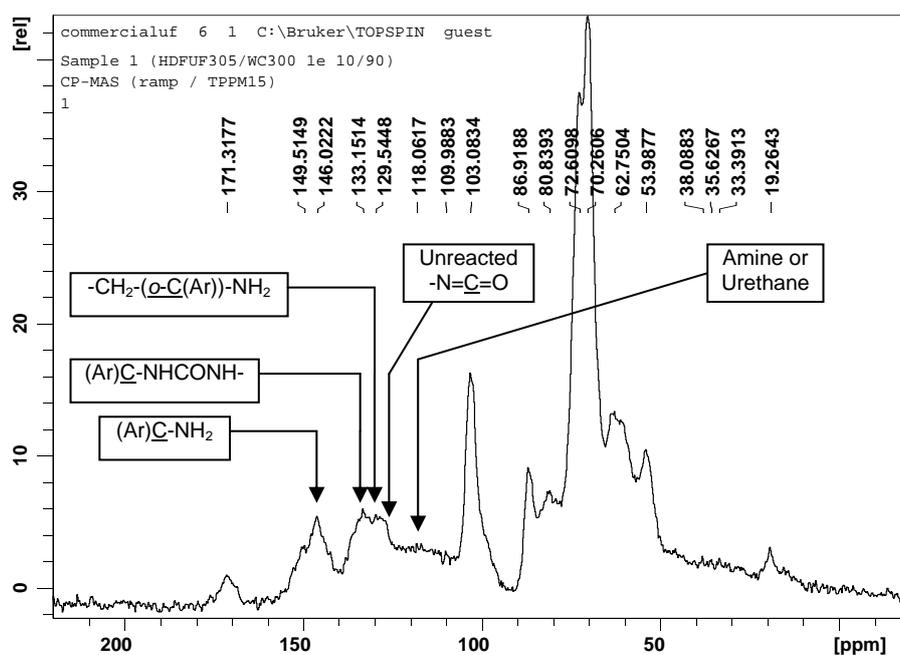


Figure 65: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du panneau HDF collé avec une résine UF/pMDI dans les proportions 10/90 en poids + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.

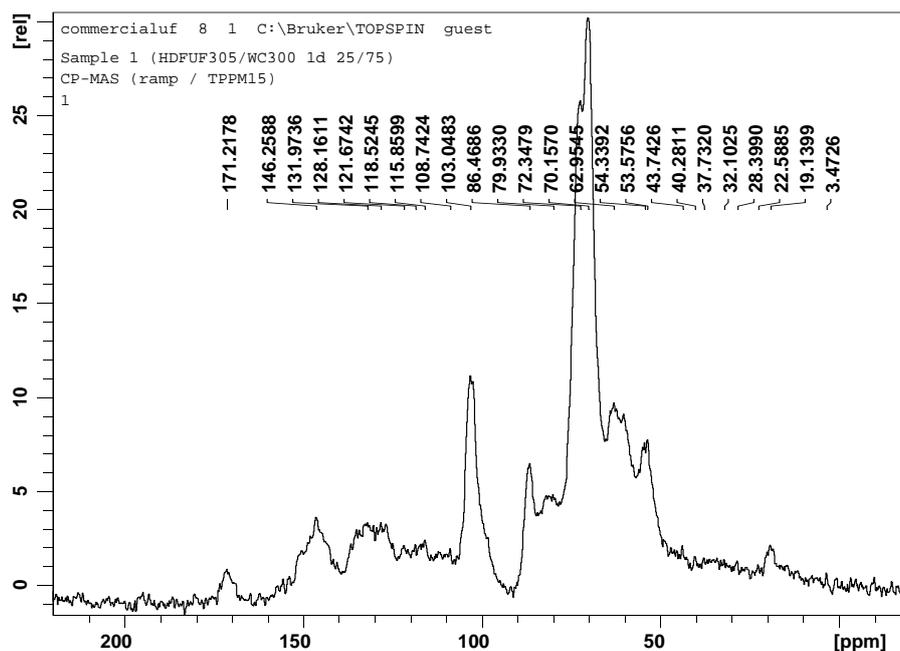


Figure 66: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du panneau HDF collé avec une résine UF/pMDI dans les proportions 25/75 en poids + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.

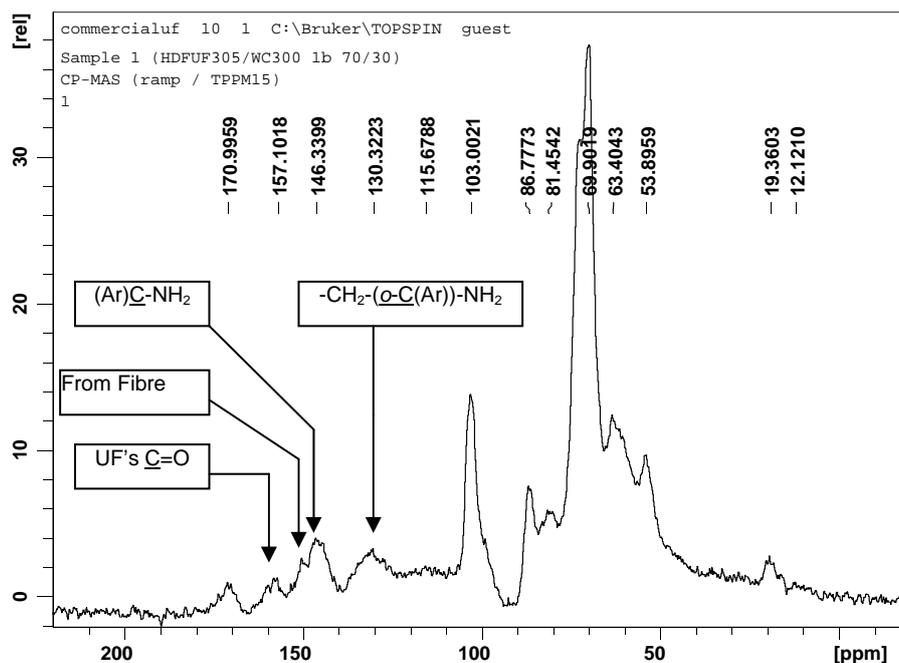


Figure 67: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du panneau HDF collé avec une résine UF/pMDI dans les proportions 70/30 en poids + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.

4.2.4.1 Conclusion

L'analyse RMN de résines durcies a montré que la réaction dans des conditions de polymérisation rapide telles qu'utilisées dans l'industrie des panneaux de bois produit des ponts uréthanes dérivés de la réaction du groupe isocyanate avec le groupe hydroxyméthyle de l'urée. Néanmoins, il apparaît qu'ils se produisent dans des proportions moindres que ce qui a été constaté pour des durées de polymérisation beaucoup plus longues. La réticulation par le biais de la formation de polyurées et de biurées lors de la réaction du groupe isocyanate avec l'eau est prédominante dans la réticulation du pMDI seul et des systèmes de résines UF/pMDI. Des proportions relativement élevées de groupes isocyanate non polymérisés résiduels immobilisés dans le réseau qui se forme sont systématiquement présentes, leur proportion décroît significativement avec l'augmentation de la proportion de résine UF et la diminution de celle du pMDI. Dans ces conditions de polymérisation rapide, la résine UF même pour un rapport molaire faible comme utilisé ici, semble autocondenser à cause d'une proportion anormalement élevée de liaisons d'éther de méthylène plutôt que par les ponts méthylène seuls. Une proportion significative de groupes hydroxyméthyle résiduels non polymérisés peut également être constatée dans le réseau d'autocondensation de l'UF.

Une analyse RMN directe des panneaux HDF collés dans des conditions de pressage rapide avec différentes proportions du système UF/pMDI ne permet pas de confirmer la présence ou l'absence d'uréthanes car les raies concernées sont masquées par les signaux des hydrates de carbone de la cellulose et des hémicelluloses. Elle confirme néanmoins que la réticulation par le biais de la formation de polyurées et de biurées lors de la réaction du groupe isocyanate avec l'eau est prédominante dans la réticulation du pMDI seul et des systèmes de résines UF/pMDI. Elles confirment également que des groupes isocyanate résiduels sont systématiquement présents dans des quantités visibles dans le panneau fini. Leur proportion augmente lorsque la proportion de pMDI dans le système augmente.

4.2.5 Propriétés des panneaux

Le objectif de la fabrication des panneaux MDF avec les mélanges de résines définis et analysés avec des méthodes décrites précédentes, était l'étude des paramètres de fabrication et des propriétés des panneaux. Pour cela, les caractéristiques techniques des panneaux, notamment le profil de densité, la cohésion interne (IB) le gonflement en épaisseur (TS) et le dégagement de formaldéhyde aussi bien que la pertinence du mélange des résines pour l'enrobage des fibres ont été étudiés. Une récapitulation des résultats des essais effectués sur les panneaux est montrée dans les Tableau 26 et Tableau 27.

4.2.5.1 Densité et profil de densité

Une caractéristique clé des panneaux à base de bois est le profil de densité à dans le sens de l'épaisseur du panneau. Il a été identifié comme une des caractéristiques importantes qui corèlent très bien avec la cohésion interne et les propriétés physiques des panneaux. La formation du profil de densité est influencée par le processus de pressage, qui a des effets sur les performances des panneaux. Mais pas seulement les actions combinées qui ont lieu pendant la consolidation et après que la presse ait atteint la position finale (p. ex. épaisseur) ont une influence sur la formation du profil de densité vertical (Winistorfer *et al.* 1999; Thoemen 2002).

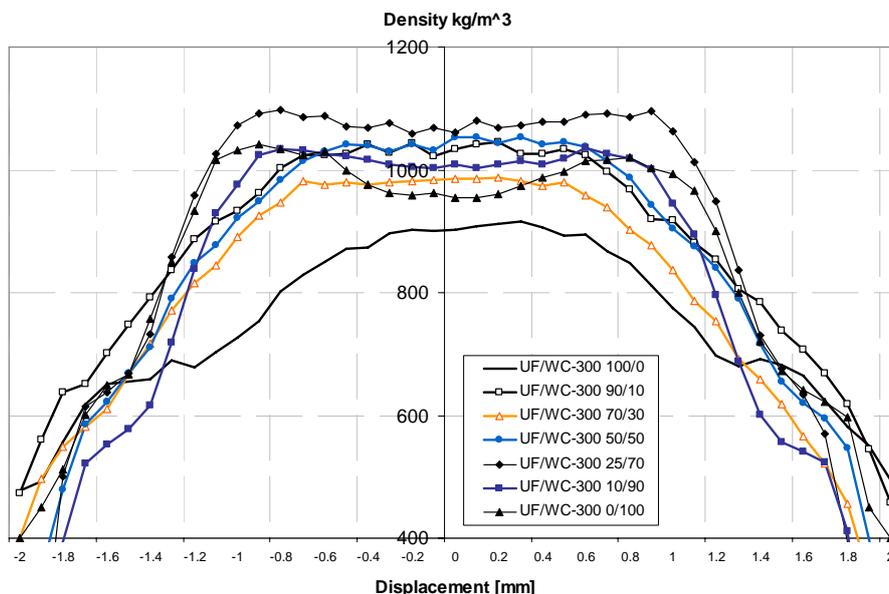


Figure 68 : Profil de densité de panneaux HDF des séries de mélanges d'adhésifs UF/WC-300

L'étude préliminaire d'adhésifs UF/pMDI pour panneaux HDF a montré des résultats intéressants concernant l'influence des hybrides et également le rôle de l'état colloïdal du mélange d'adhésifs sur la formation du profil de densité des panneaux (Wieland *et al.* 2005). Il semble que la portion de durcisseur dans la formulation a une influence sur la performance et le comportement des hybrides et donc sur la formation du profil de densité vertical. Aux mélanges utilisés, 1% en poids d'extrait sec par rapport à l'extrait sec des résines (UF + pMDI) d'une solution de 10 % de sulfate d'ammonium était ajouté comme durcisseur. Plus, la quantité d'eau supplémentaire nécessaire lors de l'ajout du pMDI était également ajoutée. Ainsi la portion du durcisseur dans la formulation lors de la réduction de l'UF dans la formulation n'a pas été réduite. Il semble que, par conséquent, plus la proportion de pMDI et donc la proportion de durcisseur dans la formulation est élevée, plus la densité moyenne du panneau est élevée et plus le profil de densité est différent. Cela semble arriver également en présence d'eau et dans les conditions prédominantes de polymérisation acide des résines (en présence du durcisseur).

Pour la compréhension de ces effets, nous avons essayé de développer une méthode de visualisation de l'aspect colloïdal des adhésifs appliqués/polymérisés sur les fibres et après le pressage dans les panneaux qui pourrait aider à expliquer cette influence comme décrit au point 4.2.6.

Contrairement à la production des panneaux HDF de l'étude précédente, pour l'étude principale suivante, sur la détermination des paramètres de pressage, propriétés des panneaux MDF des résines d'UF / pMDI et les analyses MCBL, le mélange d'adhésif était assemblé en mélangeant l'UF avec le durcisseur en basant la proportion du durcisseur sur la formulation.

La densité nominale de 680 kg/m^3 a été atteinte pour tous les panneaux MDF, en moyenne à 97 %, avec une tendance vers des densités plus élevées comme indiqué dans les Tableau 26 et Tableau 27. Pour tous les panneaux fabriqués avec des mélanges d'adhésifs UF/Desmodur VKS 20 et UF/Desmodur XO 672 E, en réduisant la quantité de durcisseur pour l'UF (1 % extrait sec/extrait sec (UF), solution de 35 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) lors de la réduction de l'UF dans la formulation, un profil de densité uniforme a été obtenu pour tous les panneaux et toutes les séries d'essais (Figure 69). Ces résultats sont contraires aux résultats de l'étude précédente sur des panneaux HDF. Ici, il semble que la portion de durcisseur dans la formulation a une influence sur la performance et le comportement des hybrides et donc sur la formation du profil de densité vertical : plus la proportion de pMDI dans la formulation est élevée, plus la densité moyenne du panneau est élevée et plus le profil de densité est différent (Figure 68).

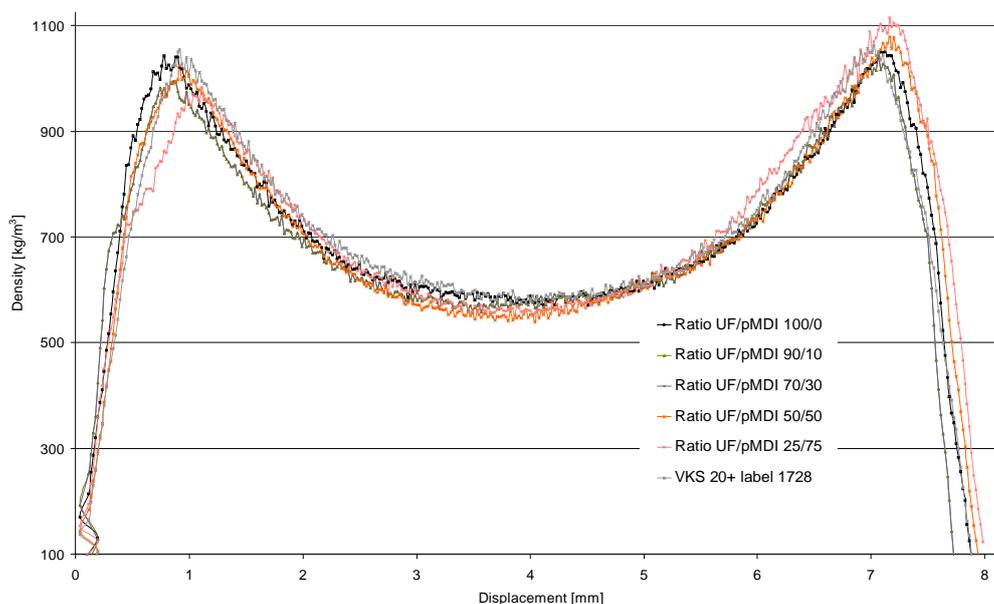


Figure 69 : Profil de densité de panneaux MDF des séries de mélanges d'adhésifs G-3184/Desmodur VKS 20

4.2.5.2 Cohésion interne (CI) et gonflement en épaisseur (TS)

Les résultats des caractéristiques mécaniques des panneaux MDF montraient des différences significatives entre les performances des mélanges d'adhésifs avec des rapports molaires UF différents tout comme entre les MDI émulsifiables et non émulsifiables. En général, les caractéristiques mécaniques (CI resp. IB, TS) des panneaux MDF obtenus avec des mélanges d'adhésifs UF-MDI augmentent comparées à celles des panneaux réalisés avec 100% UF et 100% pMDI en utilisant des mélanges d'adhésifs avec un taux UF/MDI plus élevé (avec ajout de durcisseur pour l'UF $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Globalement, dans toutes les séries d'essais, des valeurs

IB plus élevées (82,35 % de toutes les séries d'essais) des valeurs TS plus faibles (56,25 % de toutes les séries d'essais) ont été déterminées pour les mélanges d'adhésifs avec UF du pMDI VKS 20 non émulsifiable comparé aux mélanges d'adhésifs avec du pMDI XO 672 E émulsifiable (Figure 70 et Figure 71). L'augmentation la plus forte de l'IB (108 %, comparé à l'IB de 100 % des panneaux UF, définie comme valeur de référence) a été obtenue par les formulations avec un rapport molaire UF faible (G 3184/VKS et G 3184/XO 672 E) et un rapport UF/pMDI de 25 à 75 (Figure 72 et Figure 73). En général, dans toutes les séries d'essais des mélanges d'adhésifs avec un rapport molaire UF faible et du pMDI VKS 20 non émulsifiable aussi bien qu'avec du pMDI XO 672 E émulsifiable ont montré la plus grande amélioration des caractéristiques mécaniques comme. p. ex. de la IB, même comparé aux panneaux 100 % UF G-3184 et 100 % pMDI. Il semble que les meilleurs résultats concernant l'amélioration des caractéristiques des panneaux MDF sont dus à la bonne copolymérisation de l'UF à faible rapport molaire et des deux MDI.

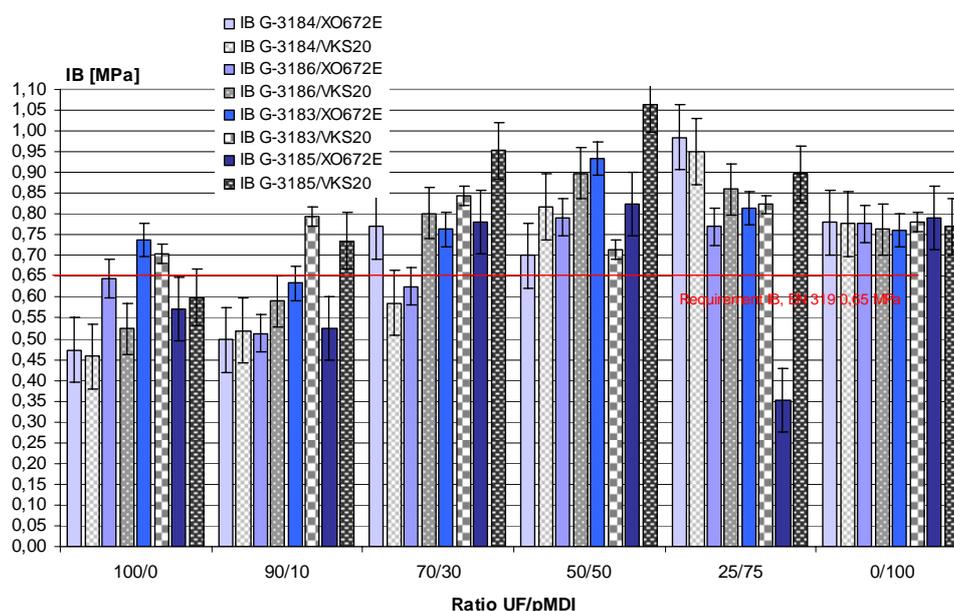


Figure 70 : Cohésion interne (IB) des séries UF/Desmodur VKS 20 et UF/Desmodur XO 673 E

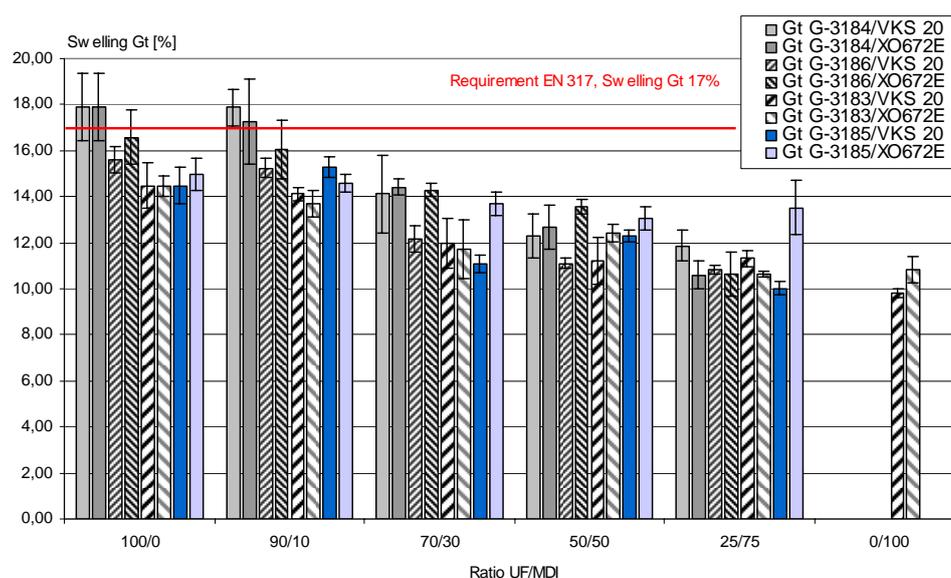


Figure 71 : Gonflement en épaisseur Gt des séries UF/Desmodur VKS 20 et UF/Desmodur XO 672 E

Comme on pouvait s'y attendre, dans toutes les séries d'essais, les panneaux fabriqués avec l'UF G-3183 synthétisé avec un rapport molaire de 1,1/1 (F/U) ont remplis les exigences

pour l'IB (0,65 MPa pour des panneaux MDF de 8 mm) le TS (gonflement $G_t < 17\%$) en partant de panneaux fabriqués avec 100 % UF jusqu'aux panneaux avec 100 % pMDI (Figure 70 et Figure 71). Ces résultats sont suivis des mélanges d'adhésifs réalisés à partir d'UF (KW13/G-3185) commerciale avec également un rapport molaire de 1,1/1 (F/U) et par l'UF G-3186 synthétisée avec un rapport molaire de 0,93/1 (F/U).

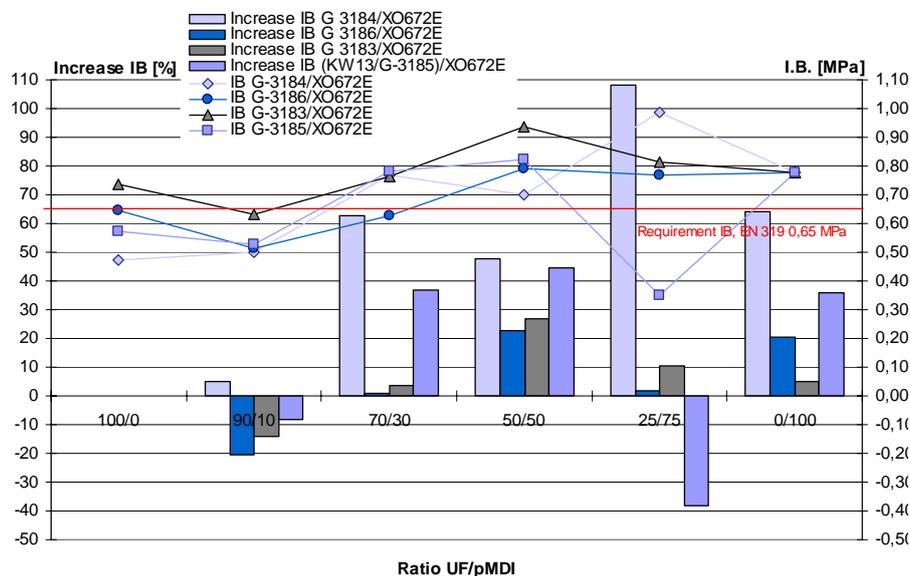


Figure 72 : IB [MPa] et augmentation de l'IB [%] par la réaction du pMDI avec l'UF/Desmodur XO 672 E

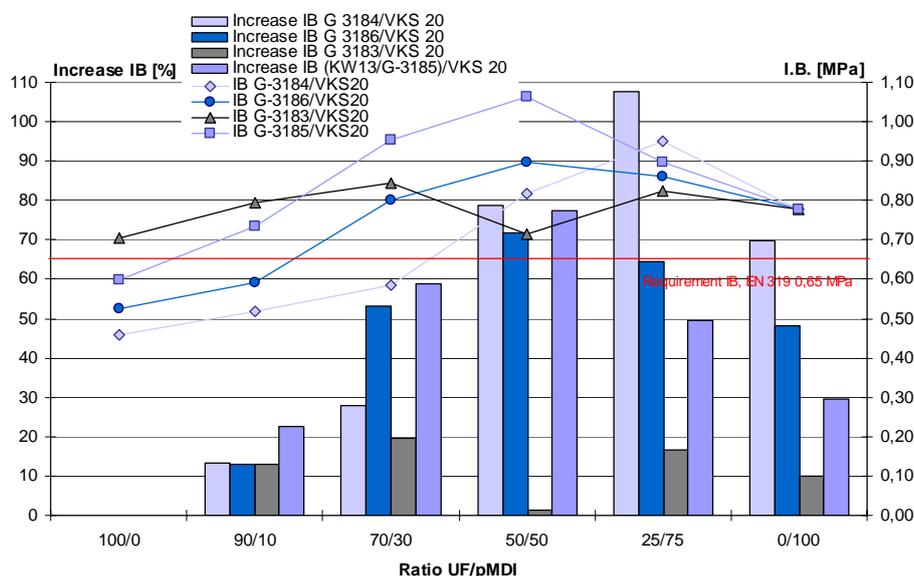


Figure 73 : IB [MPa] et augmentation de l'IB [%] par la réaction du pMDI avec l'UF/Desmodur VKS 20

Les résultats des caractéristiques mécaniques des panneaux MDF montraient des différences significatives entre les performances des mélanges d'adhésifs avec des rapports molaires UF différents tout comme entre les MDI émulsifiables et non émulsifiables. Comme le montre la Figure 72, les valeurs IB sont réduites (-21 %, -14%, -8%) comparées à l'IB des panneaux 100 % UF, pour le mélange avec du pMDI XO 672 E émulsifiable, pour des rapports UF/pMDI de 90/10. Ceci pour les mélanges d'adhésifs avec un rapport molaire plus élevé (1,1/1 (F/U) UF G-3183, KW13/G-3185) et G-3186 avec un rapport molaire de 0,93/1 (F/U). La seule exception était le rapport molaire UF faible pour lequel l'IB était améliorée de 5 %.

Comparé aux résultats avec le MDI émulsifiable, l'IB était augmentée en mélangeant le MDI non émulsifiable pour tous les adhésifs UF (G-3184, G-3186, et G-3183 de 13 %, KW13/G-3185 de 23 %) même pour un rapport UF/pMDI de 90/10 comme le montre la Figure 73. Les différences des performances et de comportement lors de l'utilisation de pMDI émulsifiable et non émulsifiable peut être expliquée par les modifications chimiques du MDI émulsifiable qui est directement dispersible dans les émulsions aqueuses des adhésifs et a donc des réactions différentes avec l'UF.

Les mélanges d'adhésifs optimaux pour la fabrication de panneaux MDF ont été déterminés lors de ces études. Les meilleurs résultats concernant l'amélioration des caractéristiques des panneaux avec des mélanges de MDI et l'aptitude du mélange d'adhésifs pour l'enrobage des fibres ont été obtenus avec des mélanges ayant un rapport molaire faible UF G-3184 (0,75/1). En partant d'un rapport UF G-3184/Desmodur XO 672 E de 70/30 et un rapport UF G-3184/VKS 20 de 50/50, toutes les exigences qualitatives des normes requises ont pu être remplies. Les résultats montraient que l'UF du commerce (KW13/G-3185) aussi bien que l'UF synthétisé peut être utilisé pour fabriquer des panneaux MDF à base d'adhésifs UF-pMDI, avec un dégagement de formaldéhyde faible, comme indiqué dans le chapitre ci-dessous, avec des caractéristiques mécaniques et physiques qui satisfont les exigences des normes EN 319 (IB) et EN 317 (TS), et avec des temps de pressage intéressants pour une application industrielle (taux de chauffage de 7,9 mm/s).

4.2.5.3 Emissions de formaldéhyde

Un des objectifs de ce projet de recherche était le développement de panneaux MDF à faible dégagement de formaldéhyde en utilisant des mélanges d'adhésifs pMDI – UF. Des dégagements de formaldéhyde faibles, répondant aux exigences F** de la norme japonaise (méthode au dessiccateur, JIS A 5908), correspondant au niveau E1 de la norme DIN EN 120 (1992), ont été obtenus avec des mélanges d'adhésifs avec un rapport molaire F/U inférieur à 1 comme le montre la Figure 74 et Figure 75. Des résultats similaires ont été obtenus par Trinkelberg *et al.* (1982) pour des combinaisons d'adhésifs formaldéhyde-aminoplaste (UMF) avec MDI. Cependant, des dégagements F**** (JIS A 5908), correspondant au niveau Super E0 de la norme DIN EN 120, ont pu être obtenus seulement avec 100 % MDI.

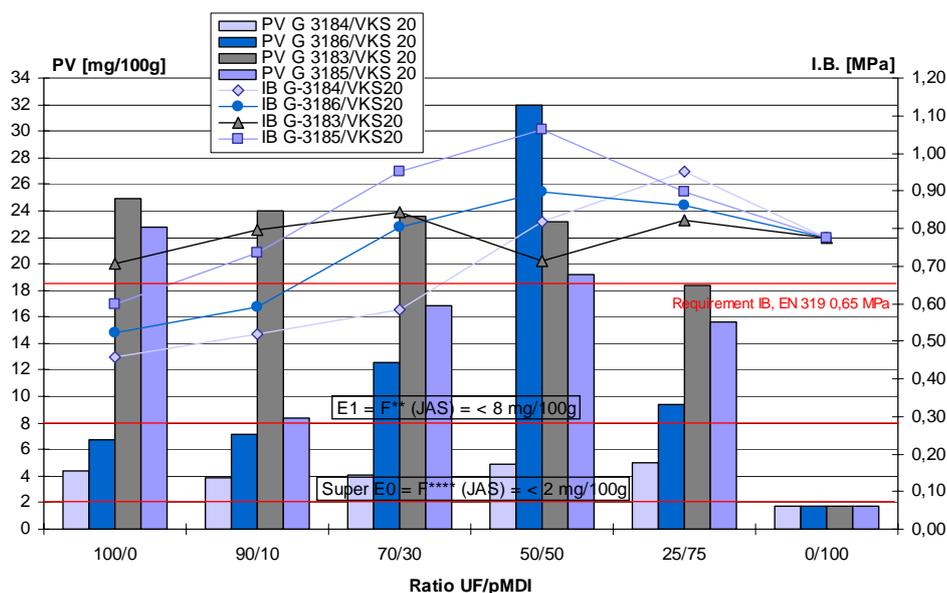


Figure 74 : Dégagement de formaldéhyde et IB de l'UF/Desmodur VKS 20

Les meilleurs résultats concernant les améliorations des caractéristiques des panneaux finis et le dégagement de formaldéhyde des panneaux MDF ont été obtenus pour des mélanges d'adhésifs avec un rapport molaire UF faible (F/U) de 0,75/1. Pour toutes les combinaisons UF-pMDI avec ce rapport molaire, le niveau E1 (DIN EN 120) a été atteint. De plus, en partant d'un rapport molaire de 50/50 UF G-3184/pMDI VKS 20 non émulsifiable et un rapport de 70/30 UF G-3184/pMDI XO 673 E émulsifiable les exigences qualitatives pour la cohésion interne IB et le gonflement G_t ont pu être satisfaites comme les montrent les Figure 70 et Figure 71. Sauf pour ces mélanges d'adhésifs, des grandes variations dans le dégagement de formaldéhyde et une augmentation de dégagement de formaldéhyde ont eu lieu dans certains cas.

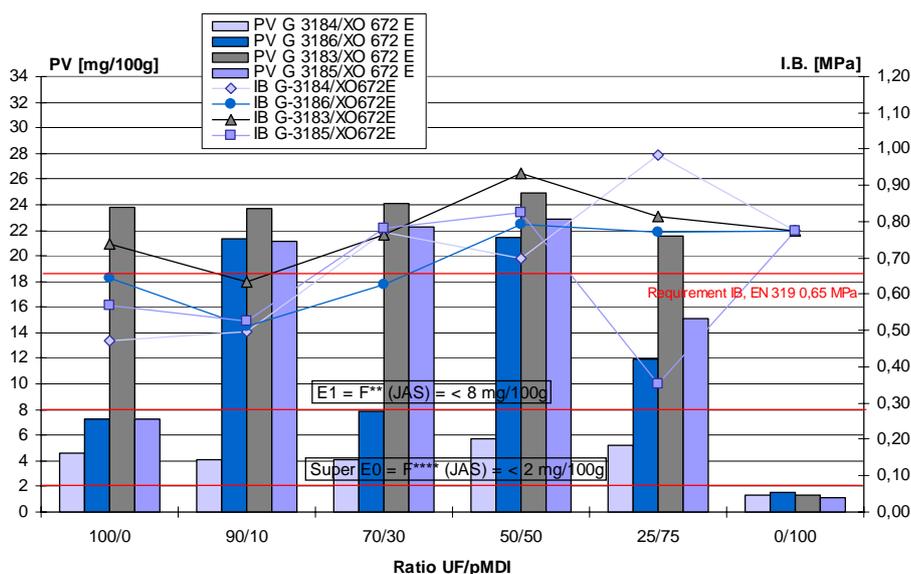


Figure 75 : Dégagement de formaldéhyde et IB des séries UF/Desmodur XO 672 E

Ces effets ainsi que les tendances différentes à l'intérieur de la série d'essais unique n'ont pas pu être expliqués de façon satisfaisante car tous les panneaux étaient fabriqués et traités de la même manière pour les essais, en suivant les spécifications de la norme DIN EN 120 1992-08. Une influence faible peut être due au dégagement de formaldéhyde naturel des fibres MDF, donc des panneaux MDF fabriqués à partir des mêmes fibres ont du être produits pour tester les valeurs PV en tant que référence. D'autres influences peuvent être dues à la réduction de la quantité de durcisseur de l'UF (1 % extrait sec/extrait sec (UF), solution de 35 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), lors de la réduction de la proportion d'UF dans la formulation, du fait que la polymérisation du pMDI est fortement influencée par des milieux acides (Hao et Liu 1993a). Une autre explication possible pourrait être que les gouttelettes dispersées de pMDI et d'UF sur les fibres ne peuvent pas entrer dans un contact suffisamment étroit, même lorsqu'elles sont appliquées sous forme de mélange, afin d'assurer une réaction complète du pMDI avec l'UF. Dans ce cas, il pourraient subsister quelques liaisons instables d'UF qui ont potentiel de dégagement de formaldéhyde comme décrit par d'autres auteurs (Wang W.-H. *et al.* 2004) mais cette piste était désapprouvée par l'analyse des images MCBL montré dans la Figure 80. Cependant, les tendances différentes à l'intérieur de la série d'essais uniques n'ont pas pu être expliquées de façon satisfaisante.

Series Desmodur VKS 20		F-emission PV 6,5		%S	Average density	StDev density	Average IB	StDev IB	Swelling G _i	StDev G _i
Resin/pMDI mix	UF/pMDI	[mg/100g]	[%]	[kg/m ³]		[MPa]		[%]		
G 3183/VKS 20	100/0	24,9	94,7	695,38	32,66	0,70	0,04	14,49	0,97	
G 3183/VKS 20	90/10	24,0	95,0	721,66	16,64	0,80	0,16	14,12	0,26	
G 3183/VKS 20	70/30	23,8	95,1	705,73	51,05	0,84	0,15	11,99	1,09	
G 3183/VKS 20	50/50	23,2	95,3	705,44	16,11	0,71	0,12	11,20	1,01	
G 3183/VKS 20	25/75	18,4	95,4	668,06	15,21	0,82	0,22	11,31	0,34	
G 3183/VKS 21	0/100	1,7	95,6	705,73	23,34	0,78	0,39	9,82	0,21	
G 3186/VKS 20	100/0	6,7	95,2	731,26	22,09	0,52	0,07	15,62	0,56	
G 3186/VKS 20	90/10	7,1	95,5	697,74	12,02	0,59	0,22	15,25	0,43	
G 3186/VKS 20	70/30	12,6	95,5	726,98	24,46	0,80	0,12	12,18	0,56	
G 3186/VKS 20	50/50	32,0	97,7	693,90	16,62	0,90	0,16	11,10	0,22	
G 3186/VKS 20	25/75	9,4	95,4	676,13	32,44	0,86	0,23	10,85	0,20	
G 3186/VKS 20	0/100	1,7	95,6	705,73	23,34	0,78	0,39	9,82	0,21	
G 3184/VKS 20	100/0	4,4	95,6	719,13	6,43	0,46	0,17	17,91	1,48	
G 3184/VKS 20	90/10	3,9	95,5	714,65	23,65	0,52	0,08	17,89	0,80	
G 3184/VKS 20	70/30	4,1	95,6	700,04	24,52	0,59	0,15	14,11	1,67	
G 3184/VKS 20	50/50	4,9	95,5	705,91	18,21	0,82	0,16	12,30	0,93	
G 3184/VKS 20	25/75	5,0	95,6	700,14	23,76	0,95	0,09	11,86	0,68	
G 3184/VKS 20	0/100	1,6	95,6	705,73	23,34	0,78	0,39	9,82	0,21	
(KW13/G 3185)/VKS 20	100/0	22,8	95,1	709,65	19,02	0,60	0,07	14,49	0,80	
(KW13/G 3185)/VKS 20	90/10	8,4	94,9	714,76	33,24	0,74	0,13	15,30	0,44	
(KW13/G 3185)/VKS 20	70/30	16,8	95,3	713,86	16,18	0,95	0,20	11,07	0,38	
(KW13/G 3185)/VKS 20	50/50	19,2	95,4	707,84	22,96	1,06	0,23	12,28	0,24	
(KW13/G 3185)/VKS 20	25/75	15,6	96,1	712,97	13,59	0,90	0,19	10,03	0,27	
(KW13/G 3185)/VKS 20	0/100	1,8	95,6	705,73	23,34	0,78	0,39	9,82	0,21	

F-emission PV 6,5 Values = Average of the Formaldehyde Emissions out of two panels/glue-mix following the specifications of DIN EN 120 1992-08

Tableau 26: Propriétés des panneaux UF/pMDI VKS 20 MDF pressés à 203°C pendant 1,05 minutes

Series Desmodur XO 672 E		F-emission		%S	Average density	StDev density	Average IB	StDev IB	Swelling G _i	StDev G _i
Resin/pMDI mix	UF/pMDI	PV 6,5 [mg/100g]	[%]	[kg/m ³]		[MPa]		[%]		
G 3183/XO 672 E	100/0	23,80	94,80	693,39	20,16	0,74	0,15	14,44	0,46	
G 3183/XO 672 E	90/10	23,70	95,10	733,69	15,65	0,63	0,12	13,69	0,55	
G 3183/XO 672 E	70/30	24,10	95,40	714,47	13,42	0,76	0,14	11,73	1,29	
G 3183/XO 672 E	50/50	24,90	94,36	665,00	32,72	0,93	0,17	12,39	0,38	
G 3183/XO 672 E	25/75	21,50	96,00	696,58	33,85	0,82	0,11	10,65	0,14	
G 3183/XO 672 E	0/100	1,30	96,20	684,90	27,85	0,78	0,16	10,83	0,55	
G 3186/XO 672 E	100/0	7,20	95,30	713,74	24,68	0,65	0,10	16,58	1,19	
G 3186/XO 672 E	90/10	21,30	95,50	712,82	32,72	0,51	0,10	16,05	1,27	
G 3186/XO 672 E	70/30	7,90	95,80	696,81	20,18	0,63	0,14	14,28	0,29	
G 3186/XO 672 E	50/50	21,40	95,90	698,78	34,54	0,79	0,11	13,59	0,33	
G 3186/XO 672 E	25/75	11,90	95,80	706,87	22,63	0,77	0,12	10,66	0,96	
G 3186/XO 672 E	0/100	1,50	96,20	684,90	27,85	0,78	0,16	10,83	0,55	
G 3184/XO 672 E	100/0	4,60	95,40	700,98	16,34	0,47	0,07	17,91	1,48	
G 3184/XO 672 E	90/10	4,10	95,50	701,70	18,80	0,50	0,13	17,27	1,84	
G 3184/XO 672 E	70/30	4,10	95,60	700,58	29,07	0,77	0,09	14,41	0,34	
G 3184/XO 672 E	50/50	5,70	95,50	690,40	20,81	0,70	0,15	12,67	0,98	
G 3184/XO 672 E	25/75	5,20	95,60	709,60	25,34	0,98	0,11	10,59	0,61	
G 3184/XO 672 E	0/100	1,30	96,20	684,90	27,85	0,78	0,16	10,83	0,55	
(KW13/G 3185)/XO 672 E	100/0	7,20	95,10	699,41	20,47	0,57	0,11	14,96	0,73	
(KW13/G 3185)/XO 672 E	90/10	21,10	94,70	701,20	20,16	0,53	0,10	14,58	0,38	
(KW13/G 3185)/XO 672 E	70/30	22,30	95,00	728,20	15,65	0,78	0,06	13,70	0,53	
(KW13/G 3185)/XO 672 E	50/50	22,90	95,40	710,91	13,42	0,82	0,14	13,07	0,50	
(KW13/G 3185)/XO 672 E	25/75	15,10	95,80	705,65	21,83	0,35	0,04	13,53	1,15	
(KW13/G 3185)/XO 672 E	0/100	1,10	96,20	684,90	27,85	0,78	0,16	10,83	0,55	

F-emission PV 6,5 Values = Average of the Formaldehyde Emissions out of two panels/glue-mix following the specifications of DIN EN 120 1992-08

Tableau 27: Propriétés des panneaux UF/pMDI XO 672 E MDF pressés à 203°C pendant 1,05 minutes

4.2.6 Résultats de l'analyse de la distribution /du taux d'enrobage sur les panneaux MDF et les fibres au moyen de la microscopie confocale à balayage laser (MCBL)

La distribution d'adhésif a, entre autre, un impact important sur la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques des panneaux composites à base de bois. Donc, la distribution la plus uniforme possible est désirable pour améliorer les propriétés du panneau, aussi du point de vue économique. Comme décrit sous les points 3.3 et 3.5.2, des panneaux MDF fabriqués avec des proportions variables de résines marquées UF et pMDI (pMDI VKS 20 non émulsifiable, pMDI XO 672 E émulsifiable et marqué à la rhodamine, résines UF marquées à l'Acriflavine), ont été préparés pour l'analyse. Les résines UF marquées avec de l'Acriflavine apparaissent en vert sur les images MCBL tandis que les MDI marqués avec un dérivé de la rhodamine, apparaissent en rouge sur les images MCBL comme le montre la Figure 76. Dû à la nature de la collection des images, les fibres MDF apparaissent également en rouge. Les zones de superposition apparaissent en jaune comme le montre la Figure 76.

L'objectif de cette étude était l'analyse de la distribution et du taux d'enrobage pour chaque résine, et également toute superposition des deux résines sur les panneaux MDF et les fibres. L'analyse de la distribution de la résine et du taux d'enrobage a été réalisée sur des fibres et des panneaux non pressés.

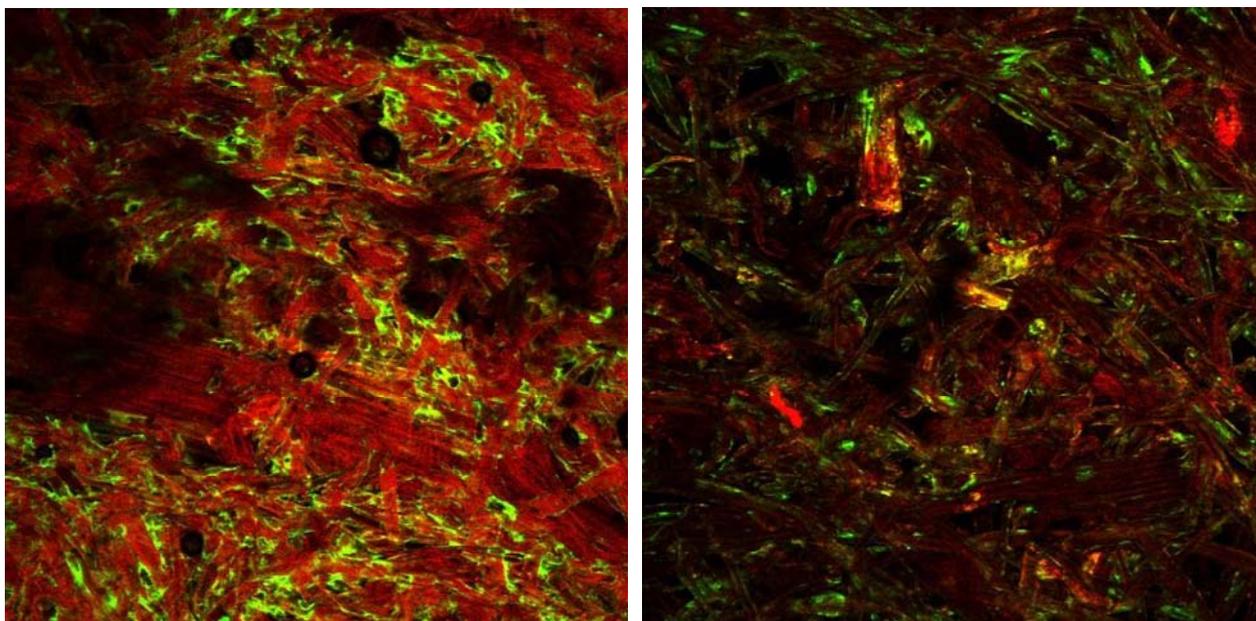


Figure 76 : images MCBL du mélange de résines G-3183/VKS 20 dans un panneau avec 100 % UF (à gauche) et avec un rapport de 50/50 UF/pMDI (à droite). Illustrées sont les locations de la résine - vert (à gauche et à droite), pMDI VKS 20 – rouge (à droite) et des zones de superposition en jaune (à droite) (Armin Thumm & Warren Grigsby)

L'intensité de fluorescence relative de la résine UF permettait une analyse directe du taux d'enrobage et de la répartition de cette résine sur les fibres dans des panneaux stabilisés. L'analyse de la résine UF pour un taux de 100 % de résine, donne des valeurs du taux d'enrobage globalement en accord avec la charge de résine de 12 % dans les panneaux. La répartition des résines UF était typique pour le mélange sec avec quelques présences de superpositions de gouttelettes pour une charge de résine UF plus élevée. Comme prévu, le taux d'enrobage global de la résine UF est divisé par deux, p. ex. pour l'UF G-3184, il passe de 60,8 % à 27,4 % lorsque la portion d'UF dans la formulation de l'adhésif est réduite à 50 %. Cependant, pour les trois résines UF avec des rapports molaires différents, des différences substantielles dans l'interprétation du taux d'enrobage et la répartition des résines ont été constatées entre les échantillons. La Figure 77 montre la répartition de la résine à rapport molaire faible UF G-3184 pour 100 % et 50 % UF.

Dans le panneau 1627 avec 100 % d'UF, la répartition de la résine est dominée par les gouttelettes $> 3000 \mu\text{m}^2$ tandis que l'échantillon du panneau 1636 a un taux d'enrobage moyen de la résine UF plus faible qui est essentiellement formé par des gouttelettes plus petites et une diminution du taux d'enrobage pour toutes les tailles de gouttelettes.

Pour l'UF G-3183 avec un rapport molaire plus élevé, le taux d'enrobage moyen de la résine pour 100 % et 50 % UF est légèrement plus élevé pour pratiquement toutes les tailles des gouttelettes inférieures à $3000 \mu\text{m}^2$ comparé aux échantillons d'UF G-3184 comme le montre la Figure 78. La principale différence dans la répartition de la résine des deux adhésifs UF à 100 % est la réduction de moitié du taux d'enrobage moyen pour la taille des gouttelettes $> 3000 \mu\text{m}^2$ dans les panneaux 1627 (1,42 %) à 1621 (0,65 %) et aucune présence de cette taille de gouttelettes dans le panneau 1615 à 50 % UF. Cependant, les pics remarquables dans la

répartition de la taille des gouttelettes en-dessous de $3000 \mu\text{m}^2$ sont les mêmes pour toutes les résines UF analysées (80, 300, 750 et $2500 \mu\text{m}^2$).

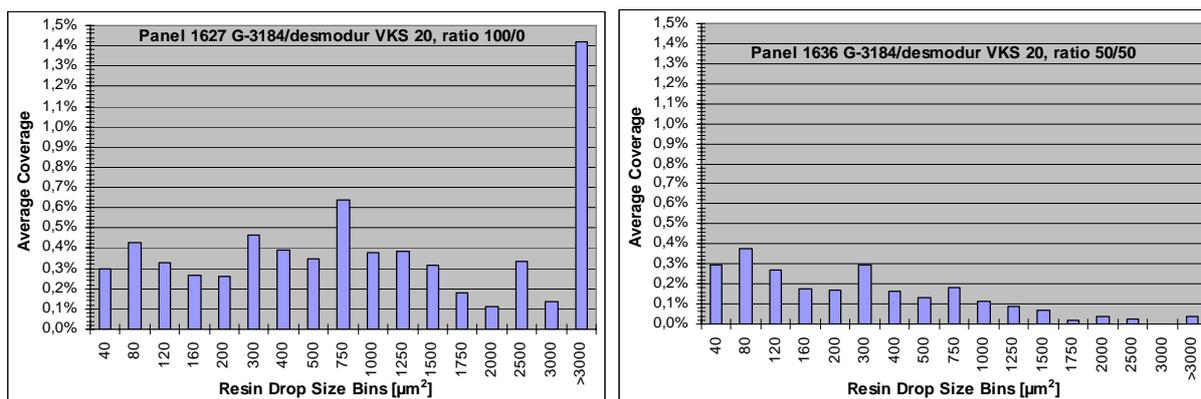


Figure 77 : Répartition de la taille des gouttelettes des mélanges d'adhésifs G-3184/ Desmodur VKS 20 pour 100 % UF (à gauche) et 50 % (à droite)

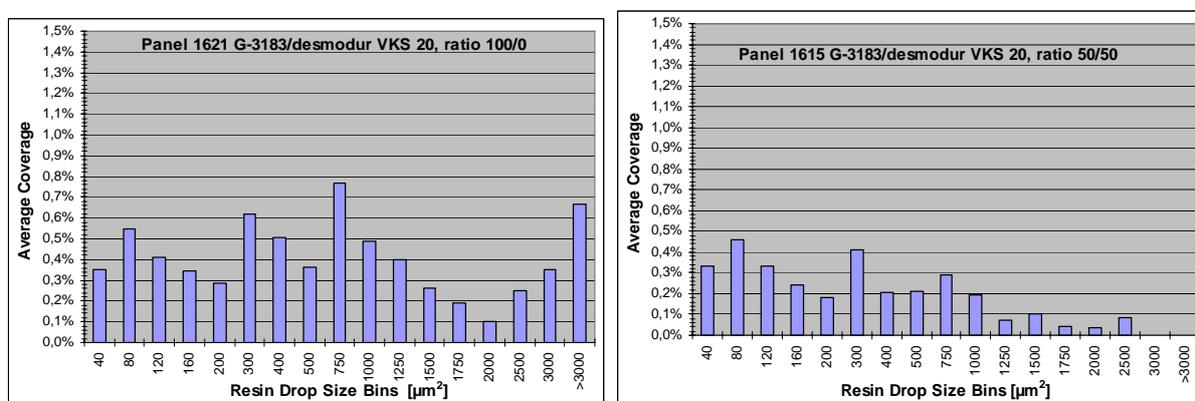


Figure 78 : Répartition de la taille des gouttelettes des mélanges d'adhésifs G-3183/ Desmodur VKS 20 pour 100 % UF (à gauche) et 50 % (à droite)

Pour la répartition et le taux d'enrobage des résines pMDI, les résultats sont maigres malgré les efforts et le temps passé lors de l'analyse des échantillons. Dans les deux échantillons, le panneau 1731 (Desmodur XO 672 E, 100 %) et le panneau 1701 (G-3186/Desmodur VKS20, 50/50), aucune fluorescence rouge (MDI) n'a pu être observée au-dessus du seuil de la fibre. Dû à l'intensité extrêmement faible de la fluorescence de la résine MDI, probablement due à la difficulté d'extraction de la bonne fraction lors de la fabrication du marqueur, l'analyse de cette composante de résine dans le panneau MDF était très difficile et, dans certains cas, la résine MDI ne pouvait pas être détectée avec certitude. Une complication supplémentaire de l'analyse du MDI était le mélange des fibres avec de l'écorce. Il y avait une grande variabilité de l'intensité de la lignine entre les fibres et les bûchettes qui était très difficile à supprimer dans les images par rapport à la faible intensité de la fluorescence des résines MDI. Néanmoins, un certain nombre de résultats ont été obtenus. Dans les échantillons avec une fluorescence suffisante, la répartition des gouttelettes de la résine MDI est typique pour une application de mélange sec. Les valeurs globales du taux d'enrobage sont relativement faibles (env. 8 %, rapport UF/pMDI de 50/50, enrobage rouge) comparé à l'UF (env. 30 %, rapport UF/pMDI de 50/50, enrobage vert). Ceci peut être simplement ramené à la réaction de la fibre avec cette résine ou la tendance du pMDI de créer des gouttelettes plus grandes sur les fibres. La Figure 79 montre la répartition des mélanges d'adhésifs G-3184/Desmodur XO 672 E avec 50 % UF et G-3183/Desmodur VKS 20 avec 50 % UF. La principale différence entre les adhésifs UF et le pMDI concernant la répartition est que la répartition du pMDI montre une taille de gouttelettes supérieure à $3000 \mu\text{m}^2$ jusqu'à $>10000 \mu\text{m}^2$ tandis que la taille des gouttelettes de la résine UF reste inférieure à $3000 \mu\text{m}^2$.

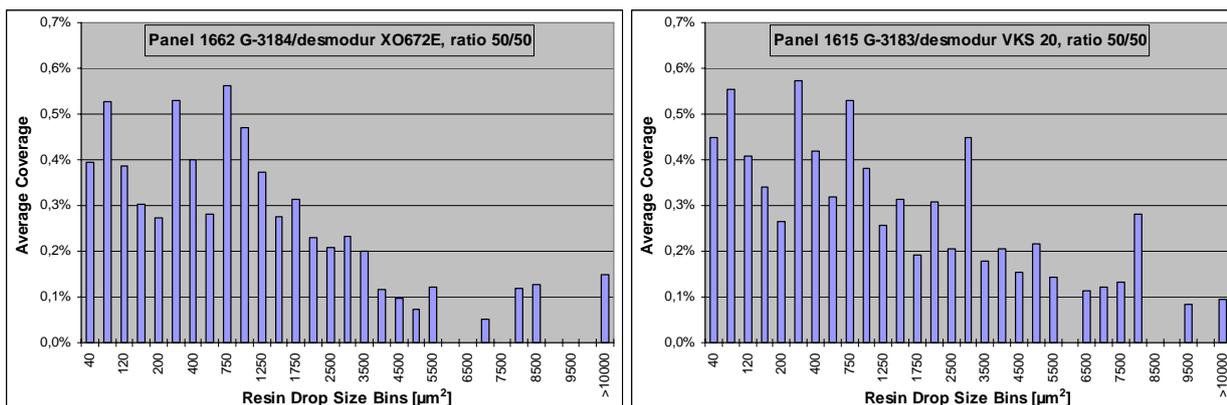


Figure 79 : Répartition des résines pMDI du mélange d'adhésifs G-3184/ Desmodur XO 672 E avec 50 % UF (à gauche) et G-3183/ Desmodur VKS 20 avec 50 % UF (à droite)

La visualisation simultanée du pMDI et de la résine a permis de quantifier quelques-unes de leurs réactions. La superposition en % du taux d'enrobage du pMDI avec la résine est indiquée dans la Figure 80. Comme mentionné ci-dessus, les valeurs globales du taux d'enrobage du pMDI (enrobage rouge) sont relativement faibles par rapport à l'UF. Dans tous les cas interprétables (Figure 80), la superposition en % du pMDI avec la résine (superposition jaune) était le plus souvent similaire au taux d'enrobage du pMDI (77 à 98 %), indiquant une forte réaction (superposition) et association du pMDI avec la résine UF dans les panneaux.

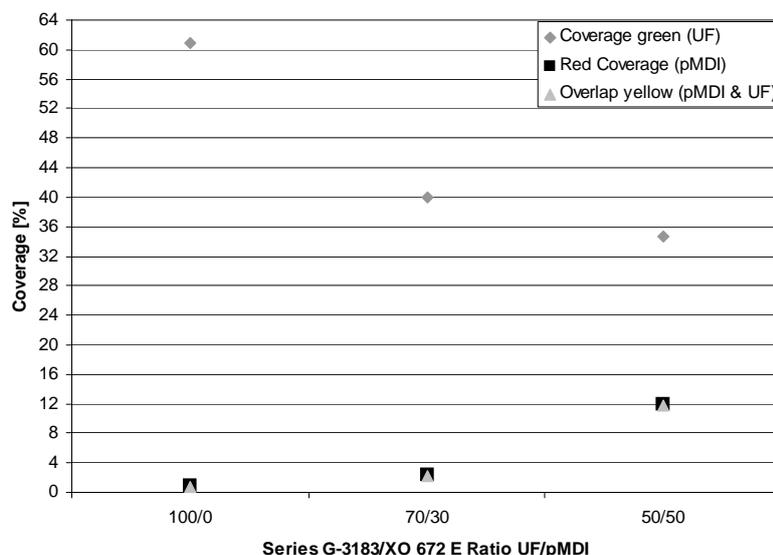


Figure 80 : % de superposition du pMDI avec la résine, taux d'enrobage en % de la résine UF et taux d'enrobage en % du pMDI sur les fibres dans les panneaux pressés déterminés par analyse MCBL

De plus, des différences dans le taux d'enrobage ont été trouvées entre le pMDI émulsifiable (XO 672E) et le pMDI non émulsifiable (VKS 20). Le taux d'enrobage des résines UF avec trois rapports molaires mélangées avec du pMDI émulsifiable avec un rapport UF/pMDI de 50/50 était environ 29 à 34 % plus élevé que pour le pMDI non émulsifiable. Cependant, le taux d'enrobage de la résine n'avait aucune influence positive sur les caractéristiques des panneaux finis, comme le gonflement en épaisseur G_t (%) comme le montre la Figure 81. Pour les formulations des trois résines UF différentes avec le pMDI émulsifiable, le gonflement en épaisseur G_t était plutôt plus élevé, dans le cas de l'UF G-3186 mélangée au MDI XO 672 E, il était statistiquement même significativement plus élevé que pour le pMDI non émulsifiable.

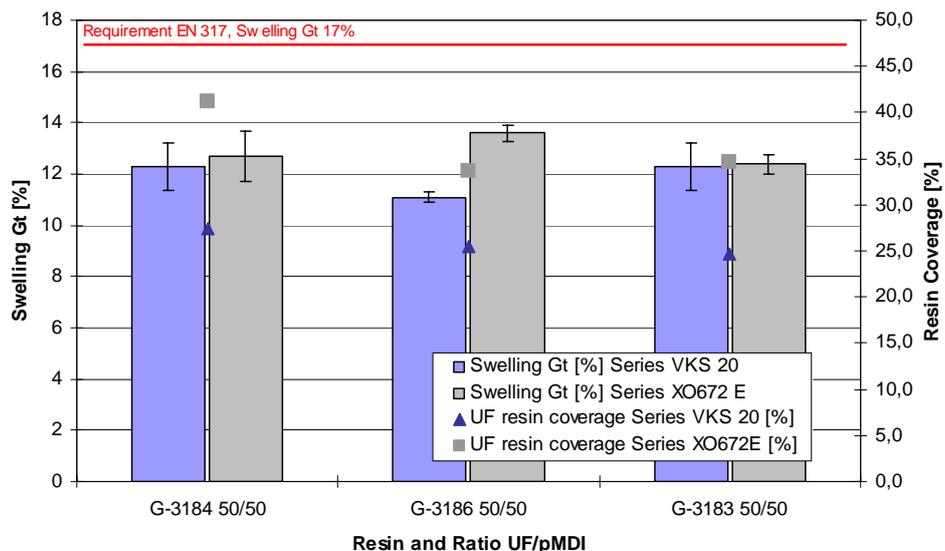


Figure 81 : Comparaison entre le taux d'enrobage de la résine UF et le gonflement en épaisseur G_t (%)

La visualisation des images des mélanges d'adhésifs et l'évaluation d'une méthode d'évaluation de l'aspect colloïdal des hybrides sur les fibres ne pouvaient pas être terminées dû au grand nombre d'images prises et le temps limité pour finir le projet. En accord avec les partenaires du projet, les images seront analysées dans un projet suivant.

4.3 RESINES DE COREACTION DIMETHOXYETHANAL: DME

4.3.1 Définition des formulations

Le DME a été développé pour produire un agent de réticulation sans formaldéhyde pour l'exécution d'une coréaction avec des résines thermodurcissables. L'objectif de ce travail de thèse dans le cadre de l'expérimentation de nouvelles formulations à base de DME était par conséquent, de développer un nouvel adhésif pour la production de panneaux de bois écologique, plus précisément pour de panneaux de particules, non basé sur la chimie de formaldéhyde habituelle mais qui peut néanmoins être employé et utilisé sur les lignes de production existantes avec seulement des modifications mineures.

L'analyse scientifique des résines de coréaction, la définition et caractérisation des formulations élaborées ont été complètement décrits dans la thèse de doctorat de Despres A. « Mise au point de nouvelles résines aminoplastes écologiques à base de diméthoxyéthanal et sans formaldéhyde pour application en tant que colles pour panneaux de particules » (2006).

La difficulté de l'adaptation des formulations développe pour la production à l'échelle industrielle des panneaux de particules par pressage à chaud consisté à qu'il n'y avait pas de références, résultats ou de travaux de recherche, excepté la thèse de doctorat de Despres A. (2006), sur lesquelles nous pouvions nous baser. Pour arriver effectivement et rapidement à un résultat optimal, nous ne nous sommes pas concentrés sur l'analyse et caractérisation des mélanges d'adhésifs, mais sur la formulation, fabrication et élaboration des propriétés des panneaux. Donc, en se basant sur les résultats de Despres A. les objectifs de ce travail dans le cadre de l'expérimentation des résines à base de diméthoxyéthanal étaient :

- ◇ la validation des résultats expérimentaux à l'échelle de laboratoire en se concentrant sur les paramètres de la production industrielle de panneaux particules,
- ◇ de définir un mélange d'adhésif optimal qui peut être employé et utilisé sur les lignes de production existantes avec seulement des modifications mineures,
- ◇ la détermination des paramètres de pressage et
- ◇ la mise à l'échelle.

Les recherches sur les différentes formulations avaient pour but la compréhension du comportement et l'amélioration des paramètres de collage et de pressage préalable à la production industrielle des résines DME dérivées.

4.3.2 Résultats de l'étude du temps de gel et durée d'emploi

4.3.2.1 Formulation (HL-DU / pMDI)

Pour les mélanges d'adhésifs HL-DU / pMDI aucune gélification n'a pu être obtenue après un temps d'essai de 500 s. Le mélange de HL-DU pur restait liquide tandis que le pMDI produisait deux phases : le pMDI commence à réagir avec l'eau dans le mélange d'adhésifs et de polymériser tandis que le H-LDU reste liquide tel que montré dans la Figure 82. Le même comportement était obtenu pendant la durée d'emploi comme montré dans la Figure 82. Pour le mélange HL-DU pur, une durée d'emploi de 2,5 heures était obtenue. Après ce temps, la mesure de temps était arrêtée. En raison de la formation de deux phases des autres mélanges, aucune durée d'emploi n'a pu être déterminée pour les mélanges H-LDU / pMDI.

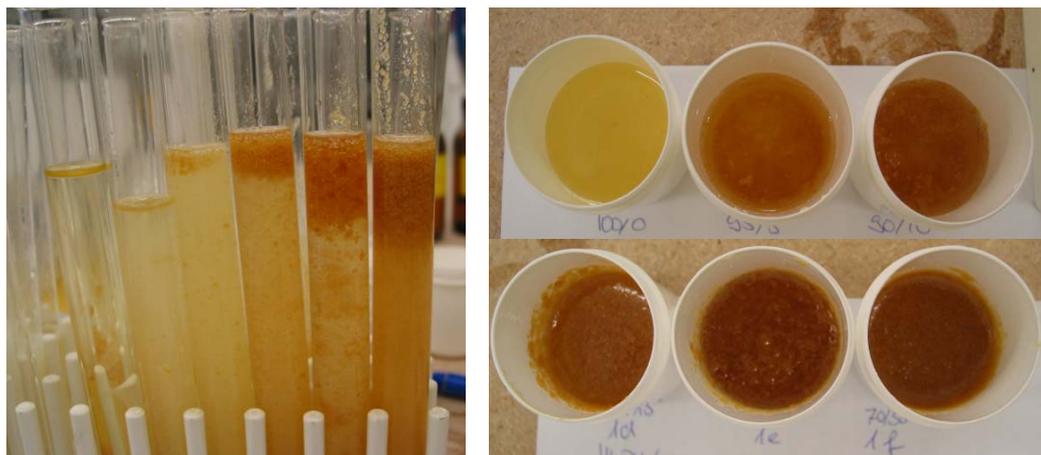


Figure 82: (à gauche) échantillons HL-DU /pMDI après la détermination du temps de gel ; (à droite) après la détermination de la durée d'emploi

4.3.2.2 Formulation (HL/MDME / latex / pMDI)

Ces formulations ont été étudiées en référence à l'objectif du projet qui était de trouver un mélange réactif de résines dérivées du DME permettant de réduire la teneur en pMDI de la formulation ainsi que le temps de pressage. Pour les mélanges d'adhésifs HL/MDME +latex + pMDI, des temps de gélification inférieurs à 300 secondes, donc dans le cadre de but de l'étude (moins de 300 secondes) ont été obtenus. De ce fait, une réduction des proportions à 10 % de pMDI dans la formulation semble possible.

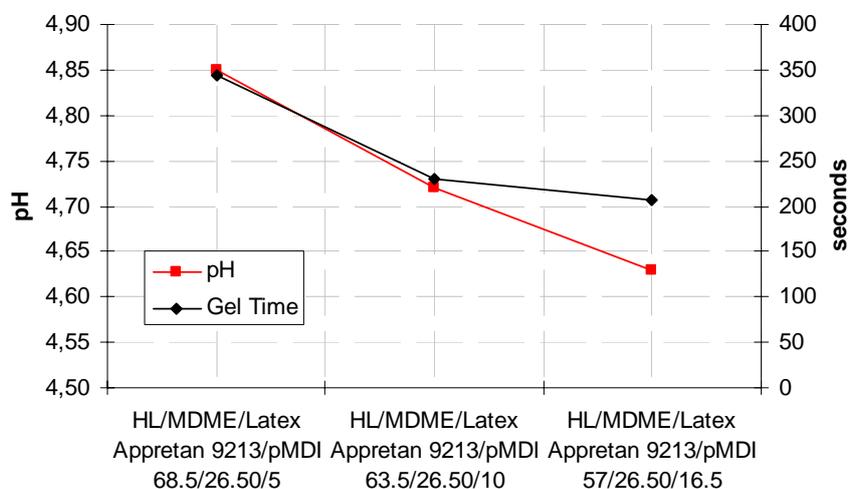


Figure 83: Résultats du temps de gélification des formulations HL/MDME / latex / pMDI

Pour les mélanges HL/MDME/latex/pMDI, les durées d'emploi suivante étaient obtenue :

- ◇ HL/MDME/Latex Appretan 9213/pMDI 68.5/26.50/5 Après 3 h toujours liquide mais une viscosité accrue. Après ce temps, la mesure de temps était arrêtée ;
- ◇ HL/MDME/Latex Appretan 9213/pMDI 63.5/26.50/10 Après 2,40 h toujours liquide mais avec une viscosité plus accrue comme pour la formulation précédente. Après ce temps, la mesure de temps était arrêtée ;
- ◇ HL/MDME/Latex Appretan 9213/pMDI 57/26.50/16.5 Après 3 h viscosité élevée, n'est plus applicable.

4.3.2.3 Formulation (HL/MDME / latex)

Pour les mélanges d'adhésifs HLDU / pMDI aucune gélification n'a pu être obtenue après un temps d'essai de 500 s. Une durée d'emploi de 2,5 heures était obtenue pour tous les mélanges. Après 2,5 heures d'essai, tous les mélanges étaient encore liquides et la mesure a été arrêtée. Ceci est dû aux propriétés chimiques et physiques de l'HL/ MDME qui est stable à température ambiante.

4.3.2.4 Formulation (UF/HL-DU)

En vue des résultats des essais de temps de gélification, un remplacement du UF par de l'HL-DU jusqu'à hauteur de 30 % est possible, mais ceci augmente le temps de gélification à 450 s. Aucune gélification ne peut être obtenue pour des proportions de HL-DU supérieures à 30 %. Une amélioration des résultats peut être possible en diminuant le pH, des recherches supplémentaires sont donc nécessaires. Sur la base des résultats, l'utilisation d'un simple mélange d'adhésifs, dans lequel jusqu'à 30 % d'UF seront remplacés par de l'HL-DU semble donc possible, ce qui veut dire que le mélange d'adhésifs peut être utilisé en production sans changements majeurs du processus de production actuel. Ces résultats vont être validés par la production à l'échelle de laboratoire de panneaux de particules, car le pH des particules de bois peut influencer la réactivité de l'adhésif. Les émissions de formaldéhyde doivent également être déterminées.

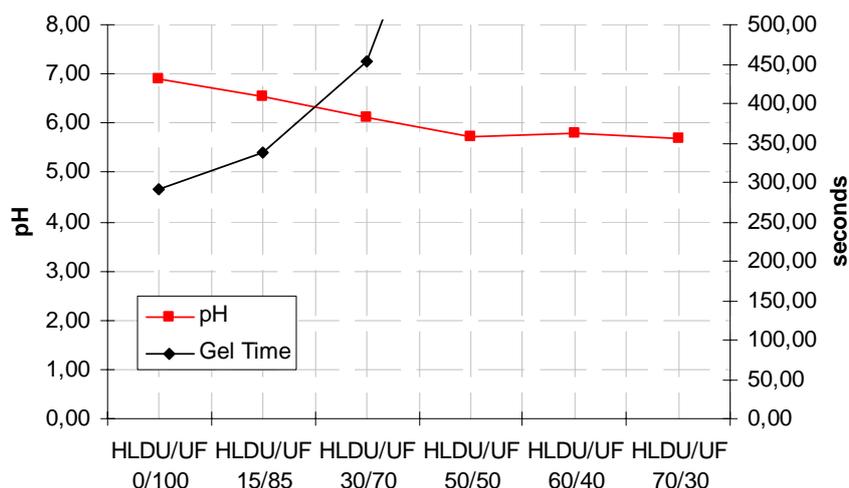


Figure 84: Résultats du temps de gélification des formulations UF/HL-DU

4.3.3 Etude des paramètres de collage et de pressage

4.3.3.1 Formulations HL-DU/pMDI 80/20 - Influence de l'humidité des copeaux collés sur la cohésion interne

Pendant l'étude préliminaire, il était constaté que le taux d'humidité du mélange avant le pressage semblait avoir une influence sur la cohésion interne. Pour cette raison, l'objectif de l'étude était la détermination de l'influence de l'humidité relative (HR) du mélange respectivement de l'eau ajoutée sur les copeaux pendant le mélange ainsi que la détermination des meilleurs paramètres de pressage pour le mélange d'adhésifs HL-DU/pMDI. Le tableau 28 montre les meilleurs résultats de l'étude préliminaire. Pour l'étude suivante des paramètres de collage optimaux, l'adhésif HLDU de Clariant avec un extrait sec de 68,9 % dans l'eau était mélangé avec le pMDI Desmodur VKS 20. La proportion suivante était utilisée pour l'étude avec un rapport (extrait sec de résine/extrait sec de résine en poids) de HL-DU/pMDI de 80/20. A ces mélanges, 5% en poids d'extrait sec d'une solution de 40 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ était ajouté comme durcisseur.

Formulation	Taux d'encollage [%]	HR du mélange [%]	Épaisse. du panneau [mm]	Type de panneau	Temps de pressage [min]	Taux de chauffage [s/mm]	Temp. de pressage [°C]	Densité [kg/m ³]	Cohésion interne [MPa]
HL-DU/pMDI 80/20	7	9	14 mm	simple couche interne	5.30	24	193	591	0.337
HL-DU/pMDI 80/20	7	12	14 mm	simple couche interne	5.30	24	193	648	0.358
HL-DU/pMDI 80/20	C= 7 S= 12	?	16 mm	3 couches	10	38	193	680	0.406

Tableau 28 : Position de démarrage – meilleurs résultats préliminaires des formulations HL-DU/pMDI 80/20

Les paramètres de fabrication panneaux qui ont été utilisés pour l'étude des paramètres de collage, pressage et la détermination de l'influence de l'humidité relative HR du mélange sont spécifiés ci-après. L'humidité relative moyenne des particules avant le mélange était à 2 %. Les panneaux de particule avec une épaisseur nominale de 12 mm et une densité nominale de 660 kg/m³ ont été formés en utilisant les techniques de laboratoire usuelles pour le mélange, le formage et le pressage à chaud des panneaux. L'extrait sec en poids de résine total par rapport aux particules sec était de 8 %. Après l'application de la résine et l'eau supplémentaire ajoutée sur les copeaux pendant le mélange, les particules étaient dirigées dans un moule pour former le gâteau à couche simple (variation de l'HR du mélange de 8, 10 et 12 % par rapport de l'eau ajoutée). Ensuite, les gâteaux de particules étaient pressés à chaud (la température de pressage était fixé à 193°C) avec un temps de pressage variant de 4,7; 6,4 min et 7,5 min respectivement un taux de chauffage de 24 mm/sec, 32 mm/sec et 38 mm/sec pour obtenir un panneau particules de 12 x 200 x 200 mm. Deux panneaux étaient produits pour chaque combinaison de résines. Au total, 18 panneaux ont été produits et soumis aux essais pour cette étude.

Les résultats de l'étude sur l'influence de l'humidité relative HR du mélange ont démontré qu'il n'était pas nécessaire, d'ajouter de l'eau supplémentaire pour obtenir la cohésion interne voulue. Au contraire, les propriétés des panneaux se dégradent en augmentant l'humidité relative. L'humidité contenue dans les copeaux et les adhésifs est donc suffisante pour atteindre les objectifs. Avec une teneur en résine de 8 % résultant en une HR de 8 % du mélange, la cohésion interne nominale peut être atteinte (Figure 85).

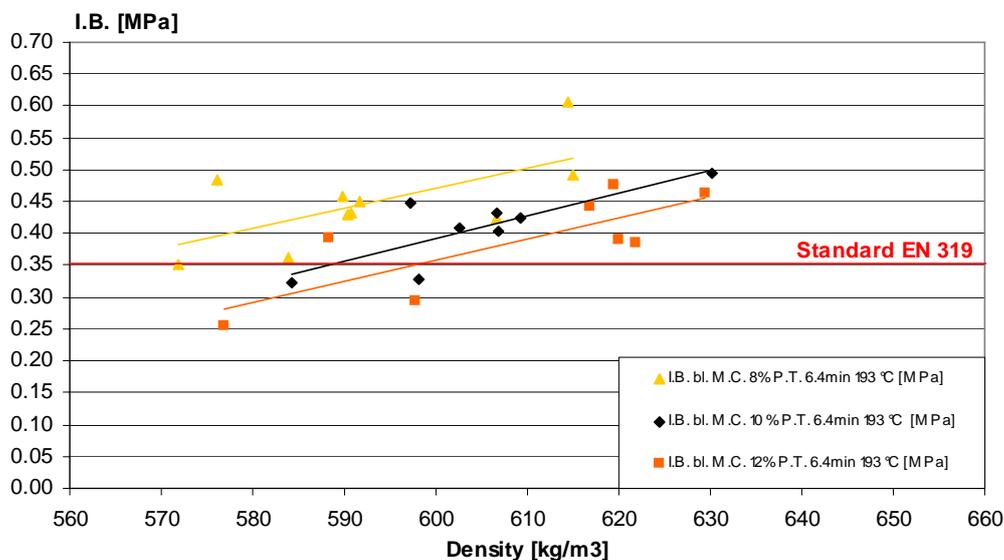


Figure 85: Détermination de l'influence de l'humidité relative (M.C.) du mélange HL-DU/pMDI 80/20 sur la cohésion interne (I.B.)

Comme le montré la Figure 86, le temps de pressage de 4,7 min et de 6,4 min n'a pas d'influence significative pour le mélange d'adhésifs HL-DU/pMDI 80/20 avec une teneur en résine de 8 % et une HR de 8 % du mélange, bien que la cohésion interne augmente légèrement avec l'augmentation du temps de pressage. L'augmentation de la température de pressage en combinaison avec un temps de pressage plus long entraîne une augmentation significative de la cohésion interne. Une température plus élevée des plaques de pressage représente donc une possibilité de réduire le temps de pressage.

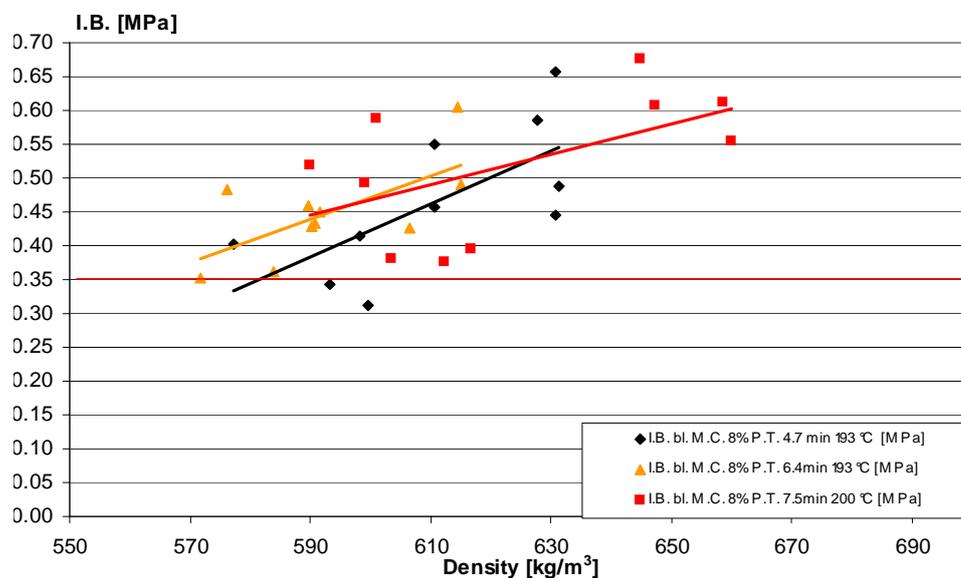


Figure 86: Détermination de l'influence du temps de pressage sur la cohésion interne (I.B.) du mélange HL-DU/pMDI 80/20

4.3.3.2 Formulations de HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30 - Influence du temps de pressage, de la température de pressage et le temps ouvert sur la cohésion interne

Les études préliminaires ont démontré que les combinaisons de HLM/DME avec trois types différents de latex permettaient de produire des panneaux avec une cohésion interne respectant la valeur exigée par la norme. Le latex Appretan 92131 a été choisi comme le plus prometteur pour l'étude de l'influence du temps de pressage, de la température de pressage et le temps ouvert. Le tableau 29 montre les meilleurs résultats de l'étude préliminaire. Pour l'étude suivante des paramètres de collage optimaux des formulations HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30, l'adhésif HL/MDME de Clariant avec un extrait sec 67,5 % dans l'eau était mélangé avec le Latex Appretan 92131 avec extrait sec 49 % dans l'eau. La proportion utilisé pour l'étude avait un rapport (extrait sec de résine/extrait sec de résine en poids) de HL/MDME + latex de 70/30. A ces mélanges, 5% en poids d'extrait sec par rapport à l'extrait sec des résines (HL/MDME + latex) d'une solution de 50 % d'acide glyoxylique était ajouté comme durcisseur.

Formulation	Taux d'encollage [%]	HR du mélange [%]	Epaisseur du panneau [mm]	Type de panneau	Temps de pressage [min]	Taux de chauffage [s/mm]	Temp. de pressage [°C]	Densité [kg/m ³]	Cohésion interne [MPa]
HL/MDME+ latex 70/30	10	?	14 mm	simple couche interne	7.5	32	193	700	0.4

Tableau 29 : Position de démarrage – meilleurs résultats préliminaires pour les formulations HL/MDME + latex Appretan 92131

Les paramètres de fabrication panneaux qui ont été utilisés pour la détermination de l'influence du temps de pressage, de la température de pressage et de l'influence du temps ouvert et sont spécifiés ci-après. L'humidité relative moyenne des particules avant le mélange était à 2 %. Les panneaux de particule avec une épaisseur nominale de 14 mm et une densité nominale de 660 kg/m³ ont été formés en utilisant les techniques de laboratoire usuelles pour le mélange, le formage et le pressage à chaud des panneaux. Le taux d'encollage donc l'extrait sec en poids de résine total par rapport aux particules sec était de 10 %. Après l'application de la résine les particules étaient dirigées dans un moule pour former le gâteau à couche single. Ensuite, les gâteaux de particules étaient pressées à chaud (la température de pressage était varié: 200 °C et 220 °C) avec un temps de pressage variant de 5; 7 min et 10 min respectivement un taux de chauffage de 21 mm/sec, 30 mm/sec et 43 mm/sec pour obtenir un panneau particules de 14 x 200 x 200 mm. Trois panneaux étaient produits pour chaque combinaison de résines. Au total, 30 panneaux ont été produits et soumis aux essais pour cette étude. Pour la détermination de l'influence du temps de pressage, de la température de pressage et de l'influence du temps ouvert les plans d'expériences suivants ont été appliqués.

Taux d'encollage (%)	Densité du panneau (kg/m ³)	
	660	Temp. (°C) et temps de pressage (min)
10%	x	5 (200 °C)
10%	x	7 (200 °C)
10%	x	10 (200 °C)

Tableau 30 : Plan d'expériences pour la détermination de l'influence du temps de pressage

Taux d'encollage (%)	Température de pressage [°C]			Temps de pressage (min)
	200	220		
10%	x	x	5	Temps de pressage (min)
10%	x	x	7	
10%	x	x	10	

Tableau 31 : Plan d'expériences pour la détermination de l'influence de la température de pressage

Taux d'encollage (%)	Temps ouvert [min]				Temps de pressage (min)
	15	30	45	60	
10%	x	x	x	x	5

Tableau 32 : Plans d'expériences pour la détermination de l'influence du temps ouvert

Les résultats de l'étude sur la détermination de l'influence du temps de pressage pour le mélange d'adhésifs HL/MDME+latex 70/30 avec une teneur en résine de 10 % ont montré que des temps de pressage plus longs entraînent une cohésion interne plus élevée. Cependant, un temps de pressage de 7 minutes pour des panneaux de 14 mm suffit pour produire des panneaux respectant la valeur exigée par la norme (Figure 87). Au contraire aux résultats qui ont été obtenus pendant les études sur d'adhésif au tanin, une influence positive du temps ouvert sur la cohésion interne a été constatée, comme montre la figure 89.

Il n'était pas possible d'obtenir un temps de pressage plus court en augmentant la température de pressage, comme montre la figure 88. Pour tous les temps de pressage, la cohésion interne diminuait entre 24 et 37 % lorsqu'une température de pressage plus élevée (220 °C) a été utilisée. Par conséquent, l'importance de la corrélation entre le développement de l'adhérence et la température de pressage, comme décrit par d'autres auteurs (Wang *et al.* 1995), est également important pour une production des panneaux de particules avec des formulations de HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30.

Une température de pressage de 200 °C et un temps de pressage de 7 min étaient suffisant pour produire des panneaux avec une cohésion interne supérieure à la valeur nominale, comme montre la figure 88.

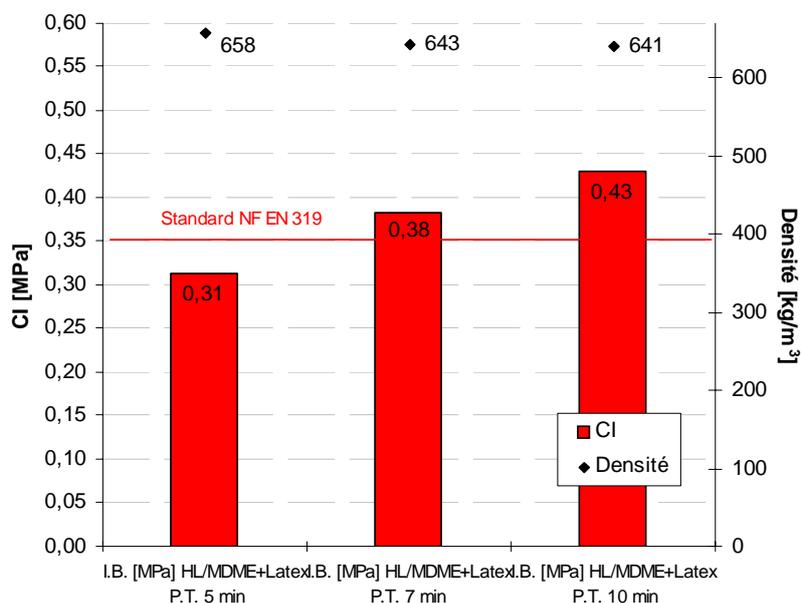


Figure 87: Influence du temps de pressage sur la cohésion interne (CI) pour les formulations HLMDME + latex 70/30

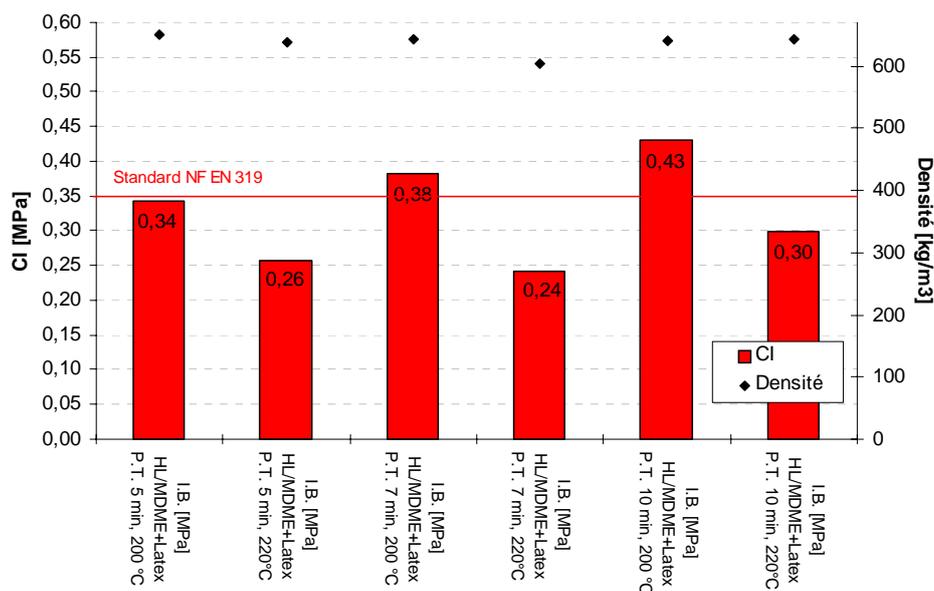


Figure 88: Influence de la température de pressage sur la cohésion interne (CI) pour les formulations HLMDME + latex 70/30

Comme décrit précédemment, l'humidité du panneau dépend beaucoup du taux d'encollage et est influencée aussi par le temps d'assemblage ouvert et fermé, l'humidité du panneau est aussi un facteur important dans la production de panneaux de particules. Pendant le temps ouvert, l'eau contenue sur les particules s'évapore en réduisant le taux d'humidité du bois qui doit être collé. Cela ne signifie pas qu'il faut appliquer un temps ouvert d'assemblage plus long car ceci peut provoquer une augmentation de la viscosité du mélange collant appliqué due à la perte d'eau et/ou la formation d'un film sec à la surface des particules. Ces deux phénomènes se traduisent par une réduction de la mouillabilité qui peut provoquer une baisse de la force de liaison.

Pour des panneaux produits avec une température de pressage de 200 °C et 220 °C, la cohésion interne a augmenté avec un temps ouvert de 30 min. Ces résultats sont positifs en vue d'une application industrielle possible, toutefois un temps ouvert long est un paramètre important. Une exception a été constatée pour un temps de pressage des panneaux de 7 min à 200 °C. Pour ces panneaux, la cohésion interne diminue légèrement après un temps ouvert de 30 min.

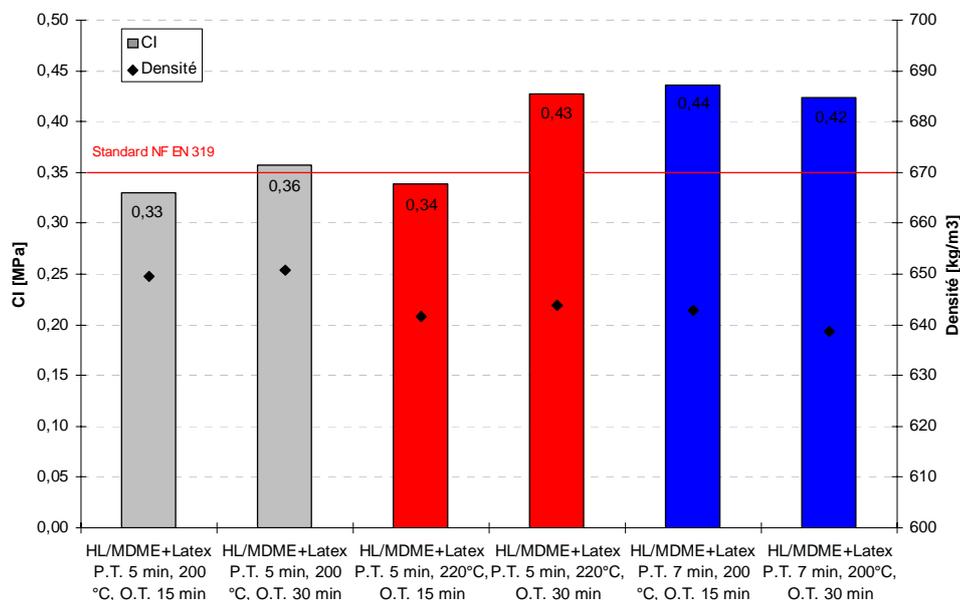


Figure 89: Influence du temps ouvert sur la cohésion interne (CI) pour les formulations HLMDME + latex 70/30

4.3.3.3 Formulations de HLMDME (57 %) + latex Appretan 92131 (26,4 %) + 16,6 % pMDI – Effet du pourcentage du pMDI dans la formulation sur les paramètres de collage et de pressage

Les résultats préliminaires ont démontré que les formulations HLM/DME + latex + pMDI permettaient de produire de panneaux avec une teneur en résine réduite et un temps de pressage plus court avec une cohésion interne respectant la valeur exigée par la norme. Le Tableau 33 montre les meilleurs résultats de l'étude préliminaire. Leur utilisation comme résine pour les couches internes en combinaison avec des formulations HLM/DME + latex pour les couches de surface pour la fabrication de panneaux 3 couches comme application possible sera l'objet d'une étude. L'objectif principal de l'étude suivante est la détermination des meilleurs paramètres de collage et de pressage tout autant que l'effet du pMDI. L'objectif est une réduction possible du pMDI dans le mélange d'adhésifs.

Pour l'étude suivante des paramètres de collage optimaux des formulations HLM/DME + latex + pMDI, l'adhésif HL/MDME de Clariant avec un extrait sec 67,5 % dans l'eau était mélangé avec le Latex Appretan 92131 avec extrait sec 49 % dans l'eau. Ensuite le mélange était mélangé avec le pMDI Desmodur VKS 20. Les proportions suivantes étaient utilisées pour l'étude avec un rapport de HLM/DME/Latex/pMDI de 57/26,4/16,6 ; 61,5/28,5/10 ; 64/31/5. A ces mélanges, 5% en poids d'extrait sec par rapport à l'extrait sec des résines (HL/MDME + latex) d'une solution de 50 % d'acide glyoxylique était ajouté comme durcisseur.

Formulation	Ten. résine [%]	HR du mélange [%]	Epaisse. du panneau [mm]	Type de panneau	Temps de press. [min]	Taux de chauff. [s/mm]	Temp. de pressage [°C]	Densité [kg/m ³]	Cohésion interne [MPa]
HL/MDME+ latex 57/26.4	8	-	14 mm	1 couche	5,30	24	193	650	0,4

Tableau 33: Position de démarrage – meilleurs résultats pour les formulations HLMDME (57 %) + latex Appretan 9213 (26,4 %) + 16,6 % pMDI

Les paramètres de fabrication panneaux qui ont été utilisés pour la détermination de l'influence du pMDI sont spécifiés ci-après. L'humidité relative moyenne des particules avant le mélange était à 2 %. Les panneaux de particule avec une épaisseur nominale de 14 mm et une densité nominale de 660 kg/m³ ont été formés en utilisant les techniques de laboratoire usuelles pour le mélange, le formage et le pressage à chaud des panneaux. Le taux d'encollage donc l'extrait sec en poids de résine total par rapport aux particules sec était de 10 %. L'humidité relative moyenne du mélange était 7 %. Après l'application de la résine les particules étaient dirigées dans un moule pour former le gâteau à couche single. Ensuite, les gâteaux de particules étaient pressés à chaud (la température de pressage était 200 °C) avec un temps de pressage de 10 min respectivement un taux de chauffage de 43 mm/sec pour obtenir un panneau particules de 14 x 200 x 200 mm. Deux panneaux étaient produits pour chaque combinaison de résines. Au total, 6 panneaux ont été produits et soumis aux essais pour cette étude.

Les résultats ont démontré que la teneur en pMDI pouvait être réduit à 6,6 % dans le mélange d'adhésif. Néanmoins, pour obtenir la cohésion interne nominale, une teneur de 10 % de pMDI dans le mélange d'adhésifs est nécessaire comme montré dans la Figure 6. Une cohésion interne plus élevée des panneaux a été obtenue avec des panneaux pressés après un temps ouvert de 30 min (panneau 2). Ces résultats sont positifs en vue d'une application industrielle possible, toutefois un temps ouvert long est un paramètre important. Une exception a été constatée pour les panneaux avec seulement 5 % de pMDI. Pour ces panneaux, la cohésion interne diminue légèrement après un temps ouvert de 30 min. Une réduction du temps de pressage avec la formulation à teneur en pMDI réduite (HLMDME (61.5%) + latex Appretan 9213 (28.5%) + 10 % pMDI) n'était pas possible.

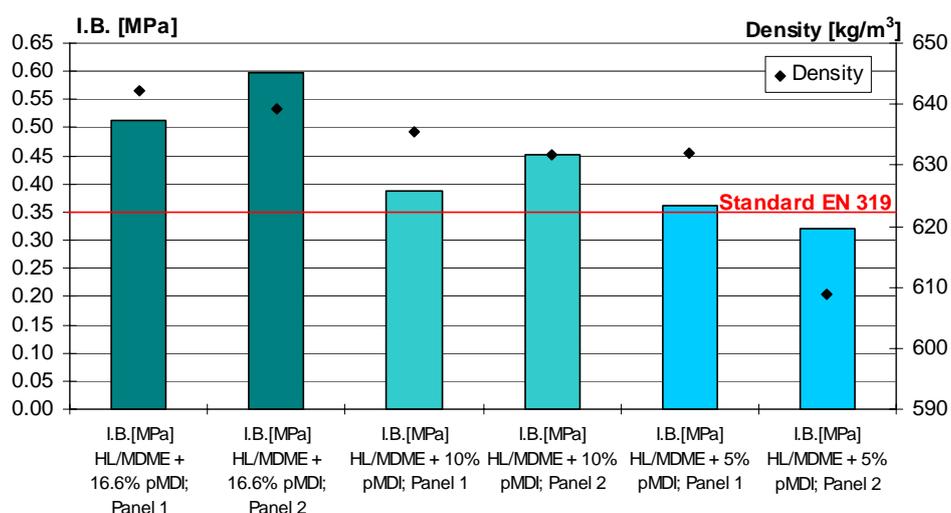


Figure 90: Cohésion interne (I.B.) en fonction de la teneur en pMDI dans les formulations HL/MDME+latex+pMDI

4.3.3.4 Mélanges d'adhésifs UF/HL-DU

Cette étude a été menée en référence un de les objectif de l'étude sur des résines DME, l'identification de la meilleure résine amino plastique (p. ex. UF), qui peut être mélangée avec les produits dérivés du DME pour la fabrication de panneaux à base de bois de haute qualité. En utilisant un tel mélange, on s'attend à une réduction des émissions de formaldéhyde des panneaux en remplaçant une partie de l'UF standard par de l'HL-DU. Les résultats des essais de temps de gélification montrent qu'un remplacement jusqu'à 30 % de UF par de l'HL-DU est possible. Ceci sera validé dans cette étude par des essais sur des panneaux de particules produits en laboratoire. Les émissions de formaldéhyde seront également déterminées.

Basées sur les résultats de temps de gélification, différentes études seront menées utilisant des mélanges d'adhésifs UF / HL-DU dans des proportions différentes. Pour l'étude suivante des formulations UF / HL-DU, l'adhésif HL-DU de Clariant avec un extrait sec 68,9 % dans l'eau était mélangé avec un UF – Standard de Kronospan, Menznau, Suisse. Les proportions suivantes étaient utilisées pour l'**étude préliminaire – essai de trois formulations différentes** avec un rapport de UF/HL-DU de 70/30, 50/50 et 30/70. A ces mélanges, 5% en poids d'extrait sec par rapport à l'extrait sec des résines (UF + HL-DU) d'une solution de 40 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ était ajouté comme durcisseur. Basés sur les résultats de l'étude préliminaire, pour l'**étude seconde de quatre mélanges d'adhésifs UF/HL-DU différents** les proportions suivantes étaient utilisées avec un rapport de UF/HL-DU de 70/30, 60/40, 50/50 et 30/70 également avec une solution de 40 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ajouté comme durcisseur.

Pour toutes les séries d'essais, les paramètres de collage et de pressage seront maintenus constants. Les paramètres de fabrication des panneaux qui ont été utilisés pour la détermination de la compatibilité de l'HL-DU avec les adhésifs UF sont spécifiés ci-après. L'humidité relative moyenne des particules avant le mélange était à 2 %. Les panneaux de particule avec une épaisseur nominale de 14 mm et une densité nominale de 660 kg/m^3 ont été formés en utilisant les techniques de laboratoire usuelles pour le mélange, le formage et le pressage à chaud des panneaux. Le taux d'encollage donc l'extrait sec en poids de résine total par rapport aux particules sec était de 8 %. L'humidité relative moyenne du mélange était 8 %. Après l'application de la résine les particules étaient dirigées dans un moule pour former le gâteau à couche single. Ensuite, pour l'**étude préliminaire – essai de trois formulations différentes**, les gâteaux de particules étaient pressées à chaud (la température de pressage était varié: 200 °C et 220 °C) avec un temps de pressage variant de 5; 7 min et 10 min respectivement un taux de chauffage de 21 s/mm, 30 s/mm et 43 s/mm pour obtenir un panneau particules de 14 x 200 x 200 mm. Pour l'**étude seconde de quatre mélanges d'adhésifs UF/HL-DU différents** un temps de pressage variant de 5,5 et 8 min respectivement un taux de chauffage de 21 mm/sec et 30 mm/sec était utilisé pour obtenir un panneau particules de 16 x 200 x 200 mm. Deux panneaux étaient produits pour chaque combinaison de résines.

Lors de la **seconde série d'essais**, les émissions de formaldéhyde ont été déterminées sur 2 panneaux par mélange d'adhésifs au moyen de la méthode du dessiccateur (JIS A 5908). L'objectif était de satisfaire les exigences du label « Blauer Engel » ($\text{FE} \leq 0,05 \text{ ppm}$) et, si applicable, les exigences pour des panneaux Super E0 = F**** ($\text{FE} \leq 0,03 \text{ mg/l}$)

Les paramètres de collage et de pressage pour la **troisième série d'essais - Contrôle des résultats de la seconde série d'essais** - étaient identiques à ceux de la seconde série d'essais. Sauf les proportions suivantes étaient utilisées avec un rapport de UF/HL-DU de 100/0, 60/40

et 30/70 également avec une solution de 40 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ajouté comme durcisseur. Dans la troisième série d'essai aussi, les émissions de formaldéhyde ont été déterminées au moyen de la méthode du dessiccateur (JIS A 5908).

Résultats de l'étude préliminaire – essai de trois formulations différentes

L'objectif de l'étude préliminaire était la détermination de la compatibilité de l'HL-DU avec les adhésifs UF permettant de produire de panneaux de particules. La première série d'essais sur trois mélanges d'adhésifs différents a donné des résultats prometteurs concernant la cohésion interne. Le UF a pu être remplacé jusqu'à 30 et 50 pour cent tout en permettant d'atteindre les valeurs de la norme. Les meilleurs paramètres de pressage ont été évalués pour des tels mélanges d'adhésifs : Avec un taux de chauffage de 21 s/mm (pour un temps de pressage de 5 min) et 30 s/mm (pour un temps de pressage de 7 min), les valeurs de la norme ont pu être atteintes pour les mélanges d'adhésifs 50/50 et 70/30 UF/HL-DU. Les meilleurs résultats pour la cohésion interne ont été obtenus pour les mélanges d'adhésifs 70/30 UF/HL-DU sans différence significative entre les taux de chauffage de 21 s/mm et 30 s/mm. Un taux de chauffage de 43 s/mm (pour un temps de pressage de 10 min) semble être trop élevé pour tous les mélanges d'adhésifs. Un remplacement de l'UF par de l'HL-DU à hauteur de 70 pour cent n'est pas possible. Pour des tels mélanges d'adhésifs, la cohésion interne de la norme n'a pas été atteinte.

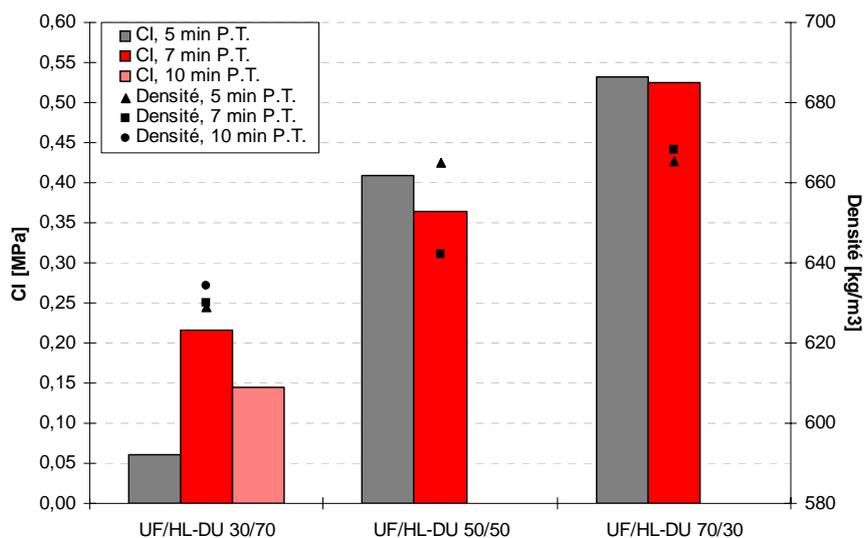


Figure 91 : Cohésion interne (CI) des formulations UF /HL-DU de l'étude préliminaire

Résultats de la seconde série d'essais pour quatre mélanges d'adhésifs UF/HL-DU différents - détermination de l'émission de formaldéhyde

Les résultats des émissions de formaldéhyde démontrent que les émissions ne pouvaient pas être réduites en remplaçant une partie de l'UF standard par de l'HL-DU. Il semble que plus le taux de HL-DU est important, plus les émissions de formaldéhyde sont élevées. Les émissions de formaldéhyde les plus faibles ont été obtenues avec les formulations 70/30 UF/HL-DU. Le temps de pressage semble avoir une forte influence sur les émissions finales de formaldéhyde. Pour des temps de pressage plus longs, des émissions de formaldéhyde plus faibles ont été obtenues. Le formaldéhyde semble être dégagé et réagir à une étape ultérieure du cycle de pressage. Ceci est dû au fait que les émissions de formaldéhyde sont plus faibles pour des temps de pressage plus longs (5,5 min / 8 min pour les panneaux de 16 mm). La tendance

démontre que plus le taux de HL-DU est important, plus les émissions de formaldéhyde sont élevées.

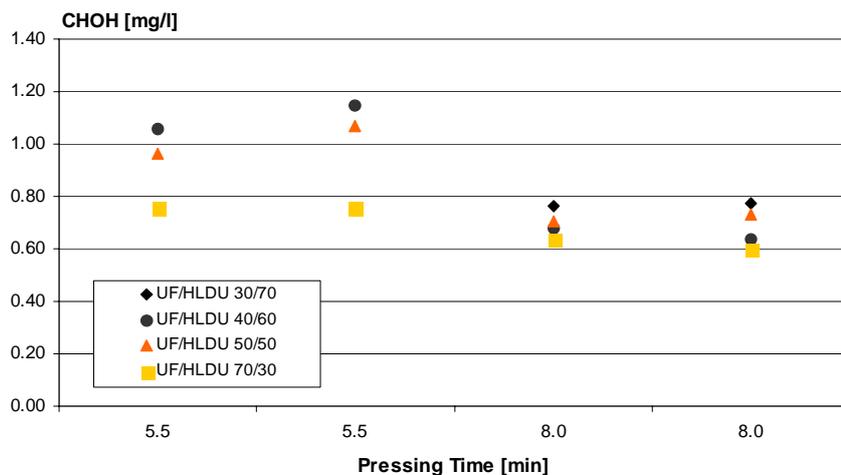


Figure 92 : Emissions de formaldéhyde (CHOH) de panneaux produits avec des formulations UF /HL-DU de la seconde série d'essais

Résultats de la troisième série d'essais : Contrôle des résultats de la seconde série d'essais

Les résultats de la seconde série d'essais ont pu être confirmés : la tendance est la même, plus le taux de HL-DU est important, plus les émissions de formaldéhyde sont élevées. Les émissions de formaldéhyde les plus faibles étaient obtenues avec des panneaux au UF pur. Une brève recherche documentaire montrait que des effets similaires ont été obtenus dans un autre cas : En produisant des résines et en substituant une partie du formaldéhyde par du furfuraldéhyde, les émissions étaient censées diminuer mais elles augmentaient. Ceci indique que certains réarrangements ont eu lieu provoquant des émissions de formaldéhyde plus élevées. Il était possible que dans le cas de l'UF / HL-DU, soit le mécanisme indiqué dans la littérature étudiée soit alternativement une condensation formant des ponts d'éther de méthylène impliquant un groupe UF-méthylol et un groupe DU-méthylol se produisait. Les éthers de méthylène se réarrangent facilement et lors du réarrangement sous forme de pont de méthylène, ils constituent les plus instables des aldéhydes participant au pont d'éther, surtout le formaldéhyde qui est de ce fait éliminé. Ceci entraîne une émission plus élevée.

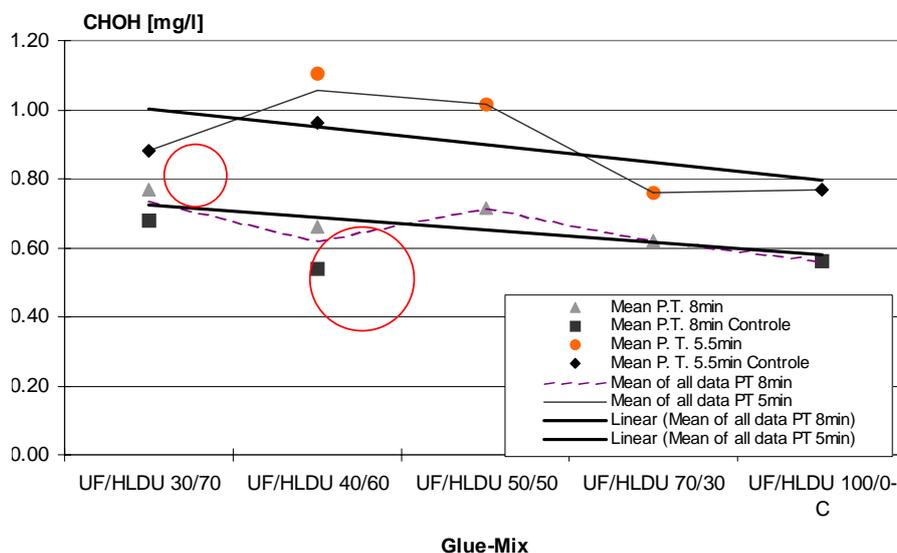


Figure 93 : Comparaison des émissions de formaldéhyde de la seconde et de la troisième série d'essais

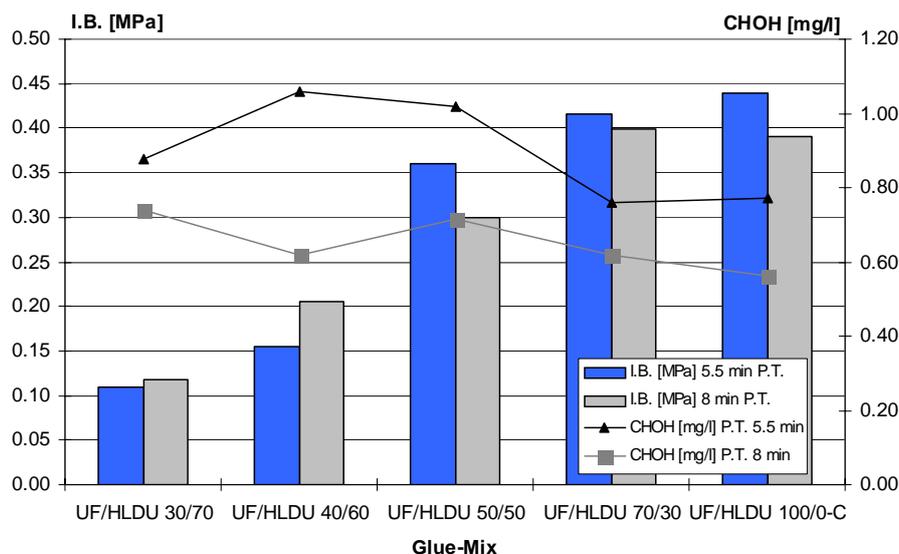


Figure 94: Comparaison des émissions de formaldéhyde avec la cohésion interne

4.3.3.5 Conclusions

La **formulation HL-DU/pMDI** ne nécessite aucun ajout d'eau additionnelle. L'humidité des copeaux (1 à 3 %) et l'eau en provenance du mélange d'adhésifs semblent suffire pour produire des panneaux avec la cohésion interne nominale. Aucune influence du temps ouvert inférieur à 30 min a n'été observée. Sur la base des résultats décrits ci-dessus, une dernière étude a démontré qu'avec une teneur en résine de 8 %, un temps de pressage de 4,7 min correspondant à un taux de chauffage de 24 s/mm et une température de pressage de 200°C, les meilleurs paramètres de collage et de pressage étaient obtenus pour les formulations HL-DU/pMDI 80/20. **Les paramètres de production suivants ont été les meilleurs pour produire des panneaux avec une cohésion interne supérieure à la valeur nominale :**

Formulation	Taux d'encollage [%]	HR du mélange [%]	Epaiss. du panneau [mm]	Type de panneau	Temps de pressage [min]	Taux de chauffage [s/mm]	Temp de pressage [°C]	Densité [kg/m ³]	Cohésion interne [MPa]
HL-DU/pMDI 80/20	8	8	14 mm	simple couche interne	4.7	24	200	609	0.44

Tableau 34 : Meilleurs résultats des formulations HL-DU/pMDI 80/20

Pour la **formulation HLM/DME 70/30** la cohésion interne de panneaux pressés à 220 °C est inférieure à celle de panneaux pressés à 200 °C. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour déterminer si la cohésion interne peut être améliorée en réduisant la température de pressage en dessous de 200°C. Une influence positive du temps ouvert (< 30 minutes) sur la cohésion interne a été constatée. **Les paramètres de production suivants ont été les meilleurs pour produire des panneaux avec une cohésion interne supérieure à la valeur nominale :**

Formulation	Teneur en résine [%]	Epaiss. du panneau [mm]	Type de panneau	Temps de pressage [min]	Taux de chauffage [s/mm]	Temp. de pressage [°C]	Densité [kg/m ³]	Cohésion interne [MPa]
HLM/DME 70/30	10	14 mm	simple couche interne	7	30	200	643	0.38

Tableau 35 : Meilleurs résultats des formulations HLM/DME 70/30

Pour la **formulation HLMDME (57 %) + latex Appretan 9213 (26,4 %) + 16,6 % pMDI**, la teneur en pMDI pouvait être réduit à 6 % dans le mélange d'adhésif. Néanmoins, pour obtenir la cohésion interne nominale, une teneur de 10 % de pMDI dans le mélange d'adhésifs est nécessaire. Pour ce mélange d'adhésifs aussi, une influence positive du temps ouvert (< 30 minutes) sur la cohésion interne a été constatée. ***Avec une teneur en MDI réduite, les paramètres de production suivants ont été suffisants pour produire des panneaux avec une cohésion interne supérieure à la valeur nominale :***

Formulation	Teneur en résine [%]	Épais. du panneau [mm]	Type de panneau	Temps de pressage [min]	Taux de chauffage [s/mm]	Temp.de pressage [°C]	Densité [kg/m ³]	Cohésion interne [MPa]
HL/MDME+ latex 57/26.4 + 10 % pMDI	10	14 mm	simple couche	10	43	200	634	0.42

Tableau 36 : Meilleurs résultats des formulations HLMDME (57 %) + Appretan 9213 (26,4 %) + 16,6 % pMDI

Pour une production avec une teneur en résine réduite et un temps de pressage plus court, l'utilisation d'une teneur en pMDI plus élevée comme dans la formulation HLMDME (57 %) + latex Appretan 9213 (26,4 %) + 16,6 % pMDI de l'étude préliminaire est nécessaire pour obtenir une cohésion interne conforme à la norme.

L'étude des **mélanges d'adhésifs UF/HL-DU** montrent qu'un remplacement jusqu'à 50 % de UF par de l'HL-DU est possible en référence un de les objectif de l'étude sur des résines DME, l'identification de la meilleure résine amino plastique (p. ex. UF), qui peut être mélangée avec les produits dérivés du DME pour la fabrication de panneaux à base de bois. Par contre, une réduction des émissions de formaldéhyde des panneaux en remplaçant une partie de l'UF standard par de l'HLDU ne semble pas être possible. Les résultats des émissions de formaldéhyde démontrent que plus le taux de HL-DU est important, plus les émissions de formaldéhyde sont élevées.

4.3.4 Emissions de formaldéhyde

Un des principaux objectifs de l'étude sur des résines DME était la production de panneaux capables de satisfaire les exigences du label « Blauer Engel » ($FE \leq 0,05$ ppm) et, si applicable, les exigences pour des panneaux Super E0 = F**** ($FE \leq 0,03$ mg/l) comportant une réduction drastique des émissions de formaldéhyde dégagées par les panneaux à base de bois encollés avec des adhésifs étudiés.

Pour la détermination des émissions de formaldéhyde, les meilleurs paramètres de collage et de pressage établis par les études précédentes des mélanges d'adhésifs HL-DU/pMDI 80/20 ; HL/MDME + latex Appretan 9213 70/30 et HL/MDME (57%) + latex 9213 + pMDI ont été utilisés (voir Tableau 34, 35, 36).

Les panneaux de particule avec une épaisseur nominale de 16 mm et une densité nominale de 660 kg/m³ ont été formés pour le pressage à chaud des panneaux. Après l'application de la résine les particules étaient dirigées dans un moule pour former le gâteau à couche single. Ensuite, les gâteaux de particules étaient pressés à chaud pour obtenir un panneau particules de 16 x 400 x 400 mm.

Les émissions de formaldéhyde ont été déterminées sur 2 panneaux par mélange d'adhésif au moyen de la méthode du dessiccateur (JIS A 5908). Pour contrôler les performances des mélanges d'adhésifs, la cohésion interne a également été déterminée sur 2 panneaux par mélange d'adhésifs.

Pour toutes les formulations mentionnées ci-dessus, le label « Blauer Engel » peut être obtenu. En plus, des émissions de formaldéhyde faibles, répondant aux exigences F**** = Super E0 (de la norme japonaise (méthode au dessiccateur, JIS A 5908) ont été obtenus pour tous les panneaux et mélanges d'adhésifs comme le montre la Figure 95.

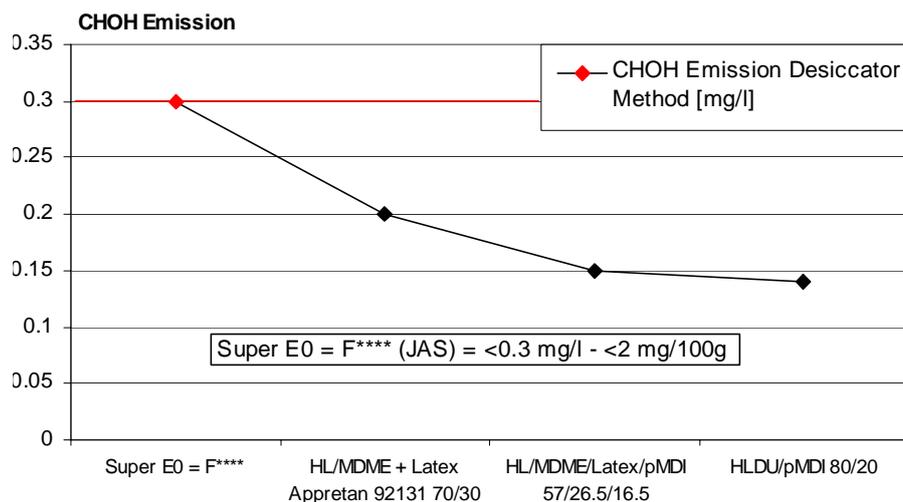


Figure 95: Emissions de formaldéhyde des formulations HL-DU/pMDI, HL/MDME+latex et HL/MDME+latex+pMDI

4.3.5 Mise à l'échelle - Essais à l'échelle laboratoire - Upscaling des résultats de panneaux de couche simple pour une production de panneaux à 3 couches

En production industrielle, les panneaux de particules sont produits en 3 couches: Ils se composent de deux fines couches de surface avec des particules fines et une couche interne avec des particules brutes. Le rapport des couches de surface par rapport à la couche interne de 33/66 a été indiqué par le partenaire industriel. Le taux d'encollage est également différent pour les particules de la couche interne et les couches de surface. Classiquement le taux d'encollage varie de 8-10% pour la couche interne et de 11-13% pour les couches externes. Donc, pour l'étude des panneaux 3 couches, les paramètres importants pour la production industrielle ont été définis. Pour chaque formulation, 2 panneaux ont été produits et soumis aux essais.

L'adhésif et le durcisseur pour la production et l'étude de panneaux 3 couches sont spécifiés ci-après. Pour la **production de panneaux 3 couches avec une formulation**, les mélanges d'adhésifs de HL-DU/pMDI 80/20 avec un taux d'encollage de 10 % pour les particules de surface, 8 % pour les particules de la couche interne et un taux de chauffage 24 s/mm, de HL/MDME + latex Appretan 9213 70/30 et HL/MDME/latex/pMDI 57/26.5/16.5 avec un taux d'encollage de 11 % pour les particules de surface, 9 % pour les particules de la couche interne et un taux de chauffage 43 s/mm ont été utilisées. La température de pressage était à 200 °C.

Pour la **production de panneaux 3 couches avec des formulations combinées**, les mélanges d'adessifs de HL/MDME + latex Appretan 9213 70/30 avec un taux d'encollage de 10 % pour les particules de surface et les mélanges d'adhésifs de HL/MDME/latex/pMDI 57/26.5/16.5 avec un taux d'encollage de 9 % pour les particules de la couche interne ont été utilisées. Le taux de chauffage était 43 s/mm et la température de pressage était à 200 °C.

4.3.5.1 Résultats pour les panneaux 3 couches produits avec une seule formulation

Bien que les panneaux aient été produits en utilisant les meilleurs paramètres de collage et de pressage, la densité interne des panneaux était très faible entraînant une cohésion interne faible ne permettant pas de satisfaire les exigences de la norme. Le même résultat était obtenu pour la résistance à la flexion. La situation était la même pour toutes les formulations essayées comme le montrent les Figures 96 - 101.

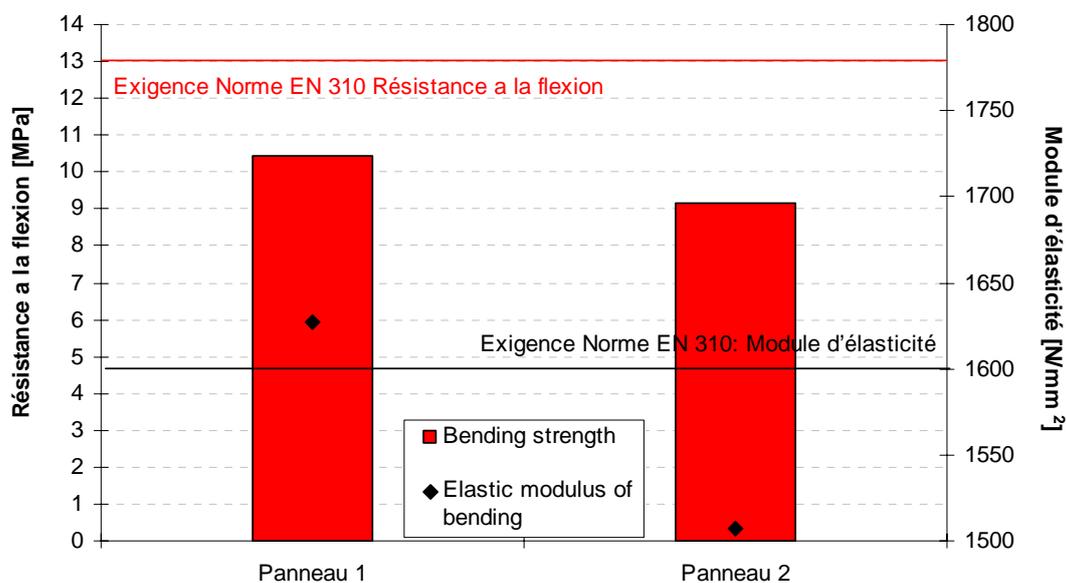


Figure 96 : Résultats du module d'élasticité et de la résistance à la flexion de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME+latex 70/30

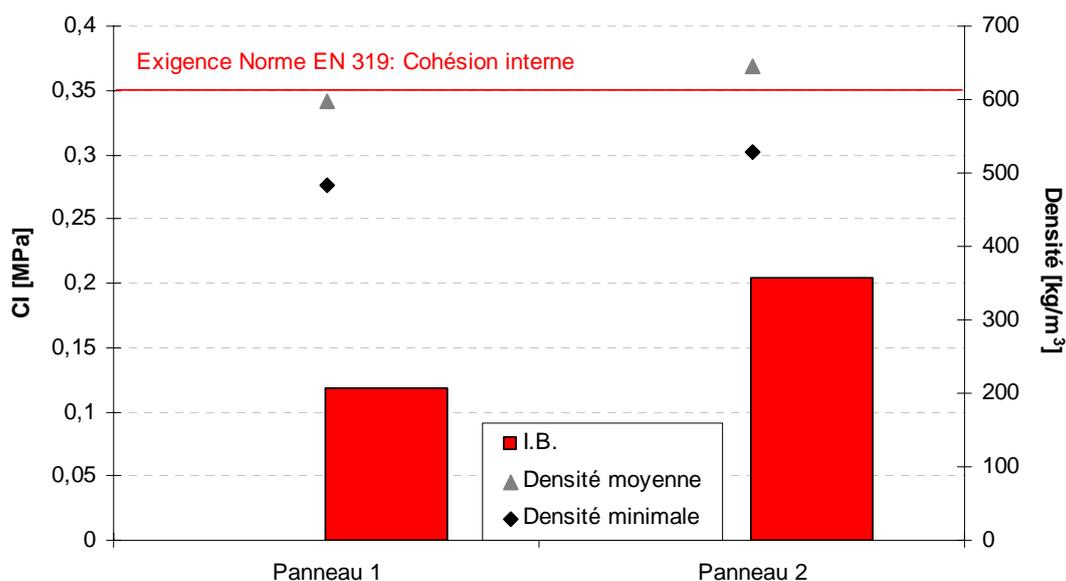


Figure 97 : Résultats de la cohésion interne de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME+latex 70/30

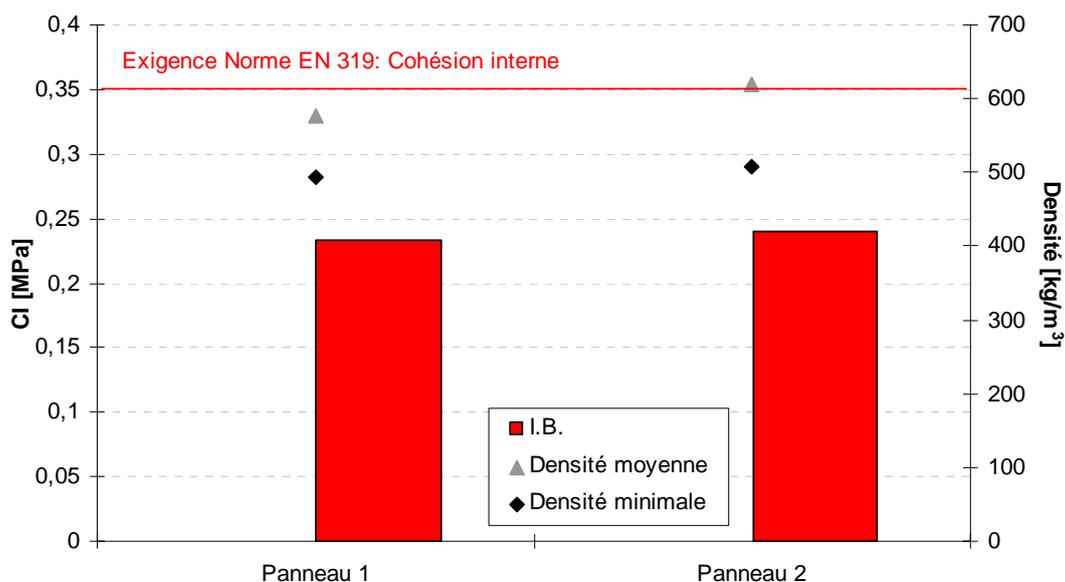


Figure 98: Résultats de la cohésion interne de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL-DU /pMDI 80/20

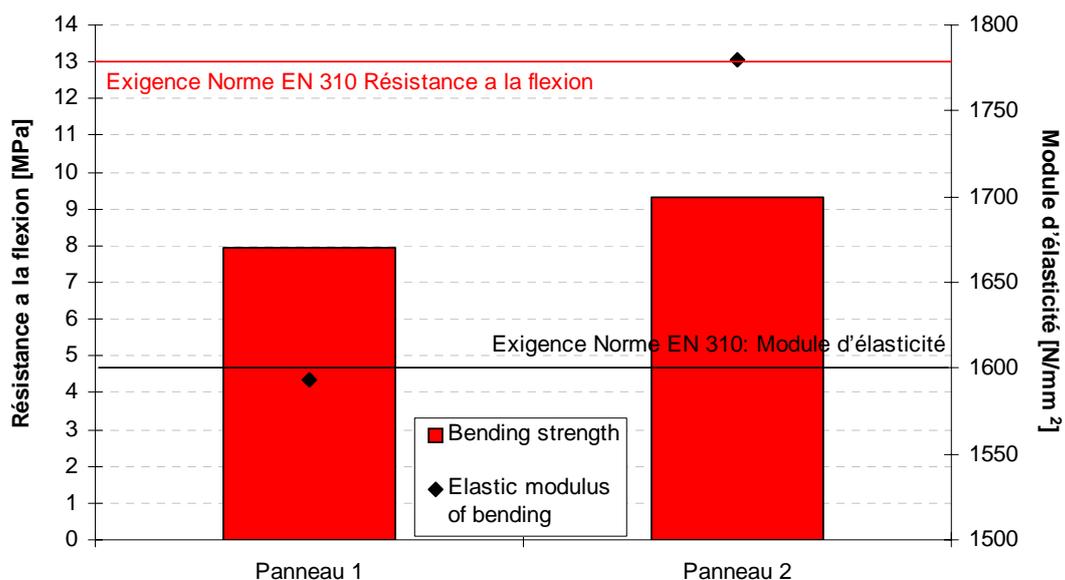


Figure 99 : Résultats du module d'élasticité et de la résistance à la flexion de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL-DU /pMDI 80/20

Les résultats de la production de panneaux 3 couches en laboratoire montraient qu'il est plus difficile de produire de panneaux 3 couches, dû à des dimensions différentes de particules de la couche interne et des couches externes et donc le taux d'encollage différent utilisés pour la fabrication des couche interne et externes du panneau. Le taux d'encollage est beaucoup plus élevé pour les copeaux de petite taille, comme dans la couche externe, à cause de leur grande surface. La seule présence d'un faible pourcentage des copeaux de petite taille a un effet négatif sur l'encollage de la fraction de copeaux plus grands. Pour les raisons décrites, la couche interne du panneau et les couches externes sont collées séparément. L'encollage séparé des différentes couches est nécessaire car le taux d'encollage est différent de même les mélanges collants, comme décrit précédemment. Normalement, pour des résines aminoplastiques, le taux d'humidité dans les couches du panneau est 6 – 7 % pour la couche interne et 10 – 13 %

pour les couches externes, du a le taux d'encollage varie classiquement de 8-10% pour la couche interne et de 11-13% pour les couches externes. Le taux d'humidité des copeaux collés influence la plasticité des particules. Cette plasticité est importante car elle influence la déformation des particules afin d'augmenter l'aire de contact entre les particules et assurer une bonne liaison.

Par conséquent, les résultats de la production de panneaux 3 couches en laboratoire avec des nouvelles formulations à base de DME montraient que les paramètres de collage et de pressages, tels que le taux d'encollage des particules des couche externes et de la couche interne nécessitaient des recherches supplémentaires pour atteindre les valeurs exigées par la norme.

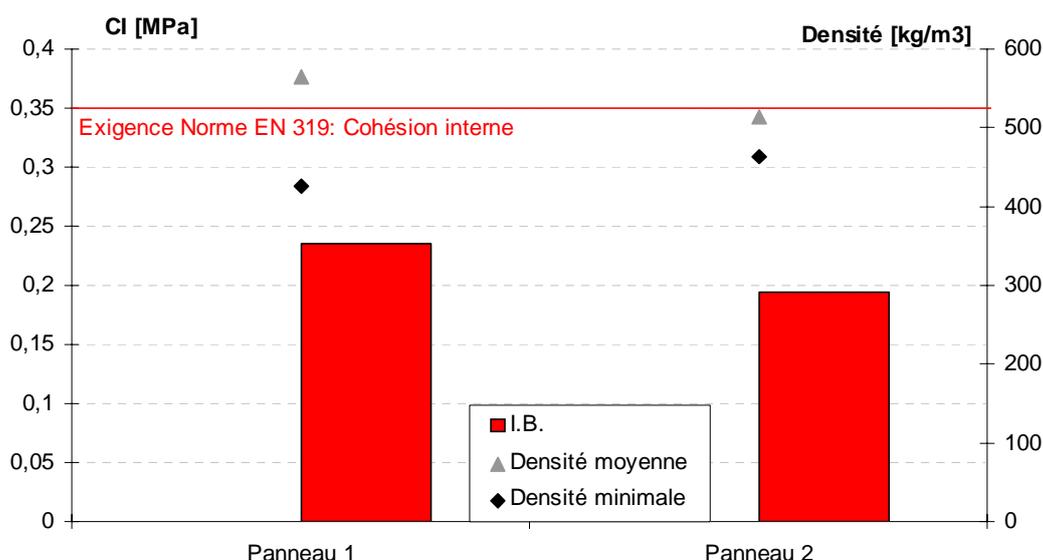


Figure 100 : Résultats de la cohésion interne de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME / latex / pMDI

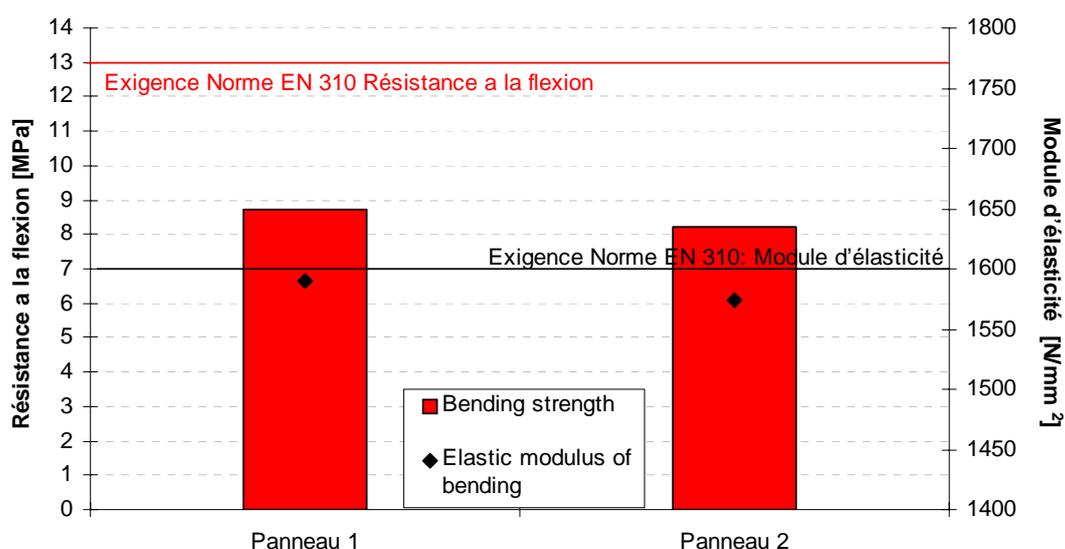


Figure 101 : Résultats du module d'élasticité et de la résistance à la flexion de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME / latex / pMDI

4.3.5.2 Résultats pour les panneaux 3 couches produits avec des formulations combinées

Les mêmes résultats comme pour les panneaux 3 couches fabriqués avec une formulation ont été obtenus pour ceux fabriqués avec des formulations combinées: Bien que les panneaux aient été produits en utilisant les meilleurs paramètres de collage et de pressage, la densité interne des panneaux était très faible entraînant une cohésion interne faible ne permettant pas de satisfaire les exigences de la norme (Figure 102). Le même résultat était obtenu pour la résistance à la flexion comme le montre la figure 103.

Les résultats de la production de panneaux 3 couches en laboratoire montraient que les paramètres de collage et de pressage nécessitaient des recherches supplémentaires pour atteindre les valeurs exigées par la norme. Néanmoins, un premier essai à l'échelle industrielle avec la meilleure formulation obtenue a été décidé par les partenaires industriels.

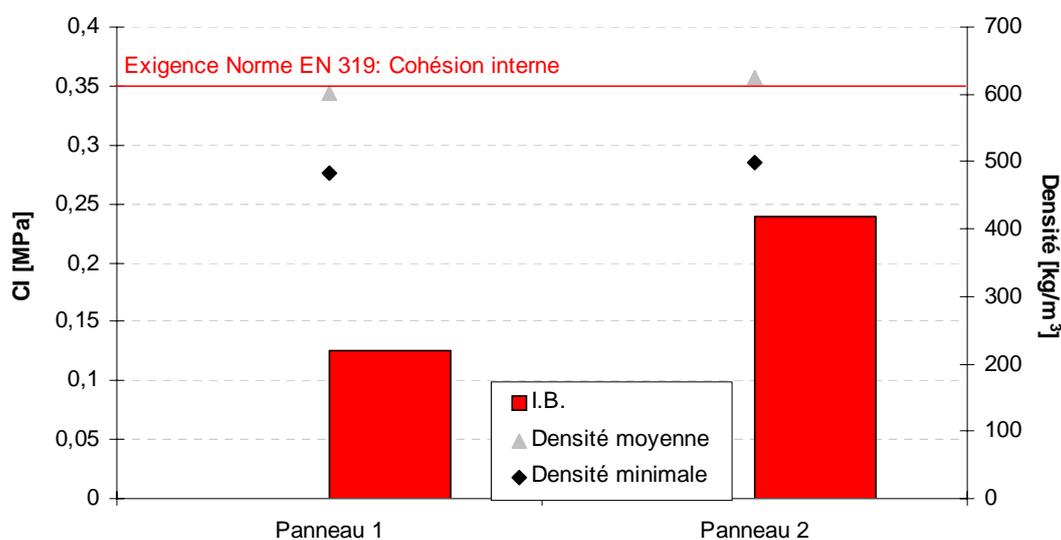


Figure 102 : Résultats de la cohésion interne de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME / latex / pMDI et HL/MDME / latex

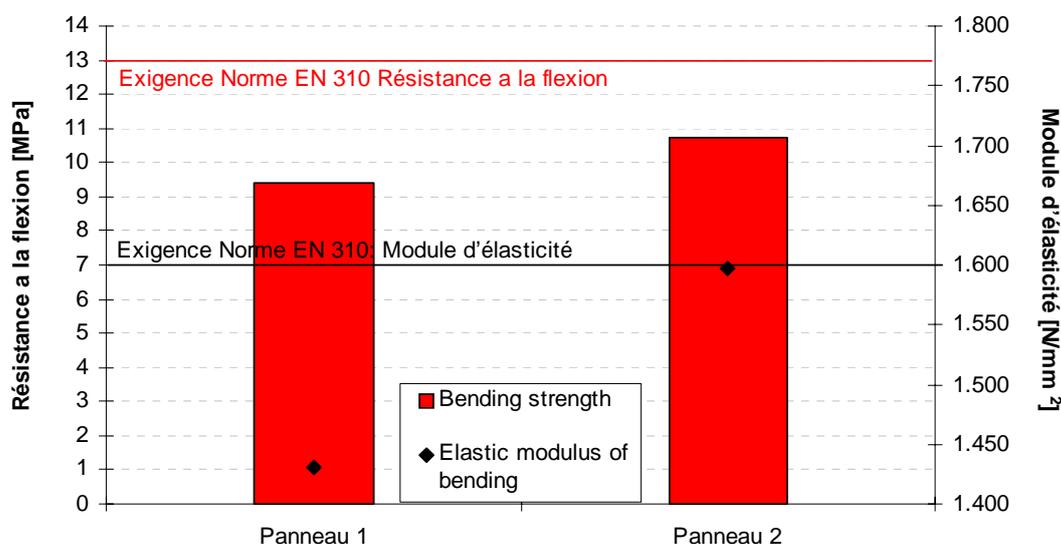


Figure 103 : Résultats du module d'élasticité et de la résistance à la flexion de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME / latex / pMDI (couche interne) et HL/MDME / latex

4.3.6 Court récapitulatif des meilleurs résultats obtenus pendant les études des paramètres de collage et de pressage et les émissions de formaldéhyde

Les résultats des études des paramètres de collage et de pressage et des émissions de formaldéhyde pour les formulations HL-DU / pMDI, HL/MDME / latex et HL/MDME / latex / pMDI sont récapitulés dans le tableau suivant. Sur la base des résultats positifs des formulations HL/MDME / latex Appretan 92131 70/30 et l'absence de pMDI dans la formulation, ce mélange d'adhésifs a été sélectionné pour être le premier pour les essais à l'échelle industrielle.

	HL/DU/pMDI 80/20:	HL/MDME + Latex Appretan 92131 70/30:	HL/MDME/Latex/pMDI 57/26.5/16.5:
Resin Load	8 %	10 %	10 %
Heating Rate	24 sec/mm	43 sec/mm	43 sec/mm
Press Temperature	200 °C	200 °C	200 °C
CHOH Emissions Average:	0.14 mg/l	0.20 mg/l	0.15 mg/l
IB strength Average:	0.45 MPa	0.42 MPa	0.55 MPa
Advantages and negative Aspects	+ Comparable resin load and pressing time for Industrial production	+ Easy handling (blending, cleaning, pot live, etc.)	+ Low CHOH Emissions
	+ Low CHOH Emissions	+ no pMDI	- Use of pMDI
	- Use of pMDI	+ Low CHOH Emissions	- Tendency to stick to press plattens
	- Difficult handling (blending, cleaning,...)	- Tendency to stick to press plattens	- double of the pressing time at Kronospan
	- Effect on press plates	- double of the pressing time at Kronospan	- higher resin load
	- Low bending strength of 3-Layer panels	- higher resin load	- Low bending strength of 3-Layer panels
		- Low bending strength of 3-Layer panels	

Tableau 37: Récapitulatif des résultats des études des paramètres de collage et de pressage

4.3.7 Validation des résultats avant la production à l'échelle industrielle

Sur la base des résultats positifs de la production des panneaux aux laboratoire avec des formulations HLM-DME / latex Appretan 92131 70/30 :

- ◇ cohésion interne: 0,42 MPa (valeur moyenne),
- ◇ faibles émissions de formaldéhyde: moyenne de 0,20 mg l⁻¹,
- ◇ taux d'encollage de 10 %,
- ◇ et absence de pMDI,

la décision a été prise, d'utiliser les formulations HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30 pour le premier essai à l'échelle industriel. Puisque pour les essais dans l'échelle industrielle d'autres conditions dominassent quand dans l'échelle laboratoire, les paramètres de production importants ont été examinées, et déterminées, sur place. En se basant, des études supplémentaires ont été effectuées avec les formulations sélectionnées afin de vérifier l'applicabilité industrielle pour chaque étape de production. Les paramètres suivants ont été testés :

- ◇ Etudes supplémentaires de la vie en pot et du temps de gel,
- ◇ Détermination de l'influence de copeaux préchauffés à 55 °C en cours de la production et sur le temps ouvert,
- ◇ Evaluation de la compatibilité de l'émulsion de 0,5 % (utilisé pour la fabrication) et de la formulation HL/MDME+ Appretan 92131,
- ◇ Essai de différents agents de démoulage utilisables avec le mélange d'adhésifs.

Afin de vérifier l'applicabilité industrielle, une série des panneaux (400 mm x 400 mm x 16 mm, densité nominale 660 kg/m³) à été produit avec un taux d'encollage de 10% de la formulation d'adhésif HLM-DME / LA 92131 (ratio de mélange 70/30, 5% durcisseur sec sur la mélange d'adhésif sec) et avec un temps de pressage de 43 s mm⁻¹ à une température de pressage de 200 °C. L'humidité relative des copeaux était à 2 %. Pour la détermination du temps ouvert la température des copeaux était préchauffés à 55 °C, correspondant à la température des copeaux pendant le processus de fabrication et lors de l'étape d'encollage. L'humidité relative du mélange était à 8 %.

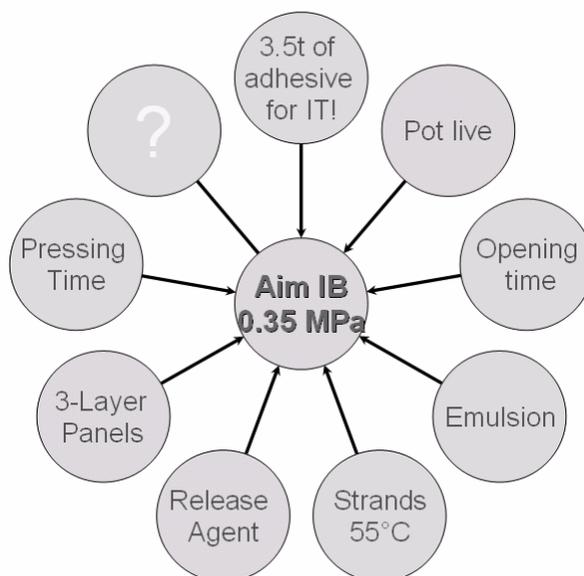


Figure 104 : Détermination des influences et paramètres de production importants avant le premier essai à l'échelle industriel pour les formulations HL/MDME / latex

Tous les essais étaient effectués avec un lot de 2 tonnes de HL/MDME produit pour les essais industriels et avec les meilleurs paramètres définis au point 4.3.6.

4.3.7.1 Détermination de l'influence de copeaux préchauffés sur la cohésion interne

Pour la détermination de l'influence de copeaux préchauffés en cours de production 2 panneaux avec un mélange de particules préchauffées à 55°C correspondant à la température des copeaux pendant le processus de production et lors de l'étape de mélange ont été fabriqué en utilisant le meilleur agent démoulant. Les essais étaient effectués avec les meilleurs paramètres définis au point 4.3.6. La cohésion interne a été déterminée en contrôlant la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau.

Dans ces conditions, comme décrit précédemment, une cohésion interne de 0,17 était obtenue ; la température initiale des copeaux de 55 °C pendant le processus de production industrielle semble donc poser un problème puisque la cohésion interne est réduite de moitié.

4.3.7.2 Evaluation de la compatibilité de l'émulsion de paraffine avec des formulations HL/MDME / Appretan 92131 70 / 30

Pour la évaluation de la compatibilité de l'émulsion de paraffine et des formulations HL/MDME / Appretan 92131 70 / 30, deux panneaux ont été fabriqués avec 0,5 % d'émulsion standard de Kronospan (extrait sec de l'émulsion / bois sec) utilisée pour la fabrication industrielle, mélangée après l'application du mélange HL/MDME + latex. Les essais étaient effectués avec les meilleurs paramètres définis au point 4.3.6. Les copeaux étaient mé-

langés à température ambiante. La cohésion interne a été déterminée en contrôlant la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau.

Les essais étaient montrant que, dans ces conditions appliquées, une cohésion interne de 0,36 était possible. L'emploi de l'émulsion de paraffine de 0,5 %, nécessaire pour la production industrielle était donc validé.

4.3.7.3 Essais de compatibilité de différents agents de démoulage avec le mélange d'adhésifs HL/MDME / latex.

L'objectif de cet essai de compatibilité de différents agents de démoulage avec le mélange d'adhésifs était de trouver un agent de démoulage compatible avec le HL/MDME / latex. Pendant la fabrication des panneaux à l'échelle de laboratoire, il a été observé que la formulation HL/MDME / latex Appretan 92131 70/30 réagissait comme une colle de contact provoquant le collage des panneaux sur les plaques de presse après le temps de pressage. De ce fait, une production industrielle n'est pas possible donc il était nécessaire de trouver un agent de démoulage compatible avec cet adhésif :

Le programme de travail était la fabrication de panneaux dans les conditions de la meilleure formulation:

- ◇ 1er panneau : essai de l'agent de démoulage PAT – 2721/R¹⁶
- ◇ 2e panneau : essai de l'agent de démoulage PAT – 1667/D1¹⁶
- ◇ 3e panneau : essai de l'agent de démoulage ACMOS 101 5060¹⁷
- ◇ 4e panneau : essai de l'agent de démoulage TEFLON®SPRAY, Du Pont

L'essai de compatibilité de différents agents de démoulage avec le mélange d'adhésifs a montré que l'agent de démoulage Würtz PAT 1667/D de la Sté E. & P. Wurtz GmbH & Co. KG, In der Weide 13 / 18, 55411 Bingen-Sponsheim, Allemagne, peut être utilisé. Cet agent de démoulage a été validé comme le seul parmi les agents de démoulage essayés qui est compatible avec la formulation HL/MDME / latex Appretan 92131 70/30 et qui pouvait être pulvérisé sur le mat de particules et les plaques de presse chaudes.

4.3.7.4 Etudes supplémentaires de la vie en pot et du temps de gel

Pour les études supplémentaires de la durée d'emploi et du temps de gélification, deux panneaux pour chaque temps ouvert allant d'une heure à 2,5 heures par pas de 0,5 heures ont été produites. Les essais étaient effectués avec les meilleurs paramètres définis au point 4.3.6. Les copeaux étaient mélangés à température ambiante. Ensuite la cohésion interne a été déterminée.

Dans ces conditions, une cohésion interne de 0,37 et de 0,38 était obtenue pour un pressage après un temps ouvert de 2,5 heures et également pour le mélange des copeaux après une durée d'emploi de 2,5 heures. De ce fait, l'utilisation des formulations HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30 à l'échelle industrielle était validée.

¹⁶ E. und P. Würtz GmbH & Co KG, In der Weide 13+18, D-55411 Bingen-Sponsheim, Germany

¹⁷ Acmos Chemie K, Industriestraße 37+49, D-28199 Bremen, Germany (contre les colles à l'acétate de polyvinyle)

4.3.7.5 Détermination de l'extrait sec

L'extrait sec d'adhésifs a été déterminé conformément aux exigences de la norme européenne EN 827:1996 comme décrit sous le point 3.4.1. Il permet de connaître, le taux d'eau ou de solvants contenu initialement dans le produit. Ceci était particulièrement intéressant dans le cas des essais industriels puisque pour la première fois des grandes quantités de HLMDME (2000 kg) ont été produites. La quantité d'eau présente dans le panneau et son contrôle est très important pour la production de panneaux et la quantité d'eau présente pendant le processus de fabrication est particulièrement critique. Donc, le savoir de l'extrait sec de la résine, de la solution de durcisseur, etc. est très important comme celui-ci a une influence directe sur la formulation d'adhésif et ainsi sur le taux d'encollage et sur la quantité d'humidité des copeaux collés. L'extrait sec du latex était déterminé comme 48,92 %, l'extrait sec de l'acide glyoxylique était 2,67% et l'extrait sec de l'HL/MDME livré pour les essais à échelle laboratoire était à 67,61 %. L'extrait sec de l'HL/MDME produit pour les essais industriels était déterminé comme 63,83 %, ainsi 3% plus faible. Par conséquent, les formulations HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30 ont été adaptés pour les essais à l'échelle industrielle.

4.3.7.6 Conclusions

Tous les essais étaient effectués avec un lot de 2 tonnes de HL/MDME produit pour les essais industriels et avec les meilleurs paramètres définis au point 4.3.6. La détermination des paramètres de production importants examinés avant le premier essai à l'échelle industriel a montre que, sauf pour l'influence de copeaux préchauffés sur la cohésion interne de plus de 0,35 MPa peut être atteinte. Donc, l'applicabilité de l'adhésif produit pour les essais industriels était donc validée.

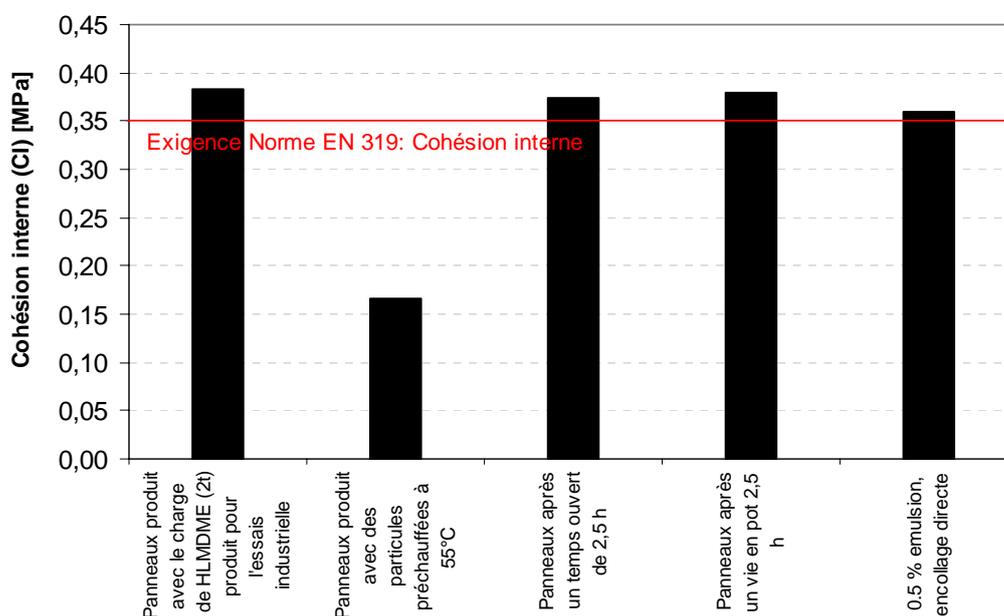


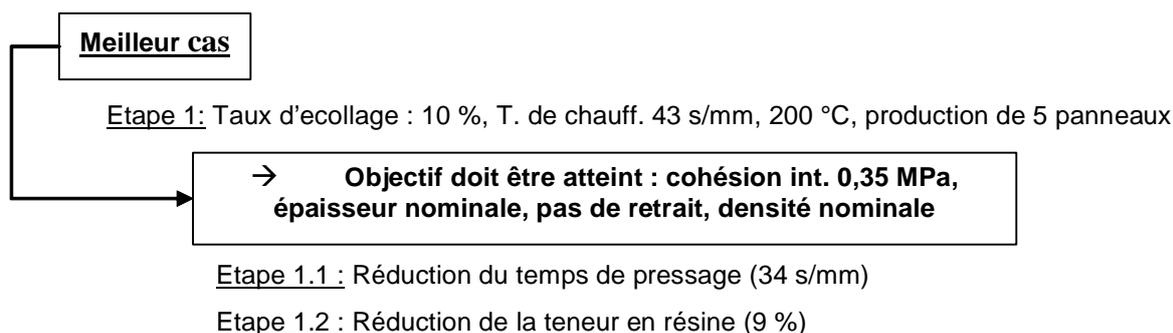
Figure 105 : Cohésion interne de panneaux fabriquées avec des paramètres de production importants pour vérifier l'applicabilité industrielle pour des formulations HL/MDME / latex – la cohésion interne (CI) est une moyenne de 2 panneaux / paramètre (p. ex. temps ouvert)

4.3.8 Mise à l'échelle - Essais à l'échelle industrielle

Le premier essai industriel était mené dans le cadre de une étude de cas selon un scénario de : « meilleur cas, cas normal et cas le plus mauvais » avec l'objectif de valider les résultats obtenus en laboratoire à l'échelle industrielle. L'étude de cas est une analyse systématique d'une situation dans le but de trouver des solutions. Son application peut être de avantage en cas de la première production industrielle des panneaux avec les formulations HL/MDME + latex

Appretan 92131 70/30. Un second essai industriel été mené avec l'objectif de surveiller la faisabilité d'une production industrielle continue en utilisant les formulations HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30.

Le premier essai industriel mené dans le cadre du scénario « meilleur cas, cas normal et cas le plus mauvais » a été mené pour la validation des résultats obtenus en laboratoire à l'échelle industrielle avec l'objectif de réaliser les exigences suivantes: cohésion interne de 0,35 N/mm², l'obtention de l'épaisseur nominale en absence d'un retour élastique du panneau et l'obtention de la densité nominale.



Si l'objectif ne peut pas être atteint :

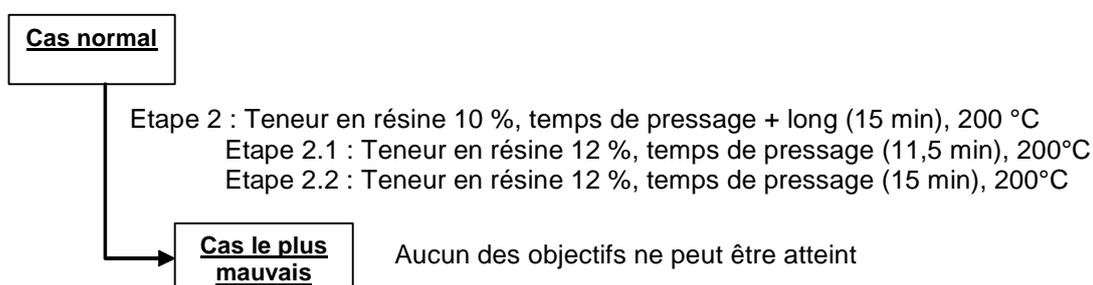


Diagramme 1: Scénario objectif « meilleur cas, cas normal et cas le plus mauvais » pour les essais à l'échelle industrielle

La situation de démarrage concernant les paramètres de production importants était la suivante : une production des panneaux avec les formulations HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30 avec une cohésion interne élevée (0,43 N/mm²) était possible avec:

- ◇ Durée d'emploi : 2,5 h, semble ne pas poser de problème;
- ◇ Temps ouvert : 2,5 h, semble ne pas poser de problème;
- ◇ Emulsion : 0,5 % dans le mélange d'adhésifs semble ne pas poser de problème;
- ◇ Agent de démoulage : Würtz PAT 1667/D, peut être pulvérisé sur le mat et les plaques de presse chaudes;
- ◇ Copeaux : La température initiale de 60 °C semble être un problème car elle réduit la cohésion interne de moitié.

Pour le premier essai industriel avec des formulations HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30, l'adhésif HL/MDME de Clariant avec un extrait sec 63.83 % dans l'eau était mélangé avec le Latex Appretan 92131 avec extrait sec 48.92 % dans l'eau. A ces mélanges, 5% en poids d'extrait sec par rapport à l'extrait sec des résines (HL/MDME + latex) d'une solution de 50 % d'acide glyoxylique était ajouté comme durcisseur.

Les paramètres spécifiés ci-après ont été utilisés pour la fabrication panneaux. L'humidité relative moyenne des particules avant le mélange était à 2 %. L'épaisseur nominale était de 17 mm (16 mm + 1 mm pour rectification) et la densité nominale de 670 kg/m³. Le taux d'encollage était de 10 %. Après l'application de la résine le gâteau à couche single (coupeaux pour couche interne) a été formé. Ensuite, les gâteaux de particules étaient pressés à chaud (température de pressage 200 °C) avec un taux de chauffage de 43 mm/sec pour obtenir des panneaux de particules de 4,18 m x 1,92 m 16 mm.

Les missions pour le premier essai industriel chez le partenaire industrielle pendant les essais industriels (IT) étaient la:

- ◇ Détermination de l'humidité des copeaux, de l'humidité du mélange ;
- ◇ Détermination de la cohésion interne après le pressage / après 24 h et après un temps de stockage de 1 semaine;
- ◇ Détermination du profile de densité;
- ◇ Détermination des émissions de formaldéhyde.

4.3.8.1 Influence de la production semi-continue sur la cohésion interne

Les résultats obtenus en laboratoire (teneur en résine 10 %, taux de chauffage 43 s/mm, 200 °C) ont pu être validés avec l'objectif : cohésion interne de 0,35, épaisseur nominale, absence de retour élastique du panneau. Après le démarrage de la production semi-continue des panneaux de particules, 5 panneaux ont été fabriqués avec les mêmes paramètres, dont 3 ont été soumis à des essais.

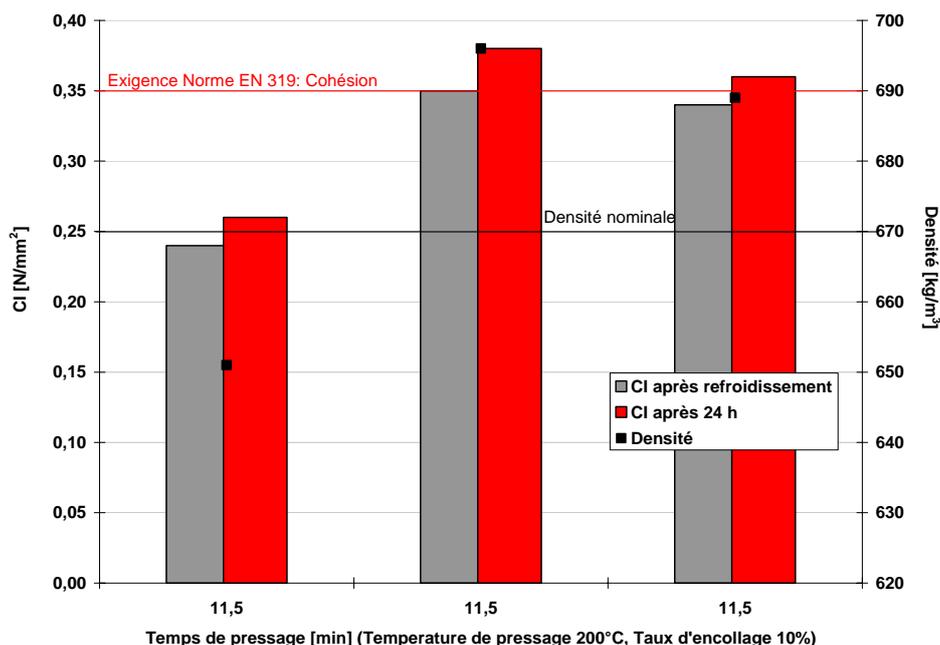


Figure 106: Détermination de l'influence du temps de pressage (P.T.) - 3 panneaux / P.T. examinés.

Donc, l'objectif du scénario du meilleur cas a pu être atteint. Le taux de chauffage très long de 43 s/mm rendait impossible une production continue des panneaux de particules. Chaque fois, la production devait être arrêtée et redémarrée pour remplir la trémie de particules sur la ligne de presse. Ceci entraînait des variations de la densité et de la cohésion interne. Pour améliorer la productivité et réduire les difficultés occasionnées par le taux de chauffage élevé, l'essai industriel était poursuivi avec le but réduction du taux de chauffage et donc du temps de pressage.

4.3.8.2 Optimisation paramètres de collage et de pressage

L'objectif du meilleur cas - étape 1.1 était une réduction du temps de pressage. Pour déterminer la réduction du temps de pressage possible, le taux de chauffage a été diminué de 43 s/mm à 34 s/mm et 28 s/mm. La cohésion interne était déterminée pour trois panneaux par temps de pressage.

Les résultats de la cohésion interne des panneaux mesurée immédiatement après le pressage et le refroidissement démontraient qu'une réduction du taux de chauffage de 43 s/mm à 34 s/mm et donc du temps de pressage de 11,5 min à 9 min pour des panneaux de 16 mm semble possible. Une réduction du taux de chauffage à 28 s/mm avec le mélange d'adhésifs HL/MDME + latex et ses additifs établis n'est pas possible. Ces résultats à l'échelle industrielle confirment les résultats obtenus en laboratoire. Même si une cohésion interne plus élevée était obtenue pour les panneaux fabriqués en laboratoire, la tendance des résultats et donc la possibilité d'une réduction du temps de pressage est la même comme pour les résultats des essais industriels. Vu les résultats, la décision était prise, de continuer les essais industriels avec un taux de chauffage de 34 s/mm.

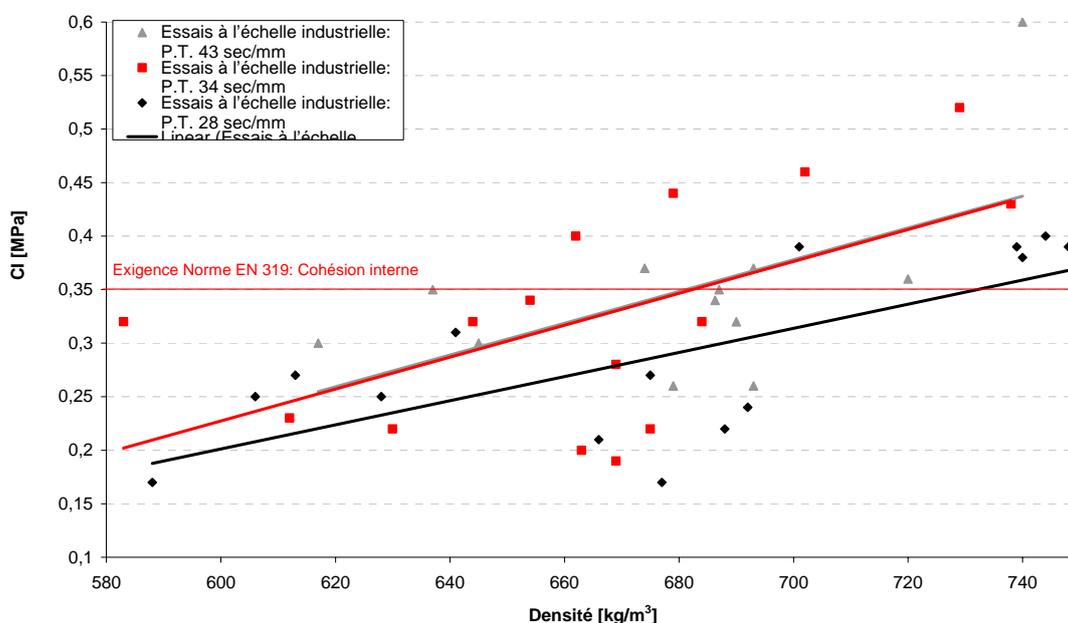


Figure 107: Détermination de l'influence du temps de pressage (P.T.) - 3 panneaux / P.T. examinés.

L'objectif du meilleur cas - étape 1.2 était réduction de la teneur en résine. Les résultats des essais de cohésion interne montraient qu'une réduction de la teneur en résine de 10 % à 9,2 % n'était pas possible. Des études supplémentaires doivent être menées sur la formulation et la recette de l'adhésif pour permettre une réduction de la teneur en résine dans l'avenir pour une application industrielle. Vu les résultats, la décision était prise, de continuer les essais industriels avec une teneur en résine de 10 %.

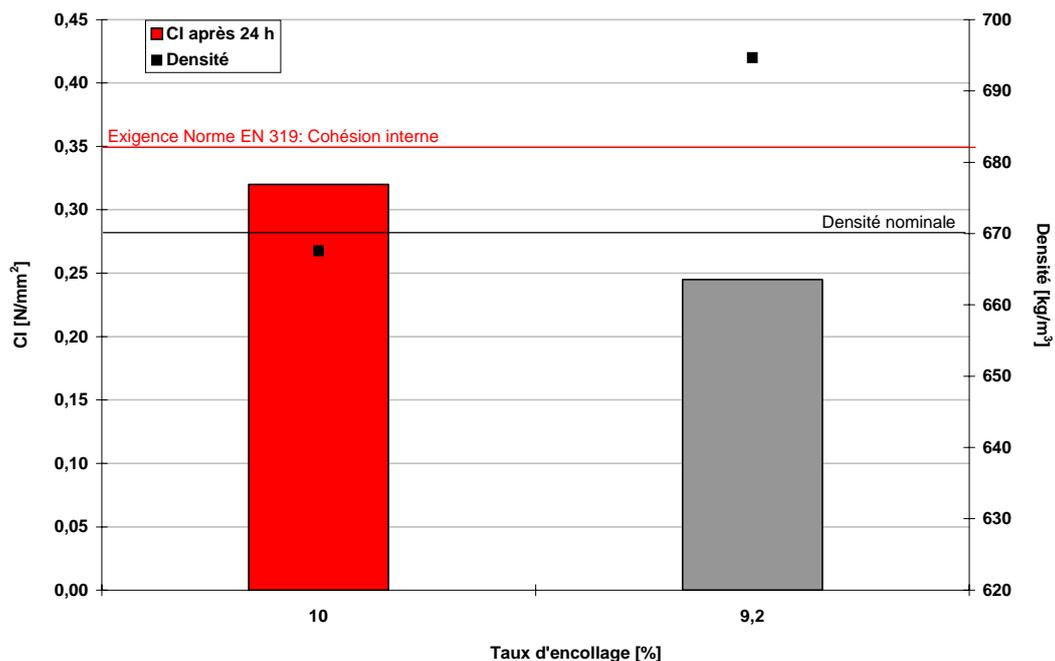


Figure 108: Cohésion interne de panneaux fabriquées industrielles en fonction du taux d'encollage

4.3.8.3 Influence du temps de conditionnement

Une comparaison de la cohésion interne des panneaux mesurée après le pressage et ensuite après 24 h de conditionnement, montre que l'adhésif n'est pas complètement polymérisé après le pressage. Tous les panneaux mesurés après un temps de conditionnement de 24 h, présentaient une augmentation de la cohésion interne.

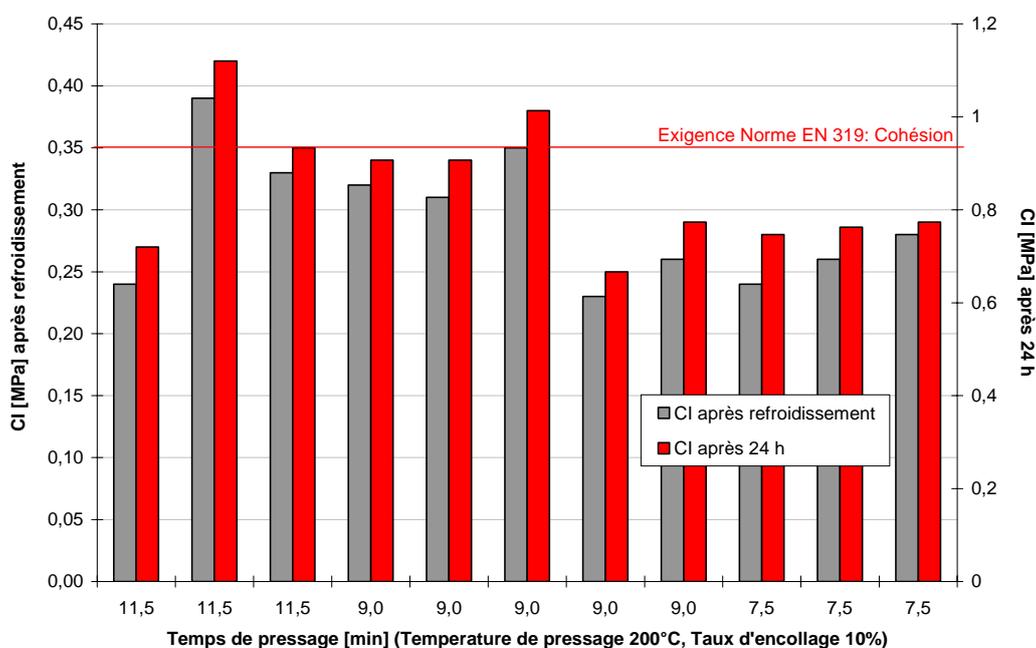


Figure 109: Comparaison de la cohésion interne des panneaux testée après le pressage et après 24 h de conditionnement

4.3.8.4 Résultats en ligne - contrôle du processus : estimation de l'influence du temps de pressage long sur une production industrielle continue

L'objectif de cet essai industriel était l'estimation de l'influence du temps de pressage de 9 min (correspondant à un taux de chauffage de 34 s/mm) sur une production industrielle continue de panneaux de 16 mm. Des panneaux de particules de 17 mm (16 mm + 1 mm pour rectification) ont donc été fabriqués pendant un jour sur une durée de 12 heures avec des paramètres constants.

Les paramètres spécifiés ci-après ont été utilisés pour la fabrication panneaux. La densité nominale était de 670 kg/m^3 et le taux d'encollage de 10 %. Après l'application de la résine le gâteau à couche single (coupeaux type couche interne) a été formé. Ensuite, les gâteaux de particules étaient pressés à chaud à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ avec un taux de chauffage de 43 mm/sec pour obtenir des panneaux de particules de 4,18 m x 1,92 m 16 mm. Le poids nominal après pressage était 92 kg.

Les résultats en ligne et le contrôle du processus par le poids des panneaux après le pressage ont montré que, à cause du temps de pressage de 9 min correspondant à un taux de chauffage de 34 s/mm et donc trop long pour une production industrielle, une production continue des panneaux n'était pas possible. Chaque fois, la production devait être arrêtée et redémarrée pour remplir la trémie de particules sur la ligne de presse. L'arrêt avait lieu tous les 5 panneaux, en fonction des caractéristiques de la ligne de presse. Le mélangeage des copeaux devait donc également être arrêté et redémarré chaque fois que le processus de production était repris ainsi, la production était discontinue. Ces éléments affectaient la qualité des panneaux produits ce qui était mis en évidence par le système de contrôle du processus en ligne, mesurant le poids des panneaux après le pressage. Ce système de contrôle en ligne indiquait une variation élevée du poids des panneaux après le pressage comme le montre la figure 110.

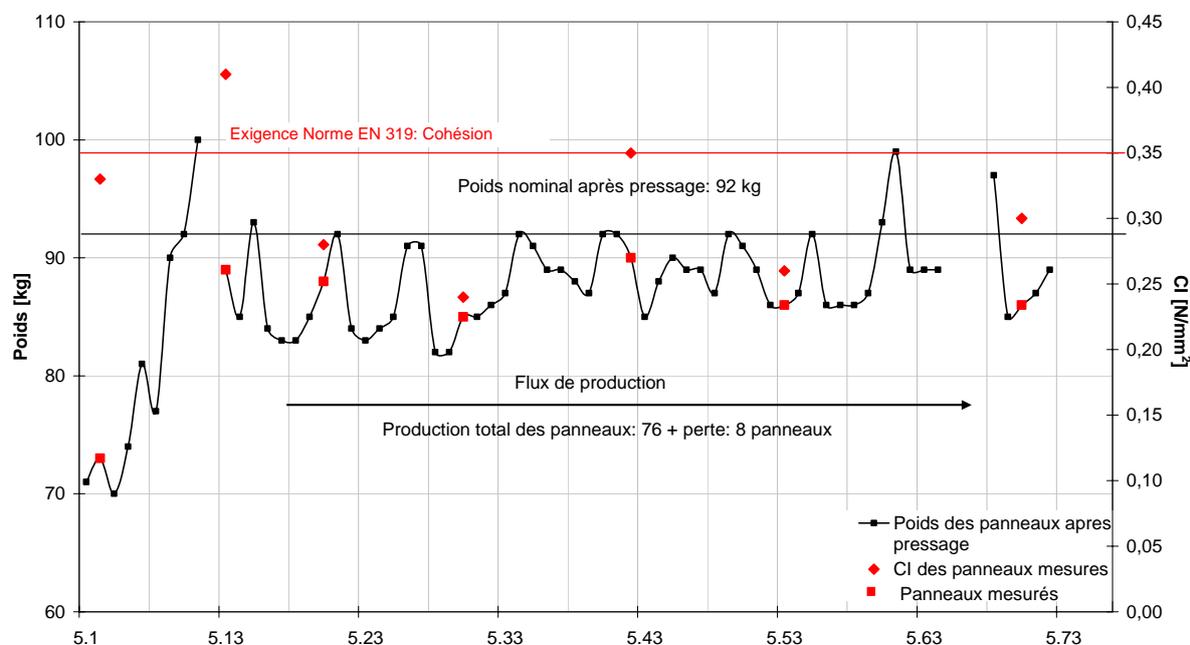


Figure 110: Résultats en ligne - contrôle du processus : variations de poids des panneaux après le pressage

Le poids nominal de 92 kg/panneau était obtenu seulement tous les cinq à sept panneaux. En lien avec les difficultés d'atteindre le poids nominal après le pressage, la densité nominale de 670 kg/m^3 n'était atteinte que rarement, induisant une grande variation de la cohésion interne

et donc des propriétés des panneaux. Néanmoins, et en dépit des variations de la densité et de la cohésion interne décrites ci-dessus, les objectifs des propriétés des panneaux (cohésion interne de 0,35, absence de retour élastique des panneaux dans l'épaisseur etc.) pouvaient être atteints avec un taux de chauffage de 34 s/mm comme le montre la figure suivante.

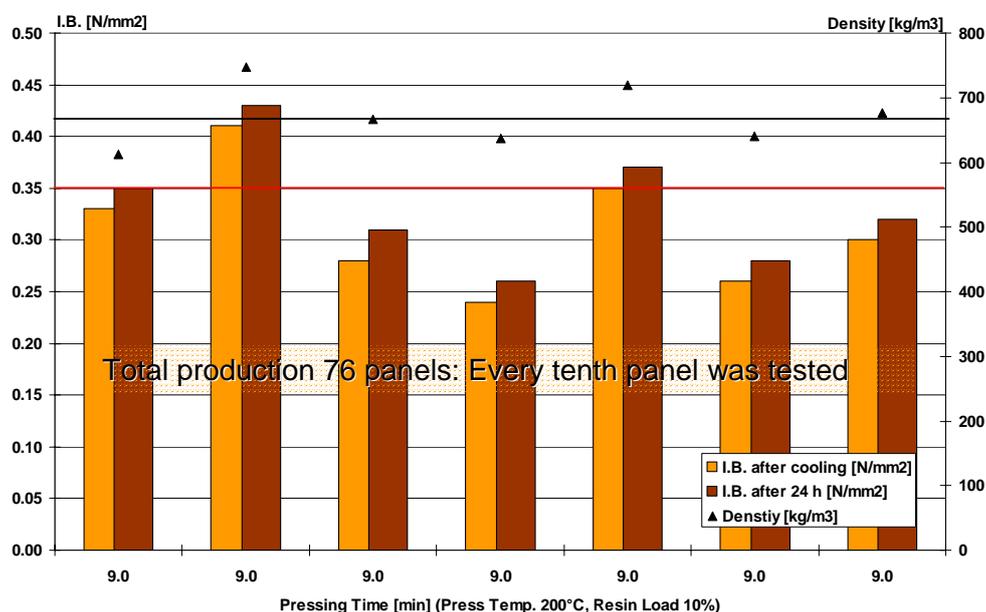


Figure 111: Résultats en ligne - contrôle du processus : cohésion interne des panneaux après le pressage

4.3.8.5 Emission de formaldéhyde

Les essais industriels confirment les résultats obtenus en laboratoire, avec l'utilisation de la formulation HL/MDME + latex Appretan 92131 70/30, les exigences du label « Blauer Engel » sont satisfaites. De plus, les émissions de formaldéhyde obtenues étaient tellement faibles, que la production de panneaux conformes aux exigences de la norme Super E0 / F**** est possible comme le montre la figure suivante.

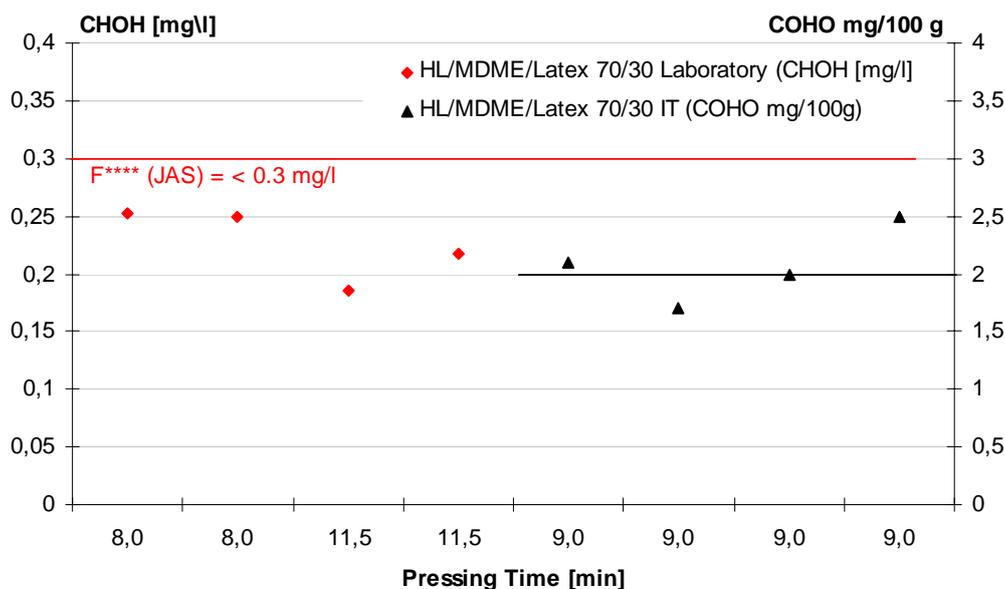


Figure 112: Détermination de l'influence du temps de pressage (P.T.) - 3 panneaux / P.T. examinés.

4.3.8.6 Récapitulatif du travail: Faits et chiffres

Pendant l'étude en laboratoire avant les essais industriels 120 panneaux ont été produits, 4 agents de démoulage et 3 formulations d'adhésifs ont été testées. Pendant les essais industriels 160 panneaux ont été produits, 1950 kg HLMDME, 1250 kg latex , 190 kg d'acide glyoxylique ont été utilisés. En totale dix charges d'adhésif ont été mélangées et utilisées à la production des panneaux.

4.3.8.7 Conclusions

L'essai industriel de la formulation HLMDME /latex 70/30 était un succès. Les résultats obtenus en laboratoire (taux d'encollage 10 %, taux de chauffage 43 s/mm, 200 °C) ont pu être validés avec l'objectif : cohésion interne de 0,35, épaisseur nominale, absence de retour élastique des panneaux. De plus, une réduction du taux de chauffage de 43 s/mm à 34 s/mm et donc une réduction du temps de pressage de 11,5 min à 9 min pour des panneaux de 16 mm pouvait être réalisée.

Par contre, la faible réactivité, donc le temps de pressage long, doit être amélioré. Cela représente un des désavantages momentanés de la formulation HLMDME /latex 70/30 expérimentée.

Néanmoins, l'amélioration de certaines propriétés du produit est possible. Des recherches supplémentaires sont nécessaires.

5 CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES AVANTAGES ET LIMITES DES SOLUTIONS EXPERIMENTEES

Pour finir, nous avons essayé de réaliser une évaluation générale sur les avantages et limites des solutions expérimentés en fonction de la demande du marché, ainsi qu'une description de la performance d'adhésifs synthétiques et naturels expérimentés, en terme de:

- ◇ propriétés techniques,
- ◇ préoccupations écologiques,
- ◇ préoccupations économiques.

Les tendances de l'industrie des panneaux avec un impact particulier sur l'industrie des adhésifs sont (Dynea AS, Lillestrøm, 2006):

- ◇ La part croissante des spécialités avec une demande croissante en résines p. ex. pour les panneaux résistants à l'eau ou au feu ; l'industrie doit fournir des solutions personnalisées à l'industrie des panneaux, offrant parallèlement des marges supplémentaires aux producteurs des adhésifs,
- ◇ Des solutions à faibles émissions pour la qualité japonaise « F***** » ou pour l'industrie allemande de maisons préfabriquées, également devenu d'actualité par le classement du formaldéhyde en tant que substance cancérigène,
- ◇ Réduction des coûts de production, p. ex. en réduisant le temps de pressage par l'utilisation de systèmes de résines avec une plus grande réactivité, ou par des technologies de production améliorées, comme une meilleure distribution de la résine,
- ◇ Le danger réel de la diminution des limites d'émission dans les usines de production,
- ◇ Grande pression sur les prix due à la surcapacité de production des résines.

Les exigences de l'industrie de panneaux à base de bois vis-à-vis des fournisseurs sont (Dynea AS, Lillestrøm, 2006):

- ◇ Résines avec des bonnes performances,
- ◇ Services techniques qualifiés et de bonne qualité,
- ◇ Réactivité (pour des nouvelles exigences ou des problèmes récurrents),
- ◇ Livraison Just-in-time, et grande flexibilité pour les livraisons,
- ◇ Accompagnement des clients sur des nouveaux sites de production,
- ◇ Formation et information.

Les exigences actuelles de l'industrie des panneaux à base de bois en terme de nouveaux produits sont récapitulatives (Dynea AS, Lillestrøm, 2006):

- ◇ Solutions de collage rentables,
- ◇ Réduction supplémentaire des émissions de formaldéhyde,
- ◇ Meilleur comportement hygroscopique des panneaux fabriqués par l'utilisation de résines renforcées et modifiées,
- ◇ Matières premières alternatives et nouvelles solutions de collage.

5.1 PROPRIETES TECHNIQUES

Du point de vue technique, en tenant compte les exigences actuelles de l'industrie des panneaux à base de bois, les avantages et les limites des formulations essayée peuvent être définis comme suit:

5.1.1 Adhésifs au tanin réagissant par autocondensation

Avantages :

- ◇ leur non-toxicité et utilisation plus rapide,
- ◇ une production de panneaux conformes aux exigences de la norme Super E0 / F***** est possible,
- ◇ le composant bois nommé tanin peut remplace la substance adhésive chimique. Cela signifie une réduction de la dépendance aux dérivés de l'industrie pétrochimique.

Limites actuelles:

- ◇ manipulation difficile (durée d'emploi, temps ouvert, etc.) à cause de la autocondensation accéléré par l'ajout de la soude caustique. Ainsi un encollage séparé est recommandé, donc des recherches supplémentaires sont nécessaires,
- ◇ disponibilité de grandes quantités de tanin et d'assurer une qualité constante de la matière première,
- ◇ la résistance à l'eau des panneaux au tanin réagissant par autocondensation en présence de silice est problématique.

5.1.2 Mélanges d'adhésifs UF/pMDI

Avantages:

- ◇ des mélanges de pMDI avec des résines urée-formaldéhyde combinés permettent d'obtenir des adhésifs alternatifs avec des propriétés améliorées,
- ◇ une amélioration des caractéristiques des panneaux (cohésion interne et gonflement en épaisseur) ont été obtenus pour des mélanges d'adhésifs de UF/pMDI émulsifiable 70/30 ayant un faible rapport molaire de 0,75 :1 (F:U),
- ◇ meilleur comportement hygroscopique des panneaux UF/pMDI en comparaison avec des panneaux UF.

Limites actuelles:

- ◇ manipulation difficile (durée d'emploi, temps ouvert, etc.) à cause de la réticulation accéléré par l'ajout du pMDI et les réactions entre l'UF et le pMDI. Ainsi un encollage séparé est recommandé, donc des recherches supplémentaires sont nécessaires,
- ◇ nécessité d'un agent démoulant pour protéger les plaques de presse,
- ◇ sauf des dégagements de formaldéhyde qui satisfont aux exigences de la norme F** (E1) ont été obtenus avec de telles mélanges d'adhésifs.
- ◇ l'utilisation de pMDI dans les mélanges n'est pas sans risque pour les travailleurs et lié à des inconvénients.

5.1.3 Résines de coréaction diméthoxyéthanal: DME

Avantages :

- ◇ manipulation facile (durée d'emploi, temps ouvert, stockage),
- ◇ cohésion interne satisfaisante (norme EN 319),
- ◇ une production de panneaux conformes aux exigences de la norme Super E0 / F***** est possible,
- ◇ résistance d'enduction et de débordement satisfaisante.

Limites actuelles :

- ◇ faible réactivité, donc temps de pressage long,
- ◇ nécessité d'un agent démoulant pour protéger les plaques de presse, à cause du latex dans la formulation,
- ◇ la température élevée des copeaux avant le pressage (~55 °C) peut avoir une influence négative sur la qualité des panneaux.

5.2 ASPECT ECOLOGIQUE

5.2.1 Adhésifs au tanin réagissant par autocondensation

Les émissions de formaldéhyde sont tellement faibles, que une production de panneaux conforme aux exigences de la norme Super E0 / F**** est possible. En plus la non-toxicité est un avantage non-négligeable en comparaison à des produits à base chimique. D'autre part, l'utilisation de produits accessoires ou déchets en bois tels que l'écorce confère à cet adhésif un aspect des plus écologiques.

5.2.2 Mélanges d'adhésifs UF/pMDI

Dans un point de vue écologique, l'utilisation des mélanges d'adhésifs UF/pMDI est peu importante. Comme décrit précédemment, l'utilisation de pMDI n'est pas sans risque pour les travailleurs et lié à des autres inconvénients. Encore, l'utilisation de résines d'UF est basée sur l'utilisation du formaldéhyde comme agent de réticulation. Un aspect positif est que une combinaison des deux adhésifs donne des dégagements de formaldéhyde qui satisfont toutefois aux exigences de la norme F** (E1). Cependant, un dégagement F****, équivalent au niveau Super E0, ne peut être obtenu qu'en utilisant 100 % de MDI.

5.2.3 Résines de coréaction diméthoxyéthanal: DME

Les émissions de formaldéhyde sont tellement faibles, que une production de panneaux conforme aux exigences de la norme Super E0 / F**** est possible. En plus, le DME est classé comme non toxique et peut remplacer le formaldéhyde dans différentes applications. Le DME est classé comme « irritant » (Xi) tandis que le formaldéhyde a été classé « toxique » (T) et « probablement cancérigène » (Groupe 2A) par l'organisation mondiale de la santé (OMS) en 2004.

5.3 ASPECT ECONOMIQUE

5.3.1 Prix des adhésifs et paramètres qui influencent le prix

Bien qu'il soit impossible de donner des informations détaillées sur les prix dans le cadre d'un tel travail, les ratios des prix des adhésifs peuvent être estimés et quelques paramètres qui ont une influence sur le prix peuvent être énumérés.

Le marché des adhésifs est étroitement lié au marché de la production de panneaux. Les nouvelles exigences dans la production des panneaux sont habituellement liées aux progrès des développements dans l'industrie des adhésifs pour bois, que influence également le prix. Le volume total des adhésifs nécessaires, comprenant tous les types de résines telles que UF, MU(P)F ou PF aussi bien que le pMDI peut être estimé en 2003 pour l'Europe y compris la Russie à plus de 5 millions de tonnes/an. Pour la période allant de 2005 à 2010, les prévisions tablent sur le démarrage de la production de 25 nouvelles usines, engendrant une consommation supplémentaire de résine de 800.000 tonnes/an. Le besoin en adhésifs de l'industrie de panneaux à base de bois en Europe y compris la Russie est montres dans le tableau suivant.

Besoin en adhésifs de l'industrie de panneaux à base de bois en Europe y compris la Russie (milliers de tonnes)		
Résines de condensation		
	Panneaux de particules	3 550
	MDF et HDF	1 350
	OSB	150
	Total	5 050
PMDI		
	Panneaux de particules	10
	OSB	40
	Total	50
Total volume d'adhésifs		5 100

Tableau 38: Besoin en adhésifs de l'industrie de panneaux à base de bois en Europe y compris la Russie (milliers de tonnes) (Lukkaroinen et Dunky, 2005)

A côté du marché ouvert, avec les principaux producteurs de résines de condensation à base de formaldéhyde à destination de l'industrie des panneaux à base de bois en Europe (p.ex. Dynea, BASF...), les activités des producteurs intégrés tels que Kronochem, Egger ou Sade-pan réduisent la taille du marché réellement libre car la plupart de ces producteurs intégrés achètent encore des résines pour leur propre production de panneaux sur le marché libre mais vendent également leurs propres résines sur le marché libre, que influence également le prix.

Le principal paramètre qui influence le prix des résines de condensation à base de formaldéhyde est le coût des matières premières (méthanol comme matière première pour le formaldéhyde, l'urée, la mélamine, le phénol) et peuvent atteindre jusqu'à 70 % du coût de production total des adhésifs. Les prix des matières premières sont liés en partie aux prix du pétrole et du gaz naturel et en partie à la capacité de production et à la demande actuelle. De plus, le méthanol et la mélamine sont des matières premières qui sont traités sur le marché mondial et l'Europe subit les influences des différents continents.

Les ratios des prix des adhésifs estimés sont décrits ci-dessous dans le tableau 39. Basés sur la forme liquide dans laquelle elles sont vendues et comparés à une résine UF simple (coefficient = 1), les prix pour une résine UF renforcée mélamine se situent dans une plage de 1,3 à 1,7. Pour les résines MUF avec une teneur en mélamine supérieure à 20 % et pour les résines PF, ce coefficient (basé sur la résine liquide) est d'environ 2 à 2,5. Le pMDI était soumis à des grandes variations de prix l'année dernière, dans une fourchette entre 2 000 et 2 500 €/tonne métrique.

Adhesive	% melamine	Price factor	€/ton (estimated value)
UF	---	1	500 (max1200)
Melamine fortified UF	2-12	1.3-1.7	650-850
MU(P)F	>20	2.0-2.5	1000-1250
P(U)F	---	2.0-2.5	1000-1250
PMDI	---	4.0- 5.0	2000-2500

Tableau 39: Prix des adhésifs estimés

5.3.2 Prix estimé des meilleures formulations expérimentées

Se basant sur le prix des adhésifs indiqués dans le tableau 39, du point de vue économique, l'avantage lié à l'utilisation des mélanges d'adhésifs UF/pMDI, en considération de l'amélioration des caractéristiques mécaniques et des émissions de formaldéhyde, est important. Si nous prenons l'utilisation du mélange d'adhésifs UF/pMDI du rapport d'UF G-3184/VKS 20 de 50/50, nous avons obtenus une amélioration des caractéristiques mécaniques des panneaux de fibres dans toutes les séries d'essais, résultant dans une valeur de la cohésion interne plus élevées (82,35 % de toutes les séries d'essais), des valeurs de gonflement en épaisseur plus faibles et de dégagement de formaldéhyde répondant aux exigences F** ou au niveau E1 de la norme DIN EN 120. Si nous prenons un prix moyen du pMDI de 2250 euros/tonne et un prix moyen de l'urée de 500 euros/tonne, une tonne de résine UF/pMDI de rapport 50/50 coûtera 1375 euros. Si nous considérons des caractéristiques mécaniques des panneaux de fibres produit en utilisant 100 % de MDI ils sont moins performants pour un prix moyen de 2250 euros/tonne. Cependant, le dégagement F****, équivalent au niveau Super E0, ne pouvait être obtenu qu'en utilisant 100 % de MDI.

Si on parle de l'aspect économique on doit aussi considérer le taux d'encollage qui correspond à la quantité de résine consommée pour la fabrication d'un panneau. Il est couramment exprimé comme le pourcentage de résine solide sur la masse moyenne de copeaux anhydres, utilisés pour la fabrication des couches internes et externes du panneau. La résine représente environ 40% du prix d'un panneau, il est donc important que la quantité de résine utilisée soit toujours la plus basse possible pour des raisons économiques. Classiquement le taux d'encollage varie de 8-10% pour la couche interne et de 11-13% pour les couches externes.

Les panneaux de fibres avec des mélanges d'adhésifs UF/pMDI ont été mise en oeuvre avec un taux d'encollage de résine de 12 % (extrait sec/bois sec). Cette valeur est légèrement plus haut que le taux d'encollage classique, mais a été indiqué par le partenaire industriel.

Basé sur l'information fournie par Clariant France, le prix de la nouvelle formulation à base de DME (M/DME + latex Appretan 92131 liquide + acide glyoxylique) dépendra du volume de production. L'essai industriel a été mis en oeuvre avec un taux d'encollage de résine de 10 % (extrait sec/bois sec) en utilisent sauf des particules de la couches externes. Cette valeur correspond au taux d'encollage classique. Le calcul pour la formulation fourni en septembre 2005 est :

Prix pour une consommation de 500 t/an = 3,90 €/kg = 3900 €/t

Prix pour une consommation de 2500 t/an = 2,40 €/kg = 2400 €/t

Donc, du point de vue économique, l'avantage lié à l'utilisation de la nouvelle formulation à base de DME est peu important. L'avantage de l'utilisation de cette formulation se trouve momentanément dans l'aspect écologique.

Dans le cas d'adhésifs au tanin, les meilleurs résultats concernant des caractéristiques des panneaux ont été obtenus pour des formulations avec les tanins de pin. Des colles naturelles de tanins d'écorce de pin sont très performantes mais du point de vue économique ils sont dits d'être plus chères que les résines de condensation à base de formaldéhyde conventionnelle ou p. ex. les tanins de quebracho. Puisque des tanins de pin ne sont pas largement produits com-

mercialement, l'information disponible sur les prix du marché est très limitée. En ce basant sur un prix estimé de 1000- 1500 euros/tonne pour l'extrait commercial de tannin de l'écorce de pin, le prix estimé de la meilleure formulation (extrait sec 45 % tanin de pin, pH 11, taux d'encollage de 12%) serait ~ 600 €/t. Donc, du point de vue économique, l'utilisation de la formulation meilleure à base de tanin de pin pourrait être intéressant.

6 CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Les objectifs de cette étude étaient de déterminer la performance et d'évaluer le potentiel de trois types d'adhésifs synthétiques et naturels pour la fabrication industrielle concrète de différents types de panneaux dérivés du bois. Ceci par la caractérisation des formulations d'adhésifs, l'application de différentes techniques analytiques et la détermination des paramètres de fabrication optimaux qui permettent l'obtention de panneaux qui répondent aux exigences des normes.

Nous avons testé des types d'adhésifs à base de tanins réagissant par autocondensation en présence de silice, des combinaisons de résines d'UF/pMDI, des nouvelles formulations à base de DME et obtenu les résultats suivants:

Le travail sur l'autocondensation des tanins a montré que l'utilisation industrielle d'adhésifs à base de tanins pour la fabrication industrielle concrète par pressage injection de vapeur des panneaux épais à grosses particules de bois recyclé (PP), sans formaldéhyde contenant durcisseurs ajoutés, est possible avec succès pour le tanin de pin. Plusieurs formulations avec différents types de tanins et différents pourcentages de silice ont été étudiées et évaluées. La plus part des formulations expérimentées satisfont les exigences qualitatives des normes avec des faibles émissions de formaldéhyde.

Plus précisément, un temps de gel suffisamment courts pour être industriellement significatifs (moins de 300 secondes, indiqué par le partenaire industriel) a été obtenu pour les formulations de tanin de quebracho à partir de 2 % de silice avec une valeur pH élevée également pour les formulations de tanin de pin sans utilisation de silice. La durée d'emploi et le temps ouvert visé ne pouvaient pas être atteints à l'occasion de cette étude.

L'étude des analyses thermomécanique (ATM) a permis d'apprécier le processus d'autocondensation du mélange d'adhésifs et d'utiliser ces paramètres pour optimiser le programme de pressage à injection de vapeur. Avec ces paramètres une cohésion interne supérieure à 0.3 N/mm^2 pour des PP de 20 et 40 mm d'épaisseur a été obtenue avec le tanin de pin.

L'influence de la température de pressage sur la cohésion interne de panneaux obtenus par pressage conventionnel montrait la tendance à la dépolymérisation du tanin de quebracho. Cet effet n'a pas pu être observé pour le tanin de mimosa et de pin.

Les résultats de la cohésion interne de panneaux obtenus par pressage conventionnel et avec injection de vapeur montrent que la résistance atteinte avec du tanin de pin est nettement plus élevée que celle obtenue avec du tanin de quebracho. Une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa avec du tanin de quebracho ne peut être obtenue qu'avec un pressage conventionnel et un temps de pressage long. Ceci est dû à la réactivité plus élevée des tanins de pin et la dépolymérisation du quebracho en présence d'eau et la température élevée.

Le tanin de pin admet l'utilisation des deux systèmes de pressage et des temps de pressage suffisamment courts permettant la fabrication de panneaux avec une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa, parfois jusqu'à 0,5 MPa.

Pour atteindre de meilleurs résultats pour la cohésion interne de panneaux de 40 mm, une faible humidité des copeaux et une teneur en extrait sec des formulations sont appropriés. Ceci permet également des temps de pressage suffisamment courts.

Le pressage de panneaux de 40 mm nécessite un programme de pressage combiné. Le cycle de pressage doit commencer avec un pressage conventionnel, si bien que la sensibilité à l'eau du mélange d'adhésifs au moment de l'injection de vapeur est moindre, suivi de l'injection de vapeur pour la plastification des copeaux de bois et doit se terminer par un pressage conventionnel. Ce programme de pressage combiné est également approprié pour les panneaux de 20 et 30 mm.

Le tanin de pin peut être utilisé pour presser des panneaux de 40 mm avec une cohésion interne supérieure à 0,3 MPa et un retour viscoélastique insignifiant. L'orientation des copeaux avait un effet bénéfique sur la résistance finale des panneaux pressés avec tanin de pin. Pour réduire encore plus le temps de pressage des panneaux de 40 mm, un potentiel d'optimisation existe en modifiant le programme de pressage.

Pour le tanin de mimosa, un premier résultat prometteur (cohésion interne de 0,26 MPa) était obtenu avec le programme de pressage combiné et une teneur en humidité faible. Ceci montre que des études supplémentaires avec le tanin de mimosa sont importantes. Pour le tanin de quebracho, une cohésion interne proche de ou supérieur à 0,3 MPa ne pouvait pas être atteinte avec le programme de pressage combiné.

La résistance à l'eau des panneaux au tanin de quebracho et de pin reste problématique. Ceci est entre autre dû à une géométrie non optimisée des copeaux de bois (forte épaisseur) et à la dépolymérisation du tanin de quebracho. Le potentiel d'amélioration de la résistance à l'eau du tanin de quebracho réagissant par autocondensation est faible. Les mélanges d'adhésifs au tanin de quebracho ne sont définitivement pas des systèmes de collage appropriés lorsque l'injection de vapeur est utilisée. Pour le tanin de pin, au contraire, des nombreuses possibilités existent pour améliorer la résistance au délaminage dans l'eau.

En référence à l'objectif du projet, d'utiliser des tanins de quebracho ou de mimosa (à cause du prix et la disponibilité) pour la production de panneaux, des recherches supplémentaires sur, par exemple des formulations avec hexaméthylènetétramine (hexamine) comme durcisseur sont nécessaires. Elles peuvent en effet donner des panneaux de qualité extérieure, avec une émission de formaldéhyde peu importante (Pizzi et al. 1994, 1997; Pichelin 1999; Pichelin *et al.* 1999). Ces travaux de recherche supplémentaires ont été mis en oeuvre lors d'un travail de recherche suivant (Pichelin *et al.* 2006). Les formulations développées sont actuellement utilisées industriellement au Japon.

L'expérimentation menée sur les adhésives hybride UF/pMDI a montrés des résultats intéressants concernant le comportement de réticulation des systèmes d'adhésifs hybrides et les réactions entre les résines UF et le pMDI émulsifiable et non émulsifiable. Dans le cadre des études plusieurs formulations contenant différentes proportions de résine UF et de pMDI ont été étudiées. La séries d'essais a permis d'avoir des informations fondamentales en ce qui concerne l'influence des cette types de mélanges adhésifs sur les propriétés des panneaux de fibres (HDF et MDF). Les propriétés de ceux-ci, ont été expérimentées et testées à l'échelle du laboratoire.

Les résultats des analyses des mélanges d'adhésifs polymérisés au moyen de la détermination du temps de gel, de la microscopie optique à lumière polarisée (MOLP), de l'analyse DRX et de la spectroscopie RMN ^{13}C en phase solide ont montré que :

(a) des temps de gélification suffisamment faibles (< 300 secondes) et industriellement intéressants pouvaient être obtenus pour les mélanges d'adhésifs aussi bien avec du pMDI émulsifiable que non émulsifiable. Les mélanges d'adhésifs avec du MDI émulsifiable donnent plutôt des temps de gélification plus courts à partir d'un rapport UF/pMDI de 50/50,

(b) l'analyse MOLP ont montré des structures colloïdales dans lesquelles des structures oligomères et colloïdales d'une résine (UF) ont migré dans l'autre résine (pMDI). En plus, les structures des particules semblent ne pas être cristallines, ceci a été étudié par l'analyse DRX,

(c) l'analyse DRX des mélanges polymérisés du pMDI avec des résines UF montre un certain pourcentage de micro-cristallinité, ce qui dépend exclusivement de la proportion de résine d'urée formaldéhyde présente dans le mélange, et

(d.i) la spectroscopie RMN ^{13}C du système de résines UF/pMDI polymérisé montre que les ponts d'uréthane dérivés de la réaction du groupe isocyanate avec le groupe hydroxyméthyle de l'urée se forment même pour des temps de polymérisation courts. Cependant ils se forment dans des proportions moindres que ce qui a été constaté pour des temps de polymérisation beaucoup plus longs,

(d.ii) la réticulation par le biais de la formation de polyuréés et de biuréés lors de la réaction du groupe isocyanate avec l'eau est prédominante dans la réticulation du pMDI seul et des systèmes de résines UF/pMDI. Des proportions relativement élevées de groupes isocyanate non polymérisés résiduels immobilisés dans le réseau qui se forme sont systématiquement présentes, leur proportion décroît significativement avec l'augmentation de la proportion de résine UF et la diminution de celle du pMDI,

(d.iii) une analyse RMN directe des panneaux HDF collés dans des conditions de pressage rapide avec différentes proportions du système UF/pMDI ne permet pas de confirmer la présence ou l'absence d'uréthanes car les raies concernées sont masquées par les signaux des hydrates de carbone de la cellulose et des hémicelluloses. Elle confirme néanmoins que des groupes isocyanate résiduels sont systématiquement présents dans des quantités visibles dans le panneau fini. Leur proportion augmente lorsque la proportion de pMDI dans le système augmente.

Les meilleurs résultats concernant l'amélioration des caractéristiques des panneaux avec des mélanges de MDI ont été obtenus avec des mélanges d'adhésifs UF/pMDI émulsifiable 70/30 ayant un faible rapport molaire (0,75:1 ; F:U), tout en présentant des caractéristiques physiques et mécaniques qui satisfont les exigences des normes¹. Les résultats ont montré qu'aussi bien l'UF commerciale (KW13) que l'UF synthétisée (G-3184) peuvent être utilisées pour fabriquer des panneaux à faible taux de dégagement de formaldéhyde répondant aux exigences F** tout en présentant des caractéristiques physique et mécanique qui satisfont les exi-

gences des normes¹⁸. Cependant, le dégagement F**** ne pouvait être obtenu qu'en utilisant 100 % de MDI. A l'occasion de ces recherches, des différences substantielles ont été trouvées entre les mélanges d'adhésifs contenant du pMDI émulsifiable et non émulsifiable.

En particulier des résultats importants ont été obtenus lors de l'étude de la distribution de la résine par MCBL. Cela était notamment intéressant, car beaucoup de méthodes ont été appliquées pour étudier ces aspects par d'autres chercheurs, mais aucune référence traitant l'analyse des mélanges d'adhésifs UF/pMDI sur des fibres de MDF par MCBL n'a été rapportée.

Le marquage d'une résine UF commerciale avec un marqueur UF synthétisé de haute concentration avec les mêmes propriétés et l'intensité fluorescente relative en résultante a permis une analyse directe du taux d'enrobage et de la répartition de la résine sur les fibres et dans les panneaux. Le marquage de l'UF avec de l'Acriflavine peut donc être considéré comme une méthode valable pour non seulement visualiser et analyser la répartition, le taux d'enrobage et la taille des particules des résines à des fins de recherche en laboratoire mais, aussi si nécessaire, pour certains essais industriels spécifiques, tandis que le marquage du pMDI ne peut être considéré comme utile qu'à l'échelle du laboratoire. Ceci est dû au fait que la fabrication du marqueur choisi pour le pMDI nécessite une très longue préparation pour obtenir une quantité de produit fini faible avec des coûts de matière première élevés.

Cependant, la visualisation simultanée du pMDI et des résines UF a permis de quantifier quelques-unes de leurs réactions au moyen de la MCBL et l'utilisation de double marqueurs fluorescents. L'analyse des résines UF, du pMDI et de leurs mélanges a permis de déterminer des valeurs du taux d'enrobage des résines, globalement en rapport avec la charge de résine de 12 % dans les panneaux MDF. La répartition des résines UF et pMDI était typique pour le mélange sec avec quelques présences de superposition de gouttelettes pour un taux de résine UF plus élevé. Des différences substantielles en ce qui concerne le taux d'enrobage et la répartition ont été constatées entre les échantillons des résines UF. Certaines réactions entre les résines et le pMDI dans des panneaux MDF non pressés ont également été déterminées par l'analyse MCBL. L'analyse de la superposition en % du taux d'enrobage du pMDI et de la résine a montré que la superposition en % du pMDI avec la résine était la plupart du temps similaire au taux d'enrobage du pMDI (77 à 98 %), indiquant une réaction et une association forte du pMDI avec les résines UF dans les panneaux. De plus, des différences dans le taux d'enrobage ont été trouvées entre le pMDI émulsifiable (X0 672E) et le pMDI non émulsifiable (VKS 20). Cependant, le taux d'enrobage de la résine n'avait aucune influence positive sur les caractéristiques des panneaux finis, comme le gonflement en épaisseur G_t (%).

L'étude portant sur les adhésifs UF/pMDI a permis d'améliorer les connaissances dans le domaine des relations entre les propriétés des panneaux et les adhésifs UF/pMDI hybrides. Cependant, beaucoup d'aspects de ces mélanges d'adhésifs demeurent inconnus, des recherches supplémentaires sont donc d'un grand intérêt pour la compréhension et l'amélioration des propriétés physiques des panneaux à base de bois utilisant ces systèmes d'adhésifs. Ceci est intéressant car ils pourraient augmenter l'utilisation potentielle de ces résines. De plus, la distribution des adhésifs UF/pMDI hybrides sera étudiée plus en détail par l'analyse MCBL afin

¹⁸ Cohésion interne et gonflement en épaisseur

de pouvoir obtenir une distribution optimale de la résine sur les fibres, comme indiqué par le partenaire industrielle.

L'étude portant sur le développement des nouvelles formulations synthétiques dérivée de DME a montré qu'une production de panneaux de particules est possible avec des faibles émissions de formaldéhyde. De plus, les résultats de laboratoires, ont été validés en échelle industrielle.

Différentes formulations d'adhésifs synthétiques dérivée de DME dont été expérimentées et évaluées à l'échelle du laboratoire afin d'étudier les performances techniques, les paramètres de collage et de pressage, la réactivité et les émissions de formaldéhyde. Sur la base des résultats positifs de la production des panneaux en laboratoire (CI 0,42 MPa, faibles émissions de formaldéhyde, absence de pMDI) la formulation la plus prometteuse (HLM-DME / latex Ap-pretan 9213, 70/30) a été sélectionnée et les résultats des tests en laboratoire ont été validés à l'échelle industrielle. A cet effet, 3,5 tonnes d'adhésif ont été utilisées pour fabriquer 30 m³ des panneaux de particules sur une ligne de production industrielle.

Les essais industriels conduits chez le partenaire industriel en Suisse ont montrées que la nouvelle formulation peut satisfaire les exigences qualitatives des normes, même avec des émissions de formaldéhyde inférieures à 0,3 mg/l pour les panneaux de la classe F****. Les limites actuelles sont la faible réactivité, et par conséquent le temps de pressage long (9 min pour des panneaux de 16 mm) et la nécessité d'un agent démoulant du à la présence de latex dans la formulation.

Néanmoins, l'amélioration de certaines propriétés du produit, comme l'augmentation de la réactivité, est possible. Pour remplir les exigences de l'industrie, les propriétés non seulement techniques, mais aussi économiques de la nouvelle formulation doivent être améliorées. Tous les partenaires sont fortement motivés et ont déjà manifesté leur intérêt à poursuivre le développement et pensent pouvoir commercialiser les nouvelles formulations au cours des années prochaine.

Les résultats du travail de thèse ont montré que l'utilisation des formulations nouvelles ou connues et optimisées à faible émissions de formaldéhyde est possible. La plupart des formulations expérimentées satisfont les exigences qualitatives des normes avec émissions de formaldéhyde faibles ou inexistantes. Les principales technologies étudiées au cours du travail sur l'autocondensation des tanins sont déjà ou commencent à être appliquées au niveau industriel. Une entreprise de colles, avec laquelle nous avons collaboré, a déjà obtenu des résultats très intéressants avec les mélanges d'adhésifs UF/pMDI. Des essais supplémentaires avec le HL/MDME sont en cours de réalisation.

Néanmoins, les considérations générales sur les avantages et limites des solutions expérimentées ont montré, que des résines avec de bonnes performances ou une amélioration de certaines propriétés du produit comme par exemple un meilleur comportement hygroscopique des panneaux fabriqués, n'est possible principalement qu'avec des résines de condensation à base de formaldéhyde conventionnelle ou une combinaison de celle-ci avec des adhésifs alternatifs, par exemple des adhésifs tanin-formaldéhyde ou des systèmes PF/tanin. Les technologies d'utilisation d'adhésifs thermodurcissables conventionnels, comme adhésifs pour la production des panneaux de dérivés du bois sont bien avancés et applicables pour une large

gamme du marché. Par conséquent, afin de remplacer les résines conventionnelles, les alternatives devraient être meilleurs que les résines de condensation à base de formaldéhyde du marché, ou du moins montrer une amélioration notable de la performance.

7 INDEXES

7.1 TABLEAUX

Tableau 1: Exemple de calcul du taux d'humidité dans la couche interne d'un panneau de particules (Dunky et al.2002).	31
Tableau 2: Nombre minimal m de petites éprouvettes découpées dans chaque panneau	36
Tableau 3: Exigences générales à la sortie d'usine.....	36
Tableau 4: Données techniques : propriétés des panneaux agglomérés bruts (Standard V20), à faible teneur en formaldéhyde classe E1 selon exigences de la norme EN 312 à la sortie d'usine (Kronoswiss 2007)	37
Tableau 5: Exigences pour les panneaux dont l'épaisseur est comprise dans la gamme de 13 à 20 mm décrites dans la EN 312, parties de 2 à 7	38
Tableau 6: Concentration maximale (ppm) de formaldéhyde dans un lieu clos [77]	39
Tableau 7 : Effet de la circulation d'air sur la quantité de formaldéhyde émise par des panneaux de particules (Marutzky 1989)	40
Tableau 8: Comparaison des valeurs obtenues sur des panneaux de particules de différentes épaisseurs [78]	40
Tableau 9: Classes d'émission pour panneaux de particules, MDF et contreplaqués.	41
Tableau 10: Exigences pour les émissions de formaldéhyde de différentes méthodes d'essai.....	41
Tableau 11: Formulations avec UF industrielle marquée et pMDI sélectionné.....	50
Tableau 12: Formulations avec UF synthétisée marquée et pMDI sélectionnés.....	50
Tableau 13: Meilleurs mélanges d'adhésifs obtenus par Despres A. (2006).....	50
Tableau 14: Modèle de recherche pour les formulations HLDU/pMDI 80/20	51
Tableau 15: Modèle de recherche pour les formulations HL/MDME / latex / pMDI	51
Tableau 16: Modèle de recherche pour les formulations HL/MDME / latex.....	52
Tableau 17: Modèle de recherche pour les formulations HLDU/UF	52
Tableau 18: Propriétés des résines UF	54
Tableau 19: Modèle de recherche pour la détermination du temps de gel du tanin de quebracho.....	56
Tableau 20: Exigences pour les émissions de formaldéhyde de différentes normes	65
Tableau 21: Cohésion interne des panneaux qui ont été soumis à l'essai de la délaminage à l'eau bouillante	80
Tableau 22: Emissions de formaldéhyde des mélanges d'adhésifs de tanin de pin, quebracho et mimosa	89
Tableau 23: Formulations avec des résines UF marquées et des pMDI sélectionnés.....	90
Tableau 24: Temps de gel à 100°C de mélanges d'adhésifs composés de différentes proportions relatives de résines UF et pMDI en présence d'un durcisseur de 1% de chlorure d'ammonium.	93
Tableau 25: Proportion de la cristallinité de résines d'UF au différent proportions molaires durcie seul (Ferg et al. 1993)	95
Tableau 26: Propriétés des panneaux UF/pMDI VKS 20 MDF pressés à 203°C pendant 1,05 minutes.....	111
Tableau 27: Propriétés des panneaux UF/pMDI XO 672 E MDF pressés à 203°C pendant 1,05 minutes	111
Tableau 28 : Position de démarrage – meilleurs résultats préliminaires des formulations HLDU/pMDI 80/20.....	119
Tableau 29 : Position de démarrage – meilleurs résultats préliminaires pour les formulations HL/MDME + latex Appretan 92131.....	120
Tableau 30 : Plan d'expériences pour la détermination de l'influence du temps de pressage.....	121
Tableau 31 : Plan d'expériences pour la détermination de l'influence de la température de pressage.....	121
Tableau 32 : Plans d'expériences pour la détermination de l'influence du temps ouvert.....	121
Tableau 33: Position de démarrage – meilleurs résultats pour les formulations HLMDME (57 %) + latex Appretan 9213 (26,4 %) + 16,6 % pMDI.....	124

Tableau 34 : Meilleurs résultats des formulations HL-DU/pMDI 80/20	128
Tableau 35 : Meilleurs résultats des formulations HLM/DME 70/30	128
Tableau 36 : Meilleurs résultats des formulations HLMDME (57 %) + Appretan 9213 (26,4 %) + 16,6 % pMDI	129
Tableau 37: Récapitulatif des résultats des études des paramètres de collage et de pressage.....	135
Tableau 38: Besoin en adhésifs de l'industrie de panneaux à base de bois en Europe y compris la Russie (milliers de tonnes) (Lukkaroinen et Dunky, 2005).....	149
Tableau 39: Prix des adhésifs estimés.....	149

7.2 FIGURES

Figure 1: Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de méthylation.....	8
Figure 2: Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de condensation.....	8
Figure 3: Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie	8
Figure 4: Influence du pH sur les réactions d'addition et de condensation d'urée et de formaldéhyde (Pizzi 1994).....	9
Figure 5: Diagramme de synthèse d'une résine UF.....	10
Figure 7: Structure d'un monoflavonoïde (Pizzi 1983)	15
Figure 8: Quatre représentations possibles des structures de type monoflavonoïde (Pizzi 1983).....	15
Figure 9: Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation	16
Figure 10: Dégradation des tanins à catéchine et anthocyanidine (Pizzi 1983)	17
Figure 11: Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles (Pizzi 1983).....	18
Figure 12: Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavonoïde et autocondensation finale.....	18
Figure 13: Réarrangement catéchinique.....	19
Figure 14: Diméthoxyéthane (DME) n° CAS : 51673 -84-8.....	20
Figure 15: Urée-DME (HLDU)	21
Figure 16: DHEU-DME	21
Figure 17: DMEU-DME.....	22
Figure 18: MELAMINE / DIMETHOXYETHANE = 1	22
Figure 19: MELAMINE / DIMETHOXYETHANE = 2	22
Figure 20: MELAMINE / DIMETHOXYETHANE = 3	22
Figure 21: Mélamine-DME : Autocondensation: pas de réaction.....	23
Figure 22: Exemple de distribution de la taille de copeaux, du taux d'encollage et de la distribution de la résine solide (Dunky 1998). Le taux d'encollage totale est estimé à 8% (résine solide / copeaux anhydres)	30
Figure 23: Principe de la MCBL simplifié	44
Figure 24: Distribution de la résine UF, marquée avec un colorant fluorescent, et changement de la taille des gouttelettes sur des fibres en utilisant des hybrides d'UF/pMDI (Wieland et al. 2005).....	44
Figure 25: Bullage d'ammoniac (sec) à travers la solution de marquage pour le pMDI	54
Figure 26: Chromatographie sur colonne de la solution de marquage de chlorure de méthylène	54
Figure 27: Collection des bonnes fractions du chlorure de méthylène de la solution de marquage pour la chromatographie sur couche mince.....	54
Figure 28: Modèle de recherche pour la détermination par analyse ATM de l'influence du temps ouvert sur la réactivité de l'adhésif des formulations du tanin de quebracho appliquées	59
Figure 29: Cycle de pressage standard adapté pour obtenir des panneaux HDF	62
Figure 30: Temps de gel en fonction du pH de cinq tanins non modifiés et deux tanins modifiés (Zanetti et al. 2003).....	67
Figure 31: Résultats de la détermination du temps de gel du tanin de quebracho.....	68
Figure 32: Exemple de résultats pour la détermination de la durée d'emploi.....	69
Figure 33: Substrats presses pour la détermination de l'influence du temps ouvert par ATM	70

Figure 34: Réactivité des mélanges d'adhésifs en fonction de le temps ouvert montré par la diminution / augmentation du module E, Séries Quebracho	70
Figure 35: Analyses ATM du comportement du mélange d'adhésifs: Séries 15: Quebracho, pH 11, 5 % Silice	71
Figure 36: Influence du temps ouvert sur la réactivité d'adhésifs, Séries Quebracho, Silice 5 %,	72
Figure 37: Résultats analyses ATM, Séries Quebracho, Silice 5 %, influence du pH sur la résistance de l'adhésif.....	72
Figure 38: Cohésion interne sèche (C.I.) en fonction de du pH de la formulation du tanin de quebracho de panneaux pressés au laboratoire par pressage a chaud	75
Figure 39: ohésion interne sèche (I.B.) en fonction du pH de la formulation du tanin de panneaux pressés au laboratoire avec quatre extraits de tanin différents (Pizzi et al. 1995).....	75
Figure 40: Comparaison de la cohésion interne de panneaux pressés après différents temps ouvert et à différents températures de pressage.....	76
Figure 41: Comparaison de la cohésion interne de panneaux pressés sur une presse conventionnelle et une presse à injection de vapeur.....	78
Figure 42: Comparaison de la cohésion interne de panneaux au tanin de quebracho et au tanin de pin pressés avec injection de vapeur	79
Figure 43: Panneau après 10 min d'immersion dans l'eau	80
Figure 44: Panneaux (tanin de pin) pressés avec injection de vapeur après immersion de 30 min dans l'eau bouillante.....	81
Figure 45: Panneaux (tanin de quebracho) pressés avec injection de vapeur après immersion de 30 min dans l'eau bouillante	81
Figure 46: Influence de l'extrait sec, de l'humidité des copeaux et du programme de pressage sur la cohésion interne	85
Figure 47: Influence de l'extrait sec, de l'humidité des copeaux et du programme de pressage sur le temps de pressage	86
Figure 48: Cohésion interne de panneaux de 40 mm pressés avec du tanin de quebracho, de mimosa et de pin (de gauche à droite).....	87
Figure 49: Cohésion interne de panneaux de 40 mm pressés avec du tanin de mimosa et de pin après une orientation des copeaux	88
Figure 50: Microscopie en lumière polarisée de résines moulées polymérisées (a) UF/pMDI 70/30, (b) UF/pMDI 50/50, (c) UF/pMDI 100/0 c.-à-d. UF seul pour contrôle, (d) UF/pMDI 0/100 c.-à-d. pMDI seul pour contrôle	92
Figure 51: Temps de gel à 100°C de mélanges d'adhésifs composés de différentes proportions relatives de résines UF et pMDI en présence d'un durcisseur de 1% de chlorure d'ammonium.	93
Figure 52: Diffraction des rayons X d'un système de résine UF/pMDI polymérisé : Diffractogramme des rayons X des réflexions en fonction de l'angle 2 theta pour la résine 70/30 UF/pMDI.....	94
Figure 53: Diffraction des rayons X d'un système de résine UF/pMDI polymérisé : Variation du pourcentage de la cristallinité en fonction du pourcentage d'extrait sec de résines UF dans le système UF/pMDI lors de l'utilisation de pMDI émulsionné et non émulsionné.....	94
Figure 54: Cohésion interne (IB) des séries de résine UF/WC-300.....	95
Figure 55: Spectre RMN CP-MAS ¹³ C Spectre RMN 13C d'un système de résines UF/pMDI 70/30 polymérisé	96
Figure 56: Spectre RMN ¹³ C d'un système de résines UF/pMDI 10/90 polymérisé dans le panneau fini.....	96
Figure 57: Spectre RMN CP-MAS ¹³ C en phase solide de contrôle du produit durci obtenu par la réaction d'un pMDI non émulsionné avec l'eau à 100°C après gélification en 241 secondes	97
Figure 58: Spectre RMN CP-MAS 13C en phase solide de contrôle de la résine UF + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium, durcie à 100 °C en 100 secondes	98
Figure 59: Spectre RMN CP-MAS 13C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 10/90 en poids dans l'eau à 100°C, + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.....	99
Figure 60: Spectre RMN CP-MAS ¹³ C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 25/75 en poids dans l'eau à 100°C, + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.....	99

Figure 61: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 50/50 en poids dans l'eau à 100°C, + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.....	100
Figure 62: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 70/30 en poids dans l'eau à 100°C, + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.....	101
Figure 63: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du produit durci obtenu par la réaction d'un mélange UF/pMDI dans les proportions 90/10 en poids dans l'eau à 100°C, + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.....	102
Figure 64: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide de contrôle de fibres de bois utilisées pour la fabrication des panneaux HDF. La lettre C indique les déplacements caractéristiques des atomes de carbone des hydrates de carbone du bois. La lettre L ceux de la lignine du bois.	102
Figure 65: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du panneau HDF collé avec une résine UF/pMDI dans les proportions 10/90 en poids + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.	103
Figure 66: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du panneau HDF collé avec une résine UF/pMDI dans les proportions 25/75 en poids + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.	103
Figure 67: Spectre RMN CP-MAS ^{13}C en phase solide du panneau HDF collé avec une résine UF/pMDI dans les proportions 70/30 en poids + durcisseur 1% de chlorure d'ammonium.	104
Figure 68 : Profil de densité de panneaux HDF des séries de mélanges d'adhésifs UF/WC-300	105
Figure 69 : Profil de densité de panneaux MDF des séries de mélanges d'adhésifs G-3184/Desmodur VKS 20.....	106
Figure 70 : Cohésion interne (IB) des séries UF/Desmodur VKS 20 et UF/Desmodur XO 673 E.....	107
Figure 71 : Gonflement en épaisseur G_t des séries UF/Desmodur VKS 20 et UF/Desmodur XO 672 E107	
Figure 72 : IB [MPa] et augmentation de l'IB [%] par la réaction du pMDI avec l'UF/Desmodur XO 672 E.....	108
Figure 73 : IB [MPa] et augmentation de l'IB [%] par la réaction du pMDI avec l'UF/Desmodur VKS 20108	
Figure 74 : Dégagement de formaldéhyde et IB de l'UF/Desmodur VKS 20.....	109
Figure 75 : Dégagement de formaldéhyde et IB des séries UF/Desmodur XO 672 E.....	110
Figure 76 : images MCBL du mélange de résines G-3183/VKS 20 dans un panneau avec 100 % UF (à gauche) et avec un rapport de 50/50 UF/pMDI (à droite). Illustrées sont les locations de la résine - vert (à gauche et à droite), pMDI VKS 20 – rouge (à droite) et des zones de superposition en jaune (à droite) (Armin Thumm & Warren Grigsby).....	112
Figure 77 : Répartition de la taille des gouttelettes des mélanges d'adhésifs G-3184/ Desmodur VKS 20 pour 100 % UF (à gauche) et 50 % (à droite)	113
Figure 78 : Répartition de la taille des gouttelettes des mélanges d'adhésifs G-3183/ Desmodur VKS 20 pour 100 % UF (à gauche) et 50 % (à droite)	113
Figure 79 : Répartition des résines pMDI du mélange d'adhésifs G-3184/ Desmodur XO 672 E avec 50 % UF (à gauche) et G-3183/ Desmodur VKS 20 avec 50 % UF (à droite)	114
Figure 80 : % de superposition du pMDI avec la résine, taux d'enrobage en % de la résine UF et taux d'enrobage en % du pMDI sur les fibres dans les panneaux pressés déterminés par analyse MCBL	114
Figure 81 : Comparaison entre le taux d'enrobage de la résine UF et le gonflement en épaisseur G_t (%)	115
Figure 82: (à gauche) échantillons HL-DU /pMDI après la détermination du temps de gel ; (à droite) après la détermination de la durée d'emploi.....	117
Figure 83: Résultats du temps de gélification des formulations HL/MDME / latex / pMDI.....	117
Figure 84: Résultats du temps de gélification des formulations UF/HL-DU.....	118
Figure 85: Détermination de l'influence de l'humidité relative (M.C.) du mélange HL-DU/pMDI 80/20 sur la cohésion interne (I.B.).....	119
Figure 86: Détermination de l'influence du temps de pressage sur la cohésion interne (I.B.) du mélange HL-DU/pMDI 80/20	120

Figure 87: Influence du temps de pressage sur la cohésion interne (CI) pour les formulations HLMDME + latex 70/30	122
Figure 88: Influence de la température de pressage sur la cohésion interne (CI) pour les formulations HLMDME + latex 70/30	122
Figure 89: Influence du temps ouvert sur la cohésion interne (CI) pour les formulations HLMDME + latex 70/30	123
Figure 90: Cohésion interne (I.B.) en fonction de la teneur en pMDI dans les formulations HL/MDME+latex+pMDI.....	124
Figure 91 : Cohésion interne (CI) des formulations UF /HL-DU de l'étude préliminaire	126
Figure 92 : Emissions de formaldéhyde (CHOH) de panneaux produits avec des formulations UF /HL-DU de la seconde série d'essais	127
Figure 93 : Comparaison des émissions de formaldéhyde de la seconde et de la troisième série d'essais.....	127
Figure 94: Comparaison des émissions de formaldéhyde avec la cohésion interne.....	128
Figure 95: Emissions de formaldéhyde des formulations HL-DU/pMDI, HL/MDME+latex et HL/MDME+latex+pMDI.....	130
Figure 96 : Résultats du module d'élasticité et de la résistance à la flexion de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME+latex 70/30	131
Figure 97 : Résultats de la cohésion interne de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME+latex 70/30	131
Figure 98: Résultats de la cohésion interne de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL-DU /pMDI 80/20	132
Figure 99 : Résultats du module d'élasticité et de la résistance à la flexion de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL-DU /pMDI 80/20	132
Figure 100 : Résultats de la cohésion interne de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME / latex / pMDI	133
Figure 101 : Résultats du module d'élasticité et de la résistance à la flexion de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME / latex / pMDI.....	133
Figure 102 : Résultats de la cohésion interne de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME / latex / pMDI et HL/MDME / latex.....	134
Figure 103 : Résultats du module d'élasticité et de la résistance à la flexion de panneaux 3 couches produits avec des formulations HL/MDME / latex / pMDI (couche interne) et HL/MDME / latex	134
Figure 104 : Détermination des influences et paramètres de production importants avant le premier essai à l'échelle industriel pour les formulations HL/MDME / latex.....	136
Figure 105 : Cohésion interne de panneaux fabriquées avec des paramètres de production importants pour vérifier l'applicabilité industrielle pour des formulations HL/MDME / latex – la cohésion interne (CI) est une moyenne de 2 panneaux / paramètre (p. ex. temps ouvert).....	138
Figure 106: Détermination de l'influence du temps de pressage (P.T.) - 3 panneaux / P.T. examinés.....	140
Figure 107: Détermination de l'influence du temps de pressage (P.T.) - 3 panneaux / P.T. examinés.....	141
Figure 108: Cohésion interne de panneaux fabriquées industrielles en fonction du taux d'encollage.....	142
Figure 109: Comparaison de la cohésion interne des panneaux testée après le pressage et après 24 h de conditionnement	142
Figure 110: Résultats en ligne - contrôle du processus : variations de poids des panneaux après le pressage.....	143
Figure 111: Résultats en ligne - contrôle du processus : cohésion interne des panneaux après le pressage.....	144
Figure 112: Détermination de l'influence du temps de pressage (P.T.) - 3 panneaux / P.T. examinés.....	144

7.3 DIAGRAMMES

Diagramme 1: Scénario objectif « meilleur cas, cas normal et cas le plus mauvais » pour les essais à l'échelle industrielle.....	139
--	-----

8 ANNEXES

ANNEXE A: ADHESIFS AU TANIN

A 1. Aperçu de formulations, détails de pressage et propriétés des panneaux

Glue-Mix	Press Program	Humidity (atrended) before pressing [%]	Opening Time [min]	Press Temp. [°C]	Pressing time [min]	Thickness target value [mm]	Thickness actual value [mm]	Spring back [mm]	Density [kg/dm ³]	I.B. [N/mm ²]
-	2.01a	4	15	200	1.5	20	22.79	2.79	583	0.05
Quebracho 40/60, PH 10, SiO ₂ 2 %	2.02a	4	15	200	1.5	20	21.07	1.07	677	0.03
Quebracho 40/60, PH 10, SiO ₂ 2 %	3.01	4	15	200	4	20	23.84	3.84	577	0.03
Quebracho 40/60, PH 10, SiO ₂ 2 %	10.02	4	15	200	5	20	20.36	0.36	594	0.06
Quebracho 40/60, PH 10, SiO ₂ 5 %	10.10	4	15	200	12	20	20.32	0.32	661	0.06
Quebracho 40/60, PH 11, SiO ₂ 5 %	10.05	4	15	200	5	20	19.03	-0.97	671	0.09
Quebracho 40/60, PH 11, SiO ₂ 5 %	12.01	4	15	200	6	20	21.87	1.87	668	0.1
Quebracho 40/60, PH 11, SiO ₂ 5 %	12.02	4	15	200	5	20	22.2	2.2	673	0.09
Quebracho 40/60, PH 11, SiO ₂ 5 %	12.03	4	15	200	6	20	21.79	1.78	644	0.06
Quebracho 40/60, PH 11, SiO ₂ 5 %	12.04	4	15	200	8	20	19.98	-0.01	721	0.19
Quebracho 40/60, PH 11, SiO ₂ 5 %, test opening time	10.09	4	15	200	8	20	20.66	0.66	675	0.09
Quebracho 45/55, PH 11, SiO ₂ 5 %	13.14	2	15	180	12	40	38.95	-1.05	775	0.14
Pinus 40/60, PH 11, SiO ₂ 0 %, mixed in ice water	10.13	4	15	200	5	20	20.68	0.68	682	0.37
Pinus 40/60, PH 11, SiO ₂ 0 %, mixed with ice water	10.14	4	15	200	5	20	20.66	0.66	694	0.56
Pinus 40/60, PH 11, SiO ₂ 0 %	10.16	4	15	200	5	20	21.28	1.28	712	0.28
Pinus 40/60, PH 11, SiO ₂ 0 %	10.01	4	15	200	5	20	20.06	0.06	662	0.43
Pinus 45/55, PH 11, SiO ₂ 0 %, 1.5 % Mobilcer	15.02	2	15	180	6.5	20	20.84	0.84	692	0.41
Pinus 40/60, PH 11, SiO ₂ 0 %	13.08	4	30	180	8	30	31.3	1.3	676	0.37
Pinus 40/60, PH 11, SiO ₂ 0 %	13.10	4	15	180	8	30	32.53	2.53	692	0.33
Pinus 45/55, PH 11, SiO ₂ 0 %	13.13	2	30	180	5	30	30.9	0.9	714	0.39
Pinus 40/60, PH 11, SiO ₂ 0 %	13.08	4	15	180	8	40	42.39	2.39	697	0.22
Pinus 45/55, PH 11, SiO ₂ 0 %	13.16	2	15	180	10	40	38.79	-1.21	789	0.47
Pinus 45/55, PH 11, SiO ₂ 0 %	13.12	2	15	180	12	40	39.49	-0.51	769	0.39
Mimosa 45/55, PH 10, SiO ₂ 5 %	13.15	2	15	200	12	40	39.55	-0.45	761	0.26

ANNEXE B : MELANGES D'ADHESIFS UF/PMDI

B 1. Procédure de la synthèse des résines urée- formaldéhyde

B 1.1 UF, MR 0,75: 1 (F: U), G-3184

Batch: G-3184 UF MR 0,75:1

Procédure:	Concentration	Amount	Temp °C	pH range	Viscosity at 25°C /mPas
○ Charge Paraformaldehyde solids.		1003,9 g	RT		
○ Add Acriflavine.		1,6 g	RT		
○ Add Water.		1432,1 g	RT		
○ Add Methanol.	100%	80,4 g	RT		
○ Heat up to 60 oC.					
○ Add NaOH to obtain pH 8,6.	40%	1,8 g	80	8,6	
○ Heat up to 80 oC.					
○ Cook for 15 minutes.			80		
○ Add Urea 1.		913,9	60		
○ When urea is dissolved cool down to 60 oC and keep for 60 min.					
○ Add Formic acid to pH 4.	21%	as needed	83	4,0	100
○ Heat up to 80 - 85 oC.					
○ Condense at 83 oC to viscosity of 100 cp.					
○ MEASURE pH and viscosity at least every 5 minutes.			83	4,0	
○ At 100 cP apply cool down to 60 oC and add NaOH to pH 7 - 8.		as needed		7,0 - 8,0	
○ Add Urea 2 when 60 oC is reached and start 60 minutes hold.		794,6 g	60	7,0 - 8,0	
○ Add Urea 3 after 30 minutes after the start of holding step. Maintain pH between 7 - 8.		794,6 g		7,0 - 8,0	
○ Cool down to RT.			RT		

B 1.2 UF, MR 0,93: 1 (F: U), G-3186

Batch: G-3186 UF MR 0,93:1

Procédure:	Concentration	Amount	Temp °C	pH range	Viscosity at 25°C /mPas
○ Charge Paraformaldehyde solids.		1003,9 g	RT		
○ Add Acriflavine.		1,6 g	RT		
○ Add Water.		1432,1 g	RT		
○ Add Methanol.	100%	80,4 g	RT		
○ Heat up to 60 oC.					
○ Add NaOH to obtain pH 8,6.	40%	1,8 g	80	8,6	
○ Heat up to 80 oC.					
○ Cook for 15 minutes.			80		
○ Add Urea 1.		913,9	60		
○ When urea is dissolved cool down to 60 oC and keep for 60 min.					
○ Add Formic acid to pH 4.	21%	as needed	83	4,0	100
○ Heat up to 80 - 85 oC.					
○ Condense at 83 oC to viscosity of 100 cp.					
○ MEASURE pH and viscosity at least every 5 minutes.			83	4,0	
○ At 100 cP apply cool down to 60 oC and add NaOH to pH 7 - 8.		as needed		7,0 - 8,0	
○ Add Urea 2 when 60 oC is reached and start 60 minutes hold.		794,6 g	60	7,0 - 8,0	
○ Add Urea 3 after 30 minutes after the start of holding step. Maintain pH between 7 - 8.		450,4 g		7,0 - 8,0	
○ Cool down to RT.			RT		

B 1.3 UF, MR 1,1: 1, (F: U), G-3183

Batch: G-3186 UF MR 1,1:1

Procédure:	Concentration	Amount	Temp °C	pH range	Viscosity at 25°C /mPas
○ Charge Paraformaldehyde solids.		1124,4 g	RT		
○ Add Acriflavine.		1,54 g	RT		
○ Add Water.		1604,0 g	RT		
○ Add Methanol.	100%	90,0 g	RT		
○ Heat up to 60 oC.					
○ Add NaOH to obtain pH 8,6.	40%	2,0 ml	80	8,6	
○ Heat up to 80 oC.					
○ Cook for 15 minutes.			80		
○ Add Urea 1.		1023,6 g	60		
○ When urea is dissolved cool down to 60 oC and keep for 60 min.					
○ Add Formic acid to pH 4.	21%	as needed	83	4,0	100
○ Heat up to 80 - 85 oC.					
○ Condense at 83 oC to viscosity of 100 cp.					
○ MEASURE pH and viscosity at least every 5 minutes.		as needed	83	4,0	
○ At 100 cP apply cool down to 60 oC and add NaOH to pH 7 - 8.			60	7,0 - 8,0	
○ Add Urea 2 at 60 oC hold for 60 minutes.		956,4 g	60		
○ Maintain pH between 7 - 8.				7,0 - 8,0	
○ Cool down to RT.			RT		

B 2. Emissions de formaldéhyde - valeurs au perforateur (PV) en mg/100g de panneaux MDF

Resin/pMDI mix	Ratio UF/pMDI	PV 6,5 [mg/1000g]	%S [%]	Resin and pMDI	Ratio UF/pMDI	PV 6,5 [mg/1000g]	%S [%]
G 3183/VKS 20	100/0	24,9	94,7	G 3183/XO 672 E	100/0	23,8	94,8
G 3183/VKS 20	90/10	24,0	95,0	G 3183/XO 672 E	90/10	23,7	95,1
G 3183/VKS 20	70/30	23,8	95,1	G 3183/XO 672 E	70/30	24,1	95,4
G 3183/VKS 20	50/50	23,2	95,3	G 3183/XO 672 E	50/50	24,9	94,36
G 3183/VKS 20	25/75	18,4	95,4	G 3183/XO 672 E	25/75	21,5	96
G 3183/VKS 21	0/100	1,7	95,6	G 3183/XO 672 E	0/100	1,3	96,2
G 3186/VKS 20	100/0	6,7	95,2	G 3186/XO 672 E	100/0	7,2	95,3
G 3186/VKS 20	90/10	7,1	95,5	G 3186/XO 672 E	90/10	21,3	95,5
G 3186/VKS 20	70/30	12,6	95,5	G 3186/XO 672 E	70/30	7,9	95,8
G 3186/VKS 20	50/50	32,0	97,7	G 3186/XO 672 E	50/50	21,4	95,9
G 3186/VKS 20	25/75	9,4	95,4	G 3186/XO 672 E	25/75	11,9	95,8
G 3186/VKS 20	0/100	1,7	95,6	G 3186/XO 672 E	0/100	1,5	96,2
G 3184/VKS 20	100/0	4,4	95,6	G 3184/XO 672 E	100/0	4,6	95,4
G 3184/VKS 20	90/10	3,9	95,5	G 3184/XO 672 E	90/10	4,1	95,5
G 3184/VKS 20	70/30	4,1	95,6	G 3184/XO 672 E	70/30	4,1	95,6
G 3184/VKS 20	50/50	4,9	95,5	G 3184/XO 672 E	50/50	5,7	95,5
G 3184/VKS 20	25/75	5,0	95,6	G 3184/XO 672 E	25/75	5,2	95,6
G 3184/VKS 20	0/100	1,6	95,6	G 3184/XO 672 E	0/100	1,3	96,2
(K13/G 3185)/VKS 20	100/0	22,8	95,1	G 3185/XO 672 E	100/0	7,2	95,1
(K13/G 3185)/VKS 20	90/10	8,4	94,9	G 3185/XO 672 E	90/10	21,1	94,7
(K13/G 3185)/VKS 20	70/30	16,8	95,3	G 3185/XO 672 E	70/30	22,3	95
(K13/G 3185)/VKS 20	50/50	19,2	95,4	G 3185/XO 672 E	50/50	22,9	95,4
(K13/G 3185)/VKS 20	25/75	15,6	96,1	G 3185/XO 672 E	25/75	15,1	95,8
(K13/G 3185)/VKS 20	0/100	1,8	95,6	G 3185/XO 672 E	0/100	1,1	96,2

PV 6,5 Values = Average of the Formaldehyde Emissions out of two panels/glue-mix following the specifications of DIN EN 120 1992-08

ANNEXE C : RESINES DE COREACTION DIMETHOXYETHANE: DME

C 1. Récapitulatif des résultats de formulations UF/HD-LU

Panel No	Formulation	CHOH [mg/l] P.T. 5.5 min	CHOH [mg/l] P.T. 8 min	Panel No	I.B. [MPa] 5.5 min P.T.	I.B. [MPa] 8 min P.T.
82/83	UF/HLDU 30/70-C	0.88	0.68	82/83	0.11	0.12
57	UF/HLDU 30/70		0.76	57		0.12
58	UF/HLDU 30/70		0.78	58		0.11
	Mean	0.88	0.74	Mean	0.11	0.12
	Deviation		0.05	Deviation		0.00
66/62	UF/HLDU 40/60	1.06	0.68	66/62	0.18	0.22
67/63	UF/HLDU 40/60	1.15	0.64	67/63	0.13	0.19
84/85	UF/HLDU 40/60-C	0.96	0.54	84/85		
	Mean	1.06	0.62	Mean	0.16	0.21
	Deviation	0.10	0.07	Deviation	0.04	0.02
68/60	UF/HLDU 50/50	0.96	0.70	68/60	0.36	0.33
69/61	UF/HLDU 50/50	1.07	0.73	69/61	0.36	0.27
	Mean	1.02	0.72	Mean	0.36	0.30
	Deviation	0.07	0.02	Deviation	0.00	0.04
70/64	UF/HLDU 70/30	0.76	0.64	70/64	0.42	0.41
71/65	UF/HLDU 70/30	0.76	0.60	71/65	0.41	0.39
	Mean	0.76	0.62	Mean	0.42	0.40
	Deviation	0.00	0.02	Deviation	0.01	0.02
80	UF/HLDU 100/0-C	0.73		80	0.52	
81	UF/HLDU 100/0-C	0.75		81	0.42	
86/87	UF/HLDU 100/0-C	0.83	0.56	86/87	0.38	0.39
	Mean	0.77	0.56	Mean	0.44	0.39
	Deviation	0.05		Deviation	0.07	

C 2. Fiche de donnée de sécurité d'acide glyoxylique

Glyoxalic acid

DESCRIPTION:

Its aqueous solution is light - yellow transparent liquid. It dissolves in water, a little dissolves in alcohol, ethyl ether and benzene.



GENERAL CHARACTERISTICS:

Chemical Name:	Gloxalic Acid
Molecular Formula:	C ₂ H ₂ O ₃
Structural Formula:	OHCCOOH
Molecular Weight:	74.04
Melting Point (anhydrous):	98

STANDARD SPECIFICATIONS:

Speciation	20%	<input type="text" value="40%"/>
Target		
Assay (as C ₂ H ₂ O ₃)	20.0% Min	<input type="text" value="40.0% Min"/>
Oxalic Acid (as C ₂ H ₂ O ₃)	3.0% Max	3.0% Max
Glyoxal (as C ₂ H ₂ O ₃)	3.0% Max	3.0% Max
Hydrochoric (as HCL)	3.0% Max	3.0% Max
Appearance:	Light-yellow transparent liquid	

APPLICATION:

Glyoxalic Acid is a kind of basic raw material in organic chemical industry. Ethyl vanillin manufactured from it is widely used for adjusting and fixing agent of fragrance, and as daily expenses essence, and to endow food with sweet smell. It also used for well - stimulation and accelerating the ripening of sugarcane, for pesticide. Allantoicase manufactured from Glyoxalic Acid is widely used as traumatic acid, as additives of high - grade cosmetics, and as growth controlled medium of plant In pharmaceutical field, Glyoxalic Acid is used in preparing DL - p - hydroxyphenylglycine (raw materal of some penicillin medicine), p - hydroxyphenylacetamide (used to manufacture atisine-----working substance of cardiovascular drug and hypertension drug), p - hydroxyphenyl acetic acid and DL - p - hydroxyphenylhydantion).

PACKAGE:

Wit plastical drum, 25kg and 200kg per drum.

STORAGE:

Kept in cool, dry and ventilate place.

●All figures are given in good faith but without warranty and subject to changes without prior notice .

C 3. Fiche de donnée de sécurité d' Appretan® N 92131 liquide

Appretan N 92131 liq

Appretan® N 92131 liquid

Acrylic esters copolymer

- Self crosslinking
- Stiff
- APEO free

1 Properties

Appearance	Milky, low viscosity dispersion
Solids content	About 50 %
Polarity	Anionic
pH	About 3
Viscosity BROOKFIELD at 23°C (speed 100 rpm)	About 120 mPa.s
Dilutability	In all proportions with cold water
Storage stability	Six months in original packaging
Frost resistance	No frost resistance
Compatibility	Compatible with most other textile auxiliaries except cationic products.

FILM

Aspect	Transparent, rather stiff without sticking
Tg	About 26° C
Colour	No or very low yellowing after curing at high temperature Very good stability to light ageing.

Many of their dyestuffs, pigments and chemicals are patented by Clariant Ltd or its affiliates in numerous industrial countries.

® Trademark registered by Clariant Ltd or Clariant GmbH in numerous countries.

* Trademark licensed to Clariant Ltd in numerous countries.

+ Manufacture's registered trade mark

The signs ®, * and + appear only at the first mention of the product.

The information and recommendations presented here were compiled with the utmost care, but cannot be extended to cover every possible case. They are intended to serve as non-binding guidelines and must be adapted to the prevailing conditions.

9 BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Adcock, T., M.P.Wolcott and S.M.Peyer.** (1999). Urea formaldehyde / diphenylmethane diisocyanate copolymer adhesives: possible use as an adhesive system for straw based particleboard. Proceedings of the third European panel products symposium, Llandudno, UK, pages 67-76
- [2] **Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A.** (2005). Non-toxic, zero emission tannin-glycol adhesives for wood panels. *Holz als Roh- und Werkstoff* (2005) 63: 477-478
- [3] **Bartagnon V.** 2006. EcoBonding -Rapports de recherché et Presentation of V. Bartagnon, Clariant France, Final meeting at the HSB on 23 January 2006
- [4] **Berg J. C. Wettability. Ed. J. C. Berg** (1993). Marcel Dekker, New Ed. J. C. Berg, Marcel Dekker, New York, ch. 2, pp. 75 – 148 (1993)
- [5] **Bettelheim, L. et Cedwall, J.** (1978). *Sven Kem Tidskr.* 60 : 208 (1978).
- [6] **Blanc, A. Wilhelm, D. and Caltot. B.** (1994). Highlink DM. Performance Chemicals Vol. 9 N° 2
- [7] **Bolton A.J, Dinwoodie JM, Davies DA** (1988): The validity of the use of SEM/EDAX as a tool for detection of UF resin penetration into wood cell walls in particleboard. *Wood Sci Technol* 22:234–356
- [8] **Brady DE, Kamke FA** (1988): “Effects of hot-pressing parameters on resin penetration”, *For Prod J* 38(11/12):63–68
- [9] **Chapman K.** (2002): “Optimizing blowline resin blending in MDF manufacture”, Presentation at Foreintek Inc. Quebec, Canada
- [10] **Cheung, I.-S.; Maciel, G.E.** (1994) *J.Appl.Polym.Sci*, 52, 1637.
- [11] **Chow, S. et Steiner, P.R.** (1973). *For. Prod. J.* 23 (12) :32 (1973)
- [12] **Clariant (France).** (2002). Exactly your chemistry, HIGHLINK® DM, Issue 6 – 04/2002
- [13] **Cremonini C. et A. Pizzi.** (1997) Improved waterproofing of UF plywood adhesives by melamine salts as glue-mix hardeners. *Holzforchung Holzverwertung*, 49(1), 11-15 (1997)
- [14] **Deppe, H.-J.; Ernst ,K.** (1971): Isocyanate als Spanplattenbindemittel, *Holz als Roh- und Werkstoff* 1971, 29(2), 45
- [15] Deppe H., Ernst K. *Holz. Roh. Werkst.* 29 :45 (1972)
- [16] **Deppe, H.-J.**(1977): Technische Fortschritte bei der Isocyanatverleimung von Holzspanplatten, *Holz als Roh- und Werkstoff* , 1977, 8, 295-302.
- [17] **Despres, A. and Pizzi, A.** (2006). Colloidal aggregation of aminoplastic polycondensation resins: UF vs. MF and MUF resins. *J.Appl.Polym.Sci.* 100(2): 1406-1412
- [18] **Despres, A., A.Pizzi and L.Delmotte.** (2006). ¹³C NMR investigation of the reaction in water of UF resins with blocked emulsified isocyanates. *J.Appl.Polym.Sci.*, 99(2): 589-596
- [19] **Despres, A.** (2006). Mise au point de nouvelles resines aminoplastes ecologiques à base de diméthoxyéthanal et sans formaldéhyde pour application en tant que colles pour panneaux de particules. Thèse de Doctorat
- [20] **Drewes, E. and Roux, D.G.** (1963). *Biochem. J.* 1963, 87(1): 167- 172.
- [21] **Dunky M.** (1985) *Holzforsch. Holzverwert.* 37 (4) :75
- [22] **Dunky M.** (1996) Urea-formaldehyde Glue Resins, *Polymer Materials Encyclopedia*, Vol 11 (J.C.Salamone Ed.), CRC Press, Boca Raton.
- [23] **Dunky M., Pizzi A., Leemput M.V.** (2002) *Wood adhesion and Glued Products*, COST Action 13. 1ère édition, Février 2002.

- [24] **Ebewele R.O., G.E. Myers, B.H. River, J.A. Koutsky** (1991). Polyamine-modified urea-formaldehyde resins. II. Resistance to stress induced by moisture cycling of solid wood joints and particleboard. *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (10) :1483 - 1490
- [25] **Ebewele R.O. et B.H. River** (1993). Polyamine-modified urea-formaldehyde-bonded wood joints. III. Fracture toughness and cyclic stress and hydrolysis resistance. *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (2) : 229- 245
- [26] **Ebewele R.O. et B.H. River** (1994). Behavior of amine-modified urea-formaldehyde-bonded wood joints at low formaldehyde/urea molar ratios. *J. Appl. Polym. Sci* 52 (5) : 689 – 700
- [27] **Ebewele R.O. et G.E. Myers** (1991). Polyamine-modified urea-formaldehyde resins. I. Synthesis, structure, and properties *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (11) : 2997 – 3012
- [28] **Ede RM, Thumm A, Coombridge BA, Brookes GS** (1998) Visualization and quantification of wax on MDF panels: a comparison of emulsion and molten waxes. Proceedings of the 16th Particleboard/Composite Materials Symposium, Washington State University, Pullman, WS, pp 143–149
- [29] **Elbez G.** (1978). *Holzforschung*, 32 (3) :82 – 92
- [30] **Elbez G.** (1985). Wood based composite products, Proceedings Vol. 6. CSIR conference centre, Pretoria South Africa, 22 – 26 April (1985)
- [31] **EN 1058 :1995** Panneau à base de bois – Détermination des valeurs caractéristiques des propriétés mécaniques et de masse volumique.
- [32] **EN 827:1996** Adhésifs - Détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait sec à masse constante.
- [33] **EN 322:1994** Panneaux à base de bois. Détermination de la teneur en humidité
- [34] **EN 323:1994** Panneaux à base de bois. Détermination de la densité
- [35] **EN12092:2001** Adhesives. Determination of viscosity
- [36] **Ernst, K.** (1985): Erfahrungen mit Isocyanaten in der Spanplattenindustrie, Holz als Roh- und Werkstoff, 43, 423-427, 1985
- [37] **Ferg, E.E.; Pizzi, A.; Levendis, D.C.** (1993). Correlation of particleboard strength and formaldehyde emission with urea step additions and C¹³ NMR of UF resins. *Holzforschung und Holzverwertung (Austria)* v. 45(5) p. 88-92
- [38] **FESYP**, Fédération Européenne des Syndicats de Fabricants de Panneaux de Particules, Gel Time Test, Bruxelles, Belgium
- [39] **Floyd, W.C.** (1997). Non-Formaldehyde Thermosetting Technology": W.C. Floyd. Inda Tec meeting, September 1997 Boston.
- [40] **Freeman H. G. et Wangaard F.F.** (1960). *Forest Products Journal* 10 (6) :311 – 315 (1960)
- [41] **Garnier, S. et Pizzi, A.** (2002). Dry I.B. forecasting of commercial tannin adhesive-bonded particleboard by TMA bending. *Holz als Roh – und Werkstoff* 60 (2002) 372
- [42] **Good, R. J.** (1972). Theory of «cohesive» vs «adhesive» separation in adhering system. *J. Adhesion* 4 : 133 – 154
- [43] **Graf O.** (1937). *Holz als Roh – und Werkstoff*, 1 : 13- 17
- [44] **Grigsby, WJ, Thumm, A.** (2002): "Interaction of Wax and UF Resin in MDF: Quantification of Wax and Resin Distribution by Confocal Microscopy", Proceedings 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, November 2002, Portland, Oregon, USA
- [45] **Grigsby WJ, A. G. McDonald, A. Thumm, C. Loxton** (2004): "X-ray photoelectron spectroscopy determination of urea formaldehyde resin coverage on MDF fibre", *Holz Roh Werkst* (2004) 62:358–364

- [46] **Grigsby, W.J., Thumm A., Burrell P.** (2005): "Towards an Understanding of Fiber-Adhesive Interactions in MDF Manufacture: Mill-Scale Trial", Power Point Presentation, Wood Adesives 2005 Con-ference, San Diego, USA
- [47] **Grove G.A. et C.C. Lynch.** (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* 70 :3795 (1948) ; 71 : 3731 (1949) ; 75 : 574 (1953)
- [48] **Gustafsson H.N.O.** Proceedings of the 3rd International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Stockholm, 3 :81 – 82 (1984)
- [49] **Habenicht, G.** (1986). *Kleben Grundlagen Technologie, Anwendungen.* Springer- Verlag, Berlin (1986).
- [50] **Haider, K.W., Wittig, J.A., Dettore, J.A., Dodge J.A., Rosthauer J.W.** (2001) On the trail to iso-cyante/phenolic hybrid wood binders : Model compound studies. *Wood Adhesives 2000*, Proc. No. 7252. *Forest Prod. Soc.*, Madison, WI. Pp. 376-378
- [51] **Hao, B.Y., Liu, Z.T.** (1993a): The study on the curing process of urea formaldehyde and isocyanate mixture adhesive by DSC. *Wood industry* 7(2):2-6.
- [52] **Hemingway, R. W. and McGraw, G.W.** (1976). *Appl. Polym. Sym.* 1976, 28.
- [53] **Hse C.Y.** (1972). *Holzforschung* 26 (2) : 82 – 85
- [54] **Jahromi, S., V.Litvinov and E.Geladé.**(1999). Physical gelation of melamine formaldehyde resin solutions. II. A combined light-scattering and low-resolution relaxation proton NMR study. *J.Polymer Sci., Phys. Ed.*, 37: 3307-3315
- [55] **Jahromi, S.** (1999). Storage stability of melamine-formaldehyde resin solutions, 1 the mechanism of instability. *Macromol.Chem.Phys.* 200: 223-232
- [56] **Jahromi, S.** (1999). The storage stability of melamine formaldehyde resin solutions: III. Storage at elevated temperatures. *Polymer* 40: 5103-5111
- [57] **Lukkaroinen, J. et Dunky M.**(2005) - European Market for Adhesives for Panel Board Products: Actual State and Challenges for the Future. *Conférence sur les adhésifs du bois 2005 – USA.*
- [58] **Kamke FA, Lenth CA, Saunders HG** (1996) Measurement of resin and wax distribution on woodflakes. *For Prod J* 46(6):63–68
- [59] **Kamke FA, Scott K, Ra JB** (2000) Detection of urea formaldehyde resin in MDF fiber. Proceedings of Wood Adhesives 2000, South Lake Tahoe, NV
- [60] **Kamke FA, Scott K** (2000) Measurement of UF resin distribution in MDF fiber. Proceedings of 4th European Panel Products Symposium, Llandudno, Wales, pp 114–124
- [61] **Kinloch A. J.** (1987). *Adhesion and adhesives: Science and technology.* Ed. Chapman and Hall, Londre
- [62] **Kollmann F., Schnülle F. et K. Schulte.** (1955). *Holz als Roh – und Werkstoff*, 13 : 440 – 449
- [63] **Koran Z, Vasishth RC** (1972) Scanning electron microscopy of plywood glue lines. *Wood Fib Sci* 3(4):202–209
- [64] **Kronoswiss** (2007). *Panneaux agglomérés bruts. Données techniques*, <http://www.kronoswiss.com/fra/products/rohspan/index.htm>, Juni (2007)
- [65] **Kuch W.** (1943). *Holz als Roh – und Werkstoff*, 6 : 157 – 161
- [66] **Kulvik, E.** (1976). *Adhesives Age* 1976, 19(3): 19-21.
- [67] **Kulvik, E.** (1977) *Adhesives Age*, 1977, 20(3): 33- 34.
- [68] **Lee L. –H.** (1991). *Fundamentals of Adhesion.* Plenum Press, New York
- [69] **Lehman W.F.** (1974). *Forest Products Journal*, 24 (1) : 19 – 26

- [70] **Levendis, D.; Pizzi, A.; Ferg, E.** (1992). The correlation of strength and formaldehyde emission with the crystalline/amorphous structure of UF resins. *Holzforschung* 45(3): 260-267
- [71] **Loxton, C., Thumm, A., Grigsby, W.J., Adams, T. A., Richard, M. E.** (2003): Resin Distribution in medium density fiber board. Quantification of UF Resin Distribution on blow-line and dry-blended MDF fiber and panels; *Wood and Fiber Science*: Vol. 35, No. 3, pp. 370–380 (2003)
- [72] **Lu X. et Pizzi A** (1998). Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints - Part 2: Hot postcuring improvement of UF particleboards and its temperature forecasting model. *Holz Roh Werkstoff*, 56(5), 393-401 (1998)
- [73] **Lukkaroinen J. et Dunky M.** (2005) - European Market for Adhesives for Panel Board Products: Actual State and Challenges for the Future. Conference on Wood adhesives 2005 – USA.
- [74] **Marra A.** (1992). Technology of wood bonding; principles in practice. Van Nostrand Reinhold Ed.
- [75] **Marutzky R.** (1989). Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Vol.2 Chap. 10 (A. Pizzi ed.) Marcel Dekker, NY
- [76] **May H.-A. et G. Keserü.** (1982). *Holz als Roh – und Werkstoff*, 40 : 105 – 110
- [77] **Merlin, A. et Pizzi, A.** (1996). An ESR study of the silica-induced autocondensation of polyflavonoied tannins. *J. appl. polym. sci.* 1996, vol. 59, no6, pp. 945-952
- [78] **Mijatovic, J., W.H.Binder, F.Kubel and W.Kantner** (2002). Studies on the stability of MF resin solutions: Investigations on network formation. *Macromol. Symp.* 181: 373-379
- [79] **Murmanis L, Myers GC, Youngquist JA** (1986a) Fluorescence microscopy of hardboard. *Wood Fiber Sci* 18(2):212–219
- [80] **Murmanis L, Myers GC, Youngquist JA** (1986b) Electron microscopy study of hardboards. *Wood Fiber Sci* 18 (3):369–375
- [81] **Neusser H., U. Krames.** (1969). *Holzforschung Holzverwertung*, 21 : 77 – 80
- [82] **NF B 51 – 262.** (1972). Panneaux de particules – Epreuve d’immersion dans l’eau bouillante (Méthode dite « V100 »)
- [83] **NF EN 120** (1992): Panneaux à base de bois – Détermination de la teneur en formaldéhyde. Méthode par extraction dite méthode au perforateur (1992).
- [84] **NF EN 309** : Panneaux de particules – Définition et Classification (1992)
- [85] **NF EN 312 – 1** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 1 : Exigences générales pour tous types de panneaux (1996)
- [86] **NF EN 312 – 2** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 2 : Exigences pour panneaux pour usage général utilisés en milieu sec (1996)
- [87] **NF EN 312 – 3** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 3 : Exigences pour panneaux pour agencements intérieurs (y compris les meubles) utilisés en milieu sec (1996)
- [88] **NF EN 312 – 4** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 4 : Exigences pour panneaux travaillants utilisés en milieu sec (1996)
- [89] **NF EN 312 – 5** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 5 : Exigences pour panneaux travaillants utilisés en milieu humide (1997)
- [90] **NF EN 312 – 6** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 6 : Exigences pour panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu sec (1996)
- [91] **NF EN 312 – 7** : Panneaux de particules – Exigences. Partie 7 : Exigences pour panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu humide (1997)
- [92] **NF EN 317** : Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination du gonflement en épaisseur après immersion dans l’eau (1993)

- [93] **NF EN 319.** Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination de la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau (1993)
- [94] **NF EN 326 – 1 :** Panneaux à base de bois – Echantillonnage, découpe, contrôle. Partie 1 : Echantillonnage et découpe des éprouvettes et expression des résultats d'essai (1994)
- [95] **NF EN 717 –1 :** Panneaux à base de bois – Détermination du dégagement de formaldéhyde : dégagement de formaldéhyde par la méthode de la chambre (2000)
- [96] **NF EN 717 –2 :** Panneaux à base de bois – Détermination du dégagement de formaldéhyde : dégagement de formaldéhyde par la méthode d'analyse des gaz (1996)
- [97] **NF EN 789.** Structures en bois – Panneaux à base de bois – Méthodes d'essai pour la détermination des propriétés mécaniques pour des besoins structurels (2005)
- [98] **NF EN 1087 – 1 :** Panneaux de particules – Détermination de la résistance à l'humidité. Partie 1 : Essai à l'eau bouillante (1995).
- [99] **Ohara, S. and Hemingway, R.W. J.** (1991) *Wood Chem. Technol.* 1991, 11(2): 195-208
- [100] **Pichelin, F.; Kamoun, C.; Pizzi, A.**(1999). Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff* v. 57(5) p. 305-317
- [101] **Pichelin F.; Nakatani M.; Pizzi A.; Wieland S.; Despres A.; Rigolet S.** (2006). Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. *Forest products journal*. 2006, vol. 56, no5, pp. 31-36
- [102] **Pizzi, A.** (1983). *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, pages 60-62
- [103] **Pizzi A.** (1990). A molecular mechanics approach to the adhesion of urea-formaldehyde resins/cellulose. Part 2: Amorphous vs. crystalline Cellulose I, *J.Adhesion Sci.Technol.*, 4(7) : 589-595
- [104] **Pizzi A.** (1991). UF resins adhesion to wood – A quantification method for adhesive formulators, *Holzforschung Holzverwertung*, 43(3), 63-67
- [105] **Pizzi A. et T. Walton.** (1992). Non-emulsifiable, water-based diisocyanate adhesives for exterior plywood, Part 1, *Holzforschung*, 46(6), 541-547
- [106] **Pizzi A.** (1992). A brief, non-mathematical review of adhesion theories as regards their applicability to wood. *Holzforschung Holzverwertung*, 44(1), 6-11
- [107] **Pizzi A., Valenzuela J., Westermeyer C.** (1993): Non-emulsifiable, water-based, mixed diisocyanate adhesive systems for exterior plywood. Part 2: theory application and industrial results, *Holzforschung*, Vol. 47 (1): 68-71, 1993
- [108] **Pizzi, A and Stephanou, A.** (1993). *Holzforschung und Holzverwertung* 45(2) (1993) 30-33.
- [109] **Pizzi A.** (1994). *Advanced Wood Adhesives technology*, chap. 4: Phenolic resin wood adhesives, Marcel Dekker, New York
- [110] **Pizzi A.** (1994). *Advanced Wood Adhesives technology*, chap. 5: Tannin based wood adhesives (A. Pizzi ed.), Marcel Dekker, New York
- [111] **Pizzi A., L. Lipschitz et J. Valenzuela.** (1994). Theory and practice of the preparation of low formaldehyde emission UF adhesives for particleboard, *Holzforschung* 48 (1994) 254-261
- [112] **Pizzi, A., Meikleham, N., Dombo, B., Roll. W.** (1995). Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard. *Holz als Roh- und Werkstoff* 53 (1995) 201-204
- [113] **Pizzi, A., B.George, M.Zanetti and P.-J.Meausoone** (2005). Rheometry of ageing of colloidal melamine-urea-formaldehyde polycondensates. *J.Appl.Polymer Sci.* 96(3): 655-65
- [114] **Post P.W.** (1958). *Forest Products Journal*, 8 : 317 – 322
- [115] **Post P.W.** (1961). *Forest Products Journal*, 11 : 34 – 37

- [116] **Pressrelease** (2002) : HeveaBoard Pioneers PMDI E0 Particleboard Production in S.E.A, ASIAN TIMBER NOV/DEC 2002
- [117] **Prestifilippo M., A. Pizzi, H. Norback et P. Lavisci.** (1996). Low addition of melamine salts for improved UF adhesives water resistance. *Holz Roh Werkstoff*, 54 (6), 393-398(1996)
- [118] **Rapp AD, Bestgen H, Adam W, Peek R-D** (1999) Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) for quantification of cell wall penetration of a melamine resin. *Holz* 53(2):111–117
- [119] **Rackwitz G.** (1963). *Holz als Roh – und Werkstoff*, 21 : 200 – 209
- [120] **Roll, H.** (1997): “Distribution of MDI on Particles and in Particleboard”, In: Proc. 1st European Panel Products Symposium, Oct. 1997, Llandudno, Wales. BioComposites Centre, Bangor, Wales. pp. 250-257.
- [121] **Rossouw, D. du T., Pizzi, A. and McGilliveray.** (1980). *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1980, 18 Bis D. du T. Rossouw, M.Sc. Thesis, University of South Africa, Pretoria
- [122] **Rost FWD** (1992). *Fluorescence microscopy. Volumes 1 and 2.* Cambridge University Press, London
- [123] **Roux, D.G. and Paulus, E.** (1961). *Biochem. J.* 1961, 78: 785- 789.
- [124] **Roux, D.G.; Ferreira, D.; Hundt, H.K.L. and Malan, E.** (1975). *Appl. Polym. Symp.* 1975, 28 (Proc.Cellul. Conf.,8th, 1974, Vol.1): 33-353.
- [125] **Saayman, H.M. and Roux, D.G.** (1965). *Biochem. J.* 1965, 97(3):794-801.
- [126] **Saunders HG, Kamke FA** (1996) Quantifying emulsified wax distribution on wood flakes. *For Prod J* 46(3):56–62
- [127] **Scheikl M. et al.** (1985). *Proceedings Wood Adhesives.* Portland OR, 43 – 46
- [128] **Scheikl M. et M. Dunky.** (1996). *Holzforschung Holzverwertung*, 48 : 78 – 81
- [129] Schouteeten, A. and Vuillemin, F. (1994). 2,2-Dimethoxyethanal: A new bond between your molecules”. *Speciality Chemicals*, March/April
- [130] **Schultz J. et M. Nardin.** (1999). *Adhesion Promotion Techniques : Technological Applications.* Ed. Mittal et Pizzi, Marcel Dekker, New York, pp. 1 – 26
- [131] **Scott K.A.** (2001): “Economic Feasibility of Implementing a Resin Distribution Measurement System for MDF Fiber”, Thesis submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic and State University, Copyright 2001, Keith A. Scott
- [132] **Sernak M, Resnik J, Kamke FA** (1999) Penetration of liquid UF adhesive into beech wood. *Wood Fib Sci* 31(1):41–48
- [133] **Shadurka, V., W.H.Binder, M.Dunky and W.Kantner** (2003). Blocked isocyanates in UF resins: reaction pathways and cross-linking, *Proceedings of the 7th panel products symposium*, Llandudno, Wales, UK, October, pp57-69
- [134] **Shadurka, V.; W.H. Binder, M. Dunky, W. Kantner** (2003): "Reactions Pathways of Blocked Isocyanates in UF-resins"; Presentation: PHOPOC Conference on Physical Organic and Polymer Chemistry, Vienna, Austria; 06-29-2003 - 07-02-2003; in: "PHOPOC Conference Proceedings", (2003), ISBN 3-900-554-37-4; L14.
- [135] **Shupe, T. and C.-Y.Hse** (2006). Conditions of application for straw particleboard. *Holz Roh Werkstoff*, in press
- [136] **Simon, C., B.George and A.Pizzi** (2002). Copolymerization in UF/pMDI adhesives networks. *J.Appl.Polym.Sci.* 86: 3681-3685
- [137] **Soulard, C.; Kamoun, C.; Pizzi, A.** (1999) *J.Appl.Polym.Sci.*, 1999, 72, 277
- [138] **Strickler M.D.** (1959) *Forest Product Journal*, 9 : 203 – 215

- [139] **Thoemen H.** (2002) : Die Entstehung des Rohdichteprofils beim Heisspressen von Holzwerkstoffen, Tagungsband Holzwerkstoff-Workshop : Pressen von Holzwerkstoffen, aktuelle Trends und Perspektiven, 07.02.2002, Hamburg
- [140] **Thumm A, McDonald AG, Donaldson LA** (2001) Visualisation of UF resin in MDF by cathodoluminescent/ scanning electron microscopy. *Holz Roh-Werstoff* 59:215–216
- [141] **Thumm, A. and Grigsby, W.J.** (2002): Interaction of Wax and UF Resin in MDF: Qualitative Analysis of the Relationships Between Wax and Resin on MDF Fibre, Proceedings of 6th European Panel-Products Symposium, Llandudno, Wales, 9-11 October, 2002.
- [142] **Trinkenberg, A., Vaessen, H.W. and Suen, K.W.** (1982): Combinations of low formaldehyde-aminoplast glues and PMDI. *J. Adhesion* 14:219-231
- [143] **UNI 9059:1987** Adhésifs. Détermination de la durée de gélification de résines urée
- [144] **U.S. Patent 4,209,433.** (1980). Hse, C-Y. ; U.S. Patent 4,268,649. 1981. Jellinek, K. and Muller R. ; U.S. Patent 5,407,980. 1995. Pizzi A., Von Leyser E., and Westermeyer C. ; U.S. Patent 6,214,265. 2001. Rosthauser, J.W. and W.D. Detlefsen ; U.S. Patent 6,478,998. 2002. Miller T.R., Creel L.D., and W.D. Detlefsen
- [145] **Wang W.-H., Zhang X.-Q. and Lu R.-S.** (2004): Low formaldehyde. emission particleboard bonded by MDI-UF mixture adhesive,. *For. Prod. J.*, 2004, 54(9): 36–39
- [146] **Wang, X.M., Riedl, B. Christiansen, A.W. and Greimer, R.L.** (1995). The effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding. *Wood Science and Technology* 29: 253 -266
- [147] **White M.S.** (1977). *Wood Science*, 10 (7): 6 – 14#
- [148] **Winistorfer P. M., Wang S., Moschler W.W.** (1999): Vertical Density Profile-Thickness Swell Relationship in Wood-Based Panels, USDA National Research Initiative Competitive Grants Program, USDA Final Report, Grant No. 95-37103-2104
- [149] **Wieland S., Pizzi A., Grigsby WJ.** (2005): “Description of the Confocal laser scanning microscopy (CLSM) to examine fibre-adhesive interactions of UF/MDI Hybrid Adhesives”, Power Point Presentation parallel Working Group session of WG3, COST E 34 Conference, SP, Borås, Sweden
- [150] **Wieland, S.; Pizzi, A.; Grigsby, W.J.; Warnes, J; Pichelin, F.** (2005): STUDIES OF UF / ISOCYANATE HYBRID ADHESIVES, Proceedings Wood Adhesive Conference 2005, San Diego, USA, 2-4 November 2005
- [151] **Wieland, S., Pizzi A., S.Hill, W.Grigsby and F.Pichelin.** (2006). The reaction in water of UF resins with isocyanates at short curing times: a ¹³C NMR investigation. *J.Appl.Polymer Sci.* 100(2): 1624-1632
- [152] **Wikipedia** (2007): Diffractométrie de rayons X, http://fr.wikipedia.org/wiki/Diffractom%C3%A9trie_de_rayons_X, Juin 2007
- [153] **Wulf P. et al.** (1997) Investigation of the wetting characteristics of medium density fiberboards (MDF) by means of contact angle measurements, *Holz als Roh – und Werkstoff.* 55 (5) : 331 – 335
- [154] **Xing C, Riedl B, Cloutier A** (2004) Measurement of urea-formaldehyde resin distribution as a function of MDF fiber size by laser scanning microscopy. *Wood Sci Technol* 37(6):495–507
- [155] **Xing C** (2005). Characterization of urea-formaldehyde resin efficiency in medium density fiberboard manufacture. PhD Thesis, Laval University, Quebec
- [156] **Youngquist JA, Myers GC, Murmanis LL** (1987) Resin distribution in hardboard: evaluated by internal bond strength and fluorescence microscopy. *Wood Fiber Sci* 19(2):215–224
- [157] **Zanetti, M. et Pizzi, A.** (2004). Colloidal aggregation of MUF polycondensation resins: formulation influence and storage stability. *J.Appl.Polymer Sci.* 91(4): 2690 – 2699

- [158] **Zhao C. et Pizzi A.** (2000). Hot postcuring improvement of MUF-bonded particleboards and its temperature forecasting model. *Holz Roh Werkstoff*, 58(5), 307-308 (2000)
- [159] **Zheng J., Fox S.C., Frazier C.E.** (2004): Rheological, wood penetration and fracture performance studies of PF/pMDI hybrid resins, *Forest Products Journal*, Vol 54. No. 10, 74-81 (2004)

PUBLICATIONS

Revues internationales à comité de lecture :

Wieland, S., Pizzi A., Hill S., Grigsby W., Pichelin F. (2006): "The reaction in water of UF resins with isocyanates at short curing times: a ^{13}C NMR investigation". *J.Appl.Polymer Sci.* 100(2): 1624-1632

Pichelin F, M Nakatani, A Pizzi, S Wieland, A Despres, and S Rigolet. (2006). Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehydefree tannin adhesives. *Forest Products Journal*, 56(5): 31-36.

Wieland S., Pizzi A., Grigsby WJ., Warnes J., Pichelin F. (2007): "Microcrystallinity and colloidal peculiarities of UF/Isocyanate hybrid resins", *Note*, *J.Appl.Polymer Sci.*, DOI 10.1002/app

Démarches de Conférence:

Wieland S., Pizzi A., Grigsby WJ., Warnes J., Pichelin F. (2005): "Studies of UF / Isocyanate Hybrid Adhesives", *Proceedings 8th Wood Adhesives Symposium*, San Diego, November 2–4, 2005

Rapports de recherches:

Pichelin F., Wieland S. (2003): "Formaldehyde free boards with Tannin", *Project Report 6865-SB-01 / Confidentiel*, HSB, Biel, Switzerland

Wieland S. (2007). COST E49 HYBRID WOOD BOND. "Etude des relations entre les adhésifs UF/pMDI hybrides et les caractéristiques des panneaux finis pour la fabrication de panneaux à base de bois à faible émissions de formaldéhyde". *Rapport de recherché*, HSB, Biel, Suisse

Chapitre de livre :

Wieland S. (2006): "Use of Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) to examine fibre-adhesive interactions", *Cost Action E34: Bonding of Timber. State of the Art-Report*, Brussels, Belgium (in press)

Communications orales:

Wieland S., Pizzi A., Grigsby WJ. (2005): "Description of the Confocal laser scanning microscopy (CLSM) to examine fibre-adhesive interactions of UF/MDI Hybrid Adhesives", *Power Point Presentation*, parallel Working Group session WG 3, COST E 34 Conference, SP, Borås, Sweden, April 7-8, 2005

Wieland S., Pizzi A., Grigsby WJ., Warnes J., Pichelin F. (2005): "Studies of UF / Isocyanate Hybrid Adhesives", Poster Presentation, 8th Wood Adhesives Symposium, San Diego, November 2–4, 2005

Wieland S., Pizzi A., Pichelin F. (2006): "Microcrystallinity and colloidal peculiarities of UF/Isocyanate hybrid resins", Power Point Presentation, COST E 44 and E 49 Conference Wood Resources and Panel Properties, Valencia, Spain, June 12th – 14th, 2006

Prix :

Descartes Prize for Research 2005 : Projet "Tannin Adhesives", Finalist Award de la Catégorie ingénierie, Londres, Décembre 2, 2005

<http://www.hsb.bfh.ch/hsb/fr/fe/newsevents/newsitems/Descartes.htm>

Autres publications non directement liées au travail de thèse :

Leban, J.-M.; A. Pizzi, S. Wieland, M. Zanetti, M. Properzi and F. Pichelin (2004). X-ray microdensitometry analysis of vibration-welded wood. *Journal of Adhesion Science and Technology* Volume 18, No. 6, pp. 673-676.

Properzi, M.; S. Wieland, F. Pichelin, B. Gfeller (2004). Welding of wood, a new challenge for the wood industry. COST E29: INTERNATIONAL SYMPOSIUM on ADVANCED TIMBER and TIMBER-COMPOSITE ELEMENTS for BUILDINGS, 1st Symposium, C.N.R. Research Centre, Florence, Italy, 27-29 October 2004

Properzi, M.; S. Wieland, F. Pichelin, B. Gfeller (2004). Welding of wood, a new challenge for the wood industry. COST E34 Conference: Innovations in Wood Adhesives, University of Applied Sciences for Architecture, Civil and Wood Engineering HSB, Biel, Switzerland, November 4th 2004, pp. 53-60.

Properzi M., Leban J.M., Pizzi A., Wieland S., Pichelin F., Lehmann M. (2005). Influence of Grain Direction in Vibrational Wood Welding, *Holzforschung*, 59(1), pp. 23-27.

Wieland, S.; Bozhang Shi, A. Pizzi, M. Properzi, M. Stampanoni, R. Abela, Xiaoning Lu, F. Pichelin (2005). Vibration welding of wood: X-ray tomography, additives, radical concentration, *FOREST PRODUCTS JOURNAL* Vol. 55, No. 1, pp. 85-87.

Pizzi A., Leban J.M., Zanetti M., Pichelin F., Wieland S., Properzi M. (2005). Surface Finishes by Mechanically induced Wood Surface Fusion. *Holz als Roh und Werkstoff*.

Properzi, M.; S. Wieland, F. Pichelin, B. Gfeller (2005). LWVT– An Innovative Wood Bonding Technique, Conference: Wood Adhesive 2005, 8th Symposium, San Diego, California, USA, 2-4 November 2005, pp.