

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCÉDES**

**Spécialité : Génie des polymères**

Intitulé du mémoire

**Contribution à la synthèse d'une solution  
méthyl-urée : Application à l'apprêtage du  
textile**

Présenté par : DJOUAD Rania

SAADADOU Amel

Encadré par : A.HADJ SADOK

Co-promoteur: A.DJALAB

Année universitaire : 2022/2023

# *Remerciements*

*Avant tout nous remercions Dieu le tout puissant, qui nous a donné, la volonté, le courage et la patience et qui a guidé nos pas vers le droit chemin durant nos années d'études.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur Pr HADJSADOK Abdelkader Professeur de l'université SAAD DAHLEB Blida pour sa patience et ses conseils pour nous avoir encadré durant toute cette période, ses remarques, idée et conseils qui ont contribué énormément à la réalisation de ce travail.*

*Ainsi un remerciement spécial pour notre chef d'option Dr FETTAKA Mohamed pour ses efforts, sa disponibilité et son orientation tout au long de notre parcours de master.*

*Nos remerciements s'adressent au staff dirigeant de l'entreprise Alger-Chimie, les frères HAMMOUCHE ainsi qu'au staff technique, notamment ; Professeur DAOUD K et Madame OUAHABRACHE A, grâce à qui nous avons pu effectuer notre stage et avoir eu tous les moyens à notre disposition pour la réussite de notre travail de fin d'études.*

*Nous adressons également nos remerciements les plus chaleureux à AHLEM et SARA, pour toutes leurs contributions au bon déroulement de notre stage.*

*Nous tenons aussi à remercier chaleureusement les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre projet.*

*Ainsi remerciement pour tous nos enseignants de la faculté génie des procédés et spécialement pour ceux de génie des procédés des polymères pour leur savoir et informations qui nous ont transmis tout que long de notre parcours*

*Et enfin merci à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin pour l'accomplissement de ce travail*

# *Dédicace :*

*Je dédie ce travail à mes chers parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont donné l'espoir et le courage tout au long de ma vie. Pour tout cela et pour ce qui n'a pas été dit,*

*À mon père qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir,*

*À ma mère, la lumière de mes jours, ma vie et mon bonheur.*

*J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma gratitude et tout mon amour. Que Dieu leur procure une bonne santé et une longue vie.*

*À mes frères LAMINE et BABOU, ma sœur ROFAIDA, pour leur grand amour et leur soutien, j'espère qu'ils trouveront ici l'expression de ma haute gratitude et amour.*

*À mes chers amis qui m'ont toujours encouragé et à qui je souhaite plus de succès : moi bien sûr, Amel, Ichrak, Sabrina, dirar, Zolla, Fatima, Cham, Imane, Abdou, Lina, Chaho et Yacine.*

*Un grand merci à mon chat wizzo qui ne m'a pas laissé tout seul pendant toutes ces nuits de travail*

*Et à tous ceux qui m'ont accompagné dans mon parcours universitaire, ainsi qu'à tous ceux qui nous ont aidés de loin ou de près à réaliser ce travail.*

*Et à toute ma famille et à tous ceux que j'aime.*

*Merci !*

## *Rania*

# *Dédicace :*

*À mon père, ma mère, mes frères, ma sœur et mes amis,*

*Ce mémoire est dédié à vous tous, qui avez été mes piliers tout au long de ce parcours.*

*Vos encouragements, votre soutien inconditionnel et votre amour m'ont permis  
d'atteindre ce jalon important.*

*Papa, tu as été mon modèle de force et de persévérance. Ta sagesse et tes conseils éclairés  
ont façonné ma vie et m'ont inspiré à toujours donner le meilleur de moi-même.*

*Maman, tes prières ta tendresse et ton amour infini ont été ma source d'inspiration. Tu  
m'as enseigné la valeur du travail acharné et la détermination nécessaire pour réaliser  
mes rêves.*

*Mes frères Djamel, Aymen et ma sœur Lamia, votre présence et notre complicité ont  
rendu ce voyage mémorable. Chacun de vous m'a apporté des leçons précieuses et a  
enrichi ma vie de manière unique.*

*À mes amis, Ichrak, Rania, Sabrina et Raoua vous avez été mes alliés les plus fidèles.  
Votre soutien indéfectible et votre amitié sincère m'ont donné la confiance nécessaire  
pour surmonter les obstacles.*

*Je vous suis profondément reconnaissant pour tout ce que vous avez fait pour moi. Ce  
mémoire est le fruit de notre amour, notre amitié et notre collaboration. Merci d'avoir  
fait partie de mon parcours.*

*Avec une gratitude infinie,*

*Amel*

## Résumé :

L'objet de ce travail consistait à développer une solution de méthyl-urée, un mixte de mono, di, tri et tetraméthyl urées, issue d'un schéma de synthèse chimique d'une méthylation alcaline suivie d'une étape de neutralisation. Les solutions obtenues présentées des caractéristiques très différentes, notamment par rapport à l'extrait sec, à la viscosité, à l'aspect et à leur capacité à subir une polycondensation dans des conditions de pH acide à température élevée quantifiée par des analyses de viscoélasticité. Ces différences ont été conditionnées principalement par la valeur du rapport molaire formol-urée et l'extrait sec. L'application de certaines solutions comme agent d'apprêtage sur toile de bâche, a donné des résultats satisfaisants en termes d'imperméabilité.

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تطوير محلول من الميثيل يوريا، وهو مزيج من الميثيل يوريا المفردة والثنائية والثلاثية والنتراميثيل يوريا، والتي تتكون من مخطط توليف كيميائي لعملية الميثيلية القلوية تليها مرحلة لتعديل الحموضة. أظهرت الحلول المتحصل عليها خصائص مختلفة للغاية، بما في ذلك الجفاف المستخلص، اللزوجة، المظهر، وقدرتها على تحمل تفاعلات التكثيف البوليميرية في ظروف الحموضة العالية والحرارة، وذلك من خلال تحليلات اللزوجة المرورية. تم تحديد هذه الاختلافات بشكل رئيسي من خلال قيمة النسبة المولية بين الفورمالديهايد واليوريا والجفاف المستخلص. أظهرت تطبيق بعض الحلول كعامل معالجة على قماش الخيمة نتائج مرضية من حيث الاختراقية.

## Abstract:

The objective of this work was to develop a methyl-urea solution, a mixture of mono, di, tri, and tetra methyl urea, derived from an alkaline methylation synthesis scheme followed by a neutralization step. The obtained solutions exhibited very different characteristics, particularly in relation to dry extract, viscosity, appearance, and their ability to undergo poly-condensation under acidic pH conditions at high temperature, quantified by viscoelasticity analyses. These differences were mainly conditioned by the value of the formaldehyde-urea molar ratio and the dry extract. The application of certain solutions as a sizing Factor on canvas fabric yielded satisfactory results in terms of impermeability.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE :..	1
<b>CHAPITRE I : Étude bibliographique</b>	<b>4</b>
I.1 Résines Urée-Formaldéhyde (UF) :	4
I.2 Synthèse et réticulation des résines urée- formaldéhyde :	5
I.2.1 Résines UF à basse émission de formaldéhyde :	9
I.2.2 Résines UF avec résistance importante à l'hydrolyse :	10
I.3 Caractérisation des résines :	12
I.3.1 Détermination de la tolérance à l'eau :	12
I.3.2 Caractérisation de la réaction de polycondensation	13
I.4 Condensation urée-formol :	13
I.4.1 Facteurs agissant sur la polymérisation de la résine urée formol :	14
I.4.2 Les propriétés physico-chimiques d'une résine :	14
<b>CHAPITRE II : Matériel et méthodes</b>	<b>18</b>
II.1 Matériel :	18
II.1.1 Appareillage :	18
II.1.2 Les produits :	19
II.2 Méthodes :	19
II.2.1 Phase de Méthylolation :	19
II.2.2 Phase de neutralisation au pH 7,6:	20
II.3 Caractérisation des résines :	22
II.3.1 Détermination de la densité :	22
II.3.2 Détermination du pH :	22
II.3.3 Méthode de mesure de l'extrait sec, <b>ES</b> :	22

II.3.4 Méthode de mesure de l'imperméabilité: .....	23
II.3.5 Analyse rhéologique .....	24
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussion.....</b>	<b>28</b>
III.1 Essai 1 ( <b>FU 0, 6</b> ) : .....	28
III.2 Essai 02 ( <b>FU 0, 6</b> ) : .....	31
III.3 Essai 03 ( <b>FU 0, 6</b> ): .....	32
III.4 Essai 04 ( <b>FU 0, 63</b> ):.....	32
III.5 Essai 05 ( <b>FU 1</b> ): .....	34
III.6 Essai 06( <b>FU 1</b> ): .....	36
III.7 Essai 07( <b>FU 1. 4</b> ): .....	37
III.8 Essai 08 ( <b>FU 2 → FU1</b> ):.....	39
III.9 Essai 09 ( <b>FU 2 → 1</b> ): .....	41
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>47</b>
<b>RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>50</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b> : Produits chimiques utilisés.....	<b>19</b>
<b>Tableau II.2</b> : Essais réalisés des différentes résines méthyl-urée en fonction de fraction molaire F/U et de la méthode d'addition d'urée.....	<b>21</b>
<b>Tableau III.1</b> : Paramètres opératoires de l'essai 01 et valeurs de l'extrait sec.....	<b>28</b>
<b>Tableau III.2</b> : Évolution de l'extrait sec de la résine, suite à son concentration par le chauffage à des températures d'ébullition en fonction du temps .....	<b>29</b>
<b>Tableau III.3</b> : Paramètres opératoires de l'essai 02 et valeurs de l'extrait sec.....	<b>31</b>
<b>Tableau III.4</b> : Paramètres opératoires de l'essai 03 et valeurs de l'extrait sec.....	<b>32</b>
<b>Tableau III.5</b> : Paramètres opératoires de l'essai 04 et valeurs de l'extrait sec et de la densité .....	<b>33</b>
<b>Tableau III.6</b> : Paramètres opératoires de l'essai 05 et valeurs de l'extrait sec.....	<b>35</b>
<b>Tableau III.7</b> : Paramètres opératoires de l'essai 06 et valeurs de l'extrait sec.....	<b>37</b>
<b>Tableau III.8</b> : Paramètres opératoires de l'essai 07 et valeurs de l'extrait sec.....	<b>38</b>
<b>Tableau III.9</b> : Paramètres opératoires de l'essai 08 et valeurs de l'extrait sec et de la densité.....	<b>39</b>
<b>Tableau III.10</b> : Résultat d'imperméabilité de la série de préparation en fonction du rapport molaire $\frac{F}{U}$ .....	<b>40</b>
<b>Tableau III.11</b> : Paramètres opératoires de l'essai 09 et valeurs de l'extrait sec et de densité.....	<b>41</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de méthylation .....	5
<b>Figure I.2</b> : Réaction de synthèse d'une résine UF : phase de condensation .....	6
<b>Figure I.3</b> : Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie.....	6
<b>Figure I.4</b> : Influence du pH sur les réactions d'addition et de condensation de l'urée et du formaldéhyde .....	7
<b>Figure I.5</b> : Diagramme de synthèse d'une résine UF .....	8
<b>Figure I.6</b> : <sup>13</sup> C-RMN d'une résine UF 1 :1,8 .....	10
<b>Figure II.1</b> : Dispositif de mesure de l'imperméabilité .....	24
<b>Figure II.2</b> : Rhéomètre .....	25
<b>Figure III.1</b> : Photo illustrant le procédé de concentration de la préparation par chauffage à la température d'ébullition.....	30
<b>Figure III.2</b> : Photo illustrant l'aspect résineux de la préparation.....	31
<b>Figure III.3</b> : Photo illustrant d'une toile de bâche traitée et imperméabilisée.....	34
<b>Figure III.4</b> : Photos illustrant l'aspect des deux séries des résines méthylolées aux pH 9,2 et 7,6 .....	36
<b>Figure III.5</b> : Aspect opaque de la solution méthylolée de l'essai 06.....	37
<b>Figure III.6</b> : Photos illustrant l'aspect des résines méthylolées concentré par chauffage .....	39
<b>Figure III.7</b> : Aspect des préparations méthylolées à divers rapport molaire $\frac{F}{U}$ .....	40
<b>Figure III.8</b> : Courbe d'écoulement de l'essai 09 .....	42

**Figure III.9 :** Cinétique de polycondensation in-situ (rhéomètre) de l'essai 09.  $G'$  &  $G''$   
en fonction du temps .....43

**Figure III.10:** Courbe d'écoulement de l'essai 09, après acidification à 80°C, en  
comparaison à la méthylolée .....44

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

## Introduction générale

La résine urée-formaldéhyde est une matière première largement utilisée dans l'industrie pour la production de nombreux produits, tels que les panneaux de particules, les contreplaqués, les laminés, les moules, etc. Elle peut se présenter soit sous forme de polymère, issu d'un schéma de synthèse de polycondensation ou sous forme moléculaire, du méthyl-urée, avec une capacité de subir une polycondensation dans des conditions physicochimiques particulières. C'est ce deuxième produit qui fait l'objet de notre projet de fin d'études.

Malgré leur grande utilité, les méthyl-urées ne sont pas produits en Algérie, ce qui représente un véritable manque à gagner pour l'industrie locale. En effet, ce sont des produits d'importation et sont commercialisés, non pas, par rapport à leurs propriétés chimiques (nom, structures, physicochimie,...etc.) mais juste par rapport à une fonction donnée (exemples : agent réticulant pour apprêt de textile, agent de rigidité, agent d'infroissabilité, agent d'imperméabilité,...etc.). Ceci fait que leur cout reste très exorbitant et il est quasiment impossible de retrouver la composition chimique de ces produits, en consultant leur fiche de données de sécurité, FDS ou MSDS : Material Safety Data Sheet. La mise en place d'une production de cette résine en Algérie pourrait contribuer au développement de l'industrie locale et à la création d'emplois.

Aussi, notre travail consiste à l'application de l'approche formelle de la chimie et de certaines techniques basées sur l'expérimentation pour obtenir de l'urée méthylolés (un mixte de mono, di ,tri et tetraméthyl urées ). Pour ce faire, on procède à un balayage de certains paramètres physicochimiques, telle que, la fraction molaire formol-urée, le pH et la température. Bien évidemment, on étudiera certaines propriétés des produits obtenus, notamment, l'aspect macroscopique, la stabilité dans le temps, leur rhéologie en termes d'écoulement et de thermo-viscoélasticité, leur propriété de réticulation lors de leur application comme agent d'apprêt et d'imperméabilité.

- Le rapport de notre mémoire est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les résines Urée-Formaldéhyde utilisées de nos jours, leur synthèse de fabrication, leur composition ainsi que leurs propriétés physicochimiques.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons le matériel et méthodes utilisés lors du déroulement de notre projet de fin d'étude pour mener les différentes expériences de synthèse des produits d'urée méthylolés ainsi que les phases de caractérisation et d'application en tant qu'agent de réticulation d'apprêt de textile.

Le dernier chapitre, résultats et discussion, est dédié aux résultats obtenus des différentes résines et de leur caractérisation. Ces résultats seront discutés et évalués sur leur performance par rapport à certains critères, notamment, l'extrait sec de la matière active potentiellement poly-condensable, la stabilité et la qualité d'imperméabilité sur tissu de toile de bâche.

Le mémoire sera achevé par une conclusion générale dans laquelle sont présentées les résultats les plus pertinents ainsi que les insuffisances qui pourraient faire l'objet de perspectives dans le but de rester dans une dynamique de développement.

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I : Étude bibliographique

### I.1 Résines Urée-Formaldéhyde (UF) :

La première résine urée formaldéhyde (UF) a été fabriquée aux USA en 1920. La production commerciale comme matière de moulage commence en 1928 et l'utilisation comme adhésif débute quelques années plus tard. Mais il a fallu attendre la deuxième guerre mondiale pour assurer leur développement prodigieux par suite de la pénurie des colles d'origine animale et végétale. De nos jours, les résines UF sont les adhésifs les plus utilisés dans l'industrie du bois. En France, elles représentent environ 75% de la consommation totale des adhésifs à bois [1].

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, les panneaux de contreplaqué fabriqués avec des résines UF ne résistent que quelques minutes dans l'eau bouillante et donc ne sont pas capables de résister aux intempéries. Cette détérioration est due à l'hydrolyse des liaisons chimiques qui sont responsables de la réticulation de la résine, c'est-à-dire les ponts méthylène-éther ( $-CH_2-O-CH_2-$ ) et les ponts méthylène ( $-CH_2-$ ).

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

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

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

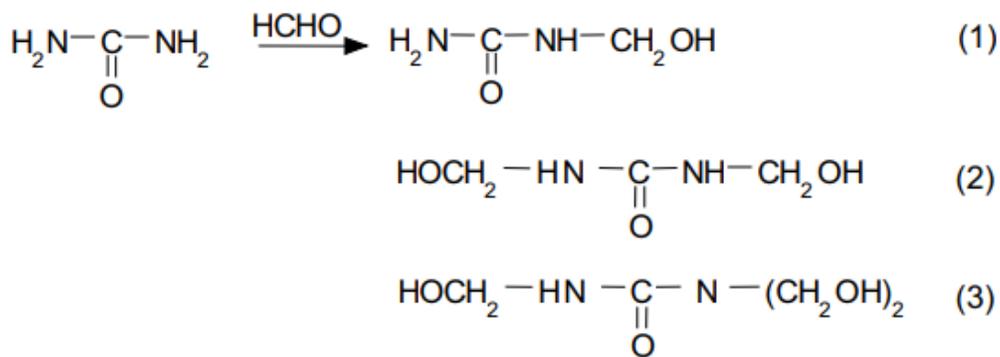
### I.2 Synthèse et réticulation des résines urée- formaldéhyde :

Les produits de base qui sont utilisés dans la fabrication des résines UF sont l'urée et le formaldéhyde. Dans la pratique industrielle, la synthèse du sirop UF est réalisée en deux phases :

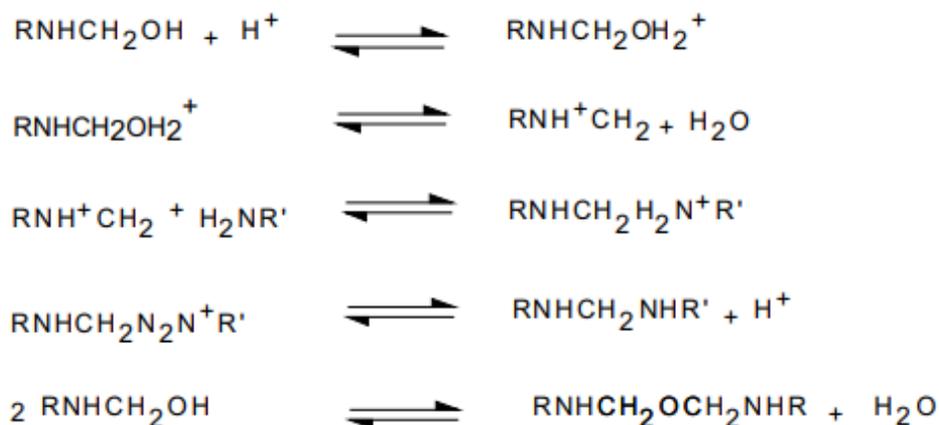
Une étape alcaline de méthylation (la formation de monométhylolurée (1), diméthylolurée (2), triméthylolurée (3)) et une étape acide de condensation. Sur la figure I.1 est schématisée la phase d'addition. Les figures I.2 et I.3 représentent respectivement la phase de condensation et celle de formation du réseau tridimensionnel après durcissement de la résine UF.

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

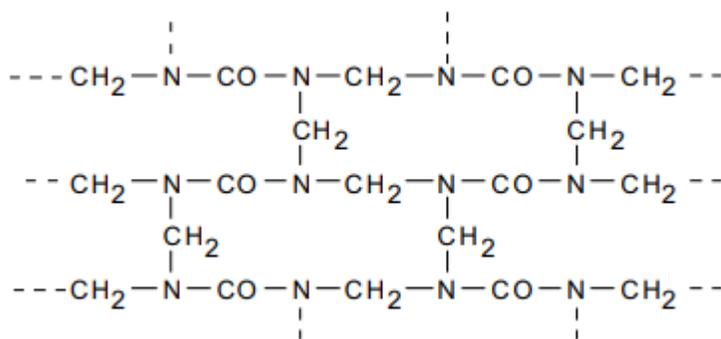
L'addition de chaque groupe méthylol sur l'urée ralentissant l'addition ultérieure d'autres groupes méthylol, la formation de tétraméthylolurée n'a jamais été observée.



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



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



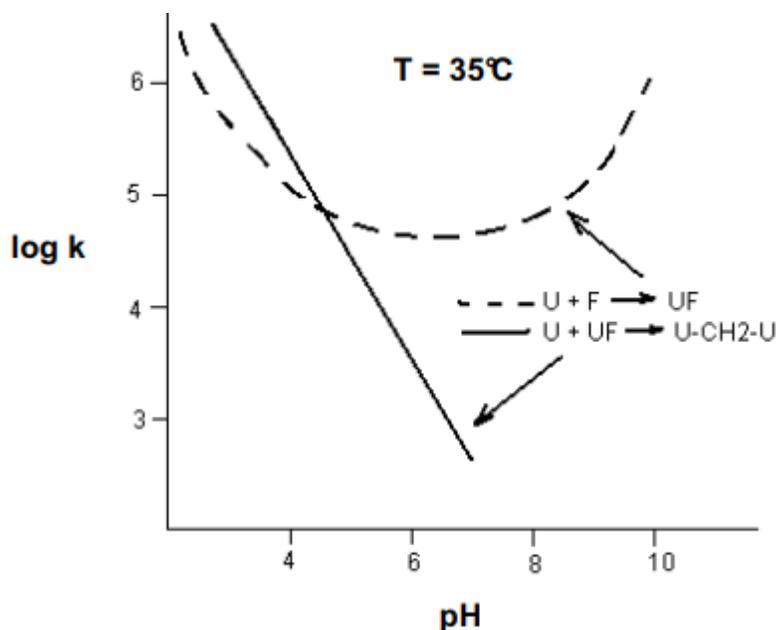
**Figure I.3.** Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie.

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

L'addition est une réaction bimoléculaire avec une énergie d'activation de 54,3 kJ mol<sup>-1</sup>[3]

L'hydrolyse est une réaction monomoléculaire avec une énergie d'activation de 79,4 kJ mol<sup>-1</sup>[4]

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



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

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

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

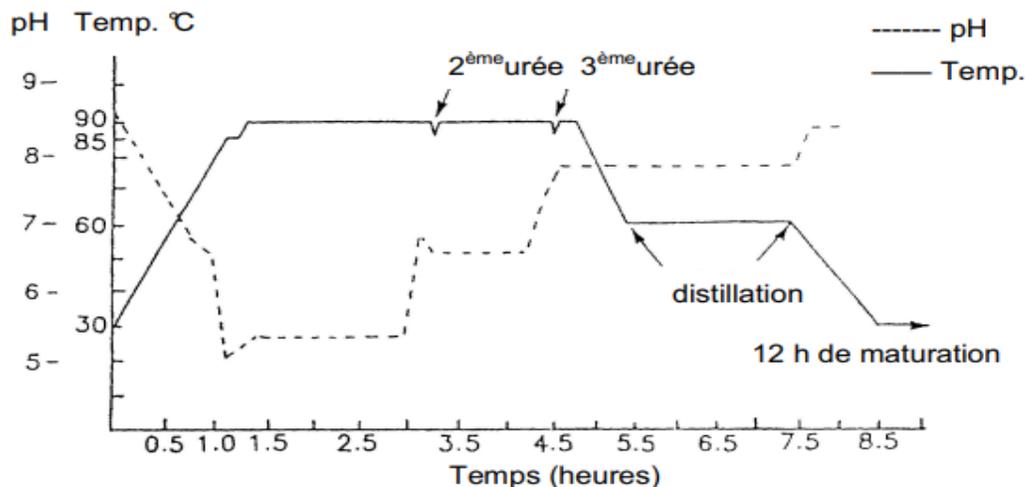
L'interaction est différente pour la cellulose cristalline ou amorphe [4].

Dans la pratique industrielle, la synthèse d'une résine UF est réalisée en contrôlant la viscosité. La distribution de la masse moléculaire influe sur le "point de tolérance à l'eau" et le temps de gel. Le rapport molaire F/U influe aussi sur les valeurs de traction perpendiculaire et sur les résultats de l'analyse thermomécanique (TMA) des systèmes [2].

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

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

En fonction de la viscosité souhaitée, la condensation est stoppée en élevant le pH. Une deuxième quantité d'urée est additionnée pour arriver à un rapport molaire (U : F = 1 :1,2 - 1 :1,4) et réduire l'émission de formaldéhyde libre.



**Figure I.5.** Diagramme de synthèse d'une résine UF. [6]

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

La réaction entre l'urée et le formaldéhyde conduit à un état stationnaire qui, dans le cas le plus simple de la méthylation de l'urée, est représenté par une constante d'équilibre qui dépend de la concentration des réactifs et de la température [7] :

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

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

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

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

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

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

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

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

### **I.2.1 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 méthylol et donne une résine de caractéristiques mécaniques plus modestes (**Figure I.5**).

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

L'augmentation de la quantité d'urée (jusqu'à un rapport 1 :1) pendant ou à la fin de la réaction donne une plus grande proportion d'espèces de bas poids moléculaires : mono- et diméthylolurée et urée libre et moins de polymères méthylolés et non-méthylolés. En comparaison aux résines UF normales, la plus faible fraction de polymères réduit la force d'adhésion et de cohésion du réseau.

L'analyse d'une résine UF 1:1,8 (**Figure I.6**) permet d'observer sur le polymère une faible quantité de monomères et une grande quantité de groupes  $-NH-CH_2OH$ , ainsi qu'une forte quantité de formaldéhyde libre (84,5 ppm).

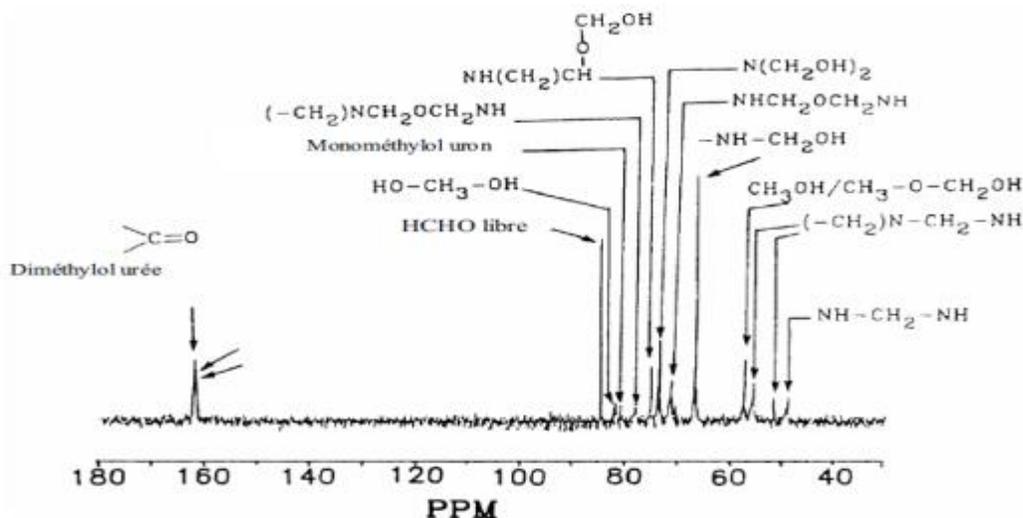


Figure I.6.  $^{13}\text{C}$  – RMN d’une résine UF 1 :1,8. [8]

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

- un accélérateur : pré-condensat urée-formaldéhyde de rapport U : F > 1 :2;
- un absorbeur : un pré-polymère urée-formaldéhyde de très bas poids moléculaire et très bas rapport U : F (> 0,4 :1).

### I.2.2 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

#### a) Copolymérisation avec la mélamine :

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

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

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

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

#### **b) Ajout de sels de mélamine : [9-10]**

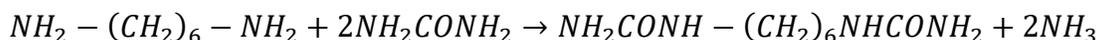
L'ajout de sels solubles de mélamine (formiates, acétates) en faible quantité (8-15%) à des résines UF permet une forte augmentation de la résistance à l'hydrolyse en milieu humide. La mélamine Co polymérise directement avec la résine UF pendant le durcissement, car elle est greffée en bout de chaîne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

#### **c) Copolymérisation avec des amines à longue chaîne : [11-12]**

Les résines UF peuvent être modifiées par des polyamines par :

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

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



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

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

#### **d) Utilisation du Nylon comme durcisseur des résines. [13]**

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

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

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

### **I.3 Caractérisation des résines :**

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

#### **I.3.1 Détermination de la tolérance à l'eau :**

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

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

$$TE (\%) = [mgH_2O/mg_{resine}] \times 100$$

Dans le cas de la résine UF (F/U=1,6) que nous avons préparée, la synthèse est terminée lorsque la tolérance à l'eau atteint 200%. [14]

### **I.3.2 Caractérisation de la réaction de polycondensation**

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

Nous pouvons distinguer trois phases différentes :

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

Comme les résines phénol-formol, les résines urée-formol trouvent une application dans l'imperméabilisation, les apprêts pour textiles et dans l'imprégnation des bois, les résines d'urée résistent aux solvants. Elles ont une bonne tenue thermique mais présentent un mauvais comportement vis à vis des acides et sont sensibles à l'eau.

Au niveau du moulage, les aminoplastes exigent une durée et une pression de moulage plus élevées que les résines phénolique. Ils ne dégagent pas d'odeur. [14]

### **I.4 Condensation urée-formol :**

L'urée possède la propriété de se combiner à certaines aldéhydes et, en particulier, au formol pour donner des produits de condensation qui peuvent être polymérisés.

La combinaison est exothermique et peut être orientée par la présence des ions  $H^+$  ou  $OH^-$  ; la nature du produit obtenu dépend également du rapport moléculaire ; aldéhyde formique/urée.

La réaction de condensation urée-formol implique l'élimination d'éléments formant de l'eau, des hydracides ou d'autres molécules similaires. Pour que les molécules donnent lieu à une polycondensation, elles doivent conduire à des termes intermédiaires qui disposent au moins de deux fonctions chimiques réactives, mais lorsque le terme intermédiaire dispose de plus de deux fonctions réactives, l'une d'elles peut amener l'accroissement de la molécule par ramification de la chaîne et création de réseaux moléculaires à deux ou trois dimensions.

Avec rayon X les résines montrent une structure amorphe. [15]

#### **I.4.1 Facteurs agissant sur la polymérisation de la résine urée formol :**

Divers facteurs, en effet, peuvent avoir une influence sur la vitesse de polymérisation de cette résine synthétique. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire le collage du bois à l'aide des résines synthétiques urée formol, les facteurs principaux sont au nombre de trois : la température, la pression et les catalyseurs ou durcisseurs.

D'autres corps, retardent la vitesse de prise; ce sont en général des produits alcalins tels que ammoniac, chaux, carbonate de soude.

La température, d'une manière générale, accélère la vitesse de polymérisation de la résine urée-formol, mais il semble, que le degré de polymérisation varie, au contraire, en sens inverse.

Ce degré, en effet, diminue quand la température augmente. [14]

#### **I.4.2 Les propriétés physico-chimiques d'une résine :**

Les résines UF ont des propriétés physico-chimiques intéressantes, y compris leur résistance à l'eau, leur durabilité, leur dureté, leur réactivité et leur Toxicité.

**a) Résistance à l'eau :**

Les résines urée-formaldéhyde sont connues pour leur résistance à l'eau. Cette propriété est due à la présence de groupes fonctionnels hydrophobes dans la structure de la résine. Lorsque les résines sont exposées à l'eau, ces groupes fonctionnels empêchent l'eau de pénétrer dans la structure de la résine, ce qui les rend résistantes à la dégradation.

**b) Durabilité :**

Les résines urée-formaldéhyde sont également connues pour leur durabilité. Elles sont résistantes à la chaleur, à la lumière, à l'abrasion et aux produits chimiques. Cette propriété est due à la structure en réseau de la résine, qui offre une résistance mécanique accrue. En outre, les résines UF sont stables à une large gamme de pH, ce qui les rend utiles dans des applications où une résistance chimique est requise.

**c) Dureté :**

Les résines urée-formaldéhyde sont également appréciées pour leur dureté. Cette propriété est due à la présence de liaisons covalentes fortes dans la structure de la résine. Les résines UF sont souvent utilisées dans des applications où une résistance mécanique élevée est requise, telles que la fabrication de planchers, de meubles et de panneaux de particules.

**d) Réactivité :**

Les résines urée-formaldéhyde sont également caractérisées par leur réactivité. Cette propriété est due à leur capacité à réagir avec d'autres matériaux pour former des liaisons covalentes solides. Les résines UF sont souvent utilisées comme adhésifs pour lier des matériaux tels que le bois, le papier et le carton.

**e) Toxicité :**

Les résines urée-formaldéhyde ont une toxicité relativement faible, ce qui les rend sûres pour une utilisation dans des applications industrielles. Cependant, le formaldéhyde, qui est un composé clé dans la synthèse des résines UF, est considéré comme cancérigène. Les fabricants de résines doivent donc prendre des précautions pour minimiser l'exposition des travailleurs et de l'environnement à cette substance.

**CHAPITRE II**  
**MATÉRIEL ET MÉTHODE**

## CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériel utilisé ainsi que les différentes méthodes de synthèse des résines, de leur caractérisation et d'application. Tout le travail d'expérimentation a été réalisé au niveau du laboratoire de développement au sein de l'entreprise SARL Alger Chimie.

### II.1 Matériel :

Afin de procéder aux différentes étapes de formulation, de caractérisation et d'application des résines, nous avons besoin d'un ensemble de matériel pour mener toutes ces phases d'expérimentation.

#### II.1.1 Appareillage :

L'appareillage est constitué de :

- Une balance électronique (KERN EW 232RS) pour la pesée des matières premières.
- Un agitateur magnétique muni d'un thermocouple (WiseStir MSH-20D) pour la fusion d'urée, sa dispersion et son mélange avec la solution de formaldéhyde 37% et les autres intrants.
- Un pH-mètre (Adwa AD1030) pour le contrôle du pH au niveau des phases de méthylation et de polycondensation.
- Une étuve pour le séchage de tissu afin de procéder à l'analyse d'imperméabilité.
- Un micro-onde pour la mesure de l'extrait sec des résines formulées.
- L'imperméabilimètre, un dispositif réalisé au niveau du laboratoire AC (Alger Chimie) qui permet de mesurer l'imperméabilité du tissu, suite à son apprêtage par les agents d'imperméabilité, dans des conditions physicochimiques de polycondensation et de réticulation.
- Un rhéomètre (ANTON PAAR modular compact rheometer MCR 302) pour la caractérisation rhéologique des résines urée formaldéhyde en termes de courbes d'écoulement et de thermoviscoélasticité.

**II.1.2 Les produits :**

Pour préparer les résines Urée formaldéhyde dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques rapportés avec leurs différentes propriétés dans le **tableau II.1.**

**Tableau II.1.** Produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Pureté %	Densité $g/cm^3$	pH	Propriétés
Urée	$CH_4N_2O$	45%	1.32		Solide, très soluble dans l'eau et l'alcool, légèrement basique. Masse molaire : 60.055g/mol.
Formaldéhyde en solution	$CH_2O$	37%	1.08 / 1.09		Gaz toxique incolore, odeur acre Masse molaire : 30.026g/mol.
Ammoniaque	$NH_3$	20%	0.94	13.01	Gaz incolore, odeur très piquante masse molaire : 35.045g/mol.
Hydroxyde de sodium	NaOH	16 %	1.47	11.8	Base forte, transparente, soluble dans l'eau. Masse molaire : 39.997g/mol.
Acide Acétique	$CH_3COOH$	30%	1.05	2.4	Liquide incolore, odeur piquante, Solidifie à 16°C, miscible. Masse molaire : 60.1 g/mol.
Acide chlorhydrique	HCL	36%	1.2	2.5	Gaz incolore, d'odeur âcre, soluble dans l'eau. Masse molaire : 36.461 g/mol.

**II.2Méthodes :****II.2.1Phase de Méthylolation :**

Dans un réacteur de laboratoire de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un pH mètre et d'un système d'agitation magnétique, on met un volume d'une solution de formol à 37% et un volume adéquat d'une solution d'ammoniaque à 20% [US patent 3462256A - 1964]. A ce mélange, on rajoute une quantité totale ou partielle d'urée à 40°C pour accélérer sa dissolution. La masse adéquate d'urée obéit au rapport molaire initial, formol-urée, noté  $\left(\frac{F}{U}\right)_1$ , considéré dans ce travail comme étant un facteur de contrôle. Le mélange est

ensuite porté à 90°C et lorsque la température atteint 75°C, l'addition de la solution caustique à 16% est reprise à une vitesse contrôlée pour maintenir le pH entre 9,2 à 9,4. Lorsque la température atteint les 90°C, on procède alors à la mesure de l'extrait sec chaque 20 mn pendant une durée de réaction de 90 mn. Cette mesure permet d'évaluer le temps nécessaire à la stabilité de l'extrait sec. A noter, qu'après 70 min de réaction, l'addition de la soude caustique est arrêtée.

Dans le cas où l'addition de l'urée a été partielle, le restant sera rajouté séquentiellement, en fonction des essais, soit à la fin de la phase de méthylation et/ou de la neutralisation. Pour chaque  $i^{\text{ème}}$  fraction molaire  $\left(\frac{F}{U}\right)_i$  obtenue, on effectue des mesures de l'extrait sec,  $ES$  et de la densité,  $D$

### II.2.2 Phase de neutralisation au pH 7,6:

L'objectif de la phase de neutralisation est de stopper ou de ralentir le processus de méthylation. Le pH est ajusté à 7,6 avec une solution d'acide chlorhydrique ou acide acétique. Nous avons opté soit pour un schéma d'une neutralisation suivi d'un refroidissement, ou l'inverse (refroidissement suivi d'une neutralisation). Dans certains essais, une deuxième quantité d'urée est additionnée, pour encore une fois, ajuster le rapport molaire  $\left(\frac{F}{U}\right)_{neut}$  à une valeur finale ciblée. Les échantillons des différents prélèvements sont mis dans des tubes à essai pour analyser leur stabilité en termes d'aspect et de séparation de phase et sont soumis également à des analyses rhéologiques, sous cisaillement variable et à des tests dynamiques oscillatoires pour évaluer leur capacité de polycondensation à 80°C. Dans le tableau (II,2) sont regroupées toutes les variantes des essais réalisés, tenant compte du rapport molaire  $\frac{F}{U}$  et de la méthode d'addition d'urée.

**Tableau II.2.** Essais réalisés des différentes résines méthyl-urée en fonction de fraction molaire F/U et de la méthode d'addition d'urée,  $T_{méthyl} = 90^{\circ}C$ ,  $pH_{méthyl} 9,2$

Essais (par ordre chronologique)	Les quantités des matières	Fraction molaire F/U	Concentration par évaporation d'eau
01	$V_F = 87ml$ à 37% $V_{Am} = 5,68ml$ à 20% $V_U = 200ml$ à 50%	$\frac{F}{U} = 0,6$ ;	Concentration par chauffage pendant 45 min
02	$V_F = 435ml$ $V_{Am} = 28,4ml$ $V_U = 1000ml$ à 50%	$\frac{F}{U} = 0,6$	-
03	$V_F = 435ml$ $V_{Am} = 60ml$ $m_U = 500g$	$\frac{F}{U} = 0.6$	-
04	$V_F = 43,5l$ $V_{Am} = 9,2L$ $m_U = 50 Kg$	$\frac{F}{U} = 0.63$	-
05	$V_F = 675ml$ $V_{Am} = 66.6ml$ $m_U = 500g$	$\frac{F}{U} = 1$	-
06	$V_F = 675ml$ $V_{Am} = 93,16 ml$ $m_U = 500g$	$\frac{F}{U} = 1$	-
07	$V_F = 611,37ml$ $V_{Am} = 368,38ml$ $m_U = 345,82g$	$\frac{F}{U} = 1.4$	Concentration par chauffage pendant 90min
08	$V_F = 682ml$ $V_{Am} = 412,36ml$ $m_U = 270g$	$\frac{F}{U} = 2$	-
	$V_{Rméthylol} = 200ml$ $m_U = 23,15g$	$\frac{F}{U} = 1,4$	
	$V_{Rméthylol} = 200ml$ $m_U = 29,02g$	$\frac{F}{U} = 1,3$	
	$V_{Rméthylol} = 200ml$ $m_U = 36g$	$\frac{F}{U} = 1,2$	
	$V_{Rméthylol} = 150ml$ $m_U = 33,1g$	$\frac{F}{U} = 1,1$	
	$V_{Rméthylol} = 150ml$ $m_U = 40,5g$	$\frac{F}{U} = 1$	
09	$V_F = 682ml$ $V_{Am} = 412,36ml$ $m_U = 270,07g$	$\frac{F}{U} = 2$	Concentration par le vide pendant 2h

### II.3 Caractérisation des résines :

#### II.3.1 Détermination de la densité :

La densité est mesurée en utilisant un pycnomètre de 50 ml vide, on détermine sa masse à l'aide d'une balance de précision ( $m_i$ ). Ensuite on le remplit avec de la résine ( $m_f$ ).

La densité, sans unité, est calculée par la formule suivante :

$$D = (m_f - m_i) \times 2$$

Où :  $m_f$  = masse de pycnomètre + résine

$m_i$  = masse de pycnomètre vide

#### II.3.2 Détermination du pH :

Le pH est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Il est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Adwa AD1030, muni d'une électrode à immersion résistante et d'une sonde pour la mesure de la température. Après calibration, dans une gamme de pH 4, 7 et 10, nous suivons les variations du pH pendant tout le processus de synthèse des résines.

#### II.3.3 Méthode de mesure de l'extrait sec, *ES* :

On appelle extrait sec d'une résine, la différence relative (%) entre la matière sèche,  $m_s$ , restant après évaporation totale des composés volatils et la masse initiale totale (avant évaporation),  $m_{tot}$ . Elle est donnée par la relation :

$$ES = 100m_s/m_{tot}$$

Au début de la réaction, on imagine que l'extrait sec de la solution d'urée et de formaldéhyde est représentée seulement par la masse de l'urée. Au cours de la réaction, la formation des composés méthyl-urée fait augmenter l'extrait sec jusqu'à saturation, auquel cas, on atteint les limites de la réaction de méthylation.

Pour la mesure, on opère généralement par des prises de prélèvement aux alentours de 2 grammes que nous mettons dans une boîte de pétri et que l'on place dans un micro-onde asse sèche dépourvue de sa phase liquide, puis on calcule la différence relative.

### II.3.4 Méthode de mesure de l'imperméabilité:

L'imperméabilité en textile est une étape d'apprêtage qui est très importante lors de la production industrielle du tissu, particulièrement notamment ceux qui sont en exposition aux pluies. La toile de bâche fait partie des tissus qui nécessite un traitement d'imperméabilité contre les éléments hydrophiles, l'eau et lipophiles (matières grasses et taches). C'est pourquoi, elle est traitée avec des polymères hydrofuges et oléofuges, en présence de catalyseurs et bien évidemment d'une source de chaleur pour déclencher le mécanisme de formation du film imperméable sur le tissu. Il s'avère que ce système n'est pas suffisant pour obtenir une protection de qualité et donc, on rajoute un agent de réticulation pour renforcer la structure du film. D'où l'intérêt de réaliser ce test d'imperméabilité avec les différentes résines méthylolées obtenues.

Pour ce faire, on procède à l'imprégnation d'un morceau de tissu carré dans un bain, contenant tous les éléments d'imperméabilité. Après séchage, sous conditions de température et de temps, on le place dans un dispositif qui mesure l'imperméabilité, **figure (II.1)**, la face inférieure du tissu, en contact de l'eau, est soumise à une rampe croissante de pression manométrique (de 0 à 1000 mm  $H_2O$ ), avec une vitesse de croissance constante. L'autre face supérieure est en contact de l'air. Sur cette face, on contrôle l'apparition des gouttes d'eau sous l'effet de l'élévation de la pression. Lorsque trois gouttes d'eau apparaissent, on note alors la pression associée. C'est cette valeur qui permet d'évaluer la qualité de l'imperméabilité.



**Figure II.1.** Dispositif de mesure de l'imperméabilité

### **II.3.5 Analyse rhéologique**

Les analyses rhéologiques sont exécutées sur un rhéomètre à contrainte et déformation imposées de marque MCR 302 Anton Paar Physica (Anton Paar, GmbH, Germany). Le dispositif est muni d'un logiciel Rhéoplus qui permet le pilotage du rhéomètre et le traitement des données ainsi que leur exploitation.

C'est un rhéomètre rotatif fonctionnant en régime continu et en oscillation. Il permet la détermination du comportement visqueux ou viscoélastique des matériaux tels que : les liquides, les gels, les suspensions, les crèmes et même les matières solides, à l'image des suppositoires.

Il est équipé de diverses géométries, tels que le plan-plan 8mm, le plan-plan 25mm et le cône –plan 60mm. Ces différentes géométries permettent d'appréhender des viscosités les plus faibles aux viscosités les plus fortes. Le rhéomètre est doté d'un régulateur de température Peltier ainsi que de sa rampe dans le sens du chauffage ou du refroidissement.

#### **a) Régime continu :**

En mode continu, le rhéomètre tourne avec une vitesse de rotation et donc ça génère des cisaillements et par la même la viscosité se manifeste. Le présent travail a pour but

d'apercevoir avec la courbe d'écoulement, la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement.

On prend un échantillon d'un méthyl-urée et on le met dans le système de mesure cone plan 60 du rhéomètre à 20°C. On impose une rampe croissante en vitesse de cisaillement de 0,0001s<sup>-1</sup> à 1000s<sup>-1</sup>. Le temps de mesure entre chaque deux points successifs varie suivant une échelle logarithmique décroissante de 30s jusqu'à 02 s, pour tenir compte des cinétiques de déstructuration des éléments figurés dans les suppositoires (effet de la thixotropie).

### **b) Régime oscillatoire :**

Ce type d'analyse permet de déterminer les propriétés rhéologiques viscoélastiques d'un matériau, à savoir, la rigidité par le module de conservation  $G'$  et sa partie dissipative, à cause de la viscosité, par le module de perte  $G''$ .

Notre but est d'évaluer le processus de polycondensation des résines méthylolées, en baissant au-préalable le pH à 5,5 (condition acides) puis on les soumet à une sollicitation sinusoïdale de fréquence de 1Hz et sous une déformation très petite constante de 1%. On règle la température à 80°C pour permettre de lancer le processus de polycondensation. Ce processus est accompagné par une élévation du module de conservation  $G'$  dans le temps. Ainsi, en fonction du gain du module  $G'$ , on saura si nos essais ont la capacité de produire des macromoléculaires.



**Figure II.2.** Rhéomètre

**CHAPITRE III**  
**RÉSULTATS ET DISCUSSION**

### CHAPITRE III : Résultats et discussion

Dans ce chapitre sont exposés et discutés les résultats expérimentaux des résines urée méthylolées. Nous avons représenté les résultats par ordre chronologique respectant la démarche utilisée qui est basée sur une méthodologie séquentielle de type : Hypothèses – Expérimentation - Analyse & Observation – nouvelles Hypothèses. Nombreux sont les auteurs qui ont travaillé sur les résines urée-formaldéhyde [US patent 3462256A - 1964], avec des fractions molaires formol-urée très variées, de 0,4 jusqu'à 5, à l'image du produit UFC 80 qui présente une fraction molaire F/U de 5. C'est pour cette raison qu'il a été décidé de travailler dans le domaine allant de 0,6 à 2. Pour des valeurs  $\frac{F}{U}$  relativement basses, il a été décidé de maintenir constante ce rapport pendant tout le processus de synthèse chimique : de la méthylation, à la neutralisation. Le risque d'utiliser des fractions molaires basses et lié au fait que la quantité de formol mise en jeu est faible, ce qui pourrait réduire le nombre de groupement méthyl responsable de la formation du méthyl-urée. En revanche, dans le cas où la valeur F/U initiale est forte, deux possibilités s'offrent à nous : soit on la maintient constante, avec le risque de se retrouver avec une quantité de formol libre importante qui se manifeste par une odeur piquante et toxique. L'autre piste est de réduire ce rapport lors de la phase de neutralisation par rajout successif d'urée.

#### III.1 Essai 1 ( $\frac{F}{U}$ 0,6) :

Sur le tableau III.1, sont regroupés les différents paramètres opératoires ainsi que les valeurs de l'extrait sec de l'essai 01. L'urée a été dissout préalablement dans l'eau à 50% et le formol à 37% est mélangé avec de l'ammoniaque à 20%. Les deux solutions urée – formaldéhyde ont été mélangées, leur pH corrigé à 9,4 et la température portée à 90°C.

**Tableau III.1.** Paramètres opératoires de l'essai 01 et valeurs de l'extrait sec.

Paramètre	pH	Aspect	T°C	Extrait sec %
Solution urée + formol / ammoniaque	7,8	transparent	75°C exothermique	
Après 70 min	9.4	transparent	90°C	57.24%
Après 90 min	7.60	transparent	90°C	65%

L'extrait sec mesuré après 70mn de réaction, supposée de méthylation, a été trouvé égal à 57,24%. Il faut souligner qu'avant la réaction de méthylation, on devrait trouver une valeur de l'extrait sec de 34% qui représente simplement la quantité d'urée mise en jeu par rapport au volume total. En effet, le formol et l'ammoniaque en solution ne se transforment pas en matière solide, suite à l'élévation de la température, du fait de leur propriété volatile. Ainsi, on peut dire qu'il y a eu un gain de matière sèche de 23 % qui représente la différence des deux matières solides en amont et en aval de la réaction à 70mn. Ceci est la preuve de la formation de nouvelles substances d'urée méthylole. A 90mn, l'extrait sec a augmenté à 65%, ce qui permet de déduire une continuité de la cinétique de méthylation, avec un gain de 31% en matière solide.

Dans l'optique d'augmenter l'extrait sec à des valeurs plus grandes, nous avons tenté de concentrer la résine méthylole, vue le volume important d'eau utilisé (solution d'urée et formol en solution). Pour ce faire, nous avons opté pour une concentration de la résine par chauffage à des températures élevées allant jusqu'à 131 °C pendant une durée de 45mn. Le pH de la résine n'a pas été maintenu à sa valeur alcaline pour estomper le processus de méthylation. A cet effet, la température a été baissée à 40°C puis le pH a été réduit à 7,6, proche des conditions de neutralisation. Suite à quoi, la température a été portée à 112°C, température d'ébullition de la résine, **figure(III.1)**. Au fur et à mesure de l'augmentation de la viscosité de la résine, par effet de sa concentration, la température a été de nouveau augmentée pour maintenir le système en ébullition. Le **tableau (III.2)** regroupe les valeurs de l'extrait sec de la résine suite à sa concentration par le chauffage à des températures d'ébullition, en fonction du temps.

**Tableau III.2.** Évolution de l'extrait sec de la résine, suite à son concentration par le chauffage à des températures d'ébullition en fonction du temps.

Paramètre	Aspect	T°C	Extrait sec%
0 mn	transparent	40°C	65%
15 min	transparent	112-120°C	79.8 %
30 min	transparent	131.5°C	80%
45 min	Turbide	135.2°C	85.42%

Au vu des valeurs enregistrées de l'extrait sec des différentes résines en fonction du temps, il apparaît clairement que nous avons gagné approximativement 20 % en extrait sec. A noter que cet extrait sec représente la somme de deux produits, à savoir, une masse d'urée non transformée et une autre masse méthylolé. Le rapport entre ces deux masses n'étant pas connu, nécessitant des analyses physicochimiques approfondies qui pourraient faire l'objet de perspective. Nous constatons également que l'aspect de la résine à  $t=45\text{mn}$  a changé et en devenant turbide, **figure (III.2)**. Ceci peut être expliqué par le fait que la résine est devenue tellement visqueuse que les bulles d'air formées ne peuvent plus remonter vers le haut, à cause des frottements très visqueux générés lors de leur mouvement ascendant, d'où leur emprisonnement dans la préparation. Ce sont ces bulles d'air très fines qui produisent le trouble de la résine. D'ailleurs, le produit final, obtenu, après 45mn de chauffage, présentaient des propriétés d'adhésion spectaculaire, mais malheureusement a durci, juste après son refroidissement. Il aurait été plus intéressant de stopper le processus de concentration à 15 mn, vue la valeur intéressante obtenue de l'extrait sec et qui correspondait à plus de 51 % par rapport à l'extrait sec de l'urée seul, avant réaction. Cette remarque pourrait éventuellement faire l'objet d'essais d'approfondissement en perspective. Dans tous les cas, cette préparation ne peut être transposable à l'échelle industrielle, du fait qu'il quasi-impossible de porter la préparation à des températures supérieures à  $120^{\circ}\text{C}$ .



**Figure III.1.** Photo illustrant le procédé de concentration de la préparation par chauffage à la température d'ébullition.



**Figure III.2.** Photo illustrant l'aspect résineux de la préparation.

### III.2 Essai 02 ( $\frac{F}{U}$ 0,6) :

Vue la qualité des résultats obtenus de l'essai 01, il a été décidé d'augmenter sa taille, cinq fois. Il s'agit ici d'une transposition d'échelle « laboratoire – pilote ».

**Tableau III.3** Paramètres opératoires de l'essai 02 et valeurs de l'extrait sec.

Paramètre	pH	Aspect	T°C	Extrait sec %
Après ajout du formol + ammoniac	9	transparent	40°C	-
Après 70 min	9.25	transparent	89.8°C	33 %
Après 90 min	8.75	transparent	84.8°C	-
Après neutralisation et refroidissement	7.6	transparent	41.3°C	37%

Au vu des valeurs enregistrées de l'extrait sec, on ne peut que constater la chute à 33% qui ne représente malheureusement que la valeur de l'extrait sec de l'urée, avant réaction. Aussi, pouvons-nous conclure que la réaction des méthylation n'a pas eu lieu et donc, la transposition d'une taille de 300 ml à 1500 ml n'est pas faisable. Ce résultat n'est pas du tout intéressant pour entrevoir une transposition d'échelle industrielle. D'ailleurs, nous n'avons pas pu trouver une explication notable à justifier de ces écarts importants entre les résultats des essais 01 et 02.

**III.3 Essai 03 ( $\frac{F}{U}$  0, 6):**

Selon le brevet d'invention US patent 3462256A - 1964, les inventeurs ont utilisé un volume d'ammoniaque plus important par rapport à celui utilisé dans les deux essais 01 et 02. C'est la raison pour laquelle, il a été décidé de reproduire l'essai 02, mais avec un volume d'ammoniaque de 60ml à 20%. En plus, pour pouvoir éviter l'utilisation excessive de l'eau, nous avons jugé utile de ne pas utiliser une solution d'urée à 50% mais juste de l'urée pur dans sa forme granulé qui sera solubilisé directement dans la solution formol-ammoniaque.

**Tableau III.4** Paramètres opératoires de l'essai 03 et valeurs de l'extrait sec.

Paramètre	pH	T°C	Extrait sec %
Après 20 min	9.2	86°C	51 %
Après 40 min	-	90.3°C	52 %
Après 60 min	-	-	52 %

A vu des valeurs affichées de l'extrait sec issu de la réaction, on peut remarquer que ces valeurs se sont stabilisées à partir de 20mn à 50% qui malheureusement correspond à la teneur de l'urée dans la préparation, avant réaction. On conclut alors que cet essai n'a quasiment pas produit des éléments méthylolés.

**III.4 Essai 04 ( $\frac{F}{U}$  0, 63):**

L'essai suivant, N° 04, est une transposition d'échelle industrielle de l'essai 03, d'une taille de 100L. Cet essai a été réalisé, sans tenir compte des résultats de l'essai03. Au regard du **tableau (III.5)**, les valeurs de l'extrait sec n'affichent pas une tendance croissante dans le temps, mais fluctuent juste autour d'une valeur moyenne de  $47.27 \pm 3$  %. Cette valeur correspond à la teneur de l'urée dans la préparation, avant réaction. Nous avons contrôlé la densité in-process et comme s'est affiché, les valeurs en fonction du temps sont restées constantes, fluctuant autour de 1,17516. Après trois jours de stockage, la densité a augmenté à 1,216 mais l'extrait sec est resté constant. A noter que l'odeur du formol dans la préparation n'était pas perceptible, vue probablement de la quantité importante d'urée incorporée qui est connue pour ses propriétés de masquage des odeurs du formol libre.

**Tableau III.5.** Paramètres opératoires de l'essai 04 et valeurs de l'extrait sec et de la densité.

Paramètre	pH	T°C	Aspect	Extrait sec %	Densité g/cm <sup>3</sup>
0 min	9.1	91°C	Transparent	47 %	1.1728
Après 10 min	9.2	88°C	Transparent	48 %	1.1741
Après 20 min	9.18	95°C	Transparent	44 %	1.1622
Après 30 min	9.26	95°C	Transparent	49 %	1.1647
Après 40 min	9.31	92°C	Transparent	48 %	1.1655
Après 50 min	9.26	93.6°C	Transparent	45 %	1.1654
Après 60 min	9.28	89°C	Transparent	50 %	1.1778
Après 70 min	9.27	88.3°C	Transparent	48 %	1.1770
Après 80 min	9.29	92.6°C	Transparent	47 %	1.1761
Après 3 jours	8.32	25°C	Transparent	46.7%	1.2160

Malgré l'absence quasi-totale de la matière active méthylolée, nous avons, comme même, entrepris une application de cette résine sur une toile de bâche 100% coton. Le but était de la rendre imperméable par un traitement d'imprégnation avec un ensemble de polymères hydrofuge et oléofuge. Bien évidemment, le pH du bain était acide par utilisation de l'acide acétique, afin d'assurer une éventuelle polycondensation de notre essai 04 (UF04 : urée- formol essai04) qui aurait comme conséquence la réticulation des polymères sur la toile de bâche. Cette dernière présentait une densité surfacique de  $700 \text{ g/m}^2$ , non ignifugée, non imperméabilisée mais traitée préalablement par un procédé de débouillissage et de coloration. Après séchage de la toile de bâche, nous avons appliqué un gradient de pression différentielle de l'eau sur la toile traitée, et les trois premières gouttes se sont apparues à une pression manométrique de  $670 \text{ mmH}_2\text{O}$ . A noter que l'utilisation des éléments imperméabilisants, sans réticulant, a donné une valeur d'imperméabilité plus basse, aux alentours de  $350 \pm 100 \text{ mm H}_2\text{O}$ . Ces résultats démontrent clairement que l'essai 04 a une activité de réticulation, mais qui est probablement due à la présence de formol, connu en tant qu'agent de réticulation, de première génération.



**Figure III.3.** Photo illustrant d'une toile de bâche traitée et imperméabilisée.

### III.5 Essai 05 ( $\frac{F}{U}$ 1):

Dans l'essai suivant, N°05, il nous a été naturel de penser à augmenter la quantité du formol, matière nécessaire pour la mise en jeu de groupements méthyle utile à la formation de la matière active urée-méthylol. Ainsi, la fraction molaire a été augmentée à 1, en rajoutant du formaldéhyde en solution à 37%. Le problème par rapport à ce rajout, est de mettre en plus une quantité supplémentaire d'eau qui malheureusement n'est pas souhaitée. Un calcul approximatif, en tenant compte de la densité et des quantités des intrants, montre que la teneur de l'urée est aux alentours de 45%, avant déclenchement de la réaction de méthylation. Le **tableau(III.6)** regroupe les valeurs de l'extrait sec au cours de la réaction de méthylation. Il a atteint instantanément une valeur de 50%, soit un gain notable, par rapport à l'extrait sec de l'urée seule (avant réaction), puis a augmenté jusqu'à 60% à partir 100mn et s'est stabilisé autour d'une valeur moyenne,  $61 \pm 3 \%$ .

**Tableau III.6.** Paramètres opératoires de l'essai 05 et valeurs de l'extrait sec.

Paramètre	PH	T°C	Extrait sec %
Début 0 min	8,30	90°C	50 %
Après 20 min	9,39	90,2°C	50 %
Après 40 min	9,35	89,6°C	50 %
Après 60 min	9,23	90,1°C	52 %
Après 80 min	9,38	90°C	54 %
Après 90 min	9,30	90°C	57 %
Après 100 min	9,15	94,8°C	60 %
Après 110 min	9,40	90,1°C	60 %
Après 120 min	9,24	95,2°C	58 %
Après 130 min	9,32	90,4°C	64 %
Après 140 min	9,30	86,9°C	61 %
Après 150 min	9,20	89,9°C	62 %

Des prélèvements ont été effectués en fonction du temps de la réaction et ont été stockés dans des tubes à essais. Afin d'appréhender l'effet du pH sur leur stabilité, nous avons gardé le pH de la première série à 9,2 et baissé sa valeur à 7,6 pour une deuxième série. Les deux photos de la **figure(III.4)** illustrent l'aspect de ces deux séries après 24h de repos. Il apparaît clairement que les solutions prélevées tôt, présentaient une turbidité plus grande, enregistrant même des séparations de phase dû à un mécanisme de sédimentation de type défloculé, car le surnageant est resté trouble. Ce phénomène semble plus accentué pour le pH 7,6. Pour des temps de réaction très long, 100 mn, les solutions sont restées transparentes dans les deux cas de pH.

On suspecte la présence du trouble, pour les temps courts de réaction, par le fait de la présence d'une quantité importante d'urée libre qui n'a pas été mise en jeu dans la réaction. Cette quantité qui était initialement dissoute, a recristallisé, juste après refroidissement des solutions à la température ambiante puis sédimenté au fond du tube, en fonction de la grosseur de sa taille. La quantité de la matière sédimentée est plus importante au pH 7,6, par le fait que la réaction de méthylation a poursuivi son processus, même à la température ambiante. C'est pourquoi, la quantité de l'urée libre diminue dans le temps, au pH alcalin.



**Figure III.4.** Photos illustrant l'aspect des deux séries des résines méthylolées aux pH 9,2 et 7,6.

### III.6 Essai 06 ( $\frac{F}{U}$ 1):

L'essai, N°6, est une reproduction de l'essai 05, mais avec un volume d'ammoniaque augmenté à 93,16 ml à 18% en solution. Cet essai a le même ratio molaire  $\frac{F}{Am}$  de l'essai N°03. L'évolution de l'extrait sec a été très satisfaisante, atteignant même des valeurs de l'ordre de 75%. Toutefois, l'aspect du produit fini, après une durée de réaction de 120mn est devenu opaque, **figure (III.5)** et a même déphasé dans le temps, sous forme d'un sédiment et d'un surnageant légèrement trouble. Le mécanisme responsable de l'apparition du trouble n'a pu être élucidé, surtout en référence à l'essai précédent, N°05 qui était transparent à 100mn.

Deux essais d'application d'apprêtage sur tissu de toile de bâche ont été effectués avec des teneurs du méthylolé à 40g/l et 60g/l dans le bain d'imprégnation. Les résultats d'imperméabilité ont été de 630 mm  $H_2O$  et 600 mm  $H_2O$  respectivement. A notre avis, ces résultats sont similaires et satisfaisants, en comparaison à l'essai d'imprégnation sans réticulant (placebo), pour rappel était de 350mm  $H_2O$ . L'inconvénient de cet essai 06 est qu'il est potentiellement instable et donc ne peut être proposé comme solution d'agent de réticulation lors de l'opération d'imperméabilité.

**Tableau III.7.** Paramètres opératoires de l'essai 06 et valeurs de l'extrait sec.

Paramètre	Extrait sec %	T°C Alcalinisation Au pH=9.2	T°C Refroidissement Au pH=7.6
Après 20 min	49 %	90°C	25°C
Après 40 min	49 %	89,4°C	25,4°C
Après 60 min	52 %	89,2°C	25,2°C
Après 80 min	53 %	88,4°C	25,4°C
Après 90 min	58 %	89,8°C	25,1°C
Après 100 min	61 %	-	25°C
Après 110 min	66 %	-	-
Après 115 min	73 %	-	-
Après 120 min	77 %	-	-

**Figure III.5.** Aspect opaque de la solution méthylolée de l'essai 06.**III.7 Essai 07 ( $\frac{F}{U}$  1.4):**

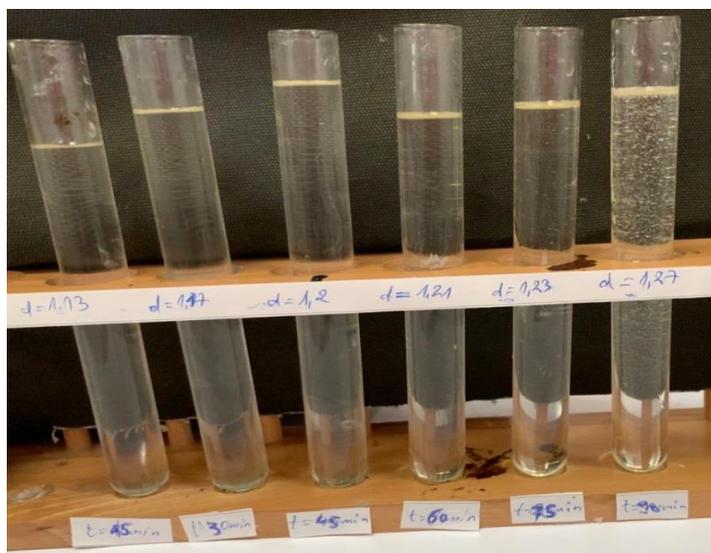
L'essai 07 a été réfléchi dans le sens d'augmentation relative de la quantité du formol, matière active nécessaire à la formation des groupements méthyl. Le volume d'ammoniaque a également été augmenté de sorte que le ratio molaire  $\frac{F}{Am}$  est de 4,57. Après les 90mn de méthylolation, l'extrait sec a atteint une valeur de 43%. A noter que cet essai contient un volume très important d'eau. En vue d'atteindre des extraits secs plus élevés, nous avons entrepris une opération de concentration, en procédant à la neutralisation de la solution, pour inhiber le processus de méthylolation et en gardant la température élevée aux alentours de 100°C, pour accélérer l'évaporation de l'eau. Après 90 mn

d'ébullition, nous avons pu atteindre un taux d'extrait sec de 77% et le produit final avait une densité de 1,27 et présentaient un aspect résineux. La photo de la **figue(III.6)** illustre l'aspect transparent des solutions concentrées pendant des durées allant de 15 mn à 90mn.

Trois essais d'application d'apprêtage sur tissu de toile de bâche ont été effectués, le premier concernait le méthylolé à 52%, le second à 61% et le troisième à 77%. Leur teneur dans le bain d'imprégnation a été ajustée par rapport au taux de leur extrait sec. Les résultats d'imperméabilité ont été de 550 mm H<sub>2</sub>O , 620 mm H<sub>2</sub>O et 610 mm H<sub>2</sub>O respectivement. Au vu de ces valeurs, on peut déduire que les deux derniers sous-produits, concentrés pour des durées de 45mn et de 90 mn respectivement ont été plus actifs.

**Tableau III.8.** Paramètres opératoires de l'essai 07 et valeurs de l'extrait sec et de la densité.

Paramètre	Extrait sec %	pH Neutralisation	T°C	Densité g/cm <sup>3</sup>
Après 90 min (Méthylolé)	43%	7,6	90°C	1,13
T0 Concentration	52%	7,25	100°C	1,13
Après 15 min	54%	7,28	100.4°C	1,17
Après 30 min	58%	7,36	101°C	1,20
Après 45 min	61%	7,41	94,1°C	1,21
Après 60 min	66%	7,22	105°C	1,23
Après 75 min	73%	7,59	95,2°C	1,27
Après 90 min	77%	7,12	112°C	1,27



**Figure III.6.** Photos illustrant l'aspect des résines méthylolées concentré par chauffage.

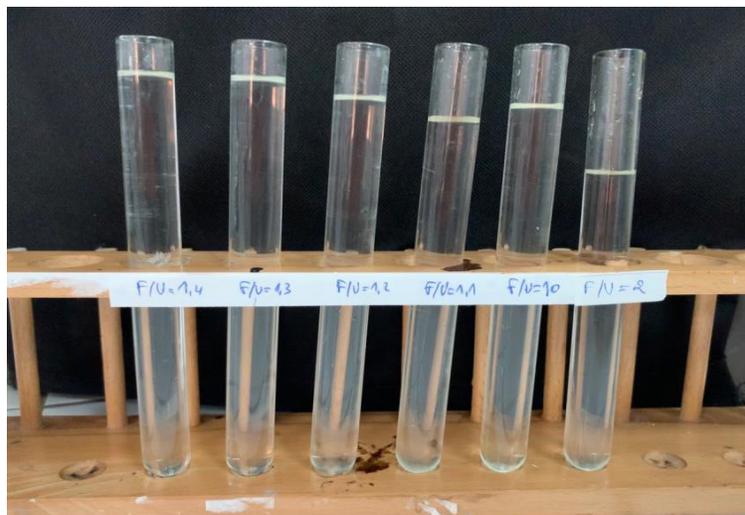
### III.8 Essai 08 ( $\frac{F}{U} 2 \rightarrow \frac{F}{U} 1$ ):

L'essai 08 consistait à augmenter le rapport  $\frac{F}{U}$  à 2, ce qui revient à augmenter la teneur du formol, pour espérer former plus de groupements méthyls. Le problème est que le volume en eau devient très important et aussi le formol libre. La stratégie était de rajouter de l'urée à la fin de la réaction pour diminuer le rapport  $\frac{F}{U}$  et de masquer par la même, les odeurs toxiques de la matière active. Une série d'essais a été produite en fonction de  $\frac{F}{U}$ . Sur le **tableau (III.9)** sont regroupées les valeurs de l'extrait sec et de la densité de cette série d'essai. Logiquement, l'extrait sec et la densité augmentent en fonction de l'abaissement du rapport  $\frac{F}{U}$  du fait de l'addition, à chaque fois, d'une masse d'urée qui contribue à l'augmentation de la matière solide. A noter, au regard des photos représentées sur la **figure (III.7)** que toutes les préparations sont transparentes.

**Tableau III.9.** Paramètres opératoires de l'essai 08 et valeurs de l'extrait sec et de la densité.

Paramètre	Extrait sec%	pH	Densité g/cm <sup>3</sup>
F/U=2 (90 min)	38 %	7,6	1,110
F/U=1.4	45 %	7,6	1,154
F/U=1.3	45 %	7,6	1,157

F/U=1.2	47 %	7,6	1,159
F/U=1.1	48 %	7,6	1,163
F/U=1	45 %	7,6	1,17



**Figure III.7.** Aspect des préparations méthylolées à divers rapport molaire  $\frac{F}{U}$ .

Afin d'évaluer l'effet de nos préparations en tant qu'agent de réticulation, nous avons entrepris l'essai d'application d'apprêtage sur toile de bâche, avec les autres éléments imperméabilisants. Les résultats d'imperméabilité sont relativement satisfaisants, par rapport à l'essai placebo (sans réticulant), sans pour autant remarquer une tendance claire par rapport à la variation du rapport  $\frac{F}{U}$ . En effet, les valeurs de l'imperméabilité affichaient une fluctuation autour d'une valeur moyenne de :  $530 \pm 40 \text{ mm H}_2\text{O}$  (**tableau III.10**). Cette valeur moyenne est celle obtenue pour l'agent réticulant d'importation, utilisé dans l'industrie du textile.

**Tableau III.10.** Résultat d'imperméabilité de la série de préparation en fonction du rapport molaire  $\frac{F}{U}$ .

Rapport molaire $\frac{F}{U}$	Imperméabilité
2,0	490 mmH <sub>2</sub> O
1,4	530 mmH <sub>2</sub> O
1,3	570 mmH <sub>2</sub> O

1,2	540 mmH <sub>2</sub> O
1,1	490 mmH <sub>2</sub> O
1,0	560 mmH <sub>2</sub> O
Témoin (produit d'importation)	530 mmH <sub>2</sub> O
Placébo (sans réticulant)	350 mmH <sub>2</sub> O

### III.9 Essai 09 ( $\frac{F}{U}$ 2 → 1):

L'essai 09 est une reproduction de l'essai 08 avec un rapport molaire  $\frac{F}{U}$  initial de 2. La préparation a subi, en amont de la diminution de  $\frac{F}{U}$  à 1, un processus de concentration par le vide à 40°C. Le but était de réduire au maximum le volume d'eau, dû à l'augmentation du formol en solution à 37%. Sur le **tableau (III.11)** sont rassemblées toutes les données relatives aux essais intermédiaires et au produit fini. Ainsi, nous avons pu croître la valeur de l'extrait sec jusqu'à une valeur de 50%, par rapport à la valeur initiale, à la fin de la méthylation qui était de 41%. Même remarque pour la densité qui affichait à la fin du processus de concentration une valeur de 1,21.

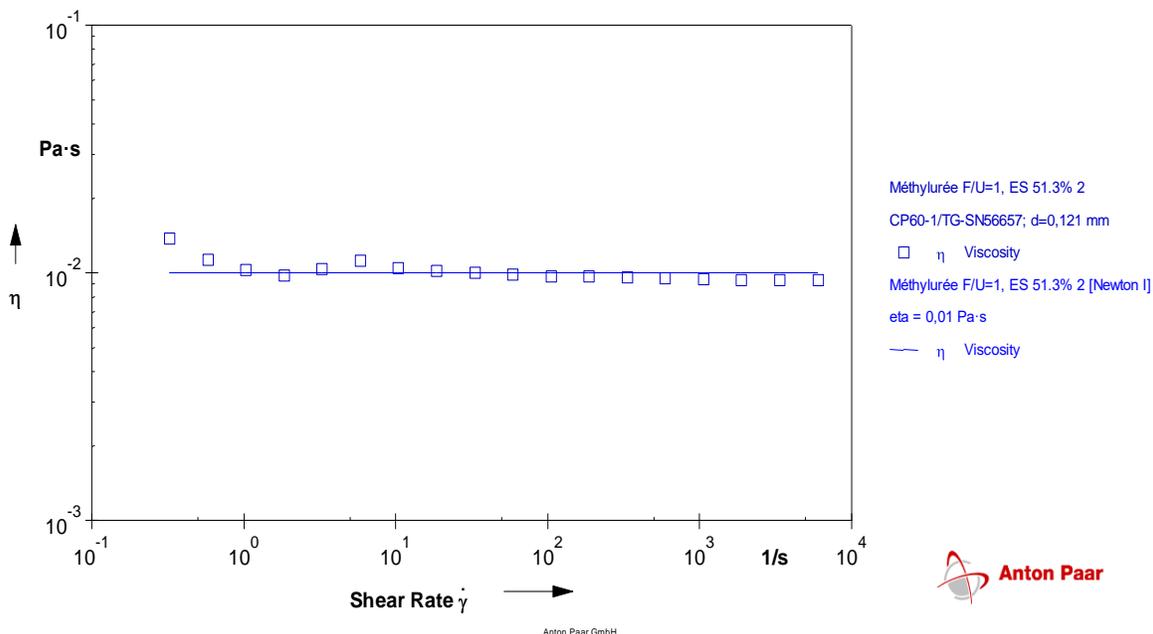
**Tableau III.11.** Paramètres opératoires de l'essai 09 et valeurs de l'extrait sec et de la densité.

Paramètre	Extrait sec %	PH	T(°C)	Densité ( $g/cm^3$ )	Aspect
Après 90min (F/U=2)	41 %	7,6	90 °C	1,126	Transparent
Début du processus déconcentration	41 %	-	42°C	1,1260	Transparent
30 min	43 %	-	-	1,1500	Transparent
40 min	45 %	-	-	1,1500	Transparent
70 min	46 %	-	50 °C	1,1686	Transparent
100 min	48%	-	50 °C	1,1734	Transparent
110 min	50 %	-	55 °C	1,2044	Transparent
(F/U=1)	51,3%	-	60°C	1,2126	Transparent

Le produit obtenu, à l'issu de toutes les étapes de méthylation, de concentration et d'addition de l'urée, a été soumis à une évaluation rhéologique constituée de trois phases. Ses caractéristiques sont les suivantes :  $\frac{F}{U} = 1$ ,  $D = 1,216$ ,  $pH = 7,7$  et son extrait sec,  $ES = 51,3\%$

### a) Première phase :

La première phase consistait à la détermination de la courbe d'écoulement, **figure (III.8)**. Clairement, le comportement de cet essai 09 est newtonien, avec une viscosité de 10 mPa.s, soit dix fois la viscosité de l'eau. Aussi, le produit ne présente pas l'aspect d'une matière résineuse. En revanche, le fait que le comportement est newtonien, permet de prédire que la solution est moléculaire, d'où l'absence de poly-méthyl-urée.

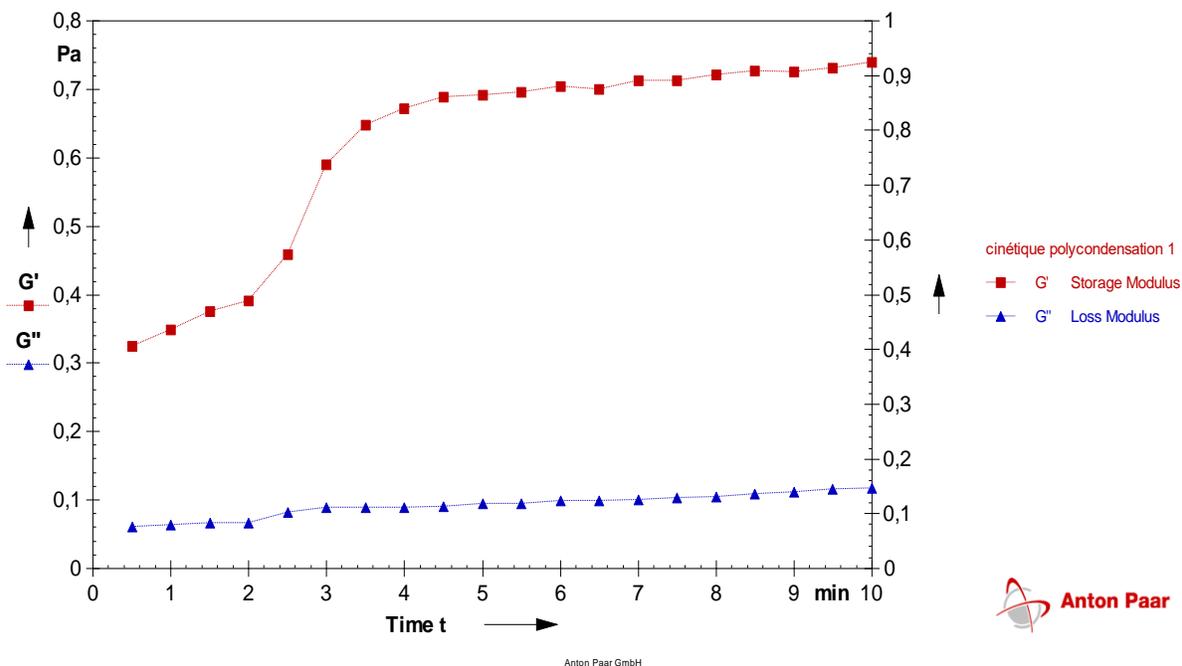


**Figure III.8.** Courbe d'écoulement de l'essai 09 : F/U=1, D=1,216, pH=7,7 et ES=51,3%

### b) Deuxième phase

La deuxième phase consistait à mettre le produit dans des conditions de polycondensation et donc, le pH a été réduit à 5,7 et la température augmentée à 80°C. Juste après, le produit a été placé dans le système de mesure du rhéomètre, à la même température et sous une déformation de 1% et une fréquence d'oscillation de 1Hz. Bien évidemment, l'échantillon était sous une sollicitation en régime dynamique oscillatoire. On mesurait alors l'évolution des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction du temps, afin d'appréhender une quelconque réaction de polycondensation qui se manifesterait par une augmentation éventuelle de ces deux modules. La **figure (III.9)** montre l'évolution des deux modules  $G'$  et  $G''$  de l'échantillon en fonction du temps. C'est ainsi que le module de conservation  $G'$  qui traduit la rigidité de la préparation commence à augmenter très

rapidement, puis s'est stabilisé, après un temps de 05 minutes. L'autre module de perte  $G''$  est resté insensible aux conditions d'acidification et d'élévation de la température. Ceci permet de déduire que la structure de l'échantillon n'est plus la même et peut être, on est passé d'un système moléculaire à macromoléculaire. Pour répondre à cette question, nous avons entrepris un autre test de détermination de la courbe d'écoulement, en aval de celui-là, pour voir si, après augmentation de  $G'$ , le comportement rhéologique a changé ou pas.

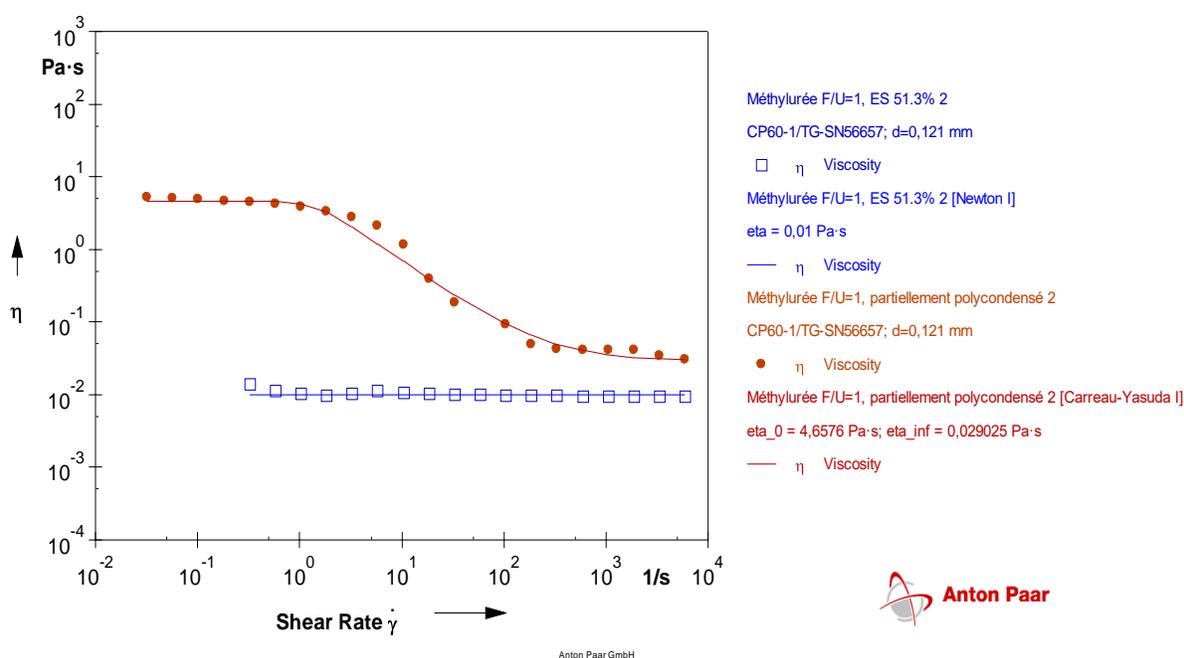


**Figure III.9.** Cinétique de polycondensation in-situ (rhéomètre) de l'essai 09.  $G'$  &  $G''$  en fonction du temps (80°C, pH 5,5).

### c) Troisième phase

Cette phase est un test de vérification d'un changement éventuel du comportement rhéologique de l'échantillon, après avoir subi un processus d'acidification à 80°C. La nouvelle courbe d'écoulement est représentée sur la **figure (III.10)**. Ainsi, la courbe d'écoulement est devenue non newtonienne, avec présence de deux régions newtoniennes. Après modélisation par le modèle de Cross qui est intégré dans le logiciel US200 du rhéomètre, nous avons lu les valeurs des deux viscosités associées aux taux de cisaillement nul et infini. Ces valeurs sont :  $\eta_0 = 4,65 Pa.s$  et  $\eta_\infty = 0,03 Pa.s$ . Visiblement l'écart entre ces deux valeurs est très important, un rapport de 100, ce qui permet de prédire la présence de macromolécules qui sont responsables de la formation, au repos, d'un réseau

tridimensionnel piégeant l'eau et augmentant par la même, de manière spectaculaire, la viscosité  $\eta_0$ . La chute de la viscosité infini,  $\eta_\infty$  est tout à fait justifiée, par le fait que sous très fort cisaillement, toutes les macromolécules sont dispersées et alignées suivant le sens du cisaillement (écoulement de rotation) et donc leur résistance à l'écoulement a diminué et par la même leur viscosité  $\eta_\infty$ . Ce résultat permet ainsi de conclure que lors de la phase d'acidification à 80°C, l'élévation de  $G'$  était la conséquence d'un processus de polycondensation, auquel cas des macromolécules se sont formées et dont leur comportement sous cisaillement variable a donné un comportement franchement non newtonien.



**Figure III.10.** Courbe d'écoulement de l'essai 09, après acidification à 80°C, en comparaison à la méthylolée.

**CONCLUSION**  
**GÉNÉRALE**

## Conclusion générale

L'objet de ce travail, rentrant dans le cadre de notre projet de fin d'études, a été une contribution au développement de l'urée méthylolée (un mixte de mono, di, tri et tetraméthyl urées), une matière première, très utilisée dans diverses industries, particulièrement dans le domaine de l'apprêtage du textile, en tant qu'agent réticulant. Notre intérêt à étudier ce type de matière première a été motivé par le fait de l'absence de sa production en Algérie et surtout de la disponibilité des intrants rentrant dans le schéma de sa synthèse chimique, à savoir, l'urée et le formaldéhyde. Cette matière a la capacité de subir une polycondensation dans des conditions physicochimiques particulières, à savoir, au pH acide et à des températures très élevée, pouvant atteindre 180°C.

Pour ce faire, nous avons procédé à un balayage de certains paramètres physicochimiques, particulièrement, la fraction molaire formol-urée, le pH et la température, en s'appuyant sur des informations obtenues à partir des travaux de recherches ainsi que des brevets d'invention, pour délimiter leur domaine de variation et tenter de reproduire, le plus fidèlement possible, les expériences de formulation, en tenant compte des contraintes liées aux intrants, notamment le formol qui ne peut être disponible qu'en solution à 37%.

Sur le plan analyse, vue le nombre important de méthodes qu'on pourrait effectuer pour évaluer le produit, en amont et en aval, nous nous sommes basées sur l'extrait sec et la densité pour évaluer la teneur de la matière active dans les solutions de méthyl-urée ainsi que sur l'approche rhéologique et l'imperméabilité après apprêtage du tissu de toile de bâche pour pouvoir estimer l'activité de la polycondensation et la qualité de la fonction de réticulation.

Suite à une recherche bibliographique approfondie, nous avons entrepris une variation du rapport molaire formol-urée  $\frac{F}{U}$  de 0,6 à 2, le pH a été fixé entre 9,2 et 9,4 et la température à 90°C. Pour les fortes valeurs de ce rapport, nous avons initié la réaction de méthylolation avec ce rapport, mais lors de la phase de neutralisation, nous l'avons diminué par addition de l'urée, connu pour sa capacité à masquer les odeurs toxiques dégagées par le formol libre.

Au terme de travail, nous avons pu obtenir de l'urée méthylolé, en prouvant, par les courbes de viscoélasticité sa capacité à polycondenser dans des conditions de pH acide à 80°C et par les valeurs obtenues d'imperméabilité sur toile de bâche qui étaient bien au-dessus de la valeur d'un traitement placebo.

Ce travail de mémoire de fin d'étude est loin d'être achevé, C'est juste une fenêtre d'ouverture d'une thématique de recherche dans notre département qui peut être développée et menée avec des outils d'exploration chimiques plus élaborés et des méthodes d'analyses spécifiques.

**RÉFÉRENCE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## Référence bibliographique

- [1] ELBEZ, G. 1991. Le collage du bois; Cahier du Centre Technique du Bois et de L'ameublement.
- [2] Thèse Hamid Reza MANSOURI 2007.
- [3] Grove G.A. et Lynch C.C. J. Amer. Chem. Soc. 70 :3795 (1948) ; 71 : 3731 (1949) ; 75 : 574 (1953).
- [4] Bettelheim L. et Cedwall J. Sven Kem Tidskr. 60 : 208 (1978).
- [5] Pizzi A. Advanced Wood Adhesives technology, chap. 5 (A. Pizzi ed.), Marcel Dekker, New York (1994).
- [6] Wieland S., Pizzi A., Hill S., Grigsby W., Pichelin F. J.Appl.Polymer Sci. (2006), in press.
- [7] Dunky M. Holzforsch. Holzverwert. 37 (4) :75 (1985).
- [8] Simon C., George B., Pizzi A. J.Appl.Polymer Sci. (2002), 86, 3681.
- [9] Cremonini C. et Pizzi A. Improved waterproofing of UF plywood adhesives by melamine salts as glue-mix hardeners. Holzforschung Holzverwertung, 49(1), 11-15 (1997).
- [10] Prestifilippo M., Pizzi A., Norback H. et Lavisici P. Low addition of melamine salts for improved UF adhesives water resistance. Holz Roh Werkstoff, 54 (6), 393-398(1996).
- [11] Ebewele R.O.,Myers G.E., River B.H., Koutsky J.A. Polyamine-modified ureaformaldehyde resins. II. Resistance to stress induced by moisture cycling of solid wood joints and particleboard. J. Appl. Polym. Sci. 43 (10) :1483 - 1490 (1991).
- [12] Ebewele R.O. et Myers G.E. Polyamine-modified urea-formaldehyde resins. I. Synthesis, structure, and properties. J. Appl. Polym. Sci. 42 (11): 2997 – 3012 (1991).
- [13] Wang S. et Pizzi A. Waste nylon fibre hardeners for improved wood adhesives water resistance. Holz Roh Werkstoff, 55(2), 140-144(1997).

[14] Chimie macromoléculaire/ Polycondensation - Polyaddition IUPAC.

[15] Didier BAAR et Marcel LECOMTE, formol pur, fiche technique.