

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université SAAD DAHLEB BLIDA 1

Faculté de technologie

Département de Génie Des Procédés



**Mémoire de fin d'étude**

En vue de l'Obtention du Diplôme de MASTER

**Spécialité Génie Des Polymère**

**Intitulé**

**Etude de développement d'une résine urée-formaldéhyde  
par processus de polycondensation**

Présenté par :

BOUMAZA ROFAIDA

BAZ MERIEM

Encadré par :

Pr. HADJ SADOK.A

Co-Encadré par :

Mr. DJELLAB.A

2022/2023

## ملخص :

يهدف هذا العمل لتطوير راتنجات بولي ميثيل اليوريا، المستمدة من مخطط تخليق كيميائي مزدوج، المرحلة الأولى مثيلولة القلوية تليها مرحلة ثانية من تعدد التكثيف الحمضي. تظهر الراتنجات التي تم الحصول عليها خصائص مختلفة تمامًا، لا سيما فيما يتعلق بالمستخلص الجاف واللزوجة والمظهر وقدرتها على التصلب. تم تكيف هذه الاختلافات بواسطة نسبة الفورمول-اليوريا ودرجة الحموضة في الطور الحمضي. وقد أعطى تطبيق راتنجات معينة، دليل تمهيدي على القماش المشمع نتائج مرضية من حيث عدم النفاذ.

**كلمات دلالية :** راتنج، ميثيل اليوريا، مثيلولة القلوية، تعدد التكثيف الحمضي، الفورمول-يوريا.

## Abstract :

The purpose of this work was to develop poly-methyl-urea resins, derived from a double chemical synthesis scheme, a first stage of alkaline methylation followed by a second stage of acid polycondensation. The resins obtained show very different characteristics, in particular in relation to the dry extract, viscosity, appearance and their ability to harden. These differences were conditioned by the formol-urea molar ratio and the pH of the acid phase. The application of certain resins as a primer on tarpaulin has given satisfactory results in terms of impermeability.

**Key words :** resins, methyl-urea, méthylation, polycondensation, impermeability, formol-urea.

## Résumé :

Le développement des résines poly-méthyl-urée, issus d'un double schéma de synthèse chimique, une 1<sup>ère</sup> étape de méthylation alcaline suivie d'une 2<sup>ème</sup> étape de polycondensation acide. Les résines obtenues présentent des caractéristiques très différentes, notamment par rapport à l'extrait sec, la viscosité, à l'aspect et à leur capacité à durcir. Ces différences ont été conditionnées par le rapport molaire formol-urée et le pH de la phase acide. L'application de certaines résines comme agent d'apprêtage sur toile de bâche, a donné des résultats satisfaisants en termes d'imperméabilité.

**Mots clés :** résine, méthyl-urée, méthylation, polycondensation, formol-urée, imperméabilité.

## *Remerciements*

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à son élaboration.

Tout d'abord nous remercions Dieu Le Tout Puissant pour nous avoir donné la force, le courage et la persévérance pour mener à bien ce projet.

Nous remercions énormément notre promoteur **Pr. HADJ SADOK.A** professeur et chercheur au département de Génie des procédés, pour avoir accepté de diriger ce travail.

Nous adressons nos remerciements au staff dirigeant de l'entreprise ALGER-CHIMIE, les frères **HAMMOUCHE** pour nous avoir bien accueillis au sein de son établissement. Ainsi qu'au staff technique, notamment ; Professeur **DAOUD.K** et Madame **OUHABRACHE.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 **SARAH**, pour leur contribution au bon déroulement de notre stage.

Nous remercions les membres du **JURY**, pour avoir acceptée d'évaluer notre mémoire.

Nous remercions notre chef de département Madame **CHENOUF**, notre responsable **Mr. FETTAKA** et tous les professeurs de notre département.

Nous remercions chaleureusement nos parents pour leur soutien et encouragement. Sans oublier nos amies **N.MANEL** et **L.ABIR** pour leur aide à la réalisation de ce travail.

**DÉDICACE :**

***A ma chère mère paix à son âme,***

***A mon cher père,***

***A mes chers grand parents, pour tous leurs sacrifices, leur tendresse leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,***

***Mes chères sœurs et frères,***

***A tous mes chers oncles et tantes pour leurs encouragements permanents, leur soutien tout au long de mon parcours,***

***A mes chers cousins et cousines,***

***A tous mes chers amis chacun par son nom,***

***A mon binôme MERIEM, qui m'a supporté tout le long de ce travail,***

***A toute la promo M2 Génie des polymères,***

***Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infallible,***

***Merci d'être toujours là pour moi.***

***Rofaida***

## **DÉDICACE :**

***Quoi que de plus que de pouvoir partager les meilleurs moments de sa vie avec  
les êtres qu'on aime,***

***J'ai le grand plaisir de dédire ce modeste travail :***

***A mon cher père et à ma très chère mère, pour tous leurs sacrifices, leur amour,  
leur tendresse, leur confiance et leur soutien. Je prie pour que vous soyez  
toujours fiers de moi et que vous gardez toujours la tête haute.***

***A mes belles sœurs : CHAIMA, HAYAT,***

***mes Frère :***

***BILEL, AYMEN et ADEL qui n'ont pas cessées de me conseiller,  
encourager et soutenir tout au long de mes études.***

***A ma petite famille qui est mon pilier dans cette vie, qu'Allah vous protège et  
garde toujours pour moi.***

***A mes très chères copines, ROFAIDA et ABIR, pour son encouragement,  
notre amitié compte énormément pour moi***

***Je vous remercie pour votre aide.***

***A mon binôme et amie ROFAIDA, avec qui j'ai partagé toutes les étapes de ce  
travail et qui a subi mes périodes de découragement avec beaucoup de  
compréhension.***

***A toute personne qui occupe une place dans mon cœur***

***Merci d'être toujours là pour moi***

***Meriem***

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	01
<b>CHAPITRE I</b>	<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>
<b>I.1 Généralités sur les résines</b> .....	05
I.1.1 Définition .....	05
I.1.2 Historique.....	08
I.1.3 Applications.....	08
<b>I.2 Résine Urée-Formaldéhyde (UF)</b> .....	<b>09</b>
I.2.1 Développement des résines urée-formaldéhyde.....	09
I.2.2 Définition des résines urée-formaldéhyde.....	11
I.2.3 Urée .....	11
I.2.3.1 Propriété de l'urée.....	11
I.2.3.2 Applications de l'urée .....	12
I.2.4 Formaldéhyde.....	12
I.2.4.1 Propriété de formaldéhyde .....	13
I.2.4.2 Applications de formaldéhyde.....	13
I.2.5 Synthèse et réticulation des résines UF.....	14
I.2.6 Propriétés physico-chimiques des résines UF.....	19
I.2.6.1 Extrait sec.....	19
I.2.6.2 Viscosité .....	19
I.2.6.3 pH.....	20
I.2.6.4 Densité .....	21
I.2.6.5 Aspect et stabilité des résines UF .....	21
I.2.6.6 Faible émission de formaldéhyde.....	22
I.2.6.7 Temps de gélification.....	22
I.2.7 Applications des résines UF .....	22

## CHAPITRE II

## MATERIEL ET METHODES

<b>II.1 Matériel.....</b>	<b>25</b>
II.1.1 Appareillage.....	25
II.1.2 Les produits .....	26
<b>II.2 Méthodes .....</b>	<b>26</b>
II.2.1 Formulation et synthèse de la résine urée formaldéhyde (UF).....	26
II.2.2 Caractérisation des résines .....	30
II.2.2.1 Détermination de l'extrait sec .....	31
II.2.2.2 Détermination du pH.....	32
II.2.2.3 Détermination de la densité.....	32
II.2.2.4 détermination de la solubilité .....	32
II.2.2.5 Détermination de l'imperméabilité.....	33
II.2.2.6 Détermination de la rhéologie .....	35

## CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Essai 01 résine F/U= 0,6.....	39
III.2. Essai 02 (pilote 100L) résine F/U=0,6, acidifiée au pH 6,6.....	42
III.3. Essai 03 résine F/U=0,6, acidifiée au pH 5,7.....	44
III.4. Essai 04 résine F/U=1, acidifiée aux pHs 6,6 et 5,5.....	46
III.5. Essai 05 résine F/U=1,4, acidifiée au pH 6,6.....	48
III.6. Essai 06 résine F/U=1, débutant par F/U=2, puis F/U=1,5, acidifiée au pH 6,6.....	51
III.7. Essai 07 résine F/U=1, débutant par F/U=2, puis F/U=1,5, acidifiée au pH 6,6, concentrée.....	52
III.8. Essai 08 résine F/U=1, débutant par F/U=2, puis F/U= 1,5, acidifiée au pH 5,5 et 4,5.....	53
CONCLUSION GENERALE.....	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	61

## LISTE DES FIGURES

**Figure I.01** : Goutte de résine.

**Figure I.02** : Résine de pin

**Figure I.03** : Résine synthétique

**Figure I.04** : Urée

**Figure I.05** : Structure chimique d'urée

**Figure I.06** : Formaldéhyde

**Figure I.07** : Structure chimique de formaldéhyde

**Figure II.01** : Réacteur utilisé pour la synthèse des résines.

**Figure II.02** : Concentration sous vide.

**Figure II.03** : Résine après séchage.

**Figure II.04** : Un imperméabili-mètre.

**Figure II.05** : Toile de bâche sous traitement.

**Figure II.06** : Image représentant le rhéomètre MCR 302.

**Figure II.07** : Échantillon d'une résine sur le rhéomètre MCR 302.

**Figure III.01** : Photo illustrant l'aspect de la résine F/U 0,6, concentrée, fraîchement préparée.

**Figure III.02** : Résine F/U 0,6 au repos après 15jr.

**Figure III.03** : Courbes d'écoulement des résines lors de la phase de polycondensation en fonction du temps (F/U 0,6, pH 6,6).

**Figure III.04** : Photo illustrant l'aspect de la résine juste après refroidissement.

**Figure III.05** : Photos illustrant l'aspect de la résine acidifiée au pH 6,6 : a : résine fraîchement préparée, b : résine au repos après 24h.

**Figure III.06** : Photos illustrant l'aspect de la résine acidifiée au pH 5,5 : a : résine fraîchement



préparée, b : résine au repos après 24h.

**Figure III.07 :** Photos illustrant l'aspect de la résines F/U 1,4, méthylolée et acidifiée au pH 6,6,

a : résine fraîchement préparée, b : résine au repos après 24h.

**Figure III.08 :** Photo illustrant l'aspect de la résine F/U 1,5, F/U 1, acidifiée au pH 5,5 et 4,5.

**Figure III.09 :** Courbes d'écoulement des résines lors de la phase de polycondensation F/U 2

→ F/U 1,5 → F/U 1, en fonction du temps (pH 5,5).

**Figure III.10 :** Courbes d'écoulement des résines lors de la phase de polycondensation F/U 2 →

F/U 1,5 → F/U 1, en fonction du temps (pH 5,5 et 4,5).

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau II.1 :** Produits chimiques utilisées.

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

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

**Tableau III.2 :** Evolutions de l'extrait sec de la résines, suite à son concentration par le vide en fonction du temps.

**Tableau III.3 :** Evolution de l'extrait sec de la résine pilote (100L), F/U 0,6 lors de sa phase de polycondensation au pH 6,6.

**Tableau III.4 :** Evolution de l'extrait sec et de l'aspect de la résine F/U 0,6 polycondensée en fonction du temps, au pH 5,7.

**Tableau III.5 :** Résultats d'acidification au pH 6,6 de résine F/U=1.

**Tableau III.6 :** Résultats d'acidification au pH 5,5 de résine F/U=1.

**Tableau III.7 :** Evolution de l'extrait sec et de la densité de résine F/U 1,4, en fonction du temps, acidifiée au pH 6,6.

**Tableau III.8 :** Paramètres opératoires de l'essai 06, ainsi que valeurs de l'extrait sec et la densité.

**Tableau III.9 :** Evolution de l'extrait sec de la résine, suite à son concentration par le vide à  $40^{\circ}\text{C}$  dans le temps.

**Tableau III.10 :** Etapes, paramètres opératoires et valeurs de l'extrait sec ainsi que l'aspect des résines relatives à l'essai 08.

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

PU	polyuréthane
PUMA	polyuréthane méthacrylate
MMA	méthacrylate de méthyle
PF	phénol-formaldéhyde
UF	urée-formaldéhyde
MUF	mélatamine-urée-formaldéhyde
UV	ultra-violet
MDF	fibre a densité moyenne
pH	potentiel hydrogène
K	constante d'équilibre
CH <sub>2</sub>	méthylène
NH <sub>4</sub> CL	Chlorure d'ammonium
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfate d'ammonium
<i>ES</i>	Extrait sec
$\eta$	Viscosité
D	densité
COV	composé organique volatil
°C	degré Celsius
F	formaldéhyde
U	urée
N <sub>a</sub> OH	hydroxyde de sodium
Am	Ammoniaque
CH <sub>3</sub> COOH	acide acétique
HCL	acide chlorhydrique
$\frac{F}{U}$	fraction molaire

$\left(\frac{F}{U}\right)_{methyl}$	fraction molaire phase méthylation
$\left(\frac{F}{U}\right)_{polyc}$	fraction molaire phase polycondensation
$\left(\frac{F}{U}\right)_{neut}$	fraction molaire phase neutralisation
mm.Hg.abs	millimétré de mercure absolu
PP	plan-plan

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

Les résines urée-formaldéhyde sont des polymères synthétiques largement utilisées dans divers domaines, tels que l'industrie du bois, l'automobile, l'électronique et les produits de consommation. Elles sont réputées pour leur polyvalence, leur résistance et leur propriété adhésive exceptionnelle. Les résines urée-formaldéhyde sont fabriquées à partir de deux composés de base: l'urée et le formaldéhyde. Ces deux substances sont combinées dans un processus chimique pour former des molécules du méthyl-urée, avec une capacité de subir une polycondensation dans des conditions physicochimiques particulières, ou pour former des chaînes de polymères solides et durables, issues d'un schéma de synthèse de polycondensation. C'est ce deuxième produit qui fait l'objet de notre projet de fin d'études.

Cependant, malgré leurs avantages, les résines, à une certaine époque en Algérie, ont été fabriquées par l'entreprise ENIP à Arzew-Oran. Cette dernière proposait seulement une seule résine destinée uniquement pour le bois, d'où l'absence de variantes pour d'autres applications, et même cette résine n'est malheureusement plus fabriquée. Actuellement, les résines utilisées par les industriels Algériens sont des produits d'importation. Ceux-ci sont proposés à la vente, 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.

Notre recherche a donc porté sur l'application des connaissances chimiques, pour pouvoir arriver à obtenir le produit qu'on souhaitait (résine urée formaldéhyde) obéissant, par manque de documentations, à une démarche d'expérimentation empirique. 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 tentera d'étudier les propriétés des résines obtenues par rapport à, leur aspect macroscopique, leur stabilité (physique et physicochimique) dans le temps,

leur rhéologie en termes d'écoulement, leur propriété de réticulation lors de leur application comme agent d'apprêt et d'imperméabilité.

➤ 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 résines UF ainsi que les phases de caractérisation et d'application en tant qu'agent de réticulation d'apprêt sur 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 poly-condensé, la stabilité et la qualité d'imperméabilité sur tissu de toile de bâche.

Le mémoire sera achevé par une conclusion générale dans laquelle on présentera les résultats les plus pertinents ainsi que les insuffisances observées qui pourraient faire l'objet de perspectives.

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



## I. 1. Généralités sur les résines :

### I. 1.1. Définition :

Une résine « **Figure I.01** » désigne un produit polymère (naturel, artificiel ou synthétique) qui est le matériau de base pour la fabrication de plastiques, de textiles, de peintures (liquides ou en poudre), d'adhésifs, de vernis, de mousses polymères. [1]



**Figure I.01** : Goutte de résine.

- **Les résines naturelles** « **Figure I.02** » sont un mélange de produits végétaux solides, amorphes, non volatils et lipophiles. Après des dommages naturels ou causés par l'homme, ils apparaissent comme la substance collante de certaines plantes (principalement des arbres), des résines naturelles qui durcissent sous l'influence de l'oxygène. [2]



**Figure I.02** : Résine de pin.

- **Les résines synthétiques** « **Figure I.03** » sont des matériaux qui ont des propriétés similaires aux résines naturelles d'origine végétale. Ce sont des liquides visqueux qui durcissent en permanence. Leur composition chimique est très différente des composés résineux sécrétés par les plantes. Certaines résines synthétiques sont produites par estérification de composés organiques. D'autres sont des plastiques thermodurcissables, où le terme "résine" fait référence au réactif chimique et au produit ou

aux deux. La première résine synthétique - et la plus connue - était la bakélite, une résine phénolique, les résines synthétiques durcissent généralement sous l'influence de la température. [3]



**Figure I.03 :** Résine synthétique.

La résine est une substance visqueuse qui sert de colle ou de liant pour réaliser des créations plastiques, des réparations ou des colles. Elle peut être thermoplastique ou thermodurcissable.

- **Les résines thermoplastiques** sont constituées de chaînes droites ou ramifiées avec des liaisons covalentes. Par exemple, ces chaînes sont maintenues ensemble par des forces de van der Waals et des liaisons faibles de type hydrogène. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollir lorsqu'ils sont chauffés, d'où le nom de "thermoplastiques".
- **Les résines thermodurcissables** sont constituées de chaînes linéaires réticulées entre elles. Ces chaînes sont reliées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc face à un réseau tridimensionnel insoluble et infusible. [4]

Il existe de nombreux types de résine :

- **Résines Acryliques.**
- **Résines Epoxy.**
- **Résines aminoplastes**
- **Résines Polyuréthanes (PU).**
- **Résines Polyuréthanes Ciment.**

- **Résines PUMA** (polyuréthane métacrylate) et MMA (métacrylate de méthyle).

Les colles thermodurcissables les plus utilisées aujourd'hui dans les industries : [5]

- Phénol-Formaldéhyde (PF).
- Urée-Formaldéhyde (UF).
- Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF).

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, 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 élevé 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.

## I. 1.2. Historique :

Dans la fabrication des premières colles, 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.

## I. 1.3. Applications :

Les résines sont utilisées dans de nombreuses applications dans différents domaines tels que l'industrie, la construction, l'artisanat, l'électronique et l'art : [6]

- **Revêtements de sol** : Les résines époxy sont souvent utilisées comme revêtements de sol pour leur durabilité, leur résistance chimique et leur facilité d'entretien. Elles sont couramment utilisées dans les garages, les entrepôts, les hôpitaux et les établissements commerciaux.
- **Adhésifs** : Les résines sont utilisées comme composants principaux dans de nombreux types d'adhésifs, offrant une adhérence solide pour coller différents matériaux ensemble. Les adhésifs à base de résine sont utilisés dans l'assemblage de meubles, la fabrication de composants électroniques, la construction automobile.
- **Revêtements de surface** : Les résines peuvent être utilisées comme revêtements pour protéger les surfaces des matériaux contre les rayures, les produits chimiques, les UV et d'autres

agressions. Par exemple, les résines polyuréthanes sont souvent utilisées comme revêtements de protection pour les meubles, les planchers, les peintures.

- **Bijouterie et artisanat** : Les résines transparentes, comme la résine époxy, sont utilisées pour créer des bijoux et des objets décoratifs. Les artisans utilisent souvent la résine pour couler des motifs, des fleurs séchées, des insectes ou d'autres éléments décoratifs dans des moules.
- **Plastiques** : Les résines plastiques, telles que le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène, sont utilisées dans la fabrication de produits en plastique, tels que les emballages, les jouets, les ustensiles de cuisine et les composants électroniques.
- **Industrie pharmaceutique** : Les résines sont utilisées dans la production de médicaments, notamment pour l'encapsulation de médicaments et la fabrication de comprimés.

## I. 2. Résine Urée-Formaldéhyde (UF) :

### I. 2.1. Développement des résines urée formaldéhyde :

Dans cette partie on va citer toute les résines qui ont été développée à l'échelle mondiale par ordre chronologique. [7]

- En 1924, le premier document décrivant la synthèse d'une résine d'urée formaldéhyde par (W.A.STREHLOW). (STREHLOW) a déposé un procédé de fabrications de résine UF en mélangeant de l'urée et du formaldéhyde dans un milieu aqueux et en chauffant la solution pour favoriser la réaction chimique. La résine obtenue présentait des propriétés de durcissement intéressantes, ce qui en faisait un matériau adapté à plusieurs applications.
- En 1937, (C.F.BLEISCH) a apporté une amélioration significative dans la production des résines urée formaldéhyde, en introduisant l'utilisation de catalyseurs acides. (BLEISCH) a ajouté un acide fort, tel que l'acide sulfurique, pendant le processus de synthèse pour accélérer la réaction d'urée avec le formaldéhyde. Cette méthode permettait d'obtenir des résines UF de haute qualité en moins de temps.
- En 1938, (W.H.CAROTHERS) a déposé un procédé amélioré de fabrication des résines UF, introduisant l'utilisation d'un excès de formaldéhyde dans la réaction pour assurer une réticulation plus complète des molécules d'urée et de formaldéhyde. Cette amélioration a conduit à des résines UF plus solides et plus résistantes à l'humidité.
- En 1947, (NORMAN E.HERRICK) a déposé une méthode de fabrication des résines UF en utilisant des alcools polyhydriques, tels que le glycérol ou le triméthylolpropane, en plus de l'urée

et du formaldéhyde, l'ajout de ces alcools a permis d'améliorer les propriétés mécaniques des résines UF, ainsi que des catalyseurs organiques permis de réduire considérablement le temps de durcissement des résines et d'augmenter leur efficacité.

- En 1955, (R.A.CREVELING) a obtenu un procédé de synthèse de résine UF, en utilisant un système à deux étapes. La première étape consiste en une réaction préliminaire entre l'urée et une petite quantité de formaldéhyde pour former un précondensat. Cette méthode permettait de réduire le temps de réaction et d'obtenir des résines avec une meilleure stabilité. Dans la deuxième étape, ce précondensat est mélangé à une solution de formaldéhyde plus concentrée pour achever la polymérisation.
- En 1969, (T.I.KNOX) décrit un procédé pour produire des résines UF à faible teneur en formaldéhyde libre, ce qui était bénéfique en termes de sécurité et de réduction des émissions de gaz nocifs. (KNOX) proposait d'ajouter des inhibiteurs chimiques pour supprimer la formation de formaldéhyde libre pendant la polymérisation.
- En 1974, un procédé de préparation d'une résine UF utilisée dans la fabrication de panneaux de particules. La résine est obtenue par réaction entre l'urée et le formaldéhyde en présence d'un catalyseur. Le procédé comprend également l'ajout d'un agent de réticulation pour augmenter la solidité de la résine une fois durcie. Ce brevet constitue l'une des premières avancées dans le domaine des résines UF et a contribué à l'application industrielle des panneaux de particules.
- En 1980, une résine UF modifiée utilisée dans la production de panneaux de particules. La modification consiste à incorporer un agent de réticulation dans la résine pour améliorer les propriétés de résistance à l'eau et à la chaleur. L'agent de réticulation utilisé peut être une résine mélamine-formaldéhyde qui réagit avec la résine UF, formant ainsi un réseau tridimensionnel plus solide. Cette modification permet d'obtenir des panneaux de particules présentant une meilleure résistance aux conditions environnementales.
- En 1991, une résine UF modifiée utilisée dans la fabrication de panneaux de fibres à densité moyenne (MDF). La modification consiste à ajouter des particules de silice ou d'un autre matériau de renforcement à la résine. Ces particules de renforcement améliorent les propriétés mécaniques des panneaux de MDF, tels que la résistance à la flexion, la dureté et la résistance à l'impact. Cette résine UF modifiée permet de produire des panneaux de MDF plus solides et plus durables.

## I. 2.2. Définition des résines urée formaldéhyde :

La résine urée-formaldéhyde est un polymère thermodurcissable formé par polycondensation d'urée et de formaldéhyde. Les premières résines urée-formaldéhyde ont été fabriquées aux États-Unis en 1930, mais elles n'ont été utilisées comme colles commerciales que quelques années plus tard. Ce n'est qu'après la Seconde Guerre mondiale que son développement s'est accéléré en raison de la pénurie de colles d'origine animale et végétale. [8]

## I. 2.3. Urée :

L'urée a été découverte par Wöhler en 1824. L'urée est un composé organique, en particulier le carbonate de diamide. Elle est également connue sous le nom d'urée. La structure de l'urée comporte deux groupes amino liés par une fonction carbonyle. Il se produit naturellement dans le corps en tant que produit final du métabolisme des protéines et d'autres composés azotés, et est excrété dans l'urine et, dans une moindre mesure, dans la sueur. L'urée peut également être synthétisée par la réaction directe du dioxyde de carbone et de l'ammoniac. [9]



Figure I.04 : Urée.

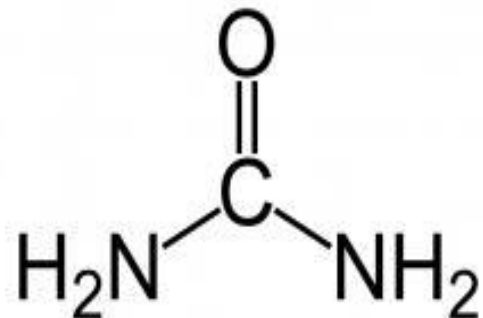


Figure I.05 : Structure chimique d'urée.

### I. 2.3.1. Propriétés de l'urée :

L'urée se présente sous la forme d'un granulé blanc et inodore. Elle ne se dissout pas dans les graisses et est très hygroscopique. On la trouve généralement dans des concentrations de 45%, 40% et 30%. L'urée est extrêmement hydrophile. [9]

### I. 2.3.2. Applications de l'urée :

L'urée a également de nombreuses applications, telles que : [9]

- **Dans les engrais** : L'urée est le plus souvent utilisée comme engrais. Elle est très polyvalente, puisqu'elle peut être utilisée pour les cultures, les légumes, les fleurs, les arbres.
- **Dans les cosmétiques** : L'urée est également utilisée dans la production de cosmétiques. L'une des propriétés les plus importantes de l'urée est son effet hydratant – c'est un humectant et elle a des propriétés hygroscopiques.
- **Dans l'industrie chimique** : L'urée est également utilisée dans l'industrie chimique - pour la production de résines urée-formaldéhyde, de colles et d'explosifs. En laboratoire, elle est un puissant dénaturant des protéines et augmente leur solubilité.
- **Dans l'alimentation** : l'urée est également un additif alimentaire Elle est utilisée comme liant dans les chewing-gums et les produits de boulangerie. Elle est également un agent de brunissement dans les bretzels fabriqués en usine.
- **Dans les aliments pour animaux** : elle constitue une source d'azote relativement bon marché et contribue à améliorer l'absorption et la digestion des aliments. Il s'agit d'un additif nutritionnel pour les aliments pour animaux.

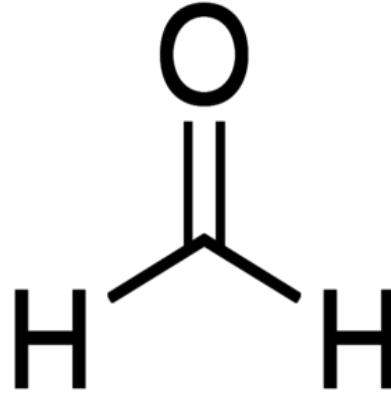
### I. 2.4. Formaldéhyde :

Le méthanal ou aldéhyde formique ou formol est un composé organique incolore qui dégage une odeur désagréable, de la famille des aldéhydes, de formule chimique  $\text{CH}_2\text{O}$ , est utilisé pour fabrication d'un grand nombre de produits industriels. À température ambiante, c'est un gaz inflammable, très soluble dans l'eau dans laquelle il forme une solution de formol. [10]





**Figure I.06 :** Formaldéhyde.



**Figure I.07 :** Structure chimique de formaldéhyde.

### **I. 2.4.1 Propriété de formaldéhyde :**

L'aldéhyde formique est un composé très réactif, Il se polymérise facilement. Dans l'eau et dans les solvants polaires tels que l'éthanol, l'acétone et l'oxyde de diéthyle, A la température ordinaire, l'aldéhyde formique est un gaz incolore, d'odeur piquante et suffocante. [10]

### **I. 2.4.2 Applications de formaldéhyde :**

- Secteur du bois en tant qu'adhésifs ou liants pour la fabrication de panneaux de particules, de panneaux de fibres de moyenne densité, de contreplaqués, de charpentes ou de lamellé-collé....
- Dans l'industrie de la finition textile (impression, apprêtage pour l'infroissabilité et l'ignifugation, ennoblissement).
- Dans la fabrication de revêtements de surface (mélaminés, Formica...).
- Monomère dans la fabrication de résines fonctionnalisées.
- Dans l'industrie du papier (fabrication de papier résistant à l'humidité, de papier couché...). [10]

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 textile.

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 textile.

Par contre, le faible tenu en milieu humide ainsi que le dégagement de formaldéhyde limitent l'emploi des résines UF.

Le taux de formaldéhyde et le rapport F:U est directement lié au degré de polymérisation de la résine UF.

Une augmentation du taux de formaldéhyde (rapport F:U ) implique une augmentation du formaldéhyde libre : une résine UF synthétisée avec un rapport formaldéhyde / urée 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 ont un rapport molaire F: U de 1 :1,2 .

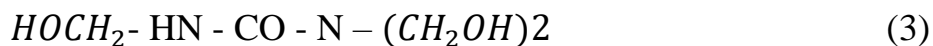
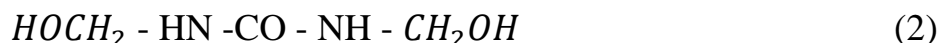
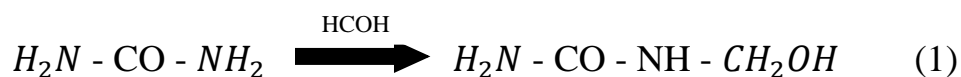
### **I. 2.5. Synthèse et réticulation des résines Urée-Formaldéhyde (UF) :**

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 UF est réalisée en deux phases : une étape alcaline de méthylation (la formation de monométhylolurée (1), diméthylolurée (2), triméthylolurée (3)) et une

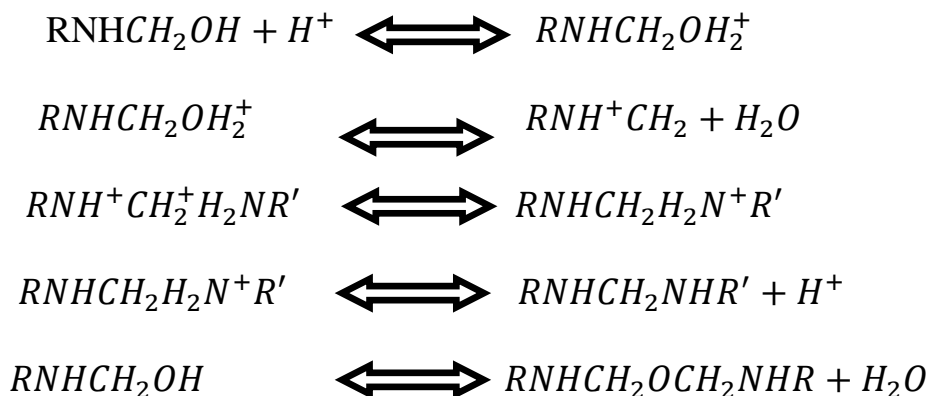
étape acide de condensation. Sur (la figure I.8) est schématisée la phase d'addition. (Les figures I.9 et I.10) représentent respectivement la phase de condensation et celle de formation du réseau tridimensionnel après durcissement de la résine UF.

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

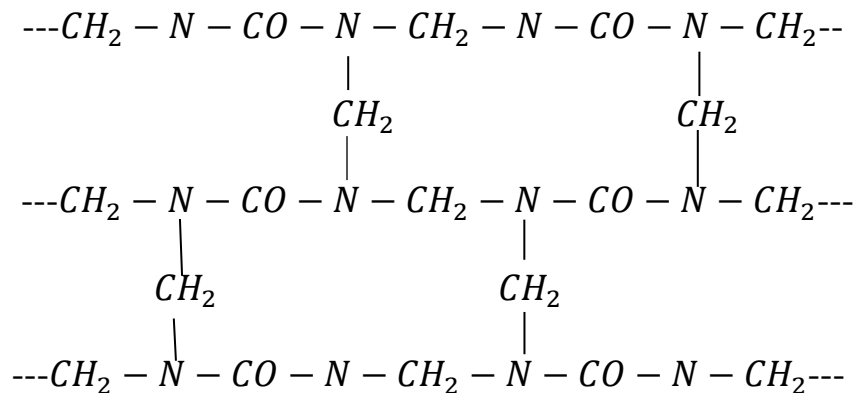
L'addition de chaque groupe méthylol sur l'urée ralentissant l'addition ultérieure d'autres groupes méthylol, la formation de tétraméthylolurée n'a jamais été observée.



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



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



Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie.

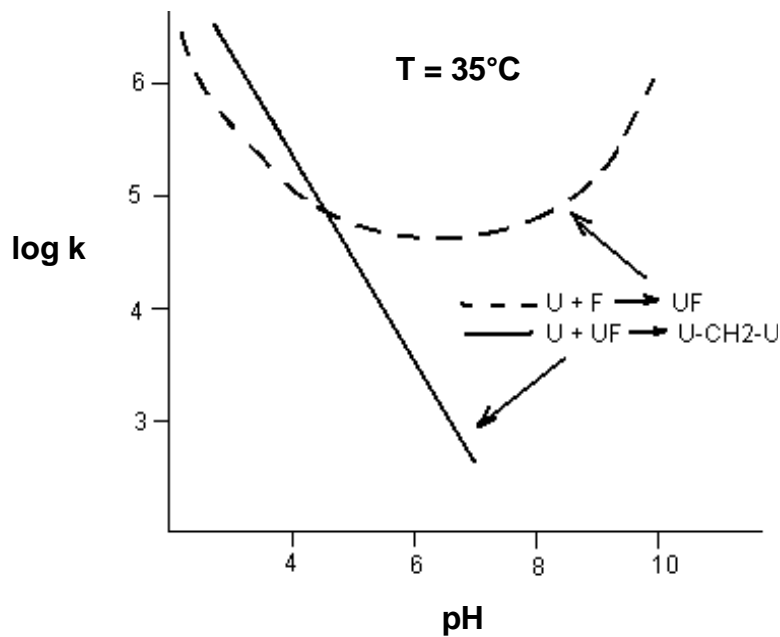
La formation de méthylolurée en milieu neutre ou alcalin est caractérisée par une première phase rapide et par une réaction plus lente d'addition bimoléculaire réversible.

L'addition est une réaction bimoléculaire avec une énergie d'activation de  $54,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [11]

L'hydrolyse est une réaction monomoléculaire avec une énergie d'activation de  $79,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [12]

La vitesse de réaction est fonction du pH (Figure I.11), avec une vitesse minimale dans l'intervalle de pH 5-8 pour un rapport molaire (F: U 1:1) et à pH 6,5 pour un rapport molaire (F: U 1: 2).

La formation de plusieurs espèces de différents poids moléculaires est fonction du temps. [13]



Influence du pH sur les réactions d'addition et de condensation de l'urée et du formaldéhyde. [13]

La distribution des poids moléculaires influence les caractéristiques d'adhésion avec le textile, comme le démontrent les études de mécanique moléculaire sur l'énergie d'adhésion.

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

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.

La préparation suit deux phases : addition et condensation

- L'addition se fait à pH alcalin à partir d'un précondensat urée + formaldéhyde (de rapport molaire  $F : U = 1 : 2$ ) ou de la formurée (appelée aussi précondensat).
- 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.

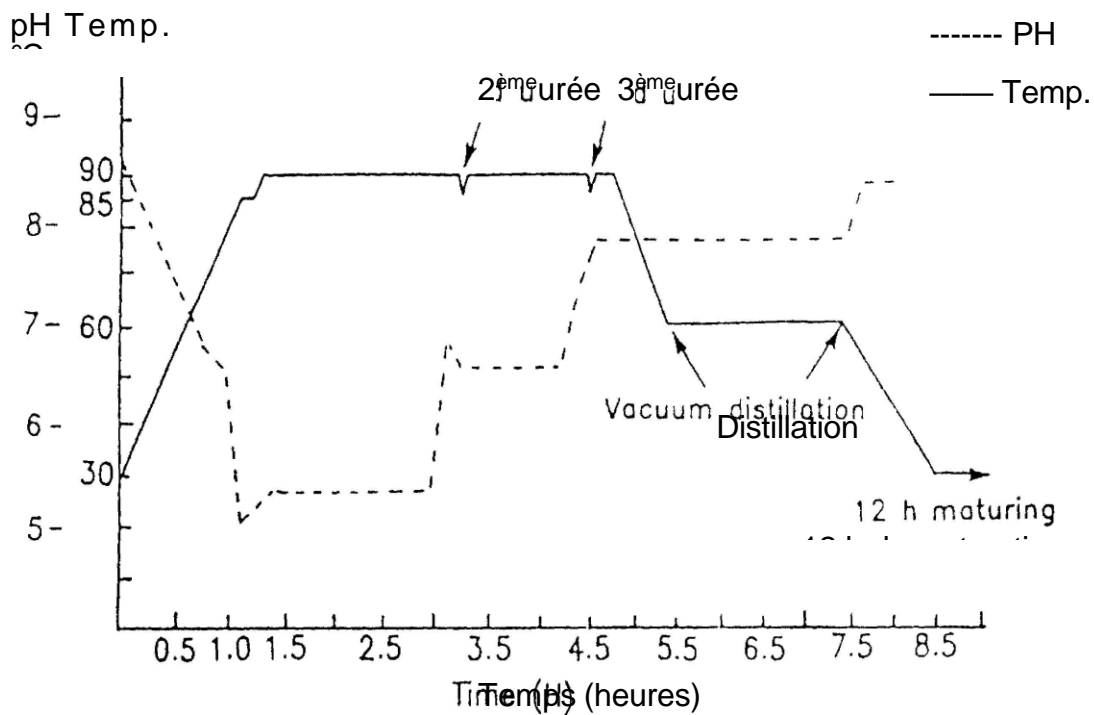


Diagramme de synthèse d'une résine UF.

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 : [14]

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[UF]}{[U].[F]}$$

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<sub>2</sub>, –NH–, urée libre).

La formation de molécules toujours plus longues se fait par des ponts méthylène (-CH<sub>2</sub>-) ou des ponts méthylène-éther (-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-).

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<sub>4</sub>Cl ou le sulfate d'ammonium, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ces sels libèrent leur acidité par réaction d'hydrolyse de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

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

## **I. 2.6. Propriétés physico-chimiques des résines Urée-formaldéhyde UF :**

### **I. 2.6.1. Extrait sec (*ES*) :**

Nous appelons extrait sec d'une résine la quantité de matière sèche restant après évaporation totale des composés volatils, calculée sur le produit liquide. Il est donc exprimé en pourcentage. [15]

### **I. 2.6.2. Viscosité ( $\eta$ ) :**

La viscosité est une propriété des fluides en mouvement que l'on peut définir par la force de frottement s'exerçant entre molécules et qui s'oppose à leur libre déplacement. Certains liquides sont très fluides ou mobiles et s'écoulent facilement (par exemple, l'eau), leur viscosité est faible. D'autres, au contraire sont peu mobiles et s'écoulent lentement (par exemple, les huiles), leur viscosité est élevée.

[16]

Une forte viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer, à glisser les unes par rapport aux autres. Cette difficulté peut avoir deux origines :

- l'existence entre molécules d'interactions particulièrement fortes comme des liaisons hydrogène.
- la grosseur des molécules (ou des agrégats moléculaires) : plus elles sont lourdes et grosses, donc de forme plus compliquée, plus elles se gênent les unes vis à vis des autres.

Nous distinguons deux types de viscosités :

- a) La viscosité dynamique concerne les fluides newtoniens pour lesquels cette valeur est constante.
- b) La viscosité cinématique concerne les fluides non newtoniens pour lesquels la valeur de la viscosité dépend de la température et de la pression et n'est plus constante. Les fluides non newtoniens peuvent être thixotropes : un cisaillement constant prolongé dans le temps réduit la viscosité du liquide, mais après un certain temps au repos, le liquide reprendra sa valeur initiale de viscosité.

### I. 2.6.3. pH :

Le pH est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Pendant ce travail, nous avons réalisé les mesures de pH à l'aide d'un pHmètre AD1030 (Adwa), muni d'une électrode à immersion résistant jusqu'à 110°C et d'une sonde pour la mesure de la température. Après calibration, dans une gamme de pH comprise entre 4, 7 et 10, nous avons suivi les variations de pH pendant la synthèse des résines UF. [17]

La stabilité du pH dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature de la solution et la concentration des espèces chimiques présentes. Certaines solutions peuvent être plus stables que d'autres en raison de leur composition chimique spécifique. [17]

Des tampons peuvent être utilisés pour maintenir la stabilité du pH. Les tampons sont des solutions qui contiennent à la fois un acide faible et sa base conjuguée (ou une base faible et son acide conjugué). Ils agissent en réagissant avec les ions H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> ajoutés, ce qui permet de maintenir le pH relativement constant. [17]



**I. 2.6.4. Densité :**

La densité est une mesure de la masse d'un objet ou d'une substance par unité de volume. Elle est souvent représentée par le symbole  $\rho$  (rho) et est calculée en divisant la masse de l'objet par son volume. La densité est une propriété importante utilisée dans de nombreux domaines scientifiques, tels que la physique, la chimie et la géologie, pour caractériser les matériaux et les substances. [18]

**I. 2.6.5. Aspect et stabilité des résines UF :****Aspect :**

Les résines peuvent être transparentes, translucides ou opaques, selon leur composition chimique et leur traitement. Certaines résines sont spécifiquement conçues pour être transparentes et offrir une excellente clarté optique, tandis que d'autres peuvent être colorées ou pigmentées. L'aspect final des résines dépend également de leur méthode de fabrication et des éventuels additifs utilisés pour améliorer certaines caractéristiques. [19]

**Stabilité chimique :**

Les résines peuvent varier en termes de stabilité chimique, en fonction de leur composition. Certaines résines sont hautement résistantes à l'attaque des produits chimiques, des solvants ou des agents corrosifs, ce qui les rend adaptées à des applications spécifiques, telles que les revêtements de sols ou les réservoirs de produits chimiques. D'autres résines peuvent être moins stables et nécessiter une protection supplémentaire contre les agressions chimiques. [19]

**Stabilité thermique :**

La stabilité thermique des résines fait référence à leur capacité à résister aux hautes températures sans se déformer, se dégrader ou perdre leurs propriétés physiques. Certaines résines sont conçues pour être utilisées dans des environnements à haute température, comme les moteurs automobiles ou les équipements électroniques, tandis que d'autres résines sont plus adaptées aux températures ambiantes. [19]

### I. 2.6.6. Faible émission de formaldéhyde :

Les résines UF ont connu des développements importants pour réduire leur émission de formaldéhyde, un composé chimique potentiellement nocif pour la santé humaine. Des variantes de résines UF à faible teneur en formaldéhyde ont été développées pour répondre aux normes de réglementation en matière d'émissions de composés organiques volatils (COV). [20]

### I. 2.6.7. Temps de gélification :

Le temps de gélification des résines urée-formaldéhyde (UF) peut varier en fonction de plusieurs facteurs, tels que la composition spécifique de la résine, les conditions de mélange et de catalyse, ainsi que la température ambiante. Généralement, les résines UF ont un temps de gélification relativement court, ce qui signifie qu'elles durcissent rapidement après le mélange.

Dans des conditions normales, le temps de gélification des résines UF peut être de l'ordre de quelques minutes à quelques heures. Toutefois, il est important de noter que différentes formulations de résine UF peuvent avoir des temps de gélification différents. Certains fabricants peuvent également proposer des résines UF spécifiques avec des temps de gélification plus longs pour permettre une manipulation prolongée avant le durcissement. [21]

## I. 2.7. Applications des résines UF :

Les résines urée-formaldéhyde (UF) sont largement utilisées dans de nombreux domaines en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques : [22]

- **Produits textiles :** Les résines UF sont utilisées dans le traitement des tissus pour améliorer leur résistance à l'abrasion, à l'eau et aux produits chimiques. Elles sont également utilisées dans la finition des textiles pour leur conférer des propriétés ignifuges.
- **Adhésifs :** Les résines UF sont utilisées comme agents liants dans la fabrication d'adhésifs, en particulier pour les applications nécessitant une forte adhérence, comme les panneaux de particules, les contreplaqués.

- **Panneaux de particules** : Les résines UF sont fréquemment utilisées dans la production de panneaux de particules, tels que les panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) et les panneaux de particules à base de bois. Ces panneaux sont utilisés dans la construction de meubles, d'armoires et d'autres applications où une surface lisse et résistante est requise.
- **Produits de papier et de carton** : Les résines UF sont utilisées dans la production de papier et de carton pour améliorer les propriétés mécaniques, l'adhérence des fibres et la résistance à l'humidité. Elles permettent d'obtenir des papiers et des cartons plus rigides et résistants.
- **Composites** : Les résines UF sont utilisées dans la fabrication de composites renforcés de fibres, tels que les composites de fibres de verre. Elles agissent comme un liant pour les fibres, ce qui confère au composite des propriétés mécaniques améliorées, une résistance à l'humidité et une stabilité dimensionnelle.

**CHAPITRE II**  
**MATERIEL ET METHODES**

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 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.

## 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	$CH_4N_2O$	46% azote	1.32	9	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	2,8- 4	liquide toxique incolore, odeur acre Masse molaire : 30.026g/mol.
Ammoniaque en solution	$NH_4OH$	20%	0.94	13.01	solution incolore, odeur très piquante masse molaire : 35.045g/mol.
Hydroxyde de Sodium en solution	NaOH	16 %	1.47	11.8	Base forte, transparente, soluble dans l'eau. Masse molaire : 39.997g/mol.
Acide Acétique en solution	$CH_3COOH$	30%	1.05	2.4	Liquide incolore, odeur piquante, Solidifie à 16°C, miscible. Masse molaire : 60.1 g/mol.
Acide chlorhydrique en solution	HCL	36%	1.2	2.5	Acide fort, d'odeur âcre, soluble dans l'eau. Masse molaire : 36.461 g/mol.

## II. 2. Méthodes :

### II. 2. 1 Formulation et synthèse de la résine Urée Formaldéhyde (UF) :

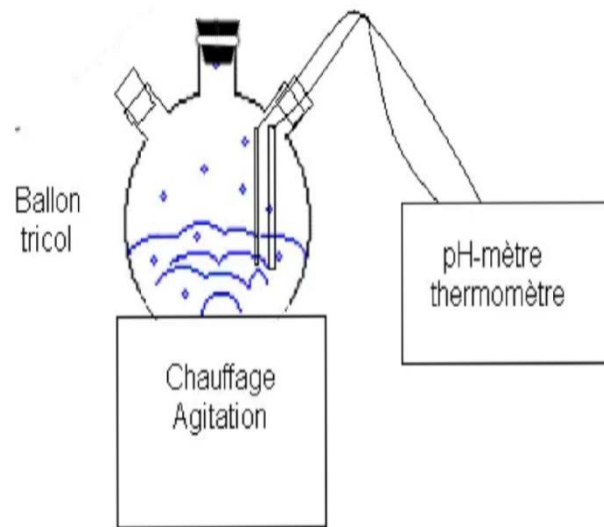
#### a) *Première phase : Méthylolation,*

Dans un réacteur de laboratoire de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un pH mètre et d'un système d'agitation magnétique (Figure II.1), on met un volume d'une solution de formol à 37 % et un volume d'une solution d'ammoniaque à 20%. 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  $\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{méthyl}}$  considéré dans ce travail comme étant un facteur de contrôle. Dans le cas où l'addition de l'urée a été partielle, le restant sera ajouté séquentiellement, dans la phase de polycondensation et neutralisation. Après dissolution de l'urée, on ajuste le pH du mélange au pH 9 avec une solution de soude à 16 %.

Le mélange est ensuite porté à 90°C, 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.

Après 70 min de réaction, l'addition de la soude caustique est arrêtée et on procède directement à la mesure de l'extrait sec, *ES*. Le chauffage est poursuivi à environ 90°C pendant un total de 90 minutes et on mesure de nouveau l'extrait sec de la matière issue de la méthylation (méthyl-urée).



**Figure II.1** : réacteur utilisé pour la synthèse des résines.

**b) Deuxième phase : polycondensation (Acidification),**

On procéda à la diminution du pH tout en maintenant la température fixe à 90°C. Dans cette phase nous avons eu à utiliser soit de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique. Arrivé au pH 7,6, on mesure l'extrait sec de la solution pour éventuellement procéder à sa concentration, par évaporation de l'eau, si besoin (Essai 01, 06, 09). On continue alors le processus d'acidification jusqu'à à pH cible (6,6, 5,5 ou 4,5, selon les essais) et on rajoute, si besoin (en fonction des essais) une première quantité d'urée pour ajuster la fraction molaire  $\left(\frac{F}{U}\right)_{Polyc}$  à une valeur plus faible. On prélève des échantillons chaque 05min pour mesurer leur extrait sec et leur densité,  $D$ . Cette opération a été entreprise sur durée de 30mn qui est associée à la fin de la phase de polycondensation.

**c) Troisième phase : Neutralisation au pH 7,6 :**

L'objectif de la phase de neutralisation est de stopper le processus de polycondensation. Le pH est ajusté à 7,6 avec une solution d'ammoniacale. Nous avons opté soit pour un schéma 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.

**d) Quatrième Phase : Concentration sous vide,**

Concentrer dans un évaporateur (Figure II.2) à 40 mm, Hg, abs. Pression et température à 40°C, puis vérifié chaque 15 mn l'extrait sec. Le concentré est refroidi à 25°C. (selon les essais).





**Figure II.2 :** concentration sous vide.

Dans le tableau (II.2) sont regroupées toutes les variantes des essais réalisés, tenant compte du rapport molaire  $F/U$ , du pH d'acidification, de la durée de la polycondensation ainsi que de la méthode d'addition d'urée.

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

Essais (par ordre chronologique)	Les quantités des matières	Fraction molaire $F/U$	pH acidification	Concentration par évaporation d'eau
01	$V_F = 87\text{ml}$ $V_{Am} = 5,68\text{ml}$ à 20% $V_U = 200\text{ml}$ à 50%	$F/U = 0,6$	-	Vérification de l'extrait sec chaque 15mn pendant 1h.
02	1000ml ( essai pilote )	$F/U = 0,6$	Acidification de la résine essai pilote au pH 6,6	-
03	$V_F = 435\text{ml}$ $V_{Am} = 60\text{ml}$ $m_U = 500\text{g}$	$F/U = 0,6$	5,7	-
04	$V_F = 675\text{ml}$ $V_{Am} = 93,16\text{ml}$ $m_U = 500\text{g}$	$F/U = 1$	6,6 puis 5,5	-

05	$V_F = 611,37\text{ml}$ $V_{Am} = 368,38\text{ml}$ $m_U = 345,82\text{g}$	$F/U = 1,4$	6,6	-
06	$V_F = 682,14\text{ml}$ $V_{Am} = 410,25\text{ml}$ $m_U = 270\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{méthyl}}$ $= 2$	6,6	-
	$m_U = 90\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{polyc}}$ $= 1,5$		-
	$m_U = 180\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{neut}}$ $= 1$		-
07	$V_F = 682,14\text{ml}$ $V_{Am} = 410,25\text{ml}$ $m_U = 270\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{méthyl}}$ $= 2$	6,6	Concentration de la résine acidifiée du rapport F/U=1, vérification de leur extrait sec chaque 30mn pendant 140 mn.
	$m_U = 90\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{polyc}}$ $= 1,5$		
	$m_U = 180\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{neut}}$ $= 1$		
08	$V_F = 682,14\text{ml}$ $V_{Am} = 410,25\text{ml}$ $m_U = 270\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{méthyl}}$ $= 2$	5,5 puis 4,5	-
	$m_U = 90\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{polyc}}$ $= 1,5$		
	$m_U = 180\text{g}$	$\left(\frac{F}{U}\right)_{\text{neut}}$ $= 1$		

## II. 2.2 caractérisations 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, le pH, la densité, la solubilité, l'imperméabilité et la rhéologie de la résine.

### II. 2.2.1 Détermination de l'extrait sec :

On opère généralement sur des prises d'essai de 2 grammes et toutes les pesées se font au mg près.

Nous déterminons la masse d'une coupelle en verre à l'aide d'une balance de précision et nous déposons la masse de produit dans la coupelle. On la place dans un micro-onde pour accélérer sa déshydratation en 01 minute. A la sortie, l'ensemble coupelle + produit résiduel est pesé à masse constante.

L'extrait sec ES est alors défini en pourcentage par la formule suivante :

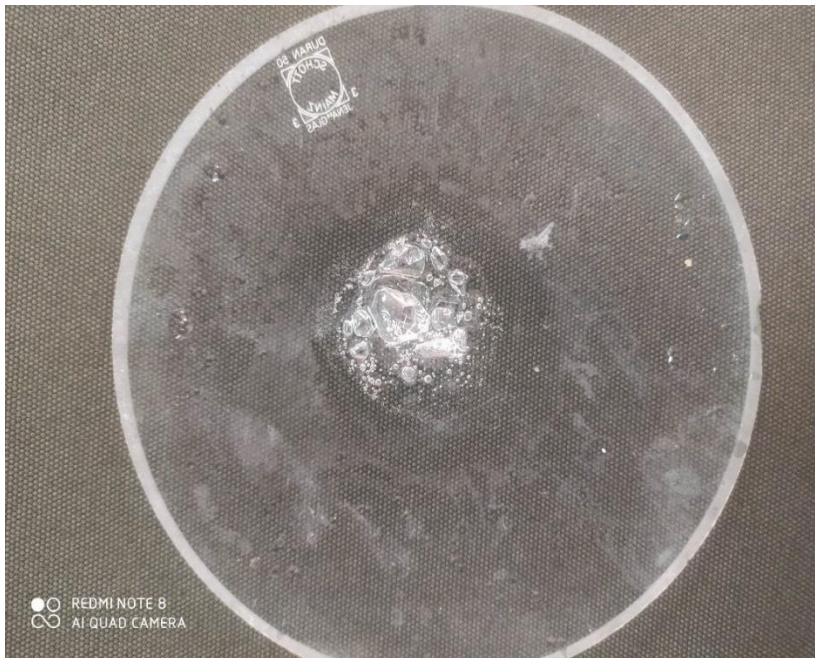
$$ES (\%) = \frac{(M_{pr} - M_{cv})}{M_{pi}} \times 100 \quad (1)$$

Où :

$M_{pr}$  = masse coupelle + produit résiduel (g)

$M_{cv}$  = masse de la coupelle vide (g)

$M_{pi}$  = masse de produit initial (g)



**Figure II.3 :** Résine après séchage.

### II. 2.2.2 Détermination du pH :

Le pH est mesuré à l'aide d'un pHmètre de marque AD1030 (Adwa), muni d'une électrode à immersion résistant jusqu'à 110°C et d'une sonde pour la mesure de la température. Après calibration, dans une gamme de pH comprise entre 4, 7 et 10, nous suivons les variations du pH pendant la synthèse des résines UF.

### II. 2.2.3 Détermination de 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 :

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

Où :

$m_f$  = masse de pycnomètre + résine

$m_i$  = masse de pycnomètre vide

### II. 2.2.4 Détermination de la solubilité :

Pour déterminer la solubilité des résines urée-formaldéhyde, on procède de la manière suivante :

Dans un bécher, nous mettons une quantité connue de résine urée-formaldéhyde à une quantité appropriée de solvant (eau distillée), puis mettons la solution sous agitation pendant un certain temps pour favoriser la dissolution de la résine.

Nous surveillons la solution pour détecter toute dissipation de la résine. Si la résine se dissout complètement, la solution deviendra claire. Sinon, nous observons la présence de particules insolubles ou de précipités.

## II. 2.2.5 Détermination de l'imperméabilité :

L'imperméabilité est la propriété d'un matériau ou d'un objet qui le rend résistant à la pénétration de l'eau ou d'autres liquides. Un matériau imperméable est conçu de manière à empêcher l'eau de passer à travers lui, assurant ainsi la protection contre l'humidité et les infiltrations. Cette caractéristique est particulièrement importante dans de nombreux domaines tels que l'industrie textile, la construction, la fabrication de produits chimiques et bien d'autres.

L'imperméabilité peut être évaluée selon différentes normes et mesures, telles que l'indice de résistance à l'eau (exprimé en millimètres de colonne d'eau), qui indique la pression hydrostatique maximale qu'un matériau peut supporter sans laisser passer l'eau. Plus l'indice est élevé, plus le matériau est imperméable.

**Le principe est simple :** nous avons une Toile de bâche 100% coton, traitée, non ignifugée non imperméabilisée,

➤ Description de l'analyse :

Nous avons réalisé un bain d'imperméabilité pour voir l'effet de la résine en tant que réticulent d'un mixte de polymères hydrofuge et oléofuge.

➤ Traitement imperméabilité :

Nous avons préparé dans un bain 10 ml d'un co-polymère, la résine (réticulant), eau déminéralisé et l'acide acétique pour un ph de bain 5.5 avec le taux d'exprimage pickup. Nous avons imprégné dans le bain pendant 2 min par foulrage. Puis séchée dans une étuve température : 120°C-140°C avec thermofixation : 160°C-180 °C pendant 3min.

Une éprouvette est soumise à une pression d'eau qui augmente régulièrement sur une face de la toile de bâche, dans des conditions normales, jusqu'à ce que l'eau traverse en trois emplacements. La pression au moment où l'eau traverse la bâche au troisième emplacement est notée. La pression d'eau appliquée depuis le dessus de l'éprouvette.



**Figure II.4 :** Un impermeabili-mètre



**Figure II.5 :** toile de bâche sous traitement.

### II. 2.2.6 Détermination de la Rhéologie :

La rhéologie est la science de la déformation et de l'écoulement des matériaux. Elle étudie la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées, et ne s'intéresse au matériau que du point de vue macroscopique. Cependant, le scientifique cherche à relier le comportement rhéologique d'un objet à son état de structure microscopique.

Dans le cas particulier des polymères, la rhéologie n'étudie pas donc que des déplacements qui sont grands par rapport à la taille des macromolécules. Les mouvements intramoléculaires et les enchevêtrements des chaînes sont des mouvements que la rhéologie, par nature, ne peut pas décrire. En revanche, ces mouvements locaux sont à la base de l'explication du comportement rhéologique des polymères. [23]

Pour un fluide Newtonien, la courbe de viscosité est une droite. Ceci sous-tend que la viscosité n'est pas affectée par la variation du gradient de vitesse. Tous les liquides dont le comportement répond à cette caractéristique sont dénommés "**Newtoniens**".

De nombreux autres liquides ne présentent pas ce comportement simple lors de l'écoulement, leurs viscosités, dites "apparentes", dépendent du gradient de vitesse. Ils sont dits "**non Newtoniens**" et peuvent se diviser en trois catégories : les fluides rhéofluidifiants, rhéoépaississants et plastiques.

➤ Descriptions de rhéomètre :

Les analyses rhéologiques sont exécutées sur le rhéomètre à contrainte et déformation imposées de marque MCR 302 Anton Paar Physica (Anton Paar, GmbH, Germany), le dispositif est muni d'un logiciel Rhéo-plus/32 V3.62 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.



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.

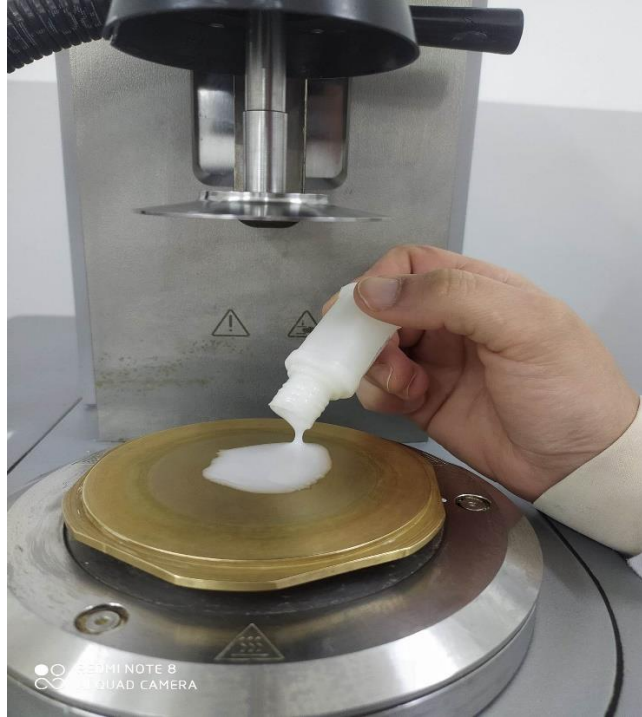


**Figure II.6 :** Image représentant le rhéomètre MCR 302

➤ Protocol utilisé pour l’étude :

Nous prenons un échantillon d’une résine urée formaldéhyde et on le met dans le système de mesure CP60-1/TG du rhéomètre à 20°C. On impose une rampe croissante en vitesse de cisaillement de  $0,0001s^{-1}$  à  $1000s^{-1}$ . 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 des résines de déstructuration et donc de thixotropie. On mesure alors la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement et donc les courbes d’écoulement.





**Figure II.7 :** Échantillon d'une résine sur le rhéomètre MCR 302

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

Ce chapitre expose et discute l'essentiel des résultats expérimentaux des résines urée formaldéhyde. Bien évidemment les résultats sont présentés par ordre chronologique, respectant la démarche empruntée, basée sur une méthodologie séquentielle de type : Hypothèses – Expérimentation - Analyse & Observation – nouvelles Hypothèses. Au vu des travaux des différents auteurs sur le développement des résines urée-formaldéhyde [US patent 3462256A-1964], il a été constaté que la fraction molaire formol-urée est très large, variant de 0,4 à 3 voir 4 et 5, à l'image du produit UFC 80 qui présente une fraction molaire  $\frac{F}{U}$  de 5. C'est pourquoi, il a été décidé de travailler dans le domaine de 0,6 à 2,4. Lorsque la valeur  $\frac{F}{U}$  est relativement basse, sera maintenue constante pendant tout le processus de synthèse chimique : de la méthylation, à l'acidification et neutralisation. A noter que lorsque cette valeur est basse, 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  $\frac{F}{U}$  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 au fur et à mesure du déroulement du schéma de la synthèse par rajout successif d'urée.

### III.1. Essai 01 résine $F/U = 0,6$ :

Sur le tableau III.1, sont regroupés les différents paramètres opératoires ainsi que les valeurs de l'extrait sec. A noter que l'essai 01 consistait en la mise au point d'une résine juste méthyolée. L'urée a été dissout préalablement dans l'eau et le formol mélangé avec de l'ammoniaque. 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%

Après 70mn de réaction, supposée de méthylation, nous avons obtenu un extrait sec de 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 totale. 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 leurs propriétés volatiles. Ainsi, on peut dire qu'il y a eu un gain de matière solide de 23% qui représente la différence des deux matières solides en amont et en aval à 70mn de la réaction. Ceci démontre la formation de nouvelles substances d'urée méthylolé. A 90mn, l'extrait sec a augmenté à 65%. Ceci impose une suite de la réaction 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 méthylolée, vue le volume important d'eau utilisé (solution d'urée et formol en solution). Pour ce faire, nous avons imposé du vide poussé à la résine pendant une durée d'une heure, à 40°C et des prélèvements ont été effectués chaque 15mn pour mesurer l'extrait sec. Bien évidemment, le pH de la solution résineuse n'a pas été modifié. Le tableau (III.2) regroupe les valeurs de l'extrait sec de la résine suite à sa concentration par le vide, en fonction du temps.

**Tableau III.2 :** Evolution de l'extrait sec de la résine, suite à son concentration par le vide en fonction du temps.

Temps	Aspect	T°C	Extrait sec %
0 mn	transparent	40°C	65%
15 min	transparent	40°C	71 %
30 min	transparent	40°C	75%
45 min	Turbide	40°C	74%
1 h	Turbide	40°C	71%

Au vu des valeurs enregistrées de l'extrait sec des différentes résines en fonction du temps, il apparaît clairement que nous avons gagné approximativement 7% en extrait sec, vue la fluctuation des valeurs autour d'une valeur moyenne de  $72\% \pm 3\%$ . 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 perspectives. Nous constatons également que l'aspect des résines a changé dans le temps, passant du transparent à légèrement turbide, Tableau (III.2), et cela à partir 45 mn du vide. Ceci peut être expliquée par le fait que lors de l'application du vide, l'eau passe à son état gazeux et se transforme en des bulles d'air qui

remontent la résine pour être évacuée. Ce phénomène est accompagnée par une élévation de la viscosité et donc une augmentation des frottements hydrodynamiques qui empêcheraient, à un certain moment, le mouvement ascendant des bulles d'air, 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 une heure de vide, présentait des propriétés d'adhésion très spectaculaire et n'a pas durcit dans le temps, d'où les applications potentielles de cette préparation en tant que colle ou même en tant qu'époxy. Toutefois, cette préparation ne peut être transposable à l'échelle industrielle, vue la complexité du procédé de fabrication, notamment par rapport à l'application du vide.



**Figure (III.01) :** photo illustrant l'aspect de la résine F/U 0,6 concentrée, fraîchement préparée.



**Figure (III.02) :** résine F/U 0,6, au repos après 15 jr.

### **III.2. Essai 02 (pilote 100L) résine F/U = 0,6, acidifiée au pH= 6,6 :**

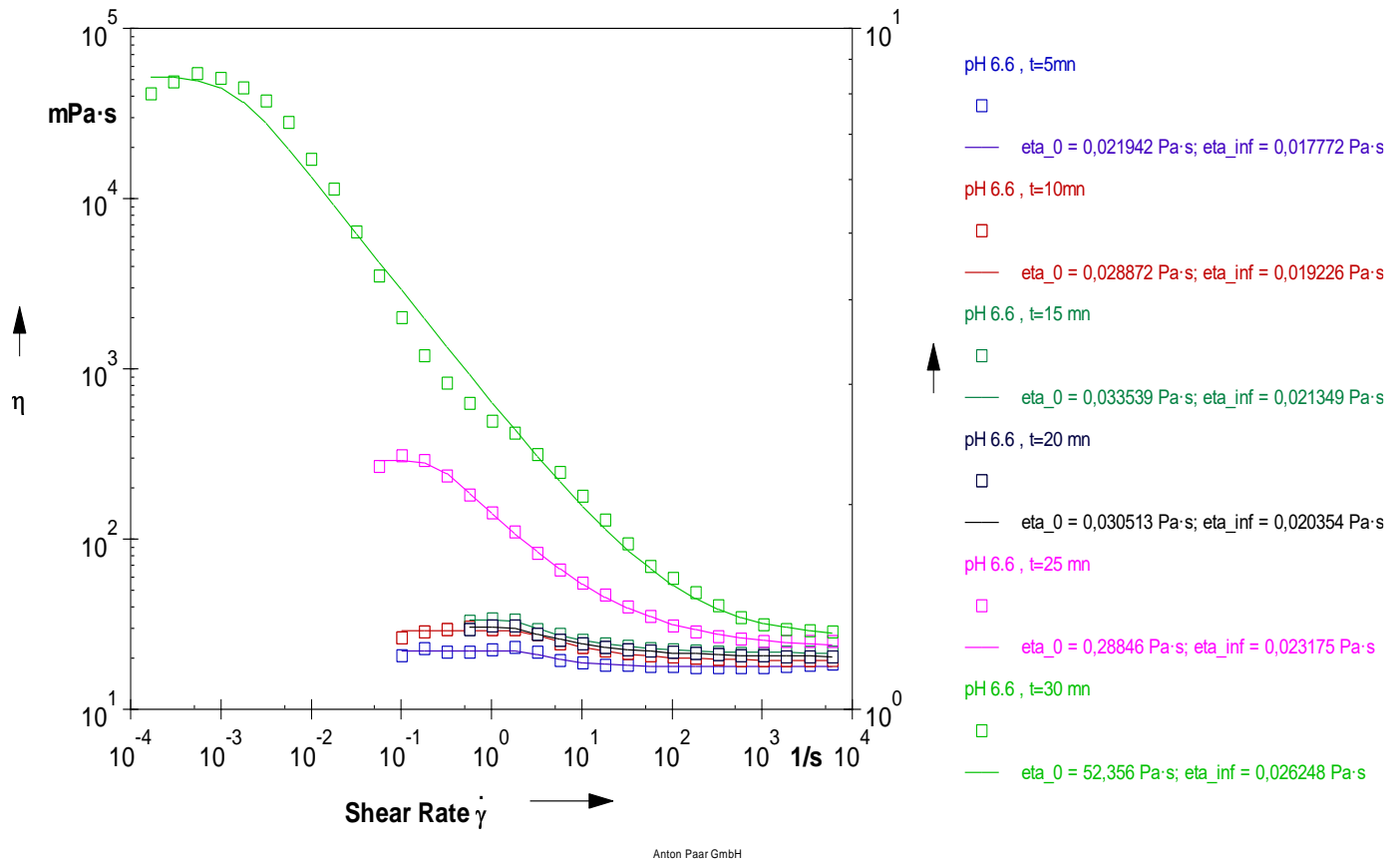
L'essai 02 consistait en une polycondensation d'un échantillon d'un lot industriel de fabrication d'une réaction de méthylation avec les quantités de 43,5 L de formol en solution à 37%, de 9,2L d'ammoniaque à 20% et d'une masse de 50Kg d'urée (T 90°C et pH 9,2). La polycondensation a été exécutée dans des conditions de pH 6,6 à 90°C. Chaque 05 minutes, on procédait à des prélèvements afin d'analyser l'évolution de l'extrait sec ainsi que le comportement rhéologique. Le tableau III.3 résume les valeurs de l'extrait sec dans le temps qui malheureusement paraissent seulement fluctuer au tour d'une valeur moyenne de  $47 \pm 4\%$ . Cette valeur représente, en fait, la teneur de l'extrait sec de l'urée, avant même la réaction de méthylation. Aussi, peut-on déduire

l'absence quasi-totale de matière active de méthyl-urée qui est le principal élément dans le processus de polycondensation.

**Tableau III.3** : Evolution de l'extrait sec de la résine pilote (100 L) *F/U* 0,6 lors de sa phase de polycondensation au pH 6,6.

Temps	Extrait sec %
0 mn	46,7 %
Après 05 min	45 %
Après 10 min	44 %
Après 15 min	51 %
Après 20 min	46 %
Après 25 min	48 %
Après 30 min	49 %

Les courbes d'écoulement des différents prélèvements de polycondensats en fonction du temps de la réaction, sont représentées sur la figure (III.3). Malgré l'absence quasi-totale de la matière active méthyl-urée, on remarque une évolution positive de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement, notamment, à 25 mn, où on enregistre un saut significatif de la viscosité. En deçà de 20 mn, les courbes d'écoulement ont eu un comportement rhéologique quasi-newtonien, ce qui démontre l'absence quasi-totale des macromolécules responsables du rehaussement de la viscosité, particulièrement au taux de cisaillement nul. Au-delà de 20mn, la viscosité au taux de cisaillement nul a augmenté de manière spectaculaire en gagnant une décade à 25mn et trois décades à 30mn. D'ailleurs, l'anomalie newtonienne s'est accentuée, à ces temps, par un écart marqué très important entre la viscosité à cisaillement nul et la viscosité à cisaillement infini, d'où un comportement franchement non newtonien.



**Figure (III.03) :** Courbes d'écoulement des résines lors de la phase de polycondensation en fonction du temps. (F/U 0,6, pH 6,6)

Ce changement au niveau du comportement rhéologique des résines en fonction du temps, impose alors la formation de macromolécules, de polyméthyl-urée. Ainsi, en dépit de l'absence quasi-totale de molécules méthylolées, le système a répondu au processus de polycondensation, mais reste relativement médiocre, car les viscosités les plus fortes, au taux de cisaillement nul, sont dans la décade de  $10^4$  mPa.s ; soit 10 Pa.s seulement.

### **III.3. Essai 03 résine F/U = 0,6, acidifiée au pH 5,7 :**

Les conditions d'utilisation de la nouvelle préparation méthylolée, en vue d'effectuer l'essai de polycondensation par acidification, a été inspirée du brevet d'invention US patent 3462256A – 1964. En effet, les inventeurs ont utilisé un volume d'ammoniaque de 60ml à 20%, plus important par rapport à celui utilisé dans les deux essais 01 et 02. En plus, pour éviter l'utilisation excessive



d'eau, l'urée pure, dans sa forme granulée, a été solubilisée directement dans la solution formol-ammoniaque. Les conditions d'acidification ont été modifiées au pH 5.7, pour voir l'impact de ce paramètre, en comparaison aux conditions de pH 6.6 de l'essai 02. Le tableau (III.4) montre l'évolution de l'extrait sec ainsi que l'aspect des résines en fonction du temps.

**Tableau III.4 :** Evolution de l'extrait sec et de l'aspect de la résine *F/U* 0.6 polycondensée en fonction du temps, au pH 5,7.

Paramètre	pH	T°C	Extrait sec %	Aspect
Début 0 min	9.6	90°C	49 %	Transparent
Après 30 min	5.7	90°C	61 %	Blanc
Après 60 min	5.7	88°C	72 %	Blanc
Après refroidissement, 24h de repos	6.7	25°C	-	Blanc durcie

Il apparait clairement, au regard du tableau (III.4) que l'extrait sec a augmenté significativement après une heure d'acidification, passant de 50% à 70%. D'ailleurs, initialement, la résine était transparente, puis commençait à changer d'aspect devenant opaque mais restant liquide. Toutefois, après refroidissement, la résine commençait à épaissir en présentant un aspect franchement résineux, figure (III.04). Ceci peut être intéressant pour entrevoir des essais d'application, en tant qu'agent agglomérant et collant, dans le cadre de l'industrie du bois.



**Figure (III.04) :** photo illustrant l'aspect de la résine juste après refroidissement.

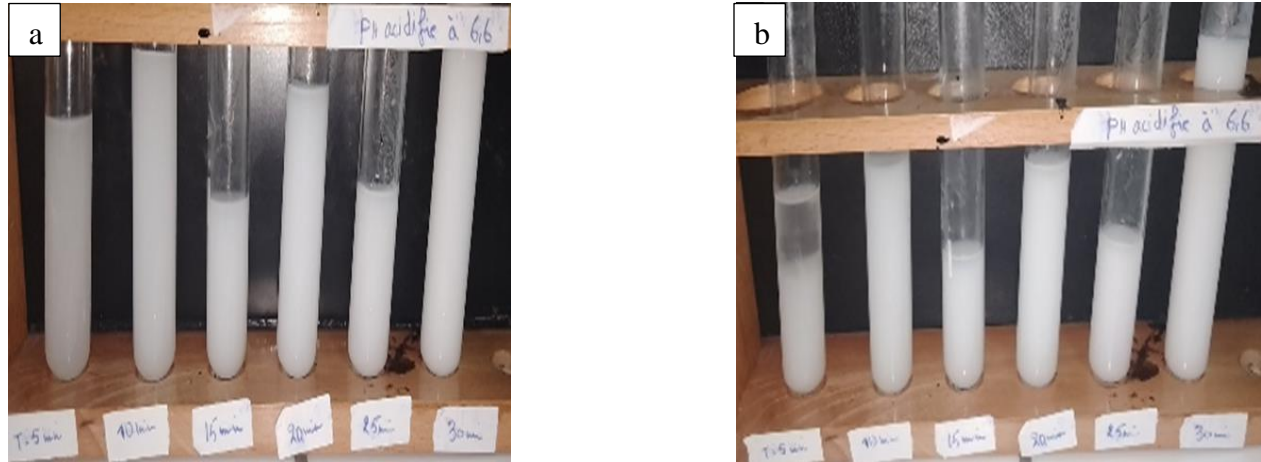
#### **III.4. Essai 04 résine F / U = 1, acidifiée aux pHs =6.6 et 5.5 :**

Dans cet essai, N°04, nous avons augmenté la fraction molaire  $\frac{F}{U}$  à 1, dans l'optique de mettre en jeu plus de formol, matière nécessaire à la formation de groupements méthylolés. Vue la non disponibilité d'une préparation méthylolée servant comme matière à polycondenser, nous avons réalisé nous-même cette préparation et entamé la phase de polycondensation aux deux pHs 5,5 et 6,6. Le volume d'ammoniaque a été augmenté, du fait de l'augmentation du formol, afin de garder un rapport molaire constant de ces deux éléments en référence à l'essai 03. 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. A la fin de la réaction, le produit était transparent avec un extrait sec de  $51 \pm 4\%$ , ce qui permet de confirmer une méthylation partielle de l'urée.

Le produit, une fois, soumis aux conditions de polycondensation, au pH 6,6 est resté transparent pour les temps courts d'acidification (10 mn). Toutefois, l'extrait sec a enregistré une valeur qui est restée stable par la suite, aux alentours de  $67 \pm 3\%$ . Ce résultat est à notre avis intéressant, dans le sens où il y eu polycondensation. D'ailleurs, au-delà de 10mn, l'aspect de la résine est devenu turbide et même opaque à partir de 25mn. A noter, qu'une fois refroidie, toutes les résines présentaient un aspect laiteux, à l'image de la photo, sur la figure (III.05-a). Ces mêmes résines, laissées au repos pendant 24h, ont enregistré des séparations de phase, à l'exception de celui associé au temps de 30mn. Le déphasage semble de moins en moins important avec la durée d'acidification, figure (III.05-b).

**Tableau III.5 : Résultats d'acidification au ph 6,6 de résine F/U=1**

Paramètre	Extrait sec %	Aspect
T = 0min	58 %	Transparent
Après 5 min	61 %	Transparent
Après 10 min	70 %	Transparent
Après 15 min	65 %	Turbide
Après 20 min	66 %	Turbide
Après 25 min	68 %	Blanc
Après 30 min	70 %	Blanc



**Figure (III.05) :** Photos illustrant l'aspect de la résine acidifiée au pH 6,6 : a : résine fraîchement préparée, b : résine au repos après 24h.

Concernant la deuxième série, associée au pH de polycondensation de 5,5, toutes les résines, y compris celles aux temps très courts de 05 mn sont devenues laiteuses, avec une augmentation spectaculaire de l'extrait sec aux alentours de  $60\% \pm 2\%$ , tableau (III.6). On remarque toutefois, qu'au-delà de 20 mn, l'extrait sec a chuté de manière drastique aux alentours de  $45 \pm 3\%$ , ce qui ne peut être normal, sauf s'il s'agissait d'une sédimentation des éléments macromoléculaire, issus de la polycondensation, dû au grossissement de leur taille et donc deviennent plus susceptibles au mécanisme de sédimentation gravitationnelle. Cette hypothèse peut être justifiée, par le fait que cet extrait sec est plus petit que celui de l'urée mise en jeu, d'avant réaction qui présentait une teneur de 45%. Une autre raison qui justifie la sédimentation est la façon de prélever les échantillons du bécher qui se faisait d'en haut (au niveau de l'interface) à  $T = 90^\circ\text{C}$ . Or, à cette température, la viscosité est très basse et donc les colloïdes de polyméthyl-urée sédimentent avec l'augmentation de la taille et donc en haut, la teneur en matière polymérique est plus faible. Cette supposé sédimentation n'a pas généré surnageant transparent ce qui laisse penser à une sédimentation défloculée et sélective, par rapport à la taille, auquel cas la résine garde son aspect laiteux, sans enregistrer une séparation de phase macroscopique, figure (III.6-a). D'ailleurs ces résines sont restées stables après 24h de repos, figure (III.6-b), dû au fait que la température de stockage est

relativement basse (20°C) et donc, on est probablement dans le cas d'une stabilité de type hydrodynamique.

**Tableau III.6** : Résultats d'acidification au pH 5.5 de résine F/U=1

Paramètre	Extrait sec %	Aspect
T= 0min	61 %	Blanc
Après 5 min	62 %	Blanc
Après 10 min	59 %	Blanc
Après 15 min	60 %	Blanc
Après 20 min	39 %	Blanc
Après 25 min	45 %	Blanc
Après 30 min	44 %	Blanc



**Figure (III.06)** : Photos illustrant l'aspect de la résine acidifiée au pH 5,5 : a : résine fraîchement préparée, b : résine au repos après 24h.

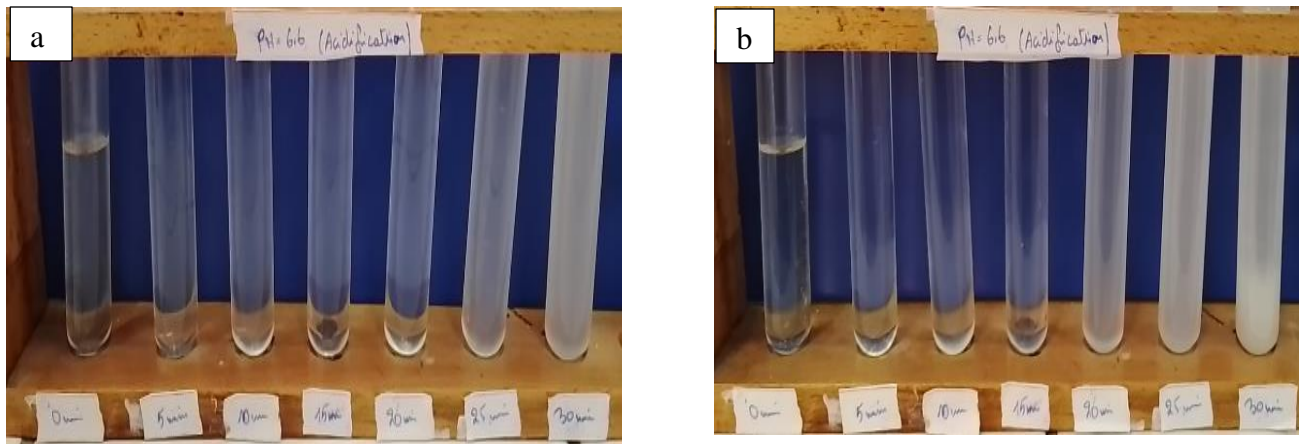
### **III.5. Essai 05 résine F/U = 1,4, acidifiée au pH=6.6 :**

Dans cet essai, N°05, le rapport  $\frac{F}{U}$  est augmenté à 1,4, pour espérer avoir plus de matière active de méthylation. Cependant cette augmentation met en jeu plus d'eau dans la réaction, ce qui peut ne pas être intéressant. Bien évidemment, la teneur en ammoniacque a aussi été augmentée, pour

maintenir le ratio  $\frac{F}{Am}$  constant, en référence aux essais 03 et 04. L'extrait sec, avant réaction, représentée par la teneur de l'urée a été calculée est trouvée égale à 31%. Pour cet essai, nous avons commencé par l'étape de méthylation, auquel cas l'extrait sec a atteint une valeur moyenne de 50% et cela à partir d'un temps de réaction de 145mn (tableau(III.7)), puis s'est stabilisé à ce taux. La réaction de méthylation a été stoppée à 205mn. A noter l'évolution lente du processus de méthylation, à cause du volume important d'eau qui constitue probablement, au-delà d'un certain volume, un élément handicapant entre éléments réactifs. La deuxième étape de la réaction de polycondensation a été réalisée dans des conditions de pH de 6,6. Juste après avoir acidifié la solution méthylolée, nous avons mesuré l'extrait sec qui était de 57%, tableau(III.7). Ceci démontre la rapidité du processus de polycondensation. D'ailleurs, ce taux s'est stabilisée pendant toute la durée de la réaction et la résine est restée transparente sur une durée de 20mn puis commençait à devenir de plus en plus trouble mais pas opaque, figure (III.7-a). Après 24h de stockage, le trouble s'est accentué, ce qui laisse penser que le processus de polycondensation n'est pas arrêté, figure (III.7-b).

**Tableau III.7 :** Evolution de l'extrait sec et de la densité de la résine  $F/U$  1,4, en fonction du temps, acidifiée au pH 6,6

Paramètre	Extrait sec %	pH Acidification	Densité g/cm <sup>3</sup>
Après 90 min (Méthylolé)	44 %	-	-
Après 105 min	42 %	-	-
Après 115 min	47 %	-	-
Après 125 min	47 %	-	-
Après 135 min	47 %	-	-
Après 145 min	53 %	-	-
Après 155 min	50 %	-	-
Après 205 min	49 %	-	1.22
Temps 0 mn acidification	57 %	6.6	-
Après 5 min	58 %	6.6	-
Après 10 min	55 %	6.6	-
Après 15 min	53 %	6.6	-
Après 20 min	57 %	6.6	-
Après 25 min	57 %	6.6	-
Après 30 min	55 %	6.6	1.25



**Figure (III.07) :** Photos illustrant l'aspect de la résine *F/U* 1,4, méthylolée et acidifiée au pH 6,6 : a : résine fraîchement préparée, b : résine au repos après 24h.

Dans l'optique d'évaluer la qualité de la résine, en tant qu'agent de réticulation dans l'apprêt d'une toile de bâche 100% coton, nous avons utilisé la solution méthylolée ainsi que la résine après 30 mn d'acidification dans des essais d'imperméabilité. Le but est de conférer à la toile de bâche des propriétés d'imperméabilité par un traitement d'imprégnation avec un ensemble de polymères hydrofuge et oléofuge. Le pH du bain était acide par utilisation de l'acide acétique, afin d'assurer une éventuelle polycondensation de la solution méthylolée et de la résine qui a été partiellement polycondensée à 30mn. Ceci aurait comme conséquence la réticulation des polymères sur la toile de bâche. Cette dernière a 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  $690 \text{ mmH}_2\text{O}$  pour la solution méthylolée et  $670 \text{ mmH}_2\text{O}$  pour la résine à 30mn. 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 nos deux essais ont une activité de réticulation.

### **III.6. Essai 06 résine F/U= 1, débutant par F/U=2, puis F/U=1,5, acidifiée au pH=6,6 :**

Dans ce qui suit, nous avons changé notre stratégie de travailler avec un rapport molaire  $\frac{F}{U}$  constant le long du processus de méthylation et de polycondensation, en modifiant ce rapport à des valeurs plus basse, réparties sur les trois étapes :

Lors de la phase de méthylation, les quantités ont été choisies de sorte que  $\frac{F}{U} = 2$  et  $\frac{F}{Am}$  est constant, en référence aux essais 03, 04 et 05. Dans cette étape, le volume d'eau a été très important, à cause de la teneur du formaldéhyde qui est de 37% en solution. On se retrouve alors avec une teneur en urée de 22%. A l'issu de la méthylation, et en dépit du volume important d'eau, l'extrait sec a augmenté à 40% (tableau(III.8)). Suite à quoi, on passe à la phase polycondensation, au pH 6,6 avec abaissement du rapport  $\frac{F}{U}$  à 1,5 par rajout d'une quantité adéquate d'urée. Après 20 mn de réaction, l'extrait sec a été mesuré à 44% (tableau(III.8)), une augmentation qui reste relativement médiocre. La dernière étape a été abordée, par ajustement du pH à 7,6 avec de l'ammoniaque puis le rapport  $\frac{F}{U}$  a été encore une fois baissé à un 1, afin de masquer toutes les odeurs du formol libre. La valeur de l'extrait sec, au terme de cette opération a été trouvée égale à 47%(tableau(III.8)). Vue l'importance du volume d'eau, notamment dans la phase de méthylation, la résine issue de la polycondensation présentait un aspect transparent. Une application de cette résine sur toile de bâche a donné une valeur d'imperméabilité de 560 mm H<sub>2</sub>O. Cette valeur est plus faible à celles des essais 05 mais reste intéressante par rapport à l'essai placebo. Ceci est probablement dû au volume d'eau important qui est la conséquence des valeurs basses de l'extrait sec.

**Tableau III.8 :** Paramètres opératoires de l'essai 06, ainsi que valeurs de l'extrait sec et la densité.

Paramètre	Extrait sec %	pH	T°C	Densité g/cm <sup>3</sup>
F/U=2	40 %	7.6	90 °C	1,1476
F/U=1.5	44 %	6.6	90 °C	1,1688
F/U=1	47 %	7.6	90 °C	1,2000

**III.7. Essai 7 résine F/U=1, débutant par F/U=2 puis F/U= 1,5, acidifiée au pH 6,6,****concentrée :**

L'essai, N°07, est une reproduction de l'essai 06, mais se terminant avec un processus de concentration à cause du volume important d'eau. Pour ce faire, nous avons soumis la résine à un vide poussé pendant 140 minutes, à une température de 40°C, et avons prélevé des échantillons toutes les 30 minutes afin de mesurer l'extrait sec. Il est important de noter que le pH de la solution résineuse n'a pas été modifié (7,6). Le tableau (III.9) présente les valeurs de l'extrait sec de la résine obtenues par le processus de concentration sous vide en fonction du temps.

**Tableau III.9 :** Evolution de l'extrait sec de la résine, suite à son concentration par le vide à 40°C dans le temps.

Paramètre	Aspect	T°C	Densité g/cm <sup>3</sup>	Extrait sec %
Début	transparent	25°C	-	43 %
30 min	transparent	54 °C	1.1750	55 %
60 min	transparent	60 °C	1.1762	48 %
90 min	transparent	61 °C	1.1804	50 %
110 min	transparent	53 °C	1.1900	47 %
140 min	transparent	67.2 °C	1.1884	48 %

Au vu des valeurs enregistrées de l'extrait sec des différentes résines en fonction du temps, il apparaît clairement que nous avons gagné très rapidement, au bout de 30mn approximativement 12%. Après les valeurs ES fluctuaient autour d'une valeur moyenne de 49%  $\pm$  6%. Nous constatons également que l'aspect des résines restait transparent, Tableau (III.9), L'application de cette résine sur toile de bâche a donné une valeur d'imperméabilité de 580 mm H<sub>2</sub>O. Cette valeur est supérieure à celles des essais 06.



**III.8. Essai 08 résine F/U= 1, débutant par F/U= 2 puis F/U=1,5, acidifiée au pH 5,5 et 4,5 :**

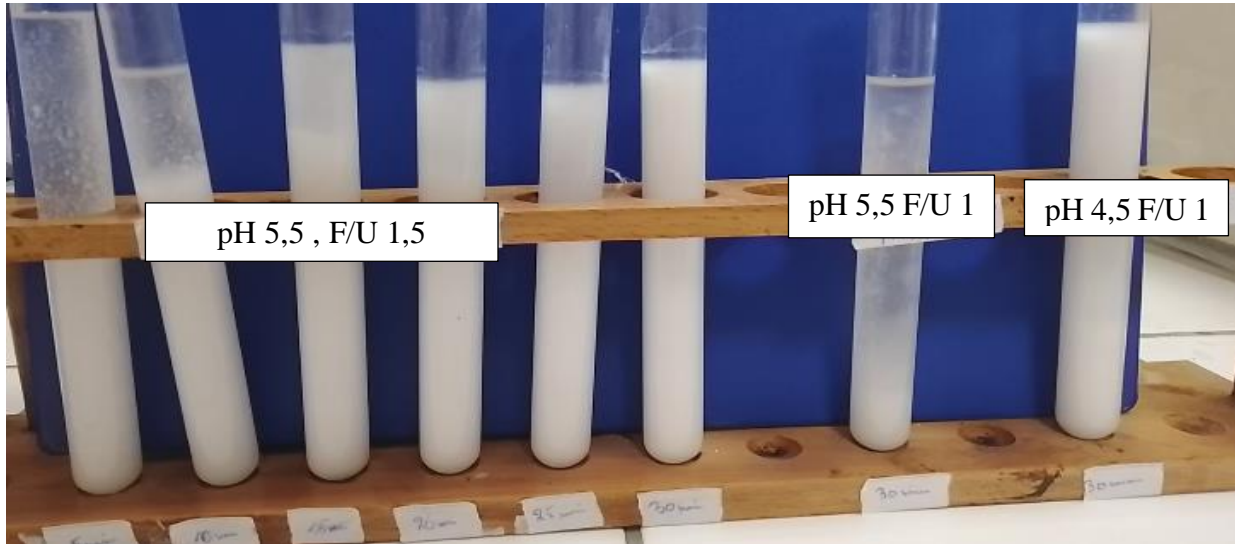
L'essai 08 obéit à la même stratégie que l'essai 06, sauf qu'au niveau de la phase de polycondensation, le pH a été diminué à 5,5. Des prélèvements ont été effectués chaque 5mn. Pour l'essai associé au pH 4,5, il a été laissé sous réaction pendant une durée de 30mn, sans effectuer des prélèvements en cours de la polycondensation. Au terme de la réalisation de ces essais associés au pH 5,5 et 4,5, nous avons constaté que les valeurs de l'extrait sec enregistrées n'ont pas augmenté significativement par rapport aux pH plus acides, tableau(III.10). Et sur le plan aspect, toutes les résines sont devenues blanches et celles qui correspondaient au temps court de la réaction ont déphasé. Par ailleurs, la deuxième addition de l'urée pour avoir rapport F/U 1 a provoqué également une séparation de phase de l'essai associé à 30mn, pH 5,5, malgré sa stabilité avant rajout (figure (III.8)).

**Tableau III.10 :** Etapes, paramètres opératoires et valeurs de l'extrait sec ainsi que l'aspect des résines relatives à l'essai 08

Etape	Paramètre	Aspect	Extrait sec %
Méthylolation F/U=2	Méthylolé	Transparent	40 %
1 <sup>ère</sup> addition de l'urée F/U=1,5	Acidification (pH 5,5) T=5 min	Blanc après refroidissement	41 %
F/U=1,5	T=10min	Blanc	44 %
2 <sup>ème</sup> addition de l'urée F/U=1	pH 5.5	Blanc	48 %
Essai au pH 4,5 F/U=1	pH 4.5 (30 mn)	Blanc	37 %

Des essais d'application d'apprêtage sur toile de bâche, ont été effectués par utilisation de deux produits issus de la polycondensation associés à F/U 1, pH 4,5 et 5,5 à 30mn. En plus de ces deux

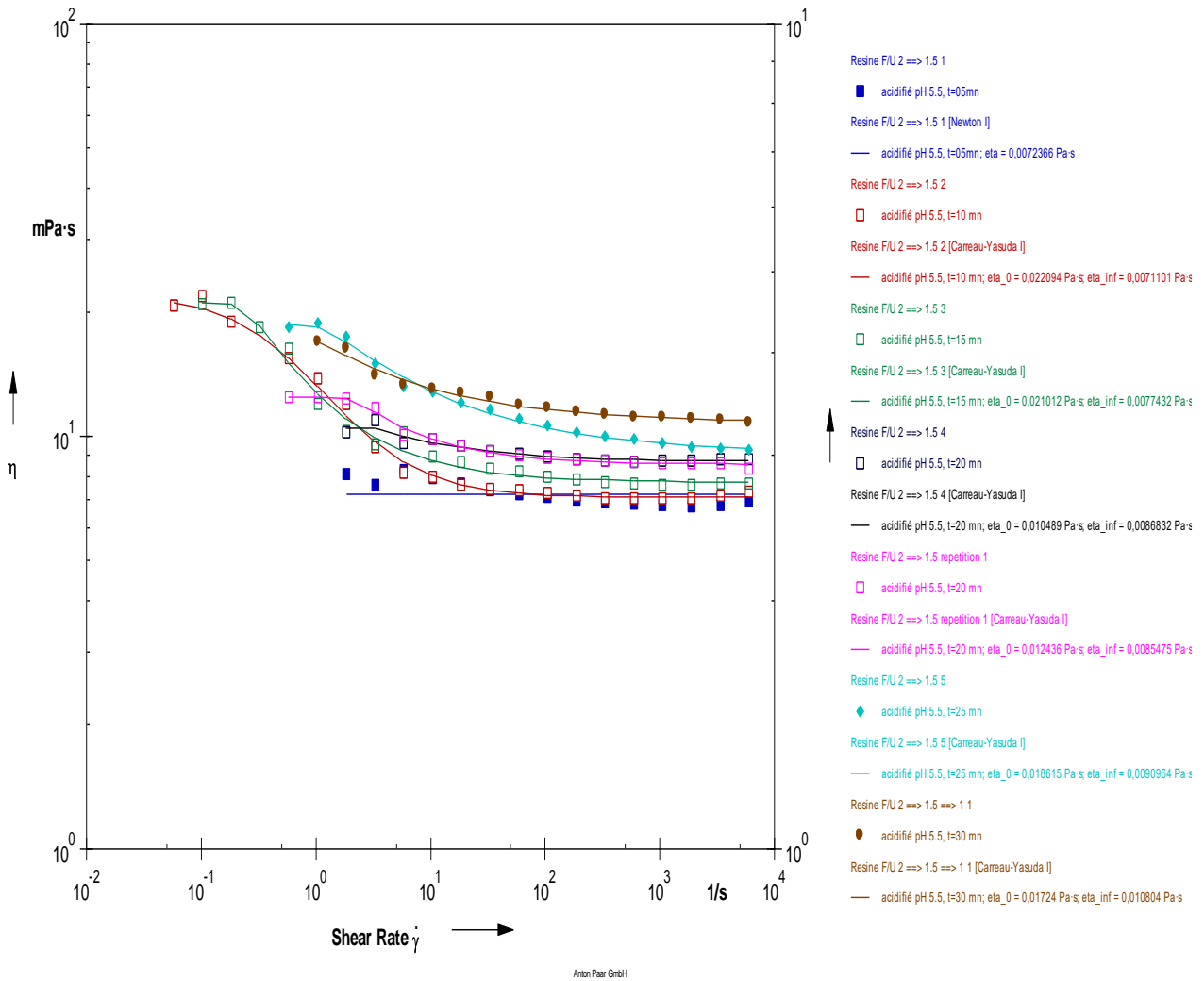
essais, nous avons appliqué un troisième produit, un réticulant d'importation. Les résultats d'imperméabilité ont été très satisfaisants pour nos deux produits :  $590 \text{ mm H}_2\text{O}$  et  $600 \text{ mm H}_2\text{O}$ . Celle du produit d'importation, le témoin a été trouvée égale à  $560 \text{ mm H}_2\text{O}$ .



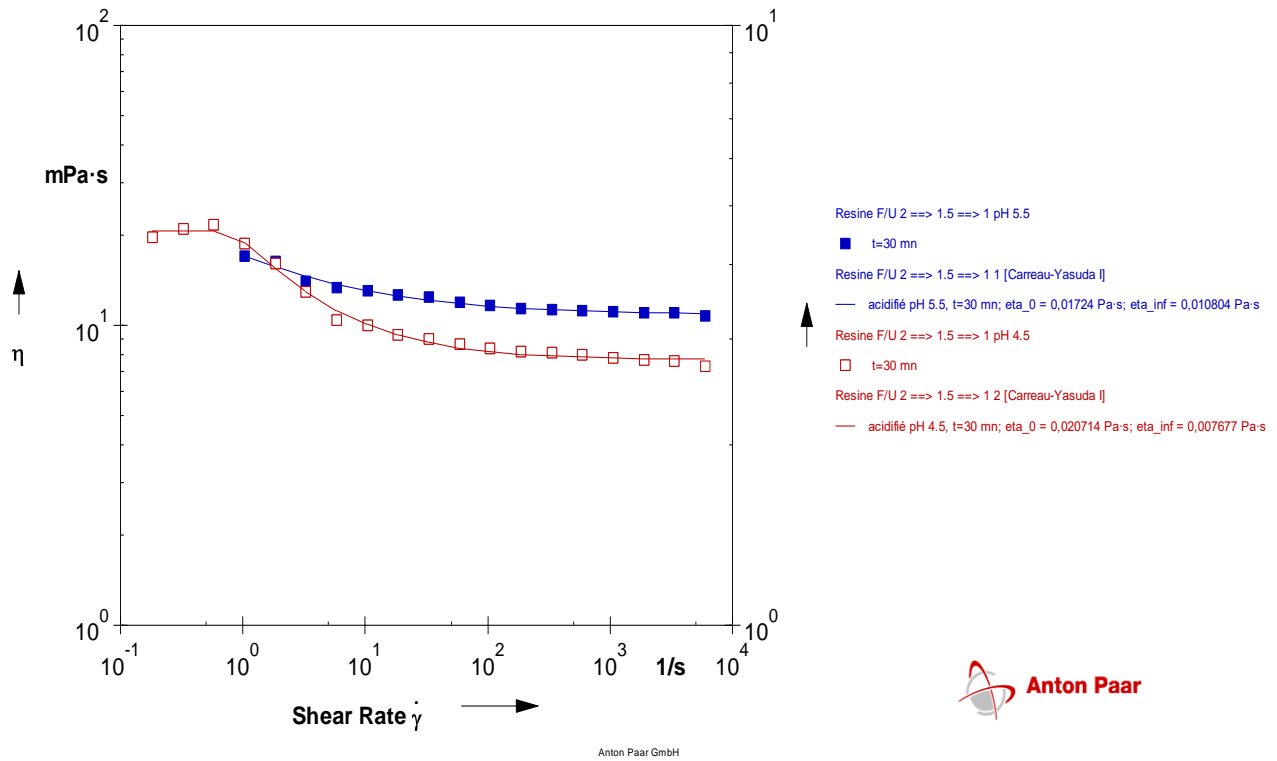
**Figure (III.08)** : photo illustrant l'aspect de la résine F/U 1,5, F/U 1, acidifiée au pH 5,5 et 4,5.

Tous les prélèvements associés au pH 5,5 et 4,5, ont été soumis à des analyses rhéologiques sous cisaillement variables, en mode continu, pour avoir des courbes d'écoulement. Afin d'appréhender leur viscosité propre, nous les avons au préalable neutralisées et avons déterminé leur courbes d'écoulement à la température ambiante.

On a remarqué finalement que le comportement de tous ces prélèvements est quasi-newtonien (figure (III. 9) et figure(III.10). En effet, même si on a obtenu des courbes d'écoulement de type non-newtonien à deux régions newtoniennes, le comportement quasi-newtonien est justifié par le fait que l'écart entre les deux viscosités newtoniennes des deux régions newtoniennes associées à  $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\gamma} = \infty$  est relativement bas. Ceci permet de dire que la polycondensation obtenue n'a pas été totale. Dans le cas contraire, on aurait obtenu des comportements franchement non newtoniens et des préparations très résineuses. Ce résultat d'une polycondensation partielle peut être intéressant, dans le sens où son application comme agent réticulant dans l'apprêtage, sous condition de pH acide et de température très élevée,  $180^\circ\text{C}$ , permettrait une continuation de la réaction de polycondensation in-situ, d'où la fonction de réticulation des polymères et de la toile de bâche par ses groupements hydroxyles ;  $\text{OH}^-$ .



**Figure (III.09) :** Courbes d'écoulement des résines lors de la phase de polycondensation F/U 2 → F/U 1.5 → F/U 1 en fonction du temps. (pH 5,5)



**Figure (III.10) :** Courbes d'écoulement des résines lors de la phase de polycondensation F/U 2 → F/U 1.5 → F/U 1 en fonction du temps. (pH 5,5 et 4,5)

## **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

L'objet de ce travail, rentrant dans le cadre de notre projet de fin d'études, a été une contribution au développement des résines urée-formaldéhyde, des polymères synthétiques largement utilisés dans divers domaines, tels que l'industrie du bois, l'automobile, l'électronique et les produits de consommation. 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. Ces deux substances sont combinées dans un processus chimique pour former des molécules du méthyl-urée, pour subir par la suite une polycondensation dans des conditions physicochimiques acide à température élevée, pour former des chaînes de polymères solides et durables, issues d'un schéma de synthèse de polycondensation.

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 n'est 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 intermédiaires 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 et le degré de polycondensation et la qualité de la fonction de réticulation.

Suite à une recherche bibliographique approfondies, nous avons entrepris une variation du rapport molaire formol-urée  $\frac{F}{U}$  de 0,6 à 2. Dans la phase de méthylation, le pH a été fixé entre 9,2 et 9,4 et la température à 90°C. Dans la deuxième phase de polycondensation, le pH a été varié entre 4,5 et 6,6. Lorsque les valeurs du rapport  $\frac{F}{U}$  étaient fortes, nous avons initié la réaction de méthylation avec ce rapport, mais lors de la phase d'acidification et de

neutralisation, nous l'avons diminué par addition successive de l'urée, connu pour sa capacité à masquer les odeurs toxiques dégagées par le formol libre.

Au terme de travail, en utilisant les différentes conditions opératoires , nous avons pu obtenir diverses formes de résine de poly méthyl urée, qui présentaient des différences spectaculaires, notamment par rapport à leur aspect, viscosité, stabilité, degré de durcissement et leur capacité à réticuler les agents d'apprêt de textile. C'est pourquoi, il est important, pour des travaux futurs, de ne cibler qu'une application à la fois pour se concentrer sur un seul type de résine UF et bien orienter les conditions opératoires et de formulation.

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 et physicochimique plus élaborés et des méthodes d'analyses spécifiques.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



- [1] Résine (constituant). (2022, mars 30). *Wikipédia, l'encyclopédie libre*. Page consultée le 15 avril 2023 à partir de [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=R%C3%A9sine\\_\(constituant\)&oldid=192408770](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=R%C3%A9sine_(constituant)&oldid=192408770).
- [2] Résine. *Wikipédia, l'encyclopédie libre*. Page consultée le 15 avril (2022, décembre 23).à partir de <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=R%C3%A9sine&oldid=199753338>.
- [3] Résine synthétique . Centexbel - VKC - Digital presence. Page consultée le 15 avril à partir de <https://www.centexbel.be/fr>
- [4]<http://umvf.univnantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>
- [5] Antonio Pizzi, 2003, "Handbook of Adhesive Technology" (Manuel de technologie des adhésifs), CRC Press,
- [6] Kamble, V., & Shankar, R. (2013). Coating resins: Chemistry and applications. CRC Press.
- [7] Development, Source : United States Patent and Trademark Office (USPTO)
- [8] Résine urée-formaldéhyde , AquaPortail. Page consultée le 30 avril 2023, à partir de <https://www.aquaportail.com/definition-5557-uree-formaldehyde.html>
- [9] Urée . Joanna Sikorska, (16 février 2023), Foodcom. Page consultée 08 mai 2023 à partir de <https://foodcom.pl/fr/avantages-de-lutilisation-de-luree-comme-engrais/>
- [10] Formaldéhyde, FUTURA-SCIENCES. Page consultée 07 mai 2023 à partir de <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/sciences-formaldehyde-5892/>
- [11] **Grove G.A. et Lynch C.C. J. Amer. Chem. Soc.** 70 :3795 (1948) ; 71 : 3731 (1949) ; 75 : 574 (1953) .
- [12] **Bettelheim L. et Cedwall J. Sven Kem Tidskr.** 60 : 208 (1978).
- [13] **Pizzi A.** Advanced Wood Adhesives technology, chap. 5 (A. Pizzi ed.), Marcel Dekker,New York (1994).
- [14] **Dunky M. Holzforsch. Holzverwert.** 37 (4) :75 (1985).
- [15] **NF EN 827** : Adhésifs. - Détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait sec à masse constante (2006)

- [16] **Zanetti M.** Adhésifs - Détermination de la viscosité (2002) *Technologies pour résines MUF de haute performance avec un taux faible de mélamine*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1 (2003).
- [17] IUPAC. (2019). Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). <https://doi.org/10.1351/goldbook.P04803>.
- [18] Halliday, D., Resnick, R., & Walker, J. (2013). *Fundamentals of Physics*. John Wiley & Sons.
- [19] Yoshihiko Ohama, 1995 , "Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars: Properties and Process Technology".
- [20] Liao, C. M., Chang, W. C., & Yu, H. S. (2015). A review of low formaldehyde emitting wood-based composites. *Journal of Environmental Management*, 160, 175-185. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.06.017.
- [21] Fried, J. R. (2017). *Polymer Science and Technology* (4th Edition). Pearson.
- [22] Référence : Pizzi, A. (2006). Urea-Formaldehyde Resins: Past, Present, and Future. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(3), 259-277.
- [23] Dossier technique de l'ingénieur. Rhéologie des polymères fondus 1981.