Les adhésifs à base de tannins

Caroline Simon et Antonio Pizzi

Summary **Tannin-based adhesives**
Condensed tannins are used with formaldehyde and often with other reactive components in the manufacture of adhesives for wood. This article describes succinctly the structure of tannins, the formulation of different resins and the technology of their processing in order to achieve an optimised bond quality.
Mots-clés **Tannins, formaldéhyde, adhésifs, bois.**
Key-words **Tannins, formaldehyde, adhesives, wood.**

Le mot « tannin » est employé de façon plutôt impropre pour désigner deux familles distinctes de composés chimiques de nature phénolique : les tannins hydrolysables et les tannins condensés. A l'origine, la commercialisation des tannins était destinée à l'industrie du tannage du cuir. Cette utilisation fut maximale après la Seconde Guerre mondiale pour progressivement décliner au profit de la production d'adhésifs.

Les tannins hydrolysables, incluant les tannins de châtaignier, de myrobolan et extraits de dividivi sont des mélanges de composés phénoliques simples, tels que le pyrogallol ou l'acide ellagique (**1**) et d'esters de carbohydrates de type glucose, principalement avec les acides gallique (**2**) et digallique (**3**) (*figure 1*) [1-2].

Ils ont été et sont encore utilisés avec succès comme substituts du phénol dans la fabrication des résines phénol-formaldéhyde [3-4]. En effet, leur comportement chimique vis-à-vis du formaldéhyde est analogue à celui des phénols de basse réactivité. Cependant, l'absence de structure macromoléculaire dans leur état naturel et leur faible nucléophilie limitent grandement leur intérêt chimique et économique dans le domaine des résines.

Les tannins condensés représentent plus de 90 % de la production mondiale et se révèlent bien plus intéressants que les précédents, aussi bien sur le plan économique que sur le plan chimique dans la préparation d'adhésifs. Ils sont présents en grande quantité dans la nature, en particulier dans le bois et l'écorce de nombreuses espèces telles que l'acacia (extraction d'écorce de mimosa), le schinopsis (extraction de bois de quebracho), le tsuga (extraction de bois d'hemlock), le rhus (extraction de sumac), l'écorce de pin…

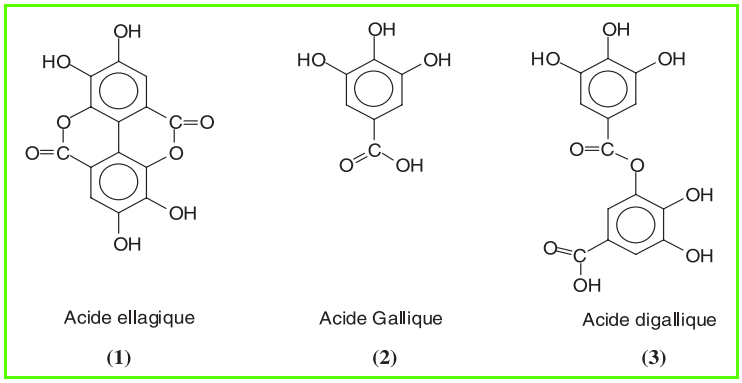

Figure 1.

Les tannins condensés

Les tannins condensés sont constitués par la répétition d'un monomère appelé flavonoïde (*figure 2*). Une unité flavonoïde comporte deux anneaux de type phénolique notés anneau **A** et anneau **B** qui comptent un nombre différent de groupements OH changeant les propriétés et la réactivité des tannins. L'unité flavonoïde peut être répétée 2 à 11 fois dans le cas du tannin de mimosa, correspondant à un degré de polymérisation de 4 à 5 et peut apparaître plus de 30 fois pour les tannins de pin, avec dans ce cas un degré de polymérisation de 10 à 11. L'anneau **A** comporte des sites nucléophiles plus réactifs que ceux de l'anneau **B** et sa réactivité vis-à-vis du formaldéhyde est comparable à celle du résorcinol dans le cas des tannins de mimosa et de quebracho [5]. En pratique, seul l'anneau **A** participe à la formation du réseau tridimensionnel.

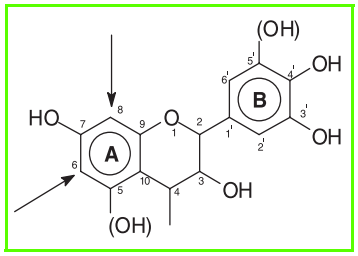

Figure 2 - Structure d'un flavonoïde.

Le formaldéhyde est l'aldéhyde qui est généralement utilisé dans la préparation des adhésifs à base de tannins. Il est employé sous sa forme polymère (paraformaldéhyde) qui se dépolymérise à pH alcalin, ou sous forme d'hexamine qui libère du formaldéhyde sous l'action de la chaleur. Lors de la polymérisation entre les tannins condensés et le formaldéhyde, deux mécanismes réactionnels entrent en compétition :

- la réaction de l'aldéhyde avec le tannin et avec les condensats de bas poids moléculaire tannin-formaldéhyde qui sont responsables de la consommation d'aldéhyde,
- la restitution de l'aldéhyde pendant la réaction, due à la transformation des ponts éthers $–CH_2–O–CH_2–$ formés initialement en ponts méthylènes $–CH_2–$.

La pureté des extraits de tannins végétaux varie considérablement et un tannin commercial ne comprend que 70 à 80 % d'agents phénoliques actifs en vue de la production d'adhésifs. La fraction restante des non-tannins est composée principalement de carbohydrates simples et de gommes hydrocolloïdales de haut poids moléculaire. Les carbohydrates altèrent la résistance à l'eau et les propriétés mécaniques de la résine. Les gommes hydrocolloïdales ont un effet encore plus marqué [6]. Dans le cas de la synthèse de résines tannin-naturel–formaldéhyde non modifiées, les non-tannins font perdre 20 à 30 % des performances obtenues avec des résines tannin-synthétique–formaldéhyde, ce qui rend inappropriée l'utilisation de résines tannin-naturel–formaldéhyde non modifiées pour l'industrie des adhésifs.

L'opération de purification des tannins naturels étant difficile à mettre en œuvre dans l'industrie, on préfère fortifier la résine pour réduire l'effet néfaste des non-tannins. Dans ce cas, on copolymérise le tannin avec des résines aminoplastiques ou phénoliques pendant la synthèse de la résine, au moment de la préparation du mélange collant, ou lors de la mise en œuvre de la colle [6-7]. La résine joue dans ce cas le rôle de fortifiant et/ou durcisseur et ce système est communément utilisé pour la fabrication de contreplaqué en application marine.

La copolymérisation et le durcissement sont basés sur la condensation du tannin avec les groupements méthylols provenant de la résine aminoplastique ou phénolique. Les molécules de tannin ayant une taille importante, le degré de polymérisation lié au nombre de sites réactifs disponibles est plus élevé que dans les cas des résines aminoplastiques ou phénoliques employées seules. Ceci justifie un temps de durcissement plus court et une polymérisation plus rapide dans les cas des copolymères tannin–résine. Différentes méthodes sont proposées pour augmenter le temps de durcissement :

- ajouter des alcools au mélange collant pour former des hémiacétals avec le formaldéhyde et former ainsi des retardateurs à la réaction tannin–formaldéhyde,
- ajuster le pH de la résine,
- utiliser l'hexamine en tant que durcisseur qui permet d'augmenter le temps de durcissement à température ambiante tout en continuant à polymériser rapidement à haute température.

La haute viscosité des tannins est également corrélée à leur masse moléculaire élevée. Néanmoins, cette viscosité élevée ne pose généralement pas de problèmes dans la synthèse des résines, sauf dans le cas des colles pour panneaux de particules où l'on procède alors à une série de traitements acides et alcalins consécutifs des extraits de tannin qui provoquent l'hydrolyse des gommes hydrocolloïdales de manière à améliorer la viscosité, la résistance mécanique et la résistance à l'eau des résines tannin–formaldéhyde non fortifiées [8].

Différents systèmes mis en œuvre

Des techniques d'encollage et de pressage particulières ont été développées pour les adhésifs à base de tannins [9-10] afin de diminuer le temps de pressage dans le cas des panneaux de particules. Dans ces conditions, le temps de pressage est de 7 s/mm d'épaisseur de panneau, permettant d'obtenir des temps comparables à ceux mettant en œuvre des résines urée–formaldéhyde ou mélamine–fomaldéhyde [11]. De plus, les résines à base de tannins permettent d'utiliser des particules de bois d'humidité supérieure à l'humidité maximale tolérée par les résines aminoplastiques et phénoliques.

Un système tannin–résorcinol–formaldéhyde permet d'obtenir des résines destinées aux matériaux lamellés collés et à l'utilisation d'aboutages en extérieur. L'intérêt de cette formulation est de permettre un encollage et un durcissement de la résine à température ambiante après addition de paraformaldéhyde, ce qui produit des résines à base de tannins « à froid » [11-12]. Le principe de réaction le plus utilisé réside dans la copolymérisation simultanée du résorcinol et de l'anneau **A** du tannin, tous les deux de réactivité comparable, avec le formaldéhyde.

Un autre système particulièrement intéressant utilisé dans plusieurs pays de l'hémisphère sud est appelé « colles lune de miel », ou système à applications séparées [13-14] : une résine standard phénol–résorcinol–formaldéhyde avec paraformaldéhyde comme durcisseur est appliquée sur la première surface à encoller, tandis que l'autre surface est enduite d'une solution de tannin diluée à 50 % à pH 12. Lorsque les deux surfaces sont mises en contact, l'ensemble collé peut être manipulé et déplacé au bout de 30 minutes et le lamellé collé ainsi formé est maintenu serré pendant 2 heures 30 à 3 heures au lieu des traditionnelles 16 à 24 heures requises, permettant ainsi un gain de productivité conséquent. Ce système présente également une résistance exceptionnelle aux intempéries et au test en eau bouillante.

Références

[1] Pizzi A., *J. Macromol. Sci. Chem. Ed.*, **1980**, *C18,* p. 247.
[2] Pizzi A., *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, vol. 1, A. Pizzi (éd.), Marcel Dekker, New York, **1983**, chap. 4.
[3] Kulvik E., *Adhesives Age,* **1975**, *18*, p. 3.
[4] Kulvik E., *Adhesives Age,* **1976**, *19*, p. 3.
[5] King H.G.C., White T., Huges R.B., *J. Chem. Soc.*, **1961**, p. 3234.
[6] Pizzi A., Scharfetter H.O., *J. Appl. Polymer Sci.*, **1978**, *22*, p. 1945.
[7] Specification for particleboard, Deutschen Normenausschuss, V 100 et 313, DIN 68761, part 3, **1967**.
[8] Pizzi A., Stephanou A., *J. Appl. Polymer Sci.*, **1994**, *51*, p. 2125.
[9] Pizzi A., *Adhesives Age,* **1977**, *20 (12)*, p. 27.
[10] Pizzi A., *Adhesives Age,* **1978**, *21 (9)*, p. 32 ; *Forest Prod. J.,* **1978**, *28*, p. 12.
[11] Pizzi A., *J. Appl. Polymer Sci.*, **1979**, *23*, p. 2999 ; *Holzforsch. Holzverwert.*, **1979**, *31 (4)*, p. 85.
[12] Pizzi A, Roux D.G., *J. Appl. Polymer Sci.*, **1978** , *22*, pp. 1945 et 2717.
[13] Pizzi A., Rossouw D. du T., Knuffel W., Singmin M., *Holzforsch. Holzverwert.*, **1980**, *32 (6)*, p. 140.
[14] Pizzi A., Cameron F.A., *Forest Prod. J.*, **1984**, *34 (9)*, p. 61.

A. Pizzi

Antonio Pizzi
est professeur à l'ENSTIB*.

Caroline Simon
est ATER dans le même établissement.

C. Simon

* École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois, Université de Nancy I, rue du Merle Blanc, 80000 Épinal.
E-mails : pizzi@enstib.u-nancy.fr ; caroline.simon@enstib.uhp-nancy.fr