

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	II
TABLE DES MATIÈRES	III
LISTE DES TABLEAUX.....	VI
LISTE DES FIGURES.....	VIII
RÉSUMÉ	XIII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I.....	3
ÉTAT DES CONNAISSANCES.....	3
1.1 ANATOMIE DU BOIS	3
1.2 COMPOSITIONS CHIMIQUES.....	4
1.2.1 <i>La cellulose</i>	4
1.2.2 <i>Les hémicelluloses</i>	5
1.2.3 <i>Les lignines</i>	6
1.2.4 <i>Les extractibles</i>	7
1.3 PROPRIÉTÉS THERMIQUES DU BOIS	7
1.3.1 <i>Pyrolyse et combustion</i>	7
1.3.2 <i>Décomposition thermique du bois</i>	11
1.4 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION THERMIQUE DU BOIS.....	14
1.4.1 <i>L'analyse thermogravimétrique (TGA)</i>	14
1.4.2 <i>L'analyse thermique différentielle (DTA)</i>	15
1.4.3 <i>L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	16
1.4.4 <i>Analyse thermique de volatilisation (TVA)</i>	16
1.4.5 <i>Test de propagation de la flamme</i>	17

1.4.6	<i>Essai d'indice critique d'oxygène</i>	18
1.4.7	<i>Autres méthodes</i>	19
1.5	TRAITEMENT D'IGNIFUGATION DU BOIS.....	19
1.5.1	<i>Généralités sur l'imprégnation du bois</i>	19
1.5.2	<i>Retardement du feu</i>	20
1.5.2.1	Traitement du bois avec des produits chimiques qui favorisent la formation de charbon à des températures plus faibles que le bois non traité...	20
1.5.2.2	Produits chimiques qui agissent comme radicaux libres pour piéger les flammes	21
1.5.2.3	Composants chimiques utilisés pour former un revêtement à la surface du bois	24
1.5.2.4	Traitements spéciaux pour augmenter la conductivité thermique du bois.....	25
1.5.2.5	Traitements spéciaux pour diluer les gaz combustibles provenant du bois avec des gaz non combustibles:.....	26
1.5.2.6	Traitements spéciaux pour réduire la teneur des gaz volatils	26
1.6	CHIMIE DES RETARDEMENTS DE FEU	26
1.6.1	<i>Le phosphore</i>	27
1.6.2	<i>Le bore</i>	32
1.6.3	<i>L'Azote</i>	35
	CHAPITRE II	36
	MATÉRIEL ET MÉTHODES	36
2.1	MATÉRIEL	36
2.1.1	<i>Les lamelles du bois</i>	36
2.1.2	<i>Les produits chimiques utilisés et la procédure de traitement des lamelles</i>	37
2.2	MÉTHODES	41
2.2.1	<i>L'analyse thermogravimétrique (TGA)</i>	41

2.2.2 <i>L'analyse de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	43
CHAPITRE III	45
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	45
3.1. LE TAUX DE RÉTENTION	45
3.2 LES PROPRIÉTÉS THERMIQUES	46
3.2.1 <i>L'analyse thermogravimétrique (TGA)</i>	46
3.2.1.1 La dégradation thermique des lamelles	46
3.2.1.2 La perte de masse à 550 °C	53
3.2.1.3 La masse du résidu à 550 °C	57
3.2.1.4 Température de début et de la fin de la dégradation	60
3.2.2 <i>Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	64
3.2.2.1 Enthalpies de cristallisation et de fusion	64
3.2.2.2 Température de pic de cristallisation et de fusion	66
CONCLUSIONS	68
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	70
ANNEXES	77
ANNEXE I: RÉSULTATS DÉTAILLÉS DES ANALYSES DE THERMOGRAVIMÉTRIQUE	77
ANNEXE II: RÉSULTATS DÉTAILLÉS DES ANALYSES DE LA CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE	88

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Produits de pyrolyse du bois (<i>Rowell et al. 2005</i>).....	9
Tableau 1.2: Rendements du charbon et des gaz volatils de la cellulose, du bois et de la lignine (<i>Rowell et al. 2005</i>).....	13
Tableau 1.3: Enthalpie, rendement du charbon et du combustibles volatils de bois, de cellulose et de lignine (<i>Rowell et al. 2005</i>).....	14
Tableau 1.4: Énergies des liaisons carbone-halogène et la température de dégradation de quelques halogènes (<i>Van Krevelen 1997</i>).....	25
Tableau 1.5: Perte de masse (en %) et masse des résidus (en %) des panneaux de particules traités par différents produits ignifuges (<i>Karastergiou et Philippou 2000</i>).....	29
Tableau 1.6: Perte de masse (en pourcentage) de bois traité par différents produits chimiques (<i>Rowell et al. 2005</i>).....	31
Tableau 1.7: Quantité de charbon, secteur d'ellipse et perte de masse des panneaux MDF traités par l'aluminate de sodium, le borate de zinc et le trihydrate d'aluminium (<i>Hashim et al. 2009</i>).....	34
Tableau 2.1: Masse des produits chimiques et des lamelles avant et après trempage.	40

Tableau 3.1: Perte de masse (en %) et masse des résidus moyens (en %) et écarts-types (entre parenthèses) à 550 °C des lamelles traitées par différents produits chimiques à différentes concentrations.	55
Tableau 3.2: Températures moyennes et écarts-types (entre parenthèses) de début et de fin de la dégradation des lamelles.....	61
Tableau 3.3: Enthalpies de cristallisation (en J/g) et de fusion (en J/g) des lamelles traitées par différents produits chimiques à différentes concentrations.	65
Tableau 3.4: Température de pic de cristallisation et de fusion des lamelles traitées par différents produits chimiques à différentes concentrations.	67

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Différentes échelles d'observation d'un bois résineux d'après (<i>Harrington 1996</i>)	4
Figure 1.2: Structure de la cellulose (<i>Govin. 2004</i>)	5
Figure 1.3: Structure de l'hémicellulose d'après (<i>Koubaa 2005</i>)	6
Figure 1.4: Motifs élémentaires de la lignine (<i>Sjöström 1993</i>)	6
Figure 1.5: Schéma de la pyrolyse et de la combustion du bois (<i>Gagné 2007</i>)	10
Figure 1.6: Schéma de la pyrolyse et de la combustion de la cellulose (<i>Rowell et al. 2005</i>)	11
Figure 1.7: Courbe TGA d'un peuplier et les composants de sa paroi cellulaire (<i>Rowell et al. 2005</i>)	12
Figure 1.8: Appareil d'analyse thermogravimétrique (TGA) (<i>Kadine 2010</i>)	15
Figure 1.9: Représentation schématique de la TVA (<i>Thermal Volatilisation Analysis</i>) (<i>Vannier 2008</i>)	17
Figure 1.10: Test d'indice critique d'oxygène (<i>Duquesne 2001</i>)	18

Figure 1.11: Courbe TGA du bois traité avec plusieurs retardements inorganiques (Rowell et al. 2005).....	22
Figure 1.12: Courbe TGA de la cellulose traitée avec plusieurs retardements inorganiques (Rowell et al. 2005).....	22
Figure 1.13: Courbe TGA de la lignine traitée avec plusieurs retardements inorganiques (Rowell et al. 2005).....	23
Figure 1.14: Mécanisme de la décomposition thermique de N- hydroxymethyl-3- dimethyl phosphono propionamide HDPP (Gaan et Sun 2007).....	30
Figure 1.15: Mécanisme de phosphorylation et la pyrolyse de la cellulose (Gaan et Sun 2007)	31
Figure 1.16: Taux de dégradation thermique du bois en fonction de différents retardements de feu (Forest 1998).....	33
Figure 2.1: Lamelles non traitées; et lamelles traitées avec b) l'acide phosphorique; c) l'acétate de sodium; d) l'aluminate de sodium; e) le mono-ammonium de phosphate; f) le di-ammonium de phosphate; g) le glucose di- ammonium de phosphate; h) le glucose mono-ammonium de phosphate.	38
Figure 2.2: Appareil d'analyse thermogravimétrique (TGA).....	42
Figure 2.3: Courbe thermogravimétrique typique des lamelles traitées : Cas de l'aluminate de sodium à une concentration de 5%.	42

Figure 2.4: L'appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	44
Figure 2.5: Courbe typique de l'analyse calorimétrique à balayage (DSC) des lamelles de bois .Cas des lamelles traitées par l'acétate de sodium à une concentration de 5%.....	44
Figure 3.1: Taux de rétention des lamelles traitées par différents produits chimiques à différentes concentrations	46
Figure 3.2: Courbes TGA des lamelles traitées avec l'aluminate de sodium à différentes concentrations.....	48
Figure 3.3: Courbes TGA des lamelles traitées avec l'acétate de sodium à différentes concentrations.	48
Figure 3.4: Courbes des lamelles traitées avec l'acide phosphorique à différentes concentrations.....	49
Figure 3.5: Courbes TGA des lamelles traitées avec monoammonium de phosphate à différentes concentrations.....	49
Figure 3.6: Courbes TGA des lamelles traitées avec Di-ammonium de phosphate à différentes concentrations.....	50
Figure 3.7: Courbes TGA des lamelles traitées avec Glucose Di-ammonium de phosphate à différentes concentrations.....	50

- Figure 3.8: Courbes TGA des lamelles traitées avec Glucose mono-ammonium de phosphate à différentes concentrations. 51
- Figure 3.9: Courbes TGA des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 5%. 52
- Figure 3.10: Courbes TGA des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 10 %. 52
- Figure 3.11: Courbes TGA des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 15 %. 53
- Figure 3.12: Relation entre le taux de rétention et la perte de masse pour les produits d'ignifugation testés. La zone encadrée indique les produits avec les meilleures propriétés d'ignifugation. La zone encerclée indique les lamelles de bois non traitées avec les plus faibles propriétés d'ignifugation. 56
- Figure 3.13: Relation entre le taux de rétention et la perte de masse pour cinq produits d'ignifugation 57
- Figure 3.14: Relation entre le taux de rétention et la masse du résidu à 550 °C pour les produits d'ignifugation testés. La zone encadrée indique les produits avec les meilleures propriétés d'ignifugation. La zone encerclée indique les lamelles de bois non traitées représentant les plus faibles propriétés d'ignifugation. 58

Figure 3.15: Relation entre le taux de rétention et la masse du résidu à 550 °C pour cinq produits d'ignifugation.....	59
Figure 3.16: Relation entre la perte de masse et la masse du résidu à 550 °C.....	60
Figure 3.17: Température de commencement et de fin de la dégradation des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 5%. 62	
Figure 3.18: Température de commencement et de fin de la dégradation des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 10 %.	63
Figure 3.19: Température de commencement et de fin de la dégradation des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 15%.	63

RÉSUMÉ

Beaucoup de produits chimiques ont été évalués pour leur efficacité comme retardateurs du feu. Parmi les traitements de retardement de feu du bois, il y a les traitements chimiques qui favorisent la formation de charbon à des températures plus faibles que le bois non traité ou qui agissent comme radicaux libres pour piéger les flammes. Dans le cadre de ce projet, nous avons traité des lamelles de bois (utilisées pour la fabrication de panneaux à lamelles orientées OSB) par des produits chimiques à base de sels de sodium et de phosphate. Les lamelles séchées à une teneur en humidité de 3.5 % ont été immergées à la température ambiante (20 °C) dans des solutions à des concentrations variables de sept produits chimiques suivants : l'acide phosphorique H_3PO_4 , le mono-ammonium de phosphate $NH_4H_2PO_4$, le di-ammonium de phosphate $(NH_4)_2HPO_4$, l'aluminate de sodium $Na_2Al_2O_4$, glucose-mono-ammonium de phosphate $C_6H_{12}O_6-NH_4 H_2PO_4$, le glucose-di-ammonium de phosphate $C_6H_{12}O_6-(NH_4)_2HPO_4$ et l'acétate de sodium (CH_3COONa). Après immersion, les lamelles ont été séchées, et le taux de rétention de produits chimiques déterminé. L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie différentielles à balayage ont permis de mesurer les propriétés thermiques (perte de masse; masse de résidu ; température de début et de la fin de la dégradation et les valeurs d'enthalpie de fusion et de cristallisation). Les lamelles traitées ont permis de conférer de bonnes propriétés ignifuges par rapport aux lamelles non traitées. L'acide phosphorique (H_3PO_4), l'aluminate de sodium ($Na_2Al_2O_4$) et le mono-ammonium de phosphore ($NH_4H_2PO_4$) ont montré les meilleures propriétés thermiques et par conséquent, ils présentent les meilleurs potentiels pour le retardement du feu.

Mots clés:

Produits de bois, bois d'ignifugation, traitement chimique du bois, propriétés thermiques de bois, bois ignifuge, résistance au feu de bois, thermogravimétries.

INTRODUCTION

Le bois est l'un des plus anciens matériaux utilisés par l'être humain. Il dispose de nombreux atouts qui en font un matériau idéal pour la construction, en plus de ses qualités esthétiques, c'est un matériau résistant, léger, isolant et renouvelable. Actuellement, il est employé comme matériau massif dans la construction et les aménagements extérieurs.

L'utilisation du bois et des produits du bois pour la construction des édifices publics est assujettie à plusieurs réglementations et normes relativement à leur sécurité à la fois en termes de résistance au feu, de résistance mécanique, de durabilité et d'émission de composés organiques volatiles. Parmi les réglementations, l'utilisation des produits à l'épreuve de feu est obligatoire dans les codes des bâtiments en Europe et en Amérique du Nord (*Wang et Zhang 2008*).

Les travaux antérieurs sur le traitement d'ignifugation du bois montrent que plusieurs produits chimiques ont été évalués pour leur efficacité comme retardateurs du feu. La majorité des produits ignifuges utilisés aujourd'hui incluent des produits chimiques réduisant la quantité de vapeurs combustibles, diminuant la température d'initiation de la pyrolyse et augmentant la quantité de charbon (*Shafizadeh 1984; Rowell et al. 2005*).

Les traitements d'imprégnations du bois avec des sels inorganiques présentent des meilleures propriétés thermiques, et habituellement le bois traité par ce type de traitement est plus hygroscopique que le bois non traité (*FPL 1999*). Fort de ce constat, il était question dans le cadre de ce projet de recherche de choisir des produits chimiques à base de sels de sodium et de phosphate.

L'objectif général de ce travail est de développer de nouvelles alternatives d'ignifugation pour les panneaux reconstitués à base de bois et de fibres de bois. Les objectifs spécifiques est de développer une approche novatrice pour le traitement des lamelles et des fibres de bois, tester l'efficacité des traitements appliqués pour le retardement de feu, et de mieux comprendre le mécanisme de retardement du feu par les propriétés thermique étudiées.

Notre approche consiste à un traitement d'immersion des lamelles de bois. Ce traitement permet à la fois l'absorption des agents de retardement du feu, la réduction de la propagation des flammes et la production des panneaux reconstitués qui respectent les codes de construction en termes de performance mécanique et thermique.

Dans ce travail on a procédé à des traitements d'imprégnation (qui permet l'absorption des agents de retardement du feu), par des produits chimiques principalement à base de sels de sodium et de phosphate à différentes concentrations. Les lamelles séchées à une teneur en humidité de 5 % ont été immergées à la température ambiante (20 °C) dans des solutions à des concentrations variables. Après immersion, les lamelles ont été séchées, et le taux de rétention de produits chimiques déterminé. L'analyse thermographique et la calorimétrie différentielles ont permis de mesurer les propriétés thermiques (perte de masse ; masse de résidu ; température de début et de la fin de la dégradation et les valeurs d'enthalpie de fusion et de cristallisation).

CHAPITRE I

ÉTAT DES CONNAISSANCES

1.1 Anatomie du bois

Le bois est un matériau vivant, composé d'un ensemble de tissus cellulaires, de consistance plus ou moins dure, formant la masse principale du tronc des arbres. C'est un matériau qui présente des tissus hétérogènes et organisés. Il existe deux classes d'arbres: les résineux et les feuillus. La structure du bois des résineux est relativement simple et uniforme. Les mêmes cellules, les trachéides, orientées verticalement, assurent la conduction de la sève et de support mécanique. La structure du bois des feuillus est beaucoup plus complexe. Le nombre d'éléments constitutifs est plus grand et leur agencement plus variable. Le bois est constitué de vaisseaux, de fibres ligneuses et de cellules parenchymateuses. Il s'agit d'un matériau orthotrope, possédant une structure orientée selon trois directions principales : longitudinale, radiale et tangentielle. Les propriétés mécaniques, physiques, thermiques et hydriques varient selon la direction observée (*Milton 1994; Haygreen et Bowyer 1996; Cloutier 2002*). La Figure 1.1 illustre d'une manière générale le bois de résineux à différents niveaux d'observation.

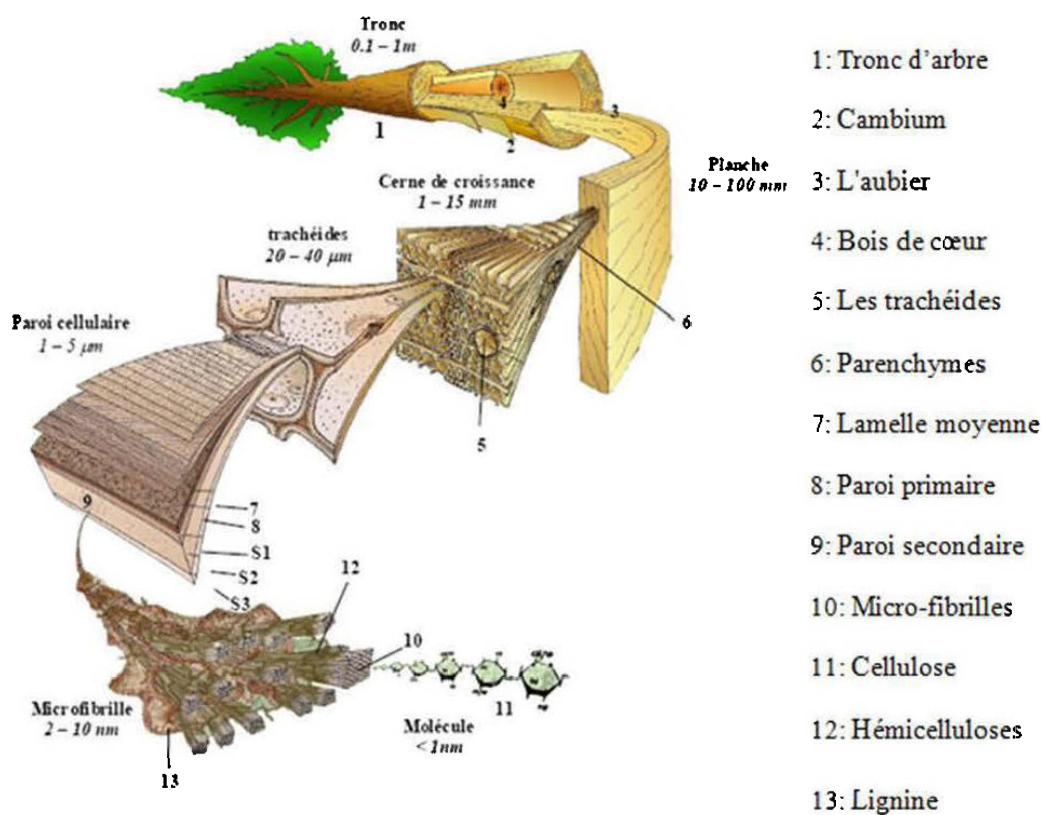


Figure 1.1: Différentes échelles d'observation d'un bois résineux d'après (Harrington 1996)

1.2 Compositions chimiques

1.2.1 La cellulose

La cellulose étant le principal composé de la plupart des matériaux ligno-cellulosiques, elle constitue 40 à 45 % de la masse anhydre du bois. C'est un polymère de degré de polymérisation d'environ 15 000 unités $(C_6H_{10}O_5)_n$, formé par des chaînes d'unités glucopyranoses, liées entre elles par des liaisons glycosuriques (Figure 1.2). Ces chaînes linéaires ont tendance à faire des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires pour créer des fibrilles élémentaires. Ces fibrilles sont à leur tour

agrégées en micro-fibrilles, qui présentent à la fois des régions cristallines et des régions amorphes (Bowyer *et al.* 2005).

La cellulose est considérée comme le constituant du bois le plus stable chimiquement et thermiquement. Elle joue un rôle primordial dans la tenue mécanique de la paroi cellulaire des fibres du bois.

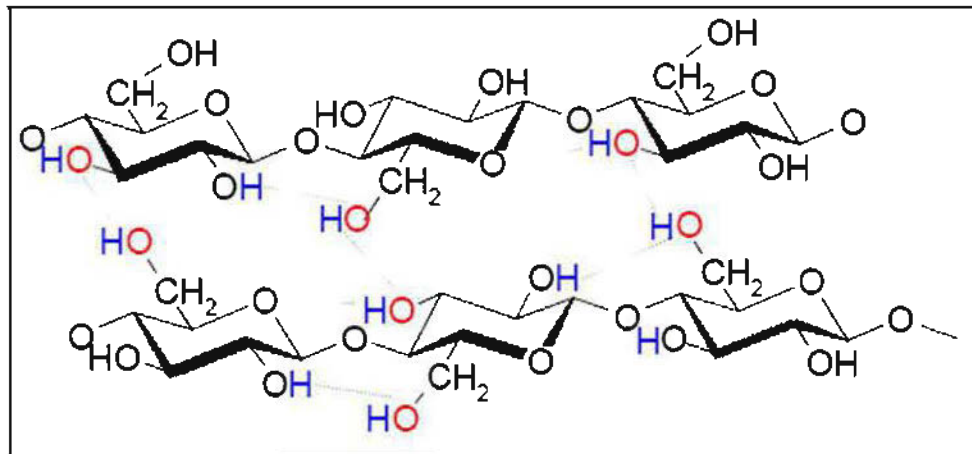


Figure 1.2: Structure de la cellulose (Govin. 2004)

1.2.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères de degré de polymérisation d'environ 150. Ils contiennent une grande variété de polysaccharides tels que: le glucose, le galactose, la xylose, l'arabinose, le mannose et l'acide uronique. Les hémicelluloses sont également des matériaux de support des parois cellulaires. Leur quantité totale varie de 20 à 30 % en masse anhydre suivant les essences (Joseleau 1980). La figure 1.3 représente une forme de structure de chaîne d'hémicelluloses.

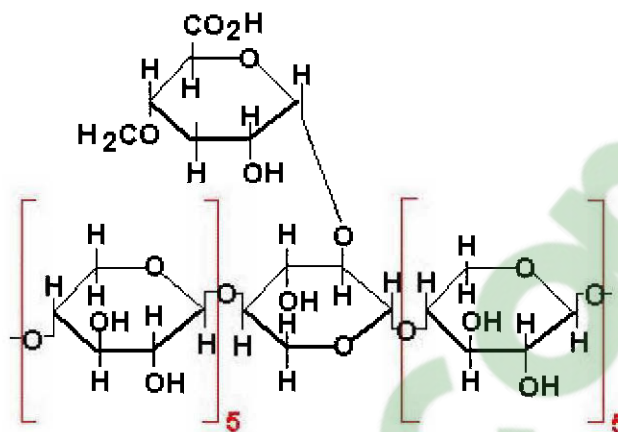


Figure 1.3: Structure de l'hémicellulose d'après (Koubaa 2005).

1.2.3 Les lignines

Les lignines sont des polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes. Ses principales fonctions dans le bois est d'assurer le lien entre les fibres et de jouer le rôle d'une barrière protectrice contre l'attaque microbienne du végétal. La lignine est de nature aromatique formée de plusieurs composés phénoliques. Sa structure chimique est très complexe, il existe au moins trois types de monomères différents soit l'alcool coumarylique, l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique (Figure 1.4).

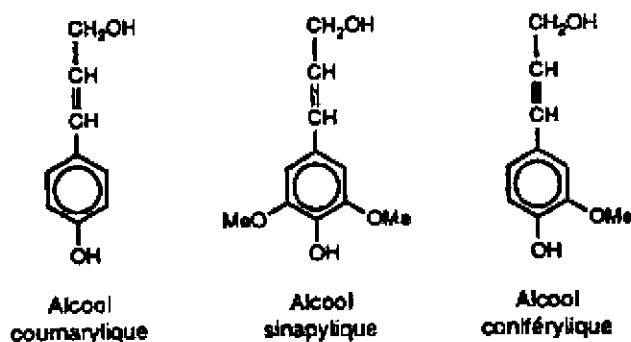


Figure 1.4: Motifs élémentaires de la lignine (Sjöström 1993).

1.2.4 Les extractibles

Les extractibles, des constituants non structuraux de faible masse moléculaire, sont des composés solubles dans l'eau ou dans les solvants organiques. Leur composition et leur quantité varient d'une espèce d'arbre à l'autre, et également à l'intérieur de l'arbre. Les extractibles se composent principalement de quatre composés chimiques. D'abord on trouve les terpénoïdes et les stéroïdes, qui sont des composés chimiques dérivés de l'isoprène, possédant des propriétés odoriférantes très importantes. On trouve aussi des sels minéraux à base de calcium, de magnésium et de potassium. Les gommes, les graisses et les cires sont également présentes dans les parenchymes (*Kotilainen et Toivanen 2000*).

1.3 Propriétés thermiques du bois

1.3.1 Pyrolyse et combustion

Le comportement au feu du bois dépend de plusieurs processus chimiques qui interviennent au cours de leur dégradation thermique. La pyrolyse est la dégradation thermique des matériaux carbonés à des températures se situant entre 200 °C et 700 °C pour le bois, en absence complète d'oxygène ou en quantité réduite, ainsi la gazéification n'a pas lieu à un taux important. Par contre, la combustion se produit en présence d'oxygène à une température supérieure à 750 °C. En effet, ce sont les composés volatils combustibles libérés au cours de la décomposition du bois qui vont s'enflammer au contact de l'air lorsque la concentration de ces derniers et la température atteignent le point d'allumage. Pour qu'une combustion prenne naissance, trois conditions doivent être réunies simultanément:

- Combustible ou matière inflammable (Bois)
- Comburant c'est l'élément qui se combinant avec le combustible permet la combustion (air ou oxygène)

- Source d'énergie nécessaire au démarrage de la combustion (flamme ensuite la chaleur de combustion)

Si l'on modifie l'un ou plusieurs de ces éléments (dilution des gaz combustibles provenant du bois avec des gaz non combustibles, ou la réduction de la chaleur moyenne de la combustion des gaz volatils libérés au cours de la pyrolyse) la combustion est fortement ralentie (*Bourbigot et al. 1998*).

Au cours de la pyrolyse, l'instabilité moléculaire des constituants augmente, jusqu'à ce que des cassures entre les liaisons inter et intra moléculaires des composés organiques soient obtenues. Les liaisons les plus faibles sont les premières à être brisées pour produire des composés organiques volatils et des gaz combustibles, lorsque la température augmente à 750 °C et plus, on observe une repolymérisation de ces composés organiques. On peut donc résumer la pyrolyse à l'étape de craquage moléculaire précédant une re-polymérisation des composés non volatilisés à température plus élevée. Le tableau 1.1 montre les produits de pyrolyse du bois. Par contre, la combustion est une réaction chimique à température élevée en présence de l'oxygène et des combustibles volatils issus de la pyrolyse (*Shafizadeh 1981; Mourant 2007*).

Le processus de la pyrolyse et de la combustion sont illustrés dans la Figure 1.5. L'image (a) présente le chauffage externe et l'augmentation de la température du bois, suivie par l'image (b) où la pyrolyse commence et la structure chimique du bois est décomposée. En fin l'étape (c) illustre l'amorçage de la combustion, réaction des produits de pyrolyse avec l'oxygène dégageant la chaleur, provoquant ainsi une réaction en chaîne en forte croissance.

La cellulose a été étudiée plus fréquemment que d'autres composants, car c'est le principal responsable de la production des gaz volatils, tandis que la lignine conduit essentiellement aux goudrons et au charbon (*Broido et Weinstein 1970*). Le

mécanisme de la décomposition de la cellulose a été étudié par (*Kilzer et Broido 1965*). Dans cette étude, la décomposition thermique de la cellulose a été divisée en trois étapes. D'abord (1) la déshydratation de cellulose a lieu à environ 200 °C à 280 °C, ensuite, (2) la dépolymérisation de cellulose à environ 280 °C à 340 °C, les principaux produits de la dépolymérisation sont le CO, le CO₂, l'eau et des résidus de charbon. La troisième étape (3) la décomposition a lieu à environ de 320 °C. La figure 1.6 schématise la pyrolyse et la combustion de la cellulose.

Tableau 1.1: Produits de pyrolyse du bois (*Rowell al. 2005*)

Produits	Pourcentage dans le mélange
Acétaldéhyde	2,3
Furane	1,6
Acétone	1,5
Propénal	3,2
Méthanol	2,1
2,3-Butanedione	2,0
1-Hydroxy-2propanone	2,1
Glyoxal	2,2
Acide acétique	6,7
5-Methyl-2-furaldéhyde	0,7
Acide formique	0,9
Dioxyde de carbone	12,0
Eau	18,0
Charbon	15,0
Goudron (à 600 °C)	28,0

Selon (Rowell *et al.* 2005), au cours de la pyrolyse, la cellulose produit également du propène, du méthanol, du butane-dione, et de l'acide acétique. Quand les combustibles volatils se mélangent à l'oxygène et sont portés à des températures d'inflammation, une combustion exothermique se produit. La chaleur de ces réactions dans la phase vapeur se transfère de nouveau dans le bois, augmentant le taux de pyrolyse dans la phase solide.

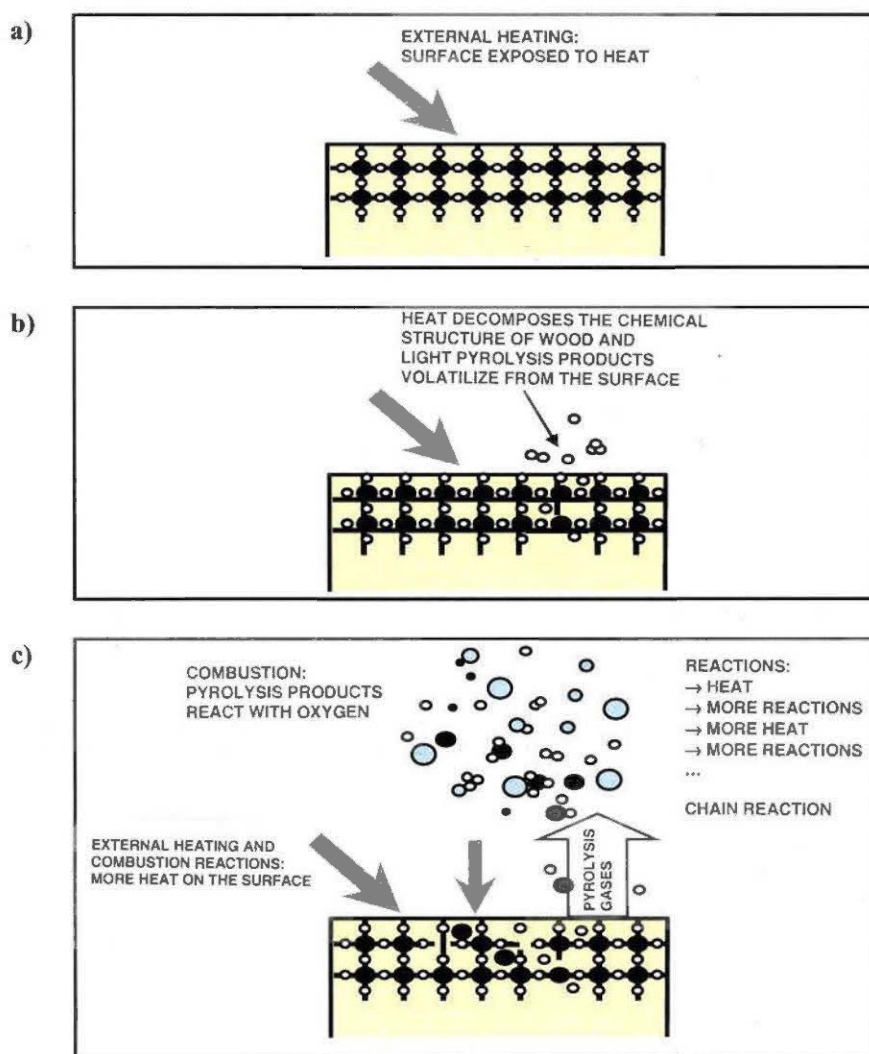


Figure 1.5: Schéma de la pyrolyse et de la combustion du bois (Gagné 2007).

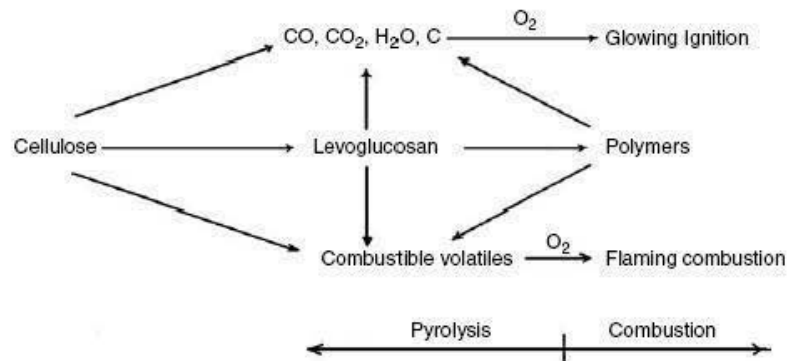


Figure 1.6: Schéma de la pyrolyse et de la combustion de la cellulose (Rowell *et al.* 2005).

1.3.2 Décomposition thermique du bois

Lorsque le bois est exposé à des températures élevées, des changements se produisent dans sa structure chimique. L'ampleur du changement dépend du niveau de température, de la durée et des conditions d'exposition à la chaleur. La réduction permanente de la force des liaisons inter et intramoléculaires peut se produire à des températures supérieures à 65 °C. Cette réduction est probablement provoquée par les réactions de dépolymérisation. La rupture des liaisons chimiques commence à une température supérieure à 100 °C (Agblevor *et Besler* 1996; Yucheng 2008). La figure 1.7 illustre des courbes TGA d'un peuplier et des composants de sa paroi cellulaire.

La dégradation thermique du bois commence à environ 250 °C. Entre 300 et 375 °C, la majorité des polysaccharides sont dégradés et seulement des restes de lignine. Les composants d'hémicellulose commencent à se décomposer à environ 225 °C et la majorité sont dégradés à 325 °C. Le polymère de cellulose est plus stable à la dégradation thermique, car il se décompose à une température de 370 °C, puis se décompose presque entièrement sur une très courte plage de température. La lignine commence à se décomposer à 200 °C, mais elle est beaucoup plus stable à la

dégradation thermique par rapport aux polymères polysaccharides (Rowell et al. 2005; Yucheng 2008).

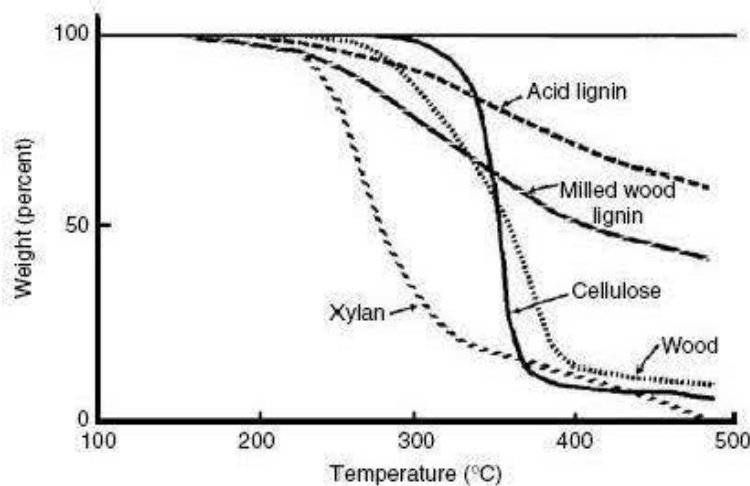


Figure 1.7: Courbe TGA d'un peuplier et les composants de sa paroi cellulaire (Rowell et al. 2005).

Des études ont été menées pour déterminer les rendements du charbon et des gaz volatils du bois (Rowell et al. 2005). Les tableaux 1.2 et 1.3 présentent les rendements du charbon, des gaz volatils de la cellulose, du bois et de la lignine obtenus.

Le rendement du charbon le plus élevé pour la cellulose (63,3 %) se produit à 325 °C ; à 400 °C, le rendement diminue à 16,7 %. Le rendement de charbon pour le bois entier à 400 °C est de 24,9 % et de 73,3 % pour la lignine isolée. L'analyse du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène pour les divers rendements de charbon montre que le plus haut taux de carbone se produit à 500 °C, mais le rendement du charbon est seulement de 8,7 %.

Tableau 1.2: Rendements du charbon et des gaz volatils de la cellulose, du bois et de la lignine (Rowell et al. 2005).

	Température (C°)	Rendement du charbon %	Rendement du carbone %	Rendement de l'hydrogène%	Rendement de l'oxygène %
Cellulose	Contrôle	-	42,8	6,5	50,7
	325	63,3	47,9	6,0	46,1
	350	33,1	61,3	4,8	33,9
	400	16,7	73,5	4,6	21,9
	450	10,5	78,8	4,3	16,9
	500	8,7	80,4	3,6	16,1
Bois	Contrôle	--	46,4	6,4	47,2
	400	24,9	73,2	4,6	22,2
Lignine	Contrôle	--	64,4	5,6	24,8
	400	73,3	72,7	5,0	22,3

D'après le tableau 1.3 le niveau le plus élevé des gaz volatils est produit par la cellulose, qui a la plus basse chaleur de combustion et le plus bas pourcentage de charbon. Le bois à un niveau de gaz volatils un peu plus bas que la cellulose, mais avec un rendement des combustibles volatils et du charbon plus grand. L'écorce a une chaleur de combustion plus élevée par rapport au bois, avec un rendement de charbon de 47 % et des combustibles de 52 %. La lignine a la chaleur de combustion la plus élevée et également, le rendement en charbon le plus élevé, avec le plus bas pourcentage de gaz volatils.

Tableau 1.3: Enthalpie, rendement du charbon et des combustibles volatils de bois, de cellulose et de lignine (Rowell et al. 2005).

Carburant	Enthalpie ΔH (cal/g)	Rendement de charbon %	Combustibles volatils %
Cellulose	4143	14,19	85,1
Bois (Peuplier)	4618	21,7	78,3
Écorce (sapin-Douglas)	5708	47,1	52,9
Lignine (sapin-Douglas)	6371	59,0	41,0

1.4 Méthodes de caractérisation thermique du bois

1.4.1 L'analyse thermogravimétrique (TGA)

La thermogravimétrie est une méthode mesurant la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette mesure permet de caractériser la composition du matériau et de tester l'efficacité des agents de traitement d'ignifugation. Un échantillon est exposé à la chaleur dans un four en présence d'un gaz inerte pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. La détermination de la perte de masse avec l'augmentation de la température est alors enregistrée en fonction du temps et de la température. Cette méthode permet de mesurer la perte de masse, la masse de résidu, et les températures de début et de fin de la dégradation des matériaux (Rowell et al. 2005). Un exemple d'appareil d'analyse thermogravimétrique est illustré à la figure 1.8.

1.4.2 L'analyse thermique différentielle (DTA)

Cette technique permet de mesurer la quantité de chaleur libérée ou absorbée par un échantillon de bois pendant qu'il se déplace d'un état physique de transition à un autre, ou quand il subit n'importe quelle réaction chimique. La quantité de chaleur est alors déterminée en mesurant la différence de température entre l'échantillon étudié et un échantillon de référence (matériau inerte thermiquement). La DTA fournit des données cinétiques et des informations sur les températures de transition. Le dispositif d'essai se compose de plaques de référence et de l'échantillon exposé à la même source de chaleur. La température est mesurée à l'aide des thermocouples incorporés dans l'échantillon et la plaque de référence. Lorsque la température atteint la linéarité, la différence de température est enregistrée en fonction du temps. Pour la calorimétrie, l'équipement est étalonné par rapport à des normes connues à plusieurs températures (Slade et Jenkins 1966).

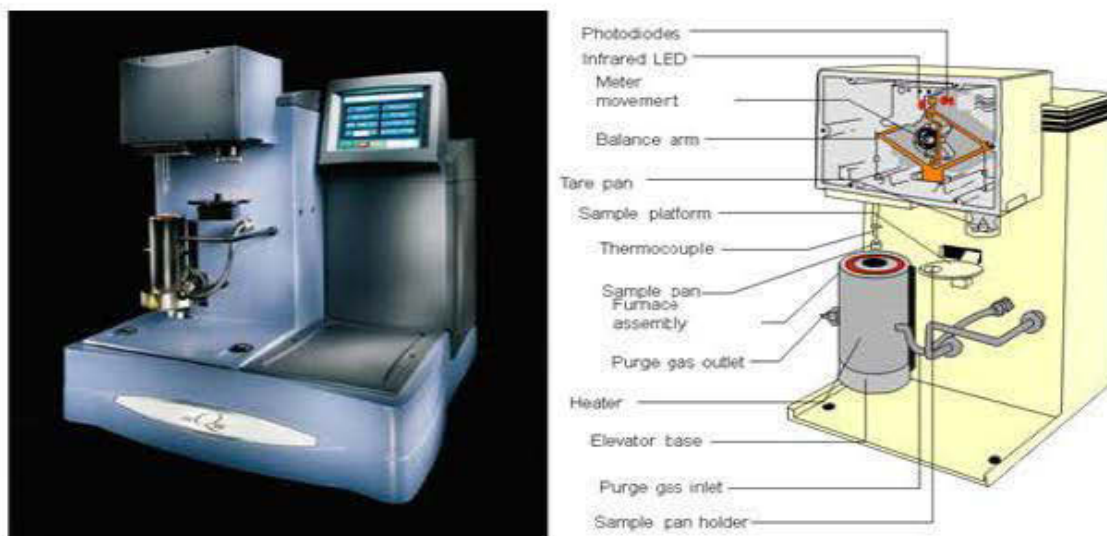


Figure 1.8: Appareil d'analyse thermogravimétrique (TGA) (Kadine 2010).

1.4.3 L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est semblable à la DTA, à moins que l'écoulement de la chaleur différentiel réel soit mesuré quand la température de l'échantillon et la référence sont égales. Dans la DSC, l'échantillon et la référence sont chauffés par les réchauffeurs séparément. Si une différence de température se développe entre l'échantillon et la référence en raison des réactions exothermiques ou endothermiques dans l'échantillon, la puissance fournie est ajustée pour enlever cette différence. Ainsi, la température du support témoin est toujours maintenue identique à celle de la référence (Rowell *et al.* 2005). Avec cette méthode il est possible de déterminer les transitions thermiques des matériaux organiques et inorganiques, des données thermodynamiques, par exemple la capacité thermique, et des informations d'enthalpie, telles que les chaleurs de fusion et de réaction.

1.4.4 Analyse thermique de volatilisation (TVA)

L'analyse thermique de volatilisation (TVA) est une méthode qui a été inventée à l'université de Glasgow par Dr I.C. McNeill au début des années 70 (McNeill 1970; Duquesne 2001). Les applications de cette méthode incluent des études thermiques de vieillissement et de dégradation de divers matériaux, dont les produits ignifuges et les polymères, car elle donne les informations sur toutes les étapes de dégradation des matériaux ainsi que sur les températures limites auxquelles s'effectuent ces étapes. Elle est aussi utilisée dans l'étude des mécanismes de dégradation et de la stabilité thermiques des matériaux. C'est un outil indispensable pour l'étude de divers aspects d'analyse et de caractérisation d'évolution de volatiles (McNeill et Mohammed. 1998; Duquesne 2001).

La méthode consiste à chauffer un échantillon placé dans une nacelle en verre à l'aide d'un four à une température allant de 20 à 500 °C sous gaz d'azote. Les gaz émis au cours de la dégradation sont piégés successivement par un bain d'éthanol et d'azote liquide à -80 °C et à -196 °C par un autre bain d'azote liquide seul (Figure

1.9), les gaz volatils sont ensuite analysés par spectrométrie de masse couplée à un chromatographe en phase gazeuse. Les condensats sont récupérés sur une feuille de papier aluminium placée sur un piège dans lequel circule de l'eau à température ambiante.

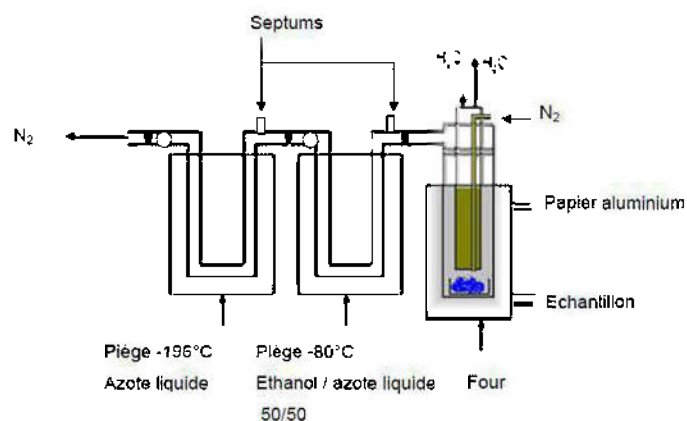


Figure 1.9: Représentation schématique de la TVA (*Thermal Volatilisation Analysis*) (Vannier 2008).

1.4.5 Test de propagation de la flamme

Les estimations de propagation de la flamme sont déterminées par un essai du tunnel à 25 pieds, qui est une méthode d'essai standard. Pour la recherche, des essais dans des tunnels de 2 et 8 pieds peuvent également être faits. Tous les tests de tunnel mesurent la surface de propagation de la flamme du bois. Un spécimen est exposé à une source d'allumage, et le taux auquel les flammes voyagent à l'extrémité du spécimen est mesuré. De plus cette méthode permet de donner la perte de masse, valeur d'isolation thermique et l'indice de carbonisation (ASTM D 3806-98 1998).

La sévérité et le temps d'exposition du spécimen à la source d'allumage sont les différences principales entre les diverses méthodes d'essai de tunnel. L'essai du tunnel à 25 pieds, où le spécimen est exposé pendant 10 minutes, est l'exposition la plus

sévère. Un essai prolongé de 30 minutes est réalisé sur les produits à traitements ignifuges. Puisque l'essai du tunnel à 25 pieds est l'exposition la plus exténuée, il est employé comme norme pour les matériaux de construction. L'essai du tunnel à 2 pieds est moins sévère, mais comme de petits spécimens peuvent être employés, c'est un outil valable pour le travail de développement sur des agents de retardement de feu (FPL 1999).

1.4.6 Essai d'indice critique d'oxygène

L'essai d'indice d'oxygène mesure la concentration minimale de l'oxygène dans un mélange d'oxygène-azote qui soutiendra juste la combustion flamboyante d'un échantillon d'essai. Les matériaux fortement inflammables ont un indice d'oxygène bas, et les matériaux moins inflammables ont des valeurs élevées, cette méthode d'essai a pour but de caractériser l'inflammabilité des matériaux. La figure 1.10 illustre un schéma et une photo de test d'indice critique d'oxygène (White 1979; Duquesne 2001).

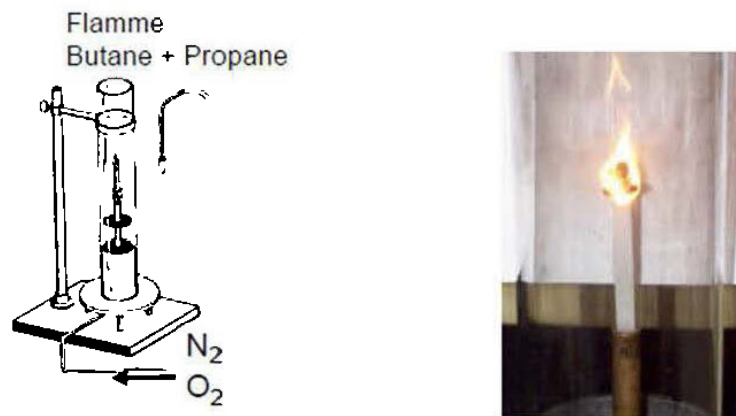


Figure 1.10: Test d'indice critique d'oxygène (Duquesne 2001).

1.4.7 Autres méthodes

D'autres essais peuvent être exécutés sur le bois afin de déterminer la production de fumée, la toxicité de la fumée et le taux du dégagement de la chaleur. La production de la fumée peut être un problème critique avec quelques types de retardements de feu. L'essai du tunnel de 25 pieds emploie une cellule photoélectrique pour mesurer l'évolution de la densité de la fumée. L'effet des retardements de feu sur la production de fumée change selon le produit chimique utilisé. Les produits chimiques tels que le chlorure de zinc produit des quantités de fumée plus importantes par rapport aux borates. La toxicité de la fumée est également une considération critique pour les produits de bois traité à des fins d'ignifugation (*Rowell et al. 2005*).

1.5 Traitement d'ignifugation du bois

1.5.1 Généralités sur l'imprégnation du bois

L'imprégnation du bois est une méthode qui assure une pénétration adéquate des produits chimiques dans le bois. Les traitements par des produits chimiques sont caractérisés par :

- Le taux de rétention, qui correspond à une mesure de la quantité retenue par le bois, et qui est généralement représenté par un gain de masse en pourcentage (%).
- La pénétration, qui correspond à la profondeur à laquelle le produit pénètre à l'intérieur du bois.

D'après (*Mourant 2007*), l'imprégnation du bois dépend de plusieurs facteurs: le taux d'humidité relative dans le bois, la porosité du bois et le procédé de traitement. Dans le cas du bois, qui est un matériau poreux, l'absorption de la solution de produits chimiques est en fonction de la tension superficielle du liquide et de l'angle de contact entre le liquide et la surface du bois. La force capillaire F qui provoque le

déplacement du liquide dans les pores du bois est donnée par la formule suivante (Éq. 1.1):

$$F=f\pi d \cos\alpha \quad [1.1]$$

Où d est le diamètre du pore du bois, f la tension de surface et α est l'angle de contact.

Les procédés d'imprégnation se divisent en deux grandes classes, soit les procédés à cellules pleines et ceux à cellules vides. Remarquons que les traitements à cellules vides comme l'exemple des procédés par trempage ou par arrosage sont utilisés comme traitement à court terme. Par contre, les procédés à cellules pleines, par exemple des procédés sous pression et sous vide, sont les traitements à long terme, car le taux d'imprégnation de ces derniers est plus important.

Il est possible, à l'aide d'un procédé sous vide et sous pression, de faire pénétrer les produits chimiques en profondeur dans le bois. Un vide est tout d'abord créé, de façon à vider les cavités et l'aire des cellules de bois afin de laisser la place à l'agent de retardement de feu. Par surpression, ce dernier pénètre en profondeur dans le bois.

1.5.2 Retardement du feu

Les traitements ignifuges de bois sont classés en six classes. Dans la plupart des cas, un produit ignifuge donné fonctionne par plusieurs mécanismes. Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour déterminer l'importance et le rôle de chacun de ces mécanismes dans le retardement du feu (*Rowell et al. 2005*).

1.5.2.1 Traitement du bois avec des produits chimiques qui favorisent la formation de charbon à des températures plus faibles que le bois non traité

Dans ce cas, les retardements de feu diminuent la température d'initiation de la pyrolyse, augmentent la quantité de charbon et réduisent la quantité de vapeurs volatiles et combustibles. Les produits chimiques inorganiques augmentent

considérablement la quantité de charbon résiduel et abaissent la température initiale de la décomposition thermique (Figure 1.11). La quantité de gaz non condensable augmente au détriment de la fraction inflammable de charbon. (*Shafizadeh 1984; Rowell et al. 2005*).

L'utilisation de composés inorganique donne des performances feu intéressantes, ils présentent des avantages de ne pas libérer de produits toxiques et d'être relativement peu couteux. Tous les retardements inorganiques de feu réduisent la quantité de levoglucosan, indépendamment de l'efficacité relative du produit ignifuge. Ceci inclue l'effet des additifs acides, neutres, et basiques sur le rendement de levoglucosan. Le traitement par l'acide a l'effet le plus prononcé sur la réduction de la formation de levoglucosan (*Duquesne 2001*).

La figure 1.12 montre le résultat thermogravimétrique de la cellulose non traitée avec la cellulose traitée par plusieurs retardements inorganiques. Le modèle thermique de décomposition pour la cellulose est semblable au bois entier, sauf que la cellulose pure est plus stable avec les hémicelluloses enlevées. Par contre, le traitement de la lignine avec les retardements inorganiques du feu a très peu d'effet sur la décomposition thermique de ce dernier (Figure 1.13).

1.5.2.2 Produits chimiques qui agissent comme radicaux libres pour piéger les flammes

Certains retardements du feu affectent des réactions en phase vapeur par l'inhibition des réactions en chaîne comme montrées ci-dessous. Les halogènes tels que le brome et le chlore sont de bons inhibiteurs de radicaux libres, ils ont été étudiés intensivement dans l'industrie des plastiques. Généralement, des concentrations élevées d'halogène sont exigées (15 –30 % en masse) pour atteindre un degré pratique de retardement du feu. L'efficacité de l'halogène diminue dans l'ordre $Br > Cl > F$. le tableau 1.4 montre l'énergie de liaison carbone-halogène et la température de dégradation de quelques halogènes.

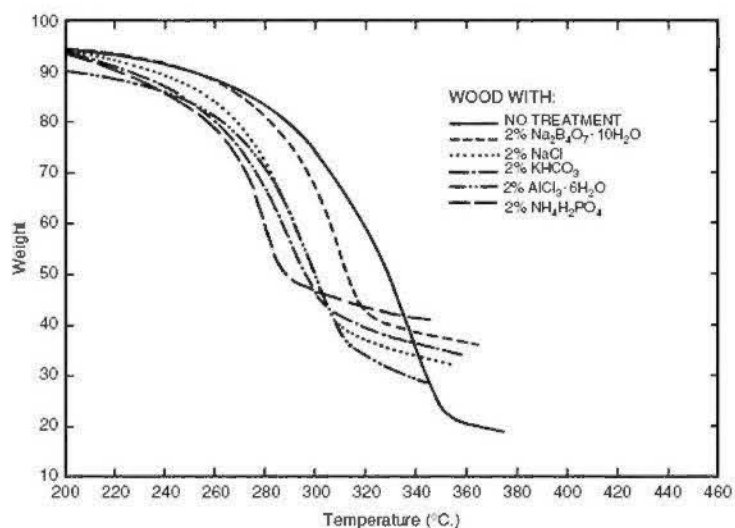


Figure 1.11: Courbe TGA du bois traité avec plusieurs retardements inorganiques
(Rowell et al. 2005)

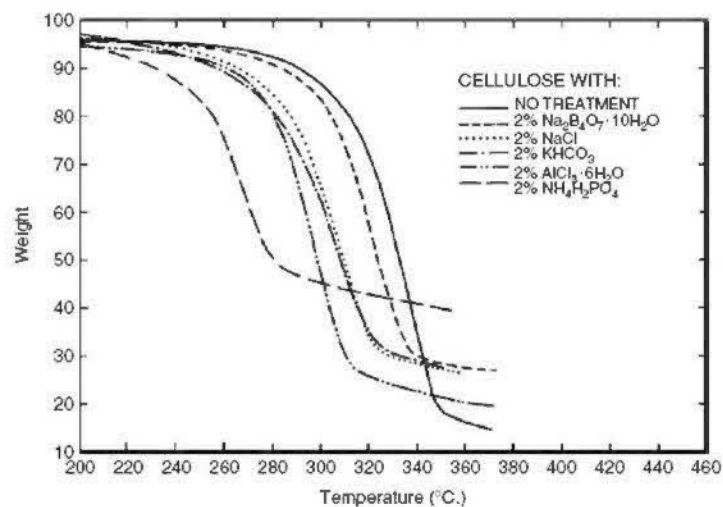


Figure 1.12: Courbe TGA de la cellulose traitée avec plusieurs retardements inorganiques (Rowell et al. 2005)

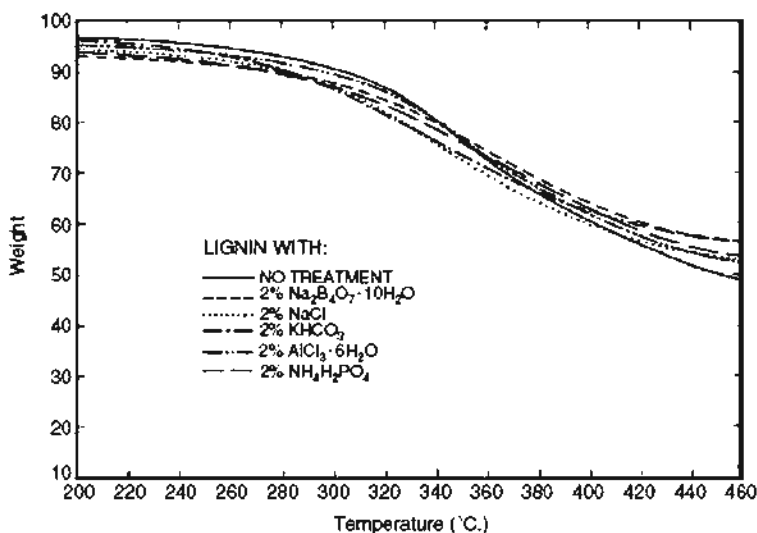
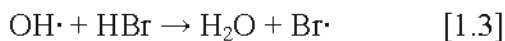
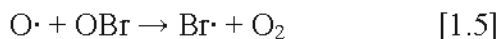
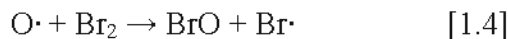


Figure 1.13: Courbe TGA de la lignine traitée avec plusieurs retardements inorganiques (Rowell *et al.* 2005)

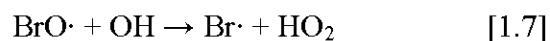
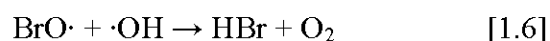
L'inhibition des réactions radicalaires en utilisant le bromure d'hydrogène HBr pendant que l'halogène est présenté aux équations 1.2 et 1.3 (Grand *et Wilkie* 2000; Kadine 2010):



L'halogénure d'hydrogène consommé dans ces réactions est régénéré pour continuer l'inhibition. Un mécanisme alternatif a été suggéré pour l'inhibition d'halogène qui comporte la recombinaison des atomes d'oxygène telle que présentée aux équations 1.4 et 1.5 (Rowell *et al.* 2005; Wilkie *et Morgan.* 2010) :



Ainsi, l'effet inhibiteur résulte du déplacement des atomes d'oxygène actifs de la phase vapeur. L'inhibition supplémentaire peut résulter du déplacement des radicaux de (OH) (Rowell *et al.* 2005; Wilkie *et Morgan.* 2010) :



1.5.2.3 Composants chimiques utilisés pour former un revêtement à la surface du bois

Une barrière physique couvrante peut retarder la combustion en empêchant les produits inflammables de s'échapper et l'oxygène d'atteindre le substrat. Ces barrières isolent également le substrat combustible à haute température. Les barrières communes incluent des silicates, des enduits de sodium et des revêtements intumescents (libération d'un gaz à une certaine température qui est piégé dans le polymère de revêtement de la surface). Les systèmes ignifuges gonflent et se carbonisent au contact du feu pour former une mousse carbonée. Ils se composent de plusieurs agents de carbonisation, un agent gonflant, une source d'acide et d'autres composants chimiques (Zhang *et al.* 2007; Samyn, *et al.* 2010).

Le charbon est brûlé pour produire des émissions de CO₂ et de la vapeur d'eau et laisse les goudrons inflammables comme résidus. Cependant, le composé peut s'estérifier quand il réagit avec certains acides inorganiques comme l'acide phosphorique. L'acide agit en tant que déshydratant, provoque l'augmentation de rendement de charbon et la diminution des produits volatiles. Les agents de gonflements comme le di-cyandiamide, la mélamine, l'urée et la guanidine se décomposent pour donner des gaz favorisant l'augmentation de charbon (Rowell *et al.* 2005; Gaan *et Sun* 2007).

1.5.2.4 Traitements spéciaux pour augmenter la conductivité thermique du bois

Un alliage en métal avec un point de fusion de 105 °C peut être employé pour traiter le bois. Au cours du chauffage, l'élévation de la température du bois traité est plus lente que le bois non traité jusqu'à ce que la température de fusion d'alliage soit atteinte. Au-dessus de la température de fusion d'alliage, l'élévation de la température est la même avec le bois non traité (*Rowell et al. 2005*)

Tableau 1.4: Énergies des liaisons carbone-halogène et la température de dégradation de quelques halogènes (*Van Krevelen 1997*)

Liaison	l'énergie de liaison (kJ / mol)	Température de dégradation (°C)
C _{aliph} —F	443-450	>500
C _{arom} —Cl	419	>500
C _{aliph} —Cl	339-352	370-380
C _{benzilic} —Br	214	150
C _{aliph} —Br	285-293	290
C _{arom} —Br	335	360
C _{aliph} —I	222-235	180
C _{aliph} —C _{aliph}	330-370	400
C _{aliph} —H	390-336	>500

1.5.2.5 Traitements spéciaux pour diluer les gaz combustibles provenant du bois avec des gaz non combustibles:

Les produits chimiques tels que l'urée libèrent de grandes quantités de gaz non combustible à une température inférieure à la température d'initiation de la pyrolyse. Les produits chimiques tels que le borax libèrent de grandes quantités de vapeur d'eau. Donc, toute réduction du pourcentage des gaz inflammables serait bénéfique. Aussi, le mouvement de ces gaz non combustibles à la surface du bois peut diluer la concentration d'oxygène à proximité de la couche limite entre le bois et la phase vapeur. Un agent de retardement de feu qui a été obtenu par le mélange d'acide phosphorique, le pentaerythritol, l'urée, et la tri-éthanolamine a présenté une augmentation des valeurs d'indice d'oxygène, ce qui implique une diminution de l'inflammabilité du bois traité (Rowell et al. 2005; Jiang et al. 2010).

1.5.2.6 Traitements spéciaux pour réduire la teneur des gaz volatils

Il existe plusieurs produits chimiques utilisés pour réduire la teneur des gaz volatils, comme le tétra borate de sodium et chlorure de sodium, mais le bois traité avec du phosphate d'ammonium est le plus efficace par rapport aux autres. Ce type de traitements réduit la chaleur moyenne de la combustion des gaz volatils libérés au cours de la pyrolyse (Rowell et al. 2005).

1.6 Chimie des retardements de feu

Plusieurs produits chimiques ont été évalués pour leur efficacité comme retardateurs du feu. Les principaux retardements de feu utilisés aujourd'hui incluent des produits chimiques contenant le phosphore, l'azote, le bore et quelques autres produits, comme le phosphate de mono-ammonium et de di-ammonium, l'ammonium sulfate, le chlorure de zinc, le tétra-borate de sodium et l'acide borique.

Le bois traité avec des sels inorganiques ignifuges est habituellement plus hygroscopique que le bois non traité, en particulier à haute humidité relative.

L'augmentation d'humidité de ce bois traité dépendra du type de produit chimique, du niveau de conservation chimique, de la taille et de l'espèce du bois utilisé (*FPL 1999*).

1.6.1 Le phosphore

Les produits chimiques contenant du phosphore sont l'une des classes les plus anciennes de produits de retardement du feu. Le rôle de l'acide phosphorique et du phosphate dans le retardement du feu est de catalyser la réaction de déshydratation pour produire plus de charbon. Le mono-ammonium et le di-ammonium de phosphate sont employés avec des composés d'azote, car l'effet de synergie est tenu en compte pour qu'un minimum de produit chimique soit employé. Des composés organophosphorés et de poly-phosphate sont également employés comme agents à retardement du feu. Le poly phosphate d'ammonium à un niveau de charge de 96 kg/m³ donne un indice de propagation de flamme de 15 selon la norme ASTM E84-91a. Ce traitement produit un bas rendement de fumée, mais il est corrosif pour l'aluminium et l'acier doux (*Holmes 1977; Kaur et al. 1986*).

D'après l'étude de *George (2002)*, qui décrit une méthode de protection du bois contre le feu, l'imprégnation de bois avec une solution aqueuse de glucose di-ammonium de phosphate était très efficace comme retardateur de feu. Les produits chimiques comprenant le glucose et le phosphate de di-ammonium sont sûrs et peu coûteux. Selon *Basson et Conradie (2001)* l'utilisation d'une solution contenant l'urée, l'acide phosphorique, et l'éthanol comme produits ignifuges pour le bois a eu comme résultat un excellent retardement du feu.

Blasi et al. (2006; 2008) ont étudié la décomposition du bois de sapin imprégné avec le di-ammonium de sulfate et le di-ammonium de phosphate. Cette étude a montré que les concentrations au-dessus de 10 % confèrent d'excellentes propriétés de retardement du feu avec un rendement de charbon d'environ 70 à 85 %. Le bois traité avec le di-ammonium de phosphate représente les meilleures propriétés

d'ignifugation, avec des rendements plus élevés de charbon et d'eau. La proportion des gaz non combustibles par rapport aux gaz volatils combustibles est d'environ 6,5, comparativement à 3,5 pour le bois traité avec l'ammonium de sulfate.

Le traitement des panneaux de particules avec le silicate de sodium, le sulfate d'ammonium, le di-ammonium de phosphate et un mélange contenant le sulfate d'ammonium, di-ammonium de phosphate, borax et acide borique, a changé la pyrolyse des panneaux de particules, de façon à réduire le taux de la perte de masse et augmenter la quantité de charbon. Cette étude a été faite par *Karastergiou et Philippou (2000)*, dans le but d'étudier l'effet de ces produits chimiques ignifuges sur la décomposition thermique des panneaux de particules en utilisant l'analyse thermogravimétrique. Parmi ces produits chimiques utilisés le di-ammonium de phosphate était le plus efficace. Le tableau (1.5) montre la perte de masse (en %) et masse des résidus (en %) des panneaux de particules traités par différents produits chimiques ignifuges.

Au cours des 50 dernières années, il y a eu un intérêt considérable pour le développement des retardements de flamme pour les matériaux cellulosiques. Diverses formes d'organophosphore ont été utilisés comme agents de retardements de flamme, tels que les phosphates, le phosphoramidate, les sels de phosphonate et de phosphonium qui ont été développés pendant longtemps et employés dans la finition ignifuge des tissus cellulosiques (*Horrocks et Price 2001*). Des méthodes d'analyse thermique telles que la calorimétrie différentielle à balayage, l'analyse gravimétrique thermique et la spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier ont été utilisées dans l'étude des mécanismes ignifuges de trois composés organophosphorés, N - hydroxyméthyl-3-diméthyl phosphono propionamide (HDPP), phosphate de triallyl et phosphoramidate de triallyl. À partir de cette étude ils ont constaté que le phosphonopropionamide de N-hydroxyméthyl-3-diméthyl (HDPP) pourrait facilement se transformer en composés intermédiaires acides, qui peuvent alors être

oxydés aux structures d'acide phosphorique. Les composés acides ont pu efficacement catalyser la déshydratation de la cellulose, qui mènent à la carbonisation et à la formation de charbon (*Gaan et Sun 2007*).

Tableau 1.5: Perte de masse (en %) et masse des résidus (en %) des panneaux de particules traités par différents produits ignifuges (*Karastergiou et Philippou 2000*).

Produits chimiques	Plage de température °C	Pic de température °C	Perte de masse %	masse des résidus %
Panneau de contrôle	30-124	53,3	5,67	
	125-391	331	63,14	4,932
	392-492	464	24,08	
Silicate de sodium	30-158	51	6,11	
	159-377	321	54,61	8,881
	378-492	431,3	28,35	
Sulfate d'ammonium	133-405	282	62,10	12,251
	406-492	489	17,75	
Di-ammonium de phosphate	30-144	53,3	5,35	
	145-396	296	51,44	26,749
	397- 492	487,3	14,39	
Mélange ¹	32-142	51	5,96	
	143-382	307,7	50,25	23,618
	383-492	489,7	17,96	

¹ Le mélange contient le sulfate d'ammonium, di-ammonium de phosphate, borax et acide borique

Il est bien connu que la plupart des retardements de flamme à base d'organophosphore forment l'acide phosphorique à température élevée et empêchent

la brûlure du substrat par le mécanisme de condensation (Horrocks et .Price 2001). Le mécanisme réel par lequel un organophosphoré forme l'acide phosphorique est très difficile à étudier en raison de la nature complexe du phénomène de la pyrolyse. *Gaan et Sun (2007)* ont proposé un mécanisme de la décomposition thermique de N-hydroxyméthyl-3-diméthyl phosphono propionamide (HDPP) (Figure 2.14), et un autre mécanisme de phosphorylation et la pyrolyse de la cellulose traitée par le (HDPP) (Figure 2.15)

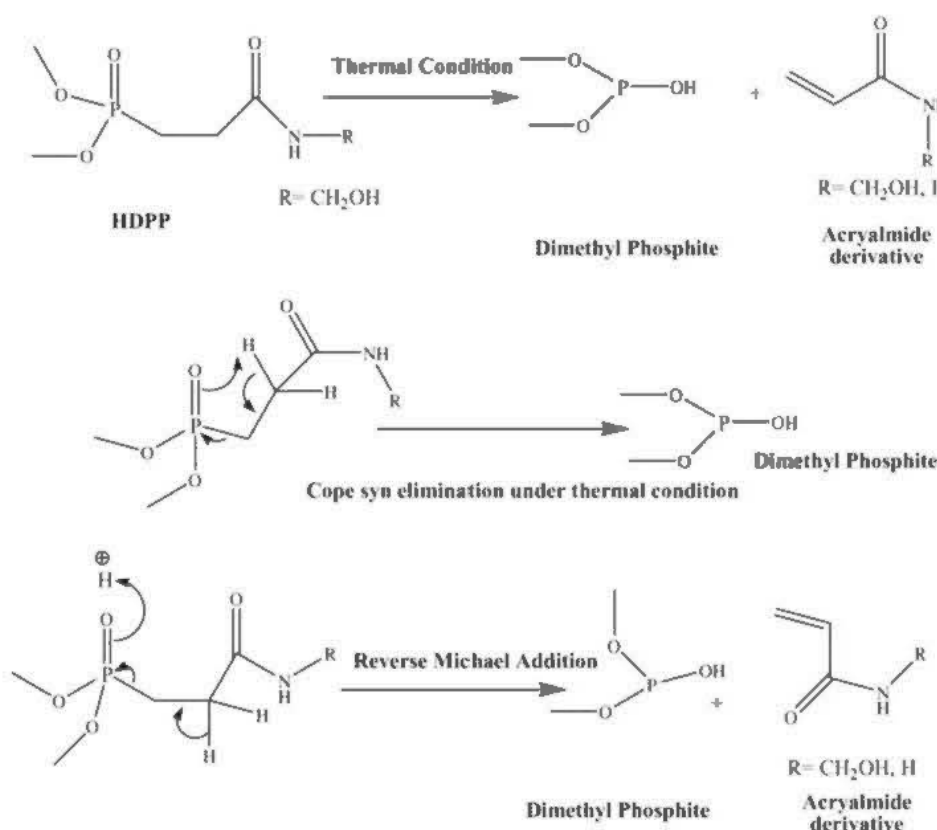


Figure 1.14: Mécanisme de la décomposition thermique de N- hydroxyméthyl-3-diméthyl phosphono propionamide HDPP (*Gaan et Sun 2007*).

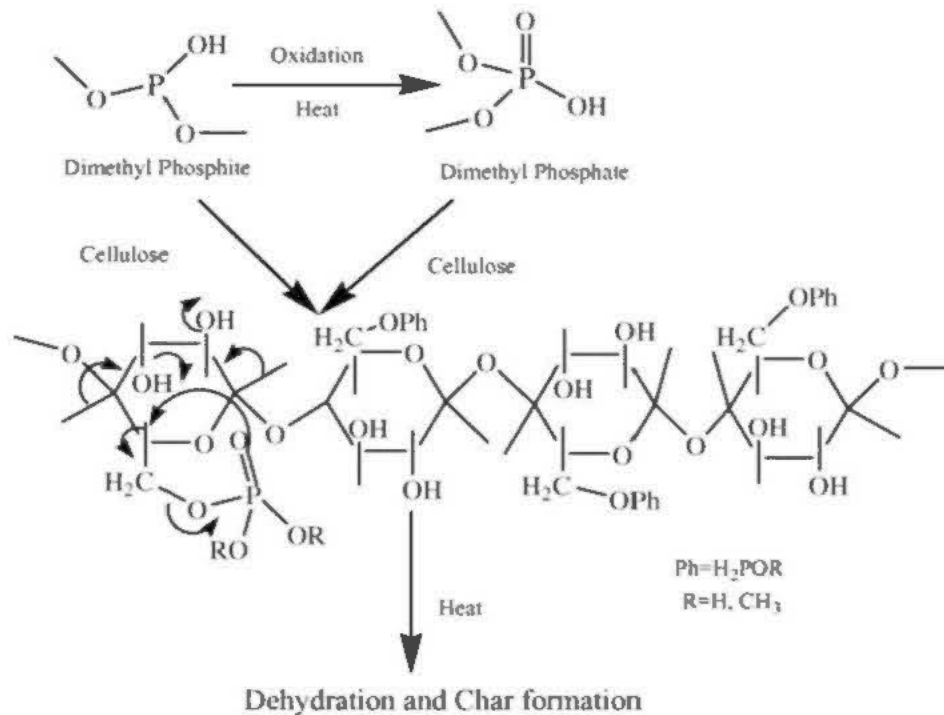


Figure 1.15: Mécanisme de phosphorylation et la pyrolyse de la cellulose (*Gaan et Sun 2007*)

Le tableau 1.6 montre l'efficacité de quelques agents de retardement de feu en termes de pourcentage de perte de masse à 500 °C. On remarque que le produit chimique le plus efficace est l'acide phosphorique, avec une perte de masse de 61 % comparativement à une perte de masse de 93 % pour le bois non-traité (*Rowell et al. 2005*).

Les scientifiques du laboratoire des produits forestier aux États-Unis ont testé du contreplaqué traité avec différents agents de retardement de feu, dans le but de voir les effets de ces produits chimiques sur la force de dégradation thermique de bois à des températures élevées. La figure 1.16 montre que chaque produit ignifuge étudié conduit à une perte du taux de la dégradation thermique, mais les produits inorganiques à base de phosphore avaient un effet significativement plus grand que d'autres sels (*Forest 1998*)

Tableau 1.6: Perte de masse (en pourcentage) de bois traité par différents produits chimiques (Rowell et al. 2005).

Produits chimiques	Perte de masse à 500 °C en pourcentage (%)
Acide phosphorique	61
Ortho-phosphate dihydrogène d'ammonium	66
Chlorure de zinc	74
Hydroxyde de sodium	79
Acide borique	81
Chlorure de sodium	82
Chlorure d'étain	84
Di-ammonium de Sulfate	86
Deca-hydrate tétra-borate de sodium	89
Phosphate de sodium	91
Chlorure d'ammonium	93
Bois non traité	93

1.6.2 Le bore

Le borax (deca-hydrate de tétra-borate de sodium) et l'acide borique sont des produits de retardement du feu les plus souvent utilisés. À des températures élevées, ils forment des films vitreux qui empêchent la propagation de la flamme à la surface du bois (Temiz et al. 2008). Les panneaux de particules traités avec l'acide borique à 16 % ont montré les meilleures propriétés ignifuges, en particulier en termes de perte de masse et de vitesse de propagation de la flamme. Autres avantages considérables de l'acide borique est sa contribution à l'augmentation de la cohésion interne et de la diminution significative du gonflement d'épaisseur des panneaux de particules (Pedieu et al. 2011).

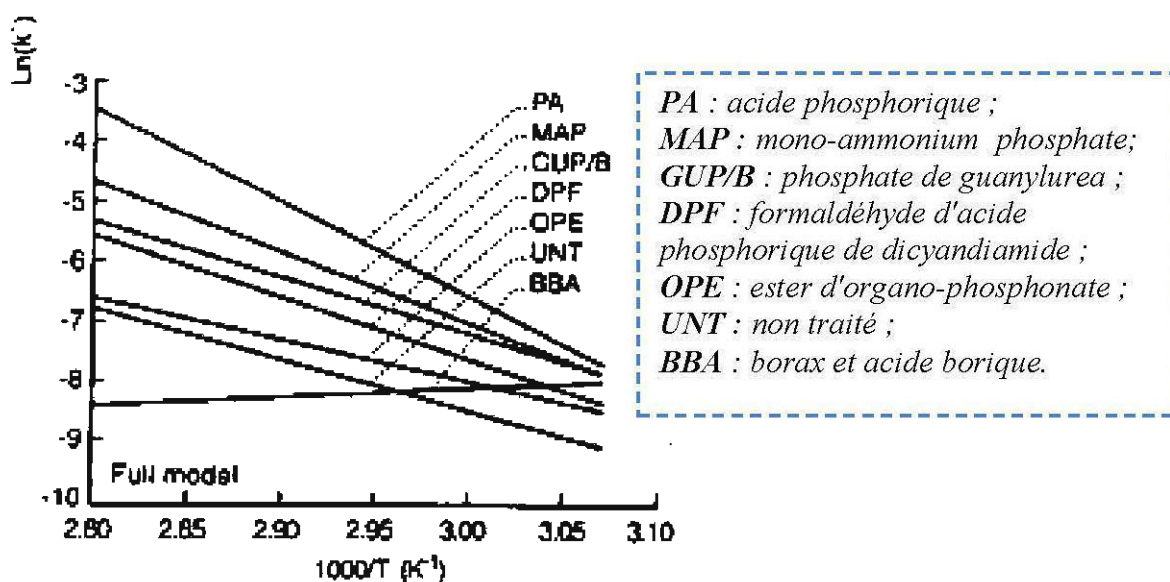


Figure 1.16: Taux de dégradation thermique du bois en fonction de différents retardements de feu (*Forest 1998*).

Des composés de bore sont également combinés avec d'autres produits chimiques tels que des composés de phosphore et d'amine pour augmenter leur efficacité. L'imprégnation de cèdre du Japon avec une solution aqueuse de différentes concentrations de borate de sodium a montré que l'efficacité de traitement augmente avec l'augmentation de la concentration de borate de sodium (*Tsuyumoto et Oshio 2007*).

Hashim et al. (2009) ont démontré, lors du traitement d'ignifugation des panneaux MDF avec des produits incluant l'aluminate de sodium, le borate de zinc et le trihydrate d'aluminium à différentes concentrations, que l'aluminate de sodium représentait la meilleure performance de la réduction de la dégradation thermique, suivie par l'aluminium trihydrate et le borate de zinc. Les panneaux traités avec du borate de zinc avaient un rendement plus élevé de charbon que des panneaux traités avec l'aluminate de sodium et le trihydrate d'aluminium, mais semblent être moins

efficaces dans la propagation de flammes par rapport aux panneaux traités avec l'aluminate de sodium et le trihydrate d'aluminium. Les valeurs de quantité de charbon, du secteur d'ellipse (qui représente la surface carbonisée) et celles de la perte de masse des échantillons sont récapitulées dans le tableau 1.7. Une autre étude (*Garba 1999*) sur le traitement de bois tropicaux avec du borate de zinc montre que l'incorporation de l'acide chlorhydrique au borate de zinc, conduit à des meilleures propriétés thermiques, par la réduction de taux de propagation de la flamme et la température de la flamme.

Tableau 1.7: Quantité de charbon, secteur d'ellipse et perte de masse des panneaux MDF traités par l'aluminate de sodium, le borate de zinc et le trihydrate d'aluminium (Hashim et al. 2009).

Agents de retardement de feu	Proportion (%)	Charbon (g)	Secteur d'ellipse (cm²)	Perte de masse (%)
Contrôle	0	0,007	54,02 (2,44)	19,88 (1,01)
Sodium aluminate	10	0,002	33,43 (4,2)	11,62 (0,4)
	15	0,001	32,20 (3,5)	7,98 (0,2)
	20	0,001	31,02 (3,5)	5,46 (0,3)
	30	0,000	14,37 (1,2)	1,83 (0,01)
	10	0,007	53,59 (3,2)	25,43 (2,2)
Zinc borate	15	0,006	52,11 (3,6)	22,34 (2,3)
	20	0,003	47,16 (4,1)	18,19 (1,4)
	30	0,001	30,83 (2,2)	10,41 (1,02)
	10	0,001	39,66 (2,5)	18,13 (1,33)
Aluminum trihydrate	15	0,001	33,07 (3,2)	10,61 (1,21)
	20	0,001	30,45 (2,5)	6,77 (0,4)
	30	0,000	20,84 (2,0)	3,83 (0,1)

Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts-types.

Les composés de bore furent utilisés pour développer des produits ignifuges pour usage extérieur. L'avantage des composés de bore consiste à combiner le retardement du feu et la préservation du bois. Souvent, ces systèmes sont appliqués dans des procédés à plusieurs étapes, qui impliquent une imprégnation suivie d'une étape de séchage. En raison des problèmes liés à la lixiviation de bore, beaucoup d'efforts ont été investis dans le développement de systèmes qui fixent le bore dans le bois pour que ses propriétés de préservation puissent être maintenues pendant toute la durée de vie utile du matériau (*Marney et Russell 2008*).

1.6.3. L'Azote

De nombreux projets de recherche ont été réalisés dans le but d'améliorer les propriétés ignifuges du bois, avec des retardements du feu contenant l'azote et le phosphore. La combinaison d'azote avec le phosphore produit un catalyseur plus efficace pour la déshydratation, qui conduit à un grand rendement en charbon (*Hendrix et al. 1972; Getto et Ishihara 1998; Subyakto et al. 2003*).

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Matériel

Cette partie a pour but de définir la démarche expérimentale, les lamelles de bois, les produits chimiques utilisés et les méthodes de caractérisation des propriétés thermiques employées dans notre étude.

2.1.1 Les lamelles de bois

Dans cette étude, on a utilisé des lamelles de peuplier faux tremble, qu'on a obtenu à l'usine NORBORD, La Sarre, Québec, Canada. Les lamelles avaient une teneur en humidité de 3,5 %, de longueur de 13 à 14 mm, largeur varie de 3 à 5 mm et d'épaisseur inférieure à 1 mm. La teneur en humidité a été mesurée selon la méthode conventionnelle qui consiste à peser les lamelles à l'état humide et à l'état anhydre (avant et après le séchage). La masse anhydre a été obtenue après séchage au four à une température de 103 °C pendant 24 heures, jusqu'à constance de la masse. La teneur en humidité a été calculée selon la formule suivante (Éq. 2.1) :

$$H(\%) = \frac{M_{H_2O}}{M_0} = \frac{M_h - M_0}{M_0} \times 100\% \dots \dots \dots [2.1]$$

Où, H% est la Teneur en humidité ;

M_{H_2O} : Masse de l'eau ;

M_0 : Masse des lamelles anhydres ;

M_h : Masse des lamelles humides ;

2.1.2 Les produits chimiques utilisés et la procédure de traitement des lamelles

Les travaux antérieurs sur le traitement de retardement de feu montrent clairement que les produits chimiques à base de sels inorganiques présentent de bonnes propriétés thermiques. Fort de ce constat, il était question dans le cadre de ce projet de recherche de choisir des produits chimiques à base de sels de sodium et de phosphate pour traiter les lamelles de bois destinées à la fabrication de panneaux à lamelles orientées OSB. Les produits que nous avons étudiés sont :

- L'acide phosphorique H_3PO_4 ;
- Le mono-ammonium de phosphate $NH_4H_2PO_4$;
- Le di-ammonium de phosphate $(NH_4)_2HPO_4$;
- L'aluminate de sodium $Na_2Al_2O_4$;
- Glucose –mono-ammonium de phosphate $C_6H_{12}O_6-NH_4H_2PO_4$;
- Glucose –di-ammonium de phosphate $C_6H_{12}O_6-(NH_4)_2HPO_4$;
- Acétate de sodium CH_3COONa .

Par la suite on a pesé les lamelles avant l'immersion dans les solutions, et pour assurer une pénétration adéquate des produits chimiques dans les lamelles, on a procédé à un traitement d'imprégnation à l'aide d'un procédé par trempage pendant 48 heures, à la température ambiante (20 °C) dans des solutions préparées par sept différents produits chimiques à trois concentrations (5 % ; 10 % et 15 %). Les pourcentages massiques des produits chimiques dans les solutions préparées ont été évalués sur la base des lamelles anhydres, ce qui veut dire que nous avons pris en considération l'humidité des lamelles. La figure 2.1 montre les photos des lamelles non traitées et traitées par les différents produits chimiques testés à une concentration de 10 %.

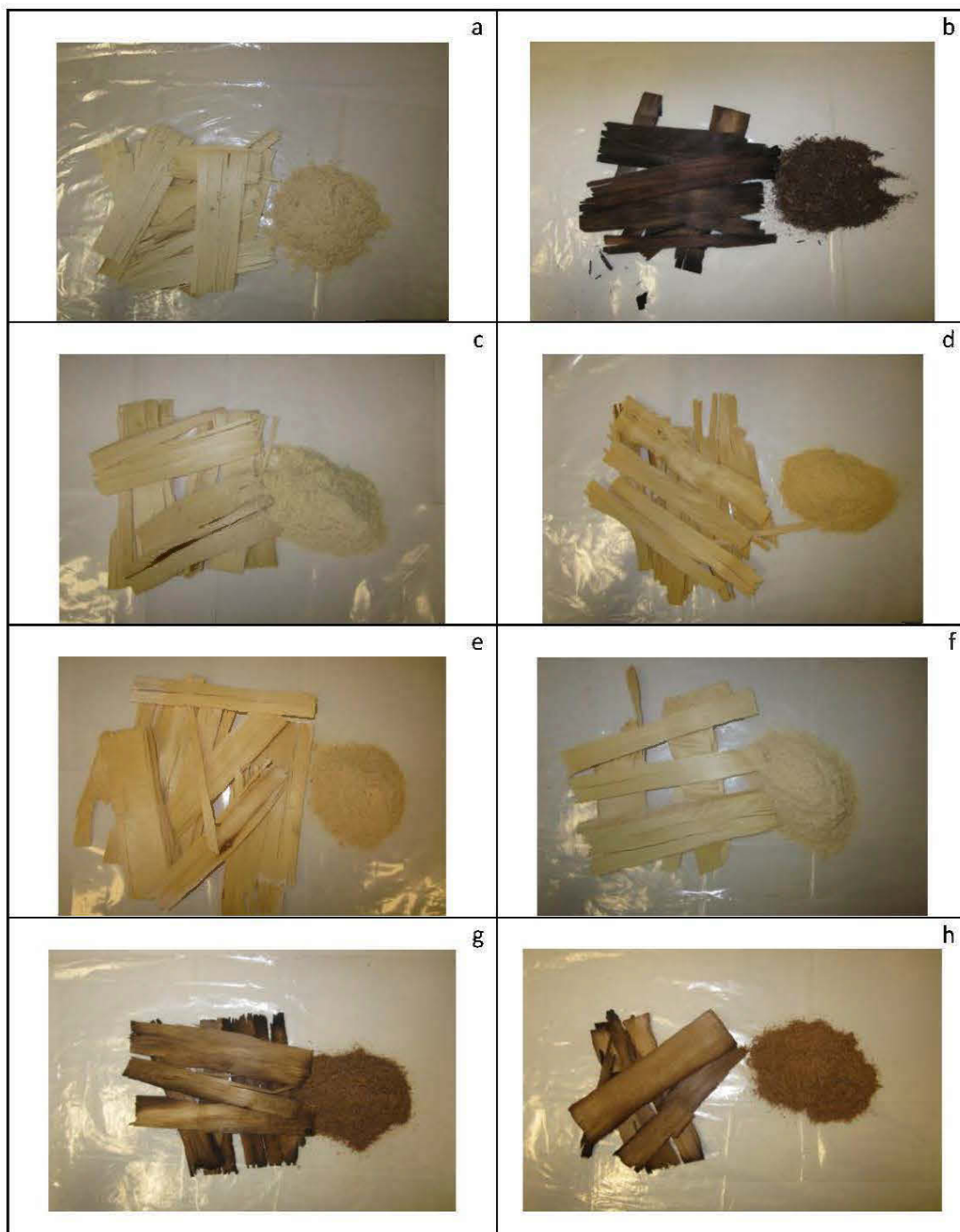


Figure 2.1: a) lamelles non traitées; et b) lamelles traitées avec l'acide phosphorique; c) l'acétate de sodium; d) l'aluminate de sodium; e) le mono-ammonium de phosphate; f) le di-ammonium de phosphate; g) le glucose di-ammonium de phosphate; h) le glucose mono-ammonium de phosphate.

L'acide phosphorique H_3PO_4 a été sous forme liquide, le mono-ammonium de phosphate $NH_4H_2PO_4$, le di-ammonium de phosphate $(NH_4)_2HPO_4$, l'aluminate de sodium $Na_2Al_2O_4$ et l'acétate de sodium (CH_3COONa) ont été à l'état solide, qui sont tous soluble dans l'eau. Le Glucose-mono-ammonium de phosphate $C_6H_{12}O_6-NH_4H_2PO_4$ et le Glucose -di-ammonium de phosphate $C_6H_{12}O_6-(NH_4)_2HPO_4$ c'est les deux seuls produits qu'on a préparés par le mélange du glucose avec le di-ammonium et le mono-ammonium de phosphate avec un rapport molaire de 1/1.

Les masses des produits chimiques pour la préparation des solutions à des concentrations voulues sont données par la formule suivante (Éq. 2.2):

$$M_p = \frac{(V_{eau} + V_{eau L}) \times C}{100} \dots \dots \dots [2.2]$$

Où, M_p : Masse de produits chimiques (g);

V_{eau} : Volume d'eau (ml);

$V_{eau L}$: Volume d'eau retenu dans les lamelles a immergé (ml) ($H = 3.5 \%$);

C : Concentration des produits voulus dans la solution (5 %, 10 % ou 15 %). (% massique)

Après immersion, les lamelles ont été retirées de la solution de traitement, pour les sécher dans un four à une température de $60^\circ C$ pendant 3 jours pour s'assurer que toute l'eau contenue dans les lamelles soit évaporée. Le taux de rétention des lamelles traitées, qui correspond à la quantité de produit retenue par les lamelles est représenté par un gain de masse en pourcentage (%), est calculé par la formule de l'équation 2.3. La masse des produits chimiques et des lamelles sont représentées dans le tableau 2.1.

$$\text{Taux de rétention \%} = \frac{M_f - M_0}{M_0} \times 100\% \dots \dots \dots [2.3]$$

Où M_0 et M_f représentent les masses (en g) des lamelles avant et après trempage, respectivement.

Tableau 2.1: Masse des produits chimiques et des lamelles avant et après trempage.

Produits	Concentration (%)	Masse des lamelles (g)		Masse de produits (g)
		Avant trempage	Après trempage	
H ₃ PO ₄	5 %	17,59	21,66	20,03
	10 %	17,73	24,66	40,06
	15 %	17,71	28,71	60,09
NH ₄ H ₂ PO ₄	5 %	18,05	22,09	20,03
	10 %	18,35	25,82	40,06
	15 %	19,37	31,60	60,10
(NH ₄) ₂ HPO ₄	5 %	23,21	27,95	20,04
	10 %	24,09	32,92	40,08
	15 %	23,48	34,20	60,12
Na ₂ Al ₂ O ₄	5 %	23,26	28,54	20,04
	10 %	24,81	34,49	40,08
	15 %	25,26	40,85	60,13
C ₆ H ₁₂ O ₆ -(NH ₄) ₂ HPO ₄	5 %	15,98	18,12	20,02
	10 %	14,61	18,68	40,01
	15 %	17,25	24,55	60,09
C ₆ H ₁₂ O ₆ -NH ₄ H ₂ PO ₄	5 %	15,59	17,64	20,02
	10 %	17,02	21,99	40,05
	15 %	17,16	24,18	60,09
CH ₃ COONa	5 %	23,96	25,59	25,04
	10 %	24,38	27,70	50,08
	15 %	24,17	29,16	75,12

2.2 Méthodes

Dans cette partie on a utilisé deux méthodes de caractérisation qui nous ont permis d'évaluer les propriétés thermiques des lamelles traitées. L'analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis TGA) permet de mesurer la perte de masse, la masse de résidu, et les températures de début et de fin de la dégradation. L'analyse de la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC), permet de mesurer les valeurs d'enthalpie de fusion et de cristallisation.

2.2.1 L'analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et/ou du temps. C'est la méthode la plus commune pour tester l'efficacité des traitements d'ignifugation. L'analyse thermogravimétrique implique la prise de la masse d'un échantillon des lamelles traitées finement broyées de masse initiale varie de 30 à 90 mg et l'exposer à la chaleur dans un four en présence d'azote. La détermination de la perte de masse en fonction de l'augmentation de la température est alors enregistrée en fonction du temps et de la température. Pour ces expériences nous avons utilisé le TGA de TA instrument, modèle Q50, États-Unis (Figure 2.2)

On a effectué le chauffage jusqu'au 600 °C, en fixant durant l'analyse un taux d'accroissement thermique de 10 °C/min. La figure 2.3 illustre une courbe typique obtenue lors de l'analyse thermogravimétrique. On y présente également les paramètres d'intérêt que nous avons mesurés, soit : la perte de masse ; la masse de résidu ; la température de début et la température de la fin de la dégradation. D'après les courbes de thermogravimétrie (Figure 2.3). On remarque en premier lieu une perte de masse à environ 100 °C pour toutes les lamelles testées. Cette perte de masse correspond à la vaporisation de l'eau. La figure 2.3 montre aussi la température de début et de fin de dégradation des lamelles et la proportion de résidus.

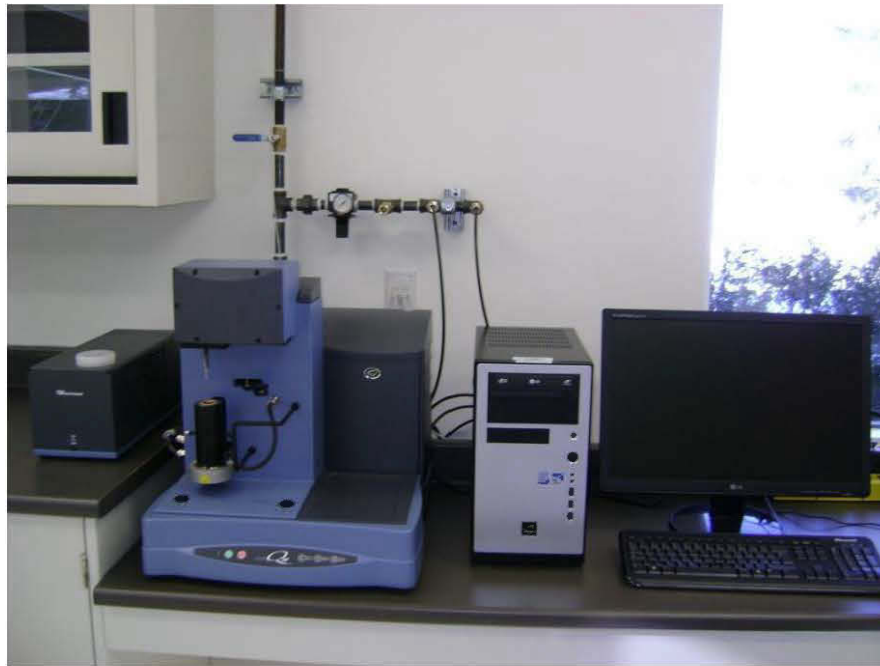


Figure 2.2: Appareil d'analyse thermogravimétrique (TGA)

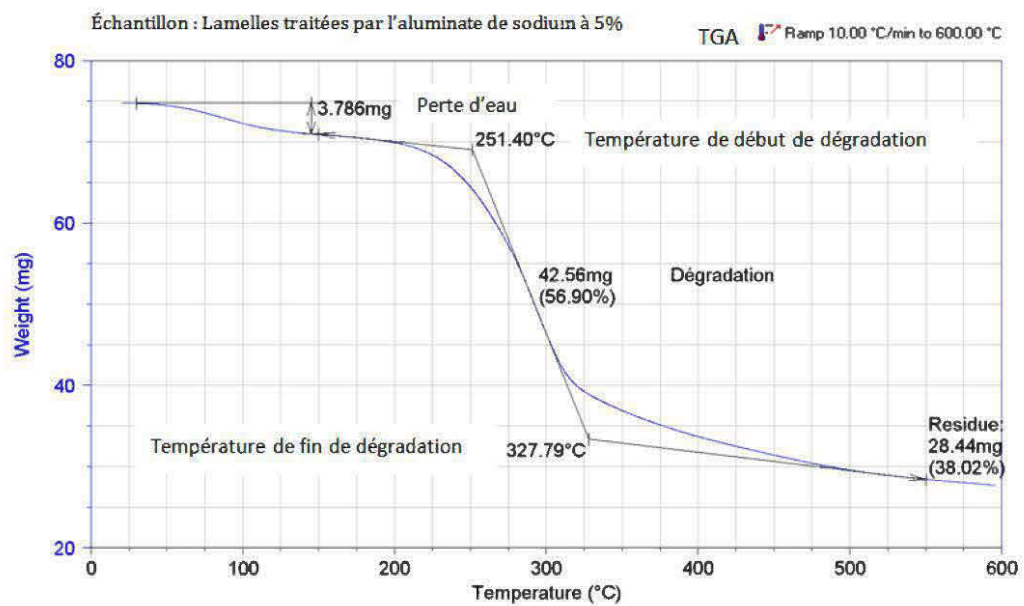


Figure 2.3: Courbe thermogravimétrique typique des lamelles traitées : Cas de l'aluminate de sodium à une concentration de 5 %.

2.2.2 L'analyse de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une autre technique de caractérisation thermique des matériaux. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon des lamelles traitées finement broyées de masse initiale d'environ 6 mg et une référence. Dans le cadre de ce projet la DSC de TA instrument, modèle Q20 États-Unis a été utilisé pour cette analyse (Figure 2.4). La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue de $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ à une vitesse choisie. Des transformations thermodynamiques comme la fusion ou la cristallisation vont se traduire par des pics, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation (changement de phase) (Figure 2.5). La figure 2.5 illustre une courbe typique obtenue suite à l'analyse de calorimétrie différentielle à balayage. On y distingue un pic endothermique et un pic exothermique.

Pendant ce test, l'échantillon est placé dans une petite capsule hermétique en aluminium, puis dans une cellule de mesure avec la capsule de référence. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (l'azote) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

Pour la détermination des valeurs d'enthalpie de fusion et de cristallisation, on a effectué cinq essais pour chaque échantillon, et le chauffage a été effectué jusqu'au $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figure 2.5). Les masses des échantillons ont été prises à l'aide d'une balance de laboratoire d'une précision de $\pm 0.1\text{ mg}$, pour les faire rentrer à l'intérieur du logiciel de la DSC (TA Instrument Explorer).



Figure 2.4: L'appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

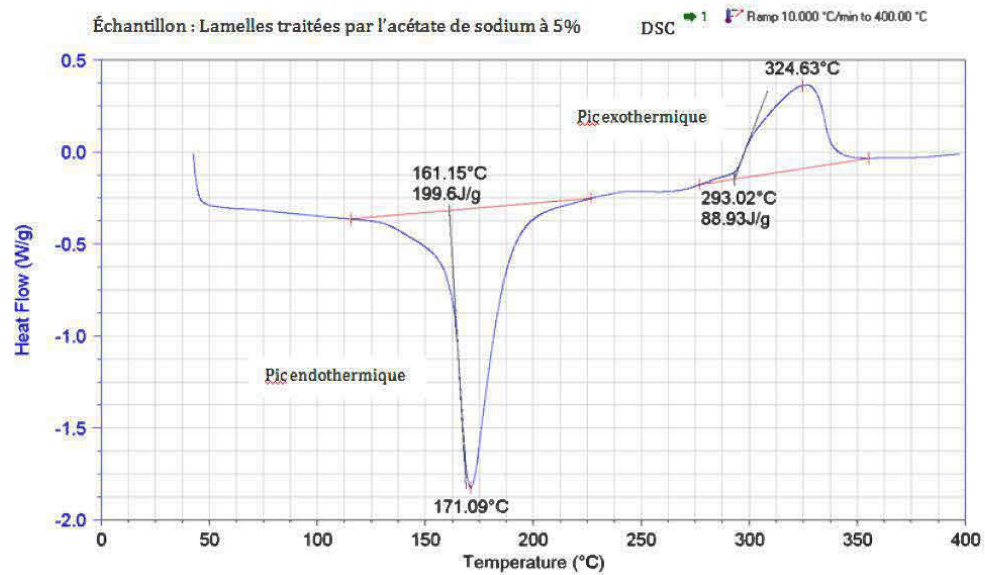


Figure 2.5: Courbe typique de l'analyse calorimétrique à balayage (DSC) des lamelles de bois .Cas des lamelles traitées par l'acétate de sodium à une concentration de 5 %.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Le taux de rétention

Le taux de rétention, qui correspond à la quantité de produits chimiques retenue par les lamelles a été calculé par la différence de masse entre les lamelles avant et après le trempage, présenté en pourcentage (%). Les résultats de taux de rétention présentés à la figure 3.1 indiquent que l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'aluminate de sodium ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) et le mono-ammonium de phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ont les taux de rétentions les plus élevés pour les trois concentrations de produits chimiques testés (5 %, 10 % et 15 %). On remarque aussi que le taux de rétention des lamelles augmente avec l'augmentation des concentrations de tous les produits chimiques testés. L'acide phosphorique, l'aluminate de sodium et le mono-ammonium de phosphate ont un écart d'augmentation de taux de rétention plus important que ceux de di-ammonium de phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), Glucose-mono-ammonium de phosphate $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Glucose – di-ammonium de phosphate $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et l'acétate de sodium (CH_3COONa). Par exemple l'acide phosphorique a un écart de 39,0 % d'augmentation de taux de rétention entre une concentration de 5 % à 15 %, comparativement à 13,8 % pour l'acétate de sodium

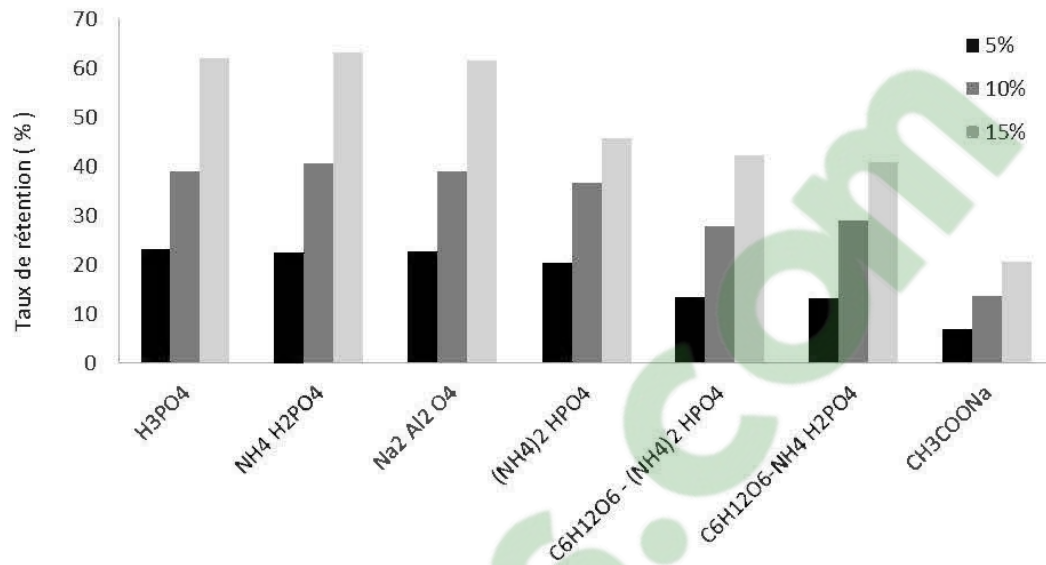


Figure 3.1: Taux de rétention des lamelles traitées par différents produits chimiques à différentes concentrations

3.2 Les propriétés thermiques

3.2.1 L'analyse thermogravimétrique (TGA)

3.2.1.1 La dégradation thermique des lamelles

Les courbes thermogravimétriques (Figures 3.2 à 3.8) montrent l'effet de la concentration des agents de retardements de feu sur la dégradation thermique des lamelles traitées par différents produits chimiques à trois concentrations différentes (5 %, 10 % et 15 %). D'après les résultats obtenus on remarque en premier lieu une perte de masse d'environ 3 % à une température de 100 °C pour toutes les lamelles testées qui correspond à la perte d'eau, suivi par la deuxième étape qui est un stade majeur de dégradation de la plupart des lamelles traitées qui a lieu entre 250 et 350 °C, et en fin par une dernière étape de dégradation de façon plus lente au-dessus de 400 °C, qui correspond à la formation de résidu.

On remarque que l'étape majeure de dégradation des lamelles pour la plupart des produits testés a lieu entre 250 et 350 °C, sauf les lamelles traitées par l'acide phosphorique ou la dégradation se situe entre 200 et 300 °C comparativement aux lamelles non traitées qui se dégradent entre 300 à 400 °C. Ces résultats concordent avec les résultats rapportés dans la littérature ou la dégradation thermique du bois commence à environ 250 °C. Entre 300 et 375 °C, la majorité des polysaccharides sont dégradés et seulement subsistent des restes de lignine (*Rowell et al. 2005; Yucheng 2008*).

D'autre part, on remarque que toutes les lamelles traitées ont des températures de dégradation inférieures à celles des lamelles non traitées, cela est dû à l'effet des produits ignifuges qui réduisent la température d'initiation de la pyrolyse et conduisent par la suite à l'augmentation de la quantité de charbon et à la réduction de la quantité de vapeurs volatiles et combustibles. Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés antérieurement par (*Holmes 1977; Blasi, Branca et al. 2008*).

Les résultats obtenus montrent aussi que tous les traitements étudiés ont permis d'améliorer les propriétés thermiques des lamelles par rapport aux lamelles non traitées. Il a aussi été observé que l'efficacité de traitement augmente avec la concentration de tous les produits chimiques testés (Figures 3.2 à 3.8). On a observé aussi que la différence entre les propriétés thermiques des lamelles traitées à 10 % et 15 % est relativement faible par rapport aux lamelles traitées à 5 %. Ce résultat suggère qu'un traitement des lamelles à une concentration de 10 % est suffisant, et cela quel que soit le produit chimique utilisé.

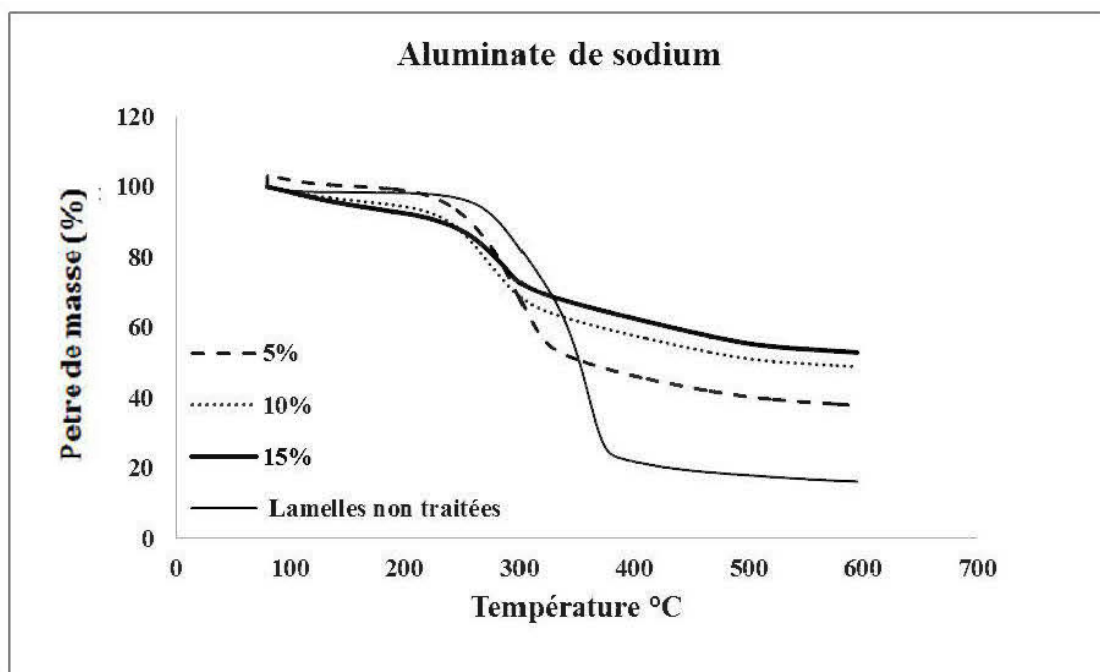


Figure 3.2: Courbes TGA des lamelles traitées avec l'aluminate de sodium à différentes concentrations.

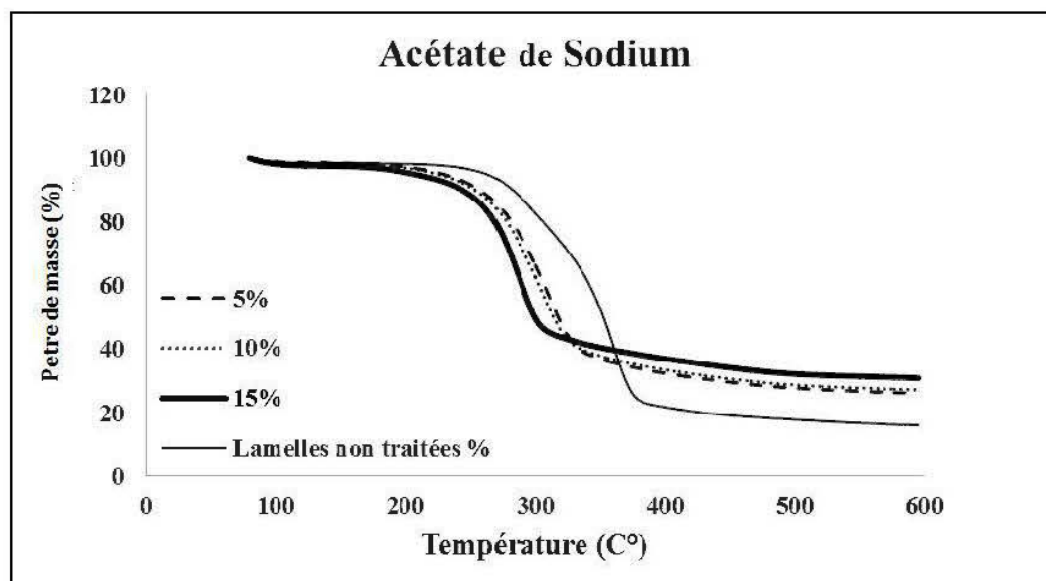


Figure 3.3: Courbes TGA des lamelles traitées avec l'acétate de sodium à différentes concentrations.

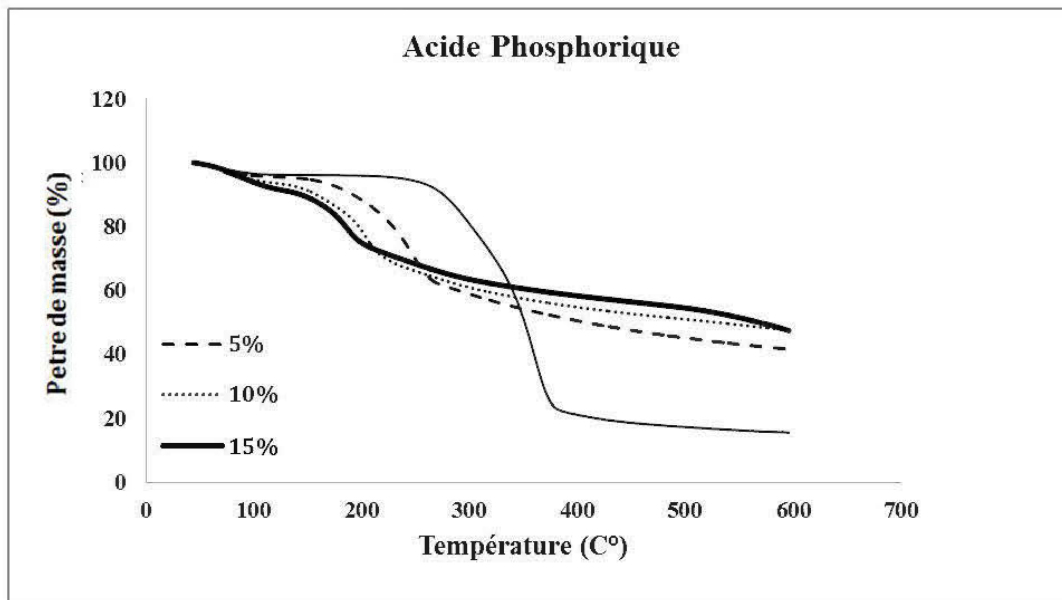


Figure 3.4: Courbes des lamelles traitées avec l'acide phosphorique à différentes concentrations.

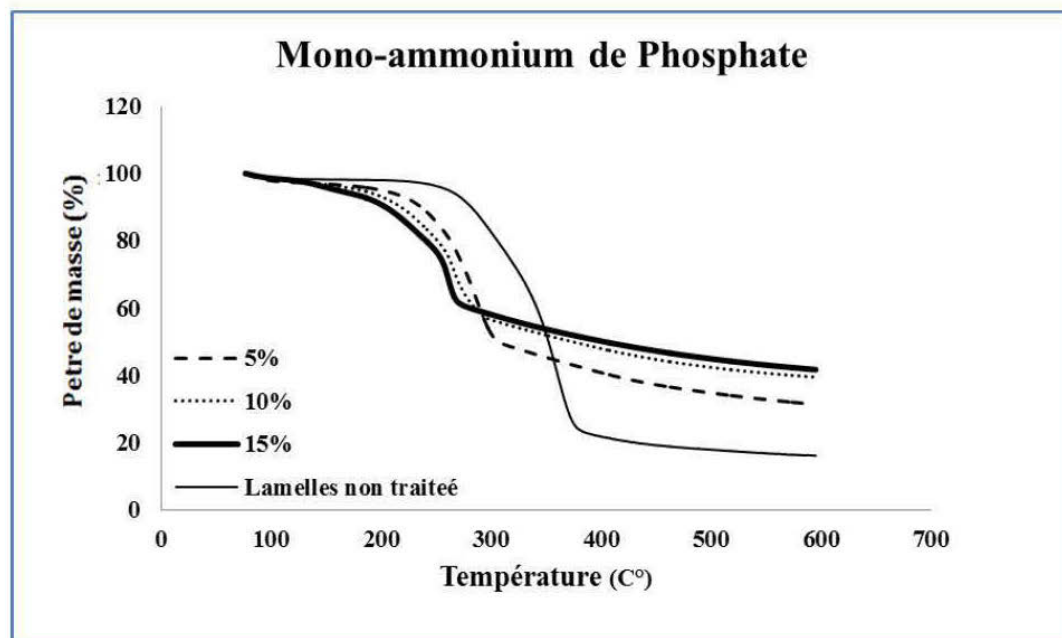


Figure 3.5: Courbes TGA des lamelles traitées avec mono-ammonium de phosphate à différentes concentrations.

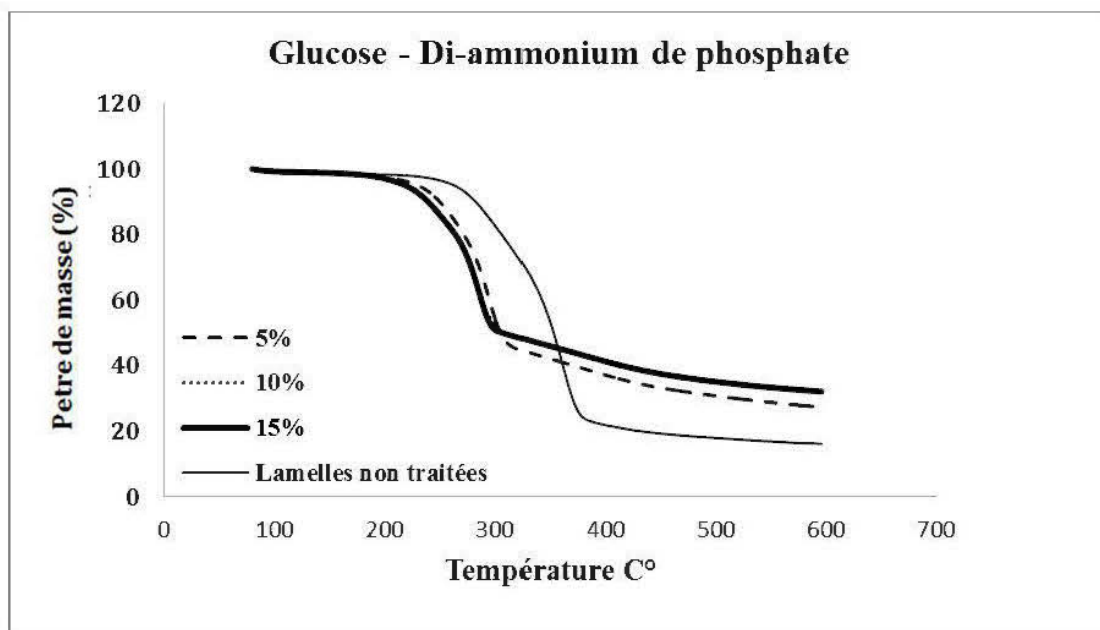


Figure 3.6: Courbes TGA des lamelles traitées avec Di-ammonium de phosphate à différentes concentrations.

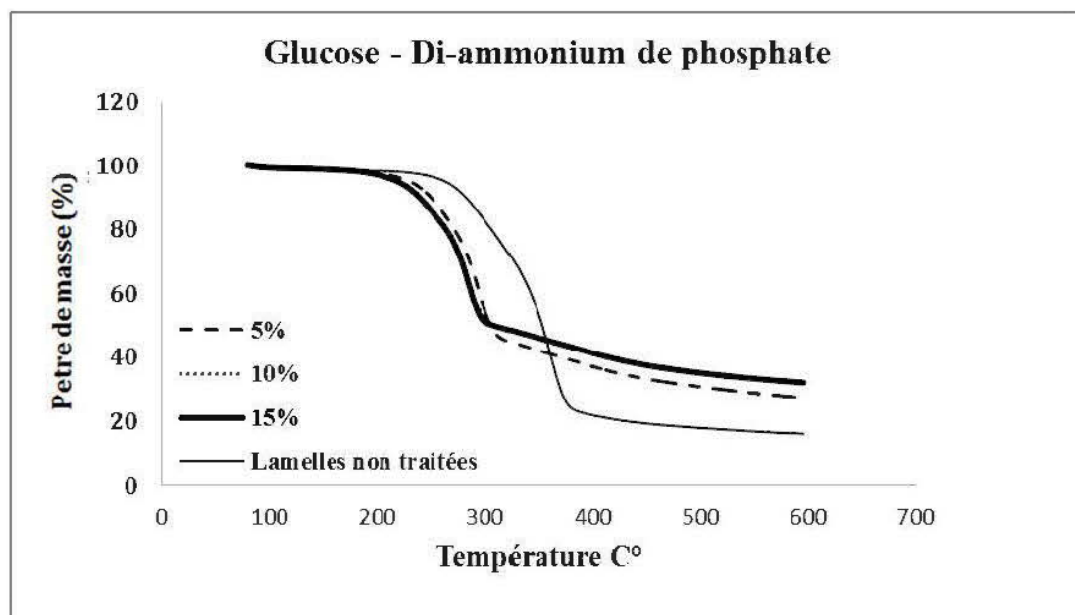


Figure 3.7: Courbes TGA des lamelles traitées avec Glucose Di-ammonium de phosphate à différentes concentrations.

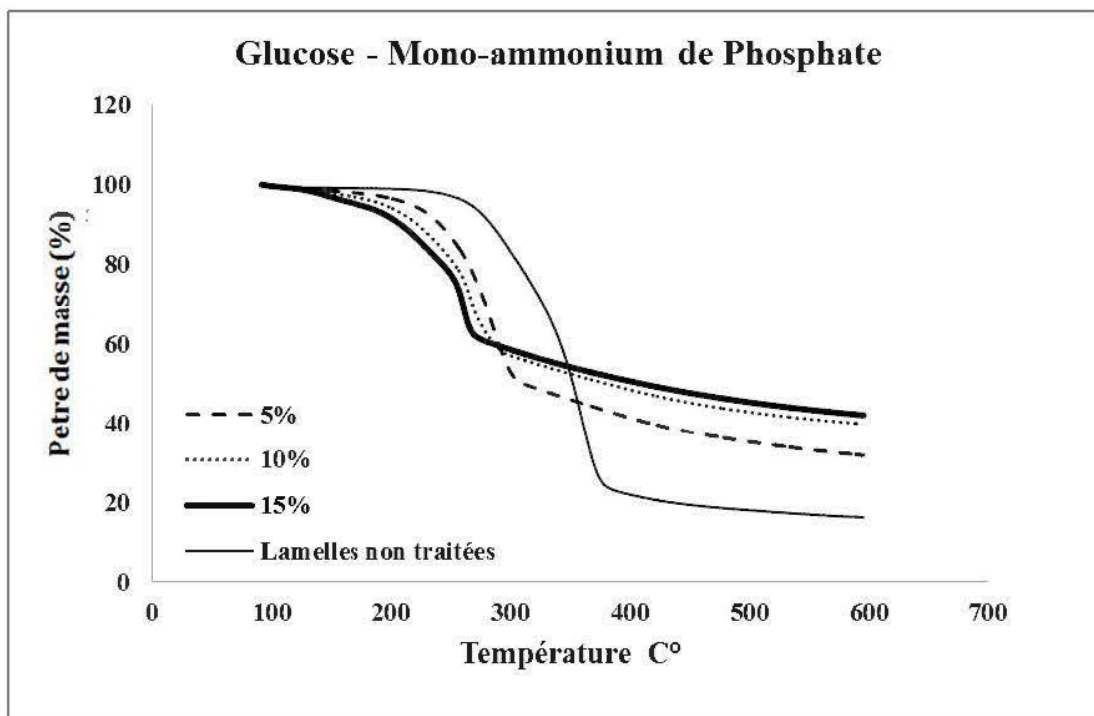


Figure 3.8: Courbes TGA des lamelles traitées avec Glucose mono-ammonium de phosphate à différentes concentrations.

Les comparaisons des courbes de l'analyse thermogravimétriques entre les lamelles traitées par différents produits chimiques aux mêmes concentrations (Figures 3.9 à 3.11) indiquent que l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'aluminate de sodium ($Na_2Al_2O_4$) et le mono-ammonium de phosphate ($NH_4H_2PO_4$) confèrent les meilleures propriétés thermiques. Ces produits montrent les taux de rétention les plus élevés.

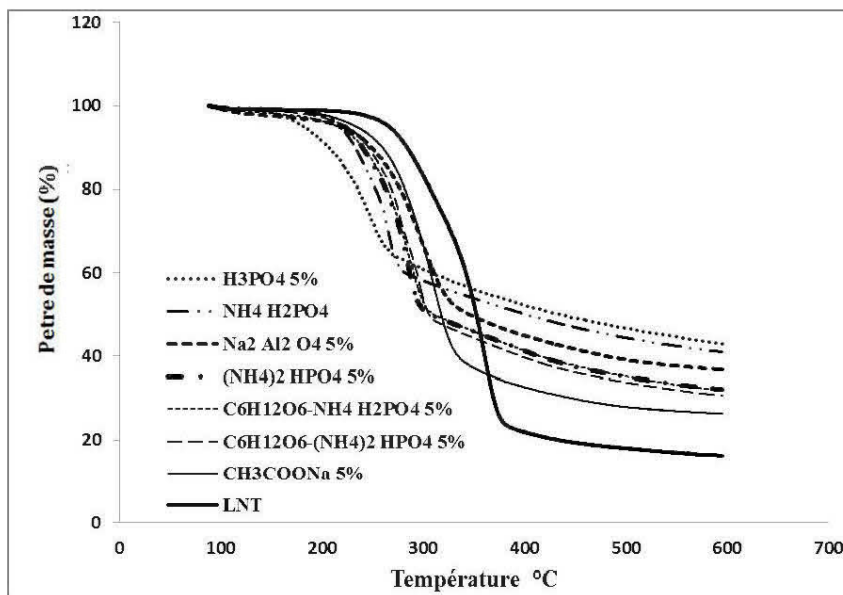


Figure 3.9: Courbes TGA des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 5 %.

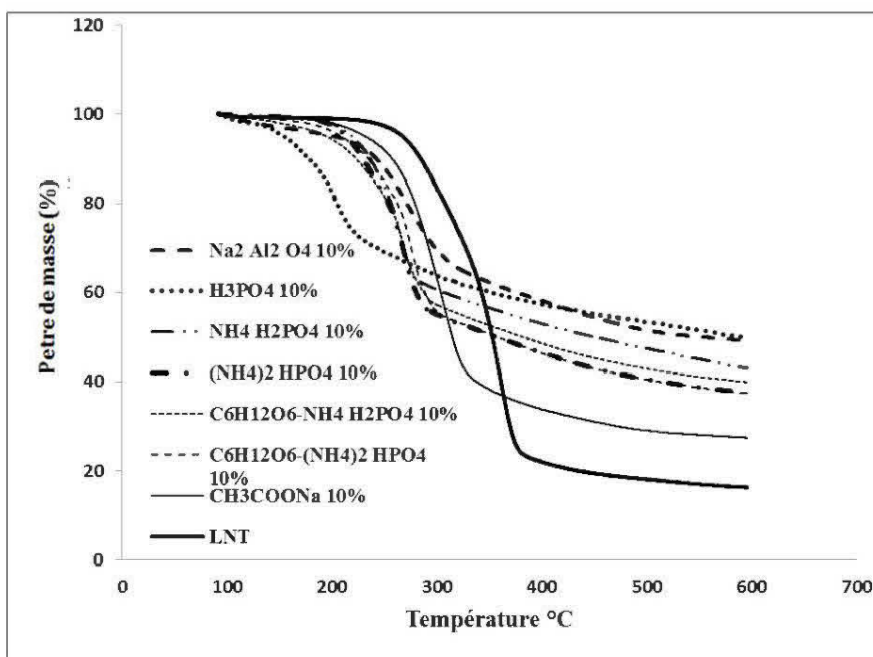


Figure 3.10: Courbes TGA des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 10 %.

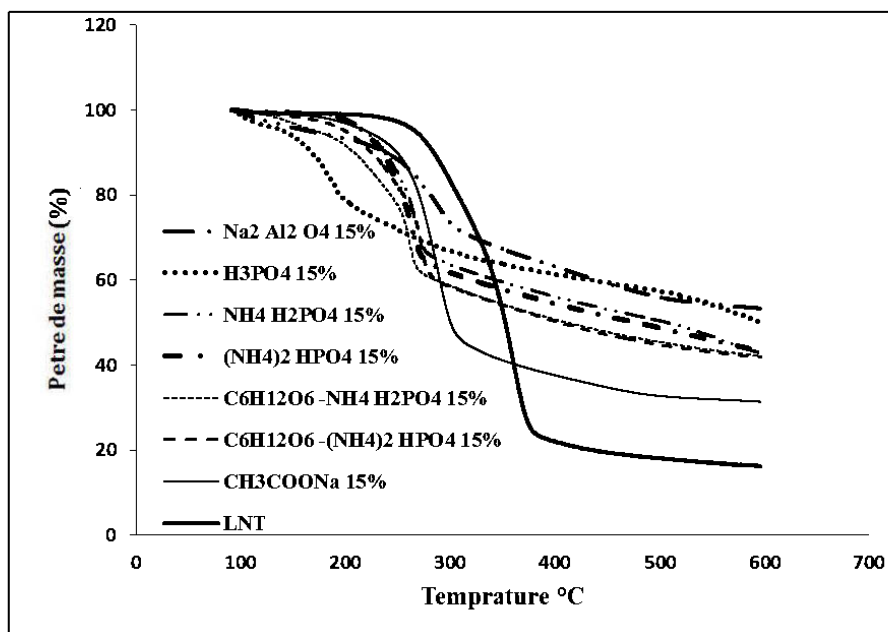


Figure 3.11: Courbes TGA des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 15 %.

3.2.1.2 La perte de masse à 550 °C

Une perte de masse plus faible indique de meilleures propriétés ignifuges. Tous les produits étudiés ont conduit à des pertes de masse inférieures à celle des lamelles non traitées. Une augmentation de la concentration de tous les produits entraîne une diminution de la perte de la masse. Les différences entre la perte de masse des différents produits testés s'expliquent principalement par les différences dans les taux de rétention. En effet, la relation entre le taux de rétention et la perte de masse est linéaire (Figure 3.12). Une augmentation du taux de rétention est associée à une diminution de la perte de masse. Le coefficient de détermination ($R^2=0,69$) indique que 69 % de la variation de la perte de masse est expliquée par le taux de rétention. La plupart des points expérimentaux sont peu dispersés et très proches de la courbe modélisée indiquant que ces produits à un même taux de rétention, l'efficacité du traitement d'ignifugation est la même. Cependant, un examen attentif des données

indique que tous les points expérimentaux des lamelles non traitées et des lamelles traitées à l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'aluminate de sodium ($Na_2Al_2O_4$) s'éloignent substantiellement de la courbe modélisée. Le point expérimental des lamelles non traitées se situe loin en haut de la courbe indiquant un taux de dégradation du bois élevé comparativement aux lamelles de bois traités. De la même façon, les points expérimentaux des lamelles traitées à l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'aluminate de sodium ($Na_2Al_2O_4$) se situent loin en bas de la courbe modélisée. Ce résultat indique que le taux de dégradation des lamelles traitées avec ces produits est plus faible que celui des lamelles traitées par les autres produits. Ainsi, ces deux produits sont les plus efficaces pour le traitement d'ignifugation. L'efficacité de l'acide phosphorique pour le traitement d'ignifugation concorde avec les résultats rapportés par *Rowell et al.* (2005) où la perte de masse à $500\text{ }^\circ\text{C}$ était la plus faible comparativement à 10 autres produits d'ignifugation.

L'efficacité des autres produits concernant l'ignifugation des lamelles est relativement comparable. En effet, en enlevant les lamelles non traitées et celles traitées à l'acide phosphorique et l'aluminate de sodium (Figure 3.13), le coefficient de détermination augmente sensiblement ($R^2 = 0,81$).

Il est à noter que les pertes de masse à $550\text{ }^\circ\text{C}$ pour les produits testés dans le cadre de ce projet se situent entre 41,9 % et 70,1 % (Tableau 3.1). Ces valeurs sont nettement inférieures à celles rapportées par *Rowell et al.* (2005) pour 11 produits d'ignifugation où la perte de masse à $500\text{ }^\circ\text{C}$ se situait entre 61 % et 93 % (Tableau 1.5). Ces différences s'expliquent par les différences dans la des produits testés (lamelles vs bois solide), des concentrations des produits, les méthodes d'imprégnation, etc.

Tableau 3.1: Perte de masse (en %) et masse des résidus moyens (en %) et écarts-types (entre parenthèses) à 550 °C des lamelles traitées par différents produits chimiques à différentes concentrations.

Produits chimiques	Perte de masse totale (%)		
	5 %	10 %	15 %
H ₃ PO ₄	52,7 (1,83)	45,4 (0,65)	41,8 (0,59)
Na ₂ Al ₂ O ₄	60,2 (1,67)	48,1(1,60)	43,9 (0,83)
NH ₄ H ₂ PO ₄	64,2 (3,05)	55,9 (1,62)	54,3 (0,53)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	66,2 (1,57)	60,4 (0,20)	56,4(3,03)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -NH ₄ H ₂ PO ₄	67,2 (0,53)	60,7 (2,02)	61,3 (2,06)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -(NH ₄) ₂ HPO ₄	68,3 (0,40)	64,5 (3,62)	64,4 (1,07)
CH ₃ COONa	70,1(0,39)	69,5 (0,40)	65,4 (1,58)
Lamelles non traitées		79,8(0,37)	
	Masse des résidus à 550 °C (%)		
H ₃ PO ₄	42,7 (1,90)	48,8 (0,49)	51,2 (0,89)
Na ₂ Al ₂ O ₄	36,9 (1,38)	49,1 (2,84)	52,1 (1,76)
NH ₄ H ₂ PO ₄	32,1 (2,14)	39,7 (1,95)	41,9 (0,69)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	30,2 (2,00)	36,8 (1,17)	41,7 (1,81)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -NH ₄ H ₂ PO ₄	29,8 (0,78)	35,7 (1,74)	35,6 (0,98)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -(NH ₄) ₂ HPO ₄	27,9 (0,45)	34,1 (0,53)	32,5 (1,12)
CH ₃ COONa	25,9 (1,39)	27,3 (0,51)	30,9 (1,96)
Lamelles non traitées		16,4 (0,43)	

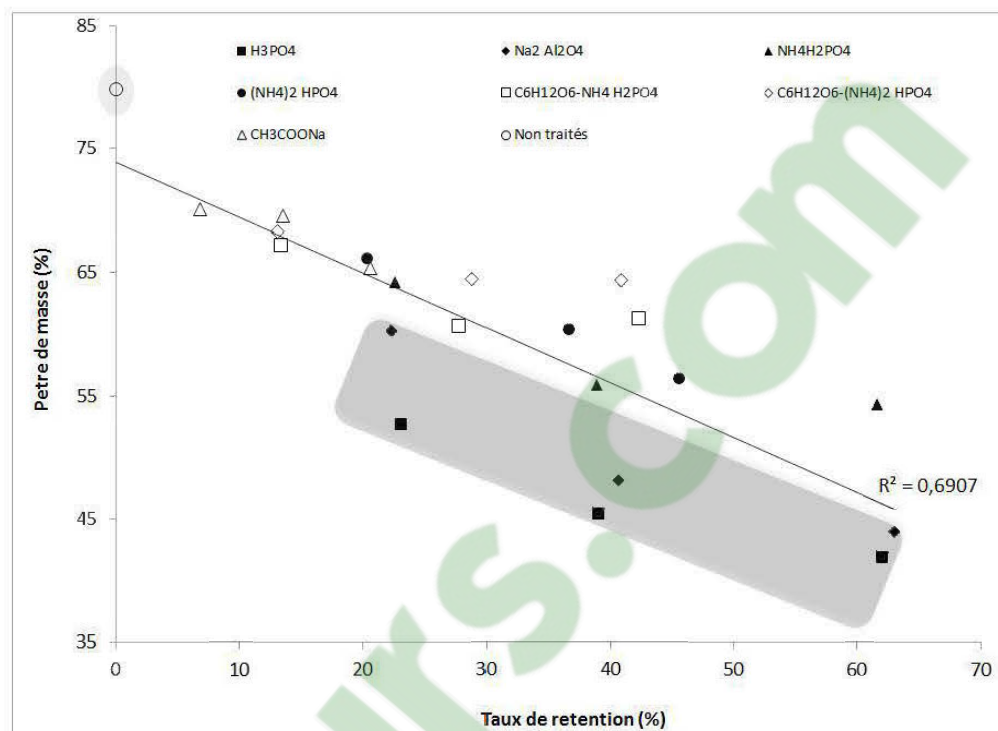


Figure 3.12: Relation entre le taux de rétention et la perte de masse pour les produits d'ignifugation testés. La zone encadrée indique les produits avec les meilleures propriétés d'ignifugation. La zone encadrée indique les lamelles de bois non traitées avec les plus faibles propriétés d'ignifugation.

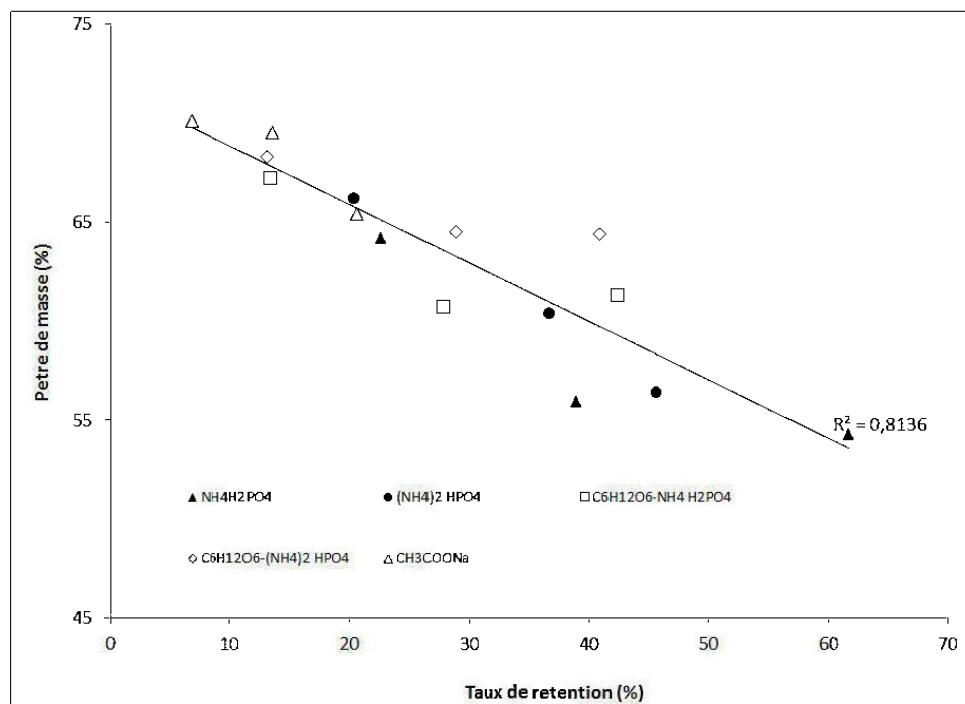


Figure 3.13: Relation entre le taux de rétention et la perte de masse pour cinq produits d'ignifugation

3.2.1.3 La masse du résidu à 550 °C

Les données du tableau 3.1 indiquent que la masse du résidu augmente avec l'augmentation de la concentration du produit. Les différences entre les masses des résidus s'expliquent par les différences entre les taux de rétention des produits utilisés. En effet, la figure 3.14 illustre la relation entre le taux de rétention des produits chimiques et la masse du résidu à 550 °C. La relation est linéaire avec un coefficient de détermination $R^2=0,71$. Ainsi, 71 % de la variation de la masse du résidu est expliquée par le taux de rétention. La plupart des points expérimentaux sont peu dispersés et très proches de la courbe modélisée indiquant qu'à un même taux de rétention, l'efficacité la plupart des traitements d'ignifugation étudiés est la même. Cependant, un examen attentif des données indique que tous les points expérimentaux des lamelles non traitées et des lamelles traitées à l'acide phosphorique (H_3PO_4) et

l'aluminate de sodium ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) s'éloignent de la courbe modélisée. Le point expérimental des lamelles non traitées se situe loin en bas de la courbe indiquant une production de charbon plus faible comparativement aux lamelles de bois traitées. De la même façon, les points expérimentaux des lamelles traitées à l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'aluminate de sodium ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) se situent loin en haut de la courbe modélisée. Ce résultat indique que la production de charbon avec ces produits est plus élevée comparativement aux lamelles traitées par les autres produits.

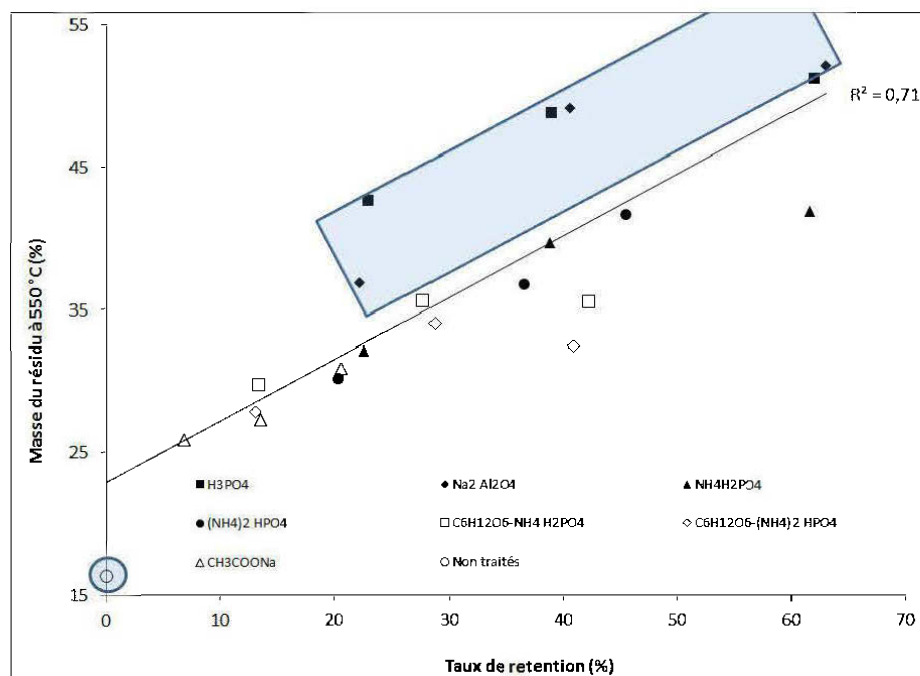


Figure 3.14: Relation entre le taux de rétention et la masse du résidu à 550 °C pour les produits d'ignifugation testés. La zone encadrée indique les produits avec les meilleures propriétés d'ignifugation. La zone encerclée indique les lamelles de bois non traitées représentant les plus faibles propriétés d'ignifugation.

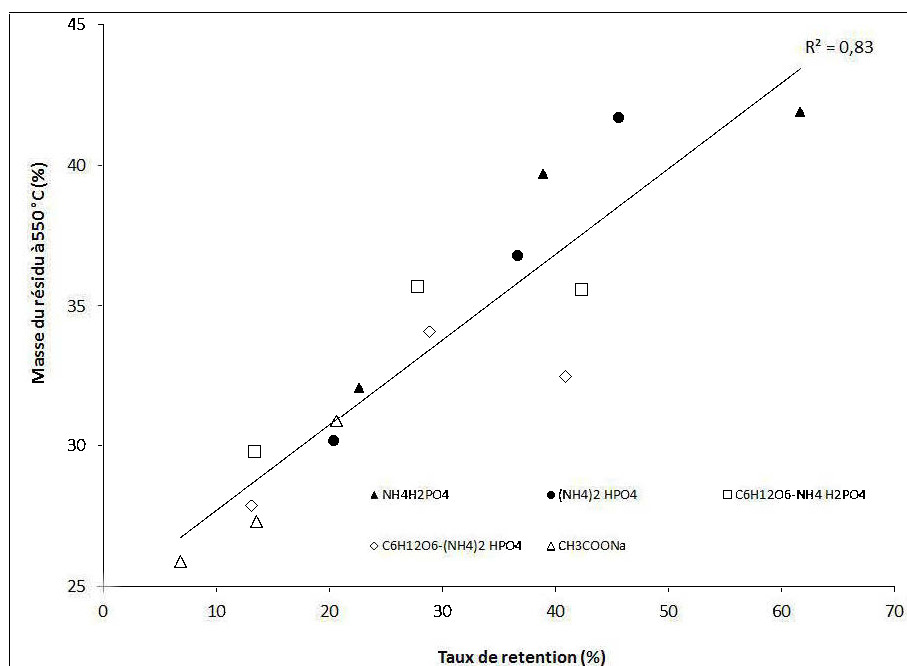


Figure 3.15: Relation entre le taux de rétention et la masse du résidu à 550 °C pour cinq produits d'ignifugation.

L'efficacité des autres produits concernant l'ignifugation des lamelles est relativement comparable. En effet, en enlevant les lamelles non traitées et celles traitées à l'acide phosphorique et l'aluminate de sodium (Figure 3.15), le coefficient de détermination de la masse du résidu à 550 °C augmente de 0,73 à 0,83.

La relation entre la perte de masse et le taux du résidu est linéaire (Figure 3.16) avec un coefficient de détermination très élevé ($R^2=0,99$). Cette étroite relation indique que les produits d'ignifugation qui ont montré la plus faible perte de masse sont ceux qui favorisent le plus la formation de charbon. Cette relation est aussi indicative que le mécanisme de retardement est le même pour l'ensemble des produits testés. Le mécanisme de retardement du feu par ces produits est vraisemblablement celui qui favorise la formation de charbon (Rowell et al. 2005).

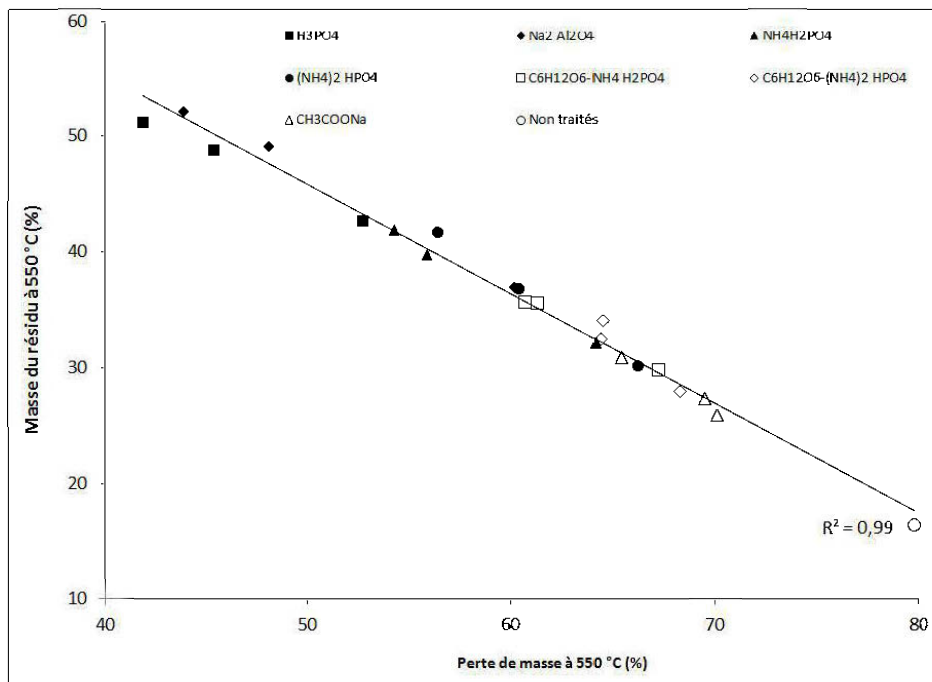


Figure 3.16: Relation entre la perte de masse et la masse du résidu à 550 °C.

3.2.1.4 Température de début et de la fin de la dégradation

Le début de la dégradation des lamelles non traitées a commencé à 312 °C et la fin de la dégradation s'est produite à 374 °C (Tableau 3.2). Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature qui stipule qu'entre 300 et 375 °C, la cellulose, le principal composant chimique dans le bois se dégrade (*Rowell et al 2005; Yucheng 2008*).

Toutes les lamelles traitées possèdent une température de début de dégradation inférieure à celles des lamelles non traitées (Figures 3.17 à 3.19). Ces résultats concordent avec ceux de la littérature (*Rowell et al 2005*) et indiquent que la majorité des traitements de retardement de feu diminuent la température d'initiation de la pyrolyse, favorisent la formation de charbon ou agissent comme radicaux libres pour piéger les flammes à des températures plus faibles que le bois non traité.

Tableau 3.2: Températures moyennes et écarts-types (entre parenthèses) de début et de fin de la dégradation des lamelles

Produites	Température (°C)	Concentration des produits (%)		
		5	10	15
H ₃ PO ₄	Début dégradation	213,6 (2,6)	180,8 (2,7)	166,4 (1,2)
	Fin de dégradation	272,7 (4,6)	237,8 (4,3)	205,5 (8,1)
Na ₂ Al ₂ O ₄	Début dégradation	258,6 (6,0)	242,3 (1,9)	242,2 (6,3)
	Fin de dégradation	333,2 (5,1)	326,4 (4,7)	325,2 (10,0)
NH ₄ H ₂ PO ₄	Début dégradation	254,7 (5,1)	242,5 (1,6)	242,7 (1,2)
	Fin de dégradation	306,2 (6,9)	290,3 (4,2)	274,4 (3,1)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Début dégradation	266,4 (8,8)	254,1 (7,0)	250,0 (0,4)
	Fin de dégradation	303, 6 (7,4)	296,5 (9,6)	285,9 (2,0)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -NH ₄ H ₂ PO ₄	Début dégradation	263,1 (2,4)	249,5 (9,7)	251,4 (4,0)
	Fin de dégradation	306,4 (3,5)	296,4 (3,9)	298,2 (2,0)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	Début dégradation	262,8 (2,6)	255,1 (6,5)	253,9 (3,3)
	Fin de dégradation	314,1 (6,0)	302,3 (7,4)	303,3 (2, 6)
CH ₃ COONa	Début dégradation	268,4 (6,6)	261,5 (2,7)	258,6 (1,3)
	Fin de dégradation	338,1 (4,6)	332,8 (4,3)	332,3 (8,1)
Lamelles non traitées	Début dégradation		312,3 (3,3)	
	Fin de dégradation		374,1 (5,6)	

On observe aussi que toutes les lamelles traitées ralentissent la dégradation à des températures inférieures à celles des lamelles non traitées, et les valeurs de ces températures diminuent avec l'augmentation de la concentration des produits utilisés, mais la différence entre les lamelles traitées de 10 % à 15 % est relativement faible par rapport aux lamelles traitées de 5 % à 10 %. Cela est dû au fait que l'efficacité des agents de retardement de feu augmente avec leurs teneurs dans le bois.

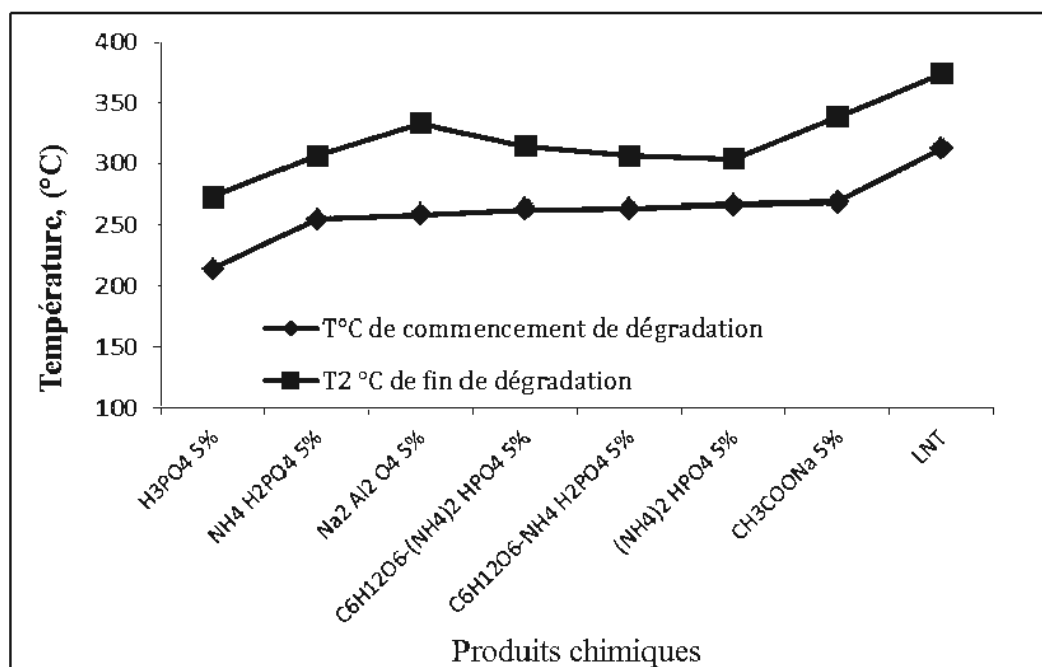


Figure 3.17: Température de commencement et de fin de la dégradation des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 5 %.

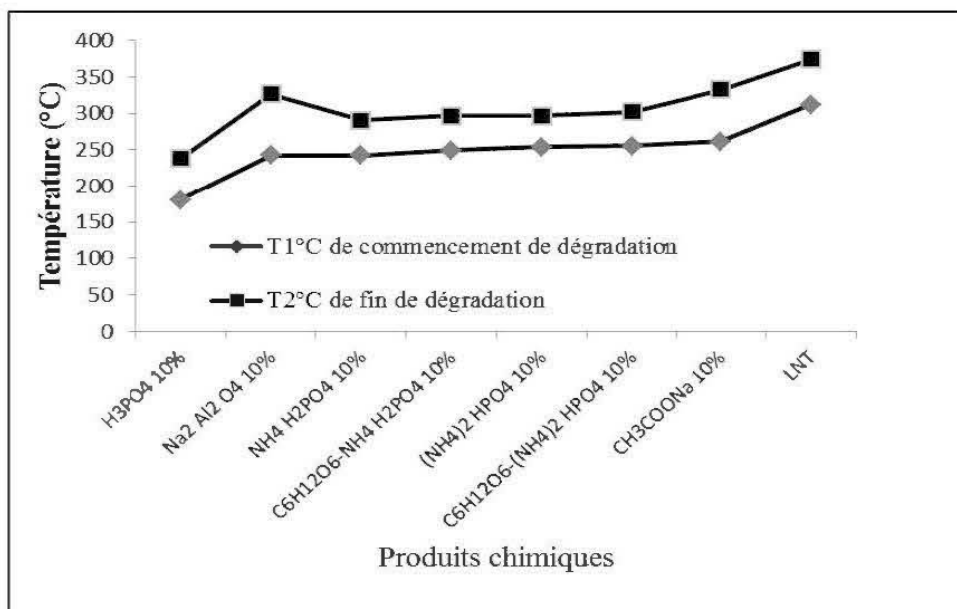


Figure 3.18: Température de commencement et de fin de la dégradation des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 10 %.

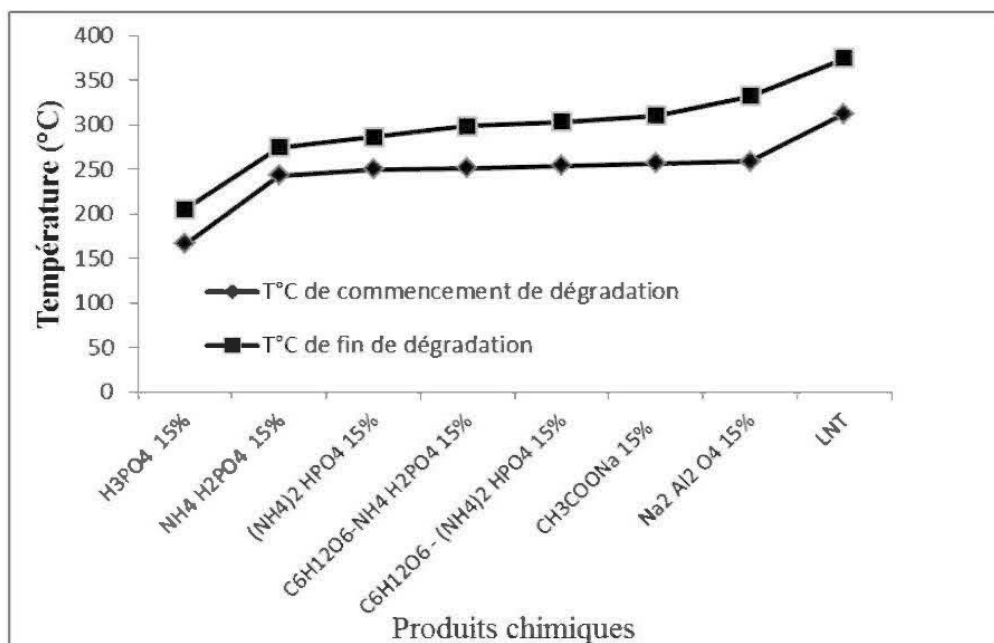


Figure 3.19: Température de commencement et de fin de la dégradation des lamelles traitées avec plusieurs produits chimiques à une concentration de 15 %.

3.2.2 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

3.2.2.1 Enthalpies de cristallisation et de fusion

Les valeurs d'enthalpies de cristallisation et de fusion sont présentées au Tableau 3.3. L'examen de ces résultats indique qu'il n'y a pas de tendance en ce qui concerne l'effet de la concentration du produit sur les enthalpies de cristallisation et de fusion d'un produit à l'autre. En effet, les tendances ne sont pas les mêmes pour tous les produits. Les maximums ou les minimums d'enthalpie sont généralement observés à une concentration de 10 %. Ces résultats s'expliquent par les différences dans la composition chimique des produits étudiés.

D'après les résultats des valeurs d'enthalpies de cristallisation qui sont présentés dans la première partie du Tableau 3.3 on a observé en premier lieu que les produits chimiques qui contiennent du sodium fournissent de grandes valeurs d'enthalpie de cristallisation. Cela signifie que le sodium favorise la formation d'une couche de recouvrement qui retarde la combustion. En effet à travers la littérature le sodium est utilisé dans des enduits pour le revêtement du bois, comme barrière isolante qui retarde la combustion en empêchant les produits inflammables de s'échapper et l'oxygène d'atteindre le substrat (*Rowell et al 2005, Zhang et al. 2007, Samyn, et al. 2010*).

En second lieu il vient les produits à base de phosphate, qui favorisent la formation de charbon, joue le rôle de catalyseur de la réaction de déshydratation pour produire plus de charbon et la réduction de la quantité de vapeurs volatiles et combustibles. Pour l'acide phosphorique on remarque qu'il n'y a pas de cristallisation, ce qui veut dire que l'acide phosphorique est beaucoup plus un produit chimique qui libère des gaz non combustibles à des températures inférieures à la température de commencement de la pyrolyse. Ces résultats sont confirmés par ceux de la littérature (*George 2002; Blasi, Branca et al. 2008*).

On a remarqué aussi la variabilité des valeurs d'enthalpie de fusion d'un produit à l'autre et d'une concentration à l'autre; cela dépend de la valeur de la chaleur spécifique (C_p), qui a un lien avec les différences dans la composition chimique des produits étudiés et les types de réactions chimiques qui se déroulent à ce stade.

Tableau 3.3: Enthalpies de cristallisation (en J/g) et de fusion (en J/g) des lamelles traitées par différents produits chimiques à différentes concentrations.

Produits chimiques	Enthalpie de cristallisation (J/g)		
	5 %	10 %	15 %
H ₃ PO ₄	0	0	0
Na ₂ Al ₂ O ₄	60,4 (7,60)	47,8 (8,54)	43,8 (4,99)
NH ₄ H ₂ PO ₄	25,0 (11,15)	17,3 (4,29)	30,0 (4,55)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	28,4 (6,92)	26,6 (2,92)	32,4 (3,45)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -NH ₄ H ₂ PO ₄	22,6 (7,70)	44,0 (3,24)	31,8 (1,12)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -(NH ₄) ₂ HPO ₄	34,5 (3,75)	35,0 (0,50)	55,0 (9,66)
CH ₃ COONa	85,0 (7,24)	84,4 (7,33)	72,6 (10,11)
Lamelles non traitées		0	
Enthalpie de fusion (J/g)			
H ₃ PO ₄	94,0 (7,63)	89,2 (8,76)	137,3 (6,88)
Na ₂ Al ₂ O ₄	119,2 (10,02)	106,8 (7,04)	231,1 (8,76)
NH ₄ H ₂ PO ₄	115,0 (10,67)	116,1 (7,07)	88,7 (9,48)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	66,0 (4,89)	42,1 (7,57)	82,3 (2,58)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -NH ₄ H ₂ PO ₄	98,9 (7,98)	120,7 (9,91)	113,5 (5,78)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -(NH ₄) ₂ HPO ₄	94,8 (4,18)	112,3 (0,35)	111,5 (5,25)
CH ₃ COONa	124,4 (10,72)	150,5 (7,33)	122,5 (2,15)
Lamelles non traitées		104,7 (2,40)	

Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts-types.

3.2.2.2 Température de pic de cristallisation et de fusion

D'après les valeurs de température de pic de cristallisation et de fusion des lamelles traitées par les sept produits ignifuges testés (Tableau 3.4) On a observé qu'il n'y a pas vraiment de tendance en ce qui concerne l'effet de la concentration du produit sur la température de pic de cristallisation et de fusion des lamelles dans l'ensemble des résultats obtenus.

On a remarqué aussi que la température de pic exothermique (cristallisation) des lamelles traitées avec les produits à base de sodium est largement supérieure à celles des lamelles traitées avec des produits ignifuges contenant de phosphate. Ce qui signifie que le sodium forme une barrière qui résiste à des températures plus hautes que le charbon formé par les lamelles traitées avec les produits à base de phosphate, et c'est pour cela qu'on trouve dans la littérature que le sodium est utilisé dans le cas des traitements ignifuge par les composants chimiques utilisés pour former un revêtement à la surface du bois, Ces barrières isolent également le substrat combustible à haute température (*Zhang et al. 2007; Samyn, et al. 2010*).

Tableau 3.4: Température de pic de cristallisation et de fusion des lamelles traitées par différents produits chimiques à différentes concentrations.

Produits chimiques	Température de pic de cristallisation (°C)		
	5 %	10 %	15 %
H ₃ PO ₄	0	0	0
Na ₂ Al ₂ O ₄	319,6 (1,03)	282,7 (9,21)	308,4 (1,91)
NH ₄ H ₂ PO ₄	259,9 (0,80)	265,3 (3,06)	270,9 (5,45)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	263,1 (7,23)	267,8 (9,30)	271,2 (6,34)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -NH ₄ H ₂ PO ₄	275,7 (5,25)	259 (0,80)	258 (5,44)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -(NH ₄) ₂ HPO ₄	272 (0,99)	265,5 (2,33)	263,4 (0,80)
CH ₃ COONa	330,7 (1,59)	325,4 (1,47)	322,5 (1,60)
Lamelles non traitées	0		
Température de pic de fusion (°C)			
H ₃ PO ₄	176,7 (4,03)	173,97 (1,33)	160,46 (9,58)
Na ₂ Al ₂ O ₄	153,2 (10,72)	170,0 (8,36)	168,7 (5,88)
NH ₄ H ₂ PO ₄	194,9 (2,84)	208,5 (0,19)	200,7 (5,49)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	200,5 (7,33)	206,7 (1,87)	197 (5,73)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -NH ₄ H ₂ PO ₄	157,7 (9,25)	180,4 (2,28)	150,6 (6,25)
C ₆ H ₁₂ O ₆ -(NH ₄) ₂ HPO ₄	167 (11,81)	170,4 (8,62)	181,2 (4,07)
CH ₃ COONa	173,2 (9,59)	170 (11,31)	169,4 (1,47)
Lamelles non traitées	164,7 (4,90)		

Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts-types.

CONCLUSIONS

L'objectif de ce travail était de tester l'efficacité des traitements appliqués pour le retardement de feu, et de mieux comprendre le mécanisme de retardement du feu. Sept produits chimiques à base de sels de sodium et de phosphate ont été étudiés à trois concentrations différentes (5,10 et 15 %). Ces essais ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Tous les traitements étudiés ont permis d'améliorer substantiellement les propriétés thermiques des lamelles.
- L'efficacité de traitement augmente avec la concentration de tous les produits testés, mais la différence entre les propriétés thermiques des lamelles traitées à 10 % et 15 % est relativement faible aux lamelles traitées à 5 %, ce qui implique qu'un traitement des lamelles à une concentration de 10 % est suffisant.
- Les différences entre l'efficacité des traitements s'expliquent principalement par la différence dans le taux de rétention des produits chimiques.
- Tous les traitements de retardement de feu utilisés diminuent la température d'initiation de la pyrolyse, et ralentissent la dégradation des lamelles à des températures plus faibles que les lamelles non traitées.
- Les lamelles traitées par des produits chimiques à base de sodium et de phosphate apportent de grandes valeurs d'enthalpie de cristallisation, ce qui implique que ces deux produits favorisent la formation de charbon ou une couche couvrante qui retarde la combustion.
- Le phosphate favorise la formation de charbon à des températures plus faibles que celles des lamelles traitées avec des produits à base de sodium.

- Les traitements par l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'aluminate de sodium ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) présentent les meilleures propriétés thermiques.
- L'acide phosphorique retarde le feu par une libération de gaz non combustible à des températures inférieures à la température d'initiation de la pyrolyse. Ce produit est le plus efficace parmi les produits en termes d'ignifugation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Agblevor, F. A. et Besler, S. (1996). "Inorganic compounds in biomass feedstocks. Effect on the quality of fast pyrolysis oils." *Energy and fuels* 10(2): 293-298.
- ASTMD. 3806-98. (1998). "Standard test method of small-scale evaluation of fire-retardant paints (2-foot tunnel methode)." ASTM International, West conshohocken,PA.
- Basson, G. R. et Conradie, W. E. (2001). Preservative and fire-retardant composition and combination and process. United States patent 6319431.
- Basson, G. R. et Conradie, W. E. (2001). "Preservative and fire-retardant composition and combination and process". United States Patent 6319431.
- Blasi, D. C., Branca, C. et Galgano, A. (2006). "Effects of diammonium phosphate on the yields and composition of products from wood pyrolysis." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(2): 430-438.
- Blasi, D. C., Branca C. et Galgano, A. (2008). "Thermal and catalytic decomposition of wood impregnated with sulfur- and phosphorus-containing ammonium salts." *Polymer Degradation and Stability* 93(2): 335-346.
- Bourbigot, S., Duquesne, S. et Leroy, J. M. (1998). "Modeling of heat transfer of a polypropylene-based intumescent system during combustion." *Journal of Fire sciences*: 42-56.
- Bowyer, J. L., Haygreen, J. G. e Shmulsky, R. (2005). "Le bois et ses usages", Centre collégial de développement de matériel didactique (CCDMD), Cégep de sainte-foy. Traduction de la 4^e édition: *Forest Products and Wood Science*.

- Broido, A. et Weinstein, M. (1970). "Thermogravimetric Analysis of Ammonia-Swelled Cellulose." *Combustion Science and Technology* 1(4): 279-285.
- Cloutier, A. (2002). "Notes de cours Anatomie du bois avancée SBO-66409". Presses de l'Université Laval.
- Duquesne, S. (2001). "Étude des procédés d'ignifugation de substrats polymère par revêtement intumescents, application aux polyuréthanes." Université des sciences et technologies de Lille: 206.
- Forest, S. (1998). "Effects of fire-retardant treatments on wood strength at elevated temperatures". Forest Products Laboratory, Forest Service, U. S. Department of Agriculture.
- FPL. (1999). "Wood handbook - Wood as an engineering material." Gen Tech Rep FPL-GTR-113. USDA For Serv Forest Products Laboratory, Madison, WI. 463 pp.
- Gaan, S. et Sun, G. (2007). "Effect of phosphorus and nitrogen on flame retardant cellulose: A study of phosphorus compounds." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78(2): 371-377.
- Gagné, D. (2007). "Principes de combustion appliqués au chauffage au bois". Direction de santé publique, Agence de services de santé et de services sociaux de l'Abitibi-Témiscamingue. 27 pages.
- Garba, B. (1999). "Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods." *Polymer Degradation and Stability* 64(3): 517-522.
- George, C. (2002). "Treatment of wood with glucose-diammonium phosphate for fire and fungal decay protection proceedings of the 6th pacific rim bio-based composites symposium & workshop on the chemical modification of

- cellulosics", portland, oregon, USA. Wood Science and Engineering Dept., Oregon State University, Volume 2. Corvallis, Or.: 616.
- Getto, H. et Ishihara, S. (1998). "Functionally graded wood in fire endurance with basic nitrogen compounds and phosphoric acid." *Fire and Materials* 22(2): 77-83.
- Govin, A. (2004). "Aspects physico-chimique de l'interaction bois-ciment : Modification de l'hydratation du ciment par le bois". Thèse de l'école nationale supérieure des mines de Saint-Étienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Étienne.
- Grand, A. et Wilkie, C. (2000). "Fire retardancy of polymeric materials", 1^{ère} édition CRC Press, New York, 571 pages.
- Harrington, J. (1996). "Softwood Structure, <http://www.mech.canterbury.ac.nz/sp.>" Site consulté le 07 mars 2011.
- Hashim, R., Sulaiman, O., Kumar, R. N., Tamyez, P. F., Murphy, R. J., et Ali, Z. (2009). "Physical and mechanical properties of flame retardant urea formaldehyde medium density fiberboard." *Journal of Materials Processing Technology* 209(2): 635-640.
- Haygreen, J. G. et Bowyer, J. L. (1996). "Forest Products and Wood Science", 3rd Edition, Iowa State University Press, US.
- Hendrix, J. E., Drake, G. L., et Barker, R. H. (1972). "Pyrolysis and combustion of cellulose. III. Mechanistic basis for the synergism involving organic phosphates and nitrogenous bases." *Journal of Applied Polymer Science* 16(2): 257-274.
- Holmes, C. A. (1977). "Effect of fire-retardant treatments on performance properties of wood". In: Goldstein, I.S., ed. *Wood technology: chemical aspects*.

- Proceedings, ACS Symposium Series 43. Washington, D.C.: American Chemical Society.
- Holmes, C. A. (1977). "Wood Technology: Chemical Aspects". Goldstein, I.S. (Ed.), Am. Chemical Soc. Symposium Series 43, Washington. 82-106.
- Horrocks, A. R. et Price, D. (2001). "Fire Retardant Materials", Wood head Publishing Limited (2001) ", p. 128.
- McNeill, I. C. (1970). "Polymer degradation and characterization by thermal volatilization analysis with differential condensation of products." European Polymer Journal, 6: 373-395.
- Jiang, J., Jianzhang, L., Jing, H., et Dongbin, F. J. (2010). "Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood." Construction and Building Materials 24(12): 2633-2637.
- Joseleau, J. P. (1980). "Les hémicelluloses, polymères végétaux", B. Monties. Ed. Gauthier-Villars, Paris .France . pp 87-121 .
- Kadine, M. (2010). "Thermal applications chemist TAINstruments. Thermogravimetric analysis theory". Operation and Data Interpretation www.tainstruments.com . Site consulté le 08 mars 2011.
- Karastergiou, P. S. et Philippou, J. L. (2000). "Thermographic analysis of fire retardant treated particleboards". Wood and Fire Safety: 385-394.
- Kaur, B. I. S. et Gur, H. L. B. (1986). "Studies on thermal degradation of cellulose and cellulose phosphoramides." Journal of Applied Polymer Science 31(2): 667-683.

- Kilzer, F. J. et Broido, A. (1965). "Speculations on the nature of cellulose pyrolysis." *Pyrodynamics* 2: 151-163.
- Kotilainen, R. A. et Toivanen, T. J. (2000) "FTIR Monitoring of Chemical Changes in Softwood During Heating." *Journal of wood chemistry and technology* 20(3),pp. 307-320.
- Marney, D. C. O., et Russell, L. J. (2008) "Combined Fire Retardant and Wood Preservative Treatments for Outdoor Wood Applications – A Review of the Literature." *Fire Technology* 44(1): 1-14.
- McNeill, I. C., Mohammed, M. H., et Cole, W. J. (1998). "A detailed analysis of the pyrolysis products from dioctyltin maleate , and its mixture with PVC." *Polymer degradation and stability* 61(1): 95-108.
- Milton, F. T. (1994). "The préservation of Wood", self study manual for wood treaters, Minnesota extension service, US.
- Mourant, D.(2007). "Développement d'une matrice résinique à base d'huile pyrolytique pour la protection du bois", Thèse de doctorat, Université Laval.
- Pedieu, R., Koubaa, A., Riedl, B., Wang, X., et Deng, J. (2011). "Fire-retardant properties of wood particleboards treated with boric acid." *European Journal of Wood and Wood Products*: 1-7. En ligne: <http://www.springerlink.com/content/f547420474421852/>.
- Rowell, M., Susan , L., et Van-Green, L. (2005). "Thermal properties." Chapitre 6 dans Rowel et al. (2005). *Handbook of wood chemistry and wood composites*". Boca Raton, Fla, (CRC press): pages:121-138.

- Samyn, F., Jimenez, M., Duquesne, S. et Bourbigot, S. (2010). " L'intumescence: un concept de barrière thermique contre le feu". Société française de thermique, Actes congrès 2010, Communication 94, 6 pages.
- Shafizadeh, F., Sofer , S. S. et Zaborsky, O. R. (1981). "Basic principles of direct combustion, in biomass conversion processes for energy and fuels".Plenum publishing corporation, Newyork. 103-124.
- Shafizadeh, F. (1984). "The chemistry of pyrolysis and combustion".The chemistry of solid wood. advances in chemistry series. washington, DC: American Chemical Society. 489-529.
- Sjöström, E. (1993). " Wood chemistry : Fundamentals and Applications". 2nd Edn. Academic Press, San Diego, 293 p.
- Slade, P. E. J. et Jenkins, L. T. (1966). "Techniques and Methods of Polymer Evaluation". New York: Marcel Dekker, Inc., Pages 2-42.
- Subyakto, B. , Subiyanto, B., Hata, T. et Kawai, S. (2003). "Evaluation of fire-retardant properties of edge-jointed lumber from tropical fast-growing woods using cone calorimetry and a standard fire test." Journal of Wood Science 49(3): 241-247.
- Wang, X. M., et Y. Zhang (2008). "Development of Fire Retardant Composite Panels. *Simple Progress Report.*" Canadian Forest Service (CFS). FPInnovations-Forintek Division.
- Temiz, A., Gezer, E. D., Yildiz, U.C. et Yildiz, S. (2008). "Combustion properties of alder (*Alnus glutinosa L.*) Gaertn. subsp. barbata (C.A. Mey) Yalt.) and southern pine (*Pinus sylvestris L.*) wood treated with boron compounds." Construction and Building Materials 22(11): 2165-2169.

- Tsuyumoto, I. et Oshio, T. (2007). "Fireproofing technique of wood using sodium polyborate solution." *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan* 56(5): 472-476.
- Van Krevelen, D. W. (1997). "Properties of polymers: their correlation with chemical structure"; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier, New York, 1997, 247-294.
- Vannier, A. (2008). "Procédés d'ignifugation du poly (éthylène téréphtalate) - application textile , synergie entre OMPOSS et retardateur de flamme phosphoré.", Thèse de l'université des sciences et technologies de Lille (France) en co-tutelle avec politecnico di torino (Italie).
- White, R. H. (1979). "Oxygen index evaluation of fire-retardant-treated wood." *Wood Science and Engineering Dept., Oregon State University* Vol. 12, no. 2.
- Wilkie, C. et Morgan. A. (2010). "Fire retardancy of polymeric materials". 2nd ed. United States of America ISBN 978-1-4200-8399-6.
- Yucheng, P. (2008). "Effects of high temperatures on adhesive bond durability and toxic chemical production for engineered wood products." Mississippi State University, Forest Products.
- Zhang, G.C., Dong, S. Zhang, Q., et Kong, J. (2007). "Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings." *Surface and Coatings Technology*, 201(18): 7835-7841.

ANNEXES

ANNEXE I: RÉSULTATS DÉTAILLÉS DES ANALYSES DE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

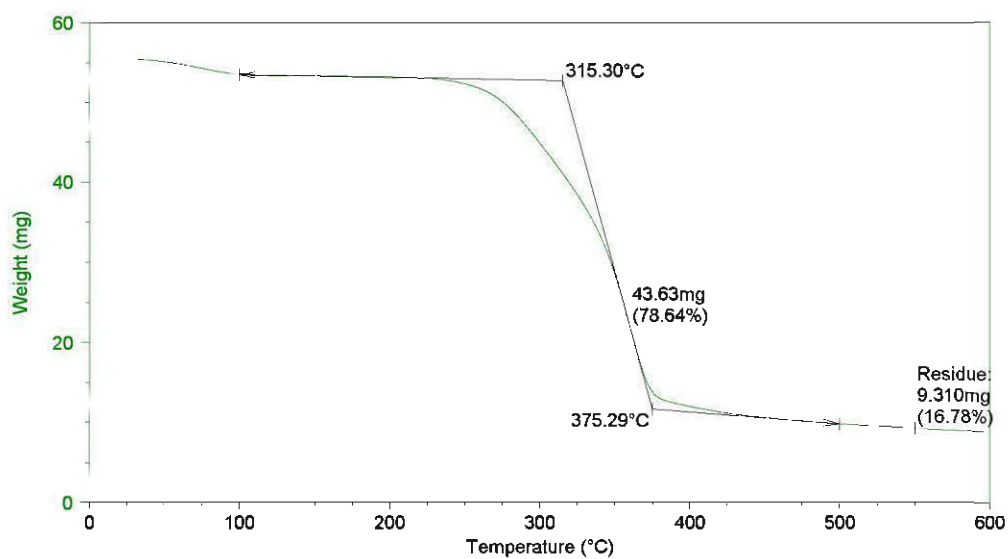


Figure A.9 : Courbe TGA des lamelles non traitées.

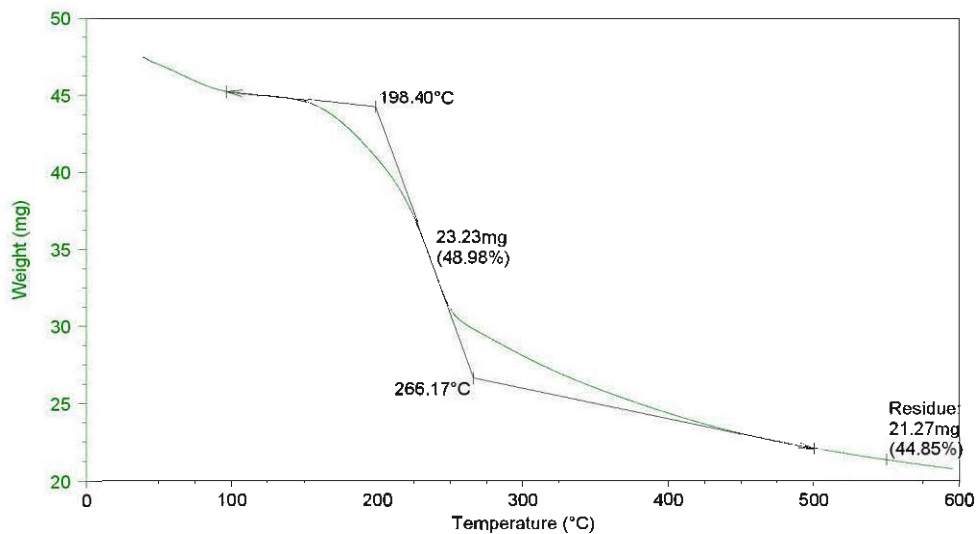


Figure A.10 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'acide phosphorique à une concentration de 5 %.

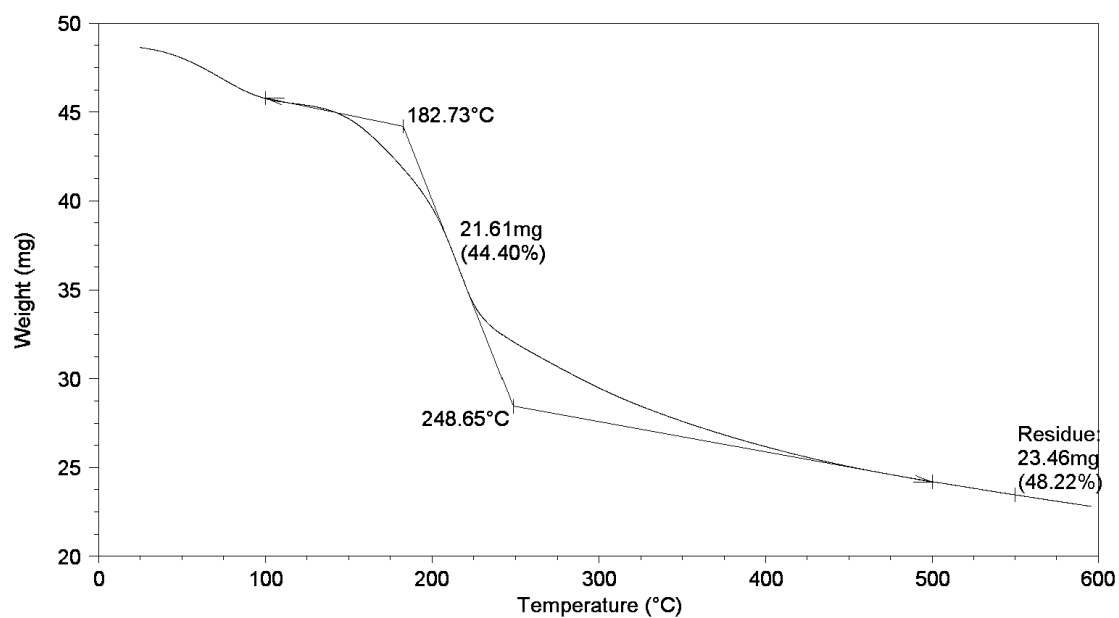


Figure A.10 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'acide phosphorique à une concentration de 10 %.

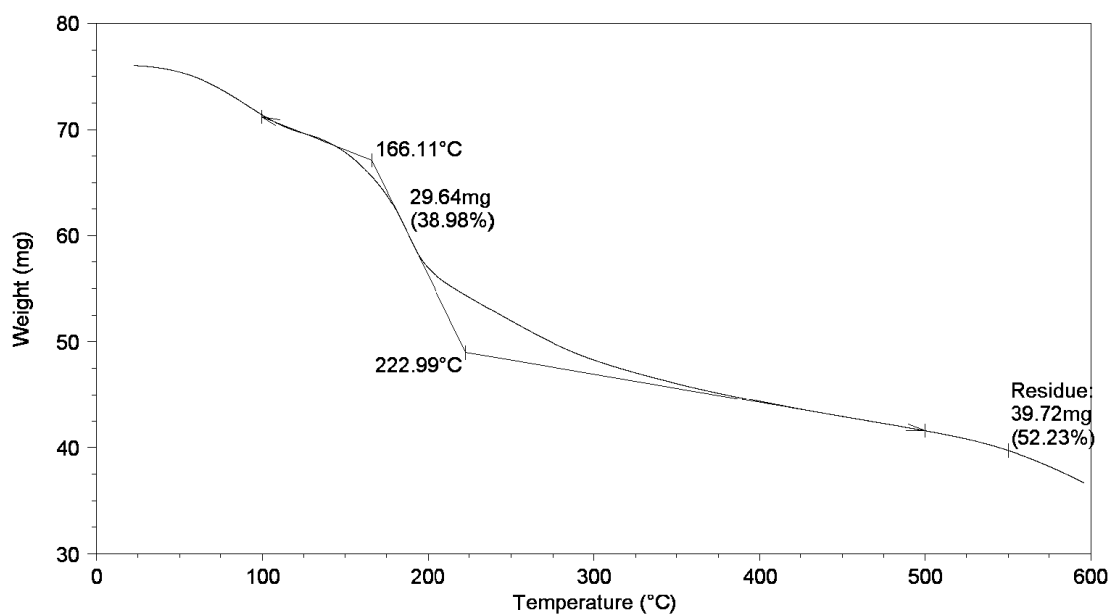


Figure A.10 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'acide phosphorique à une concentration de 15 %.

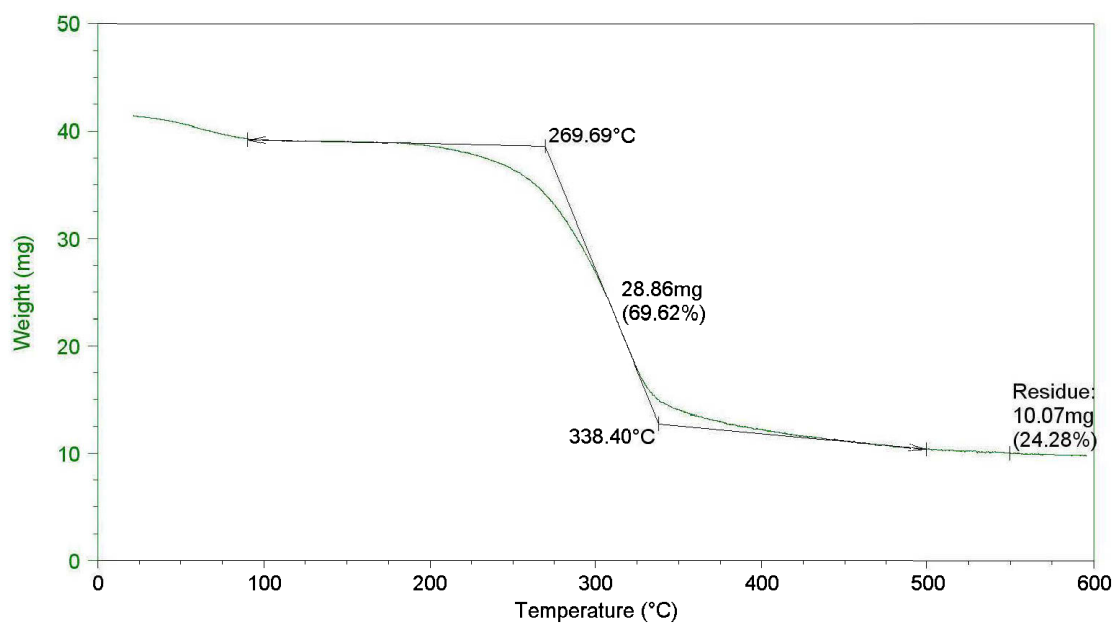


Figure A. 11 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'acétate de sodium à une concentration de 5 %.

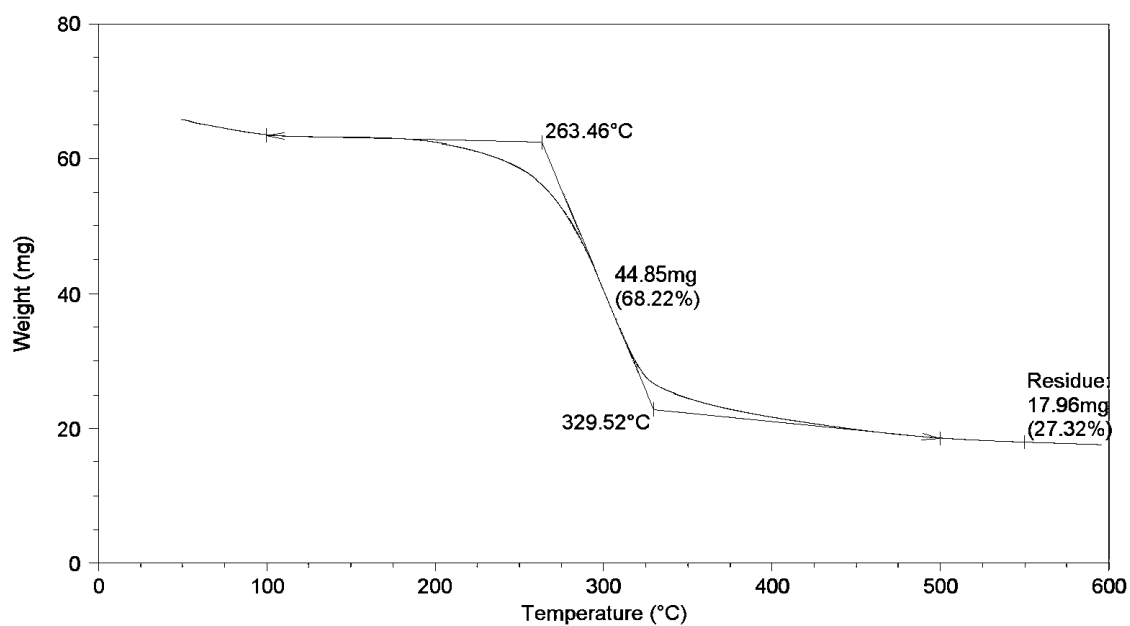


Figure A 12 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'acétate de sodium à une concentration de 10 %.

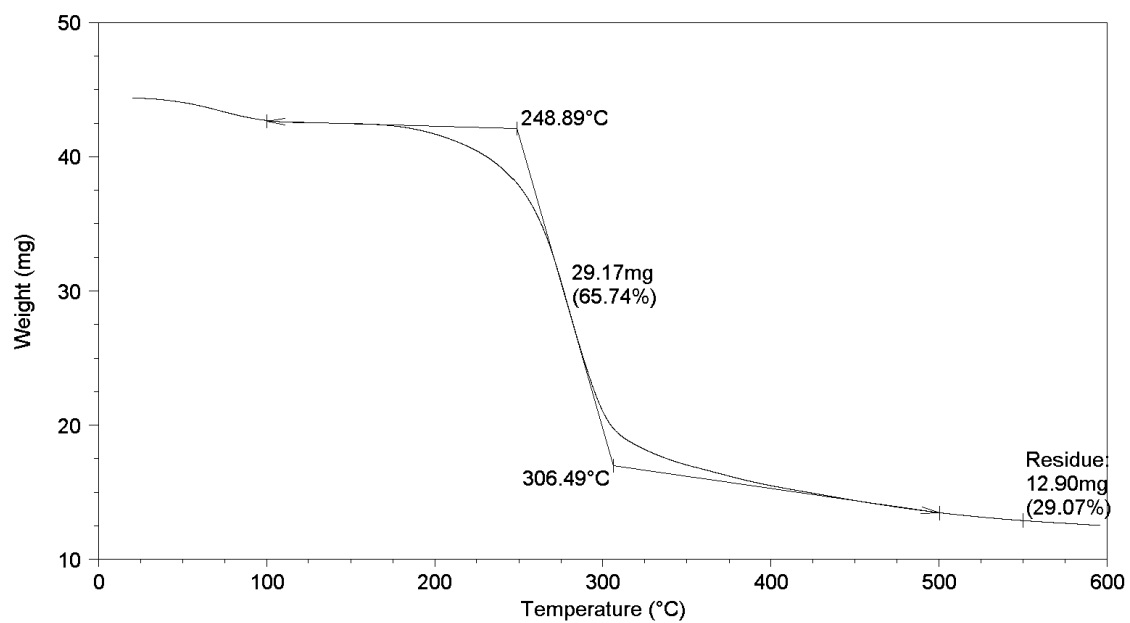


Figure A 12 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'acétate de sodium à une concentration de 15 %.

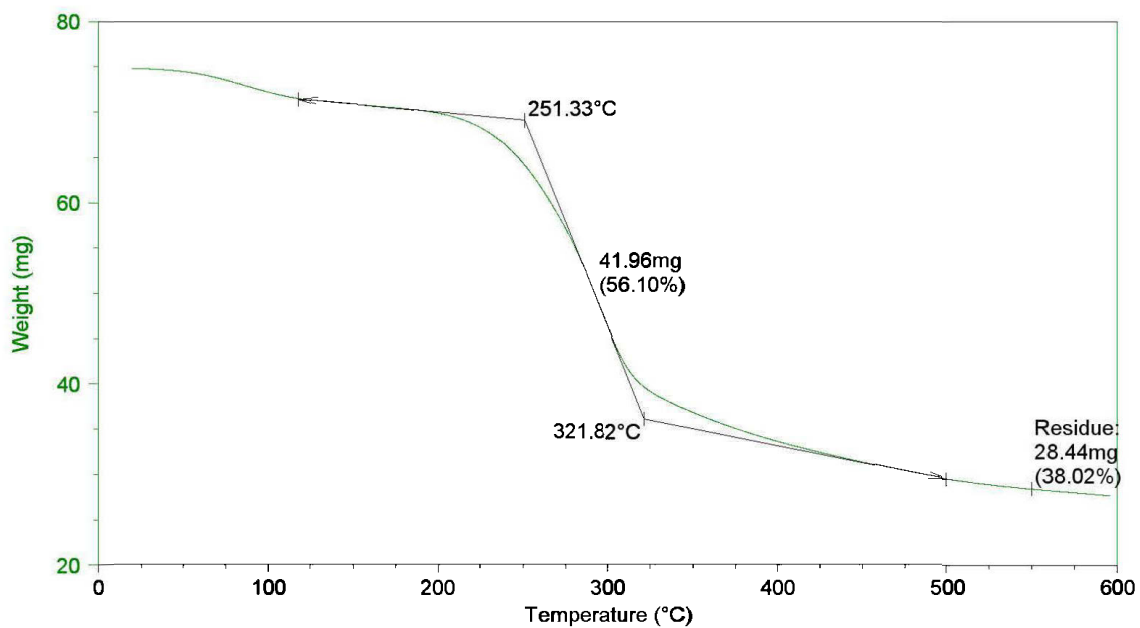


Figure A 12 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'aluminate de sodium à une concentration de 5 %.

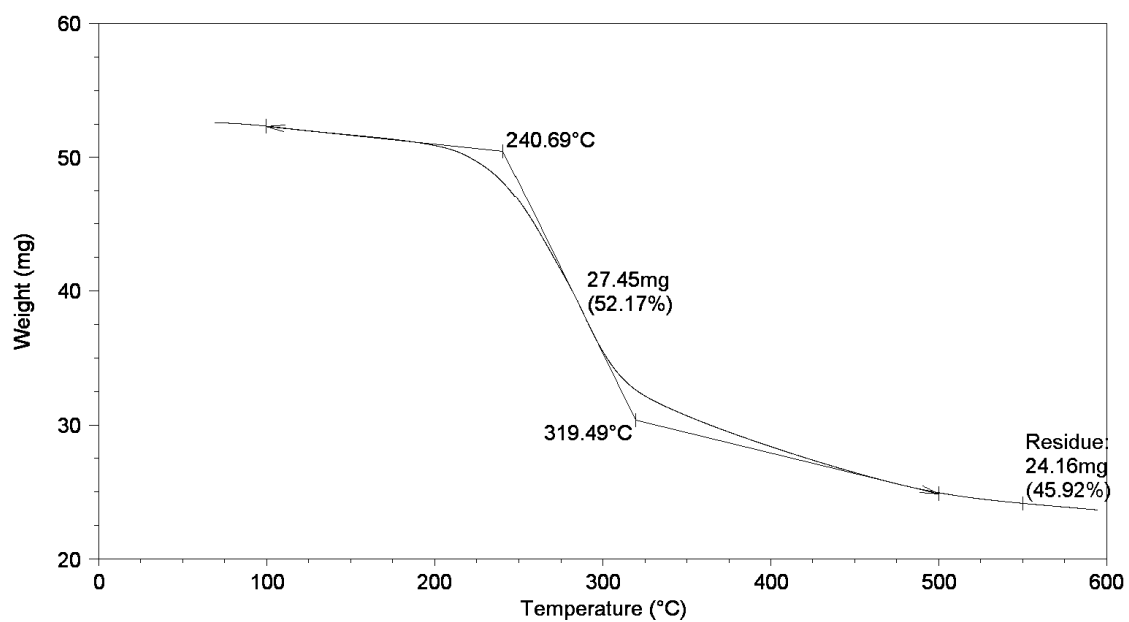


Figure A 12 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'aluminate de sodium à une concentration de 10 %.

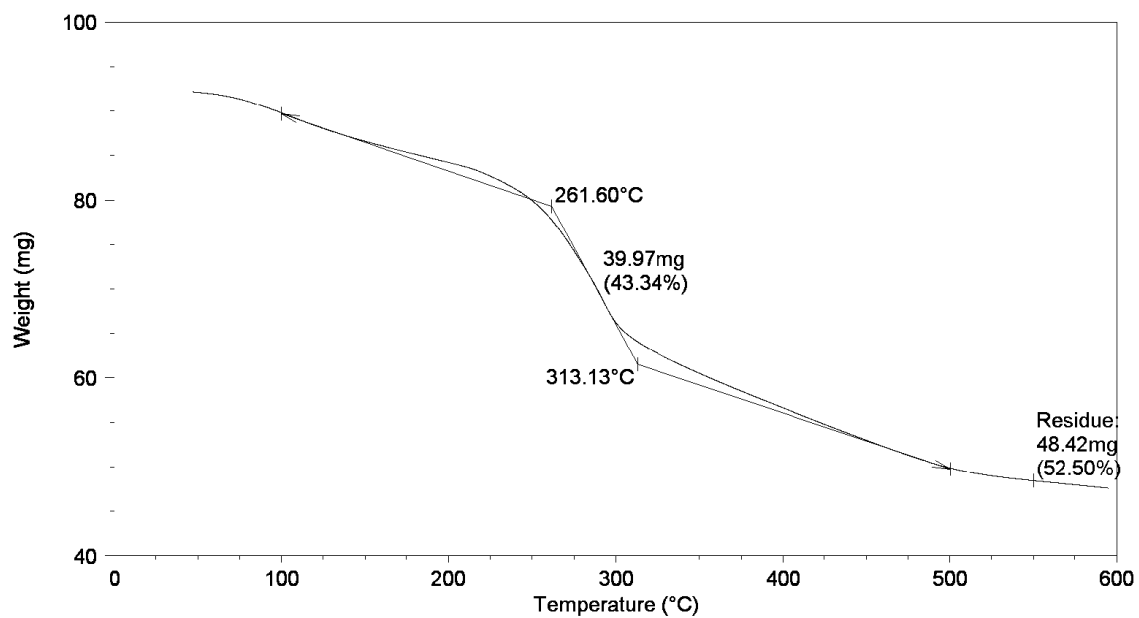


Figure A 12 : Courbe TGA des lamelles traitées à l'aluminate de sodium à une concentration de 15 %.

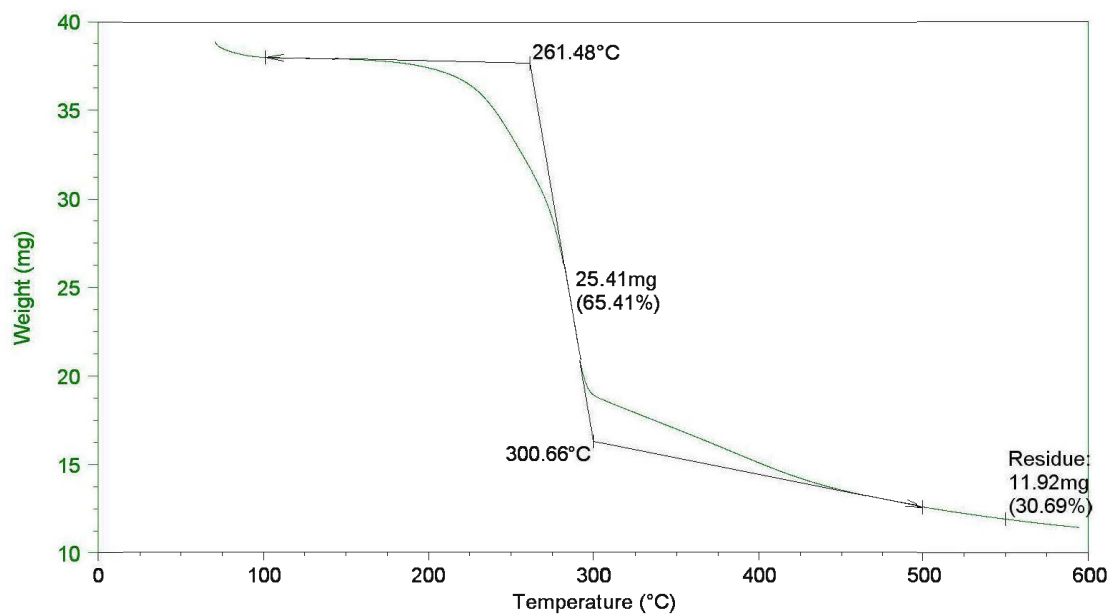


Figure A .13 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Glucose Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 5 %.

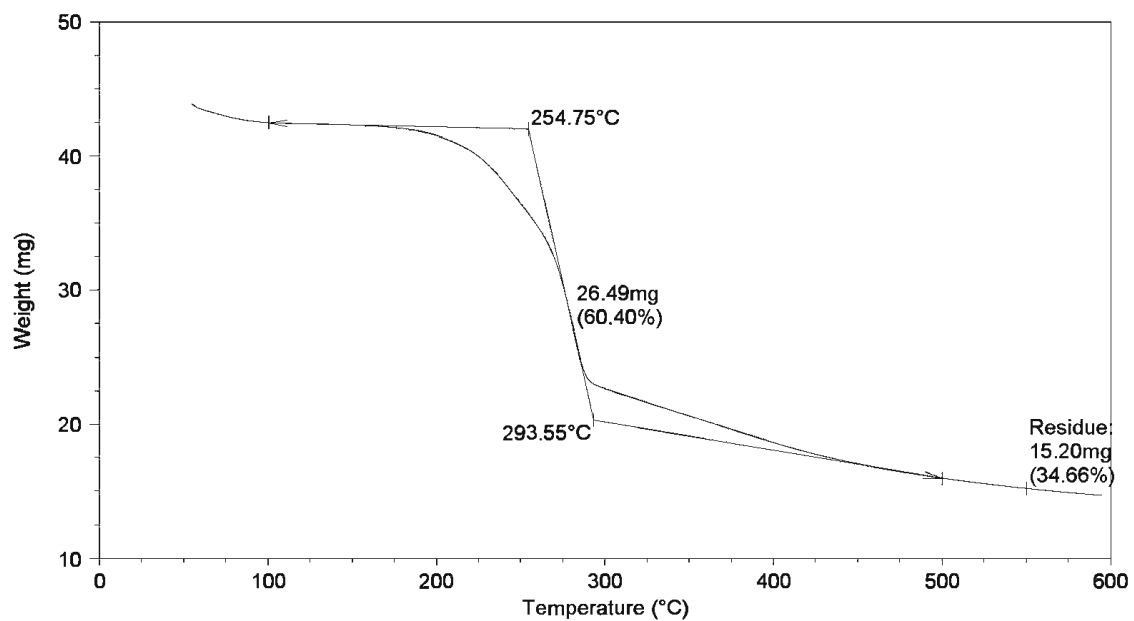


Figure A .13 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Glucose Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 10 %.

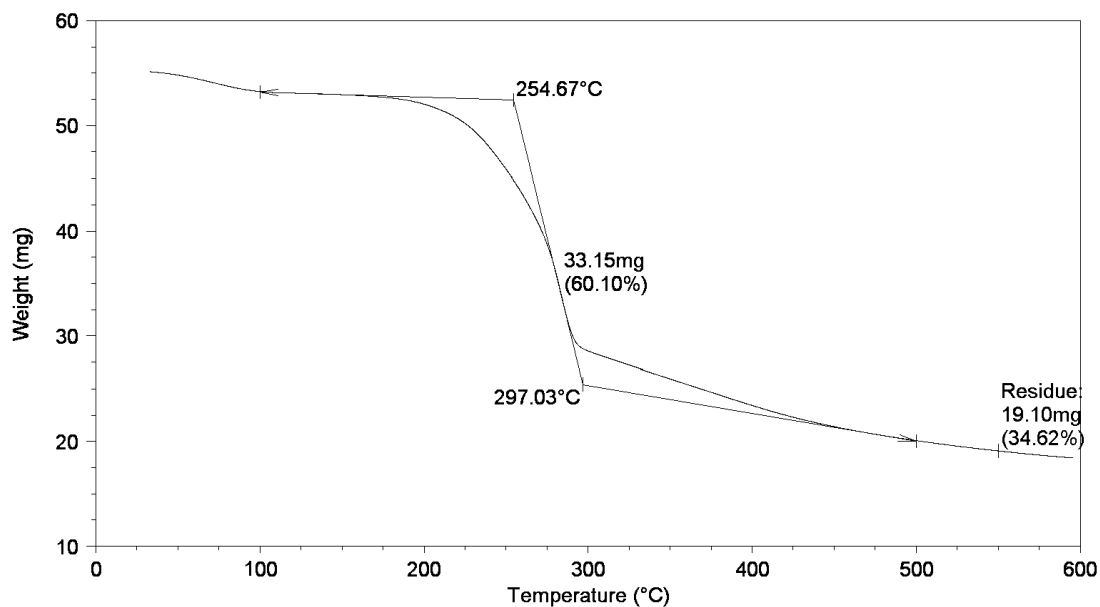


Figure A .13 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Glucose Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 15 %.

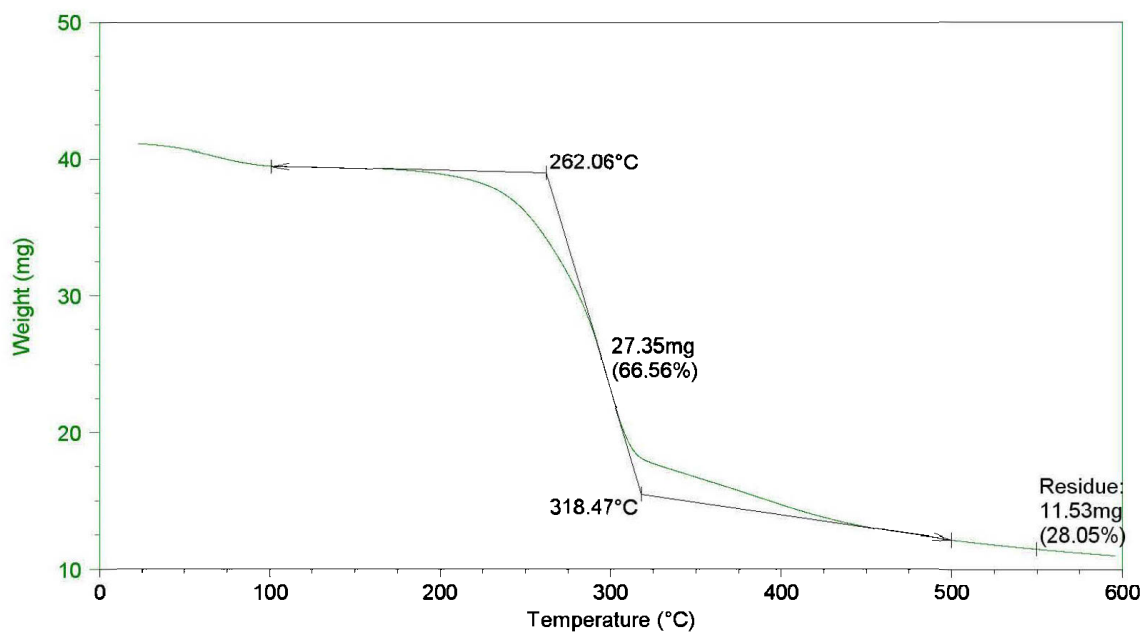


Figure A .14 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Glucose Di-ammonium de phosphate à une concentration de 5 %.

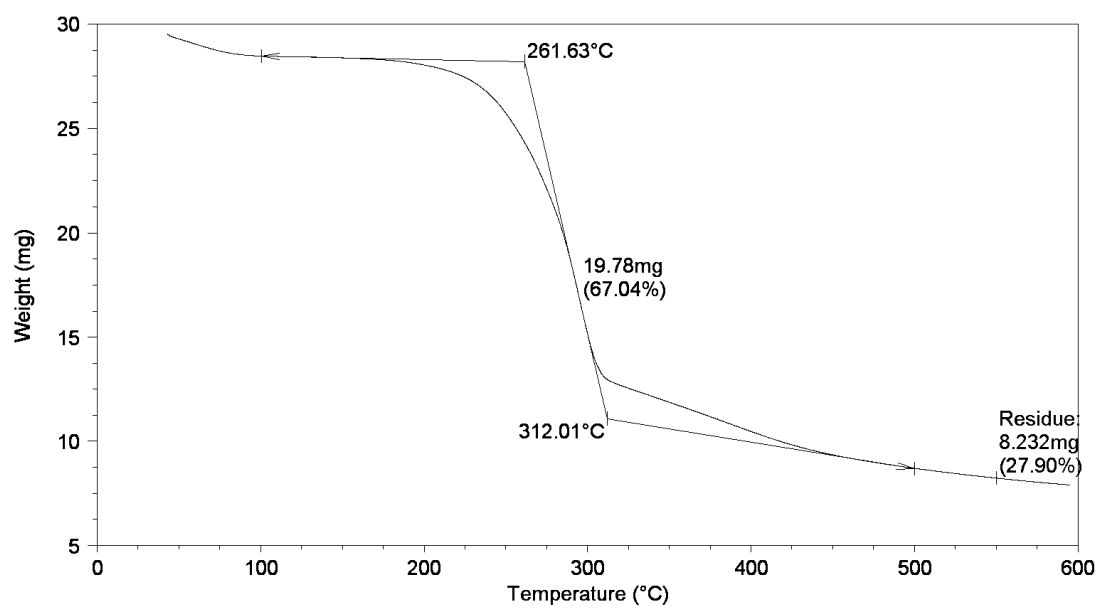


Figure A .14 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Glucose Di-ammonium de phosphate à une concentration de 10 %.

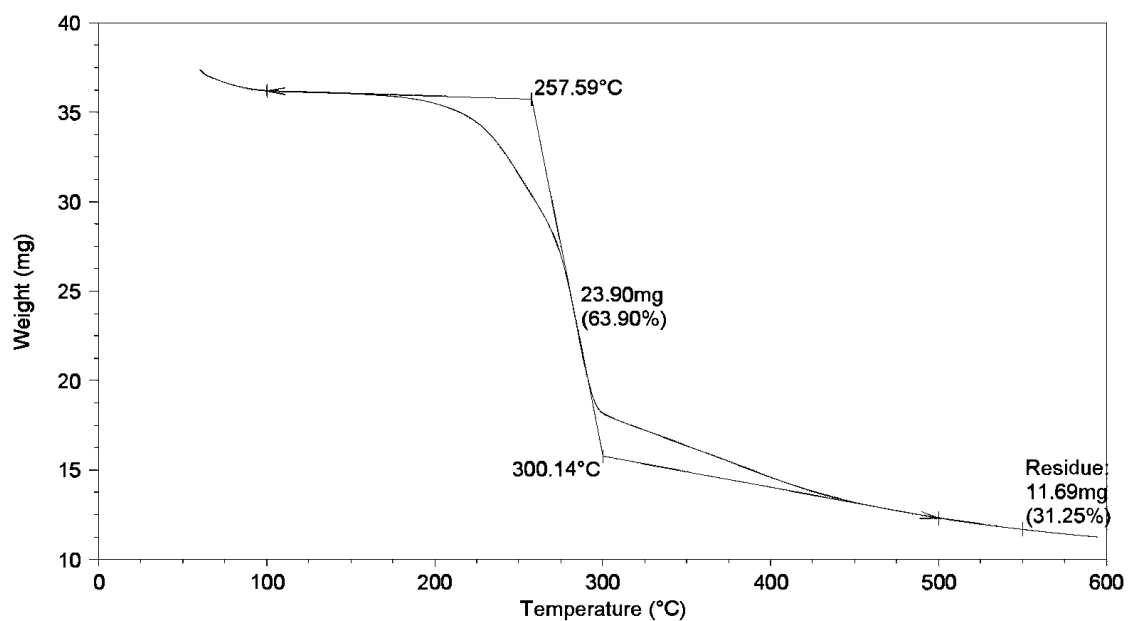


Figure A .14 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Glucose Di-ammonium de phosphate à une concentration de 15 %.

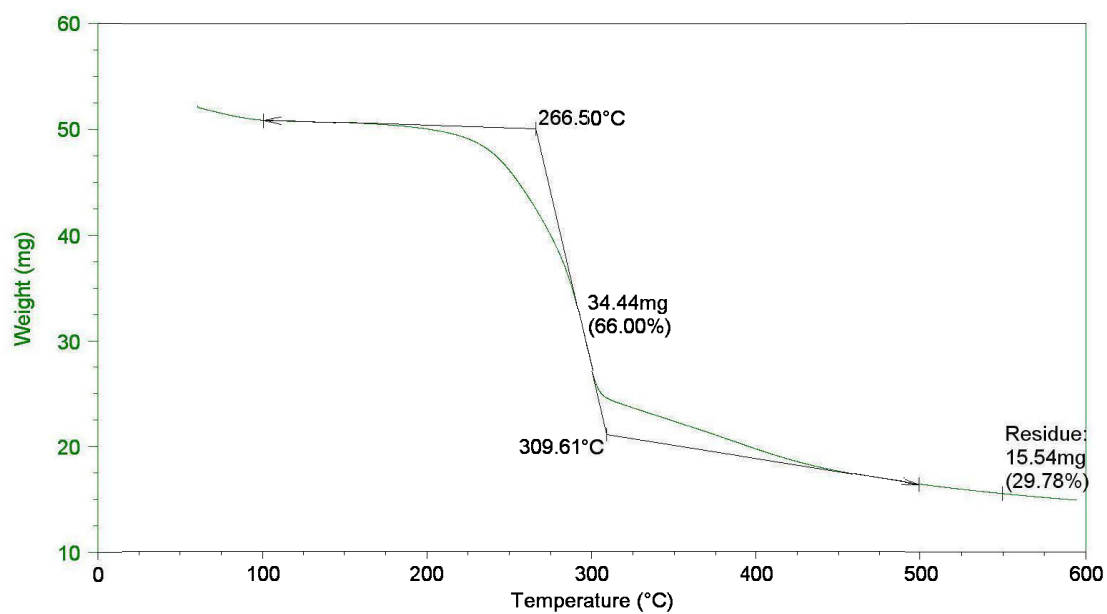


Figure A.15 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 5 %.

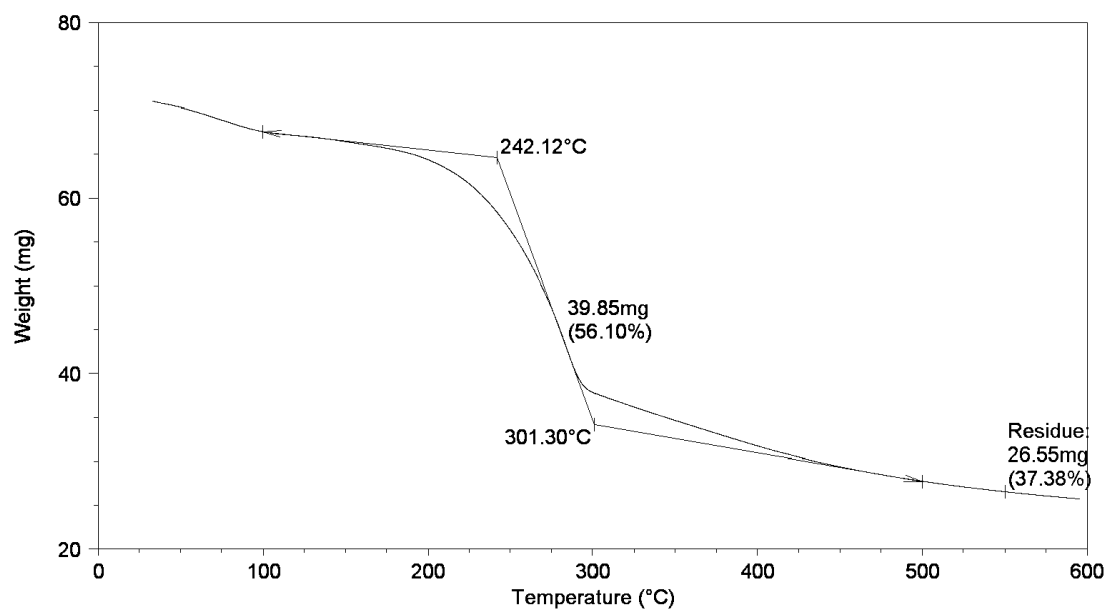


Figure A.15 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 10 %.

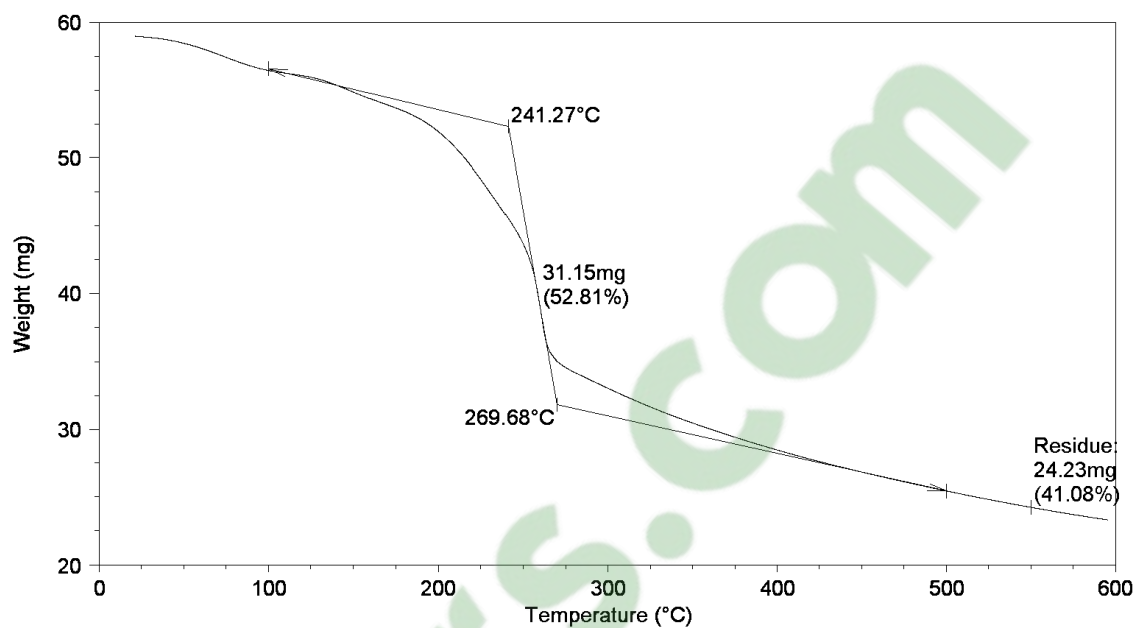


Figure A.15 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 15 %.

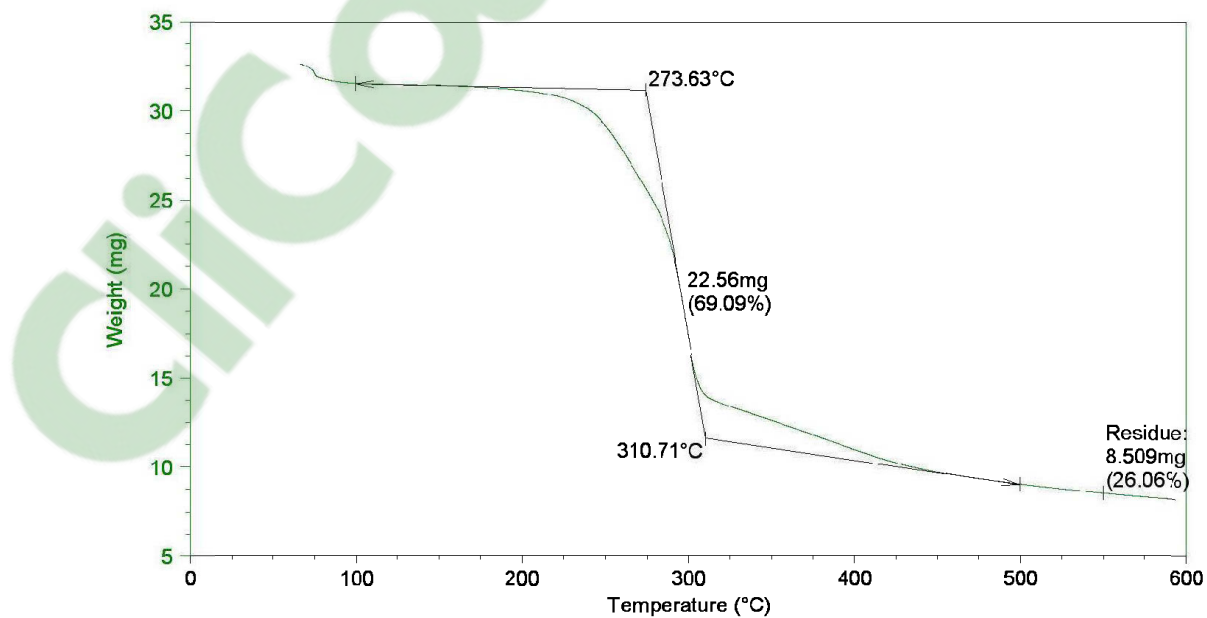


Figure A.16 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Di-ammonium de phosphate à une concentration de 5 %.

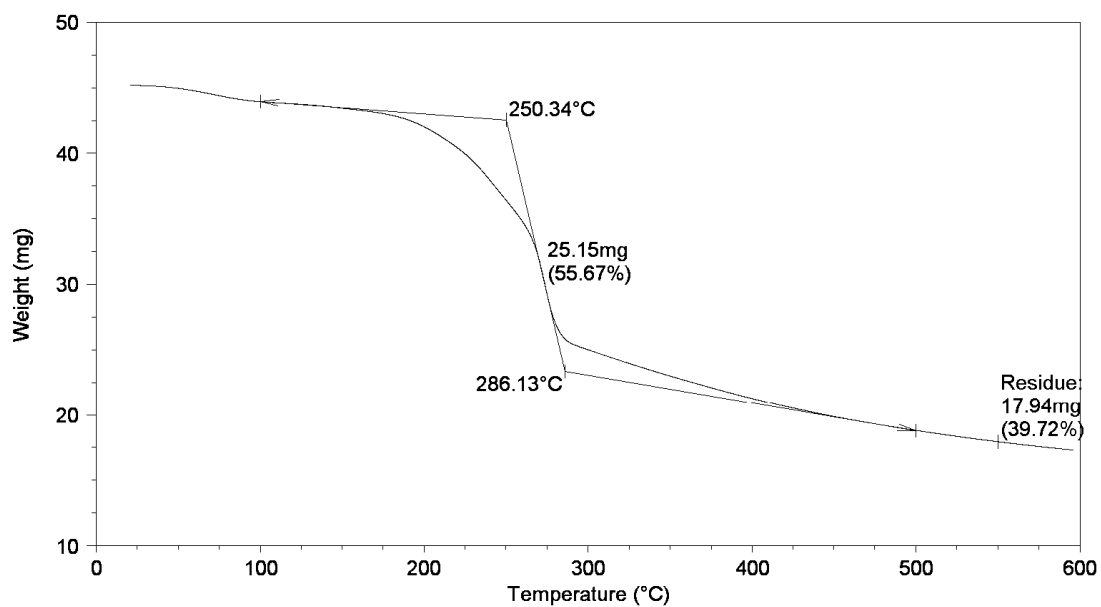


Figure A.16 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Di-ammonium de phosphate à une concentration de 10 %.

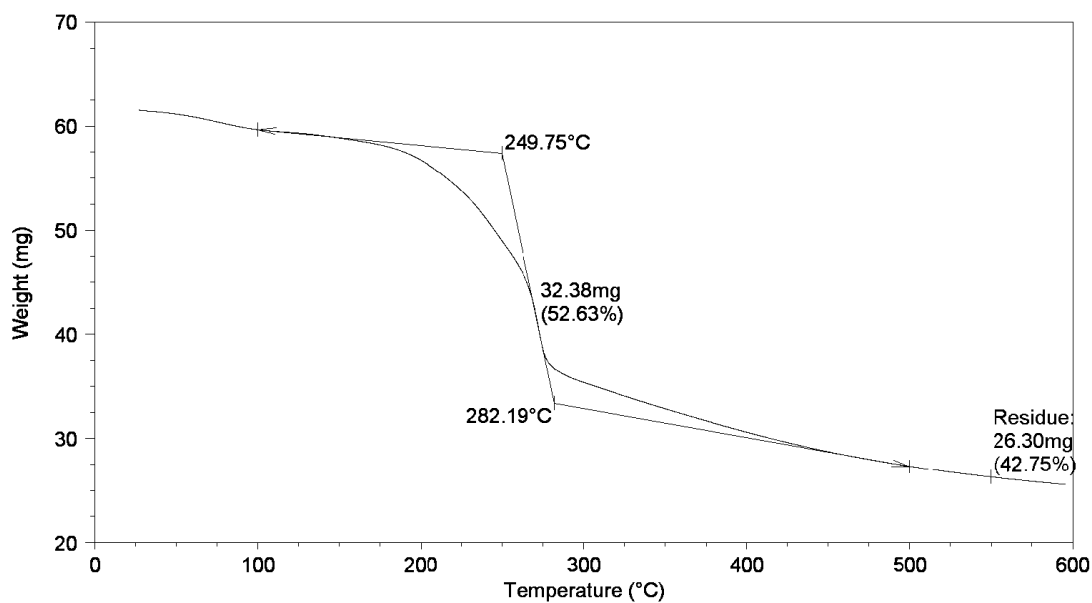


Figure A.16 : Courbe TGA des lamelles traitées par le Di-ammonium de phosphate à une concentration de 15 %.

ANNEXE II: RÉSULTATS DÉTAILLÉS DES ANALYSES DE LA CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE

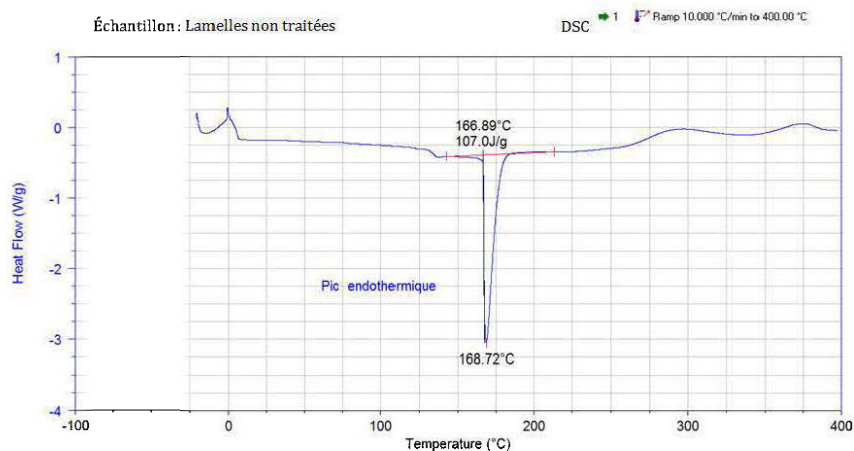


Figure A.1 : Courbe DSC des lamelles non traitées

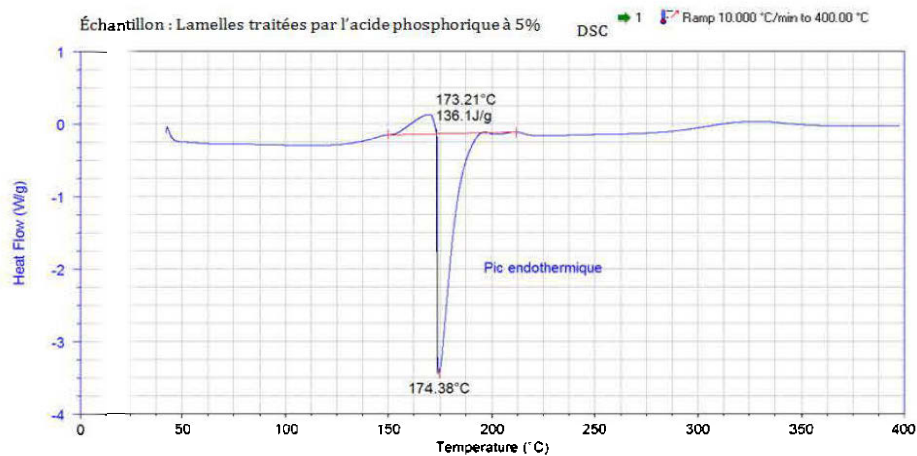


Figure A.2 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'acide phosphorique à une concentration de 5 %.

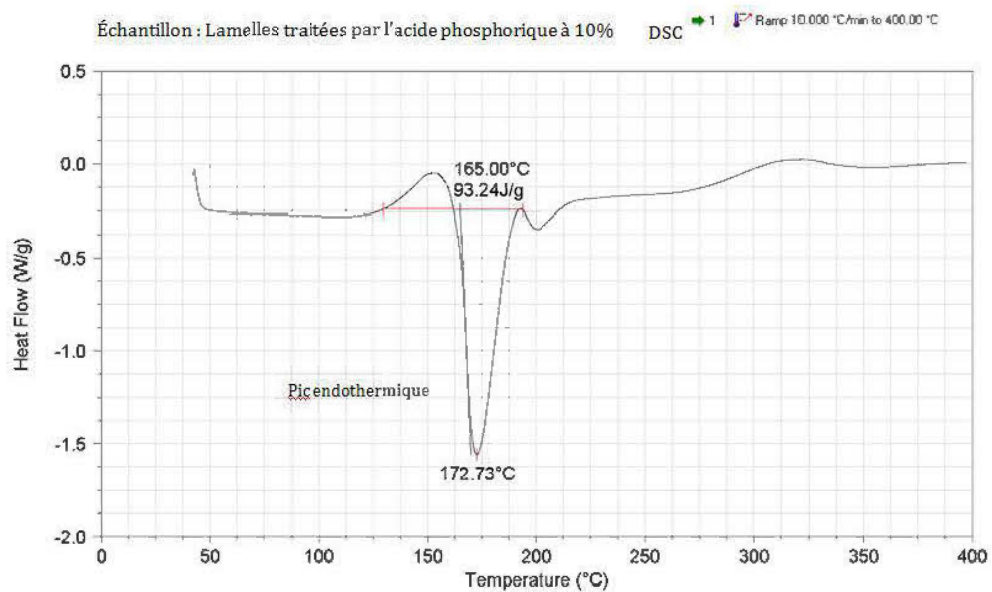


Figure A.2 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'acide phosphorique à une concentration de 10 %.

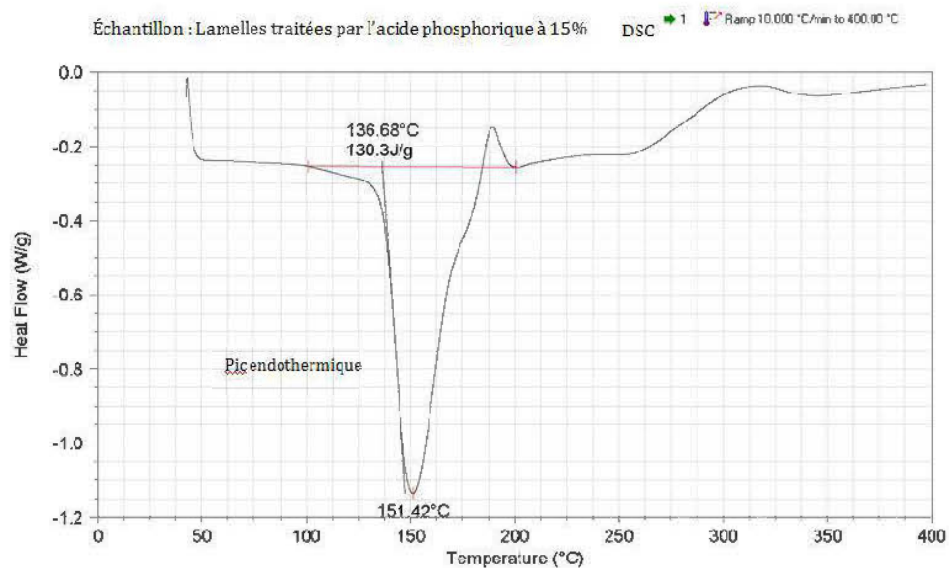


Figure A.2 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'acide phosphorique à une concentration de 15 %.

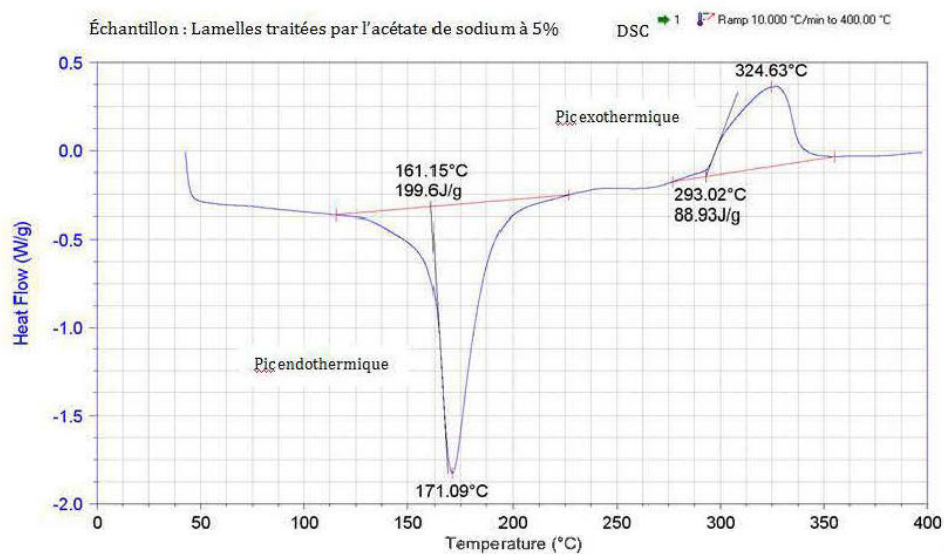


Figure A. 3 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'acétate de sodium à une concentration de 5 %.

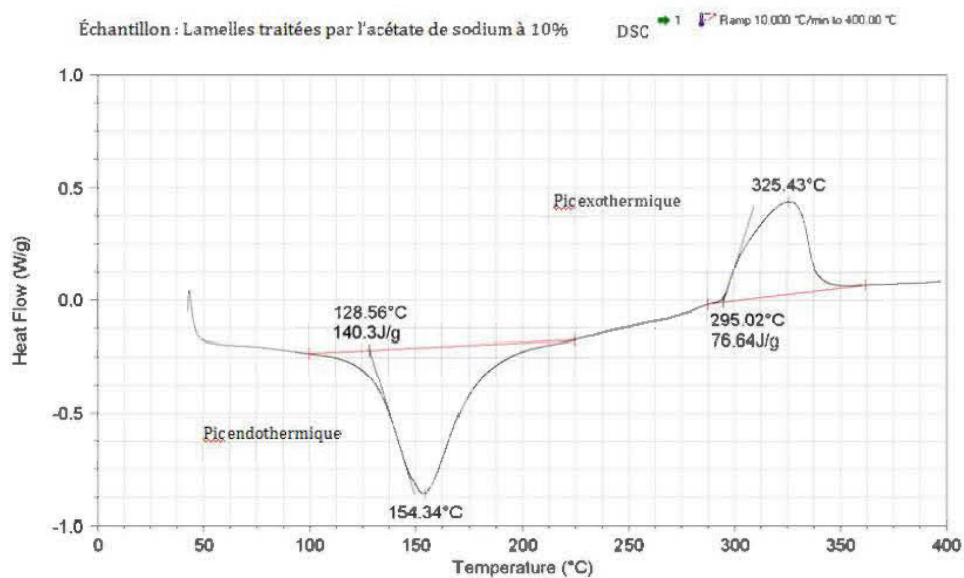


Figure A. 3 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'acétate de sodium à une concentration de 10 %.

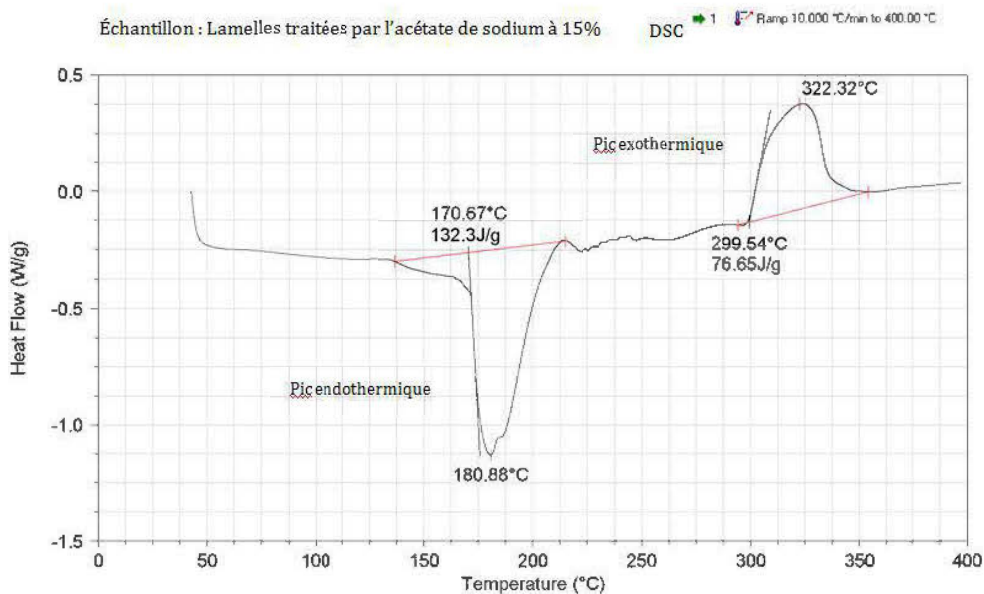


Figure A. 3 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'acétate de sodium à une concentration de 15 %.

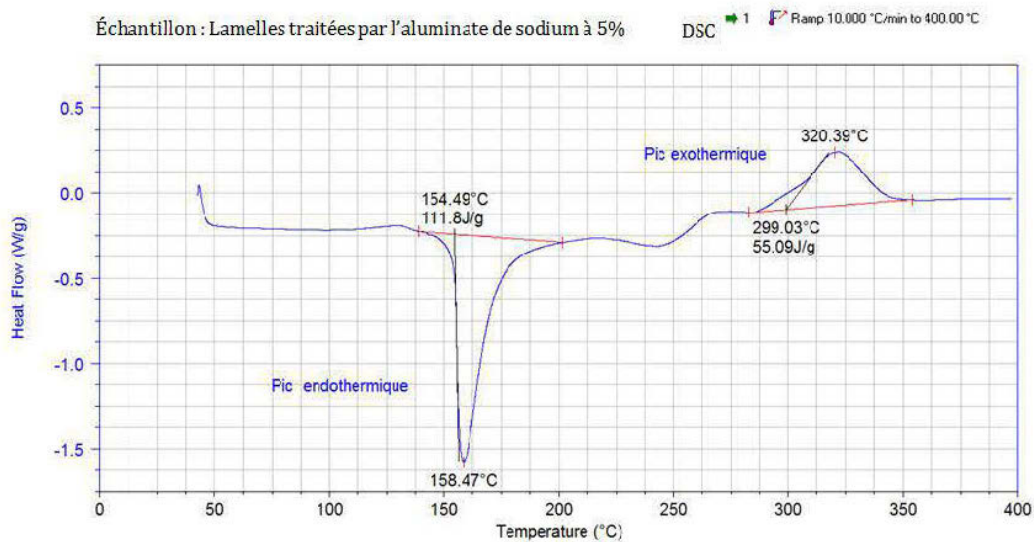


Figure A 4 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'aluminate de sodium à une concentration de 5 %.

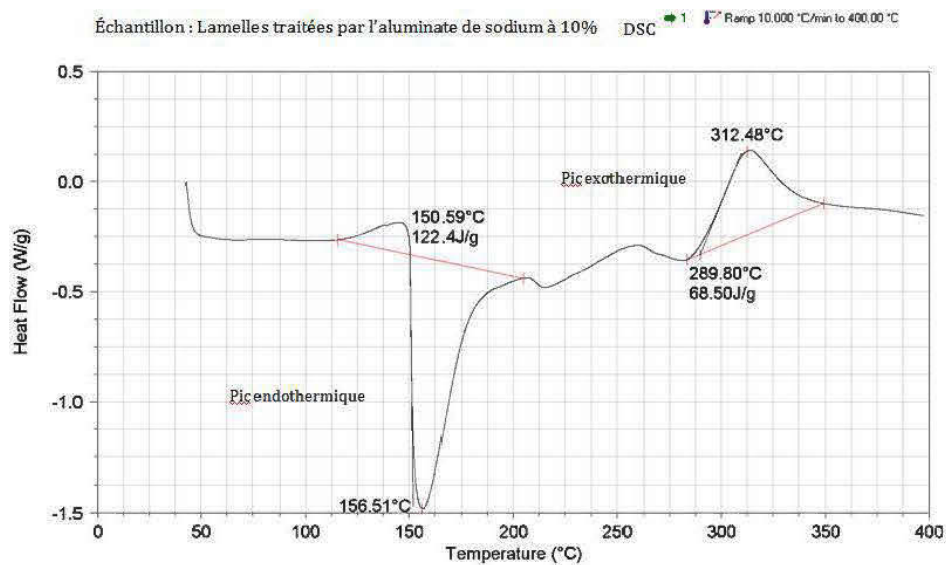


Figure A 4 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'aluminate de sodium à une concentration de 10 %.

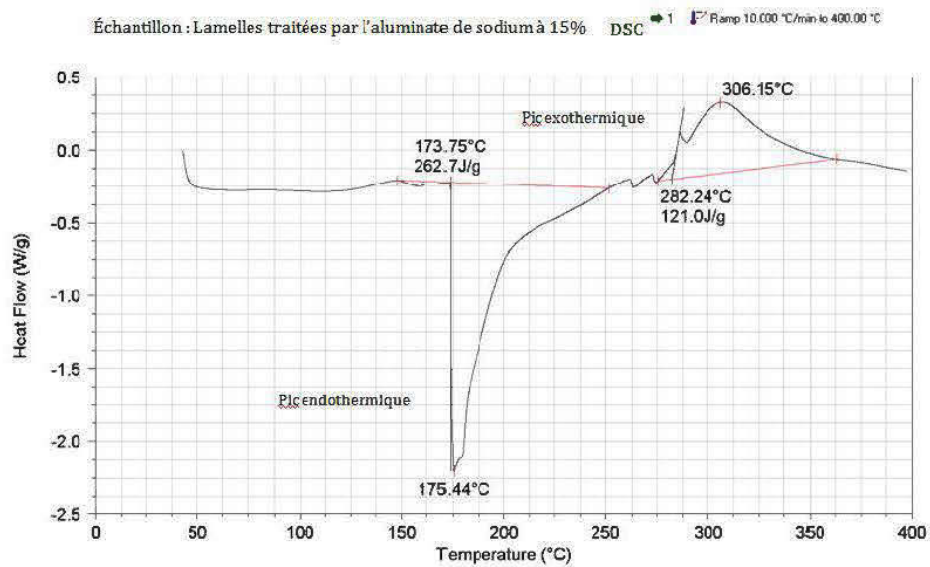


Figure A 4 : Courbe DSC des lamelles traitées à l'aluminate de sodium à une concentration de 15 %.

Échantillon : Lamelles traitées par le Glucose Mono-ammonium de phosphate à 5% DSC Ramp 10.000 °C/min to 400.00 °C

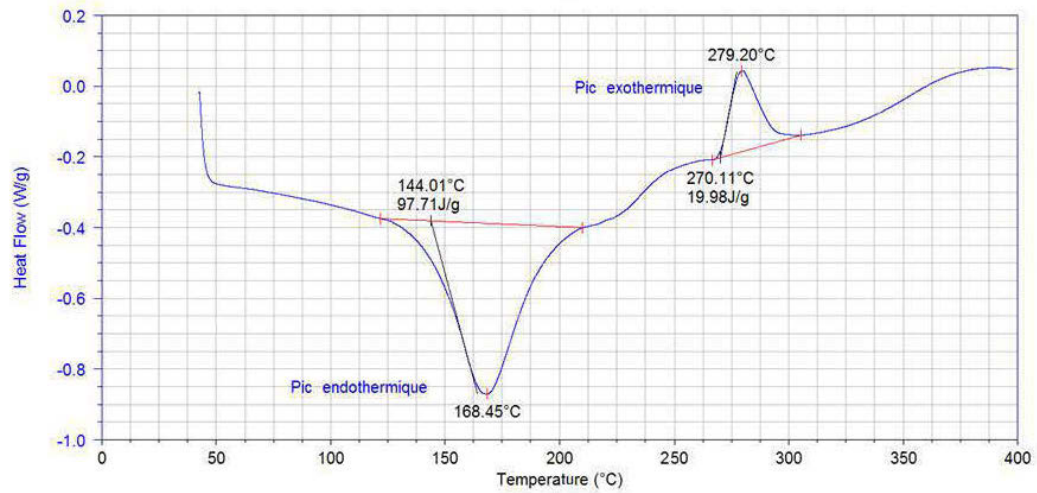


Figure A .5 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Glucose Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 5 %.

Échantillon : Lamelles traitées par le glucose mono-ammonium de phosphate à 10% DSC Ramp 10.000 °C/min to 400.00 °C

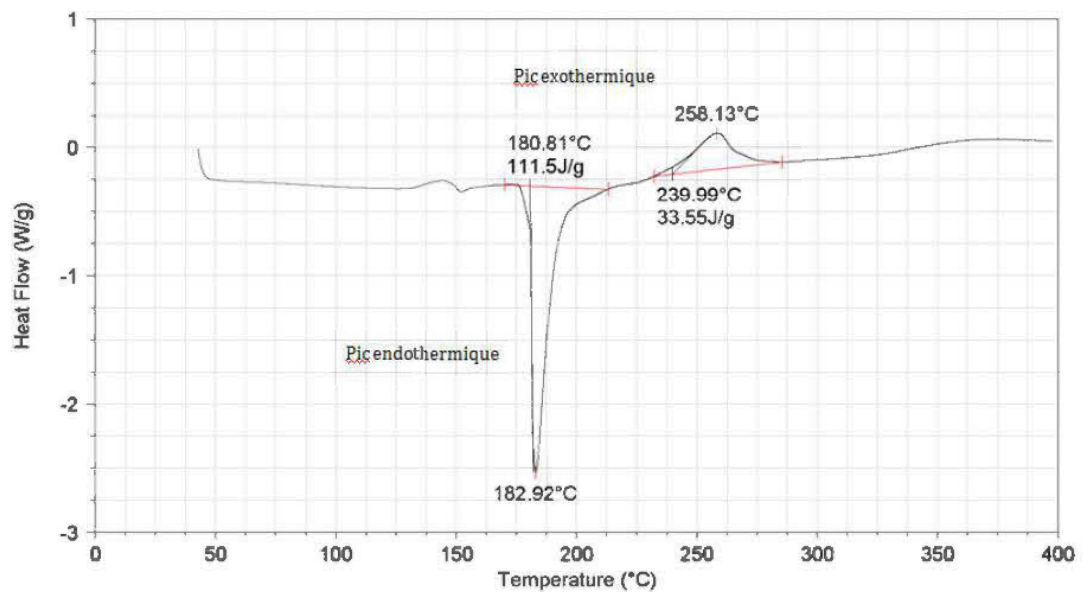


Figure A .5 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Glucose Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 10 %.

Échantillon : Lamelles traitées par le glucose mono-ammonium de phosphate à 15% DSC Ramp 10.000 °C/min to 400.00 °C

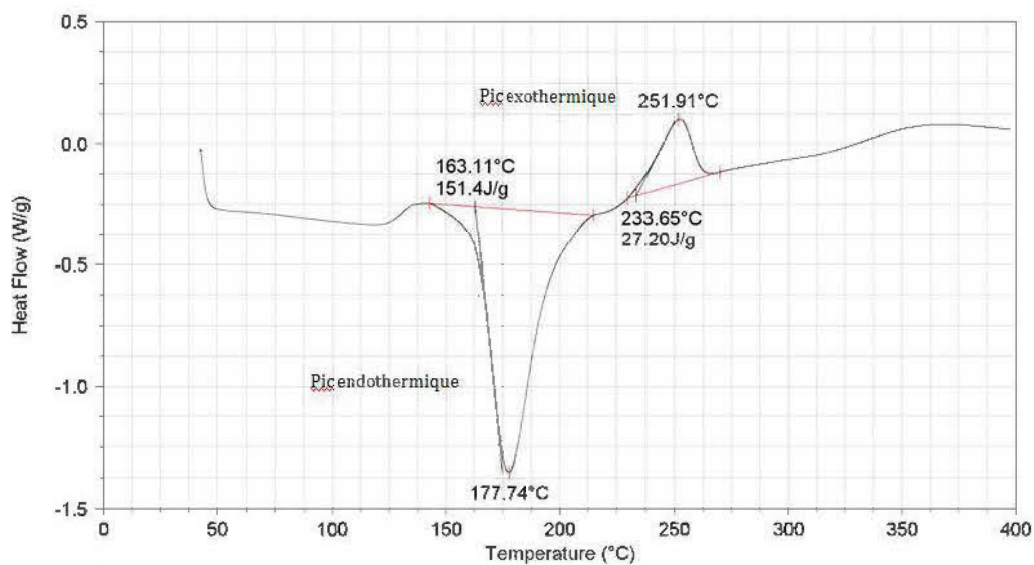


Figure A .5 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Glucose Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 15 %.

Échantillon : Lamelles traitées par le Glucose Di-ammonium de phosphate à 5% DSC Ramp 10.000 °C/min to 400.00 °C

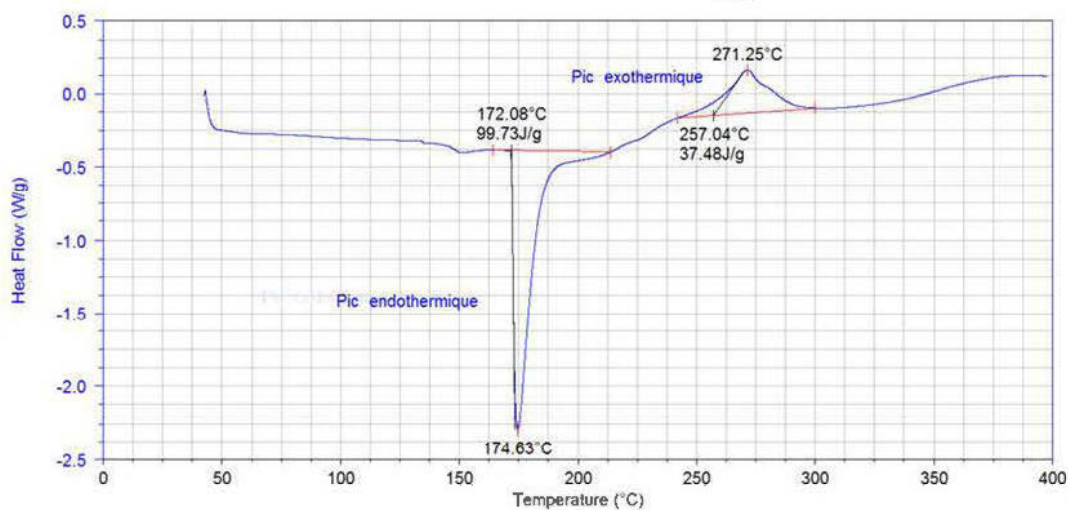


Figure A .6 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Glucose Di-ammonium de phosphate à une concentration de 5 %.

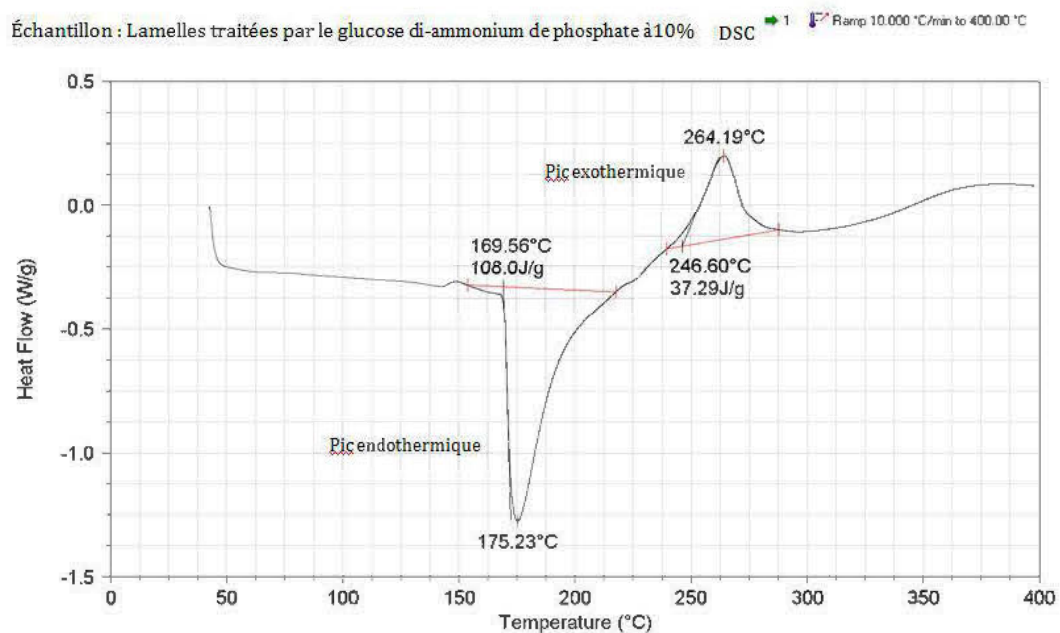


Figure A .6 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Glucose Di-ammonium de phosphate à une concentration de 10 %.

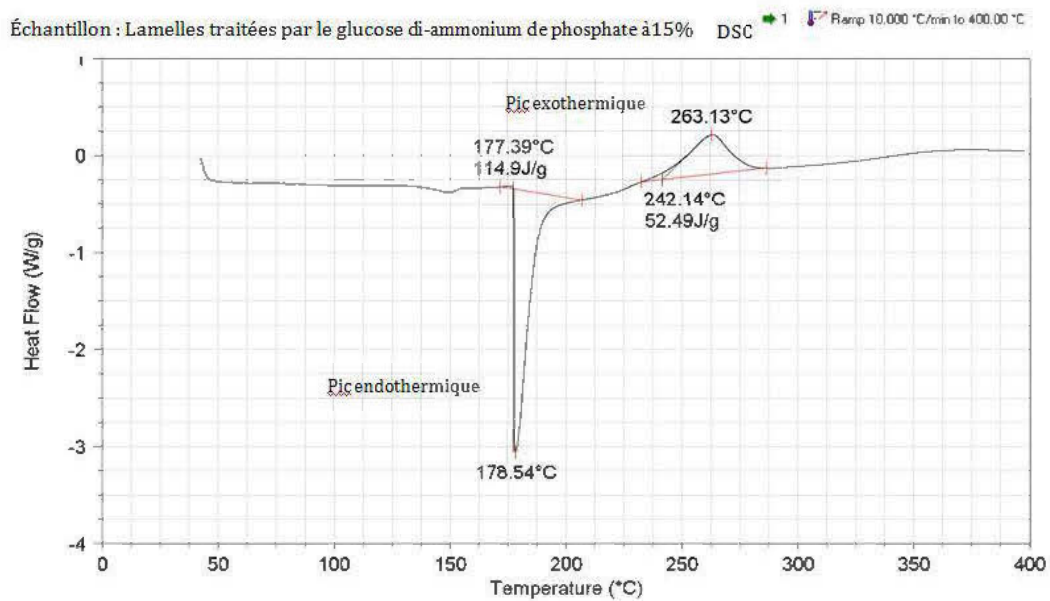


Figure A .6 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Glucose Di-ammonium de phosphate à une concentration de 15 %.

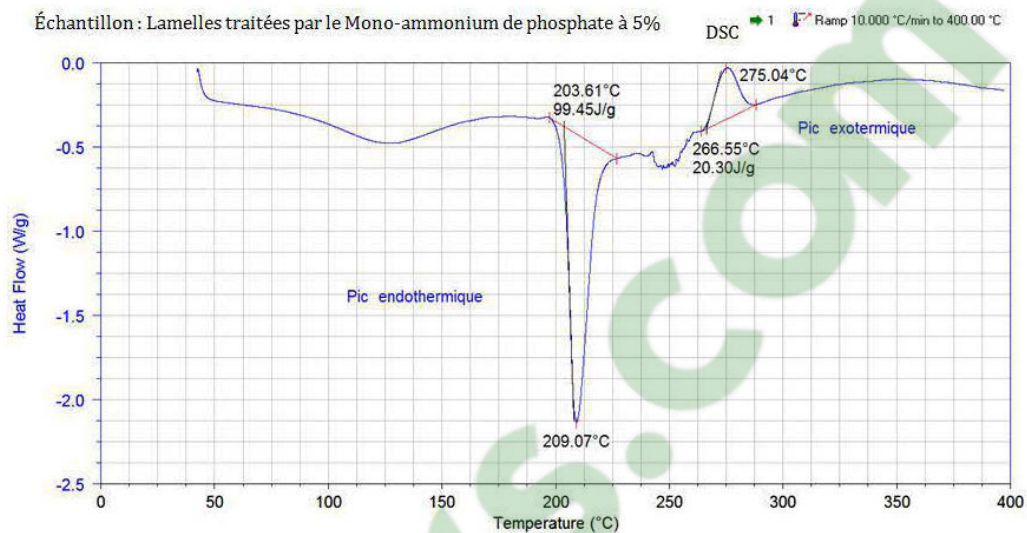


Figure A.7 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 5 %.

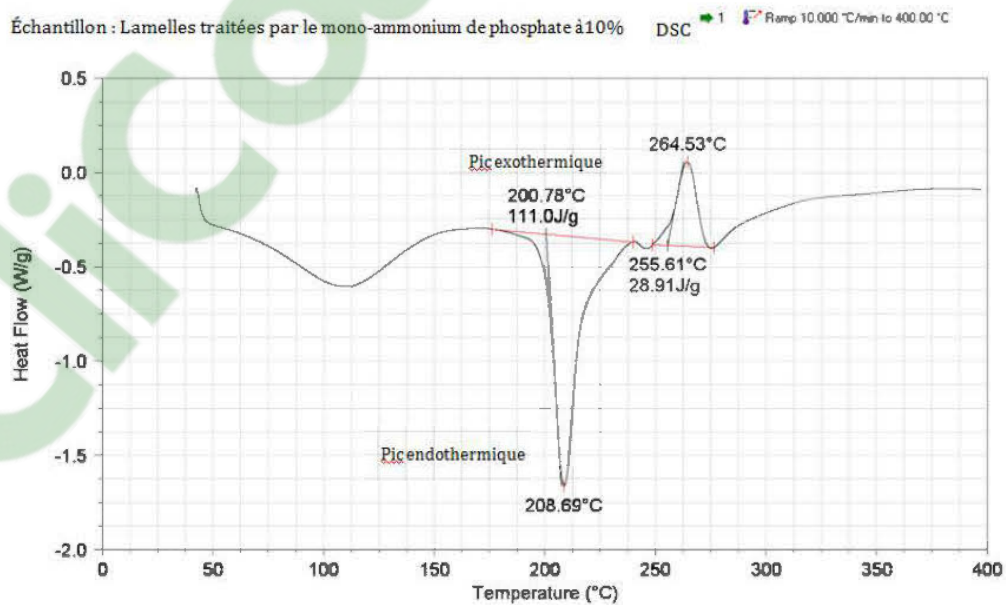


Figure A.7 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 10 %.

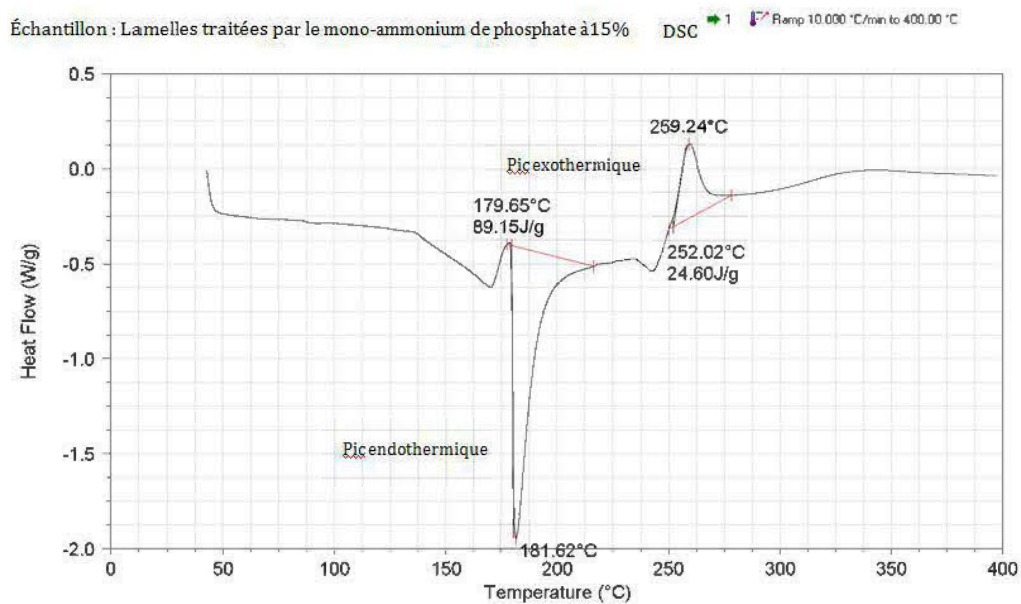


Figure A.7 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Mono-ammonium de phosphate à une concentration de 15 %.

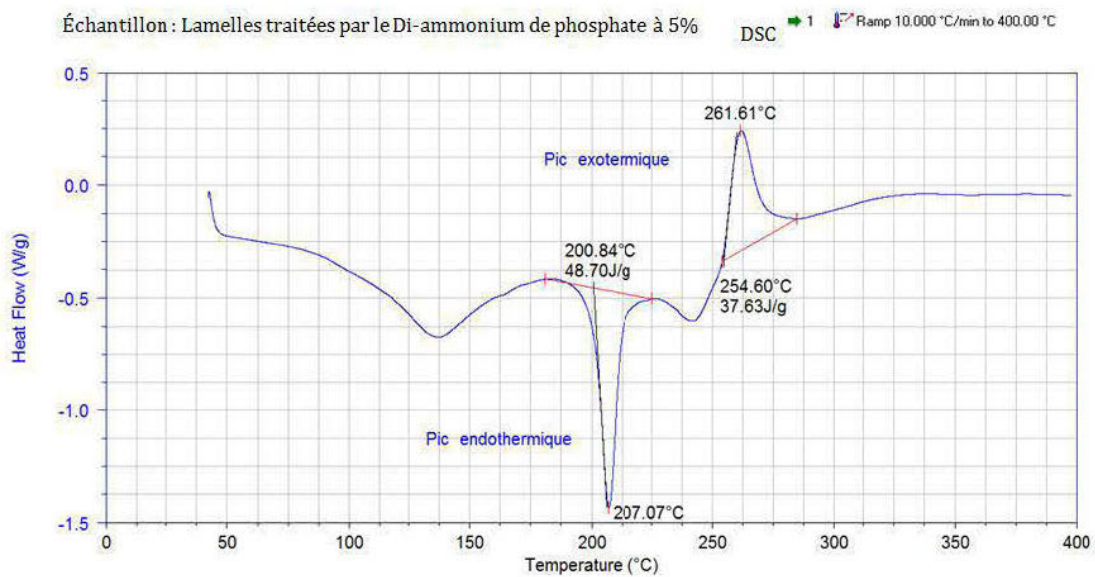


Figure A.8 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Di-ammonium de phosphate à une concentration de 5 %.

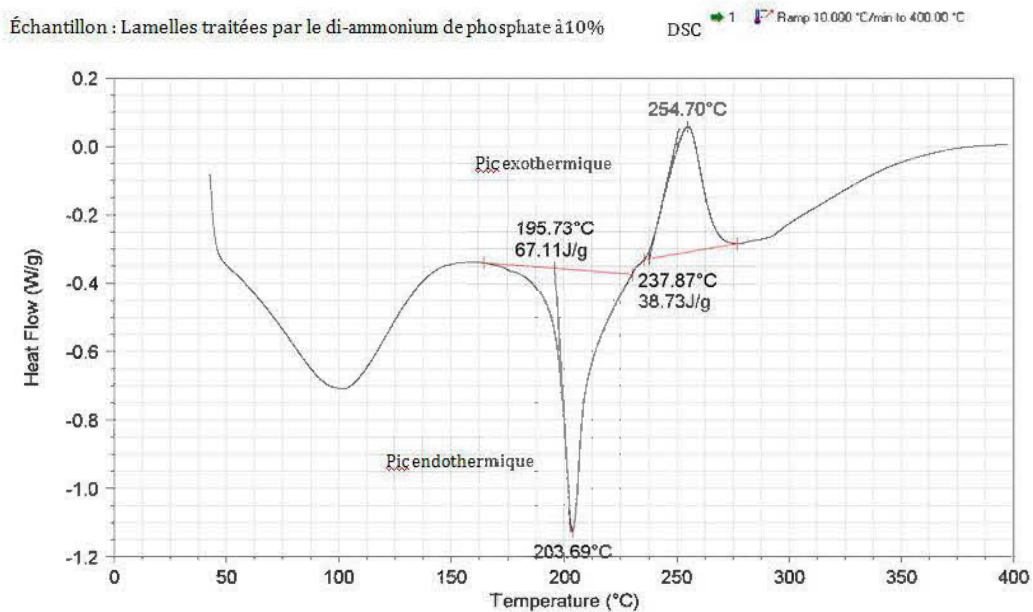


Figure A.8 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Di-ammonium de phosphate à une concentration de 10 %.

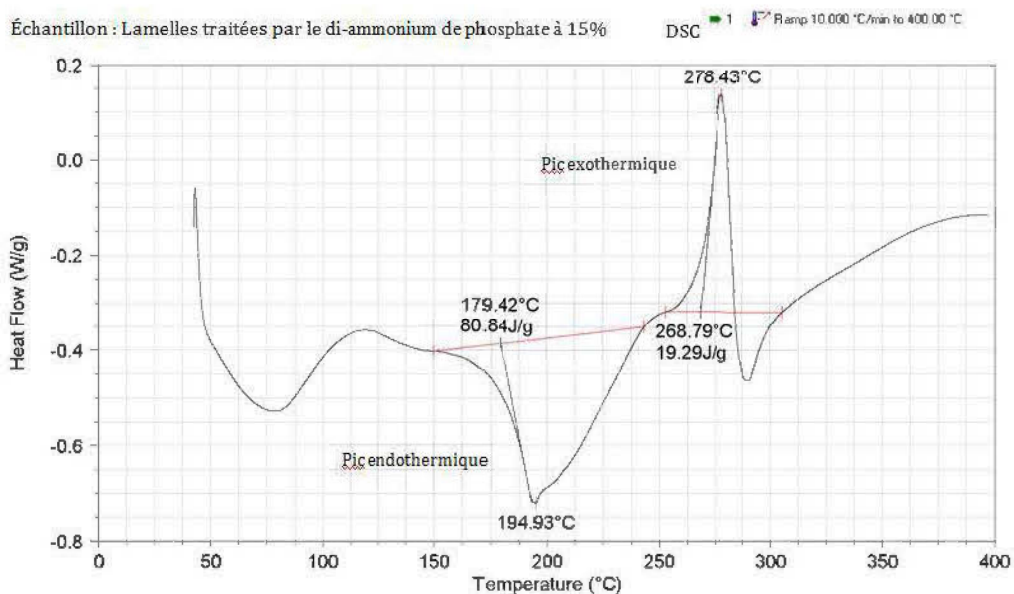


Figure A.8 : Courbe DSC des lamelles traitées par le Di-ammonium de phosphate à une concentration de 15 %.