



**HAL**  
open science

# Développement de stratifiés de papiers imprégnés à base de résine de tannin de mimosa et d'alcool furfurylique

Ummi Hani Binti Abdullah

## ► To cite this version:

Ummi Hani Binti Abdullah. Développement de stratifiés de papiers imprégnés à base de résine de tannin de mimosa et d'alcool furfurylique. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0060 . tel-01750768

**HAL Id: tel-01750768**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750768>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



---

**THESE**

Pour l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

**Spécialité : Sciences du bois et des fibres**

Par

**Ummi Hani BINTI ABDULLAH**

---

**DÉVELOPPEMENT DE STRATIFIÉS DE PAPIERS IMPRÉGNÉS A BASE DE  
RÉSINE DE TANNIN DE MIMOSA ET D'ALCOOL FURFURYLIQUE**

---

Soutenance publique le 2 Juillet 2014

Rapporteurs :

Pr. Mark IRLE, Professeur à l'ESB de Nantes

Dr. Fatima CHARRIER- EL BOUHTOURY, Maître de conférences HDR, Université de  
Pau et du pays de l'Adour

Examineurs :

Pr. Luc AVEROUS, Professeur à l'Université de Strasbourg, Président du jury

Pr. André MERLIN, Professeur à la faculté des sciences de Nancy, Université de  
Lorraine

Pr. Antonio PIZZI, Professeur à l'ENSTIB, Université de Lorraine

## **Remerciements**

Tout d'abord, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon superviseur, le Professeur Antonio Pizzi. Sa patience, ses conseils et ses connaissances immenses étaient une grande motivation tout au long de mes études. Il a donné l'exemple d'excellence en tant que chercheur, professeur et modèle.

Je tiens à remercier mes amis Cesar qui m'a beaucoup aidé lors de ma première arrivée en France, Zhou pour l'expérience d'avoir travailler ensemble et Clément et Marie-Christine pour avoir corrigé mon français. Merci à tous mes amis pour les souvenirs agréables que je garde d'avoir travailler dans ce laboratoire. Je tiens également à remercier tous les membres du personnel de l' ENSTIB, en particulier au personnel de l'atelier.

Je tiens également à remercier la Faculté de foresterie, UPM de m'avoir parrainé et de m'avoir donné l'opportunité de réaliser mes études. Je remercie également ma famille et mon mari Razuan pour leur soutien et leur amour.

# Sommaire

<b>1.</b>	<b>Intoduction</b>	5
<b>1.1</b>	<b>Tannins</b>	5
1.1.1	Classification des tannins	7
1.1.1.1	Tannins hydrolysables	7
1.1.1.2	Tannins condenses	8
1.1.2	Réactivité des tannins	10
1.1.2.1	Réactivité des tannins avec le formaldéhyde	11
1.1.2.2	Réactivité des tannins avec de autre aldéhydes	15
1.1.2.3	Réactivité des tannins avec les hexamine	16
1.1.3	L'auto- condensation de tannins	18
1.1.3.1	En condition acide	18
1.1.3.2	En condition alcaline	20
1.1.4	Applications des tannins	23
1.1.4.1	Mousses	23
1.1.4.2	Biocomposite à partir de résine de tannin	25
1.1.4.3	Préservation du bois	25
1.1.4.4	Antioxydants applications	26
1.1.4.5	Les panneaux de particules avec les colles des tannins	27
1.1.4.6	Les panneaux de contreplaqués avec les colles des tannins	28
<b>1.2</b>	<b>Alcool Furfurylique</b>	29
1.2.1	Production de l'alcool furfurylique	30
1.2.2.	Réactivité de l'alcool furfurylique	31
1.2.2.1	Réactivité de l'alcool furfurylique avec le formaldéhyde	33
1.2.2.2	Réactivité de l'alcool furfurylique avec les tannins	33
<b>1.3</b>	<b>MUF résine</b>	37
1.3.1	Principes de préparation des adhésifs MUF	37

<b>1.4</b>	<b>Stratifiés</b>	39
1.4.1	Avantages des stratifiés de papier	41
1.4.2	La base des stratifiés	42
1.4.3	Les matériaux de surface	43
1.4.4	Procédé d'imprégnation	46
1.4.5	Applications	46
1.4.5.1	Applications mécaniques	46
1.4.5.2	Stratifié décoratifs	46
1.4.5.3	Panneaux de coffrage	47
1.4.5.4	Appllication électiques	47
<b>2.</b>	<b>Presentation des publications</b>	49
2.1	Adhésifs pour panneaux de bois à base des tanins- d'alcool furfurylique et sans formaldéhyde	49
2.2	Résines de tanins de Mimosa ( <i>Acacia mearnsii</i> ) utilisées comme revêtement de papiers imprégnés	52
2.3	Remarques sur la qualité de surface des contreplaqués recouverts d'un papier imprégné avec une résine à base de tanins de Mimosa ( <i>Acacia mearnsii</i> ) et dans un autre cas avec une résine melamine urée-formaldéhyde : Effets de la teneur en humidité des papiers imprégnés de résine avant pressage sur les propriétés physiques des contreplaqués recouverts obtenus	63
2.4	Papier stratifié à haute pression avec des résines à base de tanins de Mimosa ( <i>Acacia mearnsii</i> )	68
2.5	Papiers stratifiés haute pression à partir de résines naturelles tannin-furanique	83
<b>3.</b>	<b>Conclusions</b>	94
3.1	Résine tannins-alcool furfurylique pour panneaux particules	94
3.2	La qualité de surface des contreplaqués recouverts avec des papiers imprégnés de résine tannins de mimosa-alcool furfurylique	94

3.3	Les stratifiés à haute pression avec la résine tannins de mimosa-alcool furfurylique à pH 7	95
3.4	Les stratifiés à haute pression et en condition acide réalisés avec la résine tannins de mimosa-alcool furfurylique à pH 2	96
<b>4.</b>	<b>References</b>	<b>99</b>
<b>5.</b>	<b>Résumé en français</b>	<b>108</b>
<b>6.</b>	<b>Résumé en anglais</b>	<b>110</b>

# 1. Introduction

## 1.1 Tannins

Le terme tannin a une utilisation longue et bien établie dans la littérature scientifique qui a précisément pour objet l'application des extraits de plantes dans la fabrication du cuir. Bate-Smith et Swain, (1957) défini comme tannin soluble dans l'eau les composés phénoliques ayant des poids moléculaires compris entre 500 et 3000 et donnant les réactions phénoliques usuelles. Robbins et al. (1987) a déclaré que les tannins sont des composants polyphénoliques utilisés par les plantes pour se défendre contre les insectes et les champignons. La forte caractéristique d'astringence des tannins rend aussi la plante plus difficilement assimilable par les animaux, et il est donc possible de considérer les tannins comme de vrais “ boucliers ”.

Ces produits se trouvent dans toutes les plantes en différents pourcentages. Les écorces des arbres en général contiennent la quantité la plus significative (Haslam, 1989). Les différents bois stockent les tannins dans différentes zones de la plante : Le pin (*Pinus radiata*), le chêne (*Quercus robur*) et le mimosa (*Acacia mearnsii* ou *mollissima*) contiennent la majorité de leurs tannins dans l'écorce ; le gambier (*Uncaria Gambir*) dans les feuilles, le pecan (*Carya illinoensis*) dans les noix de moelle tandis que le châtaignier (*Castanea sativa*) et le quebracho (*Schinopsis balansae*) stockent leurs tannins dans toute la structure. Dans la Figure 1, un exemple de procédé d'extraction de tannin à partir d'écorces est présenté (Navarette, 2011; Tondi, 2009).





Bois



Ecorces



Extraction du tannin



Concentration des bouillons



Séchage par atomisation

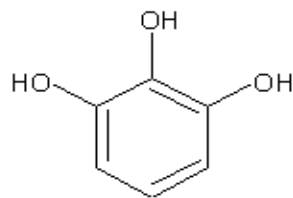
Figure 1 Procédé traditionnel d'extraction de tannins.

## 1.1.1 Classification des tannins

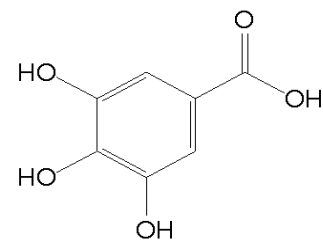
Il existe deux types de tannins: les tannins hydrolysables et les tannins condensés

### 1.1.1.1 Tannins hydrolysables

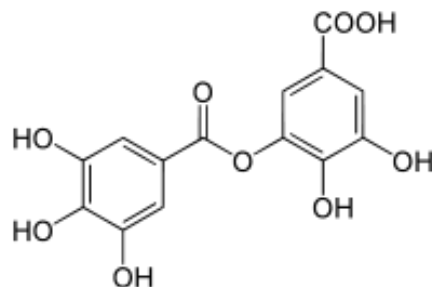
Les tannins hydrolysables sont constitués de produits phénoliques simples tels que le pyrogallol, l'acide ellagique et l'acide gallique, ainsi que des esters de sucres (généralement le glucose) avec l'acide gallique ou l'acide digallique (Figure 2) (Pizzi, 1983)



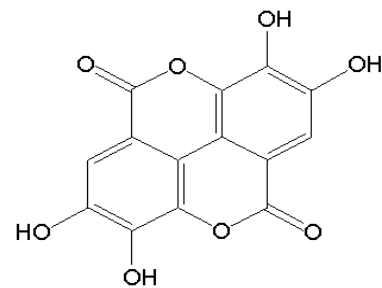
Pyrogallol



Acide gallique



Acide digallique



Acide ellagique

Figure 2 Différents types de tannins hydrolysables (Pizzi et Stephanou, 1994a; Roffael et al., 2000).

Cependant l'utilisation de tannin est limitée parce que, ces tannins manquent de structure macromoléculaire à l'état naturel, un faible niveau de substitution du phénol, une faible nucléophilie et une production mondiale limitée.

#### 1.1.1.2 Tannins condensés

Les tannins condensés représentent plus de 90% de la production mondiale. Ils sont chimiquement et économiquement bien plus intéressants pour la préparation d'adhésifs et de résines. Les tannins condensés suivants sont ainsi commercialement exploités (Pizzi et Stephanou, 1994b; Lan, 2011) :

\* Acacia (mimosa, extraction à partir de l'écorce). L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec l'anhydride acétique, l'hexaméthylènetétramine et la soude caustique.

\* Schinopsis (québracho, extraction à partir du bois). L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec l'anhydride maléique et la soude caustique.

\* Tsuga (hemlock, extraction à partir de l'écorce).

\* Rhus (sumac).

\* Pinus (pin radiata and pin maritime, extraction à partir de l'écorce)

Ils sont constitués d'unités flavonoïdes présentant différents degrés de polymérisation; ils sont associés à leurs précurseurs: flavanes-3-ol, flavanes-3,4-diol et autres flavanoïdes et flavonoïdes (Drewes et Roux, 1963; Roux et Paulus, 1961), à des carbohydrates, ainsi qu'à des traces d'amino et imino acides (Saayman et Roux, 1965). Dans chaque flavonoïde, deux types de noyaux phénoliques de réactivité différente avec le formaldéhyde sont présents qui sont les noyaux A et B (Figure 3).

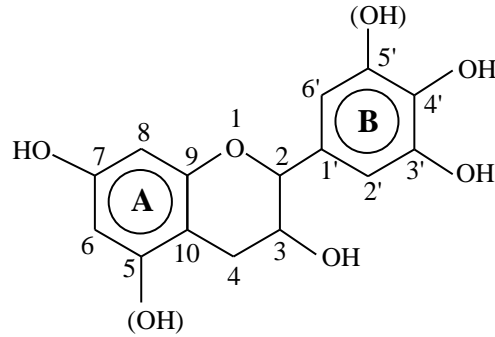


Figure 3 Structure d'un flavonoïde avec sa numérotation.

Il est possible d'obtenir deux types d'anneau A et deux types d'anneau B qui sont:

- 1) Anneau A porte un seul groupe hydroxyle en C7 : anneau résorcinol
- 2) Anneau A porte deux groupes hydroxyles en C5 et C7 : anneau phloroglucinol
- 3) Anneau B porte deux groupes hydroxyles en C3' et C4' : anneau catéchol
- 4) Anneau B porte trois groupes hydroxyles en C3', C4' et C5' : anneau pyrogallol

A partir de ces différents types d'anneaux, il a été défini une nomenclature des polyflavonoïdes (Porter, 1988) :

- 1) Anneau A type phloroglucinol et anneau B type pyrogallol : prodelphinidine (l'élément de base est la gallocatéchine)
- 2) Anneau A type phloroglucinol et anneau B type catéchol : procyanidine (l'élément de base est la catéchine)
- 3) Anneau A type résorcinol et anneau B type pyrogallol : prorobinetidine (l'élément de base est le robinetinidol)
- 4) Anneau A type résorcinol et anneau B type catéchol : profisetidine (l'élément de base est le fisetinidol)

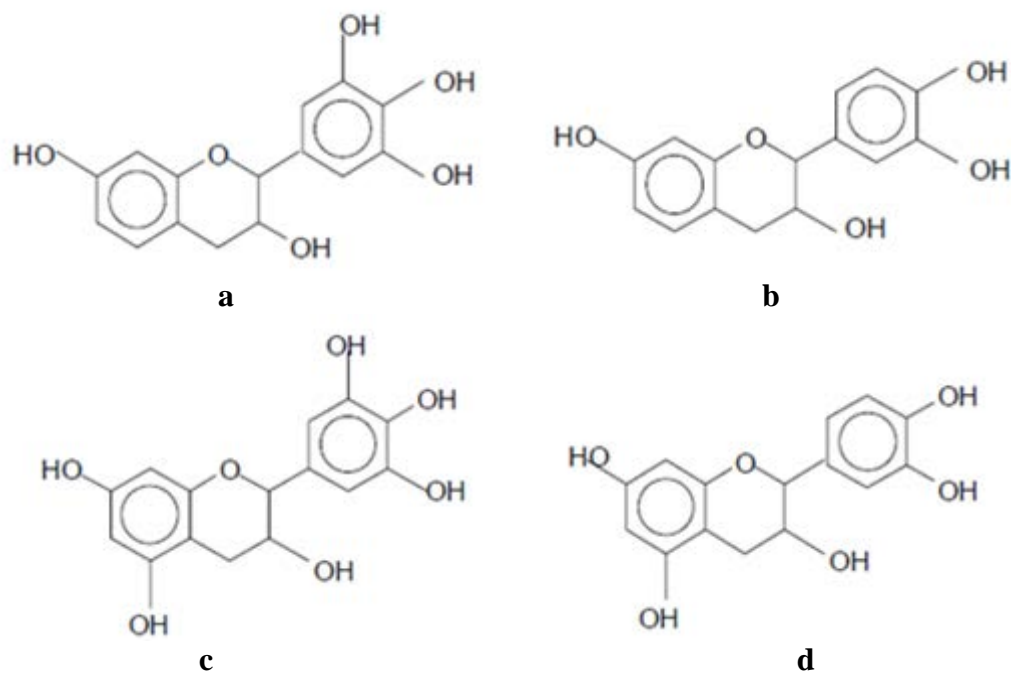


Figure 4 Quatre représentations possibles des structures de type monoflavonoïde (Pizzi 1983). (a) Anneau: A de type résorcinol et anneau: B de type pyrogallol. (b) Anneau: A de type résorcinol et anneau: B de type catéchol. (c) Anneau: A de type phloroglucinol et anneau: B de type pyrogallol. (d) Anneau: A de type phloroglucinol et anneau: B de type catéchol.

### 1.1.2 Réactivité des tannins

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

tétra-O-méthylcatéchine (8>6>>6') est montrée en (Figure 5A). Cependant, pour le résorcinol équivalent, la (-)-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient 6>8>>6' (Figure 5B) (Roux et al., 1975).

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

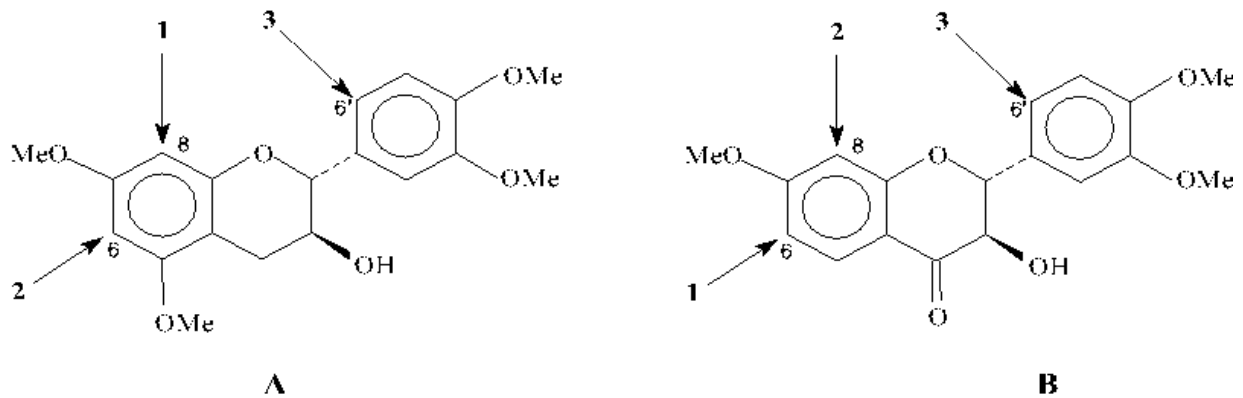


Figure 5 Présentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation.

### 1.1.2.1 Réactivité des tannins avec le formaldéhyde

Les tannins sont des molécules de type phénolique, ils réagissent de la même manière que les phénols avec le formaldéhyde, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin.

L'augmentation de l'alcalinité du milieu augmente la nucléophilie du phénol, en particulier aux alentours d'un pH de 8 où des ions phénates se forment. Les sites nucléophiles présents sur le noyau A de n'importe quel flavanoïde tendent à être plus réactifs que ceux du noyau B. Ceci est dû aux groupements vicinaux hydroxyles qui provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A.

Le formaldéhyde réagit avec des tannins pour produire la polymérisation à travers des ponts méthylènes dans les sites actifs des molécules de flavonoïde, principalement des noyaux A (Figure 6) (Pizzi et Mittal, 2003). Les noyaux B de type pyrogallol ou catéchol ne sont donc pas réactifs sauf lorsqu'il ya formation d'anions à des pH relativement élevés ( $\approx 10$ ) (Roux et al., 1975).

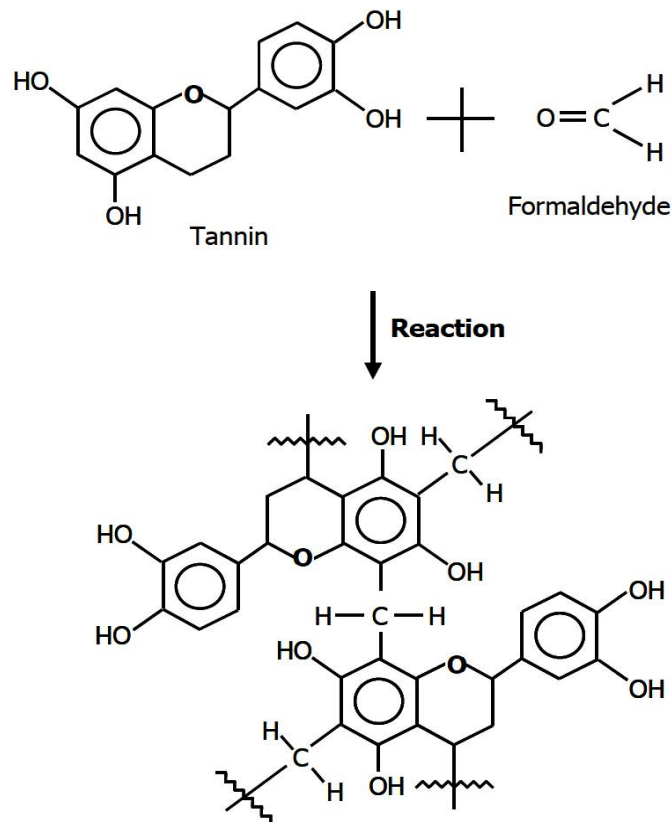


Figure 6 Mécanisme de réaction entre un tannin et le formaldéhyde.

En pratique, seuls les noyaux A interviennent dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, il suffit d'un faible degré de condensation avec le formaldéhyde pour que la taille et la configuration des molécules de tannins leur imposent l'immobilité, ceci à un point tel que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir un pont de type méthylène (Roux et al., 1975). Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où des faiblesses et fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tannins-formaldéhyde.

Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont capables de réagir avec le formaldéhyde (Pizzi, 1977). Ainsi, lors de l'étude de molécules modèles à température ambiante, Pizzi a observé la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de trimères résorcinol-formaldéhyde. Ceci indique qu'en dépit d'une participation limitée des noyaux B dans la formation d'un réseau tridimensionnel tannin-formaldéhyde, un tel réseau reste toujours faible.

Afin de résoudre ce problème, des agents de réticulation comme des résines phénoliques ou aminoplastes à fort taux de polymérisation ont été utilisées, elles permettent l'établissement de liaisons entre des sites trop distants pour être reliés par un pont de type méthylène (Pizzi et Roux, 1978).

Bien que le catéchol et les noyaux B de type catéchol ne réagissent pas avec le formaldéhyde à des pH inférieurs à 10, l'addition d'acétate de zinc permet aux noyaux B de type catéchol de réagir avec le formaldéhyde à ces pH, la gamme optimale de pH étant comprise entre 4.5 et 5.5, comme le montre la plus grande quantité de formaldéhyde consommée (Hillis et Urbach, 1959). L'acétate de zinc permet donc une réticulation du système sans employer de résines synthétiques phénoliques ou aminoplastes. Ainsi l'utilisation d'une petite quantité d'acétate de zinc (5 à 10% par rapport à la résine solide) permet un haut degré de réticulation ne conférant cependant pas au réseau une force



comparable à celle obtenue grâce à l'addition de résines synthétiques (Osman & Pizzi, 2002).

Si l'on considère la dépendance de la réaction tannins-formaldéhyde vis-à-vis du pH, il est généralement reconnu que la réaction des tannins de Mimosa avec le formaldéhyde est plus lente entre 4.0 et 4.5 et, pour les tannins de pin, entre 3.3 et 3.9.

A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais également en C2' et C6' des anneaux B de type catéchol ou pyrogallol bien que plus lentement. La Figure 7 (Meikleham et Pizzi, 1994a) montre la dépendance du temps de gel du tannin de Mimosa avec le paraformaldéhyde en fonction du pH à 100°C .

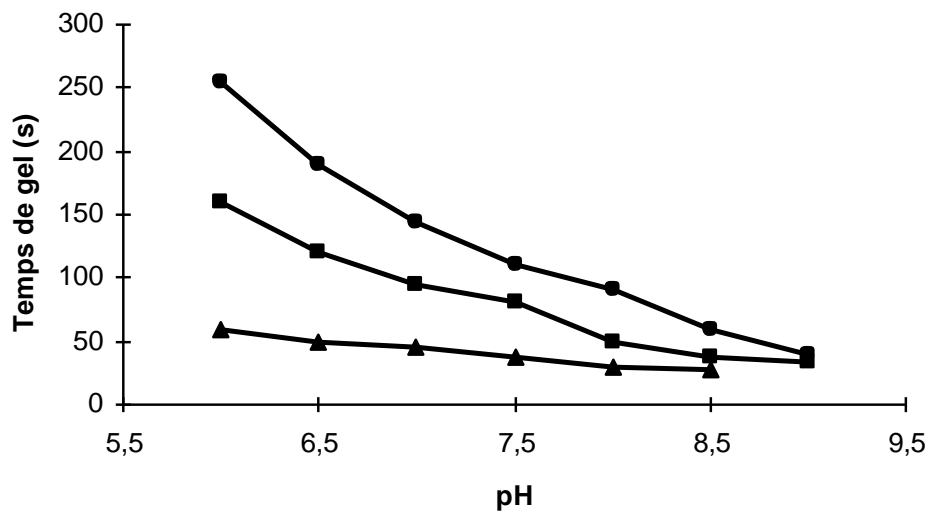


Figure 7 Temps de gel tannin-paraformaldéhyde en fonction du pH (Meikleham et Pizzi, 1994).

Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement utilisé lors de la préparation et du durcissement d'adhésifs à base de tannins. Il est normalement additionné aux tannins en

solution, au pH désiré, sous la forme de formaline liquide ou sous la forme du paraformaldéhyde polymère, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin.

La réaction du formaldéhyde avec les tannins peut être contrôlée par l'addition d'alcools dans le système. Par exemple, l'utilisation de méthanol conduit à la formation d'hémiacétals quand la colle polymérise à températures élevées en diminuant la libération de formaldéhyde (Pizzi et Roux, 1978).

### 1.1.2.2 Réactivité de tannins avec d'autres aldéhydes

Les tannins peuvent être mis à réagir avec du glyoxal. Le glyoxal présente plusieurs avantages importants sur le formaldéhyde. Sa toxicité est si basse qu'il est classé comme composé non-toxique par tous les organismes de santé. Son caractère biodégradable fait qu'il peut être rapidement transformé par les bactéries ou les champignons. Ainsi, le glyoxal n'est pas volatil, contrairement au formaldéhyde, éliminant ainsi la possibilité d'émission nocive du gaz pendant la fabrication des panneaux ou leur utilisation. Il est produit en grandes quantités et reste par conséquent aussi plus bon marché que le formaldéhyde. Le principal inconvénient du glyoxal est sa réactivité avec les phénols, l'urée et la mélamine qui est plus basse que celle observée avec le formaldéhyde (Ballerini et al., 2005).

Le travail réalisé par Ballerini et al. (2005) a montré que dans les panneaux de particules fabriqués avec du tannin de pin radiata et du glyoxal, la cohésion interne est plus faible que celle des panneaux à base de colles tannin/ paraformaldéhyde. Les émissions de formaldéhyde sont, en revanche, considérablement plus basses pour le premier système.

On a comparé le temps de gel d'une solution de tannin de pin en fonction du pH avec comme durcisseur le formaldéhyde ou le glyoxal (Figure 8). A taux de réticulation comparables, on obtient le même temps de gel pour la formulation tannin-glyoxal et tannin-formaldéhyde mais pour des plages de pH respectivement de 8-9.5 et 6-7. Cela

signifie que pour des pH de l'ordre de 8-9.5, une colle à base de tannin-glyoxal donne des résultats similaires à une colle à base de tannin-formaldéhyde à pH 6-7.

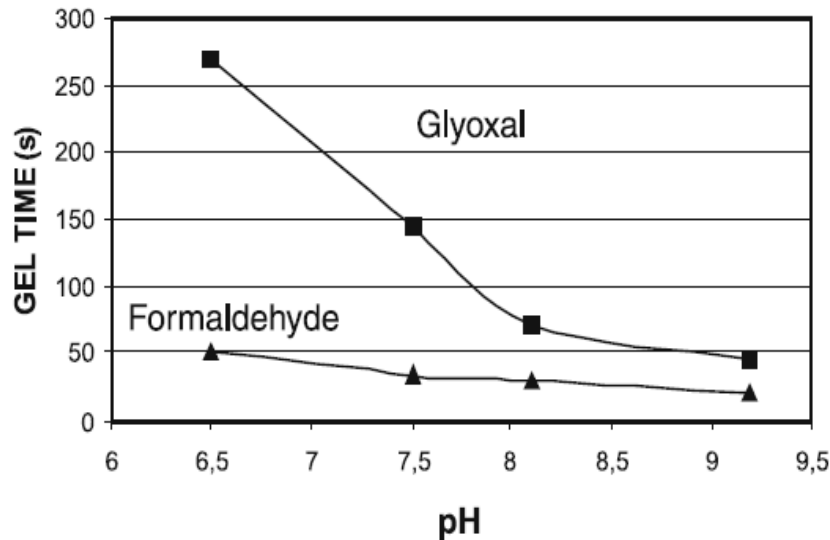


Figure 8 Temps de gel en fonction du pH pour une colle à base de tannin de pin radiata avec 8% de paraformaldéhyde ou 9% de glyoxal (Ballerini et al., 2005).

### 1.1.2.3 Réactivité de tannins avec les hexaméthylènetétramine (hexamine)

La préparation de colles phénoliques et d'hexaméthylènetétramine (plus communément hexamine) a déjà été étudiée de manière assez détaillée. Ces colles sont utilisées industriellement pour la production de panneaux de type intérieur à base de tannins avec des émissions de formaldéhyde faibles voire inexistantes. (Pizzi et Stephanou, 1994a; Pichelin et al., 1999).

Selon Saayman (1971), l'hexamine se décompose en formaldéhyde dès 65°C en milieu acide. Elle est instable sous ces conditions mais devient plus stable lorsque le pH augmente. Cependant, en milieu alcalin, la libération de formaldéhyde peut ne pas être

aussi rapide et efficace. En effet, en milieu acide, l'hexamine (soluble dans l'eau jusqu'à 50% en masse) se décompose en 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniaque alors qu'en milieu alcalin, seules 3 molécules de formaldéhyde sont libérées, cette libération s'accompagnant de la formation de triméthylamine (Walker, 1964)

Par ailleurs, les solutions d'hexamine et de tannins de Mimosa en milieu alcalin ont l'avantage d'avoir une durée de vie en pot très importante à température ambiante (Pizzi, 1977). Néanmoins, les matériaux fabriqués à partir de ces solutions peuvent manquer de résistance et ne résistent pas à l'eau bouillante (Saayman, 1971), contrairement à ceux formés par utilisation de formaline ou paraformaldéhyde comme durcisseurs (Pizzi, 1977). L'ammoniaque libérée serait responsable de cette faiblesse.

Lorsque l'hexamine est incorporée à des colles naturelles ou synthétiques, (renfermant toutes peu de formaldéhyde), principalement à base de tannins (Pizzi et Tekely, 1995), résorcinol-formaldéhyde (Pizzi et Tekely, 1996), on obtient une réaction rapide. Elle ne se décompose ni en formaldéhyde et ammoniac en milieu acide, ni en formaldéhyde et triméthylamine en milieu basique (Pizzi et Tekely 1995, 1996; Pichelin et al., 1999; Kamoun et al., 2003). Les intermédiaires amino-immines fortement réactifs issus de cette décomposition sont à l'origine de réactions avec les espèces phénoliques ou aminoplastiques présentes, sans passage par la formation de formaldéhyde (Pizzi et Tekely 1995, 1996; Pichelin et al., 1999; Kamoun et al., 2003).

Selon Pichelin et al. (2006), une colle de tannin avec un pH de 10 est adaptée pour la fabrication de panneaux. Cependant, un pH basique augmenterait l'absorption d'eau et donc le gonflement des panneaux fabriqués avec un système adhésif tannin-hexamine. A pH plus faibles, la décomposition plus rapide de l'hexamine et la réactivité moins élevée du tannin conduisent à la formation de formaldéhyde sous forme de traces et à sa volatilisation sous températures élevées lors du pressage du panneau, conduisant parfois à une diminution de cohésion du matériau.

La figure 9 montre que le temps de durcissement d'une colle à base de tannin de mimosa avec de l'hexamine augmente en fonction du pH (Pichelin et al., 1999; Pichelin et al., 2006). Ce comportement est lié au taux de décomposition de l'hexamine, qui dépend fortement du pH (Pichelin et al., 2006).

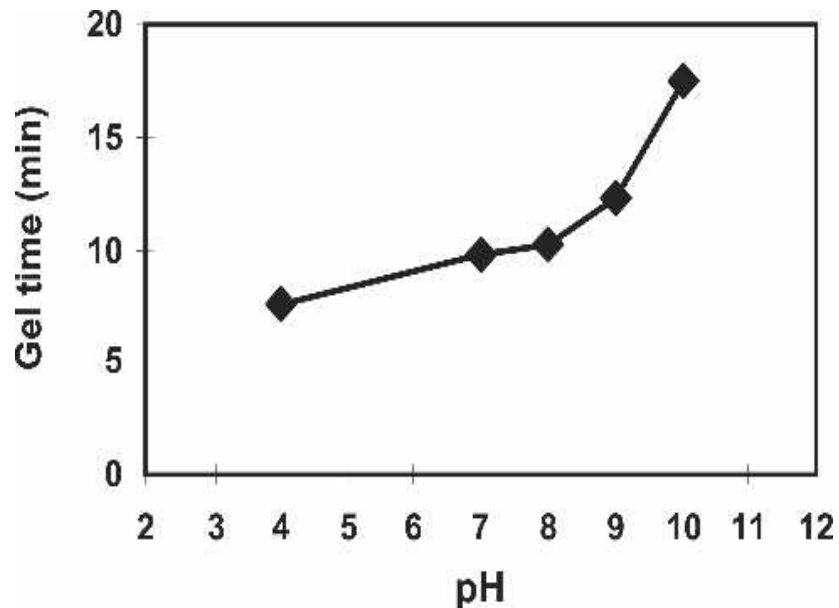


Figure 9 Temps de gel en fonction du pH pour une colle de tannin de mimosa avec 5% d'hexamine (Pichelin et al., 2006)

### 1.1.3 L'auto-condensation de tannins

#### 1.1.3.1 En condition acide

A chaud, et en présence d'acides minéraux forts, les tannins sont susceptibles de réagir de deux manières différentes. Une des réactions dégrade les polymères et mène à la formation de catéchine et d'anthocyanidine comme le montre le biflavanoïde typique

(Figure 10). La deuxième réaction est une condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther) (Roux et al., 1975).

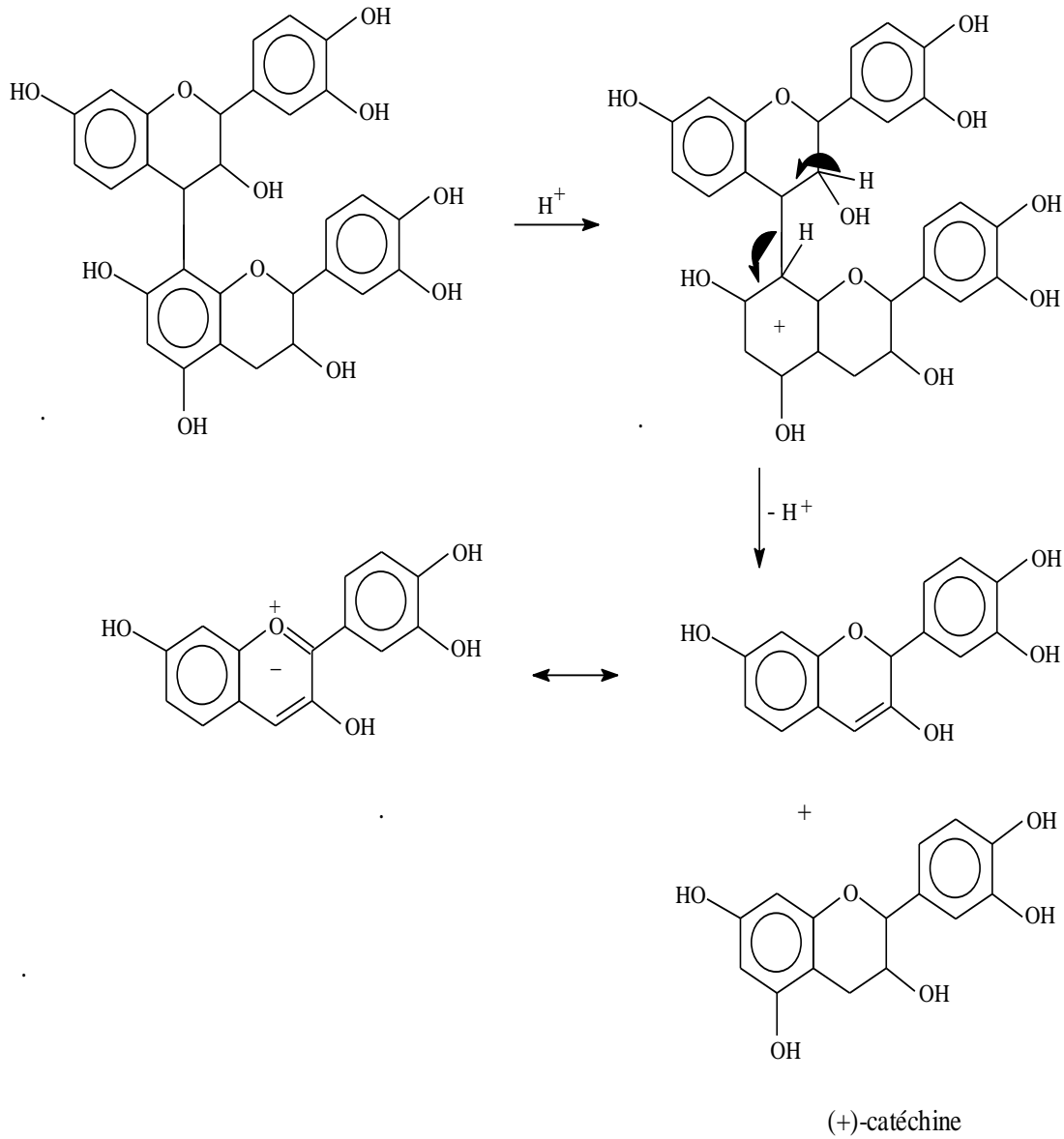


Figure 10 Dégradation des tannins en catéchine et anthocyanidine (Pizzi, 1983)

Les ions p-hydroxybenzylcarbonium (Figure 11) créés se condensent alors avec les sites nucléophiles d'autres unités de tannins pour former les phlobaphènes ou tannins rouges.

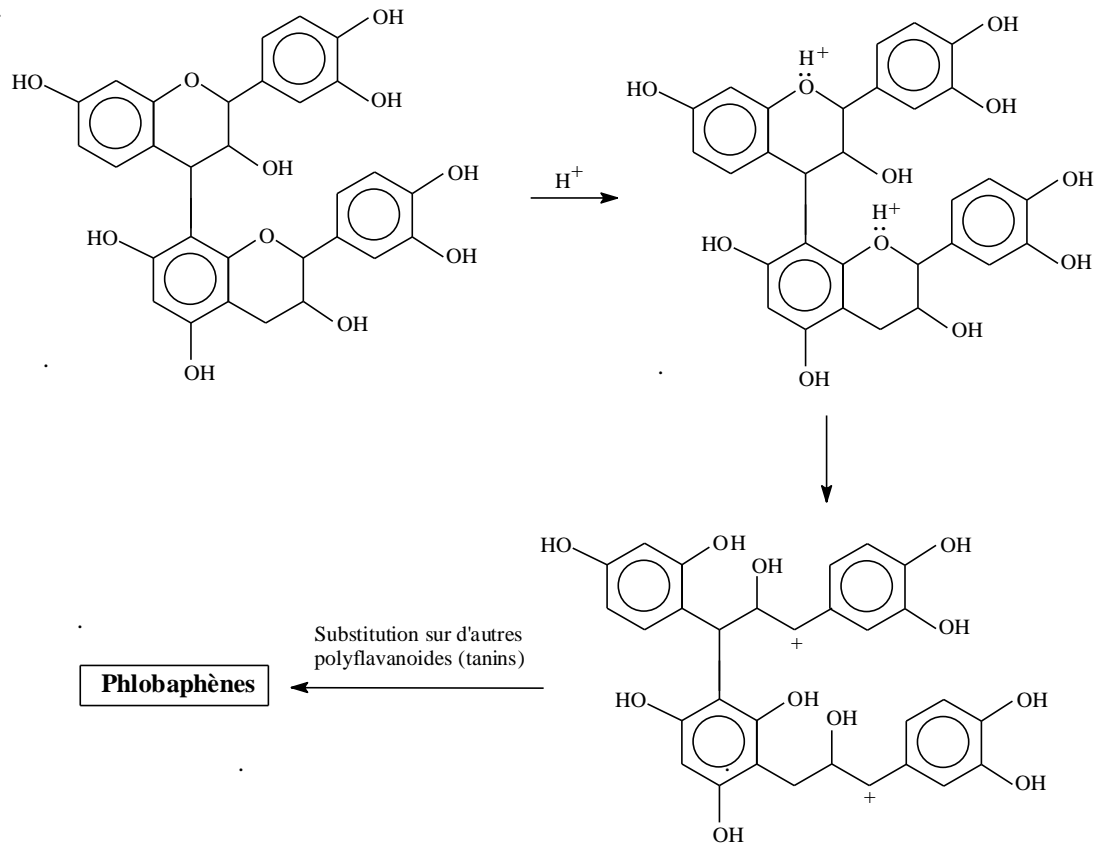


Figure 11 Auto-condensation acide par hydrolyse des hétérocycles (Pizzi, 1983).

### 1.1.3.2 En condition alcaline

En milieu alcalin, les tannins sont également susceptibles de réagir de deux manières différentes. La première réaction (Figure 12) est la rupture de la liaison interflavanoïde 4-8. Cette réaction intervient dans les tannins de pin et de noix de pécan (Pizzi et Stephanou,

1993), mais pas (ou très peu) dans le tannin de mimosa. Le carbocation formé peut mener à une auto-condensation.

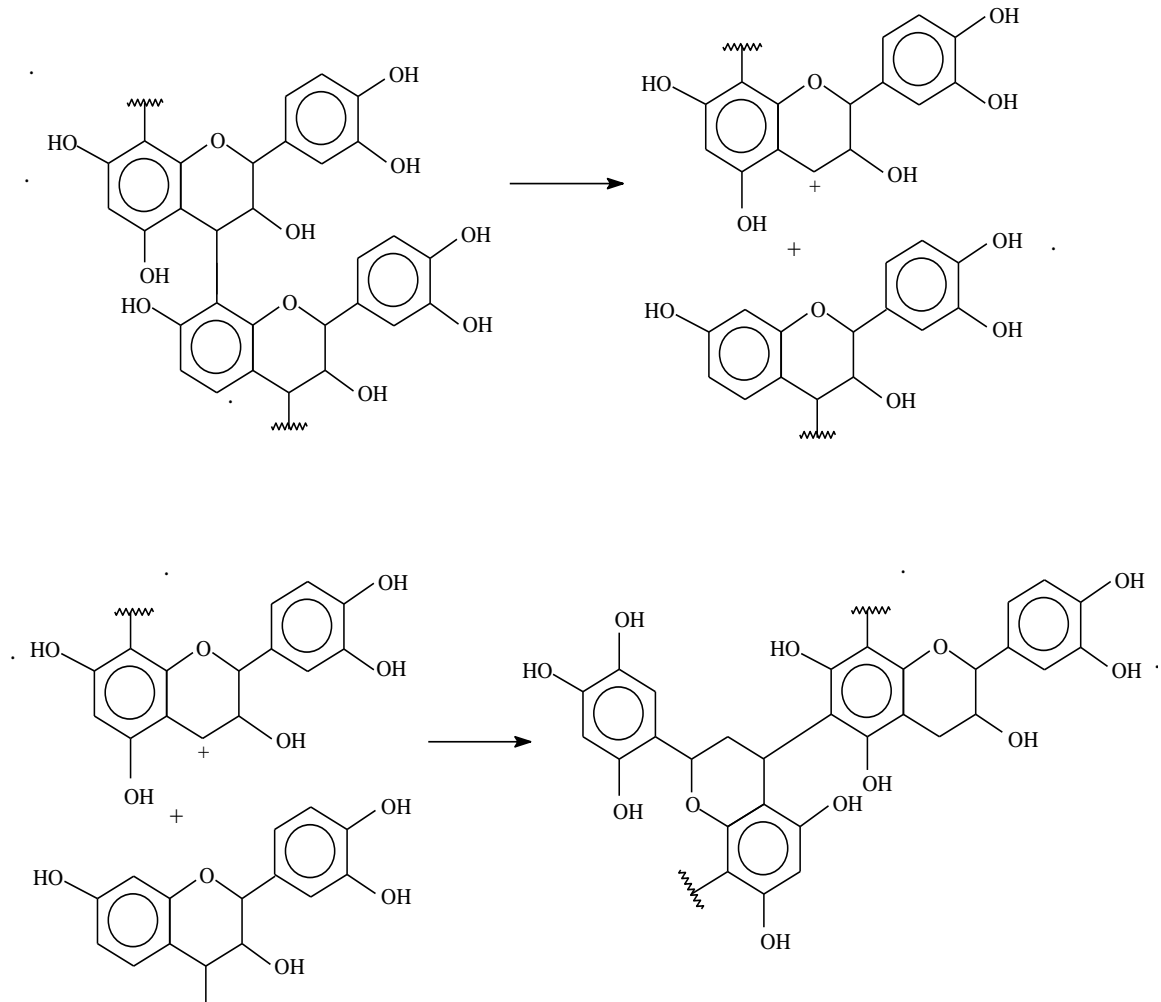


Figure 12 Auto-condensation alcaline: rupture de la liaison interflavanoïde et auto-condensation finale (Pizzi et Stephanou, 1993).

La seconde réaction est une auto-condensation partielle due à l'augmentation de réactivité provoquée par l'ouverture de l'hétérocycle: Récemment, il a été montré que les tannins de noix de pécan, majoritairement prodelphinidiques, s'auto-condensent



rapidement, sans pour autant former un réseau tridimensionnel comme une résine durcie (Pizzi et Stephanou, 1993; Pizzi, 1994). Ceci est clairement visible lorsqu'en milieu alcalin la catéchine, monomère, en solution s'auto-condense lors du réarrangement catéchinique bien connu (Ohara et Hemingaway, 1991) en Figure 13.

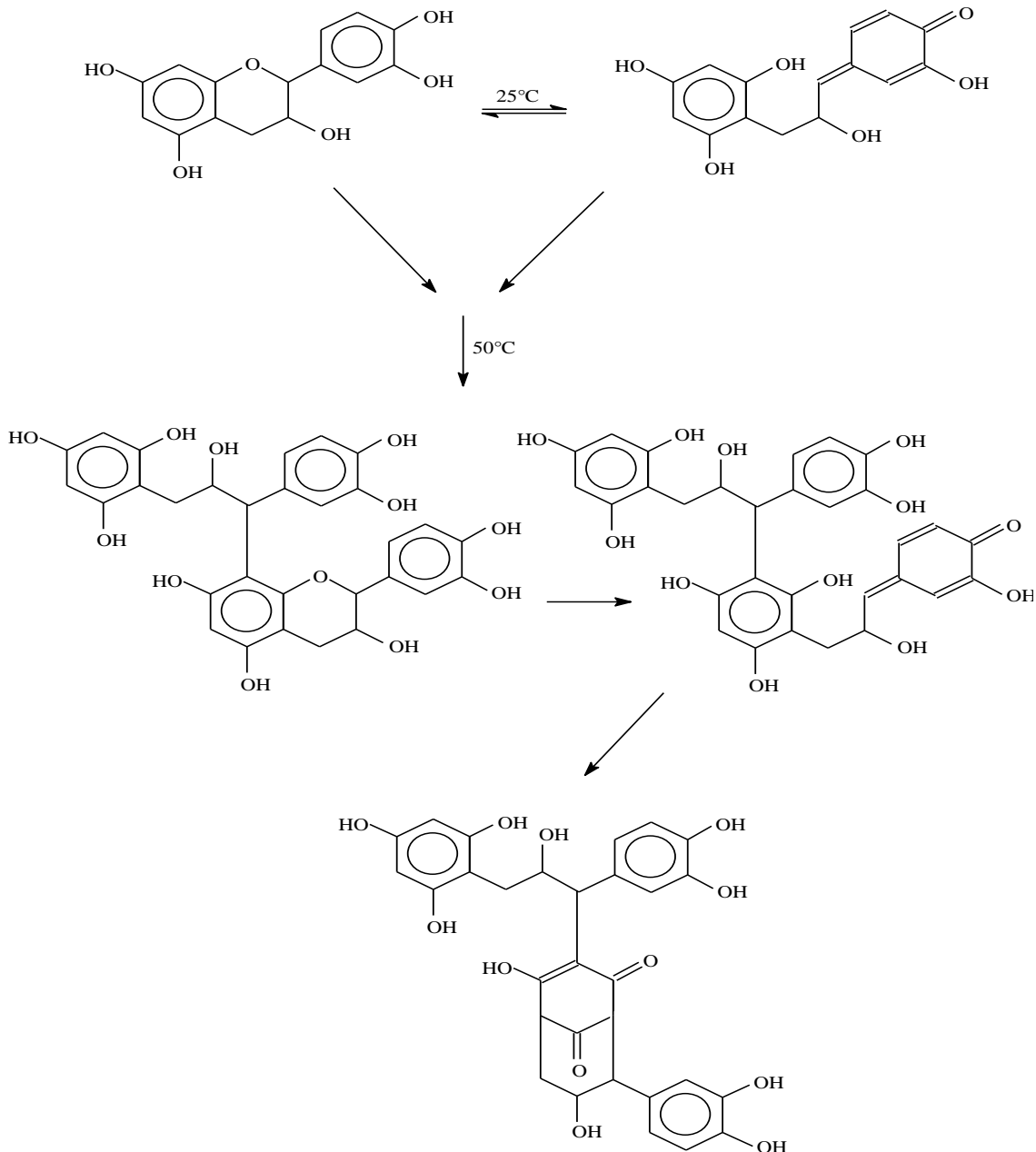


Figure 13 Réarrangement catéchinique.

Les réactions d'auto-condensation caractéristiques des tannins polyflavonoïdes ont été utilisées à partir de 1994 pour la préparation de colles polycondensées durcies en absence d'aldéhydes (Meikleham et al., 1994b).

La réaction d'auto-condensation peut permettre un accroissement considérable de la viscosité, mais il n'y a pas de gélification (Pizzi et Stephanou, 1993) sauf en présence d'un catalyseur comme la silice ou d'une surface lignocellulosique.

Selon Garcia et Pizzi (1998) quelques coréactants, tels que le paraformaldéhyde, semblent renforcer l'auto-condensation de tannins tout en laissant toujours une petite contribution de cette réaction à la formation de la réticulation finale. D'autres coréactants, comme l'hexaméthylèneamine, semblent amplifier la formation de réseau final par synergie entre les deux mécanismes de condensation pour les tannins qui réagissent plus lentement, tandis que pour les tannins avec réaction plus élevée (procyanidin), les coréactants ne montrent aucune interférence.

## **1.1.4 Applications des tannins**

### **1.1.4.1 Mousses**

Les mousses sont largement utilisées dans le transport, l'emballage, le rembourrage, l'isolation, dans les voitures, les avions et la structure marine. Pour toutes ces applications, les performances des flammes, fumées et de toxicité sont critiques. Les performances des mousses phénoliques sont bien plus élevées que celles des mousses en polyuréthane, de chlorure de polyvinyle ou de polystyrène. Les mousses de résine phénol-formaldéhyde sont connues depuis un temps considérable. Les tannins polyflavonoïdes sont des substances d'origine végétale qui présentent des noyaux réactifs. Ils peuvent subir la même réaction que celle du phénol avec le formaldéhyde.

Les mousses de tannins peuvent remplacer les mousses industrielles phénol-formaldéhyde dans la mesure où elles présentent des propriétés comparables, (Meikleham

et Pizzi, 1994) étant donné que les tannins sont des composés naturels et à faible coût généralement (650 € par tonne). Les tannins condensés commerciaux les plus couramment utilisés pour les mousses de tannin sont les tannins d'écorce de mimosa (*Acacia mearnsii*, ou *mollissima*) et les tannins du bois de quebracho (*Schinopsis balansae* et *Schinopsi lorentzii*).

Tondi et al., (2008) ont préparé des mousses de tannin utilisant les tannins de mimosa. Le procédé de moussage pour obtenir une mousse rigide de tannin se compose de trois phases: mélange, expansion et durcissement. Le mélange est déterminant pour obtenir un mélange très visqueux homogène. Tous les composants (extrait de tannin, le formaldéhyde, l'alcool furfurylique, l'agent de moussage, les additifs et de l'eau) sont mélangés et agités mécaniquement jusqu'à l'homogénéité du système. La phase d'expansion commence quand un catalyseur (un acide fort) est ajouté au mélange. L'auto-condensation exothermique de l'alcool furfurylique et la condensation entre l'alcool furfurylique, l'extrait de tannin et le formaldéhyde ont lieu simultanément. En même temps, agent de moussage, un solvant à faible température d'ébullition, s'évapore à cause de l'augmentation de la température suite à la réaction exothermique. Ce mélange commence déjà à sécher. La dernière étape consiste au séchage final du réseau tannin / furfurylique / formaldéhyde stabilisant la mousse en quelques minutes.

Les mousses rigides à base de tannins de mimosa ont été trouvés comme étant de bons matériaux d'isolation thermique, à 95% d'origine naturelle, qui ne brûlent pas, et qui peuvent être utilisés pour remplir les portes avec une âme creuse pour les applications intérieures et extérieures. Leur capacité d'isolation thermique est comparable à celle des mousses synthétiques dérivées du pétrole. Elles peuvent être produites directement dans la cavité à noyau creux de portes en bois et d'autres cavités de bois en injectant le mélange liquide et la formation de mousse in situ. Ils ont l'avantage considérable de ne pas brûler, de ne pas émettre de gaz toxiques en brûlant. L'exposition aux intempéries des structures creuses en bois remplies de mousses à base de tannin confirme que le bois en contact avec la mousse n'est pas affecté par l'acidité de la mousse. Les mousses de

tannins sont également très résistantes aux produits chimiques et aux solvants (Tondi et al., 2009b).

#### 1.1.4.2 Biocomposites à partir de résine de tannin

Les biocomposites ont été un domaine d'intérêt croissant et un objet de recherches actives depuis de nombreuses années. Cela est dû à la fois aux préoccupations environnementales ainsi que de la possible pénurie future de pétrole et de produits dérivés du pétrole. Les biocomposites utilisant des fibres naturelles et des matrices polymères synthétiques dérivées du pétrole ont été disponibles dans le commerce depuis un certain temps et sont largement utilisés pour les intérieurs de porte de voiture (Pizzi et al., 2009). Cependant, comme les ressources pétrolières devraient diminuer à l'avenir, il est nécessaire de réduire la dépendance sur ces matrices polymères dérivées du pétrole.

Nicollin et al. (2012) ont préparé avec succès des biocomposites à partir de fibres naturelles et de trois résines de tannin différentes. Des tapis non - tissés de mélange de fibres de lin et de chanvre ont été imprégnés avec une résine de tannins de mimosa (en utilisant des sulfités et non-sulfités) et de tannins de quebracho sulfités. Tous ces panneaux ont été testés pour la résistance à l'eau. La résine de tannins de mimosa non sulfités et de quebracho ont montré une valeur similaire avec une moyenne de 16,3% et 16,9% de gonflement, suivie par celle de tannins de mimosa sulfités avec 12,8% de gonflement. Selon la norme française EN 622-2 une telle valeur de gonflement des panneaux à base de tannins (moins de 20%) les rend aptes à un usage dans un environnement intérieur humide.

#### 1.1.4.3 Préservation du bois

Aujourd'hui, la préservation du bois est généralement effectuée par l'utilisation de produits chimiques qui empêchent l'attaque des organismes xylophages. Ce sont des composants chimiques relativement simples ou des mélanges de différentes formulations

(Tondi, 2009). Actuellement sur le marché, trois catégories existent : les produits à l'huile, les substances synthétiques dispersées dans un milieu organique et les sels minéraux solubles dans l'eau. Les tanins condensés sont des agents de conservation et des fongicides naturels (Zucker, 1983). Ils aident à protéger les plantes contre l'attaque de nombre d'agents pathogènes comprenant les bactéries et les champignons.

La majorité de ces agents pathogènes sécrètent une enzyme extracellulaire comme la cellulase et la lignase pour rompre le tissu cellulaire des plantes. Les tanins condensés agissent comme des inhibiteurs de ces enzymes en complexant ces protéines pour bloquer leur action (Laks et McKaig, 1988). La résistance à l'attaque des champignons pour un bois traité par des flavonoïdes est au minimum doublée par rapport à un bois sans protection (Pizzi et Conradie, 1986). Les extractibles en provenance de duramen peut protéger le bois parce qu'ils ont des propriétés fongicides et antioxydantes (Schultz et al., 1995; Schultz et Nicholas 2000; 2002).

#### 1.1.4.4 Antioxydants applications

Les polyphénols végétaux antioxydants ont reçu une attention croissante à leurs propriétés multifonctionnelles, qui ont été montrées pour être bénéfiques à la santé humaine. Les polyphénols antioxydants sont censés réduire le risque de maladies chroniques telles que le cancer, le diabète et la maladie coronarienne. Comme chacune de ces maladies est associée à l'accumulation à long terme de dommages cellulaires dus au stress oxydatif, l'antioxydant et les activités de piégeage des radicaux libres par les polyphénols sont jugés responsables des actions bénéfiques chez l'Homme.

Les polyphénols antioxydants comprennent divers composés qui vont de des composés de poids moléculaires relativement faibles, tels que les flavonoïdes, et les polyphénols de poids moléculaire plus élevé . La preuve a été accumulé depuis des études in vitro et in vivo que les tannins de poids moléculaire élevé ont des effets forts ou plus caractéristiques que les polyphénols de faible poids moléculaire. Plus récemment,

certains tannins ont été trouvés pour prévenir du cancer (par exemple, les polyphénols de thé vert ), pour présenter des activités antibactériennes contre *Helicobacter pylori* et pour avoir des effets synergiques avec les antibiotiques  $\beta$ - lactamines contre le *Staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline. Les actions précitées des tannins dépendent souvent de la structure ou du type (hydrolysables contre tannins condensés) (Yoshida et al., 2005). Les phénols végétaux et les polyphénols sont connus pour inhiber la peroxydation lipidique et les lipoxgénases in vitro, et des informations ont été accumulées au cours des dernières années, démontrant leur capacité à piéger les radicaux tels que les groupements hydroxyles, superoxydes et le peroxydes qui sont connus pour être importants dans les états cellulaires pro-oxydants (Haslam, 1996).

#### 1.1.4.5 Les panneaux de particules avec les colles des tannins

Il y a dix années les adhésifs de panneaux de particules à base de tannins d'acacia ont été utilisés en Afrique du Sud et dans d'autres pays. Cent pour cent des panneaux du grade extérieur dans ce pays sont fabriqués à l'aide de ces adhésifs. Les résultats obtenus avec ces adhésifs sont généralement supérieurs à ceux obtenus à l'aide de colles synthétiques phénol-formaldéhyde, en outre, ils ne sont pas dérivés du pétrole, montrent une meilleure performance à long terme aux intempéries que les adhésifs phénoliques et sont beaucoup moins chers. Les adhésifs de tannins sont une meilleure solution pour les problèmes de coût et la disponibilité des adhésifs en travail du bois dans l'industrie (Pizzi et Scharfetter, 1981).

En plus panneaux de particules de bois à base de tannins, les auteurs ont fait beaucoup de recherche sur la biomasse des matériaux de particules : les panneaux de paille de blé à base de tannins adhésifs (Tabarsa et al., 2011), les panneaux de balles de riz et de balles de café à base de tannins adhésifs (Ndazi et al., 2006; Bisanda et al., 2003). Tous les résultats (MOR (model of rupture), MOE (model of elastic), IB (internal bonding) et TS (thickness swelling) des panneaux ont été soumis aux normes européennes.

Les panneaux pour usage intérieur (Pizzi et al., 1995) et extérieur (Pizzi et al., 1995 ; 1994) ont été testés par différents tannins et méthodes. D'autres chercheurs (Trosa et Pizzi, 2001) ont utilisé un durcisseur sans émission-aldéhyde, les panneaux, MDF (les panneaux de fibres à medium densité) et joints en bois à base de tannins adhésifs présentent beaucoup d'avantages, et permettent de nombreuses utilisations en extérieur.

L'utilisation de catalyseurs d'ions bivalents métalliques tels que l'acétate de zinc dans les adhésifs de tannin d'acacia pour usage extérieur peut diminuer la température de la presse et réduire le pourcentage de la résine de tannins solide. Les propriétés des panneaux sont aussi meilleures pour l'extérieur. L'effet est le même lors de l'utilisation de synthèse de résines phénol-formaldéhyde (Pizzi et Cameron, 1981).

#### 1.1..4.6 Les panneaux de contreplaqués avec les colles de tannins

La production de contreplaqué extérieur par des tannins adhésifs est moins chère et demande une faible consommation d'adhésifs pour un double encollage, à savoir 250 g/m<sup>2</sup> (Pizzi, 1979; Pizzi et Roux, 1978 ). Différents tannins (tannins de féculé de maïs, tannins de quebracho, tannins d'écorce de pin, tannins de mimosa) sont utilisés pour les contreplaqués (Moubarik et al., 2009 ; Vazquez et al., 1992). Certains scientifiques ont mélangé les tannins et d'autres résines synthétiques ou copolymères, ils ont obtenu une bonne adhérence, pour une utilisation extérieure (Zhao et al., 1995; Vazquez et al., 1993; Hoong et al., 2009).

## 1.2 Alcool Furfurylique

L'alcool furfurylique est un solvant liquide à température ambiante, transparent et incolore ou jaune clair selon l'état de conservation du produit. Il est miscible mais instable dans l'eau. L'alcool furfurylique est soluble dans les solvants organiques courants. Ce produit est considéré nocif par inhalation, ingestion et contact avec la peau. Ce solvant est un composé organique contenant un groupe furane et un groupe hydroxymethyl (Figure 14).

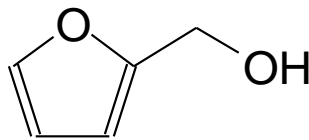


Figure 14 Molécule d'alcool furfurylique.

C'est un très bon solvant des résines naturelles ou synthétiques. Ses principales propriétés physiques sont les suivantes (Tableau 1).

Tableau 1 Propriétés physiques de l'alcool furfurylique.

<b>Propriétés physiques</b>	
Masse molaire	98.10g/ mol
Point de fusion	-14.6 °C
Point d'ébullition	170 °C
Viscosité	4.62 mPa.s à 25 °C
Densité	1.128 g/cm <sup>3</sup>



## 1.2.1 Production de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est fabriqué industriellement par hydrogénation du furfural (Figure 15) soit en phase gazeuse ou en phase liquid.

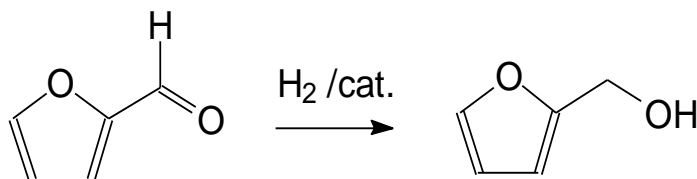


Figure 15 Production de l'alcool furfurylique.

Le catalyseur utilisé principalement pour l'hydrogénation du furfural dans l'industrie est un catalyseur Cu-Cr mais la toxicité dans les catalyseurs Cu-Cr en raison de la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoque une grave pollution environnementale (Nagaraja et al., 2007). Par conséquent, les catalyseurs non-chromés pour l'hydrogénation du furfural ont été utilisés. Des études ont montré l'efficacité des mélanges Co-Mo et B (Chen et al., 2002) et Cu-MgO (Nagaraja et al., 2003).

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique, avec la structure cyclique (furan). Le furfural d'origine agricole est obtenu principalement à partir d'hydrolyse des pentosanes des hémicelluloses (Figure 16) contenant des lignocellulosiques tels que les épis de maïs, la bagasse de la canne à sucre, les coques de graines de coton, et les cosses de riz ou d'avoine (Win, 2005). Donc le furfural est considéré comme un produit naturel

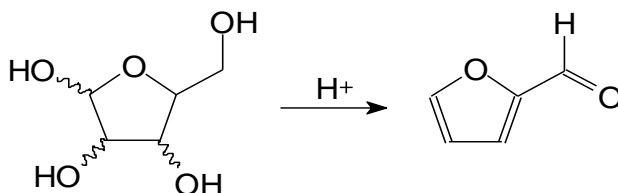


Figure 16 Hydrolyse des pentosanes pour obtenir du furfural.

## 1.2.2 Réactivité de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est bien connu pour sa réaction d'auto-condensation et très exothermique en présence d'un acide. Une fois que l'énergie d'activation est atteinte, la réaction s'auto-entretient et l'alcool est très rapidement transformé en alcool polyfurfurylique. Beaucoup d'études par spectrométries UV, FTIR et RMN ont été réalisées sur des polymères furaniques préparés dans un solvant et sous atmosphère d'azote pour comprendre le mécanisme de polymérisation de l'alcool furfurylique (Choura et al., 1996).

La réaction de polycondensation conduit à des polymères linéaires, ramifiés et même à des structures tridimensionnelles selon les conditions de catalyse appliquées. Le procédé de polymérisation par catalyse acide est supposé comporter deux étapes: 1) la croissance linéaire des chaînes et 2) la réticulation des chaînes. Deux réactions parallèles se produisent au cours de l'étape 1 (Figure 17): a) la condensation d'un groupe hydroxyle d'une molécule d'alcool furfurylique avec le C5-hydrogène d'une autre, ce qui conduit à la séquence I, b) la condensation entre deux groupes hydroxyméthyles, ce qui conduit à la séquence II (Choura et al., 1996).

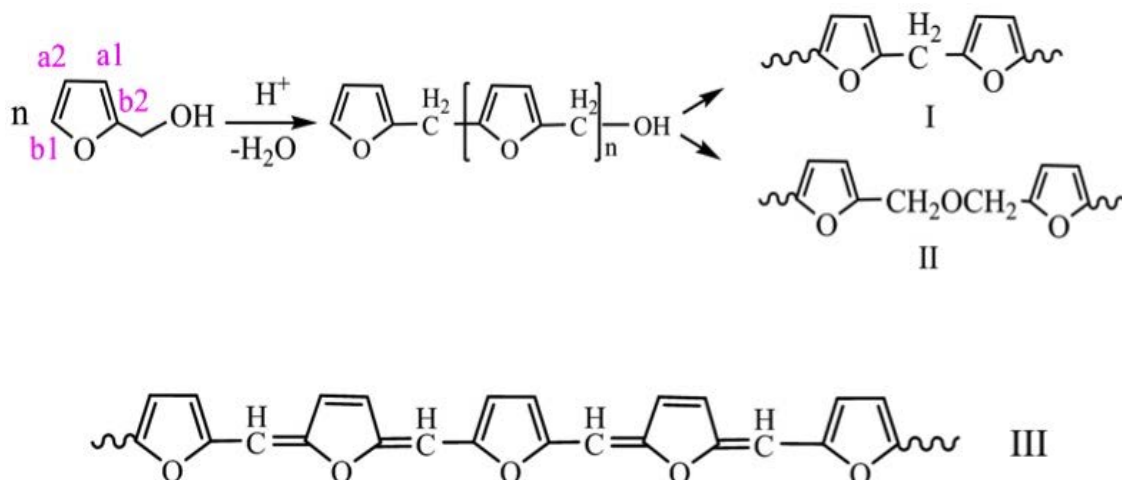


Figure 17 La croissance linéaire des chaînes.

À l'étape 2, la structure III devient la source de réticulation de deux façons: a) Comme une substitution électrophile ou des réactions de condensation cationiquement activées par croissance des chaînes sur les sites conjugués (Figure 18) (Choura et al., 1996; Montero et al., 2006).

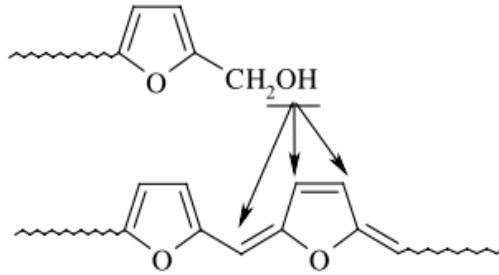


Figure 18 Réticulation des chaînes.

b) Par réaction de Diels-Alder entre des cycles furanes (diènes) en molécules oligomères conjuguées et des séquences dihydrofurannes (Figure 19) (Choura et al., 1996; Montero et al., 2006).

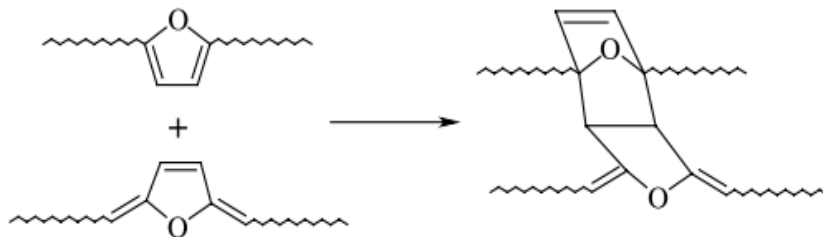


Figure 19 La réaction de Diels-Alder entre des cycles furanes.

Beaucoup d'études ont été menées sur ces matériaux afin d'évaluer leur résistance à la chaleur et à la corrosion, et leur fort caractère ininflammable. En raison de ces caractéristiques, ces produits sont largement utilisés dans l'industrie des fonderies et des vernis anti-corrosion.

### 1.2.2.1 Réactivité de l'alcool furfurylique avec le formaldéhyde

L'alcool furfurylique peut être transformé en 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane par réaction avec le formaldéhyde (Figure 20) (Gandini et Belgacem, 1997).

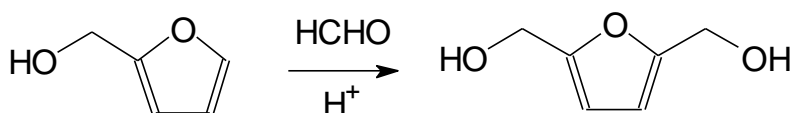


Figure 20 Réactivité de l'alcool furfurylique avec le formaldéhyde.

Cette réaction avec le formaldéhyde permet de générer un composé qui peut être un intermédiaire très efficace dans la polymérisation mixte avec les tannins condensés.

### 1.2.2.2 Réactivité de l'alcool furfurylique avec les tannins

Des études de base sur la réactivité de l'alcool furfurylique ont été conduites avec des molécules modèles de tannins (Foo et Hemingway, 1985). Ainsi la catéchine a été amenée à réagir sur l'alcool furfurylique en milieu acide.

Les conditions mises en œuvre dans ce processus ont été choisies de façon à prendre en compte la réactivité de l'alcool furfurylique sur lui même qui est très élevée quand le pH

de la solution est très bas. C'est pourquoi la réaction a été faite dans une solution d'acide acétique à une température de 100°C. Après séparation et purification avec HPLC à phase inversée, deux flavonoïdes distincts substitués en positions 8- et 6- par des groupements furanyles ont été obtenus avec un rendement de 4% et 1,5% respectivement (Figure 21).

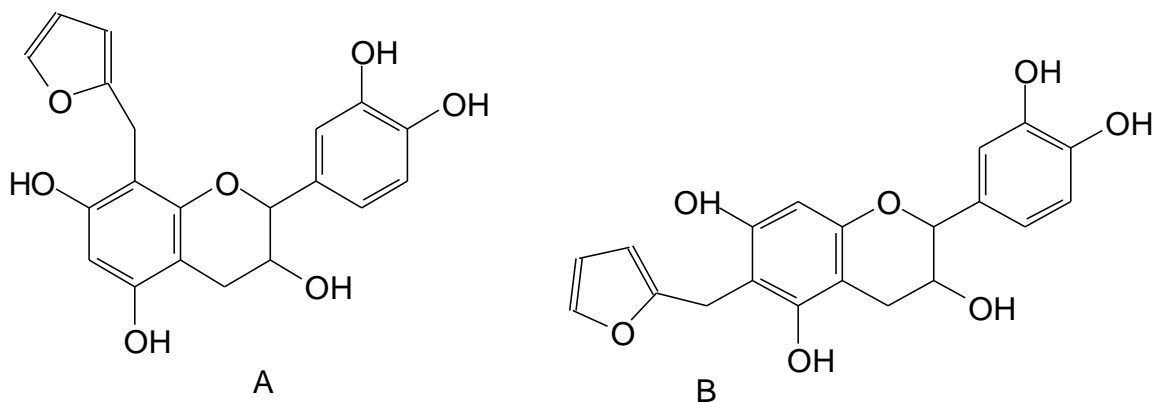


Figure 21 Produits de réaction de l'alcool furfurylique sur la catéchine:A- 4% et B- 1,5% de rendement.

La plus grande réactivité de la position 8- par rapport à la position 6- était prévisible et cela sera d'autant plus vérifiable avec des substituants de fort encombrement stérique. D'autres études ont été menées pour avoir des informations plus précises sur la réactivité de l'alcool furfurylique avec le tannin de mimosa. Le graphique reporté sur la Figure 22 montre l'évolution du temps de gel en fonction du type de durcisseur utilisé (formaldéhyde ou alcool furfurylique) et du pH.

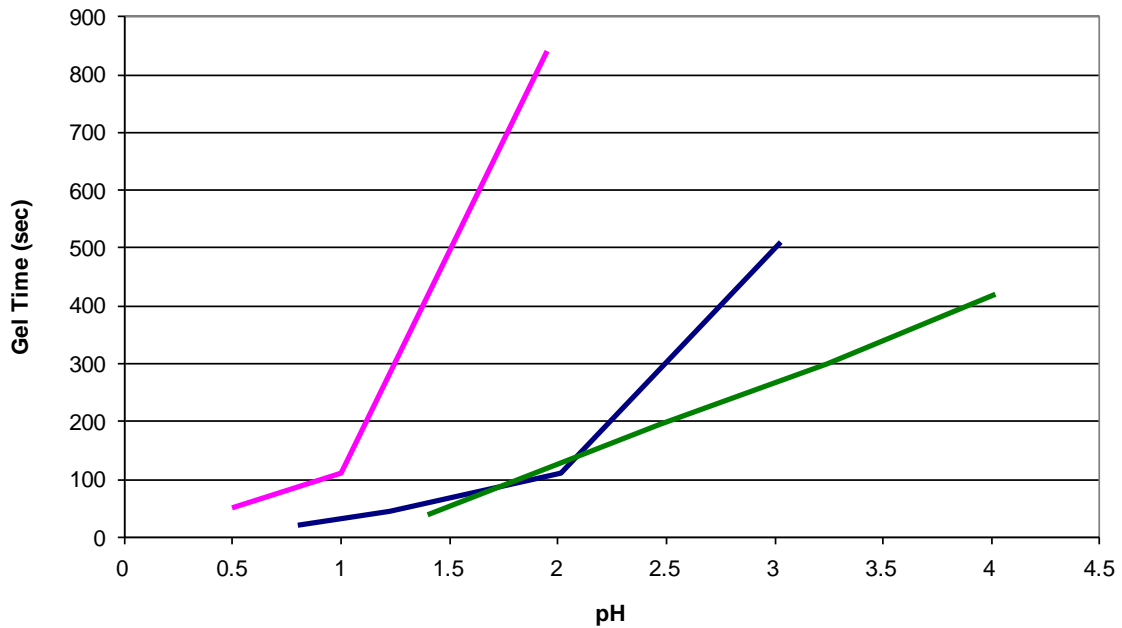


Figure 22 Durcissement de la résine en fonction du pH pour les mélanges : tannin-formaldéhyde (vert); tannin-alcool furfurylique (rose); tannin-formaldéhyde-alcool furfurylique (bleu) (Tondi, 2009).

Des études plus récentes dans notre laboratoire (Abdullah et al., 2013) montre réactivité de l'alcool furfurylique avec le tannin de mimosa ou tannin de pin a également eue lieu en milieu alcalin. Le temps de gel de ce type de mélange diminuant avec la hausse de pH (Figure 23).

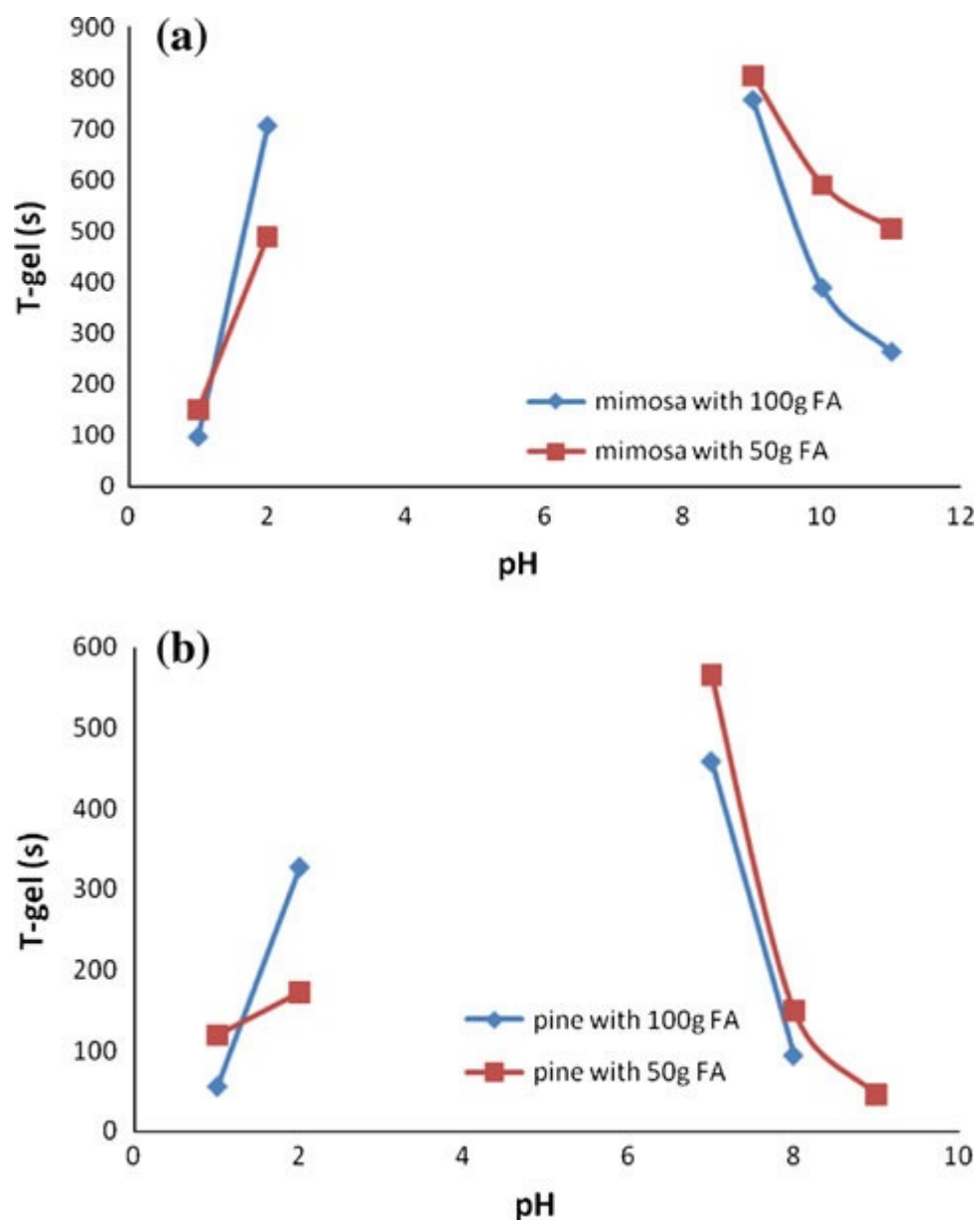


Figure 23 Temps de gel mesurés du mélange tannin/alcool furfurylique en fonction du pH, pour les tannins de mimosa et de pin.

## **1.3 MUF résine**

Les résines MUF sont souvent dans la fabrication des panneaux de particules et des panneaux contreplaqués pour l'extérieur et semi-extérieur. En plus de cela, les résines MUF sont souvent dans la préparation de papiers stratifiés. Au niveau des performances et du prix, les résines MUF peuvent être considérées comme intermédiaires entre les UF et les MF : elles sont plus résistantes à l'eau que les UF et elles sont moins chères que les résines MF. Elles sont aussi incolores, ce qui représente un avantage par rapport aux résines PF (Pizzi, 1994).

### **1.3.1 Principes de préparation des adhésifs MUF**

En raison de la baisse du coût des MUF comparé à MF, la MUF a attiré l'attention en tant qu'alternative pour remplacer la résine MF. Cependant, la fraction d'urée de la résine confère une résistance à l'eau réduite au joint collé. Il est toujours nécessaire de trouver un compromis entre coût, performance et durabilité des adhésifs MUF.

Actuellement, il existe deux méthodes pour la préparation des résines MUF. Pour la première méthode, on doit préparer les résines UF et MF dans des conditions différentes et les mélanger ensuite avant utilisation. Pour la deuxième méthode on procède à la co-condensation, de la mélamine, de l'urée et du formaldéhyde on ajoute les produits obtenus dans le réacteur. La deuxième méthode a donné des performances supérieures par rapport à la première méthode.

Dans les résines UF une série d'additions d'urée a été trouvée pour obtenir des résines ayant une meilleure performance. Un principe similaire a également été appliqué à des résines MUF. Mercer et Pizzi (1994) ont permis de définir une meilleure méthode de production des résines MUF, performantes pour la fabrication des panneaux de



particules. Les formulations peuvent être classées par rapport à la séquence d'addition des composants dans le réacteur. La séquence d'addition s'effectue dans l'ordre :

1. mélamine, puis première quantité d'urée et finalement seconde quantité d'urée (MUU);
2. première et deuxième quantités d'urée puis addition finale de mélamine (UUM);
3. réaction initiale de l'urée avec le formaldéhyde, suivie de l'addition de mélamine et enfin d'une deuxième quantité d'urée (UMU).

A pourcentages faibles de mélamine, il n'y a pas de différence évidente dans la performance des résines MUU ou UMU. A des pourcentages moyens de mélamine (50%), les formulations UMU sont meilleures que les formulations MUU. A de plus grands pourcentages de mélamine (60%), les formulations MUU sont meilleures que les formulations UMU, et indiquent que les MUU sont principalement des résines MF sur lesquelles l'urée est greffée et participe seulement marginalement à la formation du réseau covalent tridimensionnel de la résine durcie.

Il est aussi intéressant d'indiquer, à quel rapport molaire la performance de la résine est meilleure. Dans les résines à faible rapport molaire (M+U):F, on enregistre une résistance optimale du panneau pour un rapport de 1:1,6. En outre, la résistance à sec du panneau croît avec une proportion croissante de formaldéhyde.

Pour un pourcentage moyen de mélamine (50%), la résistance du panneau humide s'améliore jusqu'à un plateau pour un rapport molaire (M+ U) : F de 1:1.6 à 1.9. Une augmentation ultérieure de la proportion de formaldéhyde n'apporte pas de variation sensible dans la résistance des panneaux. La structure d'une résine MUF est représentée sur la Figure 24.

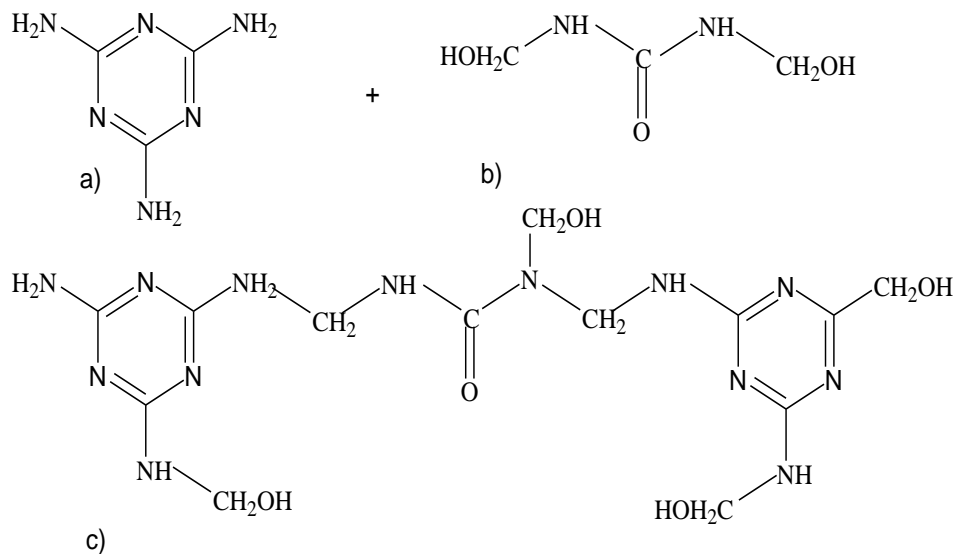


Figure 24 Structure d'une résine MUF (c): produit de condensation entre la mélamine (a) et l'urée méthylolée (b).

## 1.4 Stratifiés

Les forêts du monde produisent de grandes quantités de bois, qui représente une ressource naturelle précieuse et renouvelable. Les principaux secteurs d'utilisation du bois sont la construction et l'ameublement. Les papiers imprégnés de résine thermodurcissable sont largement utilisés comme stratifiés pour les panneaux à base de bois comme les panneaux de particules et de fibres de densité moyenne (Papadopoulou et al., 2011). L'imprégnation d'un papier consiste généralement en le saturant d'une solution de résine, en le pressant entre des rouleaux et en le séchant et ceci sans durcissement (Pizzi, 1994). Tant que le papier imprégné n'est pas encore complètement durci et ainsi qu'il y a encore une certaine activité résiduelle, aucun adhésif supplémentaire n'est nécessaire pour le collage (Kandelbauer et al., 2010a).

Les résines mélamine-formaldéhyde (MF) et mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) sont parmi les adhésifs les plus utilisés pour la préparation et le collage à basse et à haute pression de papiers stratifiés et de revêtements. En comparaison aux résines urée-formaldéhyde (UF), leur plus importante résistance à l'eau est une caractéristique distinctive des résines MF et MUF (Pizzi, 2003). Habituellement, le processus implique l'imprégnation de papier de décor dans un dispositif de traitement de papier avec des résines MUF ou plus rarement avec des résines UF. La résine est ensuite durcie et le papier imprégné est revêtu d'une résine MF. Le stratifié est pressé sur le panneau de bois, ainsi la chaleur et la pression permettent à la résine MF de s'écouler afin d'obtenir une surface dure (Roberts et Evans, 2005).

Bardak et al. (2011) ont préparé des papiers imprégnés avec trois résines différents qui étaient UF, MUF et MF. Il a été trouvé que la résistance à l'abrasion dépend du type d'adhésif ayant été utilisé. Les panneaux imprégnés avec de la résine MF possèdent une meilleure résistance à l'abrasion, suivis ce ceux imprégnés avec la résine MUF et enfin la résine UF. L'hydrolyse qui se produit pendant le pressage à chaud est la cause de la mauvaise performance de la résine UF. Nemli et Usta (2004) ont également préparé des papiers imprégnés de mélamine, mais avec deux processus différents. Le premier processus a été une imprégnation unique où les papiers décor ont été imprégnés avec seulement une résine MF. Tandis que le second processus a été une imprégnation en deux étapes, ainsi les papiers décoratifs ont d'abord été imprégnés avec une résine UF (moins coûteuse) et après cela ils ont été revêtus avec une résine MF. Les résultats ont montré que la résistance aux rayures et la résistance à l'abrasion ont été significativement affectées par le processus d'imprégnation. Les panneaux produits avec une imprégnation unique sont plus résistants à la rayure et à l'abrasion.

Kandelbauer et al. (2010b) ont étudié les performances de la résine MUF pour des revêtements décoratifs. Les résines MUF ont été formulées de manière à ce que 30% de la mélamine ont été remplacés par de l'urée afin de réduire les matières premières d'environ 15%. Les propriétés de la résine MUF sont déterminées telles que la tolérance

à l'eau, la viscosité, le temps de durcissement et l'extrait sec sont semblables à ceux d'une résine MF commerciale. Les papiers imprégnés avec de la résine MUF ont montré des propriétés suffisantes (de flux de résine et de porosité) et certaines même supérieures à celles des papiers imprégnés avec de la résine MF telles que la flexibilité et le temps d'écoulement. Cependant, le durcissement des papiers imprégnés avec de la résine MUF était plus lent et de plus, n'ont été obtenues que des surfaces mates pour les papiers imprégnés avec de la résine MUF. Dans cette étude, les résistances aux rayures, à l'abrasion et la stabilité à la lumière n'ont pas encore été déterminées.

### **1.4.1 Avantages des stratifiés de papier**

Le but de stratifier les panneaux de bois avec des papiers imprégnés de résine est d'améliorer les caractéristiques de surface des panneaux de bois. La plupart de la surface de la cuisine, un peu de mobilier de bureau et un grand volume d'agencements intérieurs sont fabriqués à partir de particules superposées. Pour cette raison, des propriétés telles que l'abrasion et la résistance aux rayures sont très importantes. Nemli et al. (2003) ont préparé des stratifiés en utilisant une combinaison papier décoratif du 'alpha base de cellulose et papier kraft. MF a été utilisée pour imprégner la surface décorative et le phénol-formaldéhyde a été utilisé pour les papiers kraft. Il a été démontré que les stratifiés sont résistants à la brûlure de cigarette et à la coloration et également à l'abrasion en surface et résistants aux rayures.

La stratification a minimisé également l'absorption d'eau et a augmenté les propriétés mécaniques des panneaux de bois. Istek et al. (2010) ont lié des papiers de décoration imprégnés avec MF et MUF à la surface de panneaux de particules et trempés dans l'eau. Il a été trouvé que les panneaux de particules revêtus de papiers de décoration imprégnés ont une plus faible absorption de l'eau et un faible gonflement en épaisseur par rapport à un panneau de particules non revêtu. En outre, le module d'élasticité et résistance à la flexion des panneaux de particules stratifiés ont été augmentés de manière significative par rapport au panneau de particules non revêtu.

Les matériaux de construction et d'ameublement peuvent émettre du formaldéhyde et des composés organiques volatils (COV) dans l'air. Il y a donc beaucoup d'inquiétudes vis-à-vis de la santé humaine et l'environnement en raison de leurs toxicités. Kim (2010) a rapporté que le formaldéhyde et les émissions de COV peuvent être contrôlés avec l'utilisation des papiers stratifiés. Les panneaux de fibres à haute densité (HDF) ont été recouverts avec des papiers imprégnés de résine MUF. Les émissions de formaldéhyde et de COV des panneaux HDF recouverts de papiers imprégnés de MUF ont été réduites comparées à celles des panneaux HDF seuls. Kim et al. (2010) ont également observé le comportement d'émission de formaldéhyde provenant des panneaux de fibres à densité moyenne par la méthode de la cellule et par la méthode de la petite chambre de 20L et ont observé que le revêtement de surface permet de réduire les émissions de formaldéhyde.

Le film mélamine se compose d'un papier de décor imprégné de MF. Les bactéries, les tâches et les salissures sont facilement éliminées du film de résine mélamine en raison de son caractère hydrophobe, de sa dureté et de sa faible porosité (Kandelbauer et al., 2009). Kim et Kim (2006) ont également signalé qu'un plancher de bois stratifié fabriqué avec des papiers imprégnés de résine MF contenant de l'argent colloïdal implique une activité antibactérienne à 98,9%. En outre, l'argent colloïdal n'impacte pas la production des papiers imprégnés de résine MF.

#### **1.4.2 La base des stratifiés**

La base du stratifié est une feuille traitée avec une résine et consolidés par la chaleur et la pression. Les bases typiques sont des papiers, tissus et mats. Parmi tous ceux-là, les papiers sont ceux utilisés le plus souvent comme base de stratifié. Ils sont les seuls matériaux de base utilisés dans les stratifiés décoratifs et de plus, environ 50% de stratifiés industriels utilisent du papier usagé comme matériau de base. Le papier est la base la moins chère pour la fabrication de sol stratifié et est disponible dans différentes largeurs, épaisseurs, couleurs et densités. La structure du papier en elle-même fournit une surface lisse, une texture fine et permet un contrôle de l'épaisseur exact.

### 1.4.3 Les matériaux de surface

Pour les solutions de revêtement à base de papier et de résine, il y a une grande variété de types de produits qui peuvent être développées comme les HPL (les stratifiés haute pression), les CPL (les stratifiés pressés en continu), les CL (les stratifiés compacts) et les LPL (les stratifiés basse pression). Chacun d'entre eux se composent d'une ou plusieurs couches de papiers saturés en résine (Pilato, 2010).

Typiquement, un HPL mince (généralement de 0,2 à 3,0 mm) (Figure 25) est un matériau constitué de plusieurs couches de papiers Kraft saturés en PF et qui sont pressés avec une feuille de papier décor saturée en MF, ceci dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures (jusqu'à 160°C) jusqu'à ce que les résines soient entièrement durcies. Habituellement, un HPL mince est collé sur un panneau de bois comme par exemple un panneau de fibres à haute densité (HDF). Les applications typiques d'un HPL mince sont les comptoirs de cuisine, les plans de travail et les éléments d'ameublement.

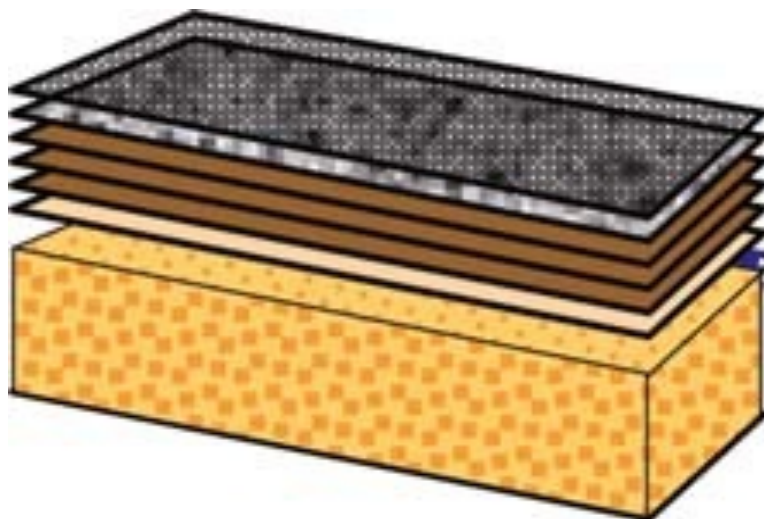


Figure 25 Les structures de HPL.

Les stratifiés compacts (Figure 26) sont essentiellement fabriqués de la même manière que les HPL minces mais le stratifié final est suffisamment épais pour pouvoir maintenir sa propre intégrité structurelle. Alors qu'un CPL typique (Figure 27) se compose de plusieurs couches de papiers Kraft imprégnées de PF, recouvertes par une couche de papier décor imprégné de MF. En général, l'épaisseur du CPL est comprise entre 0,2 et 2,0 mm. Le stratifié est fabriqué en continu à l'aide d'une presse à double bande, à des températures élevées, à des pressions de 20 à 70 bar et à des vitesses linéaires de 10 à 20 m/min et ainsi les résines sont complètement durcies. Les CPL peuvent être roulés ou coupés en feuilles. Comme les HPL, les CPL sont aussi collés sur le dessus des panneaux de bois comme les panneaux de particules ou encore les contreplaqués.

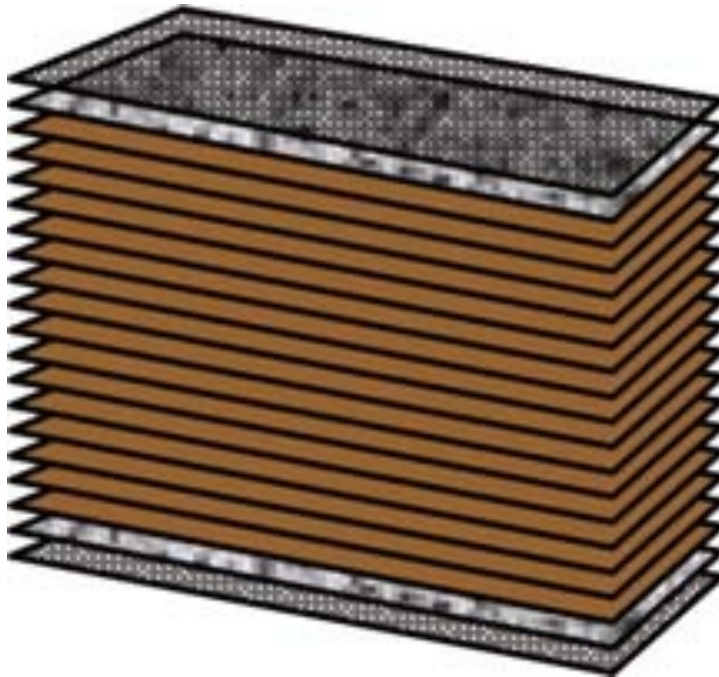


Figure 26 Les stratifiés compacts.

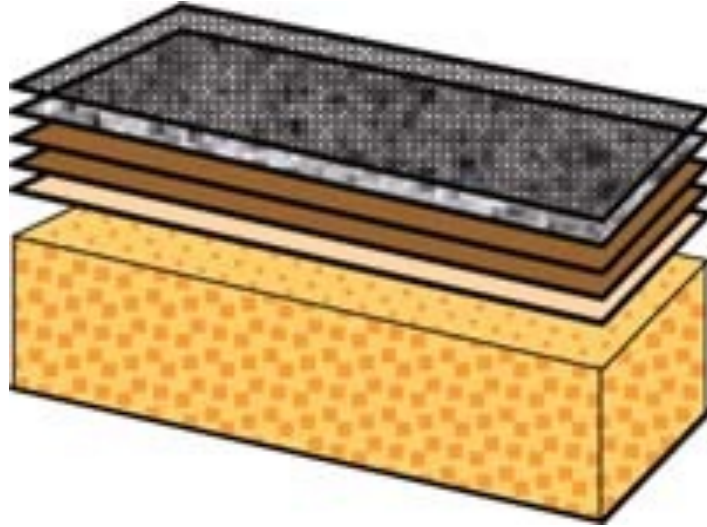


Figure 27 La structure de CPL.

Les LPL (Figure 28) sont habituellement constitués de papiers imprégnés de résine aminée (UF, MF ou mélange UF/MF) directement pressés sur le dessus du panneau de bois. Les papiers imprégnés sont auto-adhésifs qui signifie que la résine s'écoule jusqu'à la surface du panneau de bois et ils sont finalement durci dans une presse à cycle court discontinu à une température typique de 160 à 220°C avec 20-40 bars de pression. Les domaines d'application sont les éléments de mobilier et les revêtements de sol stratifié.

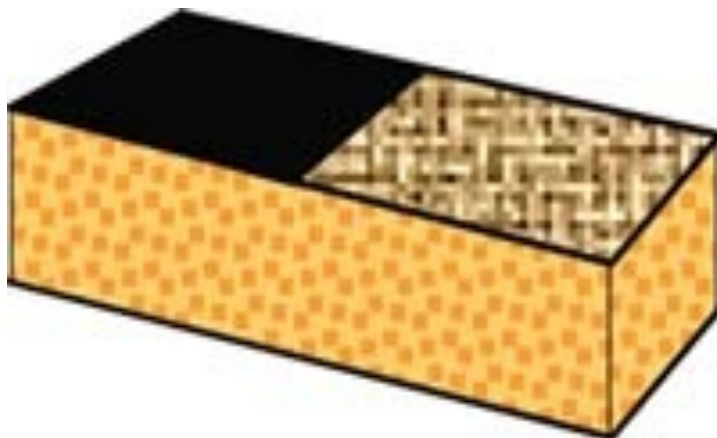


Figure 28 La structure de LPL.



## **1.4.4 Procédé d'imprégnation**

Il y a un grand nombre d'étapes de fabrication dans cette industrie des stratifié, de la production de la résine jusqu'au stratifié final. Habituellement, le procédé de stratifié consiste en des étapes d'imprégnation, de séchage puis de pressage. La résine est placée dans un profond réservoir et le papier est transféré dans ce bain d'imprégnation. Des rouleaux ont été utilisés pour retirer l'excédent de résine avant de mettre le papier en phase de séchage. Plus tard, le papier imprégné est découpé en feuilles pour l'étape de pressage.

## **1.4.5 Applications**

Le nombre d'applications des stratifié industriels est quasiment illimité.

### **1.4.5.1 Applications mécaniques**

Les stratifié phénoliques à base de papier sont également durs et résistants à l'usure. Ils sont utilisés dans la fabrication de gabarits, dans l'aménagement, les roues dentées, les mandrins, les plaques de défonceuse, le soudage des meubles, et les guides de cabines d'ascenseur. Le faible coût du papier et une surface manufacturée extrêmement lisse rendent ces produits très pratiques.

### **1.4.5.2 Stratifié décoratifs**

En général, les stratifié décoratifs consistent en un cœur imprégné de résine phénolique et une surface décorative imprégnée de résine mélaminée. Les stratifié décoratifs sont utilisés comme matériaux de surface où un effet esthétique est voulu en plus d'un comportement fonctionnel comme la résistance à l'usure, à la chaleur où aux taches. Des applications typiques sont les tables, les comptoirs, les plans de travail des éviers, les portes, les murs, les compartiments de bureaux et autres applications du bâtiment. Au

milieu des années 20, les premières personnes à travailler dans ce domaine se sont rendu comptes que les stratifié pouvaient également apporter une valeur esthétique. Des papiers imprimés ont été recouvert de résine phénolique et appliqué à la surface d'un cœur de papier Kraft également imprégné de résine phénolique. La couleur et la faible résistance à la lumière des résines phénoliques limitent cette application à des motifs sombres mais le développement de résines urée-formaldéhyde incolores et résistant mieux à la lumière contribue à la faisabilité des stratifié décoratifs.

### **1.4.5.3 Panneaux de coffrage**

Les panneaux de coffrage en bois sont communément utilisés pour la construction de structures en béton de par leur polyvalence et leur facilité à être manipulés. Ils peuvent représenter 35 à 60% du coût total de la construction d'une structure en béton. De fait, pouvoir réutiliser de tels panneaux de coffrage peut représenter une des économies substantielles pour les entrepreneurs. La possibilité de réutiliser les panneaux de coffrage peut aussi signifier moins de demande sur le bois et ses produits, menant à une réduction de l'abattage et des dégradations environnementales (Ling et Leo à, 2000). Les papiers imprégnés de résine de type phénolique, généralement des papiers imprégnés de résine crétylique, peuvent être collés à la surface de ces panneaux de coffrage en bois destinés à la construction (Arslan et al., 2005). Le papier imprégné de résine aide à protéger la surface du panneau de coffrage et le rends plus lisse de manière à ce que ce le panneau de coffrage puisse être réutilisé plusieurs fois.

### **1.4.5.4 Applications électriques**

Beaucoup de stratifiés sont utilisés dans des appareils électroniques comme supports de circuits imprimés recouverts ou non de cuivre. La NEMA (US National Electrical Manufacturer's Association) liste plusieurs types de propriétés et de domaines d'applications (Tableau 2, Gardziella et al., 2000).

Tableau 2 Classification NEMA des stratifié électriques.

<b>Grade NEMA</b>	<b>Support</b>	<b>Propriétés</b>	<b>Exemples d'application</b>
FR-1 (PF)	Papier	Ignifugeant, faible qualité électrique	Jouets automatisés, calculatrice de poche
FR-2 (PF)	Papier	Ignifugeant, haute qualité électrique	Equipement audio, vidéo et téléphonique
FR-3 (EP)	Papier	Ignifugeant, haute qualité électrique	Equipement audio et vidéo de haute qualité
CEM-1 (EP)	Cœur de papier, recouvert d'un tissu de verre	Ignifugeant, haute qualité électrique	Equipement audio et vidéo de haute qualité exposé à un stress mécanique

FR= Ignifugeant, PF= Résine Phénolique, EP= Résine Epoxy

## **2. Présentation des publications**

### **2.1 Adhésifs pour panneaux de bois à base des tanins, d'alcool furfurylique et sans formaldéhyde**

European Journal of Wood and Wood Products, 71 (1): 131-132

#### Résumé

Les résines à base de tannins et d'alcool furfurylique sont synthétisées en conditions alcalines, ceci afin de minimiser l'autocondensation de l'alcool furfurylique et de forcer sa réaction avec les tannins. Ces résines se sont révélées être une alternative pour obtenir des résines sans formaldéhyde, respectueuses de l'environnement et qui sont produites avec des matériaux renouvelables.

## Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde

Umami Hani Binti Abdullah · A. Pizzi

Received: 10 November 2011 / Published online: 21 July 2012  
© Springer-Verlag 2012

**Abstract** Tannin-furfuryl alcohol resins reacting under alkaline conditions to minimize self condensation of furfuryl alcohol and force its reaction with tannins have proved to be another alternative for formaldehyde free, environment friendly adhesives from renewable materials.

**Tannin-Furfurylalkohol-Klebstoffe für Holzwerkstoffe ohne Formaldehyd**

### 1 Materials and methods

Gel times at 100 °C of mixtures of furfuryl alcohol with either mimosa (*Acacia mearnsii*) tannin extract or pine (*Pinus radiata*) tannin extract were determined at different relative percentages of the two materials and at different pHs. The hardening of resins based on 100 parts mimosa tannin extract with 50 or 75 parts of furfuryl alcohol was followed by thermomechanical analysis (TMA) according to procedures already reported (Pizzi et al. 1998). Duplicate one layer laboratory particleboards of 350 × 300 × 14 mm<sup>3</sup> dimension were prepared using a mixture of core particles of beech (*Fagus sylvatica*) and Norway spruce (*Picea abies*) wood particles at 28 kg/cm<sup>2</sup> maximum pressure and 190–195 °C press temperature. The wood particles prior to resin addition had a moisture content of 2 %. The resin solids load on dry wood was maintained at

10 % of total solid resin mix of tannin + furfuryl alcohol. The panels were conditioned to 12 % EMC after pressing prior to testing. The total pressing time was maintained at 7.5 min. All particleboards were tested for dry internal bond (IB) strength according to EN 312 (1995). Thus, each IB and panel density result in Table 1 is the average of ten specimens.

### 2 Results and discussion

The results obtained first by determination of gel time and second by TMA indicate that the reaction of co-condensation of tannin extracts with furfuryl alcohol in absence of formaldehyde does occur and is yielding a bonded joint. The furfuryl alcohol self condensation reaction, predominant under acid conditions (Pizzi et al. 2008; Tondi et al. 2008), is minimized or even does not occur under alkaline pH. Thus, under alkaline conditions, gelling and hardening occurs predominantly by reaction and cross-linking between tannin and furfuryl alcohol. In the case of the slower reacting tannin of the two tannins, namely mimosa tannin extract, the maximum MOE value reached during initial TMA scan indicates that best results were obtained at a load of 50 % furfuryl alcohol on tannin extract and at pH 10. Either increasing the percentage furfuryl alcohol or the pH resulted in a decrease in maximum MOE value and thus in bonding performance. Decreasing the pH to lower than 10 resulted in considerably longer gel times down to pH 9, and in no gelling at all in the pH 3–8 range. This can be observed for mimosa tannin and furfuryl alcohol in Fig. 1.

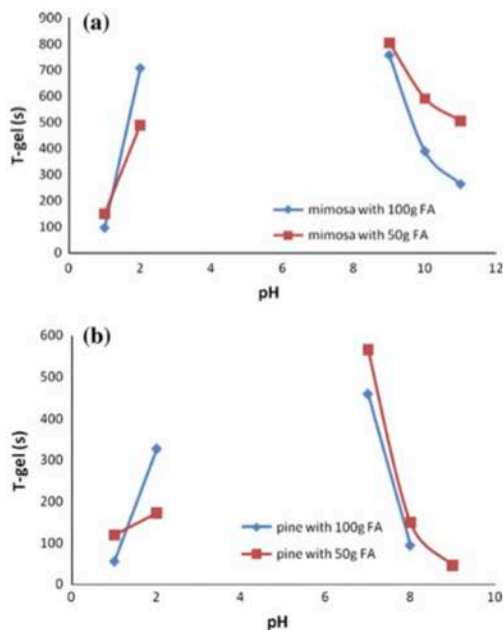
Pine tannin yielded both faster gel times and better TMA-derived MOE results. The gel time and the results were checked by preparing laboratory particleboard for the

U. H. B. Abdullah · A. Pizzi (✉)  
ENSTIB-LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France  
e-mail: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr

U. H. B. Abdullah  
University Putra Malaysia, Serdang, Selangor, Malaysia

**Table 1** Results of laboratory particleboards bonded with tannin/furfuryl alcohol adhesives  
**Tab. 1** Versuchsergebnisse der mit Tannin/Furfurylalkohol verklebten Laborspanplatten

	Gel time (s)	TMA max MOE (MPa)	Board density (kg/m <sup>3</sup> )	IB strength (MPa)
Mimosa tannin + 100 % FA, pH 11	260	1,929 ± 81	–	–
Mimosa tannin + 50 % FA, pH 11	500	2,177 ± 82	–	–
Mimosa tannin + 100 % FA, pH 10	400	2,332 ± 112	–	–
Mimosa tannin + 50 % FA, pH 10	600	2,401 ± 97	716	0.34 ± 0.02
Pine tannin + 50 % FA, pH 8	150	2,430 ± 100	697	0.35 ± 0.02
Pine tannin + 75 % FA, pH 8	110	3,034 ± 130	715	0.40 ± 0.02



**Fig. 1** **a** Gel time of mimosa tannin reacted with furfuryl alcohol in the pH range 1–11. In the pH range 3–8 the resin system does not gel. **b** Gel time of pine tannin reacted with furfuryl alcohol in the pH range 1–9. In the pH range 3–6 the resin system does not gel  
**Abb. 1** **a** Gelierzeit von Mimosentannin in Reaktion mit Furfurylalkohol im pH-Bereich 1–11. Im pH-Bereich 3–8: das Klebstoffsystem geliert nicht, **b** Gelzeit von Kieferntannin in Reaktion mit Furfurylalkohol im pH-Bereich 1–9. Im pH-Bereich 3–6: das Klebstoffsystem geliert nicht

best cases scanned. The particleboard dry internal bond (IB) results are shown in Table 1. The results indicate that in the case of mimosa tannin the IB strength is marginal as regards satisfying the relevant European norm. Pine tannin, however, especially at the higher furfuryl alcohol proportion does yield IB strength results satisfying the relevant EN 312 norm, and this without any addition of formaldehyde. For pine tannin there also is a pH range where gelling of the tannin and furfuryl alcohol does not occur, although this pH range is narrower than for mimosa tannin due to the higher reactivity of pine tannin.

## References

- 3European Norm EN 312 (1995) Wood particleboard—specifications
- Pizzi A, Garcia R, Deglise X (1998) Thermomechanical analysis of entanglement networks—correlation of some calculated and experimental parameters. *J Appl Polym Sci* 67(9):1673–1678
- Pizzi A, Tondi G, Pasch H, Celzard A (2008) MALDI-TOF structure determination of complex thermoset networks—polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. *J Appl Polym Sci* 110(3):1451–1456
- Tondi G, Pizzi A, Pasch H, Celzard A, Rode K (2008) MALDI-TOF investigation of furanic polymer foams before and after carbonization: aromatic rearrangement and surviving furanic structure. *Eur Polymer J* 44:2938–2943

## **2.2 Résines de tanins de Mimosa (*Acacia mearnsii*) utilisées comme revêtement de papiers imprégnés**

European Journal of Wood and Wood Products, 71 (2): 131-132

Une étude a été menée sur la qualité de surface des contreplaqués recouverts avec des papiers imprégnés par de la résine à base de tanins et d'alcool furfurylique. Pour cela, plusieurs agents durcissant tels que l'hexamine, le paraformaldéhyde, la formurée et un mélange paraformaldéhyde/formurée ont été ajoutés en faibles quantités à une résine à base de tanins de Mimosa et d'alcool furfurylique. Lors des tests standards de résistance à la vapeur d'eau et des tests de quadrillage, les papiers imprégnés avec de la résine à base de tanins et d'alcool furfurylique avec addition de paraformaldéhyde, ou avec addition de formurée obtiennent d'excellents résultats. Une spectrométrie de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice et un analyseur à temps de vol (MALDI-TOF) et une polarisation croisée - rotation d'angle magnétique au carbone 13 (CP-MAS  $^{13}\text{C}$ ) avec la résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été utilisées pour montrer les la co-réaction des tanins avec l'alcool furfurylique et l'auto-condensation de l'alcool furfurylique dans des conditions alcalines, ainsi que la co-réaction du formaldéhyde issu des réactifs tels que l'hexamine avec à la fois le noyau aromatique des tannins et avec le cycle aromatique de l'alcool furfurylique. Certains des oligomères formés les plus importants ont été identifiés par MALDI-TOF



## Mimosa tannin resins for impregnated paper overlays

Umami Han Abdullah · A. Pizzi · K. Rode ·  
L. Delmotte · X. Zhou · H. R. Mansouri

Received: 18 June 2012  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012

**Abstract** The surface quality of plywood coated with resin impregnated papers based on tannin/furfuryl alcohol resins was studied. Several hardeners such as hexamine, paraformaldehyde, formurea and a mixture of formurea and paraformaldehyde were added in small quantities to a mimosa tannin/furfuryl alcohol resin. Papers impregnated with resin based on tannin + furfuryl alcohol + paraformaldehyde, or + formurea were found to yield excellent results in standard water vapour resistance and cross-cut tests. Matrix assisted laser desorption ionization time of flight (MALDI-TOF) mass spectrometry and cross-polarisation-magic angle spinning NMR (CP-MAS <sup>13</sup>C NMR) were used to show coreaction of tannin with furfuryl alcohol and even furfuryl alcohol self condensation under alkaline conditions, as well as coreaction of formaldehyde-yielding compounds such as hexamine with both tannin aromatic rings and the aromatic ring of furfuryl alcohol.

U. H. Abdullah · A. Pizzi (✉) · X. Zhou  
LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France  
e-mail: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr

U. H. Abdullah  
Faculty of Forestry, Universiti Putra Malaysia, Serdang,  
Selangor, Malaysia

K. Rode  
Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt, Germany

L. Delmotte  
IR2 M, University of Haute Alsace, Mulhouse, France

X. Zhou  
South West Forestry University, Kunming, Yunnan, PR, China

H. R. Mansouri  
Department of Wood Science and Technology,  
University of Zabol, Zabol, Iran

Some of the more important oligomers formed were identified by MALDI-TOF.

### Mimosa-Tanninharze zur Oberflächenbeschichtung von Papier

**Zusammenfassung** Untersucht wurde die Oberflächenqualität von Sperrholz, das mit harzprägnierten Papieren auf Basis von Tannin/Furfurylalkohol beschichtet worden war. Verschiedene Härter, wie zum Beispiel Hexamin, Paraformaldehyd, Formurea und eine Mischung aus Formurea und Paraformaldehyd wurden in kleinen Mengen dem Mimosa-tannin/Furfurylalkoholharz zugegeben. Es wurde gezeigt, dass Papiere, die mit Harzen auf Basis von Tannin + Furfurylalkohol + Paraformaldehyd oder + Formurea imprägniert worden waren, ausgezeichnete Ergebnisse bei der Prüfung des Wasserdampfdurchgangswiderstandes und bei Gitterschnittprüfungen erzielten. Mittels MALDI-TOF (matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisation in Verbindung mit Flugzeitmassenspektrometrie) und CP-MAS <sup>13</sup>C NMR (Kreuzpolarisationsverfahren (NMR) mit schneller Probenrotation um den magischen Winkel) wurde eine Koreaktion von Tannin mit Furfurylalkohol und sogar eine Selbstkondensation von Furfurylalkohol unter alkalischen Bedingungen sowie eine Koreaktion von formaldehydfreisetzenden Verbindungen, wie zum Beispiel Hexamin mit sowohl aromatischen Ringen von Tannin als auch dem aromatischen Ring von Furfurylalkohol aufgezeigt. Einige der wichtigeren gebildeten Oligomere wurden mittels MALDI-TOF bestimmt.

### 1 Introduction

The wood panels industry provides suitable substrates for resin impregnated paper. 70 % of the wood panels



produced are covered with resin impregnated paper and the rest is finished with wood veneer and thermoplastic film or is painted or printed (Kandelbauer et al. 2010). Resin impregnated paper is a preprinted or solid color paper that has been saturated with melamine, urea–formaldehyde or phenolic resins. During paper impregnation the resin is dried without being completely cured, therefore no additional adhesive is required for bonding it to the surface of the boards. Final curing is completed during hot pressing application to the board. The resin thus flows onto the surface of the substrate to form a hardened, cross linked thermoset composite sheet (Nemli and Usta 2004).

The purpose of putting impregnated papers onto the surface of wood panels is to avoid/minimize water absorption and eliminate formaldehyde release. Paper laminates are used, among other uses, for decorative surfaces (Nemli 2008). Resin-impregnated paper have gained wide acceptance as particleboard surface material and they are widely used in cabinet shelving, table and counter tops, flooring, wall paneling and other furnitures. To be accepted industrially, resin impregnated papers must have high resistance to abrasion, scratching, moisture, heat and some household chemicals (Istek et al. 2010).

Besides that, phenolic-type resins impregnated paper, generally cresylic resins impregnated paper, can be used as a coating material on the surface of formwork/shutter boards for building construction made from timber panels (Arslan et al. 2005). Formwork/shutter boards are commonly used in the construction industry to contain poured concrete to mould it to the required dimension and support it until it is sufficiently hardened to be able to support itself (Pallett 2003). Formwork/shutter boards may constitute 35–60 % of the total cost of constructing a concrete structure. Thus, the reusability of such formwork can bring about substantial cost savings to contractors (Ling and Leo 2000). Phenolic impregnated paper on the surface of the shutter board helps to protect the underlying wood panel and avoid that the concrete sticks to the board surface. The paper though solid, almost works as a lubricating/release agent so that the formwork can be used several times.

Generally, paper impregnation is done with melamine formaldehyde (MF), urea–formaldehyde (UF) and melamine–urea–formaldehyde resins (MUF) (Roberts and Evans 2005) and phenolic resins. However, these materials are expensive when used in great quantities. Therefore, in this work it is aimed to prepare phenolic-type impregnated paper by using tannin-based resins to substitute synthetic resins. Condensed tannins are natural, environment-friendly, phenolic materials extracted from the bark of trees that have now been used industrially for considerable time as wood panel adhesives (Pizzi 1983). The effect of adhesive type and the surface quality of the resin impregnated papers were examined.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Plywood preparation

Plywood panels were prepared as the substrate for the resin impregnated paper. Five ply plywoods of 300 mm × 300 mm × 10 mm dimensions were prepared using 2 mm thick beech veneers. The resin for the plywood was prepared by mixing 116 parts by weight of formurea (a formaldehyde concentrate stabilized by urea, of mass content 65 % of formaldehyde and 21 % urea) and 13 parts urea and 30 parts water. The pH was set at 10–10.5 and the temperature was increased to 92–93 °C under mechanical stirring. The temperature reached 92 °C and the reaction continued for about 30 min at the same temperature. Then the pH was increased to 5–5.5 by addition of 10 % formic acid. After 1 h, the pH was increased to 9.5 by addition of NaOH 33 %, and then 41 parts of melamine and 19 parts of water were added to the reaction mixture. The water tolerance of the reaction mixture was checked every 10 min while the pH was allowed to fall by itself. When the water tolerance was about 300 %, 6.5 parts of second urea was added and the pH again reached 9.5. The reaction continued for 10–15 min and the water tolerance reached 170–180 %. The pH was readjusted to 9.5 and the resin cooled and stored. The glue spread used was 320 g/m<sup>2</sup> and the plywoods were pressed at 38 bar pressure and 150 °C press temperature for 420 s.

### 2.2 Impregnating resin preparation

Mimosa (*Acacia mearnsii*) bark tannin extract obtained from SILVA (St.Michele Mondovi, Italy) was used to prepare the resin. Five resins were prepared as follows: the mimosa tannin solution was prepared by mixing 100 parts of mimosa bark tannin extract with 100 parts of water and its pH was adjusted to pH 10 with 33 % of NaOH water solution. 50 parts of furfuryl alcohol were added to the tannin solution, then 6.5 % of hexamethylenetetramine (hexamine, as a 30 % solution in water) solids on tannin extract solids. The same procedure was repeated but the pH of the tannin solution was changed to pH 7 and hexamine was substituted by 7 % of paraformaldehyde or 20 % of formurea and a mixture of 7 % of paraformaldehyde + 20 % formurea (solids on tannin extract solid).

### 2.3 Gel time analyses and solid content

About 4 g of each resin were added into a test tube and placed in a water bath at boiling temperature at normal atmospheric pressure. The resins were stirred continuously with wire spring. The time taken to reach the gel point was recorded using a stopwatch. The test was done in triplicate



and the average gel time value was reported. For the solid content tests, 2 g of each resin were weighed before and after hardening at 103 °C for 12 h. The solid content values given were the average of three samples for each resin.

#### 2.4 Paper impregnation

The paper used in this study was laboratory filter paper of 30 cm × 27 cm dimensions. The filter paper sheets were manually impregnated in a basin filled with the resin. The resin loading was 172 g/m<sup>2</sup> and the final moisture content of the impregnated paper before pressing was 23 %. The impregnated papers were then pressed onto the surface of a particleboard or plywood panel at 180 °C and 30 bar pressure for 240 s. Surface properties of the laminated particleboards were determined according to relevant standards.

#### 2.5 Water vapour resistance

200 ml of water was filled in a 250 ml conical flask and brought to the boil. The surfaced board sample was placed on the top of the conical flask for 1 h with the paper facing the boiling water vapour. Later, the sample was maintained at room temperature for 24 h. Any changes on the surface of the paper laminates such as color changes, swelling or delamination were determined visually and the result was expressed based on standard classification from Grade 1 to Grade 5 according to EN 438-2 (2005).

#### 2.6 Cross-cut test

Six parallel incisions were done horizontally and vertically on the surface of the paper laminates by using a Stanley knife in order to create a grid of cuts on the paper surface. Transparent adhesive tape was then stuck on the cut area. The adhesive tape was then taken off abruptly. The number of paper squares taken off together with the adhesive tape were visually determined and counted. The results were expressed from Classification 0 to Classification 5 according to NF EN ISO 2409 (2005).

#### 2.7 Abrasion resistance

The abrasion resistance test was done according to the European standard EN 438-2 (2005). Paper strips surfaced with a thin layer of aluminium oxide powder were used as abrasive agent. The strips were fixed on rotating rubber disks and rubbed against the surface of the laminates. The abrasion levels were determined visually based on the initial indication of worn out paper in three quadrant. Rotation of the rubber disks were counted and the value were written down as abrasion value.

#### 2.8 MALDI-TOF-MS

The spectra of the two resins tannin + furfuryl alcohol and tannin + furfuryl alcohol + hexamine were recorded on a KRATOS Kompact MALDI AXIMA TOF 2 instrument. The irradiation source was a pulsed nitrogen laser with a wavelength of 337 nm. The length of a single laser pulse was 3 ns. The measurements were carried out using the following conditions: polarity-positive, flight path-linear, mass-high (20 kV acceleration voltage), and 100–150 pulses per spectrum. The delayed extraction technique was used by applying delay times of 200–800 ns. The samples were mixed with an acetone solution (10 mg/mL in acetone) of the matrix. As the matrix 2,5-dihydroxy benzoic acid was used. For the enhancement of ion formation NaCl was added to the matrix (10 mg/ml in water). The solutions of the sample and the matrix were mixed in the proportions 3 parts matrix solution + 3 parts polymer solution + 1 part NaCl solution, and 0.5–1 µL of the resulting solution mix were placed on the MALDI target. After evaporation of the solvent, the MALDI target was introduced into the spectrometer. The dry droplet sample preparation method was used.

#### 2.9 Solid state CP-MAS <sup>13</sup>C NMR

Solid state CPMAS (cross-polarisation/magic angle spinning) <sup>13</sup>C NMR spectra of the two hardened resins tannin + furfuryl alcohol and tannin + furfuryl alcohol + hexamine were recorded on a Bruker AVANCE 300 spectrometer at a frequency of 75.47 MHz. Chemical shifts were calculated relative to tetramethyl silane (TMS). The rotor was spun at 4 kHz on a double-bearing 7 mm Bruker probe. The spectra were acquired with 5 s recycle delay, a 90° pulse of 5 µs and a contact time of 1 ms. The number of transients was 3000.

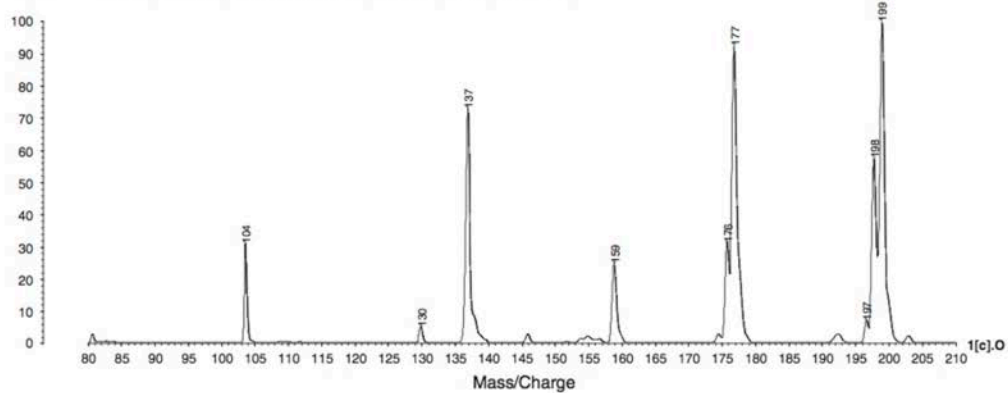
**Table 1** Gel time and resin solid content of the resins  
**Tab. 1** Gelierzeit und Feststoffgehalt der Harze

Resin	Gel time (s)	Solid content (%)
Mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol	600	50
Mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol + 6.5 % hexamine solution (33 % solution)	364	51
Mimosa tannin at pH 7 + 50 parts furfuryl alcohol, 7 % paraformaldehyde	360	53
Mimosa tannin at pH 7 + 50 parts furfuryl alcohol, 20 % Formurea	352	54
Mimosa tannin at pH 7 + 50 parts furfuryl alcohol, 7 % paraformaldehyde + 20 % formurea	354	56

**a** Sample **mimosa tannin + furfuryl alcohol**; mass range: 80-210 Da

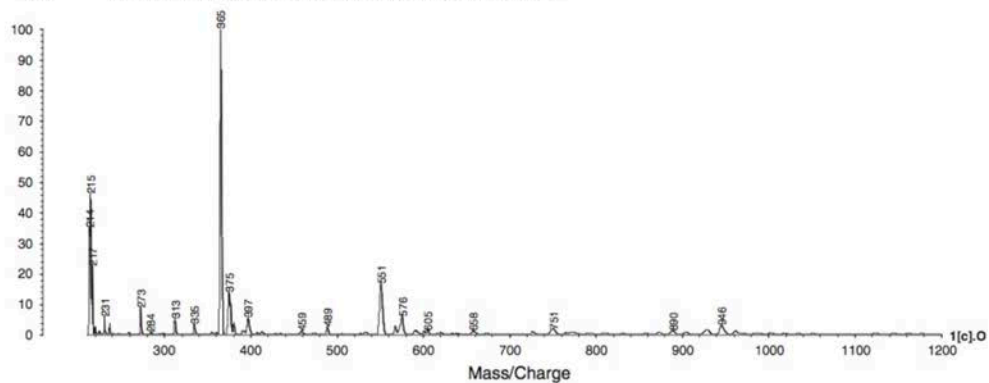
10 mg/mL DHB/Acetone -- 4 mg/mL Pizzi Sample P-1/Acetone/H<sub>2</sub>O  
 Data: Pizzi 21012-02 B\_0009.O7[c] 16 Feb 2012 13:44 Cal: tof-PEG1450-10000 16 Feb 2012 13:44  
 Shimadzu Biotech Axima ToF<sup>2</sup> 2.7.2.20070105: Mode Linear, Power: 125, P.Ext. @ 10000 (bin 149)

%Int. 674 mV[sum= 229897 mV] Profiles 1-341 Smooth Av 150 -Baseline 200

**b** Sample **mimosa tannin + furfuryl alcohol**; mass range: 210-1200 Da

10 mg/mL DHB/Acetone -- 4 mg/mL Pizzi Sample P-1/Acetone/H<sub>2</sub>O  
 Data: Pizzi 21012-02 B\_0009.O7[c] 16 Feb 2012 13:44 Cal: tof-PEG1450-10000 16 Feb 2012 13:44  
 Shimadzu Biotech Axima ToF<sup>2</sup> 2.7.2.20070105: Mode Linear, Power: 125, P.Ext. @ 10000 (bin 149)

%Int. 171 mV[sum= 58269 mV] Profiles 1-341 Smooth Av 150 -Baseline 200



**Fig. 1** MALDI-TOF peaks for mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol: **a** 80–210 Da range, **b** 210–1200 Da range

**Abb. 1** MALDI-TOF Peaks für Mimosatannin bei pH 10 + Furfurylalkohol: **a** im Bereich 80–210 Da, **b** im Bereich 210–1200 Da

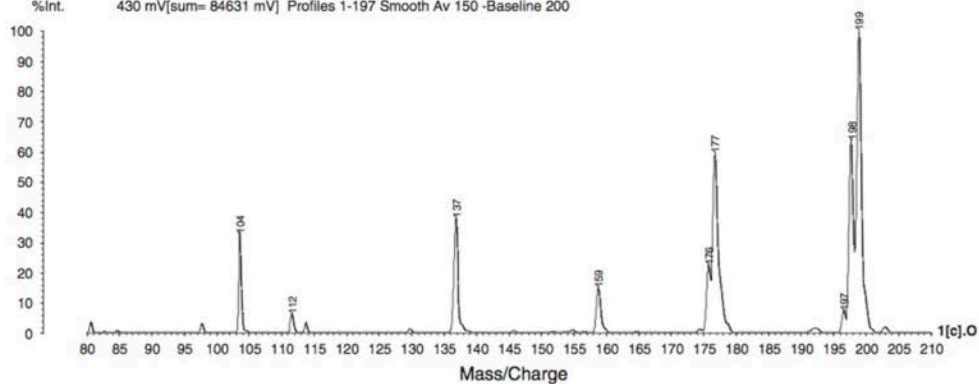
### 3 Results and discussion

Five formulations were developed for paper impregnation and they were first scanned for gel time and resin solids content. Table 1 shows the gel time and resin solids content for each resin. For the formulation composed of mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol the gel time was 600 s, and by further addition of hexamine the gel time was reduced to 364 s. This shows that co-condensation of

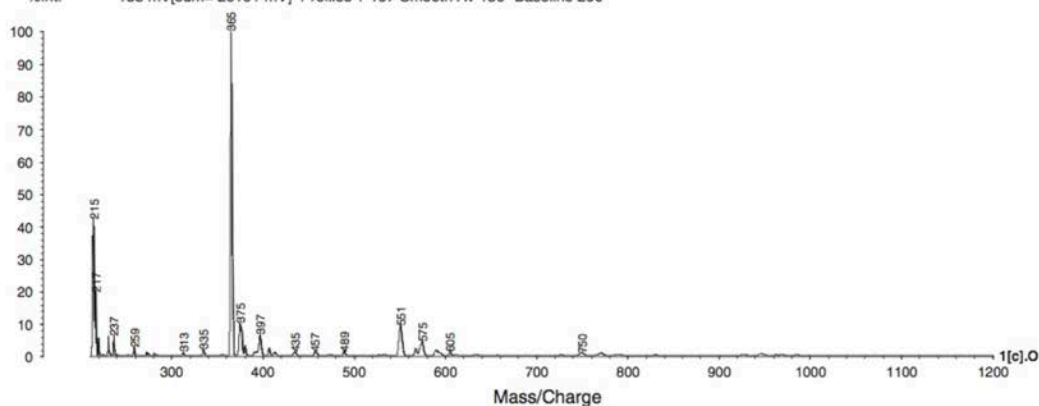
tannin extract with furfuryl alcohol in absence of formaldehyde does indeed occur and yields a bond. pH 10 had to be used because no gel time could be attained at mimosa tannin solution at pH 7 + furfuryl alcohol alone (Ummi Hani Abdullah and Pizzi 2012). This might be due to low reactivity of this tannin solution towards furfuryl alcohol and/or the well-known absence of self condensation of furfuryl alcohol other than at very acid pHs (Pizzi et al. 2008). However, with the addition of paraformaldehyde

**a** Sample *mimosa* tannin + furfuryl alcohol+ hexamine ; mass range: 80-210 Da

10 mg/mL DHB/Acetone -- 4 mg/mL Pizzi Sample P-2/Acetone/H<sub>2</sub>O  
 Data: Pizzi 21012-02\_B\_0012.O9[c] 16 Feb 2012 13:49 Cal: tof-PEG1450-10000 16 Feb 2012 13:44  
 Shimadzu Biotech Axima ToF<sup>2</sup> 2.7.2.20070105: Mode Linear, Power: 125, P.Ext. @ 10000 (bin 149)  
 %Int. 430 mV[sum= 84631 mV] Profiles 1-197 Smooth Av 150 -Baseline 200

**b** Sample *mimosa* tannin + furfuryl alcohol+ hexamine; mass range: 210-1200 Da

10 mg/mL DHB/Acetone -- 4 mg/mL Pizzi Sample P-2/Acetone/H<sub>2</sub>O  
 Data: Pizzi 21012-02\_B\_0012.O9[c] 16 Feb 2012 13:49 Cal: tof-PEG1450-10000 16 Feb 2012 13:44  
 Shimadzu Biotech Axima ToF<sup>2</sup> 2.7.2.20070105: Mode Linear, Power: 125, P.Ext. @ 10000 (bin 149)  
 %Int. 133 mV[sum= 26191 mV] Profiles 1-197 Smooth Av 150 -Baseline 200



**Fig. 2** MALDI-TOF peaks for *mimosa* tannin at pH 10 + furfuryl alcohol + hexamine: **a** 80–210 Da range, **b** 210–1200 Da range

**Abb. 2** MALDI-TOF Peaks für Mimosatannin bei pH 10 + Furfurylalkohol + Hexamin: **a** im Bereich 80–210 Da, **b** im Bereich 210–1200 Da

and formurea gel time values can be obtained showing cross-linking through methylene bridges both at the A-ring sites of the tannin, reaction of the hydroxymethyl group of furfuryl alcohol on the same tannin sites and at the reactive sites of the furfuryl alcohol (Pizzi 2008).

In previous work, thermomechanical analysis (TMA) of *mimosa* tannin solution at pH 10 + furfuryl alcohol gave good max MOE values of 2400 MPa. Therefore, this resin was initially chosen to impregnate the paper. The surface properties of the laminated plywood were tested

for water vapour resistance, cross-cut test and abrasion resistance. The water vapour test showed a major change in the paper surface colour but without any delamination or swelling of the impregnated paper and was rated as Grade 2 according to EN 438-2. To improve the performance, a hardener, namely hexamine, was also added at pH 10 as this hardener works best at this pH (Pizzi et al. 2009). However, addition of a small amount of hexamine showed the same result and the overlay paper was rated again as Grade 2.

**Table 2** Oligomers identified by MALDI-TOF mass spectrometry in both mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol and in mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol + hexamine**Tab. 2** Mittels MALDI-TOF bestimmte Oligomere in Mimosatannin bei pH 10 + Furfurylalkohol sowie in Mimosatannin bei pH 10 + Furfurylalkohol + Hexamin

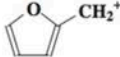
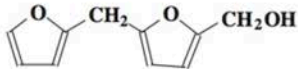
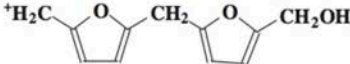
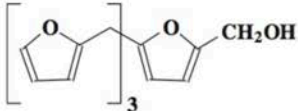
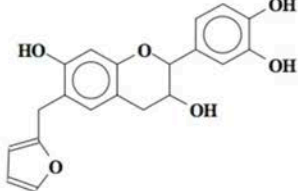
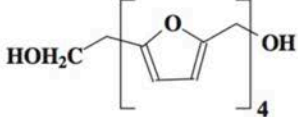
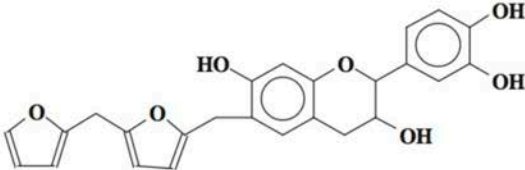
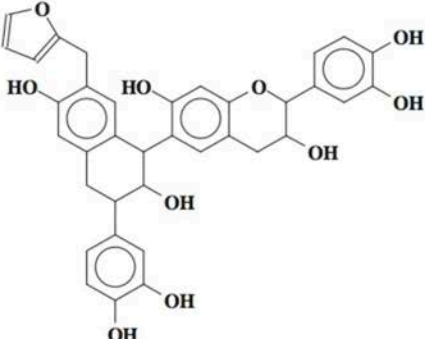
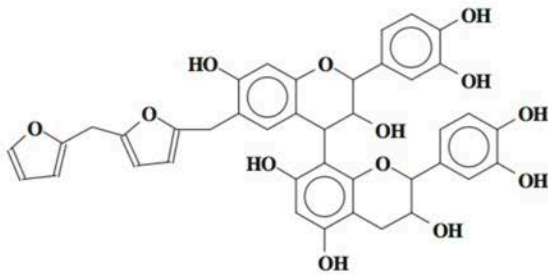
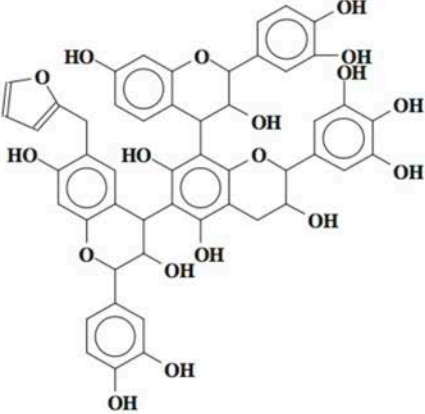
Peak (Da) experimental	Calculated	Species
104	103	
198/199	201	
215	215	
365	365	
375	376	
397	401	
459	457	

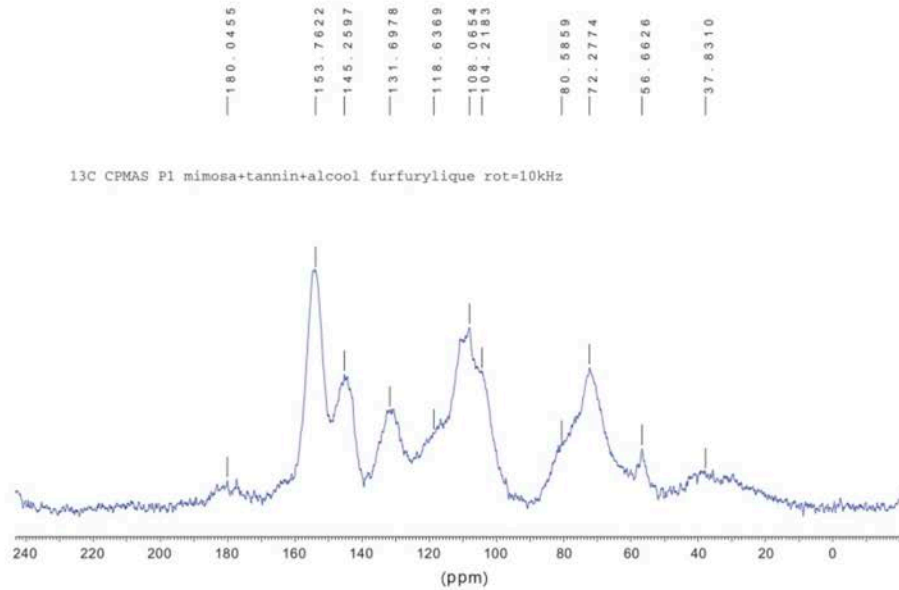


Table 2 continued

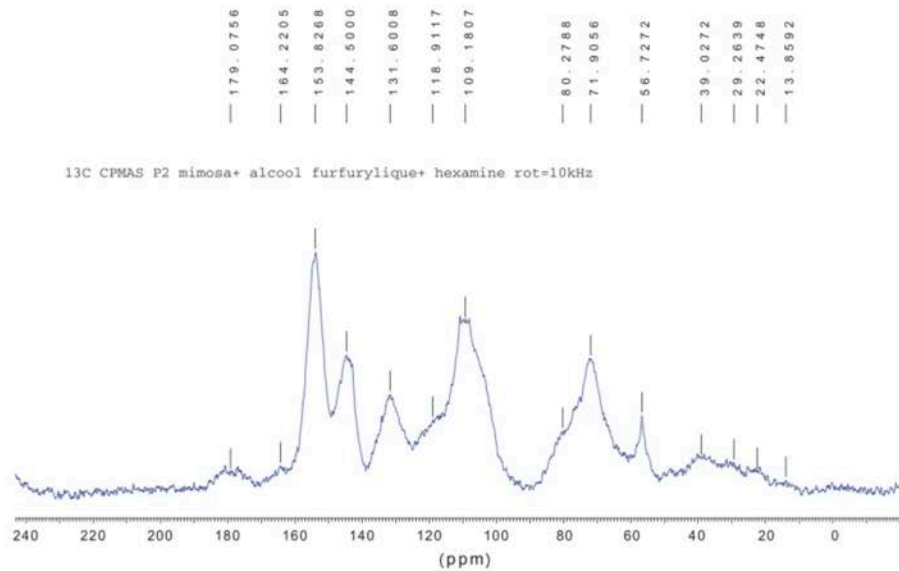
Peak (Da) experimental	Calculated	Species
658	651	
751	751	
946	946	

To check if coreaction of tannin and furfuryl alcohol occurs MALDI-TOF analysis of reacted mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol and mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol with the addition of hexamine were done in the molecular weight range from 80 to 1200 Da (Figs. 1a,b, 2a,b).

The apparent lack of difference between the MALDI-TOF spectra of the two cases indicates that the contribution of hexamine is small. Table 2 shows the different oligomers formed. All the peak values are based on the MW of the species + 23 Da due to the  $\text{Na}^+$  of the NaCl matrix



**Fig. 3** CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR of hardened resin 100 parts of mimosa tannin + 100 parts of water at pH 10 + 50 parts of Furfuryl alcohol  
**Abb. 3** CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR von gehärtetem Harz und 100 Teile Mimosatannin + 100 Teile Wasser bei pH 10 + 50 Teile Furfurylalkohol



**Fig. 4** CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR of hardened resin 100 parts of mimosa tannin + 100 parts of water at pH 10 + 50 parts of Furfuryl alcohol + 6.5 parts of hexamine (hexamine as a 30 % solution in water)  
**Abb. 4** CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR von gehärtetem Harz und 100 Teile Mimosatannin + 100 Teile Wasser bei pH 10 + 50 Teile Furfurylalkohol + 6,5 Teile Hexamin (Hexamin als 30-prozentige Lösung in Wasser)

**Table 3** Surface quality of the resin impregnated papers  
**Tab. 3** Oberflächenqualität der harzimpregnierten Papiere

Resin	Water vapour resistance	Cross-cut test	Abrasion resistance
Mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol	Grade 2	Grade 3	265
Mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol + 6.5 % hexamine solution (33 % solution)	Grade 2	Grade 3	262
Mimosa tannin + 50 parts furfuryl alcohol, 7 % paraformaldehyde	Grade 3	Grade 1	310
Mimosa tannin + 50 parts furfuryl alcohol, 20 % formurea	Grade 5	Grade 1	311
Mimosa tannin + 50 parts furfuryl alcohol, 7 % paraformaldehyde + 20 % formurea	Grade 5	Grade 1	319
Mimosa tannin at pH 10, 20 % formurea: CONTROL	Grade 5	Grade 1	258

used. Both Figs. 1 and 2 show peaks at 104, 198/199 Da (Table 2), 215, 365 and 397 Da indicating that the self condensation of furfuryl alcohol does indeed occur also under very alkaline conditions and not only under very acid conditions as always thought (Pizzi et al. 2008). The most common flavonoid repeating units present in extracted mimosa tannins are fisetinidin, robinetinidin and delphinidin (Pasch et al. 2001). The peak at 375 Da is an oligomer formed by a fisetinidin monomer reacted with furfuryl alcohol. At 658 Da the oligomer is formed by a fisetinidin dimer reacted with one furfuryl alcohol. The whole series of oligomers at 375, 458, 658, 751 and 946 Da was identified as products of coreaction between flavonoid monomers, dimers and trimers characteristic of mimosa tannin with furfuryl alcohol and furfuryl alcohol pre reacted oligomers.

To check what the contribution of hexamine is to the resin system CP-MAS <sup>13</sup>C NMR analysis on the hardened resins was carried out. This was done on two resin systems, considering the improvement in performance and gel time observed, namely reacted mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol and mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol + hexamine. The spectra in Figs. 3 and 4 show that the differences are small but significant and indicate what the contribution of hexamine is. Thus, while the peak at 37.8/39 ppm are the signals characteristic of the unreacted C4 site of flavonoids, the spectrum in Fig. 4, thus when hexamine is present, shows peaks at 29 and 22 ppm. These are the methylene (–CH<sub>2</sub>–) cross-links obtained by reaction of the formaldehyde produced by hexamine decomposition with the aromatic nuclei of the flavonoids

and the furfuryl alcohol. This explains the greater level of cross-linking and faster gel time observed in Table 1 when hexamine is added.

Papers impregnated with the alternative systems mimosa tannin solution at pH 7 + furfuryl alcohol + paraformaldehyde and/or + formurea show better improvement in water vapour resistance. Paper impregnated with mimosa tannin solution at pH 7 + furfuryl alcohol + paraformaldehyde was rated Grade 3 meaning there was moderate change in colour and/or gloss on the surface of the paper. Addition of formurea greatly improved the water vapour resistance. Both the impregnated papers with mimosa tannin at pH 7 + furfuryl alcohol either + formurea or a mixture of paraformaldehyde + formurea showed the best result with no visible color change and were rated Grade 5.

The results for cross-cut test and abrasion resistance are shown in Table 3. The cross-cut test is used to estimate the level of cohesion of the coating material and its adhesion to the substrate, while the abrasion resistance test was done to determine the resistance of the coating material to abrasive stress (Istek et al. 2010). Both of these tests were done according to European Standard NF EN ISO 2409 (2005) and EN 438-2 (2005) respectively. Paper impregnated with mimosa tannin at pH 10 + furfuryl alcohol either with or without hexamine were rated Grade 3, while with paraformaldehyde or formurea or their mix were found to be very effective in the cross-cut test and were rated Grade 1 (Table 3). The abrasion resistance of mimosa tannin solution at pH 7 + furfuryl alcohol + paraformaldehyde and formurea gave the highest value. It is important to point out that there was not much of an effect of the different hardeners on the abrasion resistance of the impregnated paper. It must also be pointed out that the control resin based on mimosa tannin + formurea (Table 3) without furfuryl alcohol also gave good water vapour resistance and cross-cut test values, although lower abrasion resistance. This resin however has a great defect, as it is extremely difficult to impregnate the paper with it due to its viscosity. Thus, while the systems based on mimosa tannin + furfuryl alcohol + another hardener present viscosities at 25 °C of around 960 centipoises, the control resin presents a viscosity of 16300 centipoises hence its difficulties of utilisation.

#### 4 Conclusion

This work studied the surface quality of plywood panels coated with tannin/furfuryl alcohol impregnated papers. Several different hardeners like hexamine, paraformaldehyde, formurea and a mixture of formurea and paraformaldehyde were added in small quantities to these resins. The best impregnated papers were found to have an



excellent water vapour resistance and cross-cut test values according to the hardeners added. On the whole, plywood coated with mimosa tannin with a mixture of formaldehyde and paraformaldehyde showed better performance than the others.

### References

- Abdullah UH, Pizzi A (2012) Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde. *Eur J Wood Wood Prod*. doi: 10.1007/s00107-012-0629-4
- Arsilan M, Simsek O, Subasi S (2005) Effects of formwork surface materials on concrete lateral pressures. *Constr Build Mater* 19:319–325
- European Norm EN 438-2 (2005). Abrasion resistance
- European Norm EN ISO 2409 (2005). Paint and varnishes-cross cut test
- Istek A, Aydemir D, Aksu S (2010) The effect of décor paper and resin type on the physical, mechanical, and surface quality properties of particleboards coated with impregnated décor papers. *BioResources* 5(2):1074–1083
- Kandelbauer A, Petek P, Medved S, Pizzi A, Teischinger A (2010) On the performance of a melamine-urea formaldehyde resin for decorative paper coatings. *Eur J Wood Prod* 68:63–75
- Ling Y, Leo KC (2000) Reusing timber formwork: importance of workmen's efficiency and attitude. *Build Environ* 35:135–143
- Nemli G (2008) Factors affecting some quality properties of the decorative surface overlays. *J Mater Process Technol* 195:218–223
- Nemli G, Usta M (2004) Influence of some manufacturing factors on the important quality properties of melamine-impregnated papers. *Build Environ* 39:567–570
- Pallett PF (2003) Formwork and falsework. *Adv Concr Technol* 4:3–27
- Pasch H, Pizzi A, Rode K (2001) MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer* 42:7531–7539
- Pizzi A (1983) Tannin-based wood adhesives. In: Pizzi A (ed) *Wood adhesives chemistry and technology*. Marcel Dekker, New York
- Pizzi A (2008) Chapter 8. In: Gandini A, Belgacem N (eds) *Monomers, polymers and composites from renewable resources*
- Pizzi A, Tondi G, Pasch H, Celzard A (2008) MALDI-TOF Structure determination of complex thermoset networks—polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. *J Appl Polym Sci* 110(3):1451–1456
- Pizzi A, Kueny R, Massetau B, Carpentier D, Krebs A, Loiseau F, Molina A, Ragoubi M (2009) High resin content natural matrix-natural fibre biocomposites. *Ind Crops Prod* 30:235–240
- Roberts RJ, Evans PD (2005) Effects of manufacturing variables on surface quality and distribution of melamine formaldehyde resin in paper laminates. *Composites Part A* 36:95–104

## **2.3 Remarques sur la qualité de surface des contreplaqués recouverts d'un papier imprégné avec une résine à base de tannins de Mimosa (*Acacia mearnsii*) et dans un autre cas avec une résine mélamine urée-formaldéhyde : Effets de la teneur en humidité des papiers imprégnés de résine avant pressage sur les propriétés physiques des contreplaqués recouverts obtenus**

International Wood Products Journal, 4(4): 253- 256.

### **Résumé**

Une comparaison a été réalisée entre les qualités de surface des papiers imprégnés avec une résine de tannin de Mimosa et de ceux imprégnés avec une résine MUF. L'humidité des papiers imprégnés ont été fixées à 10% et à 23%, avant le pressage sur un contreplaqué de hêtre. Il a été montré que la teneur en humidité avant pressage des papiers imprégnés a une influence sur leurs résistances à l'abrasion, que ce soit pour la résine à base de tannins de Mimosa mais également pour la résine MUF. Des tests de colorimétrie ont été réalisés afin d'obtenir une relation entre les différents teneurs en humidité avant pressage et les différentes couleurs observées des papiers. Les papiers imprégnés à 23% d'humidité avec de la résine à base de tannins de Mimosa sont plus clairs que les papiers imprégnés avec des résines à base de tanins de Mimosa à 10% d'humidité. Conformément aux attentes standards, les papiers imprégnés de résine à base de tannins de Mimosa, en comparaison aux papiers imprégnés avec de la résine MUF, ont donné d'excellents résultats pour les tests de résistance à la vapeur d'eau, pour les essais de quadrillage et de résistance à l'abrasion.

# Note on surface quality of plywood overlaid with mimosa (*Acacia mearnsii*) tannin and melamine urea formaldehyde impregnated paper: effects of moisture content of resin impregnated papers before pressing on physical properties of overlaid panels

U. H. Abdullah<sup>\*1,3</sup>, X. Zhou<sup>2,3</sup>, A. Pizzi<sup>3,4</sup> and A. Merlin<sup>5</sup>

The surface quality of papers impregnated with a mimosa tannin resin and a MUF resin for application as surface coating on wood panels was compared. The impregnated papers were conditioned to 23% and 10% moisture contents and pressed on to beech plywood. Moisture content of the impregnated papers before pressing was found to influence the abrasion resistance for both mimosa tannin resin and MUF resin impregnated papers. Colour measurements were carried out to relate the different paper colours to the two different moisture contents at pressing. Mimosa tannin impregnated papers at 23% moisture content had a lighter shade compared to impregnated papers with mimosa tannin resins at 10% moisture content. Impregnated papers with mimosa tannin resin gave excellent results for water vapour resistance, cross-cut test and abrasion resistance compared to papers impregnated with MUF resin according to relevant standards.

**Keywords:** Mimosa tannin, Resin impregnated paper, Surface quality, Colour measurement

## Introduction

Wood based panels are widely used in the construction of cabinets, furniture, flooring, panelling, construction and other industrial product applications. These panels are used either in their natural state or covered. The covering materials can be paints, veneer, laminating plastics or impregnated papers (Papadopoulou *et al.* 2011). Many laminated wood panels are covered with resin impregnated paper (Kandelbauer *et al.* 2010). These impregnated papers reduce the absorption of liquid water and water vapour, retard the release of formaldehyde (Kim *et al.* 2006), improve the abrasion resistance and improve weathering resistance of the panel surface.

An effective approach to protecting plywood from weathering is to bond resin impregnated paper or polymer overlays to one or both of the face veneers. Knight and Doman (1967) bonded paper overlays impregnated with phenolic or cresylic resin to African

mahogany (*Khaya* spp.) plywood and exposed the overlaid plywood to natural weathering. Some of the overlays 'proved extremely effective in reducing colour change and surface checking (of the plywood) although none of the overlays had completely retained their colour and gloss after 9 years exposure'. Acrylic polymer overlays were significantly able to reduce weathering failure of southern pine plywood exposed to natural weathering in Mississippi for 2 years, and the same study noted that thick kraft paper overlays performed well especially when they contained a durable resin (Barnes 1976). Overlays enhance the performance of paints applied to plywood (Knight and Doman 1967; Selbo 1969). For example, Black *et al.* (1976) observed that overlaid and painted softwood plywood was free of checks after 10 years of exposure in Wisconsin or Mississippi.

Usually, paper impregnation is done in a double bath process; firstly in a bath containing either a mixture of melamine formaldehyde and urea formaldehyde resins or just with a urea formaldehyde resin, after which the papers impregnated with these resins are then coated in a second bath with melamine formaldehyde resin before being dried and then pressed onto a wood panel surface (Roberts and Evans 2005). However, all these resins are derived from non-renewable resources. With dwindling petroleum resources and unstable fossil fuel prices, there

<sup>1</sup>Faculty of Forestry, Universiti Putra Malaysia, Serdang, Selangor, Malaysia

<sup>2</sup>South West Forestry University, Kunming, China

<sup>3</sup>LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France

<sup>4</sup>King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

<sup>5</sup>LERMAB, University of Lorraine, Vandoeuvre les Nancy, France

\*Corresponding author, email ummirz@yahoo.com



exists a great deal of uncertainty about the future cost of such synthetic resins. Moreover, formaldehyde emission in the environment continues to be a major health and environmental safety concern especially for aminoplastic resins (Kim 2009).

Therefore, in this study, tannins were used which are easily available, non-toxic, environmentally friendly and relatively inexpensive to substitute the synthetic resins. Besides that, tannins are phenolic materials extracted from the bark trees that have now been used industrially for some considerable time as wood panel adhesives (Pizzi 1983). The objective of this study was to determine the surface quality on the surface of the plywood overlaid with mimosa tannin resin and compare results with the surface quality of the paper impregnated with MUF resin. The impregnated papers were conditioned at 23% and 10% moisture content before being pressed. Additionally, colour measurements on the papers impregnated with mimosa tannin resin were made.

## Materials and methods

### Plywoods preparation

Five-ply plywoods were prepared of 2 mm thick beech veneer (*Fagus sylvatica*) of 300 × 300 × 10 mm dimension. The glue spread was 320 gm<sup>-2</sup> double glue line and the plywoods were pressed at 38 bar pressure, 150°C press temperature and for 420 s. The resin used was MUF resin prepared in the laboratory as stated below.

### MUF resin preparation for plywood production

The MUF resin was prepared according to a reported procedure (Zhou et al. 2012). Thirteen parts of urea and 30 parts of water were added to 116 parts by weight of formurea (a formaldehyde concentrate stabilised by urea, of mass content of 65% formaldehyde and 23% urea). The pH was set at 10.0–10.5 by adding NaOH (33% solution in water) and the temperature was brought to 92–93°C under mechanical stirring and the reaction was continued for 30 min at the same temperature. Then, the pH was brought to 5.0–5.5 by addition of 10% formic acid. After 1 h, the pH was brought to 9.5 with the addition of NaOH (33% solution in water). Forty-one parts of melamine premixed with 19 parts of water were then added to the reaction mixture. The water tolerance of the reaction mixture was checked every 10 min, while the pH was allowed to fall by itself. Water tolerance is a direct measure of the extent of condensation of the MUF resin and indicates the percentage of water in the reaction mixture that the MUF resin can tolerate before precipitating out (Pizzi 2003). When the water tolerance was about 300%, 6.5 parts of second urea was added and the pH was brought again to 9.5. The reaction was continued until the water tolerance reached 170–180%. The pH was readjusted to 9.5 and the resin was cooled and stored. The solid content of this resin was 60%, the gel time was 59 s and the viscosity was 350 mPa.

### Preparation of mimosa tannin impregnating resin

Mimosa (*Acacia mearnsii*) bark tannin extract obtained from SILVA Chimica (St Michele Mondovi, Italy) was used to prepare the tannin resin. One hundred parts of mimosa bark tannin extract was mixed with 100 parts of water and its pH was adjusted to pH 7 with NaOH (33%

solution in water). Then, 50 parts of furfuryl alcohol was added to the tannin solution. Then, 20% of formurea (from tannin extract solid) was added. The whole mixture was then mixed thoroughly for 10 min under mechanical stirring. The resin was then ready for use.

### Preparation of MUF impregnating resin

MUF resins were prepared according to a known procedure exposed (Kandelbauer et al. 2010) with melamine urea/formaldehyde molar ratio of 1:1.9 and a melamine/urea weight ratio of 47:53. To 442.0 parts of formalin (37%) were added 119.24 parts of urea, 105.76 parts of melamine and 60 parts of water. The pH was set to 10.0–10.4 with the addition of NaOH (33% solution in water) and the temperature was brought to 90°C under mechanical stirring. The pH was then lowered to 7.8 after reaching the reaction temperature and the reaction was continued at the same temperature. The pH of the reaction mixture was allowed to fall down to 7.3–7.4 during the reaction. The water tolerance of the reaction mixture was checked every 10 min. When the water tolerance reached a value of 180–200%, the reaction mixture was cooled to room temperature. The final water tolerance was 150% at room temperature.

### Paper impregnation

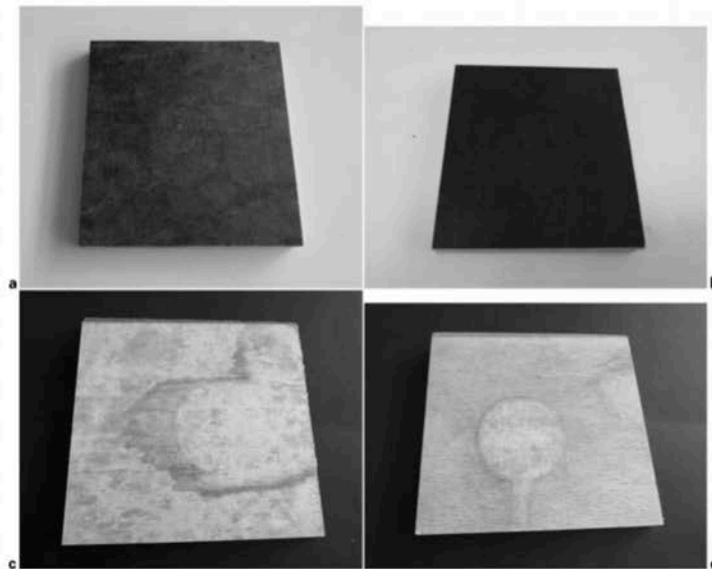
Papers used for impregnating the resin were laboratory filter paper of 30 × 27 cm dimension with 60 gm<sup>-2</sup> paperweight. The filter papers were manually impregnated by hand in a basin filled with the mimosa tannin resin. The filter papers were soaked in the mimosa tannin resin for 2 min. A steel cylinder was used to ensure the homogeneous spreading of the resin and to remove any excess of the resin. Each paper was weighted before and after impregnation to determine the amount of impregnated resin. The resin loading was 172 ± 2 gm<sup>-2</sup>. After impregnation, the papers were left on a bench for natural drying to the desired moisture content and the moisture contents were checked with a moisture meter. Final moisture content of the paper impregnated with mimosa tannin resin before pressing was 23% and 10%. Once the moisture contents were reached, the impregnated papers were then pressed on the surface of the plywood at 180°C, 30 bar pressure and 240 s. The same procedures were repeated as above using MUF resin.

### Surface quality tests

The water vapour resistance test, cross-cut test and abrasion resistance test were performed according to the European Norm 438-2 (2005b), European Norm NF EN ISO 2409 (1994) and European Norm EN 438-2 (2005a) respectively. The samples for the surface quality test were cut from the plywood overlaid with mimosa tannin resin and MUF resin impregnated papers according to the standards stated. The test was triplicated for each plywood panel and the results were classified according to the standards.

### Colour measurement

The colour of paper impregnated with mimosa tannin resin at 23% and 10% moisture content were measured using a colorimeter with a standard illuminant D65 and 10° circular illumination. The results were characterised by three parameters which are  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  according to the CIE Lab system. These parameters were used to



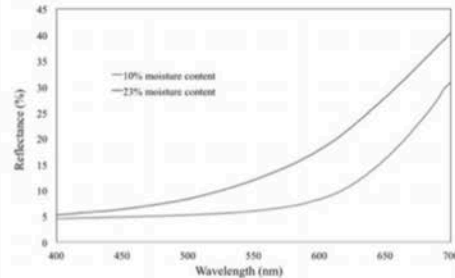
a paper impregnated with mimosa tannin at 23% moisture content; b paper impregnated with mimosa tannin at 10% moisture content; c paper impregnated with MUF resin at 23% moisture content; d paper impregnated with MUF resin at 10% moisture content

1 Effect of water vapour resistance test on surface of the plywood overlaid with mimosa tannin resin and MUF resin impregnated papers at 23% and 10% moisture contents

calculate the colour difference  $\Delta E^*$  between these samples.

**Results and discussion**

The results of the water vapour resistance, cross-cut test and abrasion resistance tests are shown in Table 1. Plywood overlaid with mimosa tannin resin impregnated paper were rated as grade 5 meaning no visible colour change during exposure to water vapour (Fig. 1a and b). However, plywood overlaid with MUF resin impregnated paper showed very poor water vapour resistance (grade 2) but still without any delamination or swelling of the impregnated paper (Fig. 1c). This may be because the urea component of the resin reduced water resistance of the cured adhesive (Pizzi 1994). Plywood overlaid with MUF resin impregnated paper at 10% moisture content was rated as grade 3 meaning that there was moderate change in colour on the surface of the paper (Fig. 1d). For the cross-cut test, plywood overlaid with mimosa tannin resin at both moisture contents and MUF resin impregnated paper at 10% moisture content were rated with grade 1, i.e. there was small detachment of coating at the intersections of cuts, affecting only 5%



2 Reflectance curve of paper impregnated with mimosa tannin resin and pressed on to plywood at 23% and 10% moisture contents

of the cut. The sample overlaid with MUF resin impregnated paper at 23% was rated as grade 3 because the coating came off together with the adhesive tape in various place and affected 15% of the cut. Abrasion resistance, however, was influenced by the moisture content of the impregnated paper. The abrasion

Table 1 Surface quality properties of plywoods overlaid with mimosa tannin resin and MUF resin impregnated papers at 23% and 10% moisture contents

Surface properties	Mimosa tannin resin		MUF	Resin
	23% moisture content	10% moisture content	23% moisture content	10% moisture content
Water vapour resistance	Grade 5	Grade 5	Grade 2	Grade 3
Cross-cut test	Grade 1	Grade 1	Grade 3	Grade 1
Abrasion resistance (cycle)	311	340	200	278



**Table 2** Average of the measurement at 10 different points for colour measurement of plywoods overlaid with mimosa tannin resin impregnated papers at 23% and 10% moisture contents

Parameters	Paper impregnated with mimosa tannin resin at 23% moisture content	Paper impregnated with mimosa tannin resin at 10% moisture content
$L^*$	43.48	31.52
$a^*$	13.78	11.02
$b^*$	21.67	8.63
$c^*$	25.68	13.94
$h^*$	57.54	37.76

resistance of samples overlaid with mimosa tannin resin impregnated paper at 10% moisture content was slightly higher than that of samples prepared at 23% moisture content. This might be because of different degrees of precondensation in different dried papers (Kandelbauer et al. 2010). During paper impregnation the resin is not completely cured, final curing is completed during hot pressing of the board (Nemli et al. 2004). The abrasion resistance of plywood overlaid with MUF resin impregnated papers for both moisture contents was lower than that of samples overlaid with mimosa tannin impregnated paper.

It is interesting to highlight the different colour obtained between mimosa tannin impregnated paper at 23% and 10% moisture content (Fig. 2). The paper impregnated at 10% moisture content has a much darker colour compared to the paper impregnated at 23% moisture content (Table 2). The value of  $L^*$  for the former was lower than that of paper impregnated at 23% moisture content. The value of  $b^*$  for the impregnated paper at 23% moisture content was higher compared to impregnated paper at 10% moisture content, indicating that the paper impregnated at 23% moisture content was more yellow. There was only a small difference in the red colour between these two samples. The colour difference  $\Delta E^*$  between these two samples was 17.98.

These findings indicate that for a number of overlay applications such as in shuttering board for cement formwork, the dark colour is of no consequence, and even for dark colour decorative laminated flooring, kitchen and bathroom applications. Environmentally friendly resins of natural origin such as the tannin resins of the type presented here are suitable for industrial application and capable of substituting synthetic resins such as melamine formaldehyde resin.

## Conclusions

Plywood overlaid with mimosa tannin resin impregnated paper was better when compared to the paper

impregnated with a good MUF resin. Thus, darker lamination papers impregnated with mimosa tannin resin are an excellent substitute of MUF resin impregnated papers, but cannot compete with these latter for the light colours. Additional work is needed to further characterise the surface properties of the plywood overlaid with mimosa tannin resin impregnated papers such as scratch resistance, stain resistance and cigarette resistance which will be interesting for flooring and furniture applications.

## References

- Barnes, H. M. 1976. Overlays for southern pine substrates. *Forest Prod. J.* 26(6): 36-42.
- Black, J. M., Lutz, J. F., and Mraz, E. A. 1976. Performance of softwood plywood paper during 10 years exposure to weather. *Forest Prod. J.* 26(4): 24-27.
- European Norm EN 438-2. 2005a. Wood based panels – melamine faced board for interior uses – test methods. Abrasion resistance (in French).
- European Norm EN 438-2. 2005b. Wood based panels – melamine faced board for interior uses – test methods. Water vapour resistance (in French).
- European Norm NF EN ISO 2409. 1994. Paint and varnishes-cross cut test (in French).
- Kandelbauer, A., and Tieschinger, A. 2010. Dynamic mechanical properties of decorative papers impregnated with melamine formaldehyde resin. *Eur. J. Wood Prod.* 68: 179-187.
- Kandelbauer, A., Petek, P., Medved, S., Pizzi, A., and Teischinger, A. 2010. On the performance of a melamine-urea formaldehyde resin for decorative paper coatings. *Eur. J. Wood Prod.* 68: 63-75.
- Kim, S. 2009. Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission. *Bioresource Technol.* 100: 744-748.
- Kim, S., and Kim, H.-J. 2006. Anti-bacterial performance of colloidal silver-treated laminate wood flooring. *Int. Biodeter. Biodegr.* 57: 155-162.
- Knight, R. A. G., and Doman, L. S. 1967. Surface protection of plywood by resin-treated papers. *Wood.* 32(1): 31-33.
- Nemli, G., and Usta, M. 2004. Influence of some manufacturing factors on the important quality properties of melamine-impregnated papers. *Build. Environ.* 39: 567-570.
- Papadopoulou, E., Hatjissaa, A., Estrine, B., and Marinkovic, S. 2011. Novel use of biomass derived alkyl-xylosides in wetting agent for paper impregnation suitable for the wood-based industry. *Eur. J. Wood Prod.* 69: 579-585.
- Pizzi, A. 1983. *Wood adhesives chemistry and technology*. New York: Marcel Dekker.
- Pizzi, A. 1994. *Advanced wood adhesives technology*. New York/Basel/Hong Kong: Marcel Dekker.
- Pizzi, A. 2003. Melamine-formaldehyde adhesives. In Pizzi and Mittal 2003, 653-680.
- Roberts, R. J., and Evans, P. D. 2005. Effects of manufacturing variables on surface quality and distribution of melamine formaldehyde resin in paper laminates. *Composites: Part A* 36: 95-104.
- Selbo, M. L. 1969. Performance of Southern pine plywood during five years exposure to weather. *Forest Prod. J.* 19(8): 56-60.
- Zhou, X., Pizzi, A., and Du, G. 2012. The effect of nanoclay on melamine-urea-formaldehyde wood adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* 26: 1341-1348.

## **2.4 Papier stratifié à haute pression avec des résines à base de tannins de Mimosa (*Acacia mearnsii*)**

International Wood Products Journal, soumis 26 Janvier 2014

### **Résumé**

Des papiers de 10 plis stratifiés à haute pression ont été préparés par imprégnation de papier filtre avec une solution de tannins de Mimosa mélangés avec de l'alcool furfurylique et de la formurée concentrée. Une étude a été menée afin de déterminer leur résistance à l'abrasion, leur résistance à la vapeur d'eau et aux essais de quadrillage. La résistance au cisaillement d'un contreplaqué recouvert de papier de 10 plis stratifiés à haute pression a également été déterminée. Il a été prouvé que l'utilisation du papier de 10 plis stratifiés avec de la résine de tannin de Mimosa peut augmenter la résistance au cisaillement du contreplaqué sec, mais également peut réduire l'absorption d'eau du contreplaqué. Les papiers de 10 plis stratifiés pressés à 140°C et à 120 kg/cm<sup>2</sup> pendant 600 secondes possèdent un bien meilleur aspect comparé à d'autres stratifiés. Les propriétés des stratifiés réalisés à haute pression avec une résine tanins-furannique peuvent être comparées de manière favorable à celles des stratifiés réalisés à haute pression avec une résine synthétique phénol-formaldéhyde, comme ceux utilisés pour la fabrication des pignons mécaniques, etc.

## High pressure paper laminates from mimosa tannin resin

U.H. Abdullah<sup>1,2</sup>, A.Pizzi\*<sup>1,3</sup> and X.Zhou<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France

<sup>2</sup>Faculty of Forestry, Universiti Putra Malaysia, Serdang, Selangor, Malaysia

<sup>3</sup>King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

<sup>4</sup>South West Forestry University, Kunming, Yunnan, PR China

\*Corresponding author, email antonio.pizzi@univ-lorraine.fr

### Abstract

10-ply high pressure paper laminates were prepared by impregnating filter paper with mimosa tannin solution mixed with furfuryl alcohol and formurea concentrate. The abrasion resistance, the cross-cut test and the water vapour resistance were determined. The effect of 10-ply paper laminates on the shear strength of plywood was also determined. It was proved that 10-ply paper laminates with mimosa tannin resin can increased the dry shear strength of plywood and reduced the absorption of water into the plywood. 10-ply paper laminates pressed at 140 °C temperature at 120 kg/cm<sup>2</sup> pressure for 600 s gave the best appearance compared to other laminates. Higher number of plys, tannin/furanic thick high pressure laminates compared favourably with the properties of synthetic phenol-formaldehyde thick high pressure laminates such as used in mechanical cogs etc.

**Keywords:** mimosa tannin, tannin-furanic resins, high pressure paper laminates, abrasion resistance



## **Introduction**

High pressure laminates formed by impregnating and pressing together papers impregnated with phenol-formaldehyde resins have many applications. Thus, phenolic paper laminates are used as the support panels in integrated or printed electronic circuits in computers, telephones and others, while thick phenolic paper laminates are even used to manufacture low wearing cogs for a variety of mechanical applications. Such laminates are also used as overlays for wood panels the most well-known make of these been Formica.

There are many kinds of overlays bonded to wood panels such as veneer, resin impregnated paper, plastic film and kraft paper. They are use on countertops, tables, walls and concrete shutterboard because of their durability in these applications. Among all of these, resin impregnated papers are widely used (Kandelbauer *et al.* 2010) due to their relative low cost and versatility (Bulian *et al.* 2009). The process for the resin impregnated paper is very straightforward. The paper is impregnated by soaking it into the resin solution and dried to the desired moisture content before assembling it to satisfy the required thickness and size wanted. There is no additional adhesives used to bond the impregnated paper sheets together because complete curing only occurs during hot pressing of the laminate.

Bardak *et al.* (2011) impregnated paper with urea-formaldehyde, melamine-urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. The impregnated papers were pressed onto particleboard surfaces and tested. Laminated paticleboards have

a higher value of modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) than the requirements of the EN (European Norm) standards (Bardak *et al.* 2011). Furthermore, Nemli *et al.* (2005) also reported that particleboard overlaid with melamine- and urea-formaldehyde resin-impregnated papers not only improved the physical and mechanical properties of the particleboard but also the decay resistance of the panel. Beside that, formaldehyde emission from coated wood panels also decreased (Nemli *et al.* 2005).

Many articles have been published on either melamine- or urea-formaldehyde impregnated papers. Therefore, in this work bio sourced, tannin-based resins were used to substitute synthetic resins. Condensed tannins are naturally available in the wood and bark of various trees. They contributed more than 90% of the total world production of vegetable tannins and are both chemically and economically of interest for the preparation of adhesives and resins (Pizzi 1983). In this work, 10-ply filter paper was impregnated with mimosa tannin resin and the resulting surface quality of the laminates was studied. The effect of this laminates on the shear strength of plywood before and after immersion into water were also studied.

## **2 Materials and methods**

### **2.1 Preparation of mimosa tannin impregnating resin**

Mimosa (*Acacia mearnsii*) bark tannin extract obtained from SILVA Chimica (St.Michele Mondovi, Italy) was used to prepare the tannin resin. One hundred parts of mimosa bark tannin extract was mixed with 100 parts of water and its pH was adjusted to pH 7 with NaOH (33% solution in water). Fifty parts of furfuryl alcohol was then added to the tannin solution. Then, 20 % of formurea (from tannin extract solid) was added. The whole mixture was then mixed thoroughly for 10 minutes under mechanical stirring and the resin ready for use.

### **2.2 Preparation of phenol formaldehyde impregnating resin**

Ninety four parts of phenol were mixed with 40 parts (20/80) of a methanol/ water solution and 55 parts of 96% paraformaldehyde powder. The temperature was increased to 40 °C for 30 minutes. Then, 20 parts of NaOH (33% solution in water) was added in four equal parts at 15 min interval time over the total of 60 minutes. The reaction was continued for another 15 min and the resin was cooled.

### **2.3 Paper impregnation**

Papers used for impregnating the resin were laboratory filter paper of 20 cm x 20 cm dimension with 60 gm<sup>-2</sup> paperweight. The filter papers were manually impregnated by hand in a basin filled with the mimosa tannin resin. The filter papers were soaked in the mimosa tannin resin for 2 minutes. A steel cylinders press was used to ensure the homogeneous spreading of the resin and to remove any excess of the resin. Each paper

was weighted before and after impregnation to determine the amount of impregnated resin. The resin loading was  $130 \pm 2 \text{ gm}^{-2}$ . After impregnation, the papers were left to dry at ambient temperature to the desired moisture content. 10 layers of impregnated paper were stacked together before being pressed. The same procedure was used to prepare the phenol formaldehyde resin impregnated controls.

#### **2.4 Surface quality tests**

Water vapour resistance test, cross-cut test and abrasion resistance test were performed according to the European Norm 438-2 (2005), European Norm EN ISO 2409 (1994) and ASTM D 4060-01 (2001), respectively. All tests were done in triplicate for each sample and the results were classified according to the standards.

#### **2.5 Modulus of elasticity (MOE) analysis**

The modulus of elasticity of the 10-ply impregnated paper was determined using a thermomechanical analyzer (Mettler Toledo TMA 40) at 20, 30, 40, 50 and 100 °C for 20 minutes.

#### **2.6 Plywood preparation**

Plywood panels were prepared as the substrate for the resin impregnated paper. Five ply plywoods were prepared using 2 mm thick beech veneers (*Fagus sylvatica*). The MUF adhesive to prepare the plywood was prepared according to a known procedure (Zhou *et al.* 2012) by mixing 116 parts by weight of formurea (a formaldehyde concentrate stabilized by urea, of mass content 65% of formaldehyde and 21% urea) and 13 parts urea

and 30 parts water. The pH was set at 10.0-10.5 and the temperature was increased to 92–93°C under mechanical stirring. When the temperature reached 92°C, the reaction was continued for about 30 min at the same temperature. Then the pH was increased to 5.0–5.5 by addition of 10% formic acid. After 1 h, the pH was increased to 9.5 by addition of NaOH 33%, and then 41 parts of melamine and 19 parts of water were added to the reaction mixture. The water tolerance of the reaction mixture was checked every 10 min while the pH was allowed to fall by itself. When the water tolerance was about 300%, 6.5 parts of second urea was added and the pH again reached 9.5. The reaction continued for 10–15 min and the water tolerance reached 170–180%. The pH was readjusted to 9.5 and the resin cooled and stored. The glue spread used was 320 g/m<sup>2</sup> and the plywoods were pressed at 38 bar pressure and 150 °C press temperature for 420 s.

## **2.7 Preparation of tannin-resorcinol-formaldehyde (TRF) resin**

The TRF resin was prepared according to a reported procedure (Zhou *et al.* 2013). 25.9 parts of a 58% aqueous solution of mimosa tannin extract was mixed with 4.22 parts of methanol and 7.49 parts of 99% resorcinol. To this mixture, 2.45 parts of 37% formalin solution and 2 parts of a NaOH (45% solution in water) were added at ambient temperature. The mixture was brought to 70°C under continuous mechanical stirring for 1 h, then the resin was cooled and stored.

## **2.8 Lamination of plywood and mechanical tests**

To study the effect of the 10-ply paper laminate on the shear strength properties of the plywood, both surfaces of the plywood were overlaid with 10-ply paper laminates. The adhesive used to glue the 10-ply paper laminates to the plywood was a tannin-resorcinol-

formaldehyde (TRF) coldset adhesive. Dry shear strength and shear strength after 24h immersion in water at ambient temperature were tested according to European Norm EN 314-1 (2005). The same test was performed on non-overlaid plywood control.

## **2.9 Flame retardancy test**

The flame retardant test was carried out according to a reported procedure (Gu *et al.* 2007). The 10-ply paper laminates were clamped with a retort stand and the distance between the laminate surfaces and the top of Bunsen burner was 7 cm. The laminates were exposed to the flame and the time (in seconds) when the flame burned through the surface of the laminates were recorded.

## **3 Results and discussion**

From previous work (Abdullah *et al.* 2013), plywood overlaid with one piece of mimosa tannin impregnated paper at 10% moisture content before pressing gave better result on the surface quality tests compared to higher moisture content impregnated paper. Therefore, 10-ply paper laminates with mimosa tannin were conditioned to 10% moisture content before being pressed. The paper sheets were impregnated with mimosa tannin resin and 10 pieces of impregnated paper were stack together before being pressed. The 10-ply paper stacks were pressed at 180°C temperature and 60 kg/cm<sup>2</sup> pressure for 240 s. The resin loading was 172 g/m<sup>2</sup>. The laminate so obtained was unacceptable as a lot of liquid resin flowed out during pressing, delamination between the 10 layers of the paper occurred and moreover there were many air bubbles disfiguring the surface of the laminates.

To avoid too much of the resin flowing out from the 10-ply paper laminates, the resin loading was reduced to 130 g/m<sup>2</sup> and pressed again at the same press condition as

above. The moisture contents were varied to 10%, 5% and 3%. There was very little/no resin flowing out but still some delamination occurred between the 10 layers paper as well as surface swelling (Fig 1). Moisture content appeared to influence the performance of the laminate. Therefore, the pressing conditions were changed to a lower temperature, namely 140°C and 120 kg/cm<sup>2</sup> pressure for 600 s. The moisture content before pressing was 10%. The resulting laminate appeared to have excellent appearance presenting a nice smooth surface and no delamination between the layers (Fig 2). This laminate was further tested for surface quality and used to see its effect on the shear strength of plywood. The laminate conditions used in this study is summarized in Table 1.

For the abrasion resistance test, the weight loss after 500 cycles was only 20.0 mg (ASTM D 4060-01, 2001). The cross test was rated with Grade 0 (European Norm EN ISO 2409, 1994) meaning the cuts were perfectly smooth with no paper detached. In the test of resistance to water vapour, the 10-ply paper laminate was rated Grade 4 according to European Norm 438-2 (2005), meaning there was a very little change in brightness or/ and colour only scarcely visible at a certain angle (Table 2). The effect on panel mechanical properties of adding this 10-ply paper laminate as an overlay on plywood was also evaluated (Table 3). Plywood panels were overlaid with the laminate on both surfaces. A TRF cold-set adhesive was used to bond the 10-ply paper laminates to the plywood surfaces. The dry shear strength (EN 314-1, 2005) of the overlaid plywood was higher than that of the plywood alone, at 4.5 N/mm<sup>2</sup> and 3.6 N/mm<sup>2</sup>, respectively. One of the purposes to overlay a wood panel is to reduce its water absorption and improve its resistance to moist conditions. This is shown by the difference in shear strength of overlaid and non-overlaid plywood after 24h water immersion. The shear

strength of overlaid plywood was 3.46 N/mm<sup>2</sup> compared to only 2.86 N/mm<sup>2</sup> for non-overlaid plywood.

The modulus of elasticity (MOE) of the 10-ply paper laminates was measured at different temperature from 20°C to 100°C (Fig 3). The MOE at 20°C was rather high at 7507 MPa which showing that the 10-ply paper laminate was very rigid. The flame retardant test values for the 10-ply paper laminates made with the mimosa tannin/furanic resin were compared with those of 10-ply paper laminates made with a synthetic phenol formaldehyde resin. For the mimosa tannin laminate the burn-through time was 50 s while it was 80 s for phenol formaldehyde laminate.

Other than as decorative laminate, high pressure laminate also gain wide acceptance in the commercial electronic industry. Phenolic resin paper laminates as example are widely used as a substrate of printed wiring board (Wray *et al.* 1978). Besides that, it also used as mechanical cogs. These thick laminated paper are easier to machine than metal and they do not spark when struck. In this work, we prepared one example of 4 mm thick cog wheel (Figure 4) from 20-ply paper laminates with the mimosa tannin/furanic resin.

## **Conclusion**

High pressure 10-ply paper laminates impregnated with mimosa tannin resin were successfully prepared. This is a laminate produced with a resin that is more than 95% from renewable resources. The 10-ply paper laminates have very good appearance, with smooth even surfaces, very good abrasion resistance, cross-cut test and water resistance according to ASTM standards and European Norms. Their MOE was very high but their flame retardancy was inferior to that of a phenol-formaldehyde laminate of the same



thickness. Further work need to be done to enhance the fire resistant of the tannin/furanic 10-ply paper laminate, seeing that its application would be of some interest in flooring and walls in the building. However, its excellent characteristics render it already of interest for applications such as a suitable overlay for concrete shutterboards, for electronic circuitry support, for mechanical cogs and others.

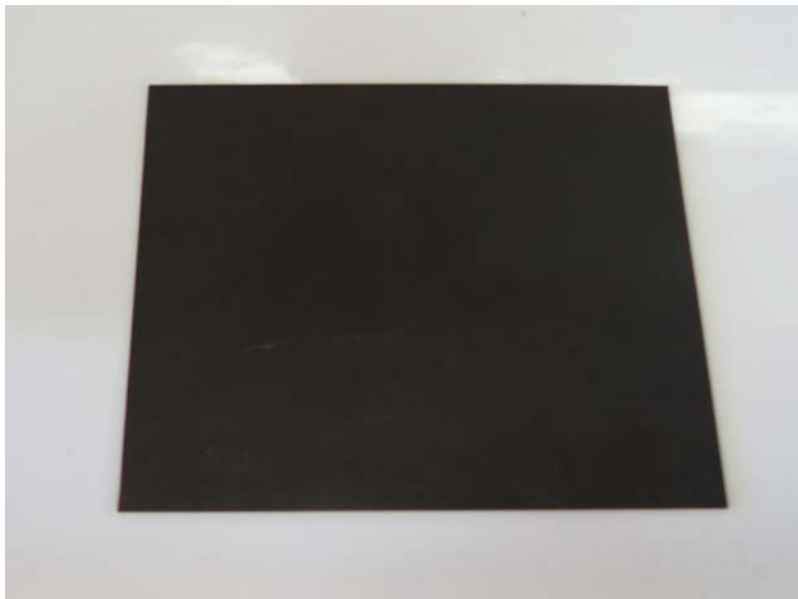
## References

- Abdullah, U. H., Zhou, X., Pizzi, A., and Merlin, A. 2013. A note on the surface quality of plywood overlaid with mimoso tannin and melamine urea formaldehyde impregnated paper: Effects of moisture content of resin-impregnated papers before pressing on the physical properties of overlaid panels. *Int. Wood. Prod. J.* Accepted publication. DOI: 10.1179/2042645313Y. 0000000036.
- Bardak, S., Sari, B., Nemli, G., Kirci, H., and Baharoglu, M. 2011. The effect of decor paper properties and adhesive type on some properties of particleboard. *Int. J. Adhes. Adhes.* 31: 412-415.
- Bulian, F., and Graystone, J. 2009. *Wood coatings*. Elsevier
- European Norm EN 438-2. 2005. Wood based panels-Melamine faced board for interior uses- Test methods. Water vapor resistance (in French).
- European Norm EN ISO 2409. 1994. Paint and varnishes-cross cut test (in French).
- European Norm EN 314-1. 2005. Plywood-Bonding quality-Part 1. Test methods (in French).
- European Standard EN 310. 1993. Wood-based panels- Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength (in French).
- Gu, J-W., Zhang, G-C., Dong, S-L., Zhang, Q-Y., and Kong, J. 2006. Study on the preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings. *Surf. Coat. Tech.* 201: 7853-7841.
- Kandelbauer, A., Petek, P., Medved, S., Pizzi, A., and Teischinger, A. 2010. On the performance of a melamine-urea formaldehyde resin for decorative paper coatings. *Eur. J. Wood Prod.* 68: 63-75.
- Nemli, G., and Colaloglu, G. 2005. The influence of lamination technique on the properties of particleboard. *Build Environ.* 40: 83-87.
- Nemli, G., Yildiz, S., and Gezer, E. D. 2005. Effects of melamine raw paper weight, varnish type and the structure of continuous pressed laminate (CPL) on the physical, mechanical properties and decay resistance of particleboard. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 56: 166-172.
- Pizzi, A. 1983. *Wood adhesives chemistry and technology*. New York: Marcel Dekker.
- Wray, C. B., and Bert, C. W. 1978. Mechanical behavior of a composite printed-wiring-board material. *J. Electron. Mater.* 7: 479-497.

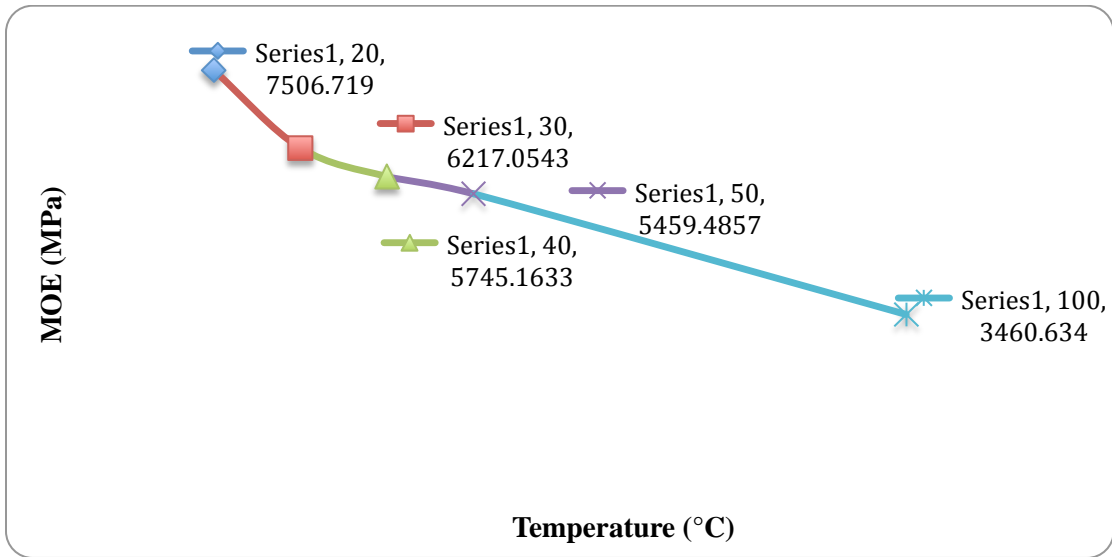
- Zhou, X., Pizzi, A., and Du, G. 2012. The effect of nanoclay on melamine-urea-formaldehyde wood adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* 26: 1341-1348.
- Zhou, X., Pizzi, A., Sauget, A., Nicollin, A., Li, X., Celzard, A., Rode, K., and Pasch, H. 2013. Lightweight tannin foam/ composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them. *Ind. Crops Prod.* 43. 255-260.



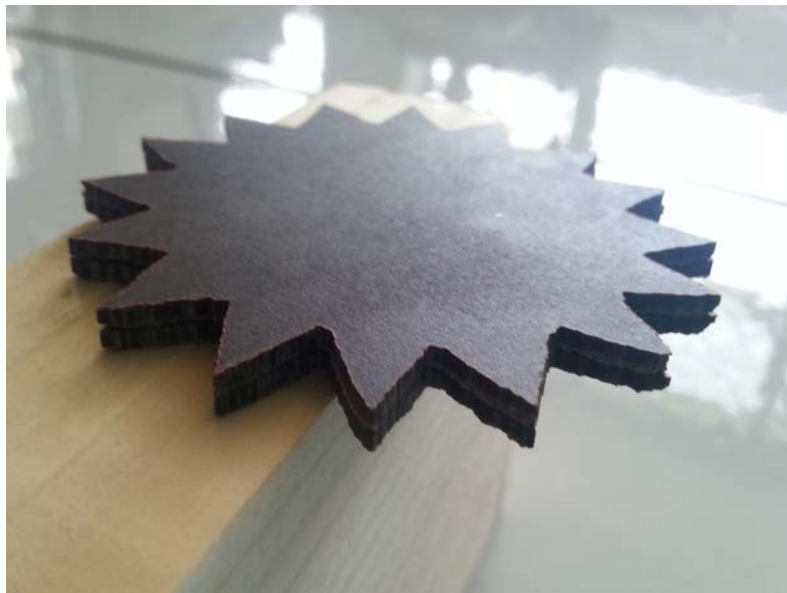
**Figure 1** 10-ply impregnated papers at 10% moisture content pressed at 180 °C temperature at 60 kg/cm<sup>2</sup> pressure for 240 s. Note the unacceptable bubbles on the laminate surface



**Figure 2** Good quality 10-ply impregnated papers at 10% moisture content pressed at 140 °C temperature at 120 kg/cm<sup>2</sup> pressure for 600 s



**Figure 3 Modulus of elasticity of a 10-ply paper laminate as a function of temperature**



**Figure 4 A cog wheel with 4 mm thickness made from 20-ply paper laminates with the mimosa tannin/furanic resin**

**Table 1 The condition used to prepare the laminates**

Laminate	Press temperature (°C)	Press time (s)	Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	Resin loading (g/m <sup>2</sup> )	Moisture content before pressing (%)
1	180	240	60	172	10
2	180	240	60	130	10
3	180	240	60	130	5
4	180	240	60	130	3
5	140	600	120	130	10

**Table 2 Surface quality properties of the 10 layers paper impregnated with mimosa tannin resin**

Surface properties	10-ply mimosa tannin resin impregnated paper
Abrasion resistance after 500 cycles (mg)	20.0
Cross-cut test	Grade 0
Water vapour test	Grade 4

**Table 3 Mechanical properties of the plywood overlaid with 10-ply paper laminates**

Sample	Dry shear strength (N/mm <sup>2</sup> )	Shear strength after 24 h in water (N/mm <sup>2</sup> )	Modulus of elasticity (N/mm <sup>2</sup> )	Modulus of rupture (N/mm <sup>2</sup> )
Uncoated plywood	3.66	2.86	7643	90
Coated plywood	4.50	3.46	8854	100

## **2.5 Papiers stratifiés haute pression à partir de résines naturelles tannin-furanique**

International Wood Products Journal, soumis 18 Avril 2014

### **Résumé**

Les stratifiés haute pression tannin-furanique ont été préparés par catalyse acide. Le mélange de tannin de mimosa, de l'alcool furfurylique et de pTSA (acide para-toluène-4-sulfonique) ont été pré-polymérisés dans un évaporateur rotatif à 60 ° C pendant 30 min. La résine ainsi préparée a été utilisée pour imprégner le papier d'alpha-cellulose et les papiers ainsi préparés ont été pressés ensemble pour former des stratifiés à haute pression. Les stratifiés à haute pression préparés ont été testés pour la résistance à l'abrasion, des tests de quadrillage, à la résistance à la vapeur d'eau et au test de coloration puis comparés avec des stratifiés haute pression à partir de phénol-formaldéhyde. La couleur et la mesure de la brillance ont également été effectuées.

## High pressure laminates from natural tannin furanic resin

Abdullah, U.H\*<sup>1,2</sup>, A. Pizzi\*<sup>1,3</sup>, X. Li<sup>1</sup> and A. Merlin<sup>4</sup>

<sup>1</sup>LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France

<sup>2</sup>Faculty of Forestry, Universiti Putra Malaysia, Serdang, Selangor, Malaysia

<sup>3</sup>King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

<sup>4</sup>LERMAB, University of Lorraine, Vandoeuvre les Nancy, France

\*Corresponding author, email [ummirz@yahoo.com](mailto:ummirz@yahoo.com), [antonio.pizzi@univ-lorraine.fr](mailto:antonio.pizzi@univ-lorraine.fr)

### ABSTRACT

Tannin-furanic high pressure laminates were prepared by acid catalysis. The mixture of mimosa tannin, furfuryl alcohol and pTSA (para-toluene-4-sulphonic acid) were prepolymerized in a rotary evaporator at 60° for 30 min. The resin so prepared was used to impregnate alpha cellulose paper and the papers so prepared were pressed together to form high pressure laminates. The high pressure laminates prepared were tested for abrasion resistance, cross-cut adhesion test, water vapour resistance and staining test and compared with phenol-formaldehyde high pressure laminates from. Colour and gloss measurement were also done.

Keywords: High pressure laminates, mimosa tannin resin, furfuryl alcohol, tannin-furanic resin

## **INTRODUCTION**

High pressure laminates (HPL) are produced by impregnating several layers of Kraft paper with synthetic thermosetting resins. The saturated Kraft papers are then stacked and cured under heat and high pressure (Lepadat et al., 2010). Because phenolic and melamine resins are thermosetting materials, the curing process transforms the resin into hard material by cross linking, such a process converting the paper sheets into a single and rigid laminate. Thermosetting resins creates strong, irreversible bonds that contribute to HPL's durability.

HPL can be used as such or can be bonded to a panel surface using an adhesive. In the latter case particleboard or medium density fiberboard (MDF) are the preferred substrate because they provide a stable, durable, consistent and economical base. Due to its durability, HPL are a common choice for horizontal surfaces including flooring, countertops, office furniture and desktops. They also can be used in vertical applications such as doors and interior signs and displays (Nemli et al., 2008).

Nemli et al., (2008) prepared HPL with four different layers of paper impregnated with melamine formaldehyde and phenol formaldehyde resins. These layers were pressed at 150° C for 90 min at 125kg/ cm<sup>2</sup> pressure. The HPL was resistant to cigarette burn and gave the highest scratch and abrasion values compared to continuous pressed laminates and surface finish foils. The high pressure and temperature used during pressing produced a more compact and tighter structure HPL.

Such synthetic thermosetting resin, however, are expensive when used in high great quantities, as they are derived from non renewable resources and are toxic. In this work



we prepared tannin-furanic resin impregnated paper to replace oil-derived synthetic resins in paper impregnation. Tannin-furanic resins are composed of two main natural materials: a) mimosa tannins which is a naturally occurring phenolic compound extracted from tree's bark, environmentally friendly and relatively inexpensive and substituting the synthetic resin (Pizzi, 1983) and b) furfuryl alcohol obtained by hydrogenation of furfural (Nagaraja et al., 2007), a natural compound obtained by the acid hydrolysis of pentosan containing lignocellulosics such as corncobs, sugarcane bagasse, cottonseed hulls, and oat or rice hulls (Win, 2005).

## **2 Materials and methods**

### **2.1 Preparation of tannin furanic impregnating resin**

Mimosa (*Acacia mearnsii*) bark tannin extract obtained from SILVA Chimica (St.Michele Mondovi, Italy) was used to prepare the tannin-furanic resin at pH 2. 40g of mimosa tannin and 150g of furfuryl alcohol (with 98% purity) were mixed with a magnetic stirrer in a beaker. Then, 3.0 mL of 65% solution in water of pTSA (with 97.5% purity) was added as a catalyst in the mixture of mimosa tannin and furfuryl alcohol. The mixture was stirred for 2 min. After that, the mixture was evaporated at 60°C using a rotary evaporator for 30 min. The viscosity was 264cP. It was then ready to use.

Tannin- furanic resin at pH 7 was prepared by mixing 100 parts of mimosa bark tannin extract with 100 parts of water and its pH adjusted to pH 7 with NaOH (33% solution in water). Then, 50 parts of furfuryl alcohol was added to the tannin solution. After that, 20 % of formurea (from tannin extract solid) was added. The resin was ready to use.

## **2.2 Preparation of phenol formaldehyde (PF) impregnating resin**

Ninety four parts of phenol were mixed with 40 parts (20/80) of a methanol/ water solution and 55 parts of 96% paraformaldehyde powder. The temperature was increased to 40 °C for 30 minutes. Then, 20 parts of NaOH (33% solution in water) was added in four equal parts at 15 min interval time over the total of 60 minutes. The reaction was continued for another 15 min and then the resin was cooled and stored.

## **2.3 Paper impregnation**

Papers used for impregnating the resin were laboratory filter paper of 20 cm x 20 cm dimension with 60 gm<sup>-2</sup> paperweight. The filter papers were manually impregnated by hand in a basin filled with the mimosa tannin resin. The filter papers were soaked in the mimosa tannin resin for 2 minutes. A steel cylinders press was used to ensure the homogeneous spreading of the resin and to remove any excess of the resin. Each paper was weighted before and after impregnation to determine the amount of impregnated resin. The resin loading was 130 ±2 gm<sup>-2</sup>. After impregnation, the papers were left to dry at ambient temperature to the desired moisture content. 10 layers of impregnated paper were stacked together before being pressed. The same procedure was used to prepare the phenol formaldehyde HPLs.

## **2.4 Surface quality tests**

Water vapour resistance test and staining test were performed according to the European Norm 438-2 (2005a, 2005b respectively) while cross-cut test and abrasion resistance test were done according to European Norm EN ISO 2409 (1994) and ASTM D 4060-01 (2001), respectively. All tests were done in triplicate for each sample and the results were classed according to the standards.

## **2.5 Colour and gloss measurement**

Colour was measured and evaluated using a portable spectropen (DR Lange, Dusseldorf, Germany) colorimeter. This colorimeter measured the visible spectral range and used a 10° standard observer and D65 illuminant. The readings were split into three parameters, namely L\*, a\* and b\* (Ayadi et al., 2003). Gloss was measured using an Elcometer 407 statistical glossmeter Lange (Elcometer, Manchester, United Kingdom). This glossmeter is a handheld gauge for measuring the specular gloss of flat surfaces from matt to mirror finishes.

## **3 Results and discussion**

The filter paper sheets were impregnated with the tannin-furanic resin and 10 pieces of the impregnated paper were stacked together and placed in the oven for 5 hours. After this, the 10-ply paper stacks were pressed at 140°C and 120 kg/cm<sup>2</sup> pressure for 600 s. The moisture content before pressing was 10%. The results of the water vapour resistance, cross-cut test and abrasion resistance tests are shown in Table 1 and were compared with high pressure laminates of synthetic PF resins. High pressure laminates

impregnated with the tannin-furanic resin and the PF resin both showed similar value of abrasion resistance and were rated with Grade 0 for the cross cut test, this meaning that there were no delaminations of the HPL. The staining tests with NaOH, acetic acid and acetone were carried out at room temperature and rated with Grade 5 for both HPLs meaning that there was no visible color change.

We also prepared another HPL with 10-ply impregnated papers with tannin-furanic resin at pH 2. At sight, the HPLs impregnated with such a tannin-furanic resin at pH 7 were matt and presented a dark colour. However, the surface of the HPL impregnated with tannin-furanic resin at pH 2 have darker/ blacker colour and they are glossy (Figure 1). This maybe due to the self condensation reaction of furfuryl alcohol that occurs under very acid condition leading to black cross- linked materials (Foo et al., 1985; Choura et al., 1996)

Gloss measurements were done to relate the shiny appearance differences. The surface gloss were determined as the average of 10 measurements per board of the specular reflectance at an angle of 60°. The value of HPLs impregnated with tannin- furanic resin at pH 2 and tannin- furanic resin at pH 7 were 16.36 GU (Gloss Unit) and 2.18 GU, respectively. Higher value of GU for HPLs impregnated with tannin- furanic resin at pH 2 proved that their surfaces were more glossy. Colour measurements were made to determine the colour difference between these two samples (Table 2). L\* represents the lightness of the sample from 100 (white) to zero (black), and a\* and b\* coordinates represent the chromaticity plane. The value of L\* of the HPL impregnated with the tannin-furanic resin at pH 2 and pH 7 were 7.87 and 24.35, respectively. HPLs

impregnated with tannin- furanic resin at pH 2 have more blacker color. The value of  $a^*$  represents the red colour. HPLs impregnated with the tannin-furanic resin at pH 2 have lower red colour compared to HPLs impregnated with tannin furanic resin at pH 7. There was instead only a small difference in  $b^*$  between these two samples meaning both of these sample have similar yellow color.

## **Conclusion**

In this work, high pressure 10-ply paper laminates were successfully prepared. The resin was prepared with two major natural ingredients; mimosa tannin and furfuryl alcohol. The laminates obtained have bright and smooth surfaces and the surface quality properties were comparable with phenol-formaldehyde HPL laminates. This showed that the tannin-furanic resin constitutes an alternative to synthetic resins in laminates. The presence of an acid catalyst in the tannin-furanic resin at pH 2 leads to a strongly exothermic self-condensation of furfuryl alcohol and produces HPLs with a blacker glossy surface.

## **References**

Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B., and Merlin, A. (2003). Colorstability of heat – treated wood during artificial weathering. *Holz Roh Werkst.* 61: 221- 226.

Choura, M., Belgacem, N.M., and Gandini, A. (1996). Acid-catalysed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanism of chromophore formation and cross linking. *Macromol.* 29: 3839- 3850.

ASTM D 4060-01 (2001). Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by the taber abraser.

European Norm EN 438-2. (2005a). Wood based panels – melamine faced board for interior uses – test methods. Water vapour resistance (in French).

European Norm EN 438-2. (2005b). Wood based panels – melamine faced board for interior uses – test methods. Staining resistance (in French).

European Norm NF EN ISO 2409. (1994). Paint and varnishes-cross cut test (in French).

Foo, L.Y., and Hemingway, R.W. (1985). Condensed tannins: reactions of model compounds with furfuryl alcohol and furfuraldehyde. *J. Wood. Chem. Tech.* 5: 135-158.

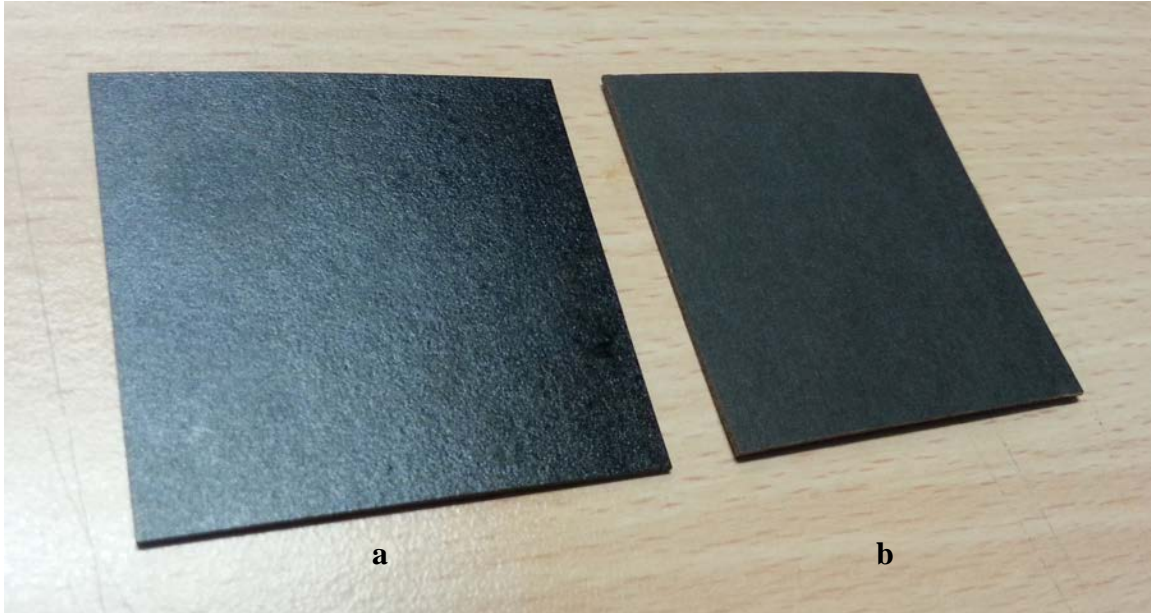
Lepadat, K., Wagner, R., et Lang, J. (2010). Laminates. In: Pilato, L (ed) *Phenolic resins: A century in progress*. Springer, Germany.

Nagaraja, B.M., Kumar, V.S., Shasikala, V., Padmasri, A.H., Sreedhar, B., Raju, B.D., and Rama Rao, K.S. (2003). *Catal Commun.* 4:287-293.

Nemli, G (2008). Factors affecting some quality properties of the decorative surface overlays. *J. Mater. Process. Technol.* 195: 218- 223.

Pizzi A (1983) Tannin-based wood adhesives. In: Pizzi. A (ed) *Wood adhesives chemistry and technology*. Marcel Dekker, New York.

Win, DT. (2005). Furfural- Gold from garbage. *AU J.T.* 8(4): 185-190.



**Figure 1** The colour of an HPL impregnated with a tannin furanic resin at pH 2 presents a darker but glossy surface (a), compared to an HPL impregnated with a tannin-furanic resin at pH 7 which presents a matt surface (b)

**Table 1** Surface quality properties of the 10 layers paper impregnated with mimosa tannin resin

Surface properties	10-ply tannin furanic resin impregnated paper	10-ply PF resin impregnated paper
Abrasion resistance after 500 cycles (mg)	20.0	19.0
Cross-cut test	Grade 0	Grade 0
Water vapour test	Grade 5	Grade 5
Staining test with NaOH	Grade 5	Grade 5
Staining test with acetic acid	Grade 5	Grade 5
Staining test with acetone	Grade 5	Grade 5

**Table 2** Average of the measurement at 10 different points for colour measurement

**of high pressure laminate from tannin furanic resin at pH 2 and pH 7**

<b>Parameter</b>	<b>HPL from tannin furanic resin at pH 2</b>	<b>HPL from tannin furanic resin at pH 7</b>
L*	7.87	24.35
a*	0.7	2.07
b*	1.04	1.90



### 3. Conclusions

#### 3.1 Résine tannins-alcool furfurylique pour panneaux particules

Les temps de gel des mélanges tannins de mimosa-alcool furfurylique et tannins de pin-alcool furfurylique ont été effectués à partir de pH 1 et jusqu'à pH 11. Nous avons constaté que :

- a) Le temps de gel dépend fortement du pH de la solution de tannins. Pour les tannins de mimosa, il n'y a aucune gélification entre pH 3 et pH 8. Alors que pour les tannins de pin aucune gélification n'a été observée entre pH 3 et pH 6.
- b) Le temps de gélification et les valeurs obtenues lors des analyses thermomécaniques (TMA) de la résine tannins-alcool furfurylique ont prouvés que la réaction de co-condensation de l'alcool furfurylique avec les tannins peut se produire sans formaldéhyde.
- c) La valeur de la cohésion interne à sec pour les panneaux de particules réalisés avec la résine tannins mimosa-alcool furfurylique était 0,34 MPa afin de satisfaire à la norme européenne EN 312 tandis que tous les panneaux de particules réalisés avec la résine tannins pin-alcool furfurylique étaient conformes à la norme avec des valeurs comprises entre 0,35 et 0,40 MPa.

#### 3.2 La qualité de surface des contreplaqués recouverts avec des papiers imprégnés de résine tannins de mimosa-alcool furfurylique

Les papiers filtres imprégnés de résine tannins de mimosa-alcool furfurylique ont été pressés sur la surface du contreplaqué. L'évaluation de la qualité de surface comme la résistance à l'abrasion, l'essai de quadrillage et la résistance à la vapeur d'eau a été effectuée selon les normes européennes. Nous avons constaté que :

d) Les tannin de mimosa + 50% d'alcool furfurylique à pH 7 + 20% de formurée a donné le meilleur résultat par rapport aux autres formulations. Elle a été classée de Grade 5 pour la résistance à la vapeur d'eau, Grade 1 pour l'essai de quadrillage et implique une grande résistance à l'abrasion.

e) Il a été montré que la teneur en humidité des papiers imprégnés de résine avant pressage a une influence sur la résistance à l'abrasion et sur la couleur du contreplaqué recouvert avec des papiers imprégnés de résine tannique. Ceux ayant une teneur en humidité de 10% avaient une couleur plus foncée et ont donné d'excellents résultats pour la résistance à l'abrasion.

f) La surface du contreplaqué recouvert avec des papiers imprégnés de résine tannique se révèle être meilleure que celle du contreplaqué recouvert avec des papiers imprégnés de résine MUF qui a été produit avec le même processus et avec les mêmes conditions de pressage.

g) Les panneaux de bois utilisés pour la fabrication du stratifié doivent être solides et résistants. La surface des panneaux de bois doit être lisse pour assurer un bon contact entre les stratifiés avec des panneaux de bois. Une surface rugueuse implique une mauvaise adhésion. Dans notre cas, nous avons d'abord utilisé des panneaux de particules en utilisant une bonne formulation comme substrat mais ces panneaux de particules n'ont pas supportés l'épreuve de résistance à la vapeur d'eau. Concernant les panneaux de particules gonflés, nous n'avons pas observé de délamination entre les stratifiés et les panneaux de particules. Nous avons donc préparé des contreplaqués à 5 plis afin d'obtenir des panneaux très résistants.

### 3.3 Les stratifiés à haute pression avec la résine tannins de mimosa-alcool furfurylique à pH 7

Pour produire les stratifiés à haute pression (HPL), les papiers filtres ont été imprégnés avec la résine et 10 plis de papier filtre ont été superposés avant pressage. La formule de la résine utilisée est : tannins de mimosa avec 50% d'alcool furfurylique à pH 7 et 20% de formurée. Nous avons constaté que :

h) Le grammage de la résine influence l'aspect des HPL. Un excès de résine dans les papiers imprégnés a causé des coulures de résine lors le pressage. Pendant le pressage l'eau contenue dans la résine devient de la vapeur d'eau et il y a la formation de poches de vapeur dans les stratifiés et des délaminations entre les 10 couches de papier apparaissent. Par conséquent, le grammage de la résine a été réduit de  $172 \text{ g/m}^2$  à  $130 \text{ g/m}^2$ .

i) Les meilleures conditions afin d'obtenir une surface lisse pour les HPL est de presser à  $120 \text{ kg/cm}^2$  pendant 600 secondes à  $140^\circ\text{C}$ , avec un grammage de  $130 \text{ g/m}^2$  et une humidité avant pressage de 10%.

j) Il a été trouvé que les HPL réalisés avec des résines tanniques possèdent une grande durabilité.

k) Le contreplaqué recouvert avec HPL possède une force de cisaillement sèche supérieure et une absorption d'eau réduite par rapport au contreplaqué non recouvert.

### 3.4 Les stratifiés à haute pression et en condition acide réalisés avec la résine tannins de mimosa-alcool furfurylique à pH 2

Des HPL à dix plis sont imprégnées par le mélange de tannins de mimosa, d'alcool furfurylique et de pTSA (acide para-toluène-4-sulfonique). Cette résine a été pré-polymérisée dans un évaporateur rotatif sous vide à  $60^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Nous avons constaté que :

l) La viscosité de la résine doit être correcte. En effet, une viscosité trop faible entraîne une pénétration excessive de la résine dans les papiers alors qu'une viscosité trop haute génère des difficultés d'utilisation et d'imprégnation. Dans la préparation de HPL avec la résine tannique à pH 7, le mélange des tannins de mimosa, d'alcool furfurylique et de pTSA (para-toluène-4-sulfonique acide) a été pré-polymérisé dans un évaporateur rotatif sous vide afin d'éliminer une certaine quantité d'eau. La quantité d'eau éliminée de la résine influence sa viscosité. La viscosité utilisée dans ce travail est de  $264 \text{ cP}$  à température ambiante.

m) La qualité de surface des HPL réalisés avec des résines tanniques est comparable à celle des HPL réalisés avec des résines phénol-formaldéhyde. Ceci fournit donc une alternative afin de remplacer la résine synthétique lors de la préparation de sol stratifié.

n) Le HPL produit avec la résine tannins de mimosa-alcool furfurylique à pH 2 était plus sombre et la surface était plus brillante par rapport au HPL préparé avec la résine tannins de mimosa-alcool furfurylique à pH 7 du à l'auto-condensation de l'alcool furfurylique.

## **Perspectives**

Dans ce travail, nous avons préparé avec succès des stratifiés de papiers imprégnés avec une résine tannins de mimosa-alcool furfurylique. Il a été prouvé que ce stratifié présente une bonne résistance à la vapeur d'eau chaude, une bonne résistance à l'abrasion et selon l'essai de quadrillage réalisé il possède une bonne adhérence au substrat (contreplaqué). A côté de cela, les matériaux utilisés pour la préparation de la résine ne sont pas coûteux et sont respectueux de l'environnement. Au-delà des travaux et des résultats présentés dans cette thèse, il y a encore beaucoup d'études à faire afin améliorer la fabrication des stratifiés.

Pendant le processus d'imprégnation, il y a beaucoup de paramètres qui doivent être pris en considération. L'un d'eux est le processus de pré-séchage ou encore la teneur en humidité, avant séchage, des papiers imprégnés. Les papiers imprégnés doivent être pré-séchés de sorte qu'ils ne colleront pas les uns aux autres pendant le stockage. Le grammage de la résine dans les papiers imprégnés est également l'un des paramètres importants. Ceci pour assurer un flux suffisant de la résine au travers des papiers imprégnés afin d'obtenir une bonne liaison entre les stratifiés et le substrat. L'étude de différentes teneur en humidité et différentes quantités de grammage dans les grandes paramètres peut être menée afin d'optimiser la fabrication de stratifiés réalisés avec des papiers imprégnés de résine tannique.

En outre, des travaux supplémentaires pour caractériser les propriétés des stratifiés peuvent être réalisés, tels que la résistance aux rayures, le gonflement à l'eau, l'essai à la cigarette. La résistance au feu des stratifiés peut être améliorée par l'ajout d'orthophosphate d'ammonium ou de sulfate d'ammonium ce qui sera intéressant pour leurs applications dans le domaine de la construction, en tant que plancher et mur. La résine de tannins de mimosa et d'alcool furfurylique pourrait devenir une alternative afin de remplacer les résines synthétiques, mais ceci uniquement si leurs propriétés sont comparables à celles obtenues avec des résines synthétiques. Bien que la couleur ne soit pas aussi brillante que les MF, ce tannin stratifié peut être utilisé dans des applications de panneau de coffrage et de planchers pour lesquels la couleur n'est pas importante.

## 4. References

Abdullah U.H, Pizzi A (2012) Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde. *Eur J Wood Prod* 71(1): 131- 132.

Arslan M, Simsek O, Subasi, S (2005) Effects of formwork surface materials on concrete lateral pressures. *Constr Build Mater* 19:319–325.

Ballerini A, Despres A, Pizzi, A. (2005) Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz Roh Werkst* 63: 477-478.

Bate-Smith E.C, Swain, T (1957) *Comparative biochemistry*. Academic Press, New York.

Bisanda E.T.N, Ogola W.O, Tesha J.V (2003) Characterisation of tannin resin blends for particle board applications. *Cement Concrete Comp* 25: 593– 598.

Bardak S, Sari B, Nemli G, Kirci H, Baharoglu M (2011) The effect of décor paper properties and adhesive type on some properties of particleboard. *J Adhes Sci Technol*. 31: 412- 415.

Chen X, Li H, Luo H, Qiao M (2002) Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts. *Appl Catal A- Gen*. 233(1): 13-20.

Choura M, Belgacem N.M, Gandini A (1996) Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking. *Macromol* 29(11): 3839-3850.

Drewes E, Roux D.G (1963) Condensed tannins XV- Interrelations of flavonoid components in wattle-bark extract. *Biochem J* 87(1): 167-72.

Foo L.Y, Hemingway R.W (1985) Condensed tannins: Reactions of model compounds with furfuryl alcohol and furfuraldehyde. *J Wood Chem Technol* 5(1): 135-158.

Gandini A, Belgacem M.N (1997) Furans in polymer chemistry. *Prog Polym Sci* 22(6): 1203-1379.

Garcia R, Pizzi A (1998) Polycondensation and autocondensation network in polyflavanoid tannins.I. Final networks. *J Apply Polymer Sci* 70: 1083- 1091.

Gardziella A, Pilato L.A, Knop A (2000) Phenolic resins. Chemistry, applications, standardization, safety and ecology. Springer, Germany.

Haslam E (1996) Naturals polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible of action. *J Nat Prod* 59: 205- 215.

Haslam E. (1989) Plant polyphenols: Vegetable tannins revisited. University Press, Cambridge.

Hillis W.E, Urbach G (1959) The reaction of catechin with polyphenols with formaldehyde. *J Appl Chem* 9: 474- 665.

Hoong Y.B, Paridah M.T, Luqman C.A, Koh M.P, Loh Y.F (2009) Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol–formaldehyde for use as plywood adhesive. *Ind Crop Prod* 30: 416–421.

Istek A, Aydemir D, Aksu S. (2010). The effect of decor paper and resin type on the physical, mechanical, and surface quality properties of particleboards coated with impregnated decor papers. *BioResources* 5(2): 1074–1083.

Kamoun C, Pizzi A, Zanetti M (2003) Upgrading of MUF resins by buffering additives - Part 1: Hexamine sulphate effect and its limits. *J Appl Polym Sci* 90(1): 203-214.

Kandelbauer A, Tieschinger A (2010a) Dynamic mechanical properties of decorative papers impregnated with melamine formaldehyde resin. *Eur J Wood Prod* 68: 179–187.

Kandelbauer A, Petek P, Medved S, Pizzi A, Teischinger A (2010b) On the performance of a melamine-urea formaldehyde resin for decorative paper coatings. *Eur J Wood Prod* 68: 63–75.

Kandelbauer A, Widsten P (2009) Antibacterial melamine resin surfaces for wood furniture and flooring. *Prog Org Coat* 65: 305- 313.

Kim K-W, Kin S, Kim H-J, Park J.C (2010) Formaldehyde and TVOC emission behaviors according to finishing treatment with surface materials using 20L chamber and FLEC. *J Hazard Mater* 177: 90-94.

Kim S (2010) Control of formaldehyde and TVOC emission from wood-based flooring composites at various manufacturing processes by surface finishing. *J Hazard Mater* 176: 14-19.

Kim S, Kim H-J (2006) Anti-bacterial performance of colloidal silver- treated laminate wood flooring. *Int Biodeterior Biodeg* 57: 155-162.

Laks P.E, McKaig P.A (1988) Flavonoid biocides: Wood preservatives on condensed tannins. *Holzforschung* 42: 299- 306.

Lan P, Brosse N, Chrusciel L, Navarrete P, Pizzi A (2011) Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives. *Ind Crop Prod* 33: 253-257.

Ling Y, Leo K.C (2000) Reusing timber formwork: importance of workmen's efficiency and attitude. *Build Environ* 35:135–143.

Meikleham N.E, Pizzi A (1994a) Acid and alkali- catalyzed tannin- based rigid foams. *J Appl Polym Sci* 53: 1547- 1556.

Meikleham N, Pizzi A, Stephanou A (1994b) Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates: <sup>13</sup>C-NMR, <sup>29</sup>SI-NMR, X-Ray, and polarimetry studies and mechanism. *J Appl Polym Sci* 54: 1827-1845.

Mercer T.A, Pizzi A (1994) Consideration on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard. *Holzforschung Holzverwertung* 46: 51-54.

Moubarik A, Pizzi A, Allal A, Charriera F, Charrier B (2009) Cornstarch and tannin in phenol–formaldehyde resins for plywood production. *Ind Crop Prod* 30: 188–193.



Montero A.L, Montero L.A, Martínez R, Spange S (2006) Ab initio modelling of crosslinking in polymers. A case of chains with furan rings. *J Mol Struc-THEOCHEM* 770(1-3): 99-106.

Nagaraja B.M, Padmasri A.H, David Raju B, Rama Rao K.S (2007) Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu- MgO coprecipitated catalysts. *J Mol Catal* 265: 90-97.

Nagaraja B, Siva Kumar V, Shasikala V, Padmasri A, Sreedhar B, David Raju B, Rama Rao K (2003) A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Catal Commun* 4(6): 287-293.

Navarette P (2011) Adhésifs naturels à base de tannin, tannin/lignine et lignine/gluten pour la fabrication de panneaux de bois. Ph.D Thesis, Université Henri-Poincaré, Nancy.

Ndazi B, Tesha J.V, Karlsson S, Bisanda E.T.N (2006) Production of rice husks composites with Acacia mimosa tannin-based resin. *J Mater Sci* 41: 6978– 6983.

Nemli G, Usta M (2004) Influence of some manufacturing factors on the important quality properties of melamine-impregnated papers. *Build Environ* 39:567–570.

Nemli G, Gezer E.D, Hiziroglu S (2003) The changes in important quality properties of continuous pressed laminates (CPL) with some changes in thickness and press parameters. *Build Environ* 38: 913-917.

Nicollin A, Kueny R, Toniazzo L, Pizzi A (2012) High density biocomposite from natural fibers and tannin resin. *J Adhes Sci Technol* 26: 1537–1545.

Ohara S, Hemingaway R.W (1991) Condensed tannins: The formation of diarylpropanol-catechinic acid dimmer from base-catalysed reactions of catechin. *J Wood Tech* 11(2): 195-208.

Papadopoulou E, Hatjiissaak A, Estrine B, Marinkovic S (2011) Novel use of biomass derived alkyl-xylosides in wetting agent for paper impregnation suitable for the wood-based industry. *Eur J Wood Prod* 69: 579–585.

Pichelin F, Nakatani M, Pizzi A, Wieland S, Despres A, Rigolet S (2006) Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. *Forest Prod J* 56(5): 31-36.

Pichelin F, Kamoun C, Pizzi A (1999) Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz Roh Werkst* 57: 305-317.

Pilato A (2010) *Phenolic resins: A century of progress*. Springer, Germany.

Pizzi A, Kueny R, Lecoanet F, Massetau B, Carpentier D, Krebs A, Loiseau F, Molina S, Ragoubi M (2009) High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites. *Ind Crop Prod* 30: 235–240.

Pizzi A, Mittal K.L (2003) *Handbook of adhesive technology, revised and expanded*. CRC Press.

Pizzi A, Tekely P (1996) Hardening mechanisms by hexamethylenetetramine of fast-reacting phenolic wood adhesives - a CPMAS 13C NMR study. *Holzforschung* 50: 277-281.

Pizzi A, Tekely P (1995) Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylenetetramine: CP-MAS 13C NMR. *J Appl Polym Sci* 56: 1645-1650.

Pizzi A, Cameron F.A, Lu Y, Shi Q (1995) Larch tannin adhesive for particleboard. *Holz Roh Werkst*. 53: 17-19.

Pizzi A, Meikleham N, Dombo B, Roll W (1995) Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard. *Holz Roh Werkst* 53: 201- 204.

Pizzi A, Valenezuela J, Westermeyer C (1994) Low formaldehyde emission, fast pressing, pine and pecan tannin adhesives for exterior particleboard. *Holz Roh Werkst* 52: 311- 315.

Pizzi A (1994) *Advanced wood adhesive technology*. Marcel Dekker, New York.

Pizzi A, Stephanou A (1994a) A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates Part I: non colloidal performance rearrangements. *J Appl Polym Sci* 51: 2109- 2124.

Pizzi A, Stephanou A (1994b) A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. Part II: colloidal state reactions. *J Appl Polym Sci* 51: 2125- 2130.

Pizzi A, Stephanou A (1993) Comparative and differential behavior of pine vs. pecan nut tannin adhesives for particleboard. *Holzforschung und Holzwertung* 45(2): 30.

Pizzi A, Conradie W.E (1986) A chemical balance/ Microdistribution theory- New CCA Formulations for Soft-rot Control. *Wood Sci Techn.* 20: 71-81.

Pizzi A (1983) *Wood adhesives chemistry and technology*. Marcel Dekker, New York.

Pizzi A, Cameron F.A (1981) Decrease of pressing temperature and adhesive content by metallic ion catalysis in tannin- bonded particleboard. *Holz Roh Werkst* 39: 463-467.

Pizzi A, Scharfetter H (1981) *Adhesives and Techniques Open New Possibilities for the Wood Processing Industry Part 1: Experience with tannin based adhesives*. *Holz Roh Werkst* 39: 85-89.

Pizzi A (1979) The chemistry and development of tannin/urea-formaldehyde condensates for exterior wood adhesives. *J Appl Polym Sci* 9(23): 2777-2792.

Pizzi A, Roux D.G (1978) The chemistry and development of tannin-based weather and boiled proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood. *J Appl Polym Sci* 22(8): 1945-54.

Pizzi A (1977) *Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives*. Ph.D. Thesis, University of the Orange Free State, Orange, Afrique du Sud.

Porter L.J (1988) *The flavonoids*. J.B. Harborne, Ed., Chapman and Hall, London.

Roberts R.J, Evans P.D (2005) Effects of manufacturing variables on surface quality and distribution of melamine formaldehyde resin in paper laminates. *Composites Part A*. 36: 95- 104.

Robbins C.T, Hanley T.A, Hagerman E.A, Hjeljord O, Baker D.L, Schwartz C.C, Mautz, W.W (1987) Role of tannins in defending plants against ruminants: reduction in protein availability. *Ecology* 68(1): 98-107.

Roffael E, Dix B, Okum J (2000) Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF). *Holz Roh- Werkstoff* 58: 301-3055.

Roux D.G, Ferreira D, Hundt H.K.L, Malan E. (1975) Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. *Appl Polym Symp* 28: 335-53.

Roux D.G, Paulus E (1961) Condensed tannins VIII – The isolation and distribution of interrelated heathwood components of *Schinopsis* species. *Biochem J* 78: 785-9.

Saayman H.M (1971) *Res.Bull. Leather Industries. Research Institute 466, Grahamstown, South Africa.*

Saayman H.M, Roux D.G. (1965) The origins of tannins and flavonoids in black-wattle barks and heartwoods, and their associated ‘non tannin’ components. *Biochem J* 97(3): 794-801.

Schultz T.P, Nicholas D.D (2002) Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators. *Phytochemistry* 61: 555–560.

Schultz T.P, Nicholas D.D (2000) Naturally durable heartwood: evidence for a proposed dual defensive function of the extractives. *Phytochemistry* 54: 47-52.

Schultz T.P, Harms W.B, Fisher T.H, McMurtrey K.D, Minn J, Nicholas D.D (1995) Durability of angiosperm heartwood: the important of extractives. *Holzforschung* 49:29-34.

Tabarsa T, Jahanshahi S, Ashori A (2011) Mechanical and physical properties of wheat straw boards bonded with a tannin modified phenol–formaldehyde adhesive. *Composites Part B* 42: 176–180.

Tondi G (2009) Développement de résines de polycondensation à base de tannins pour produits industriels écologiques et innovants -Mousses rigides et produits de préservation bois. Ph.D Thesis, Université Henri-Poincaré, Nancy.

Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A (2009) Tannin-based carbon foam. *Carbon* 47(11): 1480-1492.

Tondi G, Zhao W, Pizzi A, Du G, Fierro V, Celzard A (2009) Tannin- based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresourc Technol* 100: 5162- 5169.

Tondi G, Pizzi A, Olives R (2008) Natural tannin- based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Maderas Ciencia y tecnologia* 10(3): 219- 227.

Walker J.F (1964) Formaldehyde. American Chemical Soc. Monograph Series 159. Am Chem Soc Washington, DC.

Vazquez G, Antorrena G, Francisco J.L, Arias M.C, Gonzfilez J (1993) Exterior plywood resins formulated from *Pinus pinaster* bark extracts. *Holz Roh Werkst* 51: 221-224.

Vazquez G, Antorrena G, Francisco J. L, Gonzalez J (1992) Properties of phenoli-tannin adhesives from *pinus pinaster* bark extracts as related to bond quality in eucalyptus plywoods. *Holz Roh Werkst* 50: 253-256.

Win D.T (2005) Furfural- Gold from garbage. *AU J T* 8(4): 185-190.

Zhao L, Cao B, Wang F, Yazaki Y (1995) Chinese wattle tannin adhesives for exterior grade plywood. *Holz Roh Werkst* 53: 117-122.

Yoshida T, Hatano T, Ito H (2005) Chapter Seven High molecular weight plant polyphenols (tannins): Prospective function. *Recent Adv Phytochem.* 39:163- 190.

Zucker W.V (1983) Tannins: Does the structure determine function? An ecological perspective. *Am Nat* 121 (3): 335-365.

## 5. Résumé en français

Les papiers imprégnés de résine ont été largement utilisés dans la fabrication de stratifiés pour des panneaux de bois. Généralement, l'imprégnation du papier implique l'utilisation de résines mélamine-formaldéhyde, urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde-urée. Cependant, ces matériaux sont coûteux lorsqu'ils sont utilisés en grande quantité et ils proviennent de ressources non renouvelables.

Par conséquent, dans ce travail, nous avons préparé des papiers imprégnés de résines tannins furanique pour remplacer les résines mélamine-formaldéhyde et d'urée-formaldéhyde lors de l'imprégnation des papiers. Les résines tannins furaniques sont composées de deux matières naturelles principales: a) le tannin de mimosa qui est non-toxique, respectueux de l'environnement et relativement peu coûteux qui remplace la résine synthétique et b) de l'alcool furfurylique obtenu par réduction catalytique du furfural, un composé naturel obtenu par l'hydrolyse des sucres dérivés des déchets agricoles.

Les tannins sont des composés phénoliques naturels extraits des écorces des arbres et qui ont été utilisés dans l'industrie depuis de nombreuses années comme adhésifs pour la production de panneaux de bois. Mais il n'y a pas jamais eu jusqu'à présent des recherches sur leurs utilisations dans la fabrication des stratifiés. Dans ce travail, nous avons étudié:

- 1) Le temps de gel entre des tannins de mimosa et des tannins de pin avec de l'alcool furfurylique, sans ajout de formaldéhyde de pH 1 à pH 11
- 2) L'analyse MALDI-TOF et RMN des tannins de mimosa avec de l'alcool furfurylique
- 3) La qualité de la surface du contreplaqué recouvert d'un papier imprégné de résine tannins de mimosa-alcool furfurylique
- 4) Les stratifiés de 10 plis à haute pression (HPL) ont été préparés avec de la résine tannins de mimosa-alcool furfurylique. La qualité de surface des HPL et les propriétés mécaniques du contreplaqué recouvert avec ces HPL ont été examinées.

5) Les stratifiés de 10 plis à haute pression ont été préparés avec de la résine de tannins de mimosa - alcool furfurylique en milieu acide. Les qualités de surface des HPL ont été comparées avec celles des HPL préparés avec une résine phénol-formaldéhyde.

**Mots-clés:** tannins, alcool furfurylique, papiers imprégnés de résine, stratifiés à haute pression



## 6. Résumé en anglais

Resin impregnated papers have been widely used in manufacturing laminates for wood panels. Generally, paper impregnation involves melamine formaldehyde, melamine urea formaldehyde and urea formaldehyde resin. However, these materials are expensive when used in high quantity and derived from non renewable resources.

Therefore, in this work we prepared tannin furanic resin impregnated paper to replace melamine formaldehyde and urea formaldehyde in the paper impregnation. Tannin furanic resin composed of two main natural materials: a) mimosa tannins which is non-toxic, environmentally friendly and relatively inexpensive to substitute the synthetic resin and b) furfuryl alcohol obtained by catalytic reduction of furfural, a natural compound obtained by the hydrolysis of sugars derived from agricultural waste.

Tannins are naturally occurring phenolic compounds extracted from the bark trees that have been used industrially for many years as wood panel adhesives but no distance work have been done to study their potential in paper laminates. In this work, we studied:

- 1) The gel time between mimosa and pine tannin with furfuryl alcohol without the addition of formaldehyde from pH 1 to pH 11
- 2) The MALDI-TOF and NMR of mimosa tannin with furfuryl alcohol
- 3) The surface quality of the plywood overlaid with mimosa tannin- furfuryl alcohol resin
- 4) 10-ply high pressure laminates (HPL) were prepared with mimosa tannin- furfuryl alcohol resin. The surface quality of the HPL and the mechanical properties of plywood overlaid with this HPL were examined.
- 5) 10-ply high pressure laminates were prepared with mimosa tannin- furfuryl alcohol resin in the acid condition. The surface quality of the prepared HPL were compared with PF.

Keywords: Tannin, furfuryl alcohol, resin-impregnated papers, high pressure laminates