



HAL
open science

Développement de matériaux composites fibreux hautes performances à matrice bio-sourcée

Alix Sauget

► **To cite this version:**

Alix Sauget. Développement de matériaux composites fibreux hautes performances à matrice bio-sourcée. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0085 . tel-01750808

HAL Id: tel-01750808

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750808v1>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale RP2E

Science du bois et des fibres

Par

Alix SAUGET

DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX COMPOSITES FIBREUX HAUTES PERFORMANCES À MATRICE BIO-SOURCÉE

Sous la responsabilité du professeur Antonio Pizzi

Soutenue publiquement le 02 juillet 2014

Rapporteurs :

Pr. Mark Irle

Pr. Luc Averous

Examineurs :

Pr. Antonio Pizzi

Pr. André Merlin

Pr. Alessandro Gandini

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois, sur le campus d'Epinal.

Je souhaite avant toute chose remercier Tony, pour sa disponibilité, sa gentillesse et son aide précieuse tout au long de ces trois années de thèse. J'ai énormément appris grâce à lui et en suis grandement reconnaissant. Il m'a également permis d'effectuer une expérience d'enseignement auprès d'élèves ingénieurs de l'ENTIB qui s'est avérée très enrichissante.

Un très, très grand merci à Arnaud, voisin de bureau, compère de travaux. Ce doctorat n'aurait certainement pas été le même sans lui. Je n'oublierai jamais certains moments mémorables passés au sein de l'ENSTIB, qui auront permis de décompresser lors des inévitables périodes de doute.

Je remercie également le personnel du CETELOR et en particulier Raphael Kueny, pour leur travail d'équipe que j'ai beaucoup apprécié.

Les étudiants doctorants que j'ai pu croiser au cours de mon parcours m'ont également apporté beaucoup, et je leur souhaite à tous de réussir dans leurs projets personnels.

Enfin, merci à toutes les autres personnes que je n'ai pas nommées ci-dessus. Je pense notamment aux anciens de l'ENSTIB, et aux haut-savoyards. Ils ne s'en sont peut-être pas rendu compte, mais leur soutien a été primordial.

LISTE DES PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

2012

- Sauget A. et al. **Exploratory results for composites of natural fibres mats with a natural matrix of epoxidized vegetable oils.** *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 27, N° 1, p. 3-8.
Publication acceptée le 23 Janvier 2012, publiée en Janvier 2013.
- Zhou XJ. et al. **Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them.** *Industrial Crops and Products*, Vol. 43, p. 255-260.
Publication acceptée le 12 Juillet 2012, publiée en Mai 2013.

2013

- Sauget A. et al. **Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers biocomposites.** *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 27, N° 20, p. 2204-2218.
Publication acceptée le 14 janvier 2013, publiée en Octobre 2013.
- Zhu J. et al. **Effect of fibre configurations on mechanical properties of flax tannin composites.** *Industrial Crops and Products*, Vol. 50, p. 68-76.
Publication acceptée le 21 Juin 2013, publiée en Octobre 2013.
- Li X. et al. **Natural tannin/furanic thermosetting moulding plastics.** *RSC Advances*, Vol. 3, N° 39, p. 17732-17740.
Publication acceptée le 22 Juillet 2013, publiée en 2013.
- Sauget A. et al. **Tannin – resorcinol – formaldehyde resin and flax fibers biocomposites.** *Journal of Renewable Materials*, Vol. 2, p. 1-9.
Publication acceptée le 16 Décembre 2013, publiée le 29 Janvier 2014.

2014

- Sauget A. et al. **MALDI-ToF analysis of Tannin-Resorcinol resins by alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde.** *Journal of Renewable Materials*.
Publication acceptée le 24 Mars 2014.
- Sauget A. et al. **Performance of MUF honeymoon adhesive for glulam.** *European Journal of Wood and Wood Products*.
Publication acceptée le 24 Mars 2014 sous réserve de révisions mineures.

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1 : Trame classique et trame de type satin	18
Figure 2 : Classification des matériaux composites par taille de renforts.....	18
Figure 3 : Modélisation par un système de ressorts des propriétés en traction d'un composite stratifié.....	19
Figure 4 : Modélisation par un système de ressorts des propriétés en flexion d'un composite stratifié.....	20
Figure 5 : Modélisation des bornes d'après la Loi des Mélanges	20
Figure 6 : Schéma d'une chaîne de production SMC.....	21
Figure 7 : Méthode de moulage RTM.....	21
Figure 8 : Schéma d'une ligne de pultrusion [8].....	22
Figure 9 : Processus de tressage – bobinage	23
Figure 10 : Schéma en coupe d'une tige de Lin.....	25
Figure 11 : Schéma de la filière des fibres végétales en France (2001-2008) [7].....	25
Figure 12 : Formules de l'amylopectine et de l'amylose	28
Figure 13 : Mécanismes d'obtention du PLA à partir d'acide lactique [16].....	29
Figure 14 : Formule générale des PHA [19], [20].....	30
Figure 15 : Acide linoléique et acide linoléique.....	31
Figure 16 : Epoxydation des triglycérides.....	33
Figure 17 : Beta-penta-O-galloyl-glucose, un tannin hydrolysable	34
Figure 18 : Un tannin condensé : 4,8 procyanidine.....	35
Figure 19 : Monoflavonoïdes des tannins de mimosa.....	36
Figure 20 : Sites réactifs de la fisetinidine et de la catéchine	37
Figure 21 : Dégradation puis autocondensation des flavonoïdes en milieu basique [32]	38
Figure 22 : Autocondensation des flavonoïdes en milieu acide via ouverture de l'hétérocycle [32]	38
Figure 23 : Réaction entre flavonoïdes et formaldéhyde.	39
Figure 24 : Temps de gel en fonction du pH pour différentes variétés de tannins [35].....	40
Figure 25 : Formation d'hémiacétals entre le formaldéhyde et un alcool	41
Figure 26 : Synthèse du furfural à partir du xylose.....	42
Figure 27 : Temps de gel d'une résine tannins + hexamine (5%) en fonction du pH [42].....	42
Figure 28 : Mécanismes de décomposition de l'hexamine en espèces intermédiaires	43
Figure 29 : Autocondensation de l'alcool furfurylique en milieu acide	44
Figure 30 : Alcool furfurylique substitué en C8 (à gauche) et en C6 (à droite) de la catéchine	44
Figure 31 : Temps de gel de résines tannin de mimosa (a) ou de pin (b) et alcool furfurylique en fonction du pH [49].	45
Figure 32 : Temps de gel de résines Tannin – Alcool furfurylique (1), Tannin – Alcool furfurylique – Formaldéhyde (2) et Tannin – Formaldéhyde (3) en fonction du pH [50].	45
Figure 33 : Exemples d'objets fabriqués à partir de cuir tanné (réalisation Sauget A.).....	49

Figure 34 : Evolution au cours des 30 dernières années de la quantité de publications dans la banque de données MEDLINE concernant plusieurs antioxydants dans la lutte contre le cancer [68].....	50
Figure 35 : Imprégnation de matelas de fibres au foulard (schéma en coupe latérale).....	53
Figure 36 : Dimensions pour un essai de flexion 3 points selon la NF EN 310	60
Tableau 1 : Propriétés de quelques résines thermoplastiques [1].....	15
Tableau 2 : Propriétés de quelques résines thermodurcissables [1]	15
Tableau 3 : Caractéristiques de quelques fibres de renforts minérales et métalliques [1]	16
Tableau 4 : Composition et caractéristiques mécaniques des fibres de lin [8], [11].....	26
Tableau 5 : Composition et caractéristiques mécaniques des fibres de chanvre [8], [11]	27
Tableau 6 : Composition en acides gras (%) de plusieurs huiles végétales [22]	31
Tableau 7 : Combinaisons de tannins avec des résines synthétiques [65]	48
Tableau 8 : Principale formulation (g) de la résine TRF (p.97).....	51
Tableau 9 : Principale formulation (g) de la résine tannin / alcool furfurylique (p.130)	52
Tableau 10 : Propriétés thermodynamiques observées pour chaque méthode d'analyse.....	56
Tableau 11 : Propriétés chimiques observées pour chaque méthode d'analyse.....	57

1. INTRODUCTION.....	9
2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	12
2.1. Généralités sur les adhésifs pour matériaux ligno-cellulosiques.....	12
2.1.1. Urée – formaldéhyde.....	12
2.1.2. Phénol – formaldéhyde.....	12
2.1.3. Mélamine – formaldéhyde et mélamine – urée – formaldéhyde.....	13
2.1.4. Isocyanates.....	13
2.1.5. Colles bio-sourcées.....	14
2.2. Généralités sur les matériaux composites.....	14
2.2.1. Description.....	14
2.2.2. Les matrices.....	15
2.2.3. Les renforts.....	16
2.2.4. Loi des Mélanges pour les composites stratifiés.....	19
2.2.5. Méthodes d'imprégnations de renforts.....	21
2.3. Les matériaux composites naturels.....	23
2.3.1. Fibres végétales.....	23
2.3.1.1. <i>Description des fibres végétales</i>	24
2.3.1.2. <i>Les fibres végétales dans le monde</i>	25
2.3.1.3. <i>Les fibres de lin</i>	26
2.3.1.4. <i>Les fibres de chanvre</i>	26
2.3.1.5. <i>Préparation des fibres</i>	27
2.3.2. Résines naturelles.....	27
2.3.2.1. <i>Amidon et mélanges à base d'amidon</i>	28
2.3.2.2. <i>Polyesters</i>	28
2.3.2.3. <i>Huiles végétales</i>	30
2.4. Tannins.....	34
2.4.1. Classification des tannins.....	34
2.4.1.1. <i>Tannins hydrolysables</i>	34
2.4.1.2. <i>Tannins condensés</i>	35
2.4.2. Réactivité des tannins.....	36
2.4.2.1. <i>Autocondensation des tannins</i>	37
2.4.2.2. <i>Réactivité avec le formaldéhyde</i>	39
2.4.2.3. <i>Réactivité avec d'autres aldéhydes</i>	41
2.4.2.4. <i>Réactivité avec l'hexaméthylènetétramine</i>	42
2.4.2.5. <i>Réactivité avec l'alcool furfurylique</i>	43
2.4.3. Applications des tannins dans l'industrie du bois.....	45
2.4.3.1. <i>Préservation du bois</i>	45

2.4.3.2.	<i>Collage du bois</i>	47
2.4.4.	Autres applications industrielles des tannins	49
2.4.4.1.	<i>Le tannage du cuir</i>	49
2.4.4.2.	<i>Utilisations médicinales</i>	49
3.	MATÉRIELS ET MÉTHODES D’ESSAI	51
3.1.	Matériel	51
3.1.1.	Préparation des résines d’huiles végétales époxydées	51
3.1.2.	Préparation des résines tannin – hexamine	51
3.1.3.	Préparation des résines tannin – résorcinol – formaldéhyde	51
3.1.4.	Préparation des résines tannin – alcool furfurylique	52
3.1.5.	Atomisation des résines.....	52
3.1.6.	Fabrication des panneaux de composites fibres – résine.....	52
3.1.6.1.	<i>Imprégnation des matelas de fibres</i>	52
3.1.6.2.	<i>Cycles de pressage des panneaux composites</i>	53
3.2.	Méthodes d’essai et d’analyse	54
3.2.1.	Détermination de l’extrait sec	54
3.2.2.	Détermination du pH	54
3.2.3.	Détermination de la viscosité	54
3.2.4.	Détermination du temps de gel.....	55
3.2.5.	Analyse thermomécanique des résines.....	55
3.2.6.	Spectrométrie de masse MALDI-ToF	57
3.2.7.	Détermination des performances mécaniques des panneaux composites	58
3.2.7.1.	<i>Essai de traction</i>	58
3.2.7.2.	<i>Essai de flexion</i>	59
3.2.7.3.	<i>Essai de cohésion interne</i>	60
3.2.8.	Détermination de la résistance à l’eau des panneaux composites	60
4.	PRÉSENTATION DES PUBLICATIONS	62
4.1.	Composites : tannin – hexamine	63
4.1.1.	Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers biocomposites	63
4.1.2.	Effect of fibre configurations on mechanical properties of flax tannin composites.....	79
4.2.	Composites : tannin – résorcinol – aldéhydes	89
4.2.1.	Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them.....	89
4.2.2.	Tannin – resorcinol – formaldéhyde resin and flax fibers biocomposites	96
4.2.3.	MALDI-ToF analysis of Tannin – Resorcinol resins by alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde	106
4.3.	Autres pistes et travaux	122

4.3.1.	Exploratory results for composites of natural fibres mats with a natural matrix of epoxidized vegetable oils	122
4.3.2.	Natural tannin/furanic thermosetting moulding plastics	129
4.3.3.	Performance of MUF honeymoon adhesive for glulam.....	139
5.	CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	144
5.1.	Composites à matrice tannin – hexamine.....	144
5.2.	Composites à matrice tannin – résorcine – aldéhydes.....	146
5.3.	Résine tannin – alcool furfurylique.....	147
5.4.	Huiles végétales époxydées.....	148
6.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	150

1. INTRODUCTION

La mutation de nos activités industrielles vers le développement durable est l'un des plus gros enjeux humains du 21^{ème} siècle. L'utilisation de la biomasse dans divers domaines tels que l'énergie, la construction et les matériaux est une réponse face à la raréfaction des ressources fossiles et face aux risques écologiques.

L'industrie pétrochimique occupe en effet une place prépondérante dans notre vie, principalement pour nous fournir de l'énergie. Exploité depuis la fin des années 1800, le pétrole dont sont dérivés tous les carburants liquides majeurs (essence, gazole, fioul) aura permis l'essor de l'industrie des transports, qui consomme à l'heure actuelle plus de la moitié de cette ressource fossile. Son second impact majeur aura été sur l'industrie chimique : la quasi-totalité des produits manufacturés qui nous entourent contiennent au moins quelques pièces en plastique dérivées du pétrole : maisons, voitures, ordinateurs, etc. Le pétrole aura permis une véritable seconde révolution industrielle, en suite à celle reposant en majeure partie sur le charbon qui eut lieu à la fin du 18^{ème} / début du 19^{ème} siècle. Son importance est telle qu'il aura influé, voir déclenché, de nombreux conflits et l'économie mondiale reste aujourd'hui très dépendante du « prix du baril ».

Des alternatives existent cependant. Le bois a été la toute première source d'énergie de l'homme comme combustible et est toujours majoritaire dans ce domaine : en France, le chauffage domestique est principalement assuré par la combustion de bois sous forme de bûches fournies par des filières d'approvisionnement locales. L'évolution technologique a permis la création des modes de production d'énergie modernes, qu'ils sont bien implantés (nucléaire, hydroélectrique) ou encore minoritaires (solaire, éolien, etc.). Les considérations actuelles tendent vers une suppression des industries à risques, mouvement renforcé par des incidents comme la très récente crise de Fukushima.

La réflexion est la même dans le milieu de l'industrie chimique. La production des composants dérivés des ressources fossiles présente deux désavantages majeurs : elle peut s'avérer très polluante et surtout, elle est à terme amenée à disparaître. Plus qu'un simple besoin, chercher des alternatives est donc une réelle nécessité.

C'est le cas de très nombreuses industries comme par exemple celle du bois et des produits dérivés du bois (panneaux). Les liants utilisés sont des résines synthétiques dont les formulations ont dans un premier temps été optimisées afin de réduire les coûts tout en conservant les propriétés mécaniques. Ces dernières sont maintenant modifiées pour réduire leur impact sur l'environnement et pour incorporer des matières d'origine naturelle. Nous pouvons également citer le domaine des bioplastiques, qui en une centaine d'années s'est grandement développé et diversifié et propose maintenant des matériaux capables de remplir le rôle de certains de leurs pendants dérivés du pétrole.

La recherche est, dans ce domaine, en pleine croissance. Les applications industrielles de ces biomatériaux restent cependant en-deçà de leur potentiel réel car il leur est difficile de rivaliser avec les produits de synthèse dont les coûts sont extrêmement compétitifs. De plus, les moyens techniques à mettre en œuvre sont souvent plus compliqués pour obtenir des performances égales.

Ainsi, les objectifs de ces travaux de thèse s'inscrivent dans cette problématique :

- Développer de nouvelles résines à partir de composants d'origine naturelle et créer des matériaux composites par combinaison avec des fibres végétales. Ce premier point s'inscrit dans le travail continu du laboratoire d'accueil sur le développement de systèmes adhésifs écologiques à partir de produits d'origine naturelle.
- Optimiser les propriétés de ces résines en vue d'une utilisation dans des domaines variés utilisant plusieurs modes de mise en œuvre : principalement panneaux de fibres et moulage de pièces.

Le travail est basé sur la formulation chimique des résines, leur analyse chimique avec différentes techniques, la caractérisation des propriétés physico-chimiques et sur le développement des systèmes d'application appropriés, et différents, soit pour finitions soit pour la préparation de composites de fibres.

Ces travaux de recherche s'inscrivent en parallèle de plusieurs projets. Le premier est le projet de recherche européen FP7 Ecoshell (*Development of new light high-performance environmentally benign composites made of bio-materials and bio-resins for electric car application*), faisant intervenir des acteurs venant de France, du Royaume-Uni, d'Allemagne, d'Espagne et de Finlande. Le but d'Ecoshell est de parvenir à concevoir un véhicule citadin respectueux de l'environnement notamment dans le choix de ses matériaux. Un des objectifs de cette recherche est ainsi de parvenir à proposer un matériau composite bio-sourcé répondant aux exigences de ce projet.

Le second, Icotex, est un projet régional financé par l'AME Lorraine (Agence de Mobilisation de l'Economie) créée avec pour but de détecter, accompagner et soutenir des programmes mobilisateurs visant à mettre sur le marché des produits ou services innovants, faisant appel à des technologies complexes et nécessitant des investissements lourds. Icotex cherche ainsi à créer de nouveaux matériaux composites à partir de ressources non-fossiles et de déchets de l'industrie, en travaillant à la fois sur les matériaux de renforts et sur les liants.

Ce manuscrit se présente donc comme suit :

- Une première partie « Etude bibliographique » présente une brève description des adhésifs employés avec les matériaux ligno-cellulosiques, puis des matériaux composites de synthèse et leurs contreparties d'origine naturelle. Vient ensuite un état de l'art concernant les tannins végétaux : description, réactivité et applications.
- Une seconde partie « Matériels et méthodes d'essai » décrivant en détail les protocoles de préparation et d'analyse utilisés.
- Les publications parues ou acceptées dans divers journaux scientifiques présentant les travaux effectués au cours du doctorat : formulations des adhésifs bio-sourcés, fabrication et caractérisation des matériaux composites, etc.
- Les conclusions générales et les perspectives qui s'en dégagent.

2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Généralités sur les adhésifs pour matériaux ligno-cellulosiques

L'industrie du bois emploie à l'heure actuelle quatre principales familles de colles thermodurcissables : les résines urée – formaldéhyde (UF), phénol – formaldéhyde (PF), mélamine – urée – formaldéhyde (MUF) et isocyanates. Chacune de ces résines correspond à un usage différent, principalement en fonction du besoin ou non de résister à l'humidité et/ou de répondre à plusieurs critères de résistance mécanique.

2.1.1. Urée – formaldéhyde

Les colles aminoplastes sont les colles les plus répandues sur le marché, devant les polyuréthanes. Parmi elles, ce sont les urée – formaldéhyde qui sont les plus utilisées. L'urée est une molécule tétravalente découverte en 1824 par Wöhler et il aura fallu attendre 1920 pour que la première résine UF soit produite, aux USA. Elle a alors supplanté les colles d'origines animale et végétale, et est devenue en un siècle la colle la plus employée par l'industrie du bois. Elle présente de très nombreux avantages [2] :

- Solubilité dans l'eau
- Rigidité
- Résistance au feu
- Bonnes propriétés thermiques
- Incolore une fois durcie
- Adaptée à un large éventail de conditions de durcissement
- Prix très abordable

Elles sont en revanche peu résistantes à l'eau et libèrent du formaldéhyde dans l'air, même si l'amélioration des formulations a considérablement réduit ces émissions par rapport aux formulations initiales.

2.1.2. Phénol – formaldéhyde

Ces résines sont le produit de la polycondensation entre phénol et formaldéhyde, par catalyse acide (résines dites « novolaques ») ou basique (résines dites « résols »). Ce sont les premiers vrais polymères totalement synthétiques à avoir été produits commercialement, dès 1908. Leur développement s'est fait de manière relativement empirique, à cause d'une chimie de réaction très complexe. En effet, le formaldéhyde pouvant réagir en position ortho et para du phénol, de très nombreux isomères sont possibles pour une même formule donnée [3]. Ces résines combinent :

- Haute résistance à l'humidité et aux intempéries en général
- Haute résistance au feu
- Prix abordable

Au contraire des résines UF, les PF solidifiées sont de couleur plus sombre. Le joint de colle entre deux pièces de bois est donc visible, ce qui peut être gênant dans des applications où l'aspect entre en jeu (ameublement, etc.). Le fait que les PF soient moins rigides que les UF est avantageux pour des applications où le matériau est travaillant et se déforme, comme les poutres lamellé-collé.

2.1.3. Mélamine – formaldéhyde et mélamine – urée – formaldéhyde

Les résines mélamine – formaldéhyde (MF) et mélamine – urée – formaldéhyde (MUF) sont parmi les plus utilisées pour des panneaux de bois en utilisation extérieures ou semi-extérieures en Europe, en raison de leur résistance à l'eau plus élevée que les résines UF [4]. La mélamine étant chère, ce sont principalement des résines MUF qui sont fabriquées. En optimisant les quantités mélamine/urée/formaldéhyde en fonction de l'utilisation que l'on souhaite en faire, on peut alors obtenir [4] :

- Résistance à l'humidité et aux intempéries en général, grâce à la mélamine
- Résistance au feu meilleure que les résines UF
- Incolore une fois durcie
- Prix modéré (en fonction de la quantité de mélamine)

2.1.4. Isocyanates

Les colles isocyanates sont un ajout relativement récent au domaine des résines thermodurcissables. Leur forte croissance est due à la demande pour deux principaux produits : le 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) et sa forme polymérisée, le pMDI. Ces molécules sont des composants de base pour la production industrielle de mousses polyuréthanes. Le pMDI a été introduit dans l'industrie du bois lorsqu'il a été démontré aux débuts des années 1970 qu'il était possible de l'utiliser pour la fabrication de panneaux de particules [5]. Il y est désormais principalement utilisé pour la production de panneaux de copeaux orientés (OSB, pour *Oriented Strand Board*). Le pMDI présente les avantages suivants [5] :

- Résistance à l'humidité et plus généralement très grande durabilité en utilisation extérieure
- Performances mécaniques supérieures aux résines PF
- Fort pouvoir adhésif sur toutes les surfaces (plastique, métal...) permettant des assemblages mixtes
- Incolore une fois durcie
- Ne contient pas et ne libère donc pas de formaldéhyde

Les résines isocyanates sont cependant encore chères en regards des autres adhésifs disponibles pour le bois. Le fort pouvoir adhésif envers à peu près tous les matériaux, incluant le métal, est également un problème car des agents de démoulage sont alors nécessaires. Enfin, contrairement aux UF/MUF il ne dégage pas de COV tel que le formaldéhyde, néanmoins le

pMDI contient des groupements $-N=C=O$ libres qui peuvent être dangereux pour la santé et les vapeurs dégagées lors du pressage des panneaux sont particulièrement irritantes [6].

2.1.5. Colles bio-sourcées

Ce terme désigne, en opposition aux quatre types d'adhésifs décrits ci-dessus, des colles dérivées de produits d'origine naturelle que ce soit végétale ou animale. On dénombre cinq catégories de colles dérivées de plantes :

- Les tannins : hydrolysables ou condensés.
- La lignine : sulfitée ou organosolve.
- Les carbohydrates : amidon, cellulose, hémicelluloses.
- Les huiles insaturées : triglycérides d'oléagineux ou extraits de coquilles de noix de cajou.
- Les protéines : extraites du soja ou du gluten.

Seuls les tannins condensés et la lignine sont utilisés, en petites quantités, par l'industrie du bois et presque uniquement dans la production de panneaux comme substituants du phénol. Nous reviendrons sur la description des tannins plus tard dans ce document (2.4 page 34).

2.2. Généralités sur les matériaux composites

2.2.1. Description

Un composite est un matériau hétérogène formé de plusieurs éléments non miscibles, possédant des propriétés différentes de ces constituants pris séparément. Il est fabriqué à partir d'une ossature, ou renfort, assurant la tenue mécanique ainsi que d'une matrice assurant la cohésion du matériau et permettant de retransmettre les contraintes au renfort. Cette définition très large peut regrouper un grand nombre de produits : par exemple, le béton armé utilisé en construction est un composite de béton (la matrice) et d'acier (le renfort), ou encore les composites de fibres de verre et de résines époxy largement utilisés dans l'aéronautique. Les panneaux de bois comme le contreplaqué sont également des composites, les couches de bois jouant le rôle de renfort et la colle, celui de matrice. De manière générale, la plupart des composites peuvent être aujourd'hui classés en trois catégories :

- Composites à Matrice Organique (CMO) : ils sont constitués d'une résine polymère renforcée par des fibres de verre, de carbone ou encore d'aramide. Possédant des coûts de revient généralement assez bas pour permettre une production de masse, il s'agit des composites les plus courants, et qui vont être décrits par la suite.
- Composites à Matrice Céramique (CMC) : beaucoup plus coûteux, il s'agit d'une matrice de céramique renforcée de fibres courtes ou de filaments. Matrice et renforts sont tous deux constitués de matériaux tels que le carbure de silicium, le carbone ou l'alumine. Ils peuvent être employés à des températures très élevées.

- Composites à Matrice Métallique (CMM) : la matrice de ces matériaux est un métal léger tel que l'aluminium, le magnésium ou le titane. Le renfort est constitué de fibres ou de particules de type céramique comme le carbure de silicium. Ils sont également très coûteux.

2.2.2. Les matrices

Il existe une grande variété de résines polymères synthétiques réparties en deux catégories possédant des propriétés très différentes :

- Les résines thermoplastiques : généralement conditionnées en granulés, elles sont mises en forme en les ramollissant par chauffage puis re-solidifiant par refroidissement. Les molécules d'une résine thermoplastique sont liées entre elles par des liaisons faibles (de type hydrogène ou Van der Waals), brisées par la chaleur mais de façon réversible. Un des avantages de ce type de résine est que les granulés peuvent être stockés à température ambiante pour une durée théoriquement illimitée.

Tableau 1 : Propriétés de quelques résines thermoplastiques [1]

Résines	T_f (°C)	ρ (g/cm ³)	σ_t^R (MPa)	E (GPa)
Polyamides	65 à 100	1,14	60 à 85	1,2 à 2,5
Polypropylènes	900	1,20	20 à 35	1,1 à 1,4

Avec : E : Module d'élasticité
 σ_t^R : Résistance à la traction
 ρ : Masse volumique
 T_f : Température de fusion

- Les résines thermodurcissables : ce sont des liquides solidifiés par une réaction de polymérisation le plus souvent déclenchée à l'aide d'un durcisseur. Contrairement aux résines thermoplastiques, les molécules des résines thermodurcissables sont reliées par des liaisons covalentes et donc théoriquement établies de manière irréversible. Elles sont généralement les plus employées de par leur plus grande facilité de mise en œuvre. Plus rigides et résistantes que les résines thermoplastiques, elles sont en contrepartie moins résistantes à la fissuration et moins facilement recyclables que ces dernières.

Tableau 2 : Propriétés de quelques résines thermodurcissables [1]

Résines	T_f (°C)	ρ (g/cm ³)	ε_t^R (%)	σ_t^R (MPa)	σ_c^R (MPa)	E (GPa)
Polyesters	60 à 100	1,14	2 à 5	50 à 85	90 à 200	2,8 à 3,6
Phénoliques	120	1,20	2,5	40	250	3 à 5
Epoxydes	290	1,1 à 1,5	2 à 5	60 à 80	250	3 à 5

Avec : E : Module d'élasticité
 σ_t^R : Résistance à la traction
 σ_c^R : Résistance à la compression
 ρ : Masse volumique
 ε_t^R : Allongement à la rupture
 T_f : Température de fusion

2.2.3. Les renforts

Plusieurs matériaux sont couramment employés dans la fabrication de renforts synthétiques pour matériaux composites de type CMO : verre, carbone, aramide... La plus répandue est la fibre de verre (environ 95% du marché) qui correspond aux applications de « grande distribution ».

Tableau 3 : Caractéristiques de quelques fibres de renforts minérales et métalliques [1]

Fibres	σ_t^R (MPa)	E (GPa)	ρ (g/cm ³)	Es (GPa)
Carbone HS	3500	160 à 270	1,80	90 à 150
Carbone IM	5300	270 à 325	1,80	150 à 180
Carbone HM	3500	325 à 440	1,80	180 à 240
Carbone UHM	2000	440 et +	2,00	200 et +
Aramide LM	3600	60	1,45	40
Aramide HM	3100	120	1,45	80
Aramide UHM	3400	180	1,47	120
Verre E	2400	69	2,50	27
Verre S2	3450	86	2,50	34
Verre Quartz	3700	69	2,20	31
Alliage d'aluminium	400	1069	2,70	26
Titanium	950	110	4,50	24
Acier doux	450	205	7,80	26
Acier inoxydable	800	196	7,80	25
Acier HS	1241	197	7,80	25

Avec : E : Module d'élasticité
 ρ : Masse volumique
Es : Module spécifique
 σ_t^R : Résistance à la traction

Ces renforts peuvent se présenter sous plusieurs formes et avec des longueurs de fibres différentes en fonction de l'application considérée :

- Fibres courtes : ce sont les moins coûteuses et les plus simples à mettre en œuvre. On les retrouve très largement dans l'industrie de l'injection et de la pulvérisation, car elles peuvent être additionnées aux résines [7] sans en modifier drastiquement la viscosité. Elles ne permettent en revanche pas d'obtenir des fractions volumiques de fibres très élevées : si l'on ajoute trop de ces fibres à une résine, l'impact sur la processabilité de cette dernière se fera alors ressentir. Cette forme de renfort ne permet donc pas d'obtenir des performances mécaniques maximales.
- Matelas de fibres longues non-tissées : des fibres longues sans organisation dimensionnelle particulière sont assemblées pour former un matelas de fibres, ou mat, à l'aide de procédés tels que l'aiguilletage ou le thermoliage. Cette disposition aléatoire des fibres permet d'obtenir un matelas relativement isotropique aux propriétés meilleures qu'avec des fibres courtes.
- Matelas de fibres longues unidirectionnelles et/ou orientées : le meilleur moyen d'obtenir un renforcement maximal est de maximiser la quantité de fibres travaillant dans le sens de l'effort. Les matelas de fibres unidirectionnels, ou UD, sont ainsi constitués de fibres alignées dans une seule direction et maintenues entre elles par une petite quantité de fibres disposées dans d'autres orientations, ou par un liant chimique. Il est également possible d'obtenir un matériau aux propriétés plus homogènes à l'aide de plusieurs matelas UD superposés perpendiculairement ou suivant diverses directions. Mais les performances maximales seront alors moindres, les fibres travaillant dans des directions différentes à l'instar des matelas non-tissés. Cette configuration est rarement intéressante dans le sens où les fibres UD sont coûteuses à produire, mais elle permet de renforcer le matériau localement si cela est nécessaire.
- Matelas de fibres tissées : issus de l'industrie textile, ils sont constitués par l'entrelacement perpendiculaire d'une chaîne (0°) et d'une trame (90°) de fibres, suivant un motif particulier. C'est cet entrelacement, réalisé par des machines à tisser, qui assure l'intégrité du matelas. La production de ce type de matelas est plus rapide et moins coûteuse que pour des matelas UD, mais avec des contreparties. La fraction de fibres qu'il est possible d'obtenir avec un matelas tissé est inférieure à celle obtenue en superposant des matelas UD. Les fibres étant entrelacées, elles ne sont pas disposées sur un plan mais présentent une ondulation. Elles ne travaillent donc pas parfaitement dans le sens de l'effort. Cet effet peut être atténué en employant des motifs de tissage réduisant la fréquence à laquelle chaîne et trame s'entrecroisent, avec par exemple un motif de type satin (Figure 1), sans pour autant l'éliminer totalement.

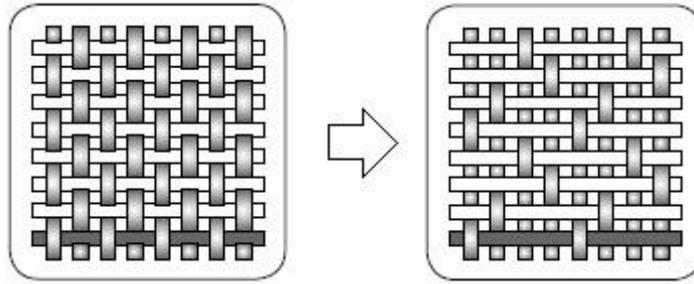


Figure 1 : Trame classique et trame de type satin

- Charges et additifs : Il ne s'agit pas de renfort à proprement parler, mais d'éléments rajoutés au composite afin de lui conférer des propriétés supplémentaires. Par exemple, l'ajout de billes de verre en plus des renforts principaux permet d'améliorer la tenue à la compression tout en allégeant la matrice. Les charges existent sous différentes formes : organiques (farine de bois), minérales (carbonates de calcium), métalliques (poudre de nickel) ou synthétique (microbilles de verre). Les additifs se répartissent également en plusieurs familles aux rôles très variés : tensioactifs, plastifiants, colorants, antioxydants, etc.

En se basant sur la taille des éléments de renfort employés, une autre classification des matériaux composites est possible (Figure 2). Les particules sont des éléments jouant un rôle de renfort mais ayant un facteur de forme L/d (longueur sur diamètre) inférieur à 100, tels que les fibres courtes. La dénomination « fibres alignées » regroupe les matelas de fibres longues et/ou orientées ainsi que les matelas de fibres tissées, tandis que les fibres discontinues concernent les matelas de fibres non-tissées. Il s'agit de fibres longues dans les deux cas. Les stratifiés sont des matériaux généralement fins obtenus par superposition de plusieurs couches minces, alors les structures sandwich utilisent un matériau de cœur pour augmenter leur épaisseur et améliorer leur résistance à la flexion et à la torsion.

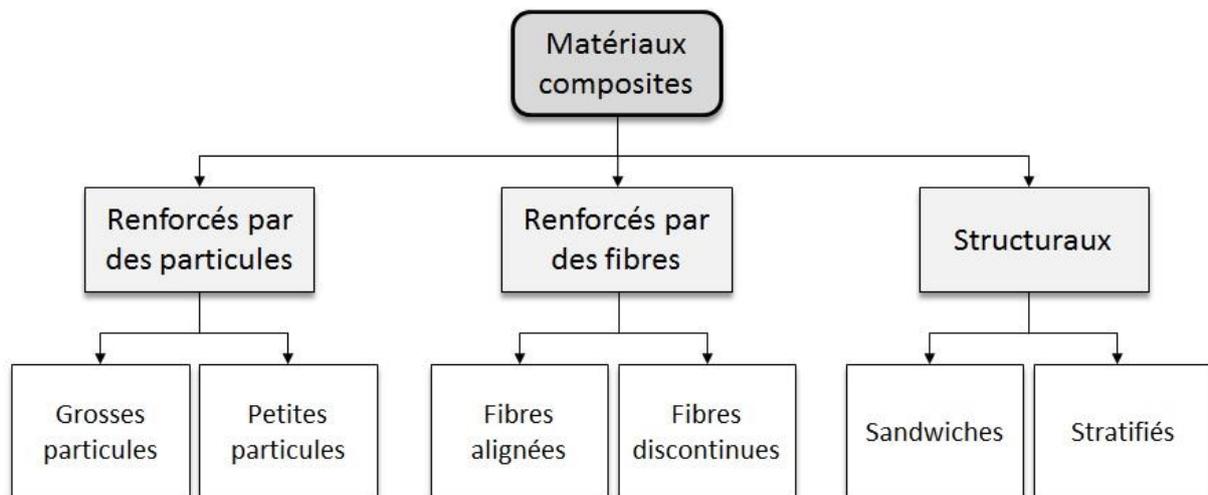


Figure 2 : Classification des matériaux composites par taille de renforts

2.2.4. Loi des Mélanges pour les composites stratifiés

Les déformations des matériaux homogènes et isotropiques peuvent être décrites assez simplement à l'aide des modules d'élasticité et des contraintes de déformation, qui sont les propriétés de base des matériaux bruts. Dans le cas des composites, chaque élément joue un rôle différent et c'est l'association de ces propriétés qui confère au matériau final ses caractéristiques propres. Bien que ces caractéristiques finales soient le résultat d'interactions complexes entre le renfort et la matrice, il est possible d'en donner une estimation simple à l'aide de la Loi des Mélanges [8] appliquée aux composites stratifiés :

$$P_c = P_f * V_f + P_m * V_m \quad \text{où} \quad V_f + V_m = 1$$

Avec : V_f = fraction volumique de fibres

V_m = fraction volumique de matrice

P_c = propriété estimée du composite

P_f = propriété de la fibre

P_m = propriété de la matrice

Il s'agit de valeurs théoriques, en réalité la présence de vides fait que $V_f + V_m \leq 1$. Par exemple, le module d'élasticité en traction peut être estimé en se basant sur les modules respectifs de la fibre et de la matrice. Cette équation peut être modélisée par un système de ressorts associés en parallèle (Figure 3).

$$E_{c,t} = E_{f,t} * V_f + E_{m,t} * V_m$$

Avec : $E_{c,t}$ = module d'élasticité en traction estimé du composite

$E_{f,t}$ = module d'élasticité en traction de la fibre

$E_{m,t}$ = module d'élasticité en traction de la matrice

V_f = fraction volumique de fibres

V_m = fraction volumique de matrice

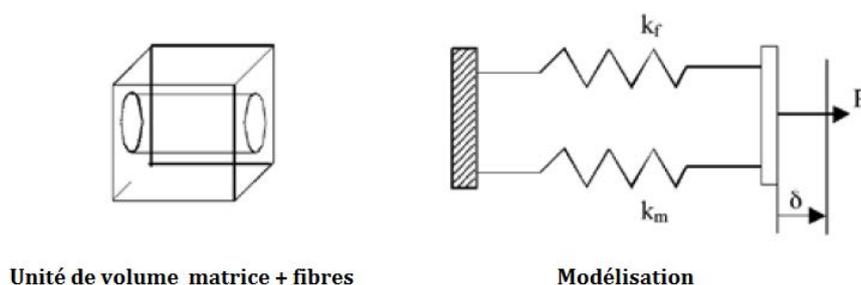


Figure 3 : Modélisation par un système de ressorts des propriétés en traction d'un composite stratifié

Dans le cas du module d'élasticité en flexion, le modèle correspond à une association en série des ressorts (Figure 4). L'équation correspondante serait alors :

$$E_{c,f} = \frac{E_{f,f} * E_{m,f}}{E_{f,f} * V_m + E_{m,f} * V_f}$$

Avec : $E_{c,f}$ = module d'élasticité en flexion estimé du composite

$E_{f,f}$ = module d'élasticité en flexion de la fibre

$E_{m,f}$ = module d'élasticité en flexion de la matrice

V_f = fraction volumique de fibres

V_m = fraction volumique de matrice

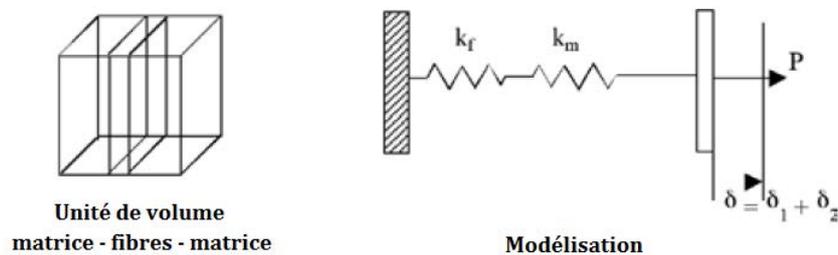


Figure 4 : Modélisation par un système de ressorts des propriétés en flexion d'un composite stratifié

Ces deux équations permettent de déterminer des bornes supérieure ($E_{c,t}$) et inférieure ($E_{c,f}$) au module d'élasticité du composite, modélisées respectivement par une courbe linéaire et par une hyperbole (Figure 5). Le module réel du composite se situe alors entre ces deux courbes.

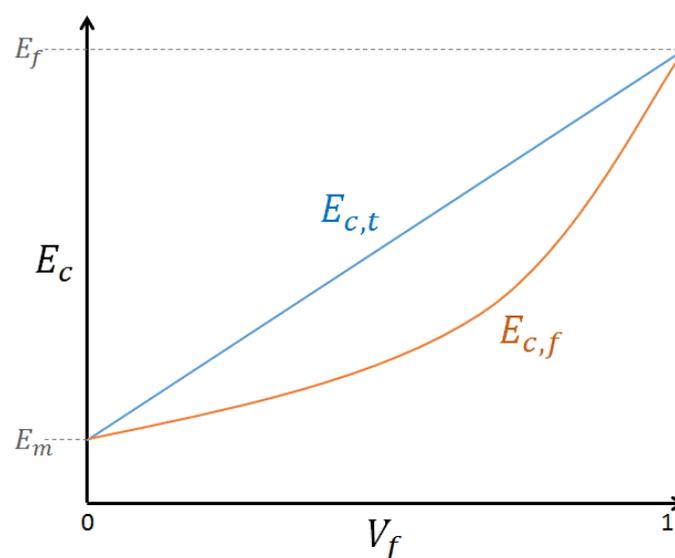


Figure 5 : Modélisation des bornes d'après la Loi des Mélanges

2.2.5. Méthodes d'imprégnations de renforts

- SMC (Sheet Moulding Compound) : le renfort est disposé entre deux couches de résine. Le pré-imprégné (plaque de résine + fibres non cuites) est ensuite pressé à chaud pour former la pièce (Figure 6). Le taux de production élevé est particulièrement adapté aux grandes séries industrielles et les plaques ou rouleaux de pré-imprégnés sont stockables et prêts à l'emploi. De plus, les pertes de matière première sont faibles.

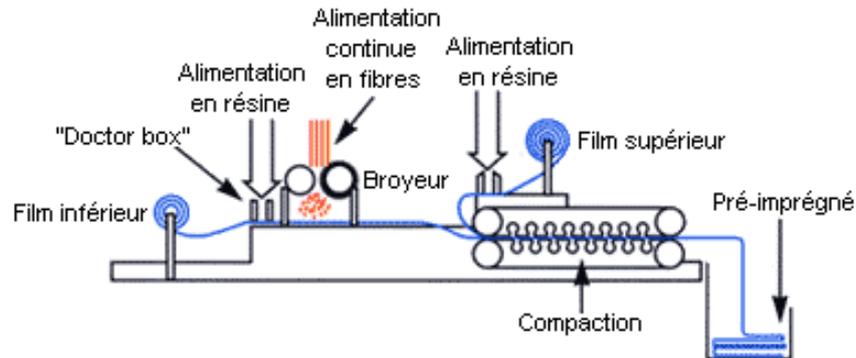


Figure 6 : Schéma d'une chaîne de production SMC

- RTM (Resin Transfer Moulding) : de la résine est injectée dans un moule avec contre-forme contenant le renfort de fibres et cuit directement (Figure 7). Il est possible de créer des formes complexes et de varier le taux de renfort au sein de la pièce. Ce processus est limité aux pièces de petite taille.

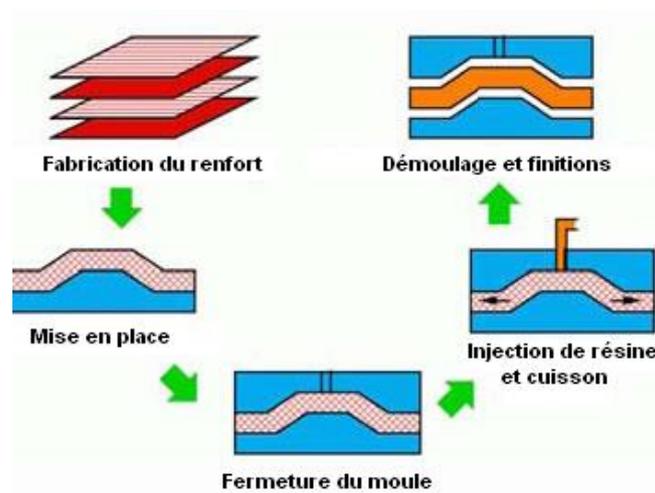


Figure 7 : Méthode de moulage RTM

- Pultrusion : les renforts sont déroulés, passés dans un bain de résine puis tirés à travers une filière chauffante pour effectuer la polymérisation tout en contrôlant la forme du produit. L'ensemble se fait de manière continue et les éléments sont découpés à la taille souhaitée en sortie de filière (Figure 8). Ce procédé peut être très rapide en fonction de la résine utilisée et l'imprégnation par bain de résine permet de limiter les pertes. La production est cependant limitée aux formes de sections constantes comme les poutres.

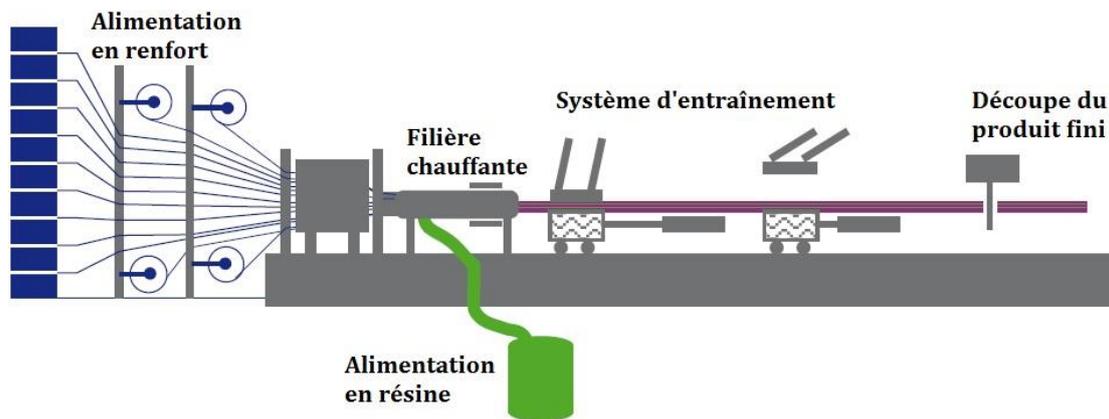


Figure 8 : Schéma d'une ligne de pultrusion [8]

- Projection directe : on utilise un pistolet à air comprimé alimenté à la fois en résine et en fibres. Le mélange des deux composants est projeté dans le moule. C'est une méthode facile et économique avec peu de pertes de matière. En contrepartie il n'est pas possible d'avoir une charge de fibres élevée avec ce processus, qui est de plus limité aux résines à faible viscosité.
- Imprégnation manuelle : la résine est incorporée au renfort à la main, le plus souvent à l'aide de rouleaux. Ne demandant que peu d'outillages et permettant en outre d'avoir des taux de fibres élevés, cette méthode est encore largement utilisée dans des domaines tels que la fabrication de petites embarcations, de planches de surf, etc.
- Tressage – bobinage : des fibres sous forme de bobines (roving) sont déroulées et imprégnées de résine pour être ensuite déposées à la surface d'une âme fixée sur un mandrin en rotation (Figure 9). Les fils sont maintenus en tension pour assurer une dépose propre et régulière. Ce procédé très rapide et économique est utilisé exclusivement pour la fabrication d'objets cylindriques tels que des conduites ou des réservoirs.

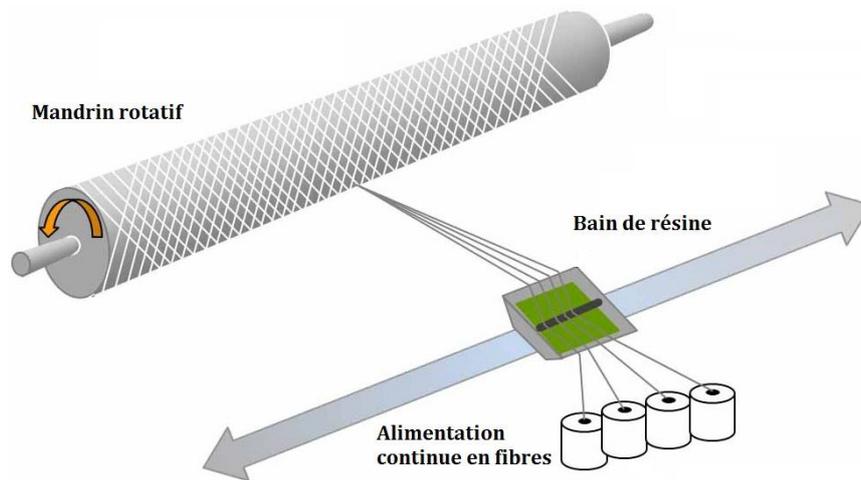


Figure 9 : Processus de tressage – bobinage

2.3. Les matériaux composites naturels

L'histoire des composites à base de produits naturels remonte bien avant celle des polymères conventionnels. On peut trouver des exemples dans la littérature ancienne : dans l'Exode (second livre de la Bible), la mère de Moïse fabrique un panier avec des joncs, de la poix – mélange de résine de sapin et cire d'abeille – et de la vase séchée, qui peut le considérer comme un composite renforcé par des fibres. Durant les guerres de l'opium au 19^{ème} siècle, les troupes chinoises construisirent des défenses en utilisant un composite fait d'amidon de riz, de sucre, de carbonate de calcium et de sable. De nombreuses civilisation utilisèrent, et utilisent encore, des briques d'argiles renforcées de paille et du torchis. Un exemple plus technique mais tout aussi ancien, serait celui de l'arc mongol, constitué d'une âme en « bois » (mélèze ou bambou) contrecollée de tendon sur son dos et de corne sur sa face interne, provenant de buffle ou d'ibex. Suite à l'évolution de la société et à l'industrialisation des procédés, ces matériaux naturels ont progressivement laissé place aux dérivés pétroliers et aux produits de synthèse. Les matériaux composites naturels peuvent utiliser des fibres végétales, des matrices d'origine naturelle ou une combinaison des deux.

2.3.1. Fibres végétales

L'utilisation de fibres végétales dans la réalisation de matériaux composites artisanaux remonte donc à plusieurs millénaires. L'introduction de ces fibres dans le milieu des composites industriels est beaucoup plus récente et connaît une forte croissance notamment en remplacement des fibres de verre dont elle peut égaler certaines propriétés. Outre leur origine bio-sourcée, les avantages des fibres végétales sont les suivants :

- Propriétés mécaniques compétitives : les fibres végétales les plus résistantes telles que certaines variétés de lin peuvent atteindre 70 GPa en traction, valeur équivalente à la fibre de verre E (Tableau 3).

- Faible densité comparé aux fibres synthétiques : permet de réduire la masse des composites, objectif très recherché dans des domaines comme l'industrie automobile.
- Bonne affinité avec un large panel de résines : important pour avoir une bonne accroche renfort/matrice sans laquelle le composite peut perdre en résistance mécanique.
- Propriétés thermiques : rendent ces fibres adaptées à des fonctions d'isolation.

Elles présentent cependant deux défauts majeurs, venant poser des limites aux domaines d'utilisation de ces fibres :

- Hygrophilie élevée : elle rend les matériaux sensibles à l'humidité là où les fibres végétales sont exposées (découpe, perçage, etc.).
- Sensibilité à la chaleur : les fibres végétales peuvent commencer à changer de propriétés et à se dégrader dès 150°C [9].
- Variabilité des propriétés : contrairement aux matériaux de synthèse dont les propriétés sont calibrées, celles des fibres végétales diffèrent d'une espèce et d'une récolte à l'autre.

2.3.1.1. Description des fibres végétales

Une fibre végétale est une cellule principalement composée de lignine, de cellulose, d'hémicellulose et de pectine. Cette cellule est appelée fibre unitaire (ou élémentaire) et se présente naturellement sous forme de faisceaux de fibres, les fibres unitaires étant liées entre elles par une matrice de pectine et d'hémicellulose. Ce sont ces faisceaux de fibres qui sont communément appelés « fibres végétales » et constituent l'ossature des végétaux [10]. Les fibres végétales sont caractérisées par leur rapport longueur sur diamètre élevé, entre 10 et 100 : leur longueur varie entre 10 et 150mm pour un diamètre de 10 à 50µm.

Les fibres végétales peuvent être issues de la tige de la plante mais aussi des graines, des fruits ou des feuilles. L'origine des fibres, ainsi que le type de plante et ses conditions de croissances sont autant de paramètres impliquant une grande diversité des caractéristiques mécaniques de ces fibres végétales.

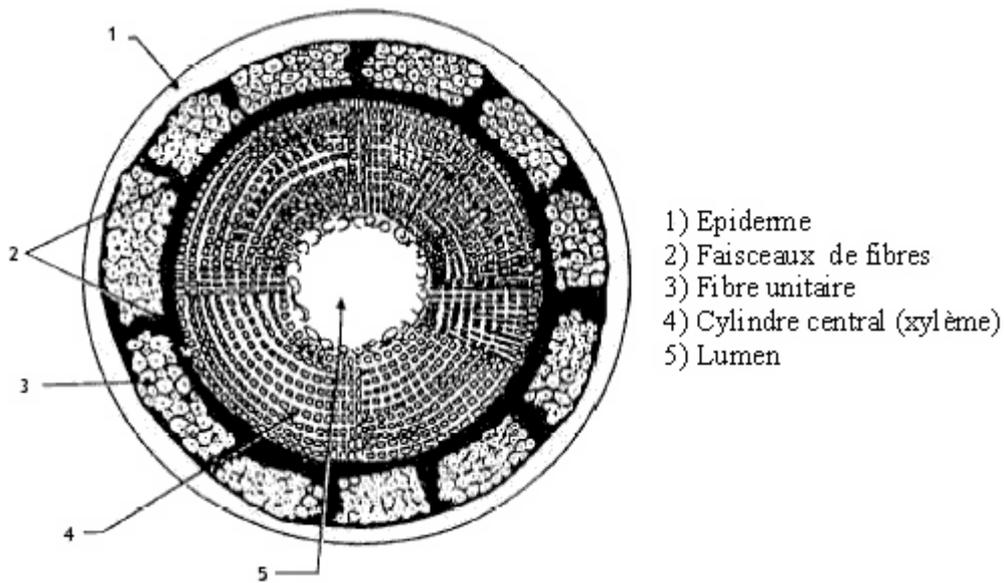


Figure 10 : Schéma en coupe d'une tige de Lin

2.3.1.2. Les fibres végétales dans le monde

A l'échelle mondiale, la production de fibres végétales hors bois et coton est estimée à 6200 kT par an. La moitié de cette quantité est issue de la culture du jute. Viennent ensuite le coco avec 16% et le lin avec 13% de la production mondiale. En Europe la production annuelle de fibres s'élève à 208000 tonnes. La France y est le principal producteur avec 169000 tonnes. Ce sont principalement le lin et le chanvre qui dominent le marché. Ces 169000 tonnes correspondent à la production de fibres centimétriques et décimétriques uniquement [7].

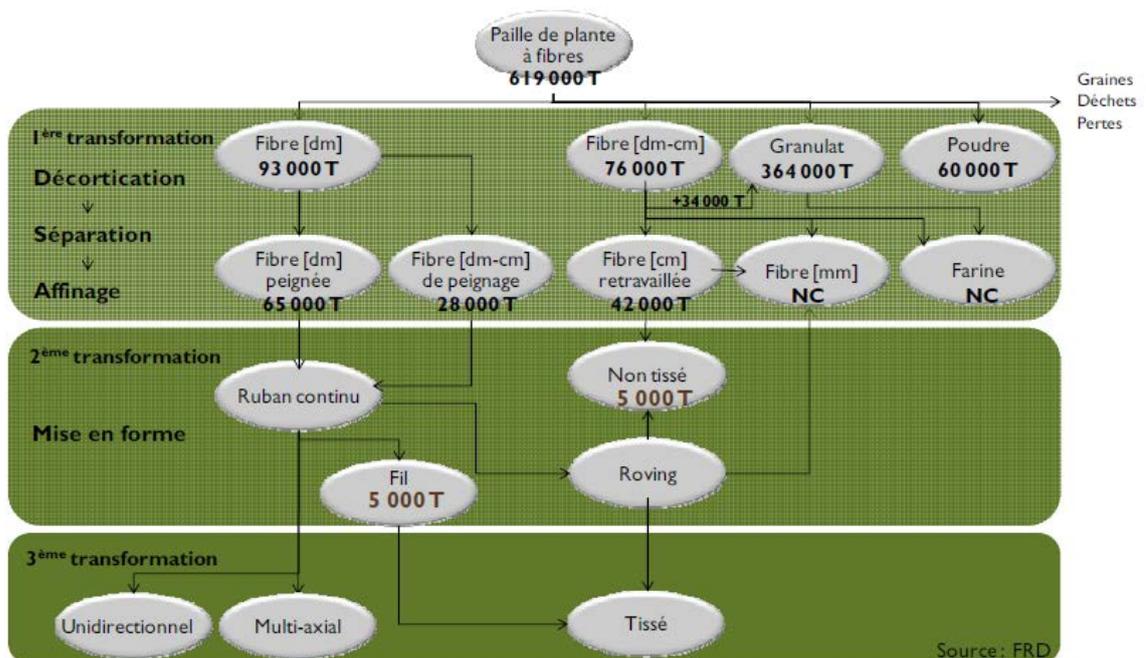


Figure 11 : Schéma de la filière des fibres végétales en France (2001-2008) [7]

2.3.1.3. Les fibres de lin

Il s'agit d'une plante herbacée annuelle des régions tempérées septentrionales de la famille des Linacées : *Linum usitatissimum*. Elle mesure environ un mètre de haut pour un diamètre d'un à deux millimètres. Le teillage de la paille de lin donne des fibres allant de quelques millimètres (étoupes) à plusieurs décimètres (filasse) de long. La filasse est destinée à l'industrie textile et représente le principal débouché du lin [11]. Les fibres unitaires sont constituées en majorité de cellulose, de l'ordre de 98%. Mais il est difficile d'individualiser ces fibres unitaires qui se retrouvent donc associées à d'autres éléments (Tableau 4). Le faible taux de lignine (hydrophobe) et de pectine peut encore être diminué par les traitements de préparation et d'affinage de la fibre. La quantité élevée de cellulose et d'hémicelluloses confère à la fibre de lin un caractère hydrophile important. La longueur de ces chaînes de cellulose est définie par leur degré de polymérisation (DP) dont la valeur va diminuer au fur et à mesure des traitements subis par la fibre. Initialement compris entre 2300 et 8000, il peut descendre jusqu'à 1750 après traitement de blanchiment [12].

Tableau 4 : Composition et caractéristiques mécaniques des fibres de lin [8], [11]

Composition :					Propriétés mécaniques :			
Cellulose	Lignine	Hemicellulose	Pectine	Cires	E (GPa)	σ_t^R (MPa)	ρ (g/cm ³)	ε_t^R (%)
71,0%	2,2%	18,6 à 20,6%	2,3%	1,7%	50 à 70	500 à 900	1,4 à 1,5	1,3 à 3,3

Avec : E : Module d'élasticité

σ_t^R : Résistance à la traction

ρ : Masse volumique

ε_t^R : Allongement à la rupture

2.3.1.4. Les fibres de chanvre

Le *Cannabis sativa L.* plus communément appelé chanvre est une plante de la famille des Cannabacées. Le marché historique des fibres issues de ces cultures est la papeterie. Sa croissance rapide (jusqu'à 3 mètres en quelques mois) et le fait que la plupart du temps elle ne nécessite pas l'emploi de produits phytosanitaires font d'elle une plante très intéressante économiquement et écologiquement parlant. Sa robustesse lui permet de pousser dans un climat moins spécifique que le lin. Après transformation de la paille de chanvre on obtient des fibres de l'ordre du millimètre au centimètre avec un rendement massique d'environ 30%, plus 55% de chènevotte (partie ligno-cellulosique centrale de la tige de chanvre) et 15% de fibres très courtes et de poussières. Le pourcentage de cellulose et d'hémicelluloses contenu dans les fibres de chanvre est comme pour le lin assez élevé, mais la proportion de lignine est plus élevée (Tableau 5). La lignine jouant un rôle dans la structuration des fibrilles de cellulose, cette différence pourrait expliquer la rigidité plus élevée de la fibre de chanvre.

Tableau 5 : Composition et caractéristiques mécaniques des fibres de chanvre [8], [11]

Composition :					Propriétés mécaniques :			
Cellulose	Lignine	Hemicellulose	Pectine	Cires	E (GPa)	σ_t^R (MPa)	ρ (g/cm ³)	ε_t^R (%)
70,2 à 74,4%	3,7 à 5,5%	17,9 à 22,4%	0,9%	0,8%	30 à 60	310 à 750	1,4 à 1,5	2,0 à 4,0

Avec : E : Module d'élasticité

σ_t^R : Résistance à la traction

ρ : Masse volumique

ε_t^R : Allongement à la rupture

2.3.1.5. Préparation des fibres

Plusieurs étapes sont nécessaires à la séparation des faisceaux de fibres unitaires du reste de la tige de lin ou de chanvre. Les deux plus importantes sont le rouissage et le teillage.

- Rouissage : cette opération a pour but de séparer les faisceaux de fibres des autres éléments non fibreux de la tige par dissolution des pectines et des hémicelluloses. La méthode conventionnelle est le rouissage par fermentation dans les champs : les tiges sont déposées à terre directement après la coupe, et une dégradation par des microorganismes (champignons et bactéries) commence alors. Une fois le niveau de séparation désiré atteint, après 1 à 6 semaines [13], on récupère les fibres pour l'étape suivante. La méthode traditionnelle consistait à effectuer le rouissage en plongeant tout d'abord les fibres dans un cours d'eau, technique interdite par l'union européenne pour cause de pollution due à la décomposition. Des techniques de rouissage chimique existent : les bottes de tiges sont alors plongées dans une solution catalysant l'hydrolyse des liaisons chimiques (acide sulfurique, soude, etc.). De plus, effectuer le procédé en autoclave permet d'en améliorer l'efficacité.
- Teillage : faisant directement suite au rouissage, c'est au cours de cette étape que l'on sépare physiquement les fibres du reste de la tige du végétal. Les pailles de lin ou de chanvre sont tout d'abord étalées de manière à former une nappe bien régulière par les opérateurs et à l'aide de dispositifs mécaniques d'égalisation. Elles passent ensuite dans un broyeur à cylindres cannelés pour séparer les fibres des anas (fragments ligneux de paille) ou sont battues par des systèmes à marteaux afin d'éliminer les débris et ne conserver que la fibre. La fin du processus permet de séparer les fibres longues (filasse) des fibres courtes (étoupes) qui sont destinées à des applications différentes.

2.3.2. Résines naturelles

La majorité des résines d'origine naturelle utilisées dans l'industrie sont des bioplastiques dérivés de matière végétale : protéines, huiles, sucres, etc. L'utilisation industrielle des produits de l'agriculture pour la fabrication de biocarburants ou de biens de consommation a débuté dès les années 1920, mais a été supplantée après la Seconde Guerre Mondiale par les produits

dérivés de l'industrie pétrochimique à cause du faible coût et de la grande durabilité de ces derniers [14].

2.3.2.1. Amidon et mélanges à base d'amidon

L'amidon est un polysaccharide produit par la plupart des végétaux pour stocker de l'énergie, il est présent dans les cellules végétales sous forme de granules sphériques de 2 à 100 μm de diamètre. La majeure partie de l'amidon commercialisé provient de grains de maïs, riz, blé ou encore de tubercules comme la pomme de terre et le tapioca. C'est un matériau hétérogène qui contient aussi bien des molécules linéaires (amylose, Figure 12) que ramifiées (amylopectine, Figure 12), il possède des régions amorphes et des régions semi-cristallines [15].

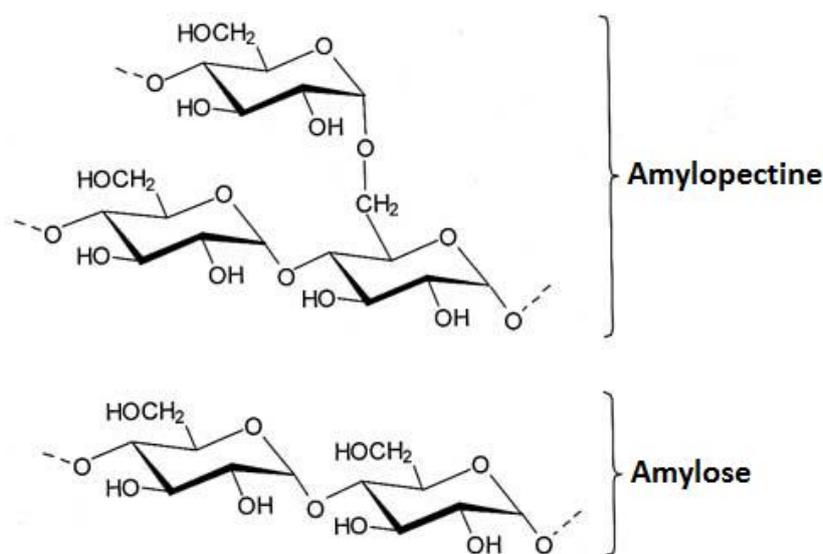


Figure 12 : Formules de l'amylopectine et de l'amylose

Il s'agit actuellement du bioplastique le plus répandu, représentant 80% du marché. La capacité de l'amidon à absorber l'humidité et s'hydrolyser en a tout d'abord fait un produit très utilisé en pharmaceutique pour la fabrication de capsules capables de libérer des substances lors de la digestion. L'amidon pur est en revanche peu adapté à d'autres applications, c'est pourquoi il est souvent formulé avec des additifs : le sorbitol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ou la glycérine $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ servent comme plastifiants, l'hypochlorite de sodium NaClO rends l'amidon blanc, plus soluble et facilite sa gélatinisation [15]. Les formulations actuelles permettent de produire des films plastiques et des objets moulés : sacs plastiques, pots de yaourt, gobelets, pots, papier, carton, etc.

2.3.2.2. Polyesters

- **Acide polylactique (PLA) :**

L'acide polylactique est un bioplastique, thermoplastique, synthétisé à partir d'acide lactique (Figure 13) qui peut provenir de différentes sources. Le maïs est cependant préféré car il fournit un acide lactique de grande pureté.

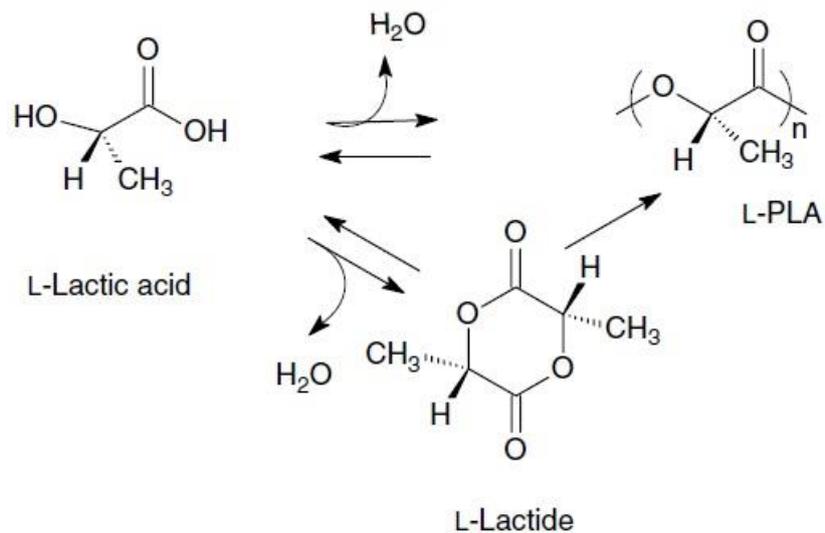


Figure 13 : Mécanismes d'obtention du PLA à partir d'acide lactique [16]

Les avantages de ce produit sont nombreux : il possède de bonnes propriétés mécaniques, est transparent, biodégradable. Ses caractéristiques sont très proches des plastiques pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène. De plus, il peut être facilement traité en utilisant les mêmes équipements déjà employés pour les plastiques conventionnels comme les extrudeuses à vis, ce qui est un très bon argument pour les industriels désirant s'orienter vers un plastique bio-sourcé et biodégradable sans avoir à changer toutes leurs installations. Existait depuis plus d'une vingtaine d'année et étant maintenant produit en masse, le PLA a atteint des prix de production en faisant une alternative économiquement viable aux autres plastiques.

Le PLA se présente sous forme de granulés et est utilisé dans l'industrie du plastique pour la production de films, moules, coupes et gobelets, bouteilles et autres formes d'emballages. Il convient tout particulièrement aux produits à courte durée de vie comme les films d'emballages et certains produits issus d'injection – soufflage et de thermoformage comme les pots de yaourts où les boîtes et barquettes alimentaires pour fruits, légumes et viandes. On retrouve également dans les milieux médicaux et pharmaceutiques plusieurs produits à base de PLA : du matériel de suture mais aussi des clous, vis, plaques et autres implants, pouvant être absorbés par l'organisme.

Le PLA possède cependant des désavantages. Pour commencer, ses températures de transition vitreuse et de fusion se trouvent respectivement aux alentours de 60°C et 180°C [11] ce qui limite fortement ses applications pour la vie courante : impossible de l'utiliser par exemple pour fabriquer des gobelets à café. L'autre problème est que la fabrication de ce plastique utilise du maïs et consomme donc une ressource alimentaire. Au niveau environnemental, la plupart du maïs utilisé pour la fabrication du PLA est modifié génétiquement pour être résistant aux nuisibles et on peut légitimement se poser la question du problème de la contamination des autres plants, sans compter que la culture du maïs utilise beaucoup de fertilisants à base de

nitrate, d'herbicides et d'insecticides participant ainsi à l'érosion des sols et à la pollution de l'eau, sans compter sur la consommation en eau de la plante elle-même, bien loin devant celle de la plupart des autres céréales.

- **Polyhydroxyalcanoates (PHA) :**

Les PHA (Figure 14) sont également une famille de bioplastiques mais issus d'une source radicalement différente : ils sont synthétisés par fermentation bactérienne de sucres ou de lipides. Il s'agit de thermoplastiques. Leurs propriétés sont intéressantes : biodégradabilité, insolubilité dans l'eau et résistance à l'hydrolyse contrairement à la plupart des plastiques biodégradables existants, bonne perméabilité à l'oxygène et bonne résistance aux ultraviolets. Les propriétés mécaniques sont également bonnes : par exemple, celles du PHB (polyhydroxybutyrate) sont proches du polypropylène. Ils peuvent aisément être mélangés à d'autres produits pour obtenir des polymères de différentes caractéristiques [11], [17]. Les débouchés de ce bioplastique sont sensiblement les mêmes que celles du PLA : objets formés par injection – soufflage, thermoformage, extrusion – gonflage, etc. en remplacement des polyéthylènes et polypropylènes non biodégradables. Il est également possible de les utiliser comme biomatériaux dans le domaine du génie tissulaire [18].

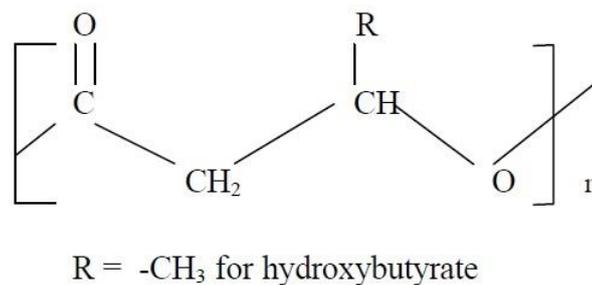


Figure 14 : Formule générale des PHA [19], [20]

2.3.2.3. *Huiles végétales*

L'utilisation des huiles végétales dans le monde se divise en deux catégories : tout d'abord industrie alimentaire à hauteur de 80%, puis les applications industrielles pour les 20% restants. Cette seconde catégorie comprends les biocarburants, l'industrie des produits oléochimiques et la nourriture animale [21].

- **Classification :**

Les huiles végétales sont principalement constituées de triglycérides, des esters d'acides gras et de glycérol que l'on retrouve dans les graisses animales et végétales : biologiquement parlant, les triglycérides constituent une réserve d'énergie hydrosoluble (à titre d'exemple, le corps d'un homme de 70 kg contient environ 10 kg de triglycérides). Les acides gras sont des acides carboxyliques possédant une chaîne carbonée aliphatique de 4 à 36 carbones de long. Ils peuvent être saturés ou insaturés : on dit d'un acide gras qu'il est saturé quand ses atomes de carbones sont saturés en atomes d'hydrogène. Un acide gras insaturé va présenter une ou

plusieurs doubles liaisons sur sa chaîne carbonée (Figure 15). Les acides gras les plus courants ont des chaînes carbonées faisant entre 14 et 22 carbones de long contenant chacune de 0 à 3 insaturations [22], les longueurs de chaîne les plus répandues étant 16 et 18 carbones. Chaque huile végétale est constituée de différents acides gras et contient donc plus ou moins d'insaturations (Tableau 6). Avec les techniques de génétique moderne, il est possible de contrôler très précisément le nombre d'insaturations dans des plantes comme le soja, le lin, ou le maïs.

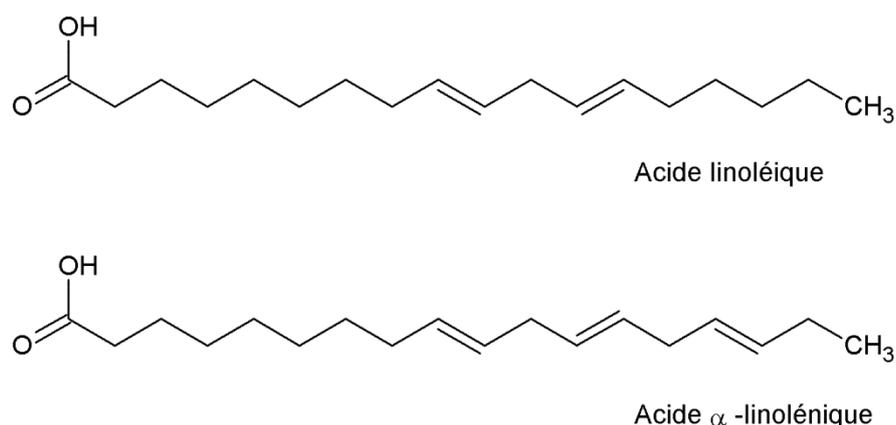


Figure 15 : Acide linoléique et acide linoléique

Tableau 6 : Composition en acides gras (%) de plusieurs huiles végétales [22]

Acides gras	C:DL *	Palme	Soja	Lin	Olive	Maïs	Colza
Myristique	14:0	1,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
Myristoléique	14:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmitique	16:0	44,4	11,0	5,5	13,7	10,9	4,1
Palmitoléique	16:1	0,2	0,1	0,0	1,2	0,2	0,3
Margarique	17:0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Margaroléique	17:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Stéarique	18:0	4,1	4,0	3,5	2,5	2,0	1,8
Oléique	18:1	39,3	23,4	19,1	71,1	25,4	60,9
Linoléique	18:2	10,0	53,2	15,3	10,0	59,6	21,0
Linoléique	18:3	0,4	7,8	56,6	0,6	1,2	8,8
Arachidique	20:0	0,3	0,3	0,0	0,9	0,4	0,7
Gadoléique	20:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
Ecoisadiénoïque	20:2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Béhénique	22:0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,3
Erucique	22:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
Lignocérique	24:0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Nombre moyen de doubles liaisons par triglycérider		1,8	4,6	6,6	2,8	4,5	3,9

* Longueur de la chaîne carbonée : Nombre de doubles liaisons carbone - carbone

- **Réactivité :**

Les sites réactifs des huiles végétales sont les doubles liaisons C=C, les carbones allyliques, les fonctions esters et les carbones en alpha des fonctions ester. Ces sites peuvent être utilisés pour introduire des groupements polymérisables dans le triglycéride, des fonctions époxy par exemple, en utilisant les mêmes techniques que dans la synthèse des polymères pétrochimiques. L'huile de lin est supérieure à l'huile de soja car elle possède un plus grand nombre d'insaturations (en moyenne 7 contre 5 pour le soja), ce qui signifie un plus grand nombre de groupements époxy possibles et donc une réactivité accrue. Il existe trois façons d'utiliser ces sites actifs [22] :

- Fonctionnaliser les insaturations.
- Réduire le triglycéride en 3 monoglycérides par glycérolyse.
- Combiner ces deux méthodes pour obtenir des monoglycérides fonctionnalisés.

- **Epoxydation :**

Un grand nombre de résines végétales créées au cours des dernières années utilisant ces triglycérides partent de la même base : un acide gras végétal sur lequel des fonctions époxy ont été greffées. Plusieurs méthodes permettent d'ajouter ce groupement époxy. Une des huiles les plus utilisées pour cette application car faisant partie des plus courantes est l'huile de soja, qui représente environ un quart de la production mondiale d'huiles végétales. Une première méthode consiste à faire réagir de l'huile avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en présence d'acide formique, avec du benzène comme diluant pour la phase organique (Figure 16). La réaction prends du temps : il faut ajouter le peroxyde d'hydrogène goutte à goutte à température ambiante, monter lentement la température du mélange à 40°C, puis mélanger pendant 22 heures. L'acide formique et le peroxyde d'hydrogène restant sont ensuite lavés par une solution saturée en chlorure de sodium. Le rendement de cette réaction peut atteindre 100% [23], et ces huiles époxydées sont ensuite utilisées pour obtenir des dérivés très utile en chimie bio-sourcée [21].

Les huiles végétales époxydées sont liquides à température ambiante ce qui permet de les manipuler sans avoir à les chauffer. Les groupements époxy de ces molécules sont très réactifs et permettent diverses modifications.

Il est à noter que certaines plantes contiennent des huiles végétales époxydées à l'état naturel, comme la Vernonia, mais possèdent moins d'insaturations époxydées : environ 2.8 groupements époxy par triglycéride pour Vernonia [22].

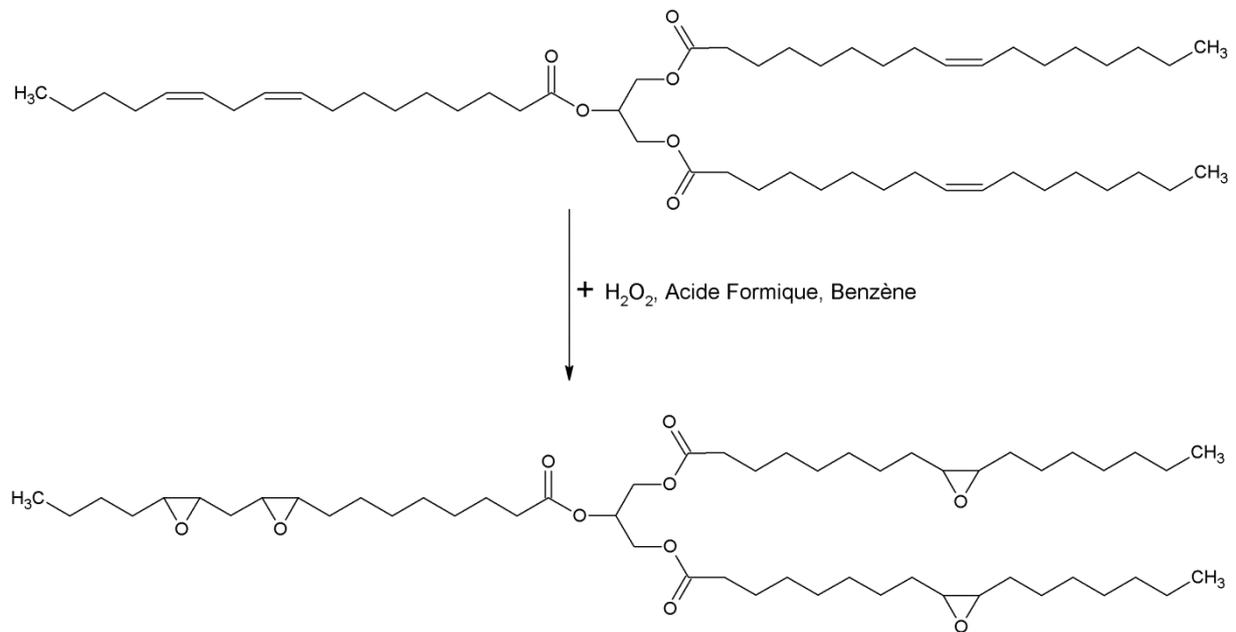


Figure 16 : Epoxydation des triglycérides

- **Fonctionnalisation des huiles végétales époxydées :**

Une des étapes clés pour l'utilisation de ces huiles dans la synthèse de polymères est l'augmentation de masse molaire tout en ajoutant des fonctions chimiques ayant pour rôle d'augmenter la rigidité du réseau polymérisé. La littérature traite de très nombreuses méthodes de fonctionnalisation des huiles végétales époxydées permettant d'obtenir ce résultat [22]. Par exemple, la réaction de l'huile de soja époxydée avec l'acide acrylique permet d'obtenir l'AESO (Acrylated Epoxidized Soybean Oil) [20], [22], [24]. Une étape supplémentaire de fonctionnalisation peut être l'ajout d'anhydride maléique sur les acides acryliques [20], [22].

La plupart du temps ces huiles époxydées fonctionnalisées sont utilisées avec des comonomères, tels que le styrène, afin d'améliorer les caractéristiques de la résine [20], [25].

- **Autres applications industrielles des huiles végétales :**

- Surfactants
- Produits cosmétiques, savons
- Lubrifiants, pour certaines applications telles que les chaînes de tronçonneuses
- Revêtements de sol de type Linoleum
- Biocarburants, produits par transestérification des huiles
- Additif pour le PVC, comme plastifiant et stabilisateur de l'acide chlorhydrique
- Peintures à l'huile et vernis

Le phénomène de rancissement des matières grasses (dégradation des acides gras par oxydation et/ou hydrolyse) limite leurs utilisations. On leur préfère les huiles minérales ou synthétiques plus stables pour certaines applications exigeantes, tels que les lubrifiants automobiles.

2.4. Tannins

2.4.1. Classification des tannins

Les tannins sont des composés polyphénoliques non-azotés présents chez la majorité des végétaux, au même titre que la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Ils peuvent être sécrétés par tous les organes de la plante. On les obtient par extraction aqueuse à contre-courant effectuée à chaud (90°C maximum) avec ou sans additifs tels que des sulfites, des bisulfites ou de l'urée. Les rendements d'extraction sont plutôt faibles, entre 10 et 30% selon la méthode employée. Les tannins sont commercialement proposés soit sous forme liquide (en solution dans l'eau, à plus de 35% d'extrait sec) soit sous forme solide (poudre obtenue par atomisation de la solution précédente). Ces tannins végétaux se classent en deux catégories de par leur structure chimique : les tannins hydrolysables et les tannins condensés.

2.4.1.1. Tannins hydrolysables

Ce sont des carbohydrates, généralement du D-glucose, dont les groupes hydroxyyles sont estérifiés avec des groupes phénoliques tels que l'acide gallique (Figure 17). Ces liaisons sont facilement hydrolysées par des acides ou des bases faibles, d'où le nom de cette famille de molécules [26].

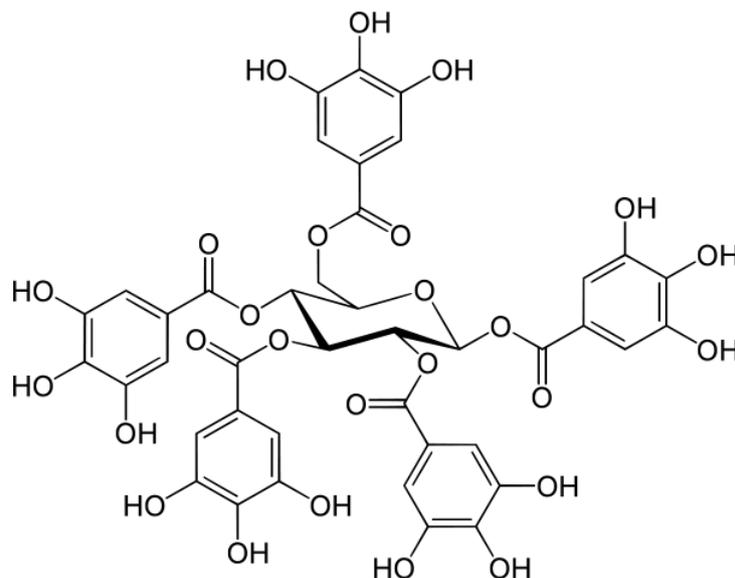


Figure 17 : Beta-penta-O-galloyl-glucose, un tannin hydrolysable

2.4.1.2. Tannins condensés

Il s'agit de des polymères de 2 à 50 unités flavonoïdes reliées par des liaisons carbone – carbone (Figure 18) leur conférant leur caractère non hydrolysable. Possédant une forte réactivité, ces tannins sont commercialement exploités et représentent plus de 90% de la production mondiale de tannins, soit 200000t/an [26]. Les principales espèces commerciales sont :

- Acacia (Mimosa). Extraction à partir de l'écorce.
- Schinopsis (Quebracho). Extraction à partir du bois.
- Tsuga (Hemlock). Extraction à partir de l'écorce.
- Rhus (Sumac).
- Pin Radiata

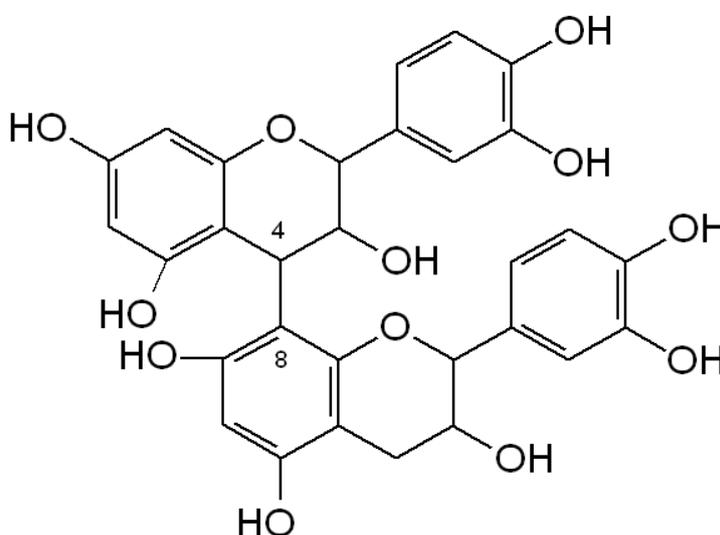


Figure 18 : Un tannin condensé : 4,8 procyanidine

La composition en monomères des tannins, le degré de polymérisation, ainsi que la nature même de cette polymérisation (linéaire, ramifiée) varie d'une espèce à l'autre. Ainsi, les polyflavonoïdes de tannins de mimosa sont constitués de 2 à 11 monomères flavonoïdes pour une moyenne comprise entre 4 et 5, tandis que pour les tannins de pin les polyflavonoïdes seront linéaires et constitués de jusqu'à 30 monomères pour un degré de polymérisation moyen de 6 à 7 [26]. Les tannins de mimosa, principale espèce utilisée dans ce travail, sont composés de 4 types de monoflavonoïdes (Figure 19) : la robinetinidine qui représente 70% du total, la fisetinidine pour 25%, et la catéchine et la gallocatéchine qui mis ensemble représentent moins des 15% restants. Sont également présents une petite fraction d'éléments « non – tannins » : des carbohydrates, des gommages hydrocolloïdales et quelques acides aminés et iminés. Les gommages hydrocolloïdales représentent entre 3 et 6% de la masse de tannins et jouent un rôle important dans la viscosité des tannins en dépit de leur faible concentration [26].

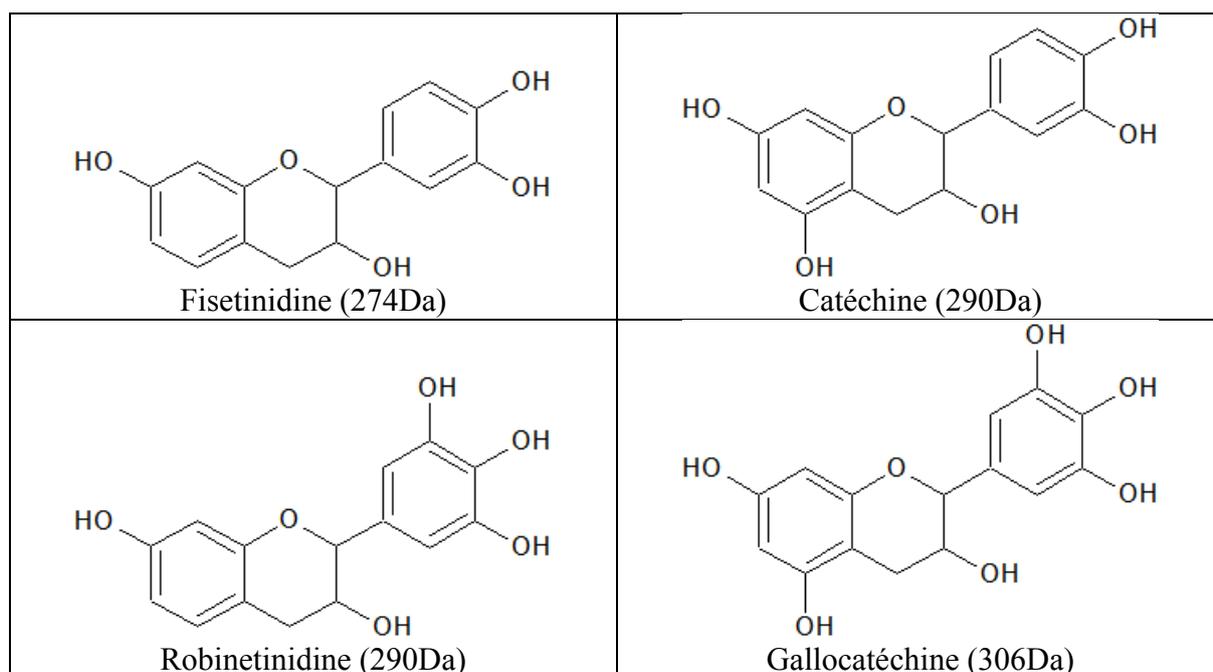


Figure 19 : Monoflavonoïdes des tannins de mimosa

2.4.2. Réactivité des tannins

Les monoflavonoïdes de tannins condensés sont constitués de deux anneaux benzoïques nommés anneau A et anneau B ainsi que d'un anneau hétérocyclique contenant un atome d'oxygène, à partir duquel commence la numérotation des atomes de carbone de la molécule (Figure 20). L'emplacement des sites réactifs des flavonoïdes a été étudié à l'aide d'expériences de bromation sélective dans la pyridine de molécules contenant des anneaux de type phloroglucinol (tétra-O-méthylcatéchine) et résorcinol (tri-O-méthylfustine). Les sites les plus réactifs se situent sur l'anneau A, aux carbones C6 et C8 (Figure 20). La réactivité du carbone C6' de l'anneau B est bien moindre et n'est révélée à l'aide de cette méthode que par un excès de bromation. Cela est dû aux groupements alcools vicinaux de l'anneau B qui provoquent une activation générale de l'anneau sans effets réellement localisés. Dans le cas de molécules de type phloroglucinol comme la fisetinidine, l'ordre de réactivité des sites est $C6 > C8 \gg C6'$ tandis que pour les molécules de type résorcinol telle que la catéchine on observe plutôt l'ordre $C8 > C6 > C6'$. Cette distinction est due à l'action combinée de deux effets. Tout d'abord, les groupes hydroxyle sont plus activant en para qu'en ortho ce qui favorise légèrement le site en C8 dans le cas des anneaux de type résorcinol. Cela a été démontré en observant des produits de réaction du résorcinol avec le formaldéhyde en milieu acide ou alcalin. Ensuite, l'encombrement stérique est différent entre ces deux types de molécules : la présence d'un groupement en C5 rend le site en C6 plus difficilement accessible que celui en C8 [26], [27].

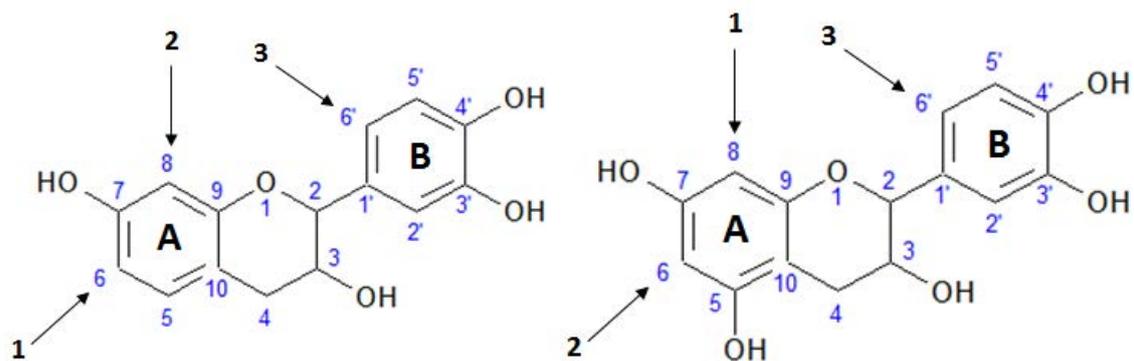


Figure 20 : Sites réactifs de la fisetinidine et de la catéchine

Les tannins sont des molécules de type phénoliques : leurs propriétés réactives sont donc comparables à celles du phénol que ce soit en milieu acide ou en milieu alcalin. Une augmentation du pH cause l'augmentation de la nucléophilie de l'anneau aromatique, particulièrement près de pH8 avec la formation d'ions phénates.

2.4.2.1. *Autocondensation des tannins*

Les flavonoïdes présentent des réactions caractéristiques de condensation, en l'absence de durcisseur [28]. Elles sont basées sur deux types de réactions, ayant tous deux lieux en milieu acide ou basique. La première est une rupture des liaisons interflavonoïdes C4-C8 donnant lieu à la formation d'un carbocation en C4, suivi d'une recondensation en C6 ou C8 (Figure 21). La seconde est une rupture de la liaison O1-C2 de l'hétérocycle donnant lieu à la formation d'un carbocation en C2 (Figure 22), également suivie d'une condensation sur le site réactif C6 ou C8 d'une autre unité flavonoïde [28], [29].

Ces réactions d'autocondensation peuvent se révéler suffisantes pour la fabrication de panneaux de particules sans emploi d'aldéhydes possédant de bonnes propriétés mécaniques [30]. L'ajout de certains durcisseurs peut même venir perturber cette réaction [31]. Bien que l'autocondensation provoque une augmentation de la viscosité de la solution de tannins, la gélification de l'adhésif ne survient que s'il est mis en contact de matériaux ligno-cellulosiques, ou s'il contient de la silice.

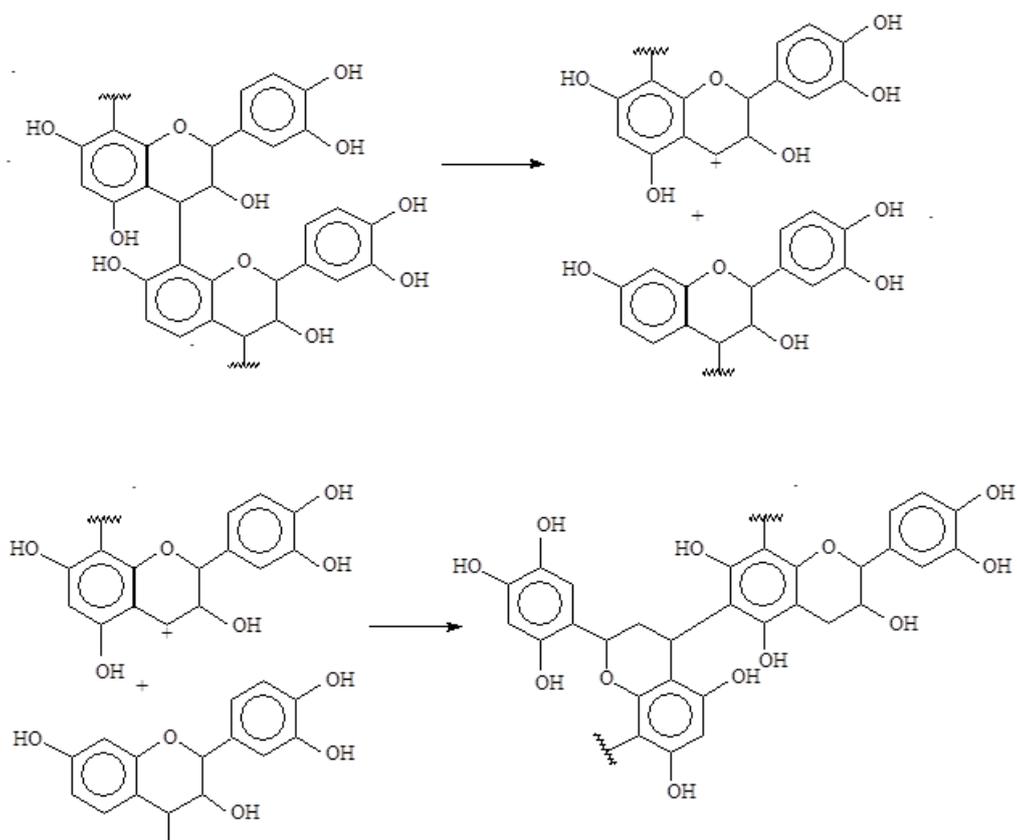


Figure 21 : Dégradation puis autocondensation des flavonoïdes en milieu basique [32]

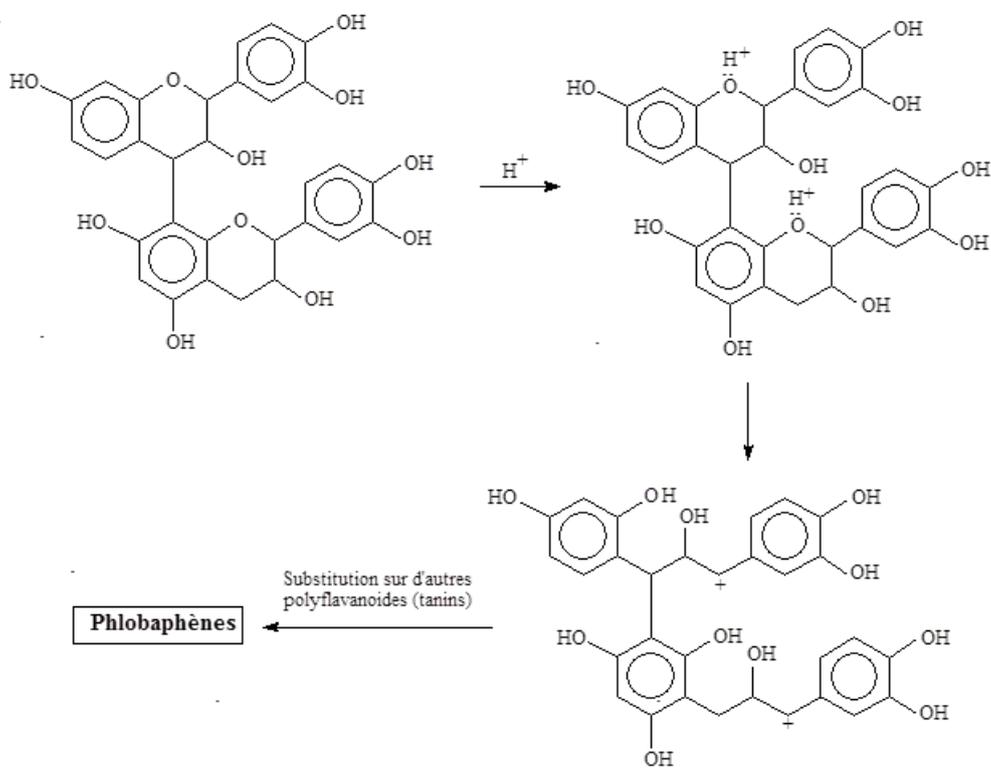


Figure 22 : Autocondensation des flavonoïdes en milieu acide via ouverture de l'hétérocycle [32]

2.4.2.2. Réactivité avec le formaldéhyde

Le formaldéhyde (formule brute CH_2O) est l'aldéhyde le plus couramment utilisé comme durcisseur dans la préparation des résines à base de tannins [26]. On le retrouve généralement sous deux formes : le paraformaldéhyde solide (polymère de 8 à 100 unités) ou en solution (formaline : solution aqueuse à 37%). Le formaldéhyde en solution réagira beaucoup plus rapidement car déjà présent sous la forme la plus fractionnée tandis que le paraformaldéhyde devra tout d'abord être dépolymérisé, par mise en solution et/ou par chauffage, pour présenter son plein potentiel.

Le formaldéhyde réagit avec les flavonoïdes pour former des ponts méthylène entre les différents sites réactifs en C6 et C8 (Figure 23). La réactivité des tannins avec cet aldéhyde est comparable à celle du résorcinol, quoique légèrement inférieure [33]. Ce sont donc les anneaux A qui participent aux réactions à moins de créer des conditions favorables à l'activation de l'anneau B, à savoir excès de formaldéhyde ou pH supérieur à 10 provoquant la formation d'anions [27]. Toutefois dans le cas d'une augmentation du pH, la réactivité de l'anneau A est elle aussi augmentée de façon significative. Les tannins réagissent alors à des vitesses beaucoup trop élevées pour être compatibles avec des applications industrielles courantes et demande des méthodes de mise en œuvre adaptées [34]. En abaissant le pH on obtient l'effet inverse : le pH de réactivité la plus lente est ainsi de 4.0 à 4.5 pour les tannins de mimosa et 3.3 à 3.9 pour les tannins de pin [26], (Figure 24).

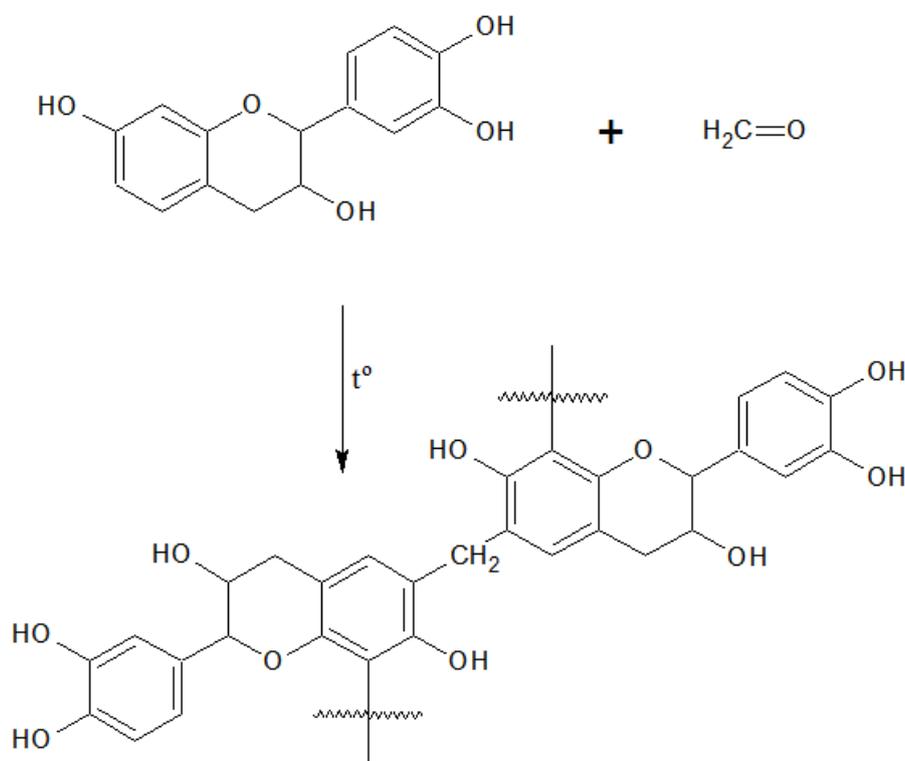


Figure 23 : Réaction entre flavonoïdes et formaldéhyde.

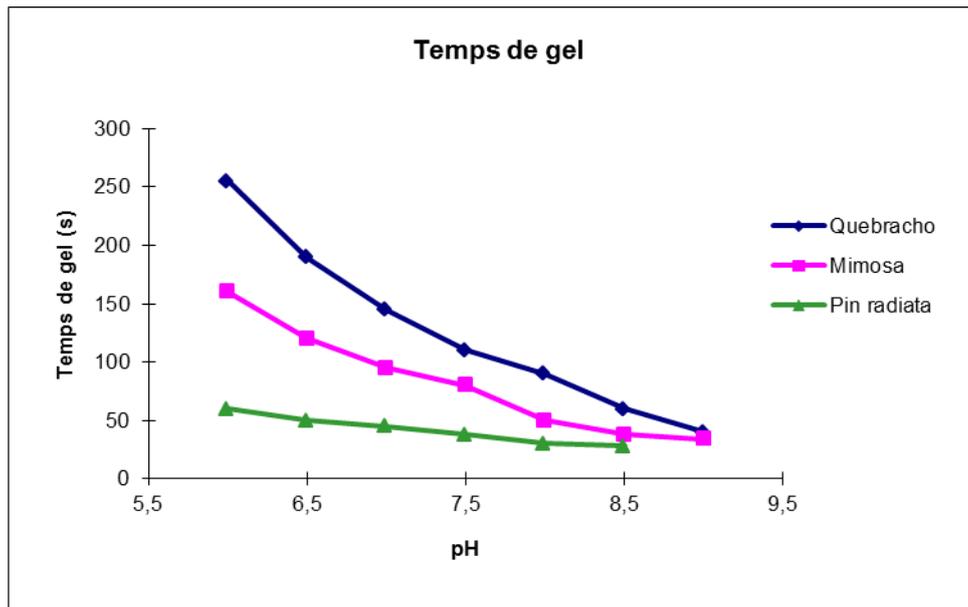


Figure 24 : Temps de gel en fonction du pH pour différentes variétés de tannins [35]

Deux réactions compétitives existent entre les polyflavonoïdes et le formaldéhyde :

- Consommation d'aldéhydes par réaction du formaldéhyde avec les polyflavonoïdes et/ou les condensats polyflavonoïdes/aldéhydes déjà formés.
- Libération d'aldéhydes à nouveau disponibles pour réagir. Cette réaction est probablement due à la transformation de ponts éther $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ instables formés initialement, en ponts méthylène $-\text{CH}_2-$.

Une troisième réaction a également lieu, uniquement dans le cas des tannins de quebracho : l'hydrolyse des liaisons interflavonoïdes provoquant une dépolymérisation et donc un ralentissement de la réticulation [26]. Cela est dû à la structure presque uniquement linéaire des tannins de quebracho, contrairement aux tannins de mimosa qui sont fortement ramifiés [26]. C'est cette linéarité qui rend les liaisons interflavonoïdes plus sensibles à l'hydrolyse.

Un des moyens permettant de contrôler la réactivité élevée du formaldéhyde est l'utilisation d'alcools, causant la formation d'hémiacétals (Figure 25). Le formaldéhyde n'est alors libéré que lorsque l'alcool s'évapore pendant la phase de polymérisation de la résine à température élevée : la libération se fait de façon progressive au fur et à mesure de l'augmentation de température et la réaction des tannins avec le formaldéhyde se fait alors de manière moins rapide [26]. L'intérêt principal de cette méthode est d'augmenter grandement la durée de vie en pot des résines utilisant le formaldéhyde comme durcisseur, tant qu'elles restent à température ambiante.



Figure 25 : Formation d'hémiacétals entre le formaldéhyde et un alcool

2.4.2.3. Réactivité avec d'autres aldéhydes

Le formaldéhyde présente toutefois un inconvénient : c'est une molécule de très petite taille. Les ponts méthylène créés sont donc très courts. Ils ne peuvent alors pas systématiquement se faire entre deux sites réactifs trop éloignés, notamment à cause des phénomènes d'encombrement stérique. C'est par exemple le cas pour les tannins de mimosa : les flavonoïdes étant reliés par des liaisons C4-C8, les sites en C6 présents sur les flavonoïdes de milieu de chaîne ne sont pas aussi facilement accessibles que sur un monoflavonoïde. Pour pallier à ce problème, des aldéhydes bifonctionnels peuvent être utilisées comme substituant au formaldéhyde.

- Glyoxal (ou éthanedial, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) : préparé soit par oxydation en phase gazeuse de l'éthylène glycol soit par oxydation en phase liquide de l'éthanal, c'est le dialdéhyde le plus court, et un intermédiaire de réaction courant en chimie produit en larges quantités dans le monde. Il présente plusieurs avantages. Extrêmement peu nocif, il est classé parmi les composés non-toxiques par les organismes de santé et ne présente que peu de risques pour l'homme [36]. Biodégradable, il peut être assimilé et transformé par les bactéries ou les mycètes. Il n'est également pas volatil, caractéristique très appréciable au cours de leur processus de fabrication et éliminant le risque d'émissions de COV (Composés Organiques Volatils) toxiques pendant sa durée de vie. Son défaut majeur est sa réactivité plus faible que le formaldéhyde avec les composés phénoliques, l'urée ou encore la mélamine.
- Glutaraldéhyde (ou pentane-1,5-dial, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) : il peut être produit par oxydation du cyclopentène ou par réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et le méthyl vinyl éther suivie d'une hydrolyse. Etant utilisé comme désinfectant, le glutaraldéhyde est contrairement au glyoxal un composé toxique extrêmement irritant. Il réagit également plus lentement que le formaldéhyde avec les tannins.

Un autre aldéhyde couramment employé est le furfural (ou 2-Furaldéhyde, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$). Il s'agit d'un composé hétérocyclique produit par déshydratation de sucres à 5 carbones issus de l'hydrolyse acide des hémicelluloses, principalement le xylose (Figure 26). C'est un intermédiaire de réaction qui est produit en très larges quantités dans le monde, avec la Chine pour principal fournisseur. Bien que réagissant généralement plus lentement que le formaldéhyde avec les composés phénoliques [37], il possède cependant une réactivité forte proche de celle du formaldéhyde avec les flavonoïdes ayant un anneau A de type résorcinol. Pour ceux ayant un anneau A de type phloroglucinol, l'encombrement stérique créé par le groupe hydroxyle en C5 rend le site réactif en C6 beaucoup moins accessible que celui en C8

[38]. Employé conjointement avec le formaldéhyde il devient un bon agent de réticulation, et il se révèle être un excellent plastifiant pour les résines de tannins [34]. C'est cependant un composé toxique et irritant [39].

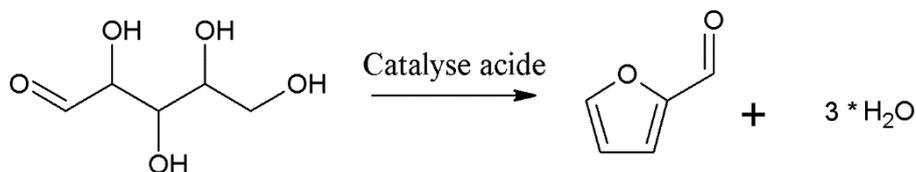


Figure 26 : Synthèse du furfural à partir du xylose

2.4.2.4. Réactivité avec l'hexaméthylènetétramine

L'hexaméthylènetétramine, ou hexamine, est un composé organique hétérocyclique de formule $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ qui se présente sous forme d'un solide cristallin blanc hautement soluble dans l'eau (850g/L à 20°C) et dans d'autres solvants organiques polaires. On la retrouve dans des domaines industriels très variés : combustible solide, additif alimentaire, réactif en chimie organique, etc. L'hexamine est instable en milieu acide [26] mais devient plus stable avec une augmentation du pH [40]. En milieu acide elle se décompose pour former 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniaque. En milieu alcalin la décomposition a également lieu mais est moins efficace et conduit à la formation de 3 molécules de formaldéhyde et de triméthylamine. De plus, cette décomposition en milieu basique ne débutant qu'à partir de 65°C, les résines à base de tannins utilisant l'hexamine comme durcisseur dans ces plages de pH possèdent une durée de vie en pot virtuellement illimitée à température ambiante [41]. Le temps de gel d'une résine tannins – hexamine est très dépendant du pH (Figure 27, [42]) qui doit être bien pris en compte au niveau industriel où le pressage des panneaux se fait à des températures bien supérieures à 65°C. Cependant, la libération d'ammoniaque ayant lieu en milieu suffisamment acide provoque une fragilisation du réseau formé, expliquant une plus faible résistance des matériaux utilisant l'hexamine en remplacement du formaldéhyde [43]. Plusieurs travaux ont démontrés que l'utilisation d'hexamine conduisait à la formation de matériaux aussi solides qu'avec le paraformaldéhyde en milieu alcalin car du triméthylamine était libéré à la place de l'ammoniaque, causant moins de dommages au réseau [41], [44].

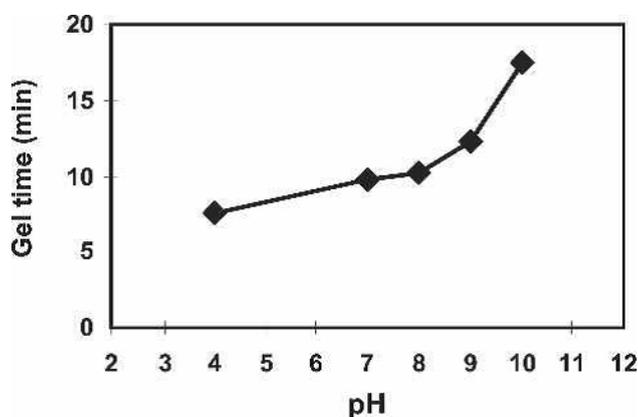


Figure 27 : Temps de gel d'une résine tannins + hexamine (5%) en fonction du pH [42]

Des hypothèses plus récentes présentent un autre mécanisme de décomposition de l'hexamine [45], [46]. Les réactions devant conduire à la libération de formaldéhyde passent par la création d'espèces intermédiaires instables de type imine se réarrangeant en bases imino ou amino-méthylène présentant un carbocation terminal (éléments 5 à 7 sur la Figure 28). Ces composés vont alors se fixer sur les sites nucléophiles des flavonoïdes très réactifs, créant des ponts amino-méthylène entre eux. Ce mécanisme permet d'expliquer le fait que les résines de tannins – hexamine ne dégagent pas de formaldéhyde : toutes les espèces intermédiaires sont consommées pour la formation du réseau et ne peuvent aboutir à une transformation finale en formaldéhyde.

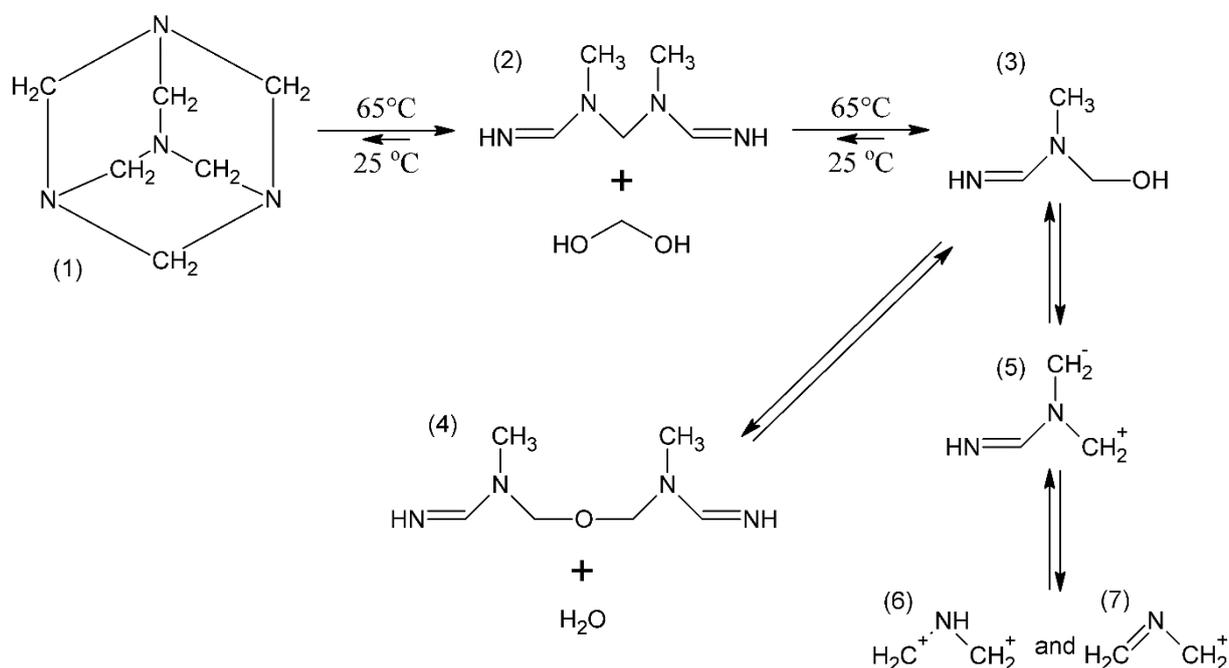


Figure 28 : Mécanismes de décomposition de l'hexamine en espèces intermédiaires

2.4.2.5. Réactivité avec l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est un liquide polaire ambré clair miscible avec l'eau et la plupart des solvants organiques, fabriqué industriellement par réduction d'un aldéhyde, le furfural, décrit ci-dessus. De formule C₅H₆O₂, il est composé d'un cycle furane sur lequel un groupe hydroxyméthyl est fixé en C1 et possède ainsi les réactions caractéristiques à la fois des alcools primaires et du cycle furane. A l'heure actuelle, l'utilisation principale de l'alcool furfurylique est pour l'agglomération des sables de fonderie à l'aide de résines dites « no-bake », introduites sur le marché en 1958. On utilise une faible quantité d'alcool furfurylique, de 0.5 à 5%, combiné à de l'acide phosphorique pour une catalyse acide rapide : l'alcool furfurylique polymérise alors à température ambiante sans cuisson, d'où le terme « no-bake », et permet donc de créer des moules plus rapidement et facilement qu'avec des processus classiques. Le polymère créé

possède une résistance thermique suffisante pour garantir la cohésion du sable formant le moule le temps de couler le métal. Le moule se désagrège ensuite pour récupérer la pièce d'un côté et le sable de l'autre, permettant ainsi un démoulage facile et une récupération de la matière première [47].

L'alcool furfurylique est capable de réagir avec lui-même lors d'une réaction d'autocondensation en milieu acide pour former de l'alcool polyfurfurylique (Figure 29). Cette réaction est suffisamment exothermique pour s'auto-entretenir une fois que l'énergie d'activation initiale a été atteinte.

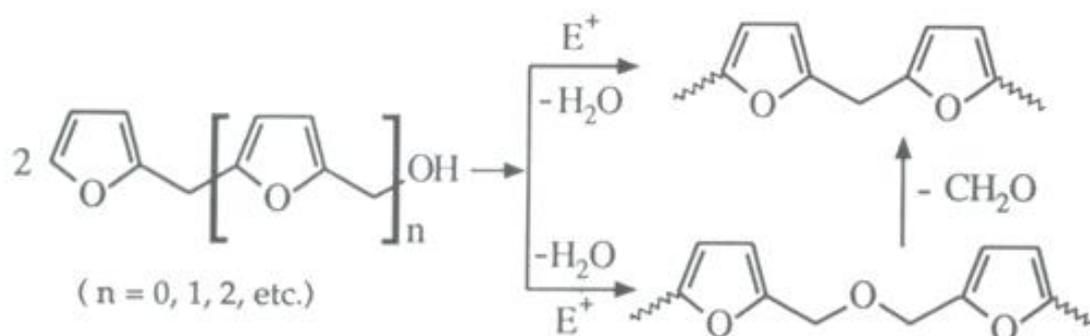


Figure 29 : Autocondensation de l'alcool furfurylique en milieu acide

La réactivité des noyaux A et B des polyflavonoïdes avec l'alcool furfurylique est connue depuis plusieurs dizaines d'années [48]. Elle a été observée en faisant réagir en milieu acide, dans une solution d'acide acétique à 100°C, des molécules issues des tannins végétaux comme la catéchine avec l'alcool furfurylique. Après séparation et purification par HPLC, des catéchines possédant des groupements furanyles substitué en C6 et C8 ont été obtenus (Figure 30), mais avec un rendement faible de 1.5% et 4% respectivement.

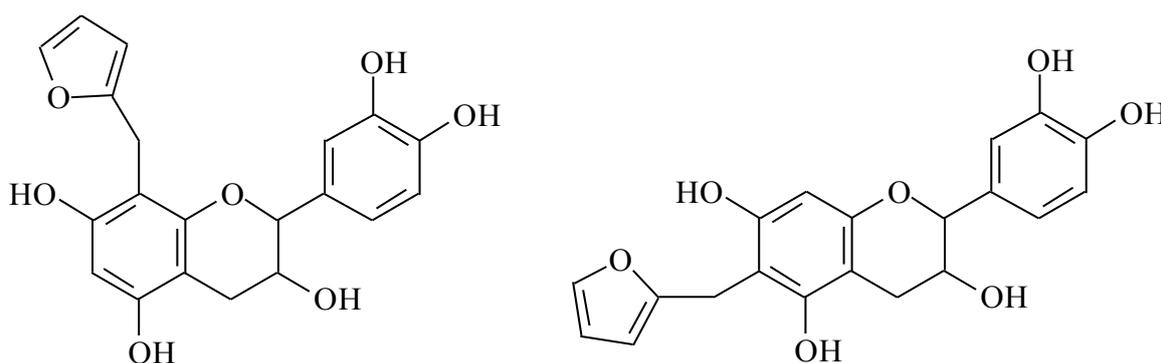


Figure 30 : Alcool furfurylique substitué en C8 (à gauche) et en C6 (à droite) de la catéchine

Ces réactions avaient été faites à pH très bas, connaissant la grande réactivité de l'alcool furfurylique en milieu acide. Des études plus récentes visant à créer des résines tannin/alcool furfurylique pour panneaux de particules [49] ont démontré que leur utilisation en milieu alcalin était également possible. L'augmentation de la basicité de la résine permet de diminuer le temps

de gel (Figure 31) en abaissant la réactivité de l'alcool furfurylique, tout en augmentant celle des flavonoïdes, ce qui a pour effet de forcer la réticulation de ces deux molécules.

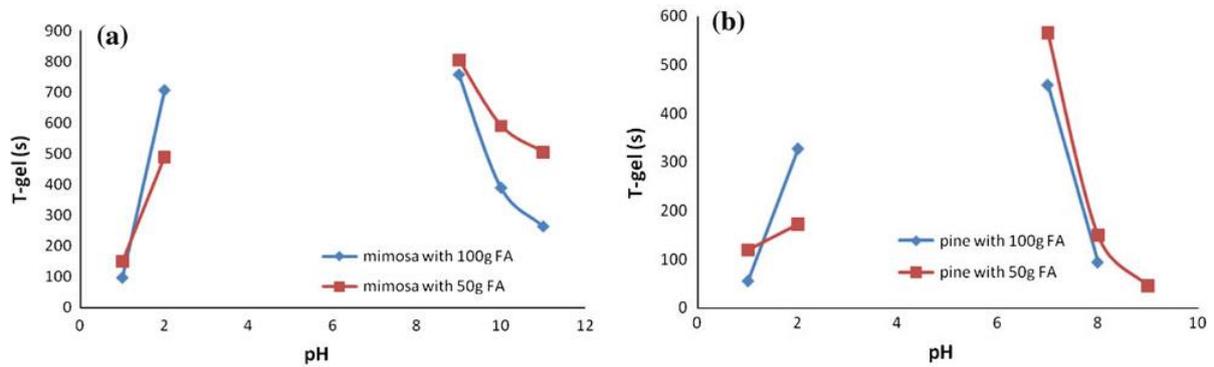


Figure 31 : Temps de gel de résines tannin de mimosa (a) ou de pin (b) et alcool furfurylique en fonction du pH [49].

L'alcool furfurylique peut également réagir avec le formaldéhyde pour former le 2,5 – bis (hydroxyméthyl) furane, un possible intermédiaire de réaction dans la synthèse de résines de tannins qui réagissent eux-mêmes très bien avec cet aldéhyde. Le temps de gel de la résine varie alors en fonction de la combinaison de ces trois composants (Figure 32).

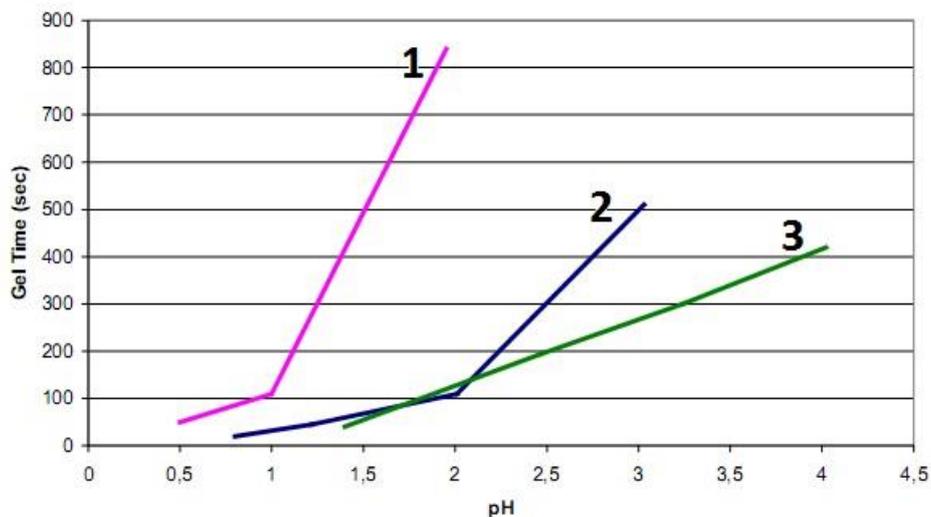


Figure 32 : Temps de gel de résines Tannin – Alcool furfurylique (1), Tannin – Alcool furfurylique – Formaldéhyde (2) et Tannin – Formaldéhyde (3) en fonction du pH [50].

2.4.3. Applications des tannins dans l'industrie du bois

2.4.3.1. Préservation du bois

Un bon produit de préservation du bois doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Bactéricide et fongicide efficace
- Facilité d'application
- Difficile à dégrader, résistant au lessivage
- Respectueux de l'environnement

Il en existe différents types sur le marché :

- Sels minéraux en solution aqueuse. Ils présentent plusieurs avantages : disponibilité sur le marché, coût peu élevé, pénétration facile dans le bois... Mais l'utilisation d'eau peut provoquer des variations dimensionnelles du bois et créer des fissures à cause des gonflements et retraites successifs. De plus, les produits actifs appliqués en solution aqueuse sont plus facilement lessivables. Les ACQ (Cuivre et Ammonium Quaternaire) sont les plus utilisés, les ACC (Arsenic, Cuivre, Chrome) l'ont été massivement par le passé [51] mais sont maintenant interdits par la directive européenne 2003/2/EC, sauf pour le traitement du bois de construction. D'autres produits plus respectueux de l'environnement comme le bore peuvent également être employés avec de bons résultats [52].
- Produits à l'huile. Issus de la distillation fractionnée de goudrons de charbon ou de bois, ces produits de préservation ont principalement été utilisés dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle sous la forme de la créosote dont l'action fongique est due au phénol. L'hydrophobie de ces substances huileuses présente l'avantage de réduire le lessivage des produits de préservation. Ces substances sont actuellement interdites par la directive européenne 94/60/EC.
- Composés synthétiques dans des solvants organiques. Il s'agit de la génération la plus récente de produits de préservation du bois. Les principes actifs, principalement des naphthénates de zinc ou de cuivre, des phénols halogénés ou des composés organiques d'étain et de cuivre, sont insolubles dans l'eau [53]. Une fois le solvant organique évaporé, ils sont donc difficilement lessivables.
- Technologies alternatives en développement. D'autres moyens de protéger le bois peuvent être employés pour remplacer l'utilisation des produits décrits ci-dessus. Le traitement thermique par autoclave (180 à 230 °C) dégrade suffisamment la fibre végétale pour la rendre moins sensible aux attaques d'insectes [54]. L'acétylation consiste à substituer les hydroxyles libres par des groupements acétyles beaucoup moins digeste pour les insectes [55]. Ces procédés sont encore coûteux mais préservent la stabilité dimensionnelle du bois.

Les tannins sont des fongicides naturels dont l'utilité pour la préservation du bois est connue depuis longtemps [56]. Ces extractibles en provenance du duramen de la plante possèdent des

propriétés fongicides et antioxydantes [57] [58] [59]. Les bois traités à l'aide de flavonoïdes voient leur résistance aux champignons au moins doublée [60]. Les agents pathogènes comme les bactéries et les champignons attaquent le bois en sécrétant des enzymes extracellulaires (cellulase, lignase) afin de dégrader les composants du tissu cellulaire végétal : cellulose, lignine, hémicellulose... Les tannins inhibent ces enzymes en formant des complexes avec elles, neutralisant leur action contre le bois [61]. Les avantages des flavonoïdes comme produit de préservation sont les suivants :

- Application en solution aqueuse, généralement aisée
- Compatibilité élevée avec les molécules composant le bois (réticulation possible)
- Forte capacité à complexer réduisant le lessivage

Bien que moins efficaces que les métaux comme le cuivre ou l'arsenic, ils restent suffisamment performants. Il est possible de les combiner avec d'autres éléments comme l'acide borique [62] ou le cuivre [63] [64] pour obtenir de bons résultats.

2.4.3.2. Collage du bois

De manière générale, l'utilisation des tannins végétaux a principalement lieu dans l'hémisphère sud, les applications en Europe ne sont que des marchés de niche [65]. Par ordre d'importance, les trois types de tannins les plus utilisés par l'industrie sont ceux de mimosa, puis de quebracho et enfin de pin. L'extraction des tannins se fait également majoritairement dans l'hémisphère sud à l'aide de solvants polaires : eau, alcools, acétone.

Les tannins peuvent être utilisés comme adhésifs seuls ou comme copolymères dans des résines phénoliques ou aminoplastes. La réticulation des résines ne contenant que des tannins est le plus souvent assurée par le formaldéhyde, ce qui peut donc conduire à d'éventuelles libérations de COV dans l'air mais qui restent faibles grâce à la nature phénolique des tannins. Les isocyanates sont également utilisés, tout comme le processus d'autocondensation des flavonoïdes sans ajout de durcisseur. L'ajout de tannins dans les résines synthétiques reste leur principale utilisation dans le domaine des adhésifs bois, avec une large gamme de combinaisons possibles (Tableau 7). Les applications principales des colles de tannins sont :

- Panneaux de particules
- Panneaux contreplaqués
- Joints bois / bois

Tableau 7 : Combinaisons de tannins avec des résines synthétiques [65]

Type d'adhésif	Description
(1) Tannins + résines aminoplastes	
(a) Résines UF	Résines UF avec flavonoïdes comme molécules terminales Addition de résines enrichies en formaldéhyde
(b) UF - Résorcine - Tannins	Mélange: UF / tannins Réaction des groupes méthylols des UF avec la résorcine et avec les tannins Mélange: résines UF avec groupements résorcinols terminaux / tannins Réaction des groupes méthylols des UF avec les tannins puis addition de résorcine
(c) UF/MUF + Tannins de Pin	
(2) Tannins + résines phénoliques	
(a) Co-condensation des tannins avec le phénol et la formaldéhyde	Remplacement, dans plusieurs proportions, du phénol par des tannins
(b) Tannins comme accélérateurs de durcissement des PF de type résoles	Addition de tannins à hauteur de 10 à 20%
(c) Polyméthylolphénols de faible masse (PMP)	Les molécules de réticulation sont plus grandes que le formaldéhyde et peuvent mieux relier les espaces entre les sites réactifs
(3) Tannins + résorcine	
(a) Résorcinol + Tannin par ouverture de l'hétérocycle du tannin	
(b) Résorcinol + Tannin	Remplacement d'une partie du résorcinol dans une résine PRF classique
(c) Colle à froid tannin-résorcine-formaldéhyde (TRF)	
(d) Colle à froid type "lune de miel"	Application séparée de couples de résines : PRF/tannin ou TRF/TRF pour lamellé-collé ou aboutage
(4) Tannins + Isocyanates	
Isocyanate comme agent de réticulation des tannins	Réaction des isocyanates avec les groupements alcool des tannins, avec ajout de formaldéhyde pour un durcissement efficace

2.4.4. Autres applications industrielles des tannins

2.4.4.1. *Le tannage du cuir*

La capacité des tannins à complexer avec les macromolécules telles que les protéines est à l'origine d'une de leurs premières utilisations par l'homme : le tannage du cuir. Ce procédé consiste à traiter les peaux d'animaux pour les rendre imputrescibles : les protéines contenues dans la peau, principalement le collagène, sont rendues plus stables et insolubles grâce à la fixation de produits chimiques, les rendant plus résistantes et moins exposées aux attaques biologiques [66]. La durabilité et la couleur du cuir variant d'un tannin à l'autre, plusieurs espèces sont utilisées : quebracho, mimosa, châtaigner... Le tannage végétal a progressivement été remplacé dans l'industrie par le tannage au minéral et plus particulièrement le tannage au sel de chrome, plus rapide. Ce tannage minéral est très polluant et est donc fortement réglementé dans les pays développés, ce qui le rend de plus en plus coûteux. Le procédé de tannage végétal plus respectueux de l'environnement est toujours très largement utilisé aujourd'hui pour la réalisation de divers objets tels que des chaussures, vêtements, ou accessoires (Figure 33).



Figure 33 : Exemples d'objets fabriqués à partir de cuir tanné (réalisation Sauget A.)

2.4.4.2. *Utilisations médicales*

Des réactions d'oxydations dues aux radicaux libres se produisent dans notre organisme et sont nécessaires à notre santé. C'est en cas d'excès de ces radicaux libres, produits en présence de polluants externes comme la fumée de cigarette, les aldéhydes, la pollution atmosphérique... que des problèmes de santé peuvent survenir.

Les polyflavonoïdes font partie de la catégorie des polyphénols, molécules antioxydantes naturelles abondamment présentes dans notre régime alimentaire que ce soit dans les boissons (thé, café, vin rouge, jus de fruits) ou dans les aliments (fruits et légumes, céréales, chocolat) et qui participent à la prévention de nombreuses maladies dégénératives. Ils possèdent de

nombreux noyaux aromatiques avec des groupements hydroxyles et sont donc capables de donner ou de capter des atomes d'hydrogène ou des électrons et de recueillir des radicaux libres [67], [68] L'effet antioxydant provient principalement des catéchines et des proanthocyanidines qui représentent la majeure partie de la famille des flavonoïdes. L'intérêt pour le rôle des polyphénols, et plus particulièrement des flavonoïdes comme antioxydant est en forte croissance (Figure 34).

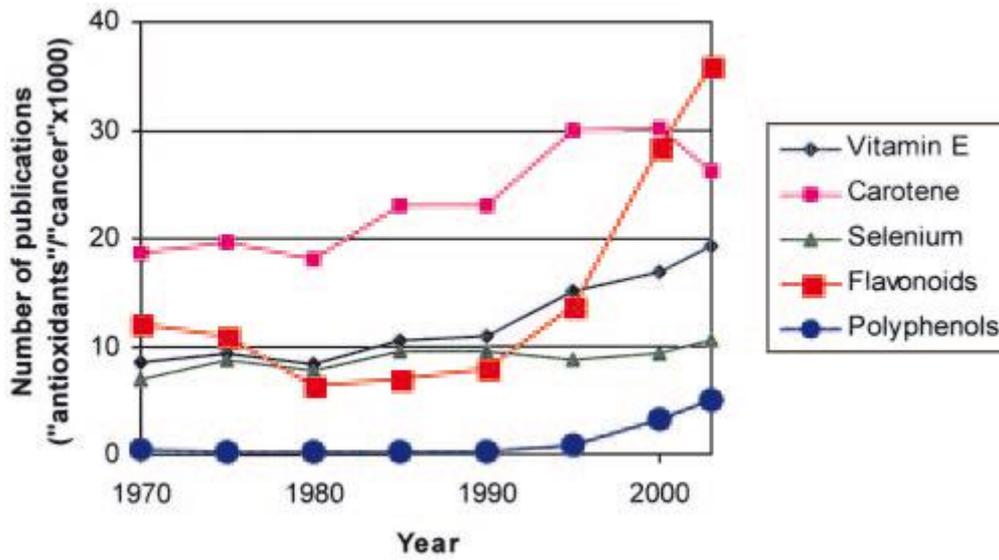


Figure 34 : Evolution au cours des 30 dernières années de la quantité de publications dans la banque de données MEDLINE concernant plusieurs antioxydants dans la lutte contre le cancer [68]

Les tannins possèdent d'autres applications pharmacologiques : administrés par voie interne, ils ont un effet antiseptique en précipitant les enzymes secrétées par les micro-organismes responsables des infections et peuvent ainsi traiter des infections vasculaires comme les varices, ou être utilisés comme anti-diarrhéiques. En utilisation externe, on peut les retrouver dans des cosmétiques comme toniques astringents destinés au traitement de problèmes dermatologiques, ou comme anti-microbiens, anti-inflammatoires ou anti-allergiques.

3. MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ESSAI

3.1. Matériel

3.1.1. Préparation des résines d'huiles végétales époxydées

L'huile végétale époxydée est chauffée dans un bécher jusqu'à une température supérieure au point de fusion de l'anhydride qui va être employé comme durcisseur (anhydride maléique : 53°C, anhydride phtalique : 131°C). L'anhydride est ensuite ajouté et mélangé pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Dans la pratique, la réaction entre les huiles époxydées et les anhydrides étant endothermique, il est difficile de conserver une température stable tout au long de l'ajout et de la dissolution de l'anhydride. Les 15 minutes de mélange sont donc décomptées à partir de la dissolution complète de l'anhydride dans l'huile. Les ratios molaires anhydride/groupe époxy 0.2, 0.4 et 0.6 ont été employés. Au terme des 15 minutes de mélange le catalyseur, 0.5% de 1-méthyl imidazole, est ajouté.

3.1.2. Préparation des résines tannin – hexamine

Une solution de tannins de mimosa à 40% est préparée en ajoutant la poudre de tannins dans de l'eau contenant un tensioactif au rôle anti-moussant à hauteur de 0.2% de la masse finale de résine, le tout sous agitation mécanique. L'ajout de poudre de tannins se fait progressivement pour éviter la formation de grumeaux de tannins dans la résine. Le durcisseur, 6% d'hexamine (masse sèche sur masse sèche de tannins) est ensuite ajouté sous forme de solution aqueuse à 33%, toujours sous agitation mécanique, qui est ensuite maintenue pendant au minimum 5 minutes pour assurer l'homogénéisation de la résine. L'ajout d'hexamine doit également se faire petit à petit pour éviter une forte précipitation de solides due à la présence du tensioactif.

3.1.3. Préparation des résines tannin – résorcinol – formaldéhyde

L'eau et le méthanol sont mélangés dans un ballon immergé dans un bain-marie, et équipé d'un refroidissement à reflux et d'un agitateur mécanique. Le mélange est porté à 40°C pour faciliter la dissolution des tannins puis du résorcinol qui sont ensuite ajoutés dans le ballon. Les solutions de formaldéhyde à 37% et d'hydroxyde de sodium à 33% sont finalement ajoutées, puis la solution est portée à 70°C pendant une heure et sous agitation mécanique. La résine est refroidie à température ambiante et stockée dans un récipient hermétique. Pour les résines à pH différent de 8, une solution d'acide (acide paratoluène sulfonique à 65% en solution aqueuse) ou de base (hydroxyde de sodium à 33% en solution aqueuse) est ajoutée après le refroidissement pour ajuster le pH à la valeur désirée.

Tableau 8 : Principale formulation (g) de la résine TRF (p.97)

Tannin	Résorcinol	Eau	Méthanol	Formaldéhyde	Hydroxyde de sodium
35,10	17,50	33,31	9,86	2,12	2,11

3.1.4. Préparation des résines tannin – alcool furfurylique

Les tannins de mimosa et l'alcool furfurylique sont mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique. L'acide paratoluène sulfonique à 65% en solution aqueuse est ensuite ajouté comme catalyseur et l'agitation magnétique est maintenue pendant 2 minutes. La solution obtenue est placée dans un évaporateur rotatif sous vide et à 60°C pendant une durée variant de 0 à 2 heures pour une première phase de pré-polymérisation. La résine est ensuite récupérée et laissée au four à 60°C pendant 48h. Enfin, la température du four est augmentée à 100°C et maintenue pendant encore 48h au terme desquelles la résine est entièrement polymérisée.

Tableau 9 : Principale formulation (g) de la résine tannin / alcool furfurylique (p.130)

Tannin	Alcool furfurylique	Acide paratoluène sulfonique
5	15	0.38

3.1.5. Atomisation des résines

La résine TRF est diluée dans 4 fois son volume d'eau pour abaisser son extrait sec de 54.7% à 10.9%, une valeur plus adaptée à la pulvérisation de résine, les fortes viscosités ayant tendance à encrasser et bloquer l'appareil.

L'atomiseur (Minispray Dryer B-290 de Büchi, Flawil, Suisse) est réglé sur les paramètres suivants :

- Température de pulvérisation : 150°C
- Débit de résine : 15% (débit maximum = 1000mL/h)
- Débit d'air : 100% (débit maximum = 35m³/h)
- Nettoyage de la buse : activé (pulsation d'air seul toutes les 3 à 5 secondes)

3.1.6. Fabrication des panneaux de composites fibres – résine

3.1.6.1. Imprégnation des matelas de fibres

Les matelas de fibres ont été imprégnés de différentes façons en fonction de leur type (non-tissé, UD, etc.) mais également en fonction de la résine utilisée (tannin – hexamine, TRF, huile végétale, etc.).

- Imprégnation au foulard (fabriqué par Mathis, Zurich, Suisse): cet appareil est utilisé pour l'imprégnation de matelas de fibres suffisamment épais et résistants pour supporter l'entraînement mécanique, et avec des résines assez fluides pour que l'imprégnation se déroule correctement. Deux rouleaux sont plaqués l'un contre l'autre : le premier est libre sur son axe tandis que le second est mis en rotation par un moteur et plaqué contre le premier par des pistons (Figure 35). De la résine vient remplir la cavité créée entre eux. Le matelas de fibres à imprégner est inséré entre les deux rouleaux, les effets combinés de la rotation et de la pression l'entraînant tout en l'imprégnant de résine. Cet

appareil présente l'avantage de réaliser des imprégnations très homogènes au sein d'une même série.

- Imprégnation à la main : dans les cas où le foulard ne peut pas être utilisé comme par exemple pour les très fins matelas UD en 180g/m^2 ou pour une résine TRF à la viscosité élevée ($> 600\text{cP}$), l'imprégnation est réalisée manuellement. Le matelas est déposé dans un bac, la résine est versée par-dessus et un cylindre en acier est utilisé pour imprégner le matelas tout en chassant l'excès de résine.

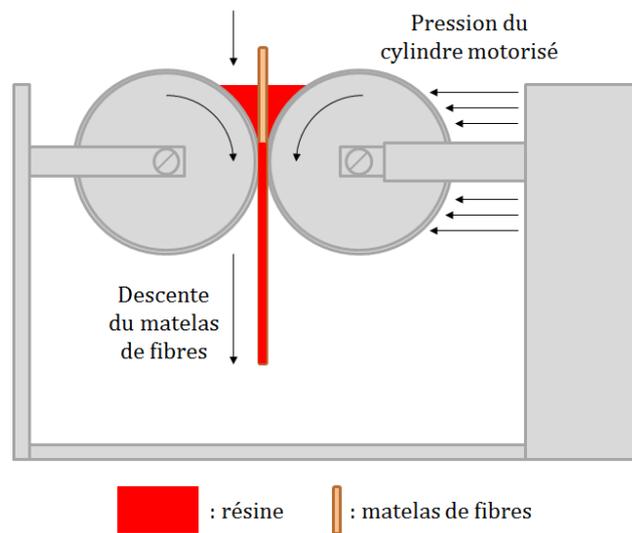


Figure 35 : Imprégnation de matelas de fibres au foulard (schéma en coupe latérale)

3.1.6.2. Cycles de pressage des panneaux composites

Un cycle de pressage est défini par des conditions de température, de pression et de durées utilisées pour créer un panneau à partir d'un matelas de fibres pré-imprégné. Il va notamment dépendre de la quantité de chaleur nécessaire à une résine pour qu'elle polymérise. Un facteur limitant courant dans le cas des biocomposites est la sensibilité des fibres végétales face à la chaleur. Les matériaux ligno-cellulosiques comme les fibres de lin ou de chanvre peuvent commencer à se dégrader dès 150°C et de manière plus prononcée passé les 170°C [9]. Des cycles de pressage longs (35 minutes) ont ainsi été utilisés à 130°C , mais à 190°C , le temps passé sous presse ne dépassait pas les 8 minutes.

Les pressages ont été réalisés sur une presse à panneaux disposant de plateaux chauffants, le plateau supérieur étant fixe et le plateau inférieur fixé sur un vérin de pression réglable. Dans tous les cas, le pressage des composite se faisait en plaçant entre les panneaux de la presse des cales métalliques d'épaisseur définie, afin de calibrer l'épaisseur finale du panneau.

3.2.Méthodes d'essai et d'analyse

3.2.1. Détermination de l'extrait sec

L'extrait sec d'une résine est la quantité de matière sèche qu'elle contient, observée après évaporation totale des composés volatils. Exprimée en pourcentage, la valeur de l'extrait sec est le quotient de cette masse de résine sèche sur la masse initiale de la résine. L'essai de détermination se déroule suivant la norme NF EN 827 [69]. Toutes les masses sont déterminées à l'aide d'une balance précise au millième de gramme. Une coupelle en aluminium préalablement séchée est pesée (masse : m_b), dans laquelle on dépose 2g de résine. La masse de l'ensemble est relevée (masse : m_i). La coupelle contenant la résine est placée dans une étuve ventilée à 103°C (précision : $\pm 2^\circ\text{C}$) pendant deux heures, puis la masse finale est relevée après le refroidissement de l'ensemble dans un dessiccateur (masse : m_f). Il faut ensuite vérifier que la masse est constante en prenant une nouvelle fois la valeur 30 minutes plus tard, si la variation est supérieure à 0.1% de la masse initiale de l'échantillon, continuer le séchage une heure de plus et ainsi de suite. Un minimum de trois coupelles est préparé pour établir une moyenne. L'extrait sec est alors exprimé de la façon suivante :

$$C = \frac{mf - mi}{mi - mb} * 100$$

Avec : C l'extrait sec de la résine (%)

m_b la masse de la coupelle (g)

m_i la masse initiale de l'ensemble coupelle + résine (g)

m_f la masse finale de l'ensemble coupelle + résine (g)

3.2.2. Détermination du pH

La valeur de pH d'une solution traduit son caractère acide ou basique. Elle peut être relevée de différentes manières : indicateurs colorés, papier pH, pH-mètre, etc. Un pH-mètre PHM 210 Meterlab équipé d'une électrode à immersion résistante à 100°C a ici été utilisé, couplé à une sonde de température pour ajuster la valeur. L'essai de caractérisation se déroule selon la norme NF EN 1245 [70]. La sonde est préalablement calibrée à l'aide de solutions tampon à pH4 et pH7. La solution à analyser est soigneusement mélangée pour assurer son homogénéité. Les mesures sont réalisées à 20°C.

3.2.3. Détermination de la viscosité

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement d'un fluide provoqué par les forces de frottement s'exerçant entre les molécules de ce fluide et s'opposant à leur libre déplacement. Elle s'exprime en Pa.s (pascal.seconde) ou en cP (centipoise) : 1cP = 1mP.s. A titre d'exemple, à 20°C : air = 17×10^{-3} Cp, eau = 1cP, mélasse = 100cP.

Un viscosimètre rotatif DV-II+ à lecture digitale de Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, Massachusetts, USA équipé d'une tête n°6 a été utilisé pour les mesures de viscosité effectuées selon la norme NF EN 12092 [71]. Les vitesses de rotations employées sont 10, 20, 50 et 100tpm (tours par minute). Les mesures sont réalisées à 20°C.

3.2.4. Détermination du temps de gel

Le temps de gel d'une résine fait généralement référence au temps de gel d'un mélange résine + durcisseur. Il s'agit du temps entre l'ajout de ce durcisseur et la gélification du mélange. En pratique, la détermination du temps de gel en laboratoire pour les colles de tannins se fait le plus souvent à une température de 100°C pour accélérer le processus de polymérisation qui peut parfois prendre plusieurs heures.

On place dans un tube à essai en verre 2g de mélange résine + durcisseur. Le tube est immédiatement plongé dans un bain-marie d'eau à 100°C, et le chronomètre est démarré. La résine est mélangée à l'aide d'un fil de fer torsadé en forme de ressort. Le temps de gel est relevé lorsque la gélification survient et qu'il devient donc impossible de continuer à mélanger la résine. Elle n'est plus un liquide visqueux mais un solide qui peut être rigide ou élastique. Le même essai peut être réalisé à température ambiante pour comparer des résines à durcissement plus rapide telles que les TRF à pH très basique (≥ 10).

3.2.5. Analyse thermomécanique des résines

L'analyse thermomécanique, ou TMA (pour *ThermoMechanical Analysis*), consiste à mesurer la déformation d'un échantillon sous contrainte – compression, flexion ou traction – lors d'une variation de température, sous une atmosphère contrôlée. A partir de ces mesures plusieurs informations caractérisant l'échantillon sont obtenues, telles que le module d'élasticité, le module de perte et le $\tan \delta$. Pour l'analyse de colles durcissant à froid, il est tout à fait possible d'effectuer cette mesure à température constante.

Un échantillon est préparé de la manière suivante : deux plaquettes de dimensions 18*5mm sont découpées dans des feuilles de placage de hêtre (*Fagus Sylvatica L.*) d'environ 0.5mm d'épaisseur, conditionnées pour avoir une humidité sur sec de 10±2%. 27mg de résine à analyser sont déposés sur la surface d'une plaquette puis recouverts par la seconde plaquette. Cette quantité de résine correspond à un grammage de 300g/m², valeur courante dans l'industrie du bois. L'échantillon ainsi constitué de deux plaquettes accolées est immédiatement déposé dans l'analyseur pour débiter la mesure. Un gradient de température de 10°C/min est appliqué au cours de la mesure, partant de 25°C pour monter jusqu'à 250°C.

Les essais réalisés ici sont de la flexion 3 points permettant de calculer le module d'élasticité d'après la formule suivante :

$$E = \frac{F * l^3}{4 * b * t^3 * a}$$

Avec : E le module d'élasticité de l'échantillon (N/mm²)

F la force exercée par l'appareil sur l'échantillon (N)

a la flèche de l'échantillon résultant de cette force (mm)

l la portée entre les deux appuis du support (valeur fixe : 16mm)

t la largeur de l'échantillon (valeur fixe : 5mm)

h l'épaisseur de l'échantillon (mm)

La TMA est une méthode simple et rapide pour comparer les propriétés mécaniques de résines au travers du module d'élasticité des échantillons encollés, et qui peut également permettre d'obtenir d'autres informations telles que la température de transition vitreuse du matériau. Le durcissement de la résine se faisant entre deux lamelles de bois, la résistance de l'adhésif en lui-même et l'augmentation de la force de cohésion avec le substrat ligno-cellulosique sont tous deux pris en compte. Il existe d'autres méthodes d'analyse permettent d'accéder à un plus large panel d'informations tant thermodynamiques (Tableau 10) que chimiques (Tableau 11), leurs modes de fonctionnement sont résumés ci-dessous :

- **TMA (ThermoMechanical Analysis)** : Mesure de la déformation d'un échantillon soumis à une contrainte mécanique lors d'une variation de température, sous une atmosphère contrôlée.
- **TGA (ThermoGravimetric Analysis)** : Mesure de la perte de masse d'un échantillon lors d'une variation de température, sous atmosphère contrôlée.
- **DTA (Differential Thermal Analysis)** : Mesure de la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte thermiquement, en fonction du temps ou de la température, sous atmosphère contrôlée.
- **DSC (Differential Scanning Calorimetry)** : Similaire à la DTA mais on mesure une différence d'énergie au lieu d'une différence de température. Avec la méthode par compensation, l'échantillon et la référence sont dans deux fours différents montant en température de façon linéaire et contrôlée. Quand une transition se produit, le générateur de puissance va fournir une quantité d'énergie différente au four de l'échantillon : c'est cette variation qui est relevée. Pour la méthode des flux de chaleur, échantillon et référence sont dans le même four.

Tableau 10 : Propriétés thermodynamiques observées pour chaque méthode d'analyse

Propriétés thermodynamiques	DTA (T)	DSC (T, H)	TGA (Δm)	TMA (Δl)
Transition vitreuse	+	++		+
Fusion (ed)	++	++		+
Pureté		++		
Evaporation (ed)	+	++	+	
Sublimation (ed)	+	+		
Changement de phase (ed)	++	++		
Cristallisation (ed)	+	++		
Pyrolyse (ex)	+	+	++	
Point de Curie	+	+		
Chaleur spécifique		+		
Coefficient de dilatation				++
Enthalpie de réaction		++		

Tableau 11 : Propriétés chimiques observées pour chaque méthode d'analyse

Propriétés Chimiques	DTA (T)	DSC (T, H)	TGA (Δm)	TMA (Δl)
Corrosion		+	++	
Adsorption / Désorption		+	++	
Réaction catalytique		+	++	
(Dés)Hydratation	+	+	++	
Oxydation / Réduction	+	+	++	
Décomposition	+	+	++	
Combustion	+	+	+	
Polymérisation		++		
Cinétique		++	+	
Humidité		+	++	
Frittage				++

Avec : T = température (paramètre mesuré)

H = enthalpie (paramètre mesuré)

$\Delta m / \Delta l$ = variation de masse / variation de flèche (paramètre mesuré)

ed = endothermique, ex = exothermique

+ / ++ : méthode adaptée / particulièrement adaptée pour mesurer cette propriété

3.2.6. Spectrométrie de masse MALDI-ToF

Le MALDI-ToF (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation – Time of Flight) est un spectromètre de masse constitué d'une source d'ionisation laser assistée par matrice et d'un analyseur de temps de vol. Il permet d'obtenir le spectre m/z (masse sur valence) des différentes molécules constituant un échantillon.

Préparation des échantillons : la résine à analyser est dissoute (5mg/mL) dans une solution constituée à 50% d'un mélange 1:1 eau:acétone et à 50% d'une solution aqueuse de NaCl à 0.1mol/L, le chlorure de sodium étant utilisé favoriser la formation d'ions. Cette solution est laissée à température ambiante (20°C) pendant 24h. Elle est ensuite mélangée à parts égales avec de l'acide 2,5-dihydroxy benzoïque. 1.5µl de la solution résultante est déposé sur le support-cible MALDI, après qu'une matrice de NaCl (0.1mol/L) ait été préalablement déposée sur ce support et que son solvant se soit totalement évaporé. Une fois les solvants de l'échantillon à leur tour complètement évaporés, le support-cible MALDI est introduit dans le spectromètre pour débiter la mesure. Du phosphore rouge est utilisé pour la calibration.

Analyse : les spectres ont été enregistrés par un spectromètre Axima Performance de Shimadzu Corporation, Kyoto, Japon. La source d'irradiation est un laser à azote pulsé de longueur d'onde 337nm. La durée d'une impulsion est de 3ns. Les paramètres de mesure sont les suivants : polarité positive, trajectoire linéaire, masse élevée (tension d'accélération = 20kV) et 1000 pulsations par spectre. Les pics de masse observés correspondent à la masse de la molécule à laquelle est additionnée la masse du cation Na⁺ (23Da).

3.2.7. Détermination des performances mécaniques des panneaux composites

3.2.7.1. Essai de traction

Il se déroule en s'inspirant de la norme NF B51-123 [72]. L'appareil de mesure utilisé est un Instron 4467 équipée d'une cellule de charge de 30kN. Des éprouvettes sont découpées dans les panneaux de composites, dont les dimensions choisies varient en fonction de la taille des panneaux d'origine. L'éprouvette est maintenue entre deux mâchoires, l'une fixée sur une traverse mobile et l'autre vissée au socle de l'appareil. La vitesse de remontée imposée à la traverse est de 1mm/min. La force exercée par l'appareil est relevée en continu jusqu'à rupture de l'échantillon. Deux caractéristiques du matériau peuvent alors être calculées, le module d'élasticité en traction et la résistance à la traction :

$$E_t = \frac{(F_2 - F_1)}{t * b * \frac{\Delta l}{l}} \qquad \sigma_t = \frac{F_{max}}{t * b}$$

Avec : E_t le module d'élasticité en traction (N/mm²)

F₁ et F₂ les charges aux points 1 et 2 (N)

b la largeur de l'éprouvette (mm)

t l'épaisseur de l'éprouvette (mm)

Δl est l'allongement de l'éprouvette (mm)

l est la distance entre les mors (mm)

σ_t la résistance à la traction (N/mm²)

F_{max} la charge à la rupture (N)

3.2.7.2. Essai de flexion

Il se déroule selon la norme NF EN 310: Panneaux à base de bois – Détermination du module d'élasticité en flexion et de la résistance en flexion [73]. L'appareil de mesure utilisé est une Instron 4467 équipée d'une cellule de charge de 30kN. Des éprouvettes sont découpées dans les panneaux de composites. Les dimensions choisies varient en fonction de la taille des panneaux d'origine mais respectent toutes les contraintes d'essai imposées dans la norme (Figure 36). L'éprouvette est déposée sur un support constitué de deux cylindres fixes, et un troisième cylindre monté sur une traverse mobile est amené au contact de l'éprouvette. La vitesse de descente imposée à la traverse est fixée à 2mm/min afin d'obtenir une rupture à 60s ± 30s. La force exercée par l'appareil est relevée en continu jusqu'à rupture de l'échantillon. Deux caractéristiques du matériau peuvent alors être calculées, le module d'élasticité en flexion et la résistance à la flexion :

$$E_m = \frac{l_1^3 * (F_2 - F_1)}{4 * b * t^3 * (a_2 - a_1)} \qquad f_m = \frac{3 * F_{max} * l_1}{2 * b * t^2}$$

Avec : E_m le module d'élasticité en flexion (N/mm²)

l_1 la portée entre les points d'appui (mm)

F_1 et F_2 les charges aux points 1 et 2 (N)

b la largeur de l'éprouvette (mm)

t l'épaisseur de l'éprouvette (mm)

a_1 et a_2 les flèches de l'éprouvettes aux points 1 et 2 (mm)

f_m la résistance à la flexion (N/mm²)

F_{max} la charge à la rupture (N)

Les points 1 et 2 sont habituellement choisis à 10% et 40% de la charge à la rupture car ils se trouvent dans la zone de déformation élastique pour des matériaux bois de type panneau de particules ou contreplaqué. Les composites étudiés ici possédant une zone de déformation élastique plus faible en comparaison de leur zone de déformation plastique, ces valeurs ont été modifiées à 5% et 15%.

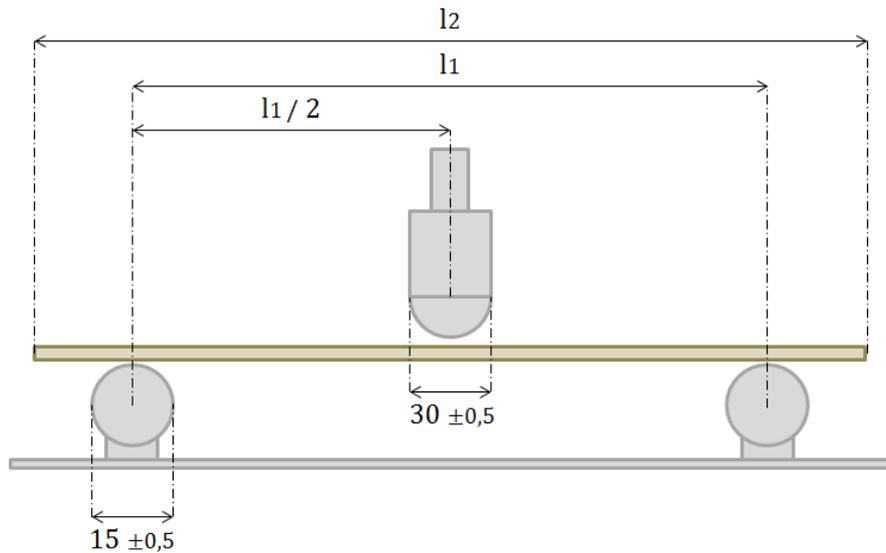


Figure 36 : Dimensions pour un essai de flexion 3 points selon la NF EN 310

3.2.7.3. Essai de cohésion interne

Il se déroule selon la norme NF EN 319 : Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination de la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau [74]. L'appareil de mesure utilisé est une Instron 4467 équipée d'une cellule de charge de 30kN. Des éprouvettes de 50x50mm sont découpées dans les panneaux de composites. Deux plaques métalliques sont collées sur chacune des faces de l'éprouvette de sorte à créer des points d'accroche pour le dispositif de traction. L'éprouvette est placée entre deux crochets, l'un fixé sur une traverse mobile et l'autre vissé au socle de l'appareil. La vitesse de remontée imposée à la traverse est de 1mm/min, exerçant une force perpendiculaire à la surface du panneau. La force exercée par l'appareil est relevée en continu jusqu'à rupture de l'échantillon. La cohésion interne du matériau peut alors être calculée comme suit :

$$C = \frac{F_{max}}{a * b}$$

Avec : F_{max} est la charge à la rupture de l'éprouvette (N)

a est la largeur de l'éprouvette (mm)

b est la longueur de l'éprouvette (mm)

3.2.8. Détermination de la résistance à l'eau des panneaux composites

Il se déroule selon la norme NF EN 317 : Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination du gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau [75]. Des éprouvettes de 50x50mm sont découpées dans les panneaux de composites. Leur épaisseur (e_i) et leur masse (m_i) sont mesurées puis elles sont immergées dans l'eau à température ambiante (20°C). Au

bout de 24h, les éprouvettes sont sorties de l'eau, épongées de l'excédent d'eau n'ayant pas pénétré dans le matériau, et à nouveau mesurées en épaisseur (e_f) et en masse (m_f). On peut alors calculer le gonflement et la prise de masse du matériau de la façon suivante :

$$Gt = \frac{e_f - e_i}{e_i} * 100$$

$$M = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100$$

Avec : Gt le gonflement (%)

e_i l'épaisseur initiale de l'éprouvette (mm)

e_f l'épaisseur finale de l'éprouvette (mm)

M la prise de masse (%)

m_i la masse initiale de l'éprouvette (g)

m_f la masse finale de l'éprouvette (g)

4. PRÉSENTATION DES PUBLICATIONS

Les publications listées ci-après sont réparties de la façon suivante :

- Composites tannin – hexamine. Cette catégorie regroupe les travaux sur les matériaux composites utilisant comme matrice la résine à base de tannins (principalement de mimosa) et d'hexaméthylènetétramine.
- Composites tannin – résorcine – aldéhydes. Cette catégorie regroupe les travaux sur les matériaux composites utilisant comme matrice les résines à base de tannins, de résorcine et de divers aldéhydes.
- Autres pistes et travaux. Cette dernière catégorie regroupe tous les travaux ne rentrant pas dans les deux catégories précédentes.

4.1.Composites : tannin – hexamine

4.1.1. Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers biocomposites

« *Fabrication et analyse mécanique de biocomposites de tannins de mimosa et de fibres de lin commerciales.* »

Auteurs : A. Sauget¹, A. Nicollin¹ et A. Pizzi^{1,2}.

1 : LERMaB – ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

2 : Université du Roi Abdulaziz, Jeddah, Arabie Saoudite.

Résumé :

Des composites ont été préparés par imprégnation de matelas de fibres de lin non-tissés et unidirectionnels, avec une résine de tannins de mimosa/hexamine sans addition de soude comme il l'avait été décrit dans de précédentes études et ce avec de meilleurs résultats. L'influence de plusieurs paramètres a été observée : le cycle de pressage – incluant la température, le temps et la pression – ainsi que l'humidité et le nombre de matelas de fibres dont le composite est formé. Une nouvelle méthode en deux étapes a été étudiée : tout d'abord un séchage complet des matelas imprégnés en vue d'être stockés, puis leur réhydratation juste avant le pressage. Les composites ainsi obtenus avec un ratio de 50% de résine (matrice) et 50% de fibres naturelles donnent de bons module d'élasticité en traction et résistance à la traction, ainsi qu'une bonne résistance au gonflement en milieu humide. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant une cuisson lente à faible température (130°C pour 35 min) avec une humidité de 20% sur masse sèche.

Mots-clés : *Biocomposites, résine de tannins, matrices naturelles, résines naturelles, respectueux de l'environnement.*

Publication acceptée le 14 janvier 2013

Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers biocomposites

A. Sauget*, A. Nicollin and A. Pizzi

LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France

(Received 3 October 2012; final version received 31 December 2012; accepted 14 January 2013)

Composites were prepared by impregnating commercial nonwoven and unidirectional flax fibers mats, with a mimosa tannin/hexamine resin without addition of NaOH as it was described in previous papers and with improved results. The influence of various parameters was observed: the curing cycle including temperature, time, pressure, the moisture content, and the number of fiber mats the composites were made of. A new two-step method was investigated: full drying of the pre-impregnated mats for storage first and then rehydration just before pressing. The composites obtained gave good modulus of elasticity and tensile strength in traction as well as a good resistance to water swelling for composites prepared with 50% matrix resin/50% natural fibers. Best results appear to be obtained using a slow curing at low temperature (130 °C for 35 min) with moisture content of 20% on dry material.

Keywords: biocomposites; tannin resin; natural matrix; natural fibers; environment friendly

Introduction

While synthetic composites have been widely used and improved for decades, the research for natural or bio-sourced composites with equivalent properties is increasing. This leads to the development of a wide variety of bio-plastics based on cellulose esters, polylactic acids, or epoxidized oils.[1–9] Environmental concerns abound on the wide use of chemicals and the future scarcity of fossil resources from which high performance products are made of. Some environment-friendly composites are already available in the market, for specific application and even for generic applications, but they are not as widely used as it could be wished. They also tend to be made of a combination of synthetic products and more or less of natural or bio-sourced components, usually as fiber reinforcement or loading, and sometimes as matrix for the composite rather than being fully made of natural products. This is especially true in the field of high performance composites, where natural origin matrices are generally not competitive in terms of technical properties against the well-established ones like the classical epoxy system.

Tannin, lignin, or protein-based resins first developed as wood adhesives [10,11] can also be used to create composite materials with good environmental properties such as being formaldehyde-free materials.[12–14] Research on this kind of material is very recent: a previous study has reported the initial development in 2009 of composites made with nonwoven mats

*Corresponding author. Email: alix.sauget@univ-lorraine.fr

involving long fibers, such as hemp, kenaf, and flax, as reinforcement in tannin–hexamine- and tannin–lignin–hexamine-based matrices.[15,16] Some composites of good performance formed from nonwoven mats of flax fibers and tannin-based matrices have been prepared in this way and described in following studies.[17,18] The natural matrices used were based either on commercial vegetable tannin extracts with 6% hexamine added as hardener, or on a mix of tannin+hexamine with glyoxalated organosolv lignin of low molecular weight.[17,18] The pH correction with NaOH in the formulation was meant to slow down the curing time of the resin and improves the reactivity of the second aromatic cycle in tannin molecule for a better cross-linking in the glue join.[12] However, these composites were subject to warping during cooling if no strain was applied on them, and they showed to be water sensitive in some extent, possibly due to the inert mass of sodium hydroxide within the matrix.

This paper then deals with the attempts at producing natural fibers/natural matrices composites of good performance by trying as matrices mimosa tannin and hexamine resins used on commercial flax mats. A different process than the one described in the previous papers [17,18] was tested. In previous methods, the weight of the pre-pregs (pre-impregnated mats) was monitored to know when enough water had evaporated to reach the optimal water content. They were then pressed to obtain the final composite. This presented two limitations: first one, the weight of all the pre-pregs must be monitored almost in real time to keep watch on the water content and, then, the impregnated mats must be pressed when a certain mass is reached, meaning it could be at any time. For the following experiments, a different two-step process was used, to resolve these problems. At first, the mats are impregnated with resin and let dry at room temperature. Then, when the time to make the final composite has come, a calculated amount of water is sprayed on both faces of the mats to bring the moisture content up to the required value and the mats are pressed right after that. As the press temperature is always above 100 °C, the water turns to steam and diffuses into the mats to ensure the curing reaction. In this way, pre-pregs could be stored until one need to make the final composite. And as the pre-pregs are kept in an almost dry state, fungi cannot grow on them, thus allowing virtually unlimited storage duration.

Experimental

Fibers mats

The mats used for the experiments were all purchased from industry. Nonwoven (NW) flax mats from Ecotechnilin (Yvetot, France) and a unidirectional woven flax fiber mat (UD) from Lineo (Meulebeke, Belgium) were used. The NW mats were 100% flax fiber mats mechanically carded, cross-lapped and bonded by needle punching. They had a surface mass of 600 g/m² and 1200 g/m² for a thickness of, respectively, 3 and 6 mm. The UD mat had a thickness of 0.5 mm and a surface mass of 180 g/m². The fibers were kept at moisture content between 5 and 8% during storage.

Samples were cut from the initial mat as 33 cm side length squares for the NW mats and 25 cm side length squares for the UD mats. The NW samples were marked for fiber orientation, the fibers mats being anisotropic: slightly weaker in the direction parallel to the direction of the production line, due to the carding and cross-lapping in the manufacturing process.

Mimosa tannin resin

The tannin extract used for the preparation of the resin was commercial mimosa tannin extract (nonsulfited, hot water extracted) from SilvaTeam (San Michele Mondovi, Piedmont,

Italy). An aqueous tannin solution was first prepared at a concentration of 40% by adding the weighted tannins in a mechanically stirred mixture of water and 0.2% (on dry resin mass) anti-foaming agent. After a few minutes of stirring, 6% (on tannin mass) hexamethylenetetramine (hexamine) was added as a 33% water solution in small amounts to avoid a strong precipitation of solids due to the presence of the anti-foaming agent. The stirring was maintained for a few more minutes.

The final tannin concentration in the resin was 36.8%, with a hexamine/tannin mass ratio of 0.06:1.

Nonwoven mat resin impregnation and composites preparation testing

The NW mats were impregnated using a roller impregnation machine. The pressure between the cylinders was set to a low value in order to obtain a relatively high resin-to-fiber ratio of 2.5:1 which gives a ratio of 1:1 on dry material basis in the final composite. The mats were passed in the machine two times on each face to ensure a good impregnation within the fibers.

The UD mats were impregnated by hand on a flat surface by spreading the resin with a steel cylinder on one side. They were then grouped in piles of four for drying. The pre-pregs were then air dried to reach equilibrium moisture content about 6% to 8%.

Before pressing, water was sprayed over the two sides of the pre-preg to adjust the overall moisture content. Mass uptake of the pre-pregs was measured on a 1/100th gram scale during spraying until the desired value was reached. The NW pre-pregs were then piled by three, for the UD 12 layers were used either all in the same fibers orientation or in a 0°–90° configuration.

The pressing was performed on a hydraulic press with heating plates at a temperature of 130 °C, using 3 mm thick steel bar gages. The cycle consisted in a first stage of 30 s at high pressure (8 MPa) and a second one of 34 min of hardening at 0.5 MPa. For pressing mats bigger than 200 × 200 mm, the press was shortly opened between the two stages (for 5 s) to release the steam or otherwise the panels were warped after pressing when left to cool down. The initial duration of 34 min for the pressing was determined during preliminary experiments not reported in this paper, conducted to observe the compatibility between the fibers and the matrix.

To observe the influence of multiple thin mats instead of a single thick one, regarding in particular the internal bond properties, more panels were prepared following the same method, this time using only two pre-pregs made with 600 g/m² fiber mats for the first ones and only one pre-preg made with a single 1200 g/m² fiber mat for the second ones. Those composites were pressed using 2 mm thick gauges.

Composites conditioning and testing

All samples were stored in the same conditions (room at 20 °C and relative humidity 62%) to ensure that their moisture content was the same before testing.

The panels were then cut in 170 × 20 mm samples to perform traction mechanical testing and calculate both Modulus of Elasticity (MOE) and Tensile strength (TS), 50 × 50 mm samples for 24-h cold water resistance testing and 50 × 50 mm for internal bond testing. To perform Fourier Transform Infra-Red (FTIR) testing, a mass of approximately 8 g was taken from three boards, pressed at 10% MC for 35 min, 20% MC for 35 min, and 20% MC for 70 min and also from one nonpressed pre-preg, all showing the same fiber content: 52±0.8%. All were grinded and screened through a 125-µm sieve, then compressed with spectrometer

grade potassium bromide (KBr) into micro-disks, using 3 mg of product for 160 mg of KBr (0.18%).

An Instron 4467 testing machine with a load cell of 30 kN was used for traction and internal bond testing. 24-h cold water swelling testing was performed following the French standard NF EN 622-2.[19] All results shown below are an average of 10 20 values for each parameter in the case of traction, 6 12 values for water resistance and 6 values for internal bond. FTIR testing was performed on a Shimadzu IRaffinity1 spectrometer. FTIR Spectra were recorded at 2 cm^{-1} and a total of 60 scans were accumulated before Fourier transform.

Results and discussion

Optimization of the multi-layer composite

Influence of moisture content

As the curing reaction required water,[17,18] a too small amount of it brings poor mechanical resistance values: a MOE of only 3.64 GPa for 10% of MC (moisture content). The curing reaction is then incomplete. Going up to 15% MC improved significantly the mechanical properties: 5.33 GPa and the best result is for 20% MC: 5.58 GPa. Increasing MC further causes a decline of the properties: 5.26 GPa for 25% MC. The MC has not been tested at higher values as it is known that going any higher than 25% makes the fiber mats to spread under pressing, causing a significant drop in mechanical properties.[17] In order to investigate on chemical changes within the composites, FTIR spectra of uncured and cured composites were recorded (Figure 1). Additional spectra of raw mimosa and fiber material were recorded as well for peak assignment purpose. All samples containing tannin showed three distinct strong peaks at ~ 1615 , ~ 1508 , and $\sim 1452\text{ cm}^{-1}$ identified as phenolic C=C aromatic stretch.

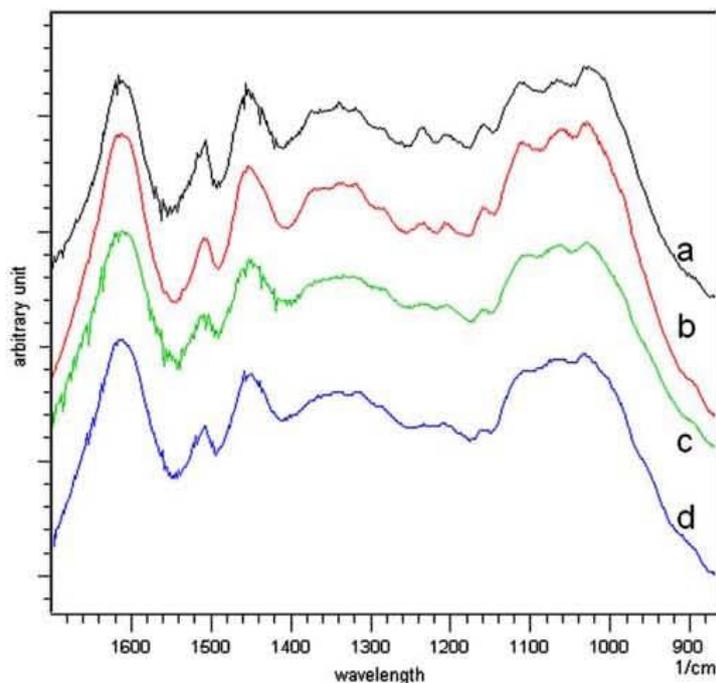


Figure 1. FTIR spectra of uncured composite (a), 10% MC 35 min (b), 20% MC 35 min (c), and 20% MC 70 min (d) composites.

Table 1. Effect of moisture content on mechanical properties.

n° of the sample set	Fiber mats	Moisture content (%)	Pressure (bar)	Pressing time (min)	Temperature (°C)	Density (Kg/m ³)	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	24 h water swelling (%)
1	3 × 600 g/m ²	10	15	35	130	895 ± 84	3.64 ± 0.52	26.2 ± 5.6	21.1 ± 1.1
2	3 × 600 g/m ²	15	15	35	130	1128 ± 41	5.33 ± 0.35	47.3 ± 3.8	13.0 ± 1.6
3	3 × 600 g/m ²	20	15	35	130	1177 ± 58	5.58 ± 0.49	53.6 ± 6.0	12.1 ± 0.8
4	3 × 600 g/m ²	25	15	35	130	1159 ± 50	5.26 ± 0.27	53.9 ± 5.2	12.8 ± 1.1
NF EN 622-2 requirement					Material under strain, dry environment		≥ 2.7	–	≤ 35
					Material under high strain, wet environment		≥ 4.5	–	≤ 17

[20,21] In the 1400–900 cm^{-1} range, several peaks can be observed. Of interest are the peaks in the 1250–1000 cm^{-1} range that can be related to the C–O linkage in both lignocellulosic and tannic material. Amongst them, the peak at $\sim 1112 \text{ cm}^{-1}$ can be attributed to C–O–C stretching.[20] The peak at 1156 cm^{-1} may also be attributed to C–O–C stretching as well, in the cellulose I and II. An additional peak at 1285 cm^{-1} is reported in the literature as being a signature of the pyran-derived ring structure of flavonoid-based tannins, and is assigned as another C–O ethereal stretching vibration.[22,23] In the present case, this peak appears in some of the recorded spectra as a shoulder in a broader peak in the 1380–1250 cm^{-1} range.

It can be seen that the overall height of the peaks in the 1250–1000 cm^{-1} range is decreasing with the curing of the composites, and the ratio between the three C=C peaks is changing. The state in the cross-linking process may be determined by the height of the 1615 cm^{-1} peak in which an additional signature of N–H bend is overlaid. N–H type linkage appears in the formation of benzylamine bridges in the reaction between hexamine decomposition products and tannins.[12,17] The C=C 1452 cm^{-1} peak was taken as a reference and its absorbance compared to that of the 1615 cm^{-1} peak by the ratio A_{1615}/A_{1452} which gives an evolution of the N–H links in the hardening process. Results shown in (Table 2) indicates a gap between unreacted and reacted composites and an increasing of N–H content between composites pressed with 20% and 10%MC (18.8% decreasing) and between 20% MC composites with 35 min and 70 min pressing time (16.8% increasing).

Influence of curing pressure

At an MC of 15%, increasing the pressure from 15 to 20 bars and then to 25 bars decreases the mechanical properties of the composite: 5.33 GPa for 15 bars, 4.92 GPa for 20 bars, and 4.83 GPa for 25 bars. When the MC is at 20% the effect is the opposite: MOE values are 5.58 GPa for 15 bars, 5.77 GPa for 20 bars, and 5.97 GPa for 25 bars. However, the density of the composite made at 15 bars was slightly under the densities of the two other made at 20 and 25 bars. When looking at the specific modulus, the one at 15 bars appears to be better than the others: for a density of 1, the values are 4.74 GPa for 15 bars, 4.38 GPa for 20 bars, and 4.59 GPa for 25 bars. It is because lower press pressure allows steam to easily go out the fiber mat while curing [17] and, thus, reduces the internal constraints that may weaken the final composite.

Influence of curing time

The best result is observed for 35 min of curing: 5.58 GPa. With only 25 min, the value is lower: 5.00 GPa, because the reaction is not completely finished. Table 2 shows an increase of the cross-linking with longer pressing time. On the other hand, with a longer curing time of 45 min, the MOE shows a lower value: 4.54 GPa. It is supposed that the composite physical structure shrinks under the action of heat, by removal of the bound water within the fibers

Table 2. A_{1615}/A_{1452} absorbance ratio for uncured, 10% MC 35-min, 20% MC 35-min, and 20% MC 70-min composites.

Pressing time (min)	Moisture content (%)	A_{1615}/A_{1452} ratio	Diff. with 20% MC 35 min (%)
0		1.040	–100.0
35	10	1.125	–18.8
35	20	1.143	0.0
70	20	1.161	16.8

further than the equilibrium moisture content, deteriorating the overall behavior of the composites. That should be confirmed in further analysis of the MC after pressing.

Influence of curing temperature

A temperature of 130 °C was chosen to ensure not to deteriorate the materials during the reaction, but this is offset by a very long curing time. Two different temperatures were tested to lower this duration: 160 °C (20 min curing time) and 190 °C (8 min curing time). The results were close to each other: 5.11 GPa for 160 °C and 5.10 GPa for 190 °C, but less than the 5.58 GPa which was obtained for 35 min of curing time. The drop is no higher than 10% so an augmentation of the curing temperature may be considered for industrial purposes.

Comparison with UD fibers reinforced composites

Additional composites were prepared using unidirectional flax mats. Woven mats may be used when a higher mechanical resistance is required in a certain direction rather than in any direction. Different combinations of fibers and orientations were tested (see Table 6). Mainly, composites made of a single layer of NW mat as a core and four layers of UD mats on each side. Those UD mats were piled up either all in the same orientation (0° orientation) or perpendicular to each other (0°/90° orientation). Control composites were made, with only NW mats or only UD mats also using the two 0° and 0°/90° fibers orientations.

For the NW ones, the MOE is 4.90 GPa which is an average value considering their low density of 0.98. With the UD mats, when all fibers are in the same direction the MOE goes up to 12.00 GPa for a density of 1.32 and if half the fibers are angled perpendicularly, this value drops to 6.92 GPa, the density being quite the same (1.29).

The composites made with both NW and UD fibers show lower results than the ones using only NW or only UD fibers. A 3.60-GPa modulus is obtained for the ones with UD fibers all in the same direction and 4.52 GPa for the ones with UD fibers placed perpendicular to each other. If we look at the specific modulus, those two composites actually show similar properties: 4.53 GPa for the ones with parallel UD fibers and 4.52 GPa for the ones with perpendicular UD fibers.

Replacing a part of the NW mats by UD mats in this way does not improve the tensile properties of the composite but one can expect some improvement in flexural properties, which have not been tested yet. On the other hand, analysis showed that the UD pre-pregs employed with NW ones had higher fiber content: NW pre-pregs were 50% fibers, 50% resin and the UD pre-pregs were 70% fibers, 30% resin. Higher resin content may be required to increase the mechanical efficiency of those UD fibers.

Water resistance of the composites

In addition to the mechanical testing, tests were performed to verify the resistance of the composites to water, following the European norm EN 622-2. Results are shown in the Tables 1–5. Not all the composites were tested this way, due to a lack of materials.

It can be seen that all the composites made at 130 °C have very similar results except for the one with a MC of 10.0%. For these, the swelling after 24 h in cold water (20 °C) is between 11.7% and 13.0%. The worst value (13.0%) is for the one pressed at 15 bars with a MC of 15% and the best (11.7%) is for the one pressed at 25 bars with a MC of 20%. For the 10% MC composite, the result is much higher: 21.1% of swelling. In this case, the MC of the composite was too low to ensure a full cure of the materials, and a lot of unreacted

Table 3. Effect of curing pressure on mechanical properties.

n° of the sample set	Fiber mats	Moisture content (%)	Pressure (bar)	Pressing time (min)	Temperature (°C)	Density (Kg/m ³)	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	24h water swelling (%)
3	3 × 600 g/m ²	20	15	35	130	1177 ± 58	5.58 ± 0.49	53.6 ± 6.0	12.1 ± 0.8
5	3 × 600 g/m ²	20	20	35	130	1318 ± 60	5.77 ± 0.59	63.0 ± 6.5	12.0 ± 0.7
6	3 × 600 g/m ²	20	25	35	130	1299 ± 34	5.97 ± 0.64	59.3 ± 3.1	11.7 ± 0.9
2	3 × 600 g/m ²	15	15	35	130	1128 ± 41	5.33 ± 0.35	47.3 ± 3.8	13.0 ± 1.6
7	3 × 600 g/m ²	15	20	35	130	1183 ± 40	4.92 ± 0.51	54.5 ± 5.7	–
8	3 × 600 g/m ²	15	25	35	130	1135 ± 72	4.83 ± 0.69	48.5 ± 10.7	–
NF EN 622-2 requirement									
			Material under strain, dry environment				≥ 2.7	–	≤ 35
			Material under high strain, wet environment				≥ 4.5	–	≤ 17

Table 4. Effect of curing time on mechanical properties.

n° of the sample set	Fiber mats	Moisture content (%)	Pressure (bar)	Pressing time (min)	Temperature (°C)	Density (Kg/m ³)	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	24 h water swelling (%)
9	3 × 600 g/m ²	20	15	25	130	1155 ± 61	5.00 ± 0.36	51.0 ± 4.8	—
3	3 × 600 g/m ²	20	15	35	130	1177 ± 58	5.58 ± 0.49	53.6 ± 6.0	12.1 ± 0.8
10	3 × 600 g/m ²	20	15	45	130	1172 ± 80	4.54 ± 0.93	57.6 ± 5.8	—
NF EN 622-2 requirement				Material under strain, dry environment Material under high strain, wet environment			≥ 2.7 ≥ 4.5	— —	≤ 35 ≤ 17

Table 5. Effect of curing temperature on mechanical properties.

n° of the sample set	Fiber mats	Moisture content (%)	Pressure (bar)	Pressing time (min)	Temperature (°C)	Density (Kg/m ³)	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	24 h water swelling (%)
3	3 × 600 g/m ²	20	15	35	130	1177±58	5.58±0.49	53.6±6.0	12.1±0.8
11	3 × 600 g/m ²	20	15	20	160	1156±64	5.11±0.50	56.1±5.2	10.4±1.0
12	3 × 600 g/m ²	20	15	8	190	1168±41	5.10±0.54	54.8±4.6	—
NF EN 622-2 requirement							≥2.7	—	≤35
							≥4.5	—	≤17

Table 6. Mechanical properties of composites made of unidirectional (UD) and nonwoven (NW) fiber mats. 0°: layers piled with fibers all in the same orientation, 0/90°: layers piled with fibers arranged perpendicularly in one fiber mat to another

n° of the sample set	Fiber mats	Fibers' orientation	Density (Kg/m ³)	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)
15	3 × NW 600 g/m ²	—	981 ± 37	4.90 ± 0.14	45.9 ± 3.1
16	4 × UD 180 g/m ² + 1 × NW 600 g/m ² + 4 × UD 180 g/m ²	0°	793 ± 13	3.60 ± 0.21	29.5 ± 2.3
17	4 × UD 180 g/m ² + 1 × NW 600 g/m ² + 4 × UD 180 g/m ²	0°/90°	1000 ± 12	4.52 ± 0.11	45.2 ± 2.9
18	12 × UD 180 g/m ²	0°	1322 ± 13	12.00 ± 0.61	178.1 ± 9.2
19	12 × UD 180 g/m ²	0°/90°	1292 ± 22	6.92 ± 0.53	94.3 ± 9.2
NF EN 622-2 requirement	Material under strain, dry environment			≥ 2.7	—
	Material under high strain, wet environment			≥ 4.5	—

Table 7. Mechanical properties of single-layer and multi-layer composites.

n° of the sample set	Fiber mats	Moisture content (%)	Pressure (bar)	Pressing time (min)	Temperature (°C)	Density (Kg/m ³)	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	24 h water swelling (%)	Internal bond (MPa)
13	1 × 1200 g/m ²	20	15	35	130	1118 ± 25	5.69 ± 0.27	53.6 ± 3.6	11.2 ± 2.3	1.65 ± 0.55
14	2 × 600 g/m ²	20	15	35	130	1138 ± 65	5.42 ± 0.33	56.3 ± 6.6	12.8 ± 0.9	1.75 ± 1.11
NF EN 622-2 requirement		Material under strain, dry environment Material under high strain, wet environment					≥ 2.7 ≥ 4.5	– –	≤ 35 ≤ 17	≥ 0.6 ≥ 0.8

tannins with OH groups remains, making the fixation of water much easier. The composite cured at 160 °C show slightly better results with an average of 10.4% of swelling but more testing must be done to have an overview of the effect of curing temperature on this property (Table 6).

Influence of the layers on the composite properties

Traction testing

As they were easier to cut and to impregnate, it was decided from the beginning to make composites with multiple layers of thin fiber mats instead of a single thick one. Yet, it is important to know if this choice impacts significantly the quality of the composites.

When the mechanical properties of the single-layer composites to the double-layer ones are compared, a small difference can be seen: the MOE value is 5.69 GPa for the single-layer and 5.42 GPa for the double-layer. It is a 3% drop which is inferior to the standard deviation (5 to 6%, see Table 7), so the difference is not significant. Furthermore, the rupture of the double-layer samples occurs in the same way as the single-layer ones – a clear crack perpendicular to the tension direction, without delamination between the two fiber mats forming the composite.

Internal bond strength testing

The literature on the first tannin–hexamine composites made with multiple fiber mats reports a weak interfacial adhesion; the composites were easily delaminated at the bond between layers.[17] With this new manufacturing method, results are improved: the double-layer composites have an average internal bond value similar to the single-layer ones. Although the interface between the two layers is still a privileged area for initiating the delamination, the structure of the multi-layer composite is strong enough to reach the same properties as the single-layer one.

Water resistance testing

Regarding the behavior of the material to water, results are also close to one another: the average swelling is 12.8% for the two-layer composites and 11.2% for the single-layer one. As the water swelling seems mainly sensitive to the fiber content of the material,[17] this difference may be explained by a slightly higher fiber content of the double-layer composite: 51.8%, compared to the 49.4% of the single-layer ones. Those values are both lower than the ones of composites using a resin with NaOH which was about 16–22%,[17,18] and meet the most restrictive NF EN 622-2 requirements (Table 7).

Conclusion

It has been found that for composite making, natural pH tannin hexamine matrix gives better results in terms of mechanical properties than the pH corrected one with NaOH usually used for wood gluing. The amount of NaOH in the resin (which remains unreacted after composite manufacture) causes a higher sensibility to moisture changes and direct water exposure. And in some way reduce the average strength of the composite. By removing NaOH from the resin formulation, the bonding between fibers is better and makes possible a multi-layer construction that has been proven to be almost impossible with the pH10 resin while having

mechanical properties much higher than the European norm EN 622-2 requirements. This is a major improvement in the process, allowing a quicker pre-drying phase, a better control of the overall moisture content cross the composite section and the possibility to create sandwiches with different kind of fabrics. First experiments with both nonwoven and unidirectional fibermats confirmed this, but there are more to be done to find a good combination of those different kinds of fibers.

References

- [1] Wool RP, Sun XS. Bio-based polymers and composites. Burlington (US-MA): Elsevier Academic Press; 2005. p. 56 148.
- [2] Yu L. Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. Hoboken (US-NJ): Wiley; 2010. p. 1 433.
- [3] Raquez JM, Deléglise M, Lacrampe MF, Krawczak P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: a critical review. *Prog. Polym. Sci.* 2010;35:487 509.
- [4] Tan SG. Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: a review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2010;46:1581 1590.
- [5] El Mansouri NE, Pizzi A, Salvado J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007;103:1690 1699.
- [6] El Mansouri NE, Pizzi A, Salvado J. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. *Holz Roh Werkst.* 2007;65:65 70.
- [7] Oksman K, Skrifvars M, Selin JF. Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Compos. Sci. Technol.* 2003;63:1317 1324.
- [8] Bakare IO, Okieimen FE, Pavithran C, Abdul Khalil HPS, Brahmakumar M. Mechanical and thermal properties of sisal fiber-reinforced rubber seed oil-based polyurethane composites. *Mater. Des.* 2010;31:4274 4280.
- [9] Liu Z, Erhan SZ, Akin DA, Barton FE. "Green" composites from renewable resources: preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites. *J. Agric. Food Chem.* 2006;54:2134 2137.
- [10] Pizzi A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding opportunities and issues. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2006;20:829 846.
- [11] Lei H, Pizzi A, Du G. Environment-friendly, mixed tannin/ligninwood resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008;107:203 209.
- [12] Pichelin F, Nakatani M, Pizzi A, Wieland S, Despres A, Rigolet S. Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde free tannin adhesives. *For. Prod. J.* 2006;56:31 36.
- [13] Kamoun C, Pizzi A. Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener, Part 1 Mechanisms. *Holzforsch. Holzverw.* 2000;52:16 19.
- [14] Kamoun C, Pizzi A. Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener, Part 2, Recomposition of intermediate reactive compound. *Holzforsch. Holzverw.* 2000;52:66 67.
- [15] Carpentier D, Krebs A. Composites écologiques à base de non-tissés en fibres naturelles et de matrices naturelles à destination de l'industrie. Student research report. Epinal (France): Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois, Université de Lorraine; 2009.
- [16] Massetau B, Loiseau F. Composites industriels écologiques à base de fibres et matrices naturelles. Student research report. Epinal (France): Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois, Université de Lorraine; 2009.
- [17] Pizzi A, Kueny R, Lecoanet F, Massetau B, Carpentier D, Krebs A, Loiseau F, Molina S, Ragoubi M. High resin content natural matrix-natural fibre biocomposites. *Ind. Crops Prod.* 2009;30:235 240.
- [18] Nicollin A, Kueny R, Toniazzo L, Pizzi A. High density biocomposite from natural fibers and tannin resin. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2012;26:1537 1545.
- [19] Fibreboards - Specifications - Part 2: Requirements for hardboards. European Norm EN 622-2; 2003.
- [20] Poljansek I, Krajnc M. Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resin by in-line FTIR spectroscopy. *Acta Chim. Slov.* 2005;52:238 244.
- [21] Fernandez K, Agosin E. Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-transform mid-infrared spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 2007;55:7294 7300.

- [22] Edelman A, Lendl B. Toward the optical tongue: flow through sensing of tannin-protein interactions based on FTIR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2002;124:14741-14747.
- [23] Socrates G. *Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd ed. Hoboken (NJ): Wiley; 2001. p. 101-104.

4.1.2. Effect of fibre configurations on mechanical properties of flax tannin composites

« *Effet de la configuration des fibres sur les propriétés mécaniques de composites lin / tannin.* »

Auteurs : J. Zhu¹, J. Njuguna^{1, 6}, H. Abhyankar¹, H. Zhu², D. Perreux³, F. Thiebaud³, D. Chapelle³, A. Pizzi^{4, 5}, A. Sauget⁴, A. de Larminat⁷ et A. Nicollin⁴.

1 : Centre des Technologies Automobiles, Université de Cranfield, Cranfield, Bedfordshire, MK43 0AL, Royaume-Uni.

2 : Département Santé de Cranfield, Université de Cranfield, Cranfield, Bedfordshire, MK43 0AL, Royaume-Uni.

3 : MAHYTEC, 210 Avenue de Verdun, 39100 Dole, France.

4 : LERMaB – ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

5 : Université du Roi Abdulaziz, Jeddah, Arabie Saoudite.

6 : Institut pour l'Innovation, le Design et la Durabilité, Université Robert Gordon, Aberdeen AB25 1HG, Royaume-Uni.

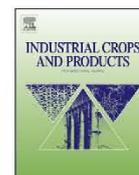
7 : Altran, 2 rue Paul Dautier, 78457 Vélizy-Villacoublay, Paris, France.

Résumé :

Les composites à base de tannin renforcés de lin ont le potentiel pour être utilisés dans des applications automobiles, du fait de leurs avantages environnementaux et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Dans cet article, les effets de la configuration des fibres sur les propriétés mécaniques des composites lin/tannin ont été étudiés, pour trois différents angles de superposition de tissus non-tissés et tissés (UD, $[0^\circ, 90^\circ]_2$ et $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$). Les composites tannin/lin ont été préparés via moulage par compression. Les éprouvettes réalisées ont ensuite été caractérisées pour les propriétés en tension quasi-statiques, les propriétés mécaniques dynamiques et la résistance aux impacts de faible énergie. Le mécanisme de rupture a été étudié plus en détail par la microscopie et a démontré la nécessité d'une amélioration de l'adhésion fibre/résine. Cette étude montre que le composite renforcé par du tissu UD présente de meilleurs résultats de résistance et de module en tension tandis que les composites $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$ donnent les meilleures performances en absorption d'énergie à l'impact.

Mots-clés : *Placage, fibres de lin, biocomposites, tannins, moulage par compression.*

Publication acceptée le 21 juin 2013



Effect of fibre configurations on mechanical properties of flax/tannin composites



J. Zhu^a, J. Njuguna^{a,f,*}, H. Abhyankar^a, H. Zhu^b, D. Perreux^c, F. Thiebaud^c, D. Chapelle^c, A. Pizzi^{d,e}, A. Sauget^d, A. de Larminat^g, A. Nicollin^d

^a Centre of Automotive Technology, Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire, MK43 0AL, UK

^b Cranfield Health, Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire, MK43 0AL, UK

^c MAHYTEC, 210 avenue de Verdun, 39100 Dole, France

^d LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, 88051 EPINAL cedex 9, Epinal, France

^e King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

^f Institute for Innovation, Design and Sustainability, Robert Gordon University, Aberdeen AB25 1HG, UK

^g Altran 2, rue Paul Dautier 78457 Vélizy-Villacoublay, Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2013

Received in revised form 20 June 2013

Accepted 21 June 2013

Keywords:

Laminate

Flax fibre

Biocomposite

Tannin

Compression moulding

ABSTRACT

Flax reinforced tannin-based composites have a potential to be used in vehicle applications due to the environmental advantages and good mechanical properties. In this paper, the effects of fibre configuration on mechanical properties of flax/tannin composites were investigated for nonwoven and woven fabric lay-up angles (UD, $[0^\circ, 90^\circ]_2$ and $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$). The tannin/flax composites were prepared by compression moulding. The manufactured specimens were then characterized for quasi-static tensile properties, dynamic mechanical properties and low-energy impact performance. Failure mechanism was further investigated using microscopy and demonstrated the need for further adhesion improvements. The study shows that the UD fabric reinforced composite performs better in tensile strength and modulus whereas $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$ composite provides the best impact energy absorption performance.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Natural fibre-reinforced composites have attracted the interest of many industries (Kalia et al., 2011) due to their comparative mechanical properties and outstanding bio-degradability characteristics. Natural fibres are known to be bio-degradable, CO₂ neutral (remove carbon dioxide from the atmosphere), low density/price and non-toxic, compared to the established synthetic fibres (Bos, 2004; Fan et al., 2011). Flax fibres like other lingnocellulosic fibres are inexpensive, have good recyclability, and are widely investigated for manufacturing composites.

In the area of flax fibre reinforced composites, most of the research (Bos et al., 2006; Van de Velde and Kiekens, 2001; Van Den Oever et al., 2000; Åkesson et al., 2011) focuses on polypropylene (PP)-based, epoxy-based (synthetic and natural) and polylactic acid (PLA)-based composites. Polypropylene (PP) is the most common synthetic thermoplastic matrix for flax fibre reinforcement on account of its low density, low thermal expansion,

good resistance to water and recyclability. Garkhail et al. (2000) used maleic-anhydride grafted PP (MA-PP) to prepare the flax composites through two processing methods: film-stacking and paper-making process. The effects of alignment structure of flax fibres in PP based composite was addressed by Van Den Oever et al. (2000). Synthetic thermosets including epoxy, phenolic etc. are also used for the preparation of flax composites. For example, the tensile deformation behaviour of polyester resin/flax thermoset composites was studied by Hughes et al. (2007). In addition to the synthetic polymer matrices, the use of bio-polymers as matrix materials has been increasing rapidly in the recent years. Saiah et al. (2009) reinforced the thermoplastic derived from wheat flour by flax fibres and used X-ray diffraction to analyze the crystallinity of the fibres. The increase in fibre content led to the increase in intensity of peaks at 2θ of 15.1°, 16.8°, 22.7° and 34.4°, corresponding to crystalline structure of flax fibres. Adekunle et al. (2012) manufactured flax/bio-thermoset (methacrylated soybean oil and methacrylic anhydride modified soybean oil) composites with different fibre stacking sequences and lay-up angles, leading to the maximum tensile strength of 119 MPa and Young's modulus of 14 GPa. Åkesson et al. (2011) fabricated the flax-reinforced PLA composite, which was cured at elevated temperature via compression moulding. They performed DMA analysis and found that the storage modulus of PLA composites reinforced with 70 wt% flax fibres is 9.32 GPa and

* Corresponding author at: Centre of Automotive Technology, Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire, MK43 0AL, UK. Tel.: +44 01234 754186.

E-mail addresses: j.njuguna@cranfield.ac.uk, njugunajak@yahoo.co.uk (J. Njuguna).

Table 1
Selected examples of mechanical properties of flax fibre reinforced composites.^c

Fibre/matrix	Processing	Tensile strength	Tensile modulus	Impact strength	Reference
Flax/bio-thermoset (MSO) ^a	Compression moulding	50–120 MPa	6–15 GPa		Adekunle et al. (2012)
Flax/bio-thermoset (MMSO) ^b	Compression moulding	50–120 MPa	7–15 GPa		Adekunle et al. (2012)
Arctic flax/epoxy (50:50)	Resin transfer moulding	280 MPa	40 GPa		Oksman (2001)
Plain woven flax/epoxy	Hand lay-up			17–35 kJ/m ²	Muralidhar et al. (2012)
Plain-woven flax/thermoset	Compression moulding	280 MPa	32 GPa	(Charpy) 15 kJ/m ²	Adekunle et al. (2011)
Flax/lactic acid resins (70:30)	Compression moulding	62 MPa	9 GPa		Åkesson et al. (2011)
Flax/PLA (polyactic acid)	Injection moulding	40–55 MPa	3–6 GPa	(Charpy) 9–11 kJ/m ²	Bax and Müssig (2008)

^a Methacrylated soybean oil.

^b Methacrylic anhydride-modified soybean oil.

^c See in Section 1.

3.29 GPa at 20 °C and 140 °C, respectively. Table 1 exhibits some mechanical properties of selected flax reinforced polymer composites through recent research.

One possible matrix for fully bio-degradable flax composites is tannin resins (bio-resins) from plant sources (e.g. wattle, myrtle, pine etc.). Tannins contain many phenolic rings and have a high molecular range of 500–2000 and are chemically grouped into hydrolysable and condensed tannin. The hydrolysable tannin is capable of hydrolysing in certain conditions (e.g. alkalis, acids and enzymes), whereas the condensed tannin is more

stable and suitable to produce resins (Pizzi and Mittal, 2003). Tannin crosslinking by formaldehyde via methylene or methylene ether bridges in a polycondensation reaction is the traditional chemistry for tannins to function as exterior-grade weather-resistant wood adhesives (Pizzi, 1983, 1994; Pizzi and Mittal, 2003). To decrease or completely eliminate formaldehyde emission during processing, the use of hexamethylenetetramine (hexamine) was developed as an effective alternative to traditional hardeners (Fig. 1). Compared to the widely reported tannins for adhesive applications (Bisanda et al., 2003), there are only a small number of

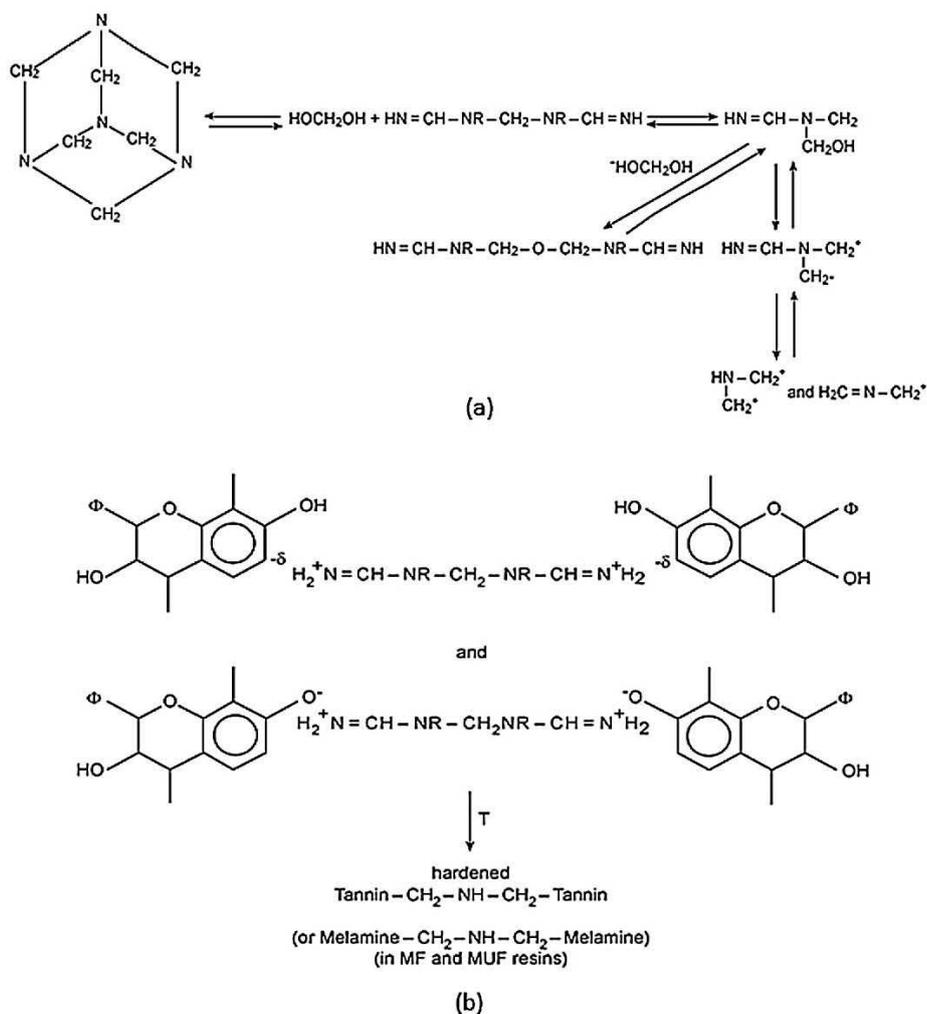


Fig. 1. The chemical reaction between tannin and hexamine: (a) decomposition of hexamine; (b) polycondensation of condensed tannin (Pichelin et al., 1999).

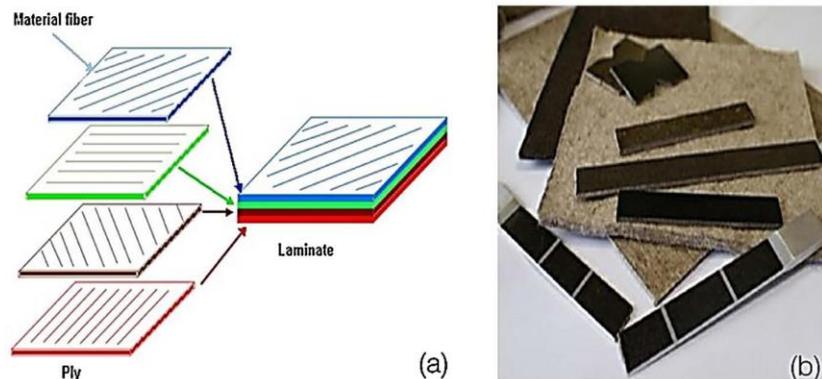


Fig. 2. (a) The vary of lay-up angles in the laminate; (b) resulted bio-composites.

papers about tannin matrix composites. Coir fibre reinforced tannin composites were recently studied by Vilmar et al. (Barbosa et al., 2010) for potential use in automotive applications as internal parts. Ndazi et al. (2006) manufactured composite panel boards from rice husks and mimosa tannin resins. The use of tannin matrix has garnered attention for the following reasons: (i) non-toxic nature of tannin and related hardeners; (ii) wide availability of tannin and resulted cheaper cost; (iii) fast curing rate of tannin resins. The environmental and economic benefits of tannin composites have attracted lots of attention from auto industry. The composite made from tannin and flax fibres could potentially offer desirable characteristics aiming at reducing the environmental footprint of superlight electric vehicles through the use of bio-materials for load-bearing parts such as vehicle body panels, crash elements, side panels and body trims (Fan et al., 2011; Zhu et al., 2012).

Whole bioresin/flax fibre-reinforced composites suitable for structural applications (e.g. in load bearing automotive parts) are yet to be realized. On-going research to improve the resin–natural fibres interface remains the key challenge and as a result, the flax/tannin composites publications are rare in the open literature. An important study on the non-woven flax mats as reinforcement in flax/tannin composites was conducted by Pizzi et al. (2009) who reported 50% increase of tensile strength from 536 to 727 kg/m³. They studied two tannin resins formulations: (1) mimosa tannin with 5% hexamine as hardener; and (2) mixed tannin/lignin resins in 50/50 solid content. The fibre configuration which plays a significant part in mechanical properties for these composites is not investigated in the literature and such works are yet to be reported in the open literature.

Therefore, our work builds up on our earlier studies (Pizzi et al., 2009; Fan et al., 2011; Zhu et al., 2012) by focusing on the effects of fibre configurations on mechanical properties of flax/tannin composites. The temperature dependency of mechanical properties was indicated through DMA characterization. Tensile properties including the values and the failure mechanisms were obtained using the digital image correlation (DIC) tensile measurement, followed by the scanning electronic micrograph (SEM) on the failed samples. The drop weight impact tests were also performed to show the dynamic impact resistance, which plays an important role for automotive structural parts.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Non-woven flax mats (areal weight 1200 g/mm², thickness 5 mm) were provided by CETELOR, Epinal, France and were

Table 2
Investigated flax/tannin composite systems.^a

Composite type	Fabric type	Fabric alignment	Number of layers
A	Non-woven	–	2
B	UD woven	UD (0°)	8
C	UD woven	[0°, 90°] ₄	8
D	UD woven	[0°, +45°, 90°, –45°] ₂	8

^a See in Section 2.1.

untreated chemically. The unidirectional fabrics (areal weight 180 g/mm², thickness 0.35 mm) provided by LINEO were pre-coated for epoxy impregnation. Mimosa tannin resin was supplied by Silva Chimica, S. Michele Mondovi, Italy. As shown in Table 2, the non-woven flax mat/tannin composites were denoted as type A, while woven fabric-reinforced laminate composites were manufactured as type B, C and D with different lay-up angles (see Fig. 2). All the laminates had the fibre content of around 50% in weight and a target thickness of 3 mm, and specimen was machined into the required sizes for tests and characterisations.

2.2. Preparation of composites

Compression moulding process was used to produce all of the tannin-based laminate composites. Proper drying of flax fibres was carried out prior to the fabrication to avoid poor adhesion between fibres and matrix. The composite plates were fabricated using a 100 t hydraulic press with servo-component allowing an accurate control of the consolidation pressure. The pressing blocks of the press were surrounded by an electric furnace with multi-segments controller for programming polymerization cycle. Additionally, a small-diameter thermocouple was placed in the mould in order to measure temperature accurately. To reduce the thermal inertia of the mould for the optimization of curing and consolidation cycle, a thin-walled aluminium mould was used. Quality and repeatability requirements imposed to systematically respect a strict fabrication protocol from the mould preparation.

2.3. Characterization and mechanical testing

2.3.1. Dynamic mechanical thermal analysis

Dynamic mechanical analysis was conducted in a Thermal Analysis Instruments Q800 DMA using single cantilever bending mode and liquid nitrogen cooling system. The temperature range was from room temperature to 250 °C at a heating rate of 3 °C/min and a frequency of 1 Hz. One specimen was tested for every composite type and the testing surface area was about 35 mm × 12 mm. The effect of temperature on mechanical parameters (e. g. storage



Fig. 3. DIC technique applied to provide micro-scale information.

modulus, loss modulus and $\tan \delta$) was analyzed from the obtained results.

2.3.2. Scanning electron microscope

The cross-section surface topographies of the composites after tensile testing were examined using a XL30 SFEQ analytical high resolution scanning electron microscope (SEM), supplied by FEI. Prior to SEM investigation, the test specimens were vacuum-coated with thin layers of gold powder to avoid the electrical charging during analysis. The whole examination was carried out at 5 V and room temperature to produce micrographs of surfaces at various magnifications.

2.3.3. Quasi-static tensile tests

The flat coupon tensile test was carried out on the Instron 50/100 kN machine according to ASTM D3039 at the cross head speed of 2 mm/min. The test specimens were cut at the standard size of 250 mm \times 25 mm and an average thickness of 2.5 mm. To obtain micro-scale elongation information for accurate surface strain, digital image correlation (DIC) system was applied during the tensile tests of each specimen (see Fig. 3).

2.3.4. Low-energy impact tests

Impact strength is greatly influenced by various factors, such as the fibre architecture and matrix/fibre adhesions. The drop-tower tests were performed using an Instrumented Falling Weight Impact Tester, Type 5, according to ASTM D7136, to provide the impact information like maximum force and impact energy. Through

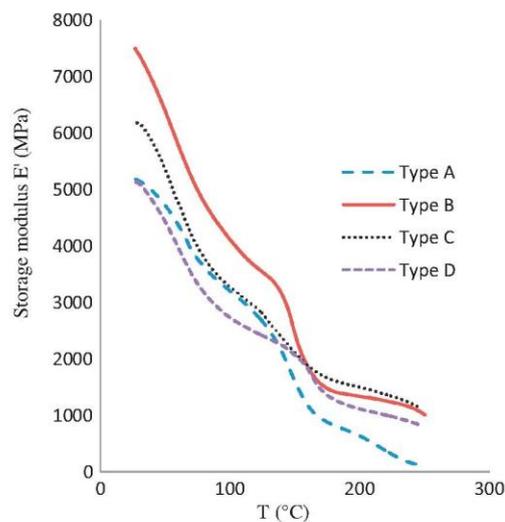


Fig. 4. Variation of storage modulus of the flax/tannin composites.

Newton's law, the total input energy was determined by the impactor mass and the nominal impact velocity of 3 m/s. 100 mm \times 150 mm specimens (regular plaques) with average thickness of 2.5 mm were tested.

3. Results and discussion

3.1. Effect of fibre configurations on DMA results

Dynamic mechanical analysis was carried out to study the effect of temperature on the viscoelastic properties of tannin/flax composites. Three important parameters – storage modulus (E'), loss modulus (E'') and $\tan \delta$ (the ratio of E''/E'), were obtained over the temperature range from room temperature to 250 °C. The recorded viscoelastic data are plotted as Figs. 4–6 on the basis of each parameter, and Table 3 summarizes the transition temperatures and other characteristic properties. The DMA analysis could be further clarified with neat cured tannin resins, however to date, the author has not managed to cure tannin resins without fibres. This can also be clarified by the complete lack of literature on DMA properties of cured neat tannin resins, except for cured neat tannin adhesives (Vázquez et al., 2012), the results of which are not comparable to the resins used for the study.

The storage modulus of unwoven flax mat reinforced composite (type A) at 27 °C was 5.4 GPa, displaying a fairly good correlation with results (Young's modulus of 6.4 GPa) obtained from tensile tests (see in following chapter 3.2). In terms of the woven flax/tannin composites (type B, C and D), the initial storage modulus follow the trend B > C > D. The UD (0°) composite (type B) showed the highest the modulus (7.5 GPa) attributable to reinforce angle of 0°. The storage modulus decreases with increasing the fibre

Table 3
Summary of DMA results of flax/tannin composites.^a

Composite type	E' at 27 °C (GPa)	E'' at 27 °C (MPa)	T_g of composite (°C)	Onset of degradation (°C)
A	5.3	194	61	150
B	7.5	516	–	160
C	6.2	345	60	–
D	5.1	379	60	158

^a See in Section 3.1.

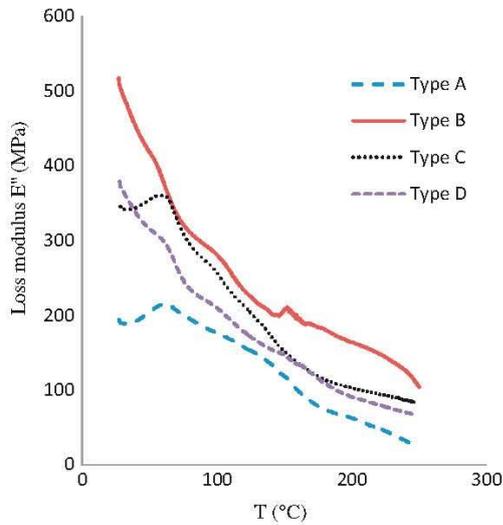


Fig. 5. Variation of loss modulus (E'') of flax/tannin composites.

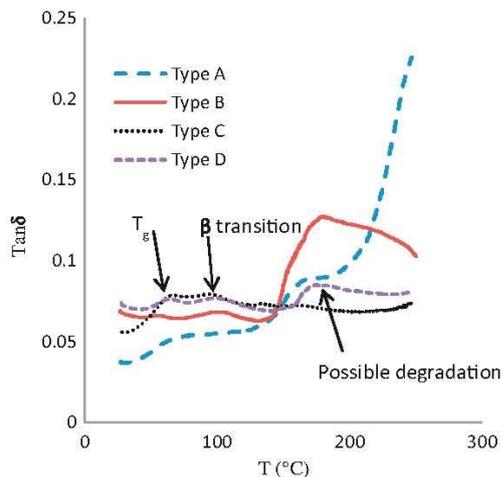


Fig. 6. Variation of $\tan \delta$ of flax/tannin composites.

orientation from 0° to 90° according to the equation (De and White, 1996).

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\cos^2 \theta}{E_L} + \frac{\sin^2 \theta}{E_T} \quad (1)$$

where θ is the fibre orientation, E is the storage modulus of composites, E_L is the modulus along the direction of the fibre alignment, E_T is the transverse modulus. The highest storage modulus is reached at the longitudinal direction ($\theta = 0^\circ$). The used fibre fabrics in flax/tannin composites could be assumed as one-directional reinforcement. The composite $[0, 90^\circ]_4$ (type C) had a higher storage modulus at 27°C than the composite $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$ (type D) due to the fact that type C contains more UD-aligned fibre fabrics. The initial storage modulus of the composite $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$ (type D) (27°C) was observed almost to be the same as the one of the nonwoven flax/tannin composite (type A). This indicates that the fabric lay-up structure of $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$ shows similar effects on mechanical properties to the nonwoven flax mat (2 plies) at room temperature.

Fig. 4 shows the temperature dependency of the storage modulus (E') on various composite samples. The storage modulus of non-woven flax mat/tannin composite (type A) dropped from 5.3 GPa at 27°C to 636 MPa at 200°C with a transition around 150°C , related to the possible degradation. A similar transition temperature of 160°C was observed for composites B, C and D. The slight transition change at around 50°C reflect the progressive glass/rubber transition of the composites. The onset of the glass transition was observed from storage modulus spectrum.

The variation in loss modulus of the flax/tannin composites is shown in Fig. 5. It has been reported that it is more reliable to obtain glass transition temperature (T_g) from the peak of loss modulus than from the $\tan \delta$ peak which tends to overestimate T_g (Adekunle et al., 2012). The T_g of composites type A, C and D on average was about 60.5°C , whereas a broad and fuzzy T_g peak at around 50°C was observed for type B (UD type). More constraints on molecule motion with increasing the fibre angle (θ) may be the reason for the increase of T_g (Seyler, 1994). In addition, the composite type B has more UD fibre fabrics as reinforcement at 0° , thus the resin matrix at the fibre surface is stiffer and deformed less than the absorbed resin layer in other composite systems. Consequently, the larger gradients in elastic modulus of tannin resins cause a broader glass transition range.

Fig. 6 shows variation of $\tan \delta$ as a function of temperature. The $\tan \delta$ trend is indicative of energy dissipation with regards to the changes in the physical properties. Clearly, there were three $\tan \delta$ peaks observed in the curve of the composite $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$ (type D). The first peak with increasing temperature expressed as T_g at around 65°C , slightly higher than that obtained from loss modulus-temperature curve. The second peak, called β transition, may be attributed to the water evaporation phenomenon or due to the motion of side groups grafted on molecular chains on account of the absorbed kinetic energy. The third peak close to 200°C probably arises from the onset of degradation of flax fibres, affecting the fibre load-carrying ability and hence the properties of the attached reins. This shows agreement with the published fibre degradation temperature (Summerscales et al., 2010).

3.2. Effect of fibre configuration on tensile properties

Both macro and micro-scale tensile data was obtained through the DIC-tensile experiments. Tensile strength, maximum strain, tensile modulus were easily read from the micro-scale stress-strain curves. The macro-scale load-elongation curves after the maximum load were used to reflect the macro failure mechanism.

Using DIC to reduce the factor of dimension change under stress, Fig. 7 shows the relationship between stress and strain of tested composites at micro-scale level. Since the stress-strain curves measured by DIC were theoretically non-linear, the quantitative values were plotted as scatter diagrams. UD (0°) samples (type B) had the highest tensile strength of up to 140 MPa, which is in line with the reported value (150 MPa) of the dobby weaved flax/biothermoset composite (Adekunle et al., 2012; Åkesson et al., 2011). The $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$ composite with lower tensile strength but higher maximum strain was found to be tougher than the $[0, 90^\circ]_4$ type. The tensile strength and maximum strain of nonwoven flax mat/mimosa tannin composites (type A) reached relatively low values of 55 MPa and 0.7%, respectively, due to the random distribution of short flax fibres in non-woven fibre mats.

Fig. 8 represents the tensile modulus for each composite type. Young's modulus was measured as the tangent modulus in the initial linear portion in the curves. The Young's modulus of woven fabric reinforced specimens follows the trend $B > C > D$. The unidirectional fibres in type B apparently give rise to the maximum Young's modulus of approximately 9.6 GPa. In accordance with the tensile strength, the $[0, 90^\circ]_4$ layer arrangement (type C) produced

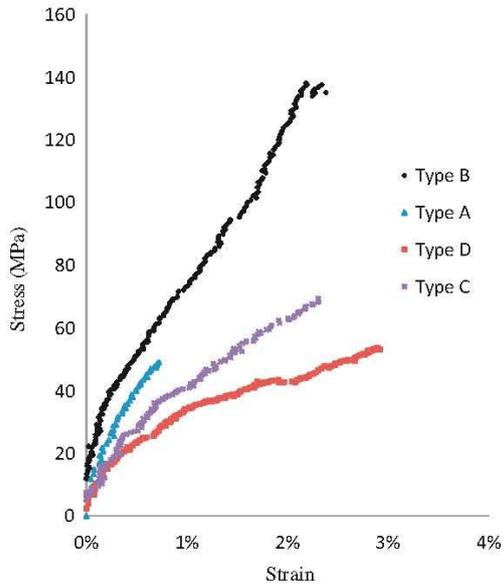


Fig. 7. Micro-scale stress–strain curves obtained through DIC method.

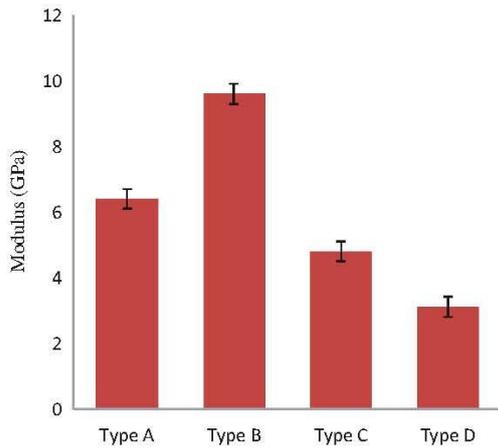


Fig. 8. Tensile modulus of various flax/tannin composites.

higher Young’s modulus of 4.8 GPa than the $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$ composite (type D). It was observed that that the non-woven flax mat reinforced tannin composites (type B) also showed a relatively high Young’s modulus (6.4 GPa). Due to the different manufacturing

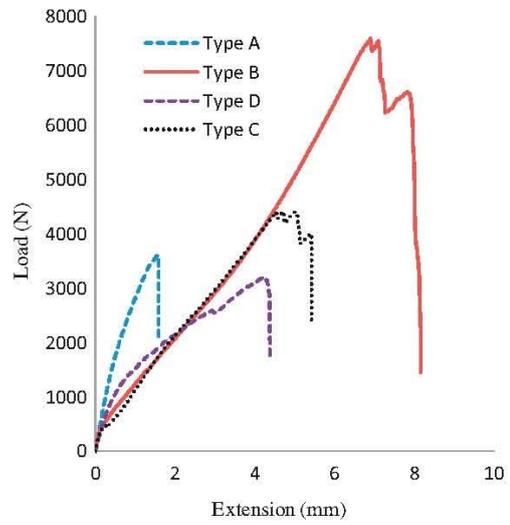


Fig. 10. Load–elongation curves (macro-scale).

methods, tensile modulus of type A is not comparable to types (B, C and D).

It can be seen from Fig. 9 that fabric layers of composite B after testing were separated, compared to tensile fractured composite A. Fig. 10 shows the load–extension curves for the tannin composites. Unlike the three composite types (B, C and D), after the maximum force, the loads applied on the flax mat composite (type A) decreased immediately (z-curves in Fig. 10). The first peak of composite B may be due to the combination of failure of tannin resins and the first delamination. However, it is very likely that the progress of specimen delamination is not in a continuous and smooth fashion but rather in an abrupt and irregular way. The load went to high levels before the sudden debonding, at which the force subsequently dropped down. This delamination behaviour indicates that the tannin resin did not fully wet within the eight fibre plies. Another reason for the delamination is the low fibre/matrix interface strength, as a result of the incompatibility between hydrophilic flax fibres and hydrophobic tannin resins.

To further understand the tensile failure mechanisms, SEM micrographs for tensile surfaces of flax/tannin composites are shown in Figs. 11 and 12. Bax and Müssig (Bax and Müssig, 2008; Hughes et al., 2007) used SEM to characterize the failure mechanisms of natural composites. As discussed previously, composites B, C and D showed delamination behaviour without fracture during tensile testing. The delaminated sample was then cut and investigated under SEM. Fig. 11(a) shows the separation of fibre layers

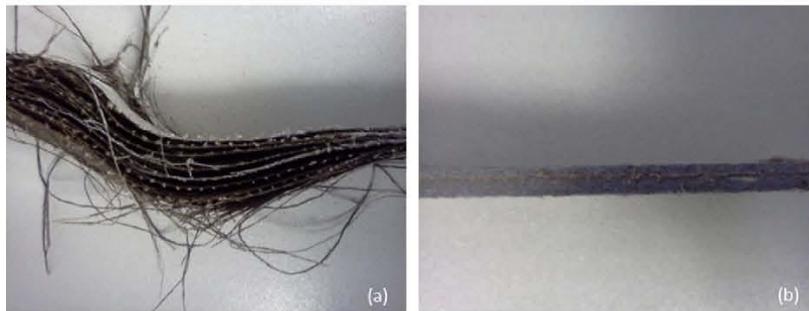


Fig. 9. Failed samples during tension (a) delamination; (b) fracture.

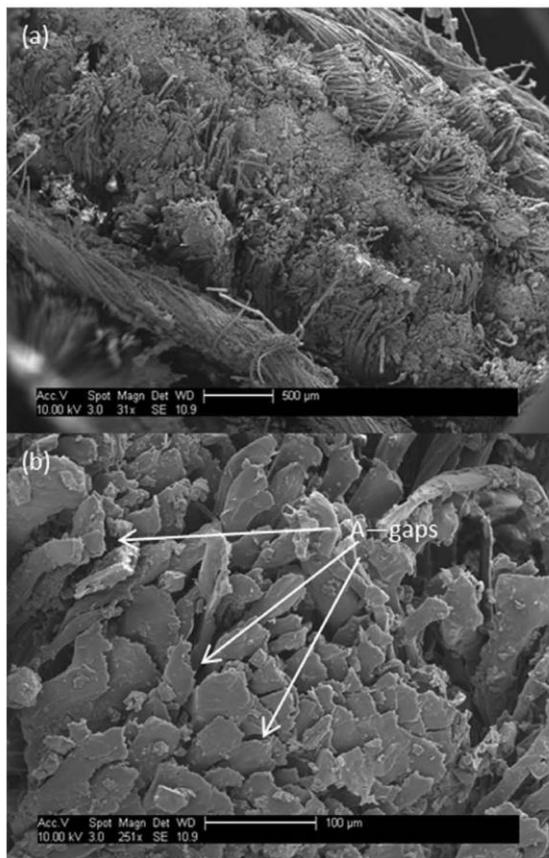


Fig. 11. SEM micrographs of a cut non-fractured sample: (a) cross-section of the delaminated sample; (b) magnified graph.

upon testing. It indicates the poor wettability between these fabric layers. Some noticeable gaps between matrix and fibres are indicated by 'A' in Fig. 11(b). These empty gaps indicate the poor interface contact between fibres and can also account for the weak load transfer and unexpected performance. To improve the compatibility, fibre surface treatment like alkali treatment was used by Yan et al. (2012).

Fig. 12 is the cross-sectional micrographs of tensile fracture surface. The failure mechanism shown in the figure is complicated. From Fig. 12(a), the bonding quality between fibre layers is better than that of non-fracture specimens. Fig. 12(b) shows the remaining holes (indicated by 'B') possibly after fibre pull-out. The fibre breakage shown in Fig. 12(c) is caused by the applied stress. Symbol 'C' in Fig. 12(d) points to a small crack within the tannin resins adjacent to fibres. This crack may be initiated at the end of failure and did not continue to propagate without enough energy. According to the above investigations, the failure of flax/tannin composites is governed by the combination of fibre pull-out, fibre fracture and brittle fracture of tannin resins.

3.3. Effect of fibre configuration on impact properties

The basic impact behaviour of the flax fibre tannin matrix composites was analyzed from Fig. 13 showing force versus vertical impactor displacement curves for different composite systems. Apparently, the composite A displayed classic behaviour of perforation, in which there was a continuous monotonic increment of z displacement with constant force. The other evidence is the (damage) image of sample A with a hole after impact (Fig. 14(a)). At the perforation instant, the energy dissipation by system was switched from 'internal' fragmentation to friction between the dart surface and the perforation hole. As a result, the velocity decreased linearly with increasing dart displacement after perforation point at 15.3 mm displacement (Fig. 15 plotted directly from the recorded impact data). The force also dramatically dropped to 186.8 N at this moment and maintained the value for a period. In addition, the UD (0°) composite (type B) showed a similar impact performance to

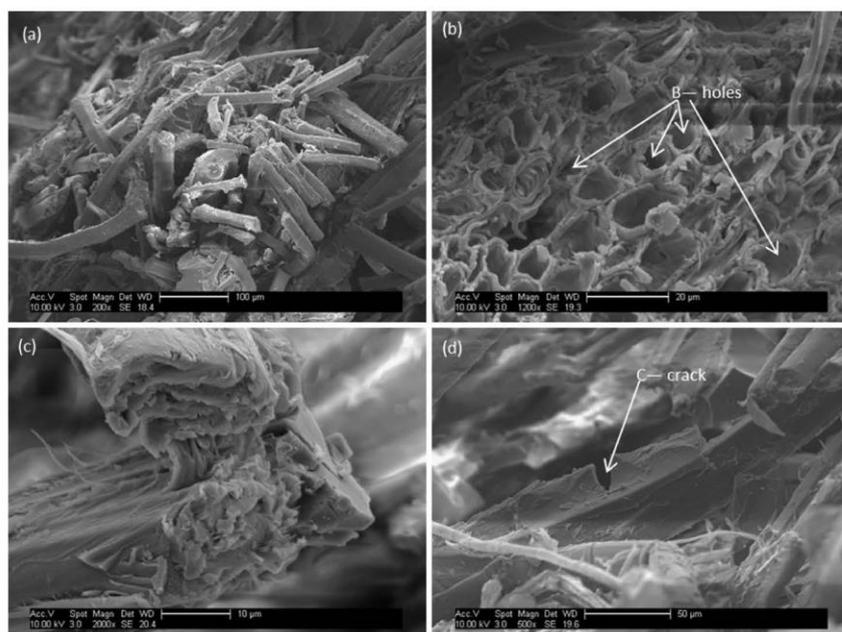


Fig. 12. SEM micrographs of tensile fractured composites (type A): (a) fracture area of composite type A; (b) holes after fibre pull-out; (c) fibre breakage; (d) brittle failure of tannin resins.

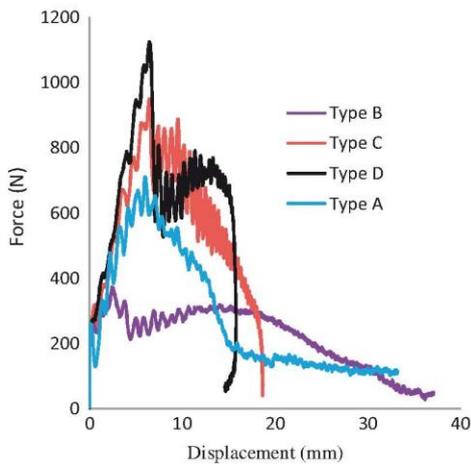


Fig. 13. Force–displacement curves for different composites.

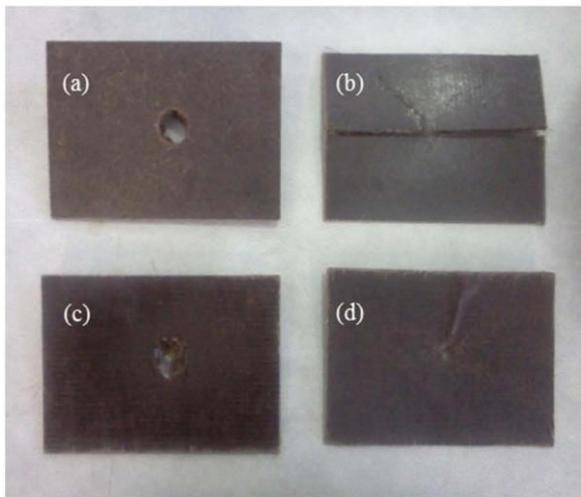


Fig. 14. Examined samples after impact test: (a) flax mat; (b) 100% UD flax; (c) $[0, 90^\circ]_4$; (d) $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$.

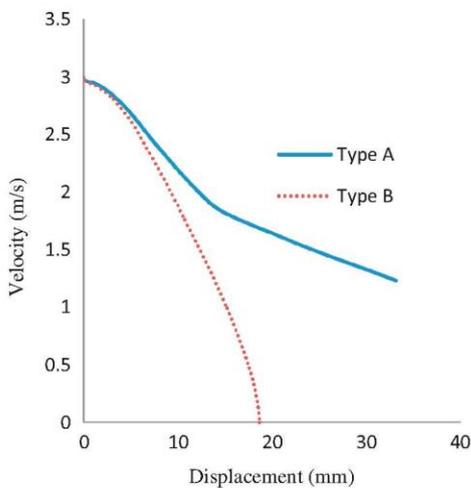


Fig. 15. Velocity–displacement curves for composite A and B.

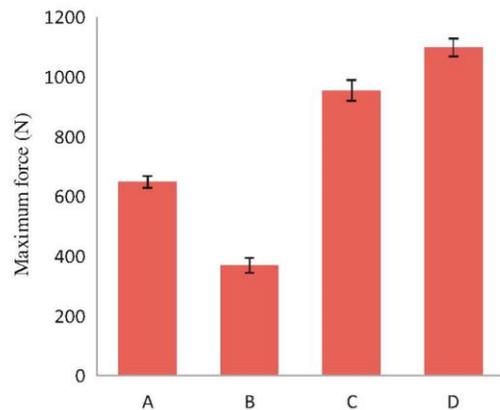


Fig. 16. Maximum force for different composite types.

the nonwoven flax composite (type A). However, the perforation point was difficult to read from the irregular speed–displacement curve in Fig. 15. The reason may be associated to the different failure mechanism during impact. For composite B, a crack propagated through the whole sample (Fig. 14(b)) and broke it into two pieces. This is due to the horizontal weak interfacial phase in UD (0°) composites (composite B). Crack was initiated and then the weak transverse phases allowed crack propagation along the longitudinal direction. For type C, the dart stopped without rebounding while reaching the maximum penetration displacement of 18.7 mm as seen in Fig. 13. This can be interpreted as the energy being completely dissipated by the specimen. There was no exchange residual energy with dart due to lack of rebound for composite C. It is noted that the end curve of composite D folds towards decreasing displacement, which is a strong evidence of rebound. The amount of elastic energy stored by the specimen was released from the ‘fold’ point to the end and no further energy dissipation occurred. The fibre fabric layup of $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_4$ offered good stress transfer and even mechanical properties in various directions. As a conclusion, this fabric arrangement showed the best impact resistance implied by the presence of rebound (energy release).

The load–displacement curves (Fig. 16) show the maximum force of the composites. The maximum force is generally marked as the occurrence of the first failure of laminates (Belingardi and Vadori, 2002). The composite $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_4$ (type D) had the highest maximum force of 1123 N. From the point of view of the

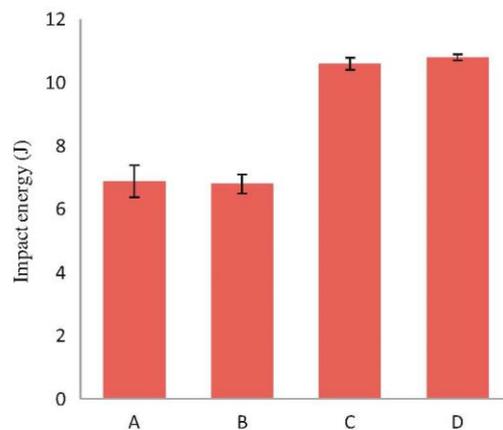


Fig. 17. Impact energy for different composite types.

fibre direction distribution, the random fibre reinforced composite (type A) also enhanced the impact resistance more than the UD (0°) composite (type B) and the composite $[0, 90^\circ]_4$ (type C). The trend of impact energy of test specimens is: $C > D > A > B$, as seen in Fig. 17. The composites A and B exhibited much lower impact energy (6.9 and 6.8 J, respectively) than the composites C and D since the specimens A and B were carried out in the perforation case. For composites A and B, a certain amount of energy was dissipated by friction, but not absorbed by samples. On the contrary, most of the energy was absorbed by composites C and D to stop the impactor. The impact energy of type D (10.6 J) was slightly lower than the one of type C (10.8 J). This slight difference is accredited to the energy released back to rebound dart during the impact tests of composite D.

4. Conclusions

The effect of fibre configuration on mechanical performance of flax/tannin composites was investigated. The UD (0°) composites (type B) showed the highest tensile strength of up to 140 MPa and elastic modulus of 9.6 MPa, as a result of the longitudinal reinforcement in the testing direction. The initial storage modulus of the composites shows strong agreement with the tensile properties. The glass transition temperature of composites was around 60°C . It was found that failure mechanisms of the tensile fractured samples include fibre pull-out, fibre breakage and brittle tannin failure. In addition, the nonwoven flax mat/tannin composite (type A) and the $[0, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_4$ composite (type D) displayed the good impact performance due to the even distribution of stiffness and strength in all directions. As for the fabric configurations, the investigations suggest that the fabric arrangement could be properly tailored to balance tensile properties and impact resistance. Also, with further surface treatment (e.g. alkali treatment) to improve fibre/matrix adhesion, flax/tannin composite will possibly show improved mechanical properties including tensile strength.

Acknowledgements

The authors are thankful for the financial support by the European Commission Framework 7 through the ECOSHELL Project Reference No. 265838 entitled 'Development of new light high-performance environmentally benign composites made of bio-materials and bio-resins for electric car application'. The authors would also like to acknowledge technical support at Cranfield University.

References

Adekunle, K., Cho, S., Ketzsch, R., Skrifvars, M., 2012. Mechanical properties of natural fiber hybrid composites based on renewable thermoset resins derived from soybean oil, for use in technical applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 124, 4530–4541.

Adekunle, K., Cho, S.-W., Patzelt, C., Blomfeldt, T., Skrifvars, M., 2011. Impact and flexural properties of flax fabrics and Lyocell fiber-reinforced bio-based thermoset. *J. Reinf. Plast. Compos.* 30, 685–697.

Åkesson, D., Skrifvars, M., Seppälä, J., Turunen, M., 2011. Thermoset lactic acid-based resin as a matrix for flax fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 3004–3009.

Barbosa, V., Ramires, E.C., Razera, I.A.T., Frollini, E., 2010. Biobased composites from tannin-phenolic polymers reinforced with coir fibers. *Ind Crops Prod.* 32, 305–312.

Bax, B., Müssig, J., 2008. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Compos. Sci. Technol.* 68, 1601–1607. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.01.004>.

Belingardi, G., Vadori, R., 2002. Low velocity impact tests of laminate glass-fiber-epoxy matrix composite material plates. *Int. J. Impact Eng.* 27, 213–229.

Bisanda, E.T.N., Ogola, W.O., Tesha, J.V., 2003. Characterisation of tannin resin blends for particle board applications. *Cem. Concr. Compos.* 25, 593–598.

Bos, H.L., 2004. The Potential of Flax Fibre as Reinforcement for Composite Materials. Technische Universiteit Eindhoven, ISBN 90-386-3005-0.

Bos, H.L., Müssig, J., van den Oever, M.J.A., 2006. Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 37, 1591–1604.

De, S.K., White, J.R., 1996. Short Fibre-Polymer Composites. Woodhead, Cambridge.

Fan, J., Nassiopoulou, E., Brighton, J., De Larminat, A., Njuguna, J., 2011. New structural biocomposites for car applications. In: Society of Plastics Engineers – EUROTEC 2011 Conference Proceedings, Code 88784, 5 pp.

Garkhail, S.K., Hejjenrath, R.W.H., Peijs, T., 2000. Mechanical properties of natural-fibre-mat-reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene. *Appl. Compos. Mater.* 7, 351–372.

Hughes, M., Carpenter, J., Hill, C., 2007. Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites. *J. Mater. Sci.* 42, 2499–2511.

Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B.M., Kaith, B.S., Avérous, L., Njuguna, J., Nassiopoulou, E., 2011. Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review. *Int. J. Polym. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1155/2011/837875>, Article ID 837875, 35 pp.

Muralidhar, B.A., Giridev, V.R., Raghunathan, K., 2012. Flexural and impact properties of flax woven, knitted and sequentially stacked knitted/woven preform reinforced epoxy composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* 31, 379–388.

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

Oksman, K., 2001. High quality flax fibre composites manufactured by the resin transfer moulding process. *J. Reinf. Plast. Compos.* 20, 621–627.

Pichelin, F., Kamoun, C., Pizzi, A., 1999. Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 305–307.

Pizzi, A., 1994. Advanced Wood Adhesives Technology. Dekker, New York.

Pizzi, A., 1983. Wood Adhesives: Chemistry and Technology. Dekker, New York.

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. Crops Prod.* 30, 235–240.

Pizzi, A., Mittal, K.L., 2003. Handbook of Adhesive Technology, 2nd ed. Marcel Dekker, New York.

Saiah, R., Sreekumar, P.A., Gopalakrishnan, P., Leblanc, N., Gattin, R., Saiter, J.M., 2009. Fabrication and characterization of 100% green composite: thermoplastic based on wheat flour reinforced by flax fibers. *Polym. Compos.* 30, 1595–1600.

Seyler, R.J., 1994. Assignment of the Glass Transition.

Summerscales, J., Dissanayake, N.P.J., Virk, A.S., Hall, W., 2010. A review of bast fibres and their composites. Part 1 – fibres as reinforcements. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 41, 1329–1335.

Van de Velde, K., Kiekens, P., 2001. Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. *Polym. Test.* 20, 885–893. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00017-4).

Van Den Oever, M.J.A., Bos, H.L., Van Kemenade, M.J.J.M., 2000. Influence of the physical structure of flax fibres on the mechanical properties of flax fibre reinforced polypropylene composites. *Appl. Compos. Mater.* 7, 387–402.

Vázquez, G., Santos, J., Freire, M.S., Antorrena, G., González-Álvarez, J., 2012. DSC and DMA study of chestnut shell tannins for their application as wood adhesives without formaldehyde emission. *J. Therm. Anal. Calorim.* 108, 605–611.

Yan, L., Chouw, N., Yuan, X., 2012. Improving the mechanical properties of natural fibre fabric reinforced epoxy composites by alkali treatment. *J. Reinf. Plast. Compos.* 31, 425–437.

Zhu, J., Abhyankar, H., Nassiopoulou, E., Njuguna, J., 2012. Tannin-based flax fibre reinforced composites for structural applications in vehicles. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 40 (1), 012030.

4.2.Composites : tannin – résorcinol – aldéhydes

4.2.1. Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them

« *Panneaux sandwichés légers mousse de tannin/composites et l'adhésif de tannin durcissant à froid pour leur assemblage.* »

Auteurs : X. Zhou¹, A. Pizzi^{1,2}, A. Sauget¹, A. Nicollin¹, X. Li¹, A. Celzard³, K. Rode⁴, H. Pasch⁵.

1 : LERMaB – ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

2 : Université du Roi Abdulaziz, Jeddah, Arabie Saoudite.

3 : IJL, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

4 : Institut Allemand des Plastiques, Darmstadt, Allemagne.

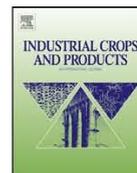
5 : Institut des Polymères, Université de Stellenbosch, Afrique du Sud.

Résumé :

Des panneaux sandwichés de mousses tannin/furane plaquées sur leurs deux faces par de fins composites naturels haute densité fibres/matrice de tannin, ou par d'autres panneaux fins tels que du contreplaqué, ont donné des panneaux légers combinant la meilleure résistance à la flexion du composite en surface avec les bonnes propriétés mécaniques des mousses rigides tannin/furane. L'adhésif à froid tannin – résorcine – formaldéhyde, utilisé pour coller les composites de surface aux mousses tannin/furane et pour lier les mousses ensemble, a été étudié par spectrométrie de masse désorption/ionisation laser assistée par matrice avec temps de vol (MALDI-ToF). L'analyse a révélé que l'adhésif était composé d'oligomères résorcine – formaldéhyde, de flavonoïdes non réagis, et d'oligomères résorcinol-formaldéhyde co-réagis avec les unités flavonoïdes des tannins.

Mots-clés : *Panneaux sandwichés à cœur de mousse, composites fibreux à matrice de tannin, adhésif tannin – résorcine – formaldéhyde, adhésifs mousse/composite, distribution des produits de co-réaction, point de gélification.*

Publication acceptée le 12 juillet 2012



Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them

X. Zhou^a, A. Pizzi^{a,*}, A. Sauget^a, A. Nicollin^a, X. Li^a, A. Celzard^b, K. Rode^c, H. Pasch^d

^a ENSTIB-LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France

^b IJL, University of Lorraine, Epinal, France

^c Deutsche Kunststoffe Institut, Darmstadt, Germany

^d Polymer Institute, University of Stellenbosch, Stellenbosch, South Africa

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2012

Received in revised form 12 July 2012

Accepted 12 July 2012

Keywords:

Foam core sandwich panels

Fibrous tannin matrix composites

Tannin–resorcinol–formaldehyde adhesive

Foam/composite adhesives

Coreaction products distribution

Gel point

ABSTRACT

Sandwich panels of tannin/furanic foams laminated on the two faces with thin high density natural fibres/tannin resin matrix composites, or other thin panels such as plywood, yield light panels that have better bending strength of the surface composite and better mechanical properties of the brittle rigid tannin/furanic foams. The tannin–resorcinol–formaldehyde cold-set adhesives for bonding the surface composites on to the tannin/furanic foam and bonding foam to foam were examined by Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time of Flight (MALDI-TOF) mass spectrometry. The analysis revealed that the adhesive was composed of resorcinol–formaldehyde oligomers, unreacted flavonoids, and resorcinol–formaldehyde oligomers coreacted with flavonoid units of the tannin.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tannin/furanic rigid foams are polymeric materials, which can be used in the field of packaging, crash protection, catalyst supports and metal ion adsorption (Meikleham and Pizzi, 1994; Pizzi et al., 2008; Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2009a,b,c). They are 95% composed of natural, renewable materials. Because of their good fire resistance and low thermal conductivity, tannin/furanic rigid foams are particularly interesting for application as an insulating material (Tondi et al., 2008, 2009a). Tannin/furanic rigid foams are networked structures obtained from a highly viscous liquid phase composed of a tannin–formaldehyde resin mixed with furfuryl alcohol (FA). FA is used both for the heat generation leading to foaming, due to its exothermic self-condensation, and for its polycondensation with the tannin and formaldehyde under acid conditions (Meikleham and Pizzi, 1994; Choura et al., 1996) leading to foam setting and hardening.

Composites of good performance formed from non-woven mats of flax and hemp fibres and natural resin matrices have been prepared. Both higher density thin composites as well as lower density

thicker composites have been prepared. The natural matrix used was a commercial mimosa flavonoid tannin extract with 5% hexamine added as hardener. These composites present good mechanical characteristic.

Rigid tannin/furanic foams are rather brittle and tend to release a lot of powder when frictioning them. While a lot of work aimed at diminishing the loss of powder from the foam surface is going on, a simple alternative is to cover the surfaces of the foam with a composite, and to compose thus a stronger, but light sandwich panel. Other types of surfacing material, such as thin plywood, MDF or even solid timber could also be used for such a foam sandwich.

As such sandwich panel would be composed of both foams and of surface composites issued from renewable materials it would be essential that the adhesive used to bind foam to foam as well as foam to fibrous composite be also mostly composed of renewable materials but also be able to produce strong bonds and this at ambient temperature. Such adhesive exists and has been produced industrially for a considerable amount of time, being a tannin–resorcinol–formaldehyde cold setting resin (Pizzi and Roux, 1978).

This paper then deals with the preparation of composite–foam–composite sandwich panels and with the bonding necessary to obtain a sandwich panel of good performance composed of between 95% and 98% of renewable materials.

* Corresponding author. Tel.: +33 329296117; fax: +33 329296138.

E-mail address: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr (A. Pizzi).

2. Experimental

2.1. Preparation of TRF (tannin–resorcinol–formaldehyde) foam to foam and foam to composite adhesive

A mixture of 25.9 parts of a 58% aqueous solution of commercial powder Mimosa tannin extract, 4.22 parts of methanol, and 7.49 parts 99% resorcinol were prepared at ambient temperature. To this mixture 2.45 parts 37% formalin solution and 2 parts of a 45% aqueous sodium hydroxide solution were added at ambient temperature. The mixture was brought to 70 °C under continuous mechanical stirring and kept so for 1 h, then cooled and stored. The properties of the resin were as follows:

Resin	pH	Viscosity (mPas)	Solid content (10%)
TRF	9.0	570	55

2.2. Preparation of foams

The tannin/furanic foams were prepared as follows: a mixture of 12 parts of water, 14.8 parts of a 37% formalin solution, 21 parts of furfuryl alcohol, 5 parts of diethyl ether as a foaming agent and 60 parts of mimosa tannin extract were mixed for 1 min under mechanical stirring at ambient temperature. Then 20 parts of a 65% PTSA (para-toluene-sulphonic acid) solution was added to the mixture, this was mechanically stirred for 20 s, and the black foam was obtained within 10 s once stirring was stopped. The foams so obtained were cut into slabs of dimensions 50 mm × 50 mm × 15 mm and are shown in Fig. 2a. The foam density was of 80 kg/m³.

2.3. Preparation of composites

The properties of adhesion were tested for foam–foam, wood–foam–wood, plywood–foam–plywood, MDF–foam–MDF, fiber composite–foam–fiber composite. 16% fine powder paraformaldehyde hardener (Degussa N) was added to the resin based on solid TRF resin. The pot-life of the adhesive glue mix is around 4 h. The adhesive gluemix was spread on one surface of the two surfaces to be bonded and the assembly clamped lightly with a hand clamp. Neither open assembly time nor closed assembly time was used in order to prevent excessive glue penetrating into the holes of foam. The samples were tested dry after 12 h of light pressure hand-clamping and 3 days of ageing (Fig. 2a–d).

In order to measure the bending strength of foam composites of dimensions 1000 mm × 50 mm × 21 mm, first the foam slabs of dimensions 50 mm × 50 mm × 15 mm in Fig. 1 were bonded edge to edge and afterwards the sandwich beams of foam composites were also prepared by bonding the surfaces on to the bar of foam prepared (Fig. 2a and b). The fiber composite used for the faces was of 1.5 mm thickness and density of 1200 kg/m³ while the plywood used was a three plys, 3 mm thick poplar plywood. The sandwich panel was tested in three-point bending.

2.4. Density gradients

Profile density was measure in the width direction of the specimens by X-ray microdensitometry using a Grecon DAX 5000 (Germany). Specimens with dimension of 50 mm × 50 mm were used. The density profile of foam specimens bonded to each other and the density profile of composite–foam–composite sandwich specimens were measured. These are shown in Fig. 3a,b, respectively.

2.5. Light microscopy

The bonded interface foam–foam was scanned by DP21 digital camera overview (Olympus Ltd., Tokyo, Japan) to investigate the interaction between foam and adhesive, in order to evaluate the tannin-based resin distribution throughout the foam surfaces and the interfaces. This is shown in Fig. 2e.

2.6. Bending strength

Bending strength for different board used as surface materials, such as fiber composite with a tannin resin matrix, plywood, pine wood and MDF were tested to compare them with the strength of the final sandwich panel. The moisture content was of 8% of all the samples and testing was carried out according to European Norm EN-310 (EN-310-1993).

2.7. MALDI-TOF sample preparation

The TRF samples were dissolved in acetone (4 mg/ml). The sample solutions 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.

2.8. MALDI-TOF-MS

The spectra 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.

3. Results and discussion

One of the difficulties in foams is to have samples without any defect but sufficiently big to check macroproperties of the material. The possibility to bond with a suitable environment friendly adhesive samples of foams of well-defined and uniform cell types allows for the first time to prepare samples of greater dimensions and thus to check the properties of samples of bigger proportion.

As regards the tannin–resorcinol–formaldehyde adhesive, although this material has been commercial as an adhesive for fingerjointing and glulam, having being developed and commercialised by one of the authors, not much is known for certain about its chemical constitution, the formulation having been developed empirically in the years 1970s (Pizzi and Roux, 1978). The analysis MALDI-TOF and ¹³C NMR of the material shows the composition of the adducts of this adhesive composed of two third of tannin, thus a natural material.

Fig. 1a and b shows the MALDI-TOF mass spectra in the 240–600 Dalton (Da) and 500–1100 Da ranges for the slower gelling case at pH 4. The peaks present are the same as appear for the pH 2 and 9 cases, although the peaks relative proportions are different for the three cases. The oligomers corresponding to the peaks observed in Fig. 1a and b for the three pHs used are shown in Table 1, and their relative percentages are shown in Table 2.

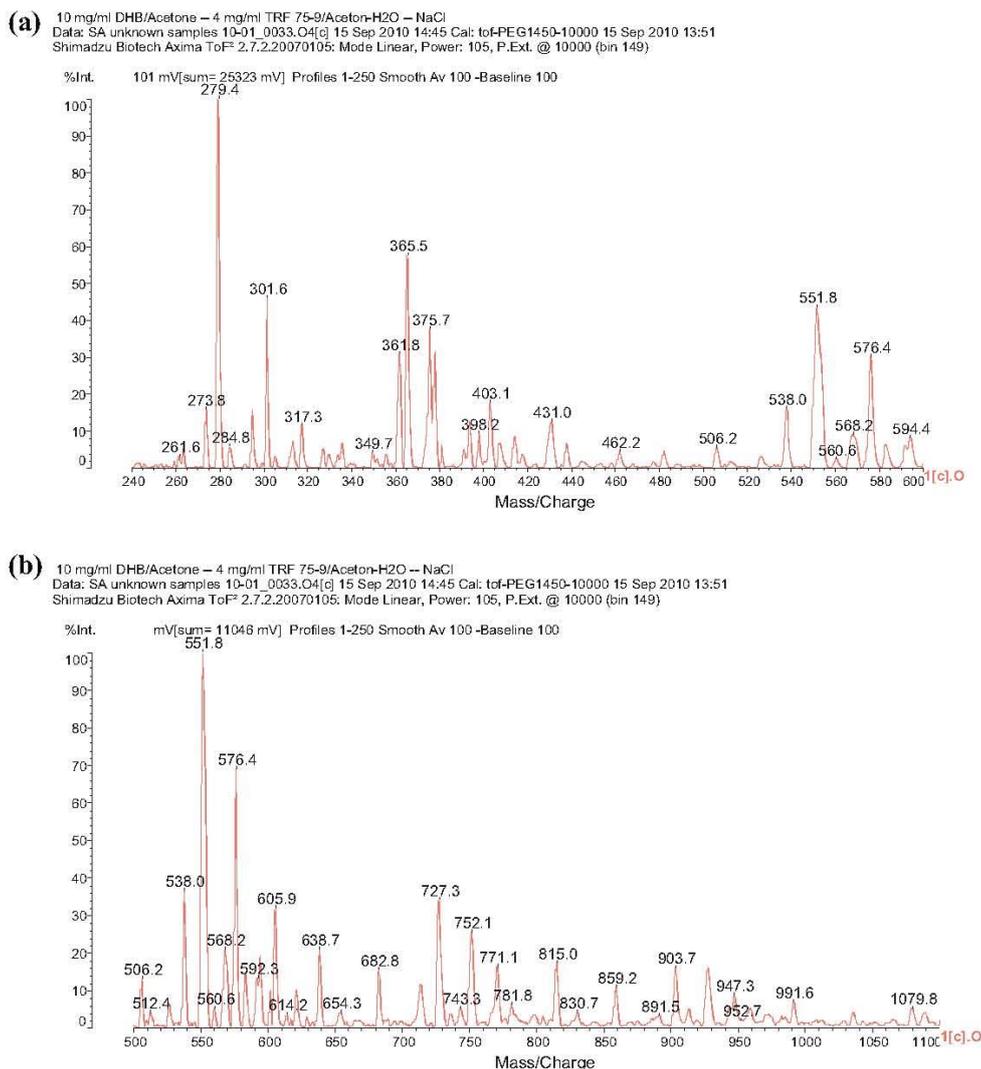


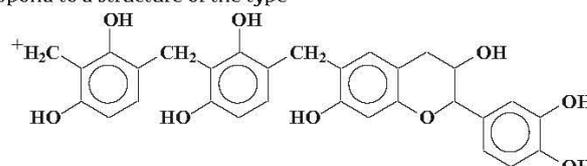
Fig. 1. MALDI-TOF mass spectra of tannin–resorcinol–formaldehyde (TRF) adhesive resins, prepared at pH 9. (a) 240–600 Da range and (b) 500–1100 Da range.

The type of oligomer can be derived from the mass of the peak by first subtracting first the 23 Da of the Na⁺ used in the MALDI matrix.

Table 1 indicates that two series of oligomers coexist in the resin, namely a series of resorcinol–formaldehyde oligomers, some still presenting reactive –CH₂⁺ and –CH₂OH groups in their structure, and some not. Both oligomers presenting –CH₂⁺ and –CH₂OH groups coexist in the polymer mix, and even oligomers presenting both groups. To these oligomers containing reactive –CH₂⁺ and/or –CH₂OH groups belong the series of oligomers corresponding to the 279.9 Da, 361.8 Da, 403.2 Da, 414.0 Da and 429.3 Da. To the category of oligomers not presenting any reactive –CH₂⁺ and –CH₂OH groups, but only being composed of resorcinol molecules linked by methylene bridges (–CH₂–) belongs oligomers such as the 375.6 Da peak. At higher molecular weight coreacted flavonoid–resorcinol–formaldehyde (FRF) species start to appear. These can be classed as species still presenting reactive –CH₂⁺ and –CH₂OH groups on the resorcinol rings of the structures these being all the coreacted FRF species. The species at 939.7 Da, and perhaps

those at 952.7 Da and 1079.7 Da can, however, be mixes of two species. The 939.7 Da, 952.7 Da and 1079.7 Da species can be either species formed by the reaction of a resorcinol–formaldehyde chain with two flavonoid monomers, or by its reaction with a biflavonoid. Both possibilities are likely and both types of species are likely to coexist. Based on the composition in monomers and dimers of polyflavonoid tannins (Pasch et al., 2001) both species are likely to exist.

Table 1 shows the relative proportions of the different oligomers. Thus the dominant mixed species at 551.5 Da correspond to a structure of the type



Equally for species in which two flavonoids are present such as the

Table 1

Experimental data, relative percentages and type of oligomers formed at the gel point by tannin–resorcinol–formaldehyde adhesive resins prepared at pH 9 (tannin–resorcinol–formaldehyde coreaction oligomers are shown in bold face) (R = resorcinol, F = flavonoid unit).

	pH 9		Structure
	Experimental data	(%)	
274.0/273.8	16	3.0	Fragment of fisetinidin monoflavonoid (MW 274)
279.9	100	18.5	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—}^{\dagger}$
301.6	46	8.5	
361.8	32	5.9	$(\text{HOCH}_2)_2\text{—R—CH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{OH}$:
365.6	58	10.7	
375.6	38	7.0	$\text{R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R}$
403.2	18	3.3	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—}^{\dagger}$
414.0	7	1.3	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—}^{\dagger}$
429.3	13	2.4	$\text{HOCH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—}^{\dagger}$
537.9	18	3.3	$\text{R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
551.7	45	8.3	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
567.7	10	1.9	$\text{HOCH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
579.0/576.4	31	5.7	$\text{HOCH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
601.6/605.9	14.4	2.7	$(\text{HOH}_2\text{C})_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
638.7/639.0	9.9	1.8	
682.7	7.2	1.3	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
713.9	5.4	1.0	$\text{HOCH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
727.5	15.3	2.8	$\text{HOCH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
750.3/752.1	12.2	2.3	
777.2	8.1	1.5	$\text{HOCH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2\text{OH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{—R}(\text{—CH}_2\text{OH}_2^{\dagger})\text{—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F—CH}_2\text{—}^{\dagger}$
815.0	8.1	1.5	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
859.2	5.4	1.0	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F—CH}_2\text{OH}$
903.7	7.7	1.4	
939.7/930	7.2	1.3	$\text{R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F—F}$
952.7	2.3	0.4	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F—F}$ and/or $\text{F—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F}$
1032.0	1.8	0.3	
1054	0.7	0.1	
1079.7	3.2	0.6	$^{\dagger}\text{CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—F—F}$ and/or $\text{F—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—CH}_2\text{—R—R—CH}_2\text{—CH}_2\text{—F}$
TRF coreacted		28.7%	
RF		71.3%	

It is interesting to note that resorcinol–formaldehyde oligomers appear to be in the majority in relation to mixed resorcinol–flavonoid adducts. This result does not take into account the adducts of resorcinol with high molecular weight tannins that have a higher molecular weight than the range examined here by MALDI-TOF. In reality the relative proportions by weight of tannin to resorcinol is of 2 to 1, indicating that if the higher molecular weight species could have been taken into account then the proportion of mixed resorcinol–flavonoid adducts would be much higher.

Fig. 2a–f shows respectively the original tannin/furanic foams (Fig. 2a), the way in which the surface composites were bonded onto the foams (Fig. 2b), and the appearance of the sandwiches formed by fibrous composite–foam–fibrous composite, plywood–foam–plywood, MDF–foam–MDF and solid timber–foam–solid timber (Fig. 2c). Fig. 2d shows some examples of the samples that were tested in bending namely, by fibrous composite–foam–fibrous composite and plywood–foam–plywood. Fig. 2e shows the bondline between two foam surfaces bonded with the tannin–resorcinol–formaldehyde adhesive. The X-ray micro-density profile of the bonded joints between two foam specimens is shown in Fig. 3a. In Fig. 3a it can be seen that while the density of the foam is of 80 kg/m^3 the density of the hardened glued interface is of 700 kg/m^3 while the width of the interphase is of 3 mm, indicating a penetration of the adhesive in the foam of approximately 1.5 mm. Figs. 2e and 3a show a good balance of foam cells penetration by the adhesive without this being excessive. Is this balance that give the good bond observed? The results of MOE and bending strength for the composite and the plywood alone and for the sandwich panels fibrous composite–foam–fibrous composite and plywood–foam–plywood are shown in Table 2. The bending strength at much lower density of the sandwich is greater than that of the surface composite alone (Table 2). The MOE (Table 2)

are comparable for the sandwich panel to what they are for the high density surface composite and for the plywood panel. This expected considering the weakness and rigidity of tannin/furanic foams. In all cases for the sandwich panels the failure is in the

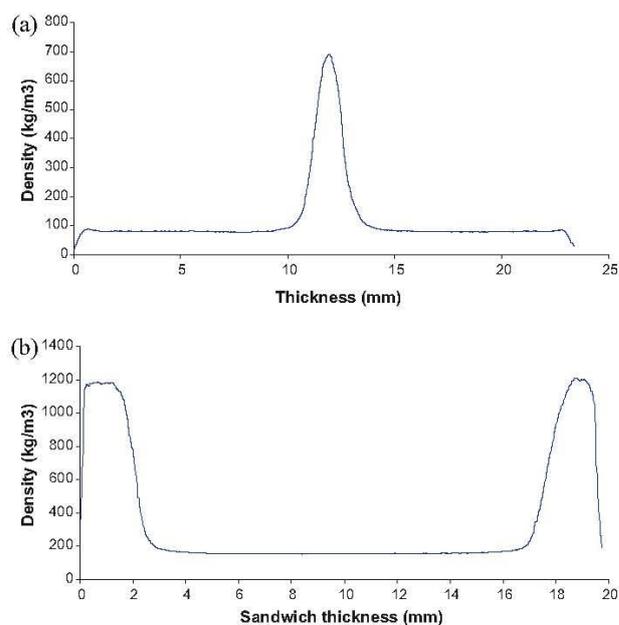


Fig. 3. X-ray microdensitometry map of (a) foam to foam bonded joint and (b) fibrous composite–foam–fibrous composite sandwich panel.

Table 2
Bending strength and modulus of elasticity (MOE) of surface materials and final sandwich panels.

Samples	Density (g/cm ³)	Bending strength (kN)	MOE (MPa)
Fiber composite	1.16	0.086	6561
Fiber composite-foam-fiber composite	0.37	0.16	6524
Plywood	0.4	0.07	7288
Plywood-foam-plywood	0.24	0.2	6895

body of the foam and neither in the surface composite nor in the bonding between the two materials. Thus, the property of the sandwich depends strongly from the density and mechanical characteristics of the foam used. Fig. 3b shows the X-ray micro-density profile of the fibrous composite-foam-fibrous composite sandwich panel showing the 1200 kg/m³ density of the fibrous composite on the surfaces, at 1.5 mm thickness, of for each surface a zone of approximately 1.5 mm representing the interphase mousse/adhesive and of density variable density according to the depth of penetration of the adhesive into the foam between.

4. Conclusions

Sandwich panels of tannin/furanic foams laminated on the two faces with thin high density natural fibres/tannin resin matrix composites, or other thin panels such as plywood, yield light panels that have better bending strength of the surface

composite and better mechanical properties of the brittle rigid tannin/furanic foams. The coldest tannin-based adhesive used to bond foam piece to foam piece and foam to surface composite has been shown not to be just a mix of flavonoid oligomers and resorcinol-formaldehyde species, but produces consistent proportions of coreacted resorcinol oligomers reacted with flavonoid monomers and dimers.

References

- Choura, M., Belgacem, N.M., Gandini, A., 1996. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking. *Macromolecules* 29, 3839–3850.
- European Norm EN-310, 1993. Particleboard.
- Meikleham, N.E., Pizzi, A., 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53, 1547–1556.
- Pasch, H., Pizzi, A., Rode, K., 2001. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer* 42, 7531–7539.
- Pizzi, A., Roux, D.G., 1978. The chemistry and development of tannin-based weather- and boil-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 22, 1945–1954.
- 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, 1451–1456.
- Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin based rigid foams: characterisation and modification. *Ind. Crops Prod.* 29, 356–363.
- Tondi, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2009a. Tannin-based carbon foams. *Carbon* 47, 1480–1492.
- Tondi, G., Oo, C.W., Pizzi, A., Trosa, A., Thevenon, M.F., 2009b. Metal adsorption of tannin-based rigid foams. *Ind. Crops Prod.* 29, 336–340.
- Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Celzard, A., 2009c. Tannin-based rigid foams: a survey of chemical and physical properties. *Bioresour. Technol.* 100, 5162–5169.
- Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation in wood construction. *Maderas Cienc. Tecnol.* 10, 219–227.

4.2.2. Tannin – resorcinol – formaldéhyde resin and flax fibers biocomposites

« *Biocomposites de résine tannin – résorcine – formaldéhyde et de fibres de lin.* »

Auteurs : A. Sauget¹, X. Zhou¹ et A. Pizzi^{1,2}.

1 : LERMaB – ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

2 : Université du Roi Abdulaziz, Jeddah, Arabie Saoudite.

Résumé :

La résine tannin – résorcine – formaldéhyde (TRF) présente une bonne compatibilité avec les fibres de lin naturelles et donne des matériaux composites aux bonnes propriétés mécaniques en utilisant du paraformaldéhyde comme durcisseur. Différentes formulations, paramètres de cuisson et processus comme une cuisson haute température en presse un séchage par atomisation, ont été étudiés afin d'adapter cette résine à la fabrication de composites et pour améliorer les propriétés de ce nouveau matériau. Des essais supplémentaires ont été effectués sur la résine TRF par analyse thermomécanique afin d'observer sa réactivité à différents pH et en utilisant des durcisseurs différents.

Mots-clés : *Biocomposites, résine de tannins, matrices naturelles, fibres naturelles.*

Publication acceptée le 16 décembre 2013

Tannin-Resorcinol-Formaldehyde Resin and Flax Fiber Biocomposites

A. Sauget^{*1}, X. Zhou¹ and A. Pizzi^{1,2}

¹LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France

²King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

Received October 01, 2013; Accepted December 16, 2013

ABSTRACT: Tannin-resorcinol-formaldehyde (TRF) resin shows a good compatibility with natural flax fibers and yields composite materials of good mechanical properties when using paraformaldehyde as a hardener. Different formulations, curing parameters and processes such as high-temperature curing in press or spray-drying have been explored in order to adapt this resin to composite manufacturing and to improve the properties of this new material. Additional testing has been performed on the TRF resin by thermomechanical analysis to observe its reactivity at different pH and with the use of different hardeners.

KEYWORDS: Biocomposites, tannin resin, natural matrix, natural fibers

1 INTRODUCTION

In recent years, bio-based materials have seen a renewal of interest due to the increasing scarcity of fossil resources and the growing demand of consumers for green products. The research on the subject of tannins is an example of this recent trend: tannin-based adhesives for wood [1–3], tannin-based matrix for composites [4–6], tannin-based foams [7–12], and so on. Vegetable tannins are a wide family of natural phenolic molecules produced by the majority of plants, divided in two major classes: hydrolyzable tannins and condensed tannins. Among them, condensed mimosa tannin is obtained from the bark of the mimosa tree and is composed of polymerized flavone units, mostly prorobinetinidins [1–4] and profisetinidins. The reactivity of the aromatic rings of these flavonoids is close to phenol and they can be hardened by auto-condensation or by reaction with common hardeners such as aldehydes. In this way tannins have been widely used for decades as industrial thermosetting adhesive for wood products.

The TRF resin initial formulation is a coldset exterior grade adhesive for wood, usually using paraformaldehyde as hardener. The TRF adhesive has existed and been produced on an industrial scale for a long

time [13]. This resin is bonded by hydrogen bonds and van der Waals forces to hydroxyl groups of the wood components (cellulose, hemicellulose, etc.). However, since the formulations were developed empirically during the 1970s, not much was known and reported about its chemical constitution and reactions. Recently, work has been performed to study the composition and reactivity of this adhesive by MALDI-TOF and ¹³C NMR analysis in order to create lightweight sandwich panels of tannin foam/tannin composites [14]. Despite a good reactivity of this adhesive with ligno-cellulosic materials [13], no attempts have yet been made to create composites by reaction of TRF resin with natural fibers.

Hence, this paper deals with the preparation of fiberboard composites using the TRF resin as a matrix and nonwoven fiber mats of flax fibers as reinforcement, in an attempt to create a new bio-based composite material. Since TRF is a very strong wood adhesive used in humid conditions, these composites should present good mechanical properties with a better water resistance than composites using the tannin/hexamine matrix described in previous studies. Flax fibers were chosen as they are the most widely produced natural fibers in Europe (100000 ha/year) and, more specifically, in France, where 75% of the European flax is produced [15].

^{*}Corresponding author: sauget.alix@univ-lorraine.fr

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materials

The fiber mats used for the experiments were purchased from EcoTechnilin (Yvetot, France). These mats were 100% flax fiber mats mechanically carded, cross-lapped and bonded by needle punching. They had a surface mass of 600g/m² for a thickness of 3mm. The fibers were kept at moisture content between 5% and 8% (on dry mass) during storage. Chemical analysis of the flax fiber (Table 1) was done by Cetelor (Epinal, France). The flax fibers have a Young's modulus between 50 and 70 GPa with a tensile strength from 500 to 900 MPa. Their elongation at break is lower than glass, between 1.3 and 3.3%, where glass is 5.1±0.3%.

- The tannin extract used for the preparation of the resin was commercial mimosa tannin extract (non-sulfited, hot water extracted) from Silvateam (San Michele Mondovi, Italy).
- Resorcinol, furfuryl alcohol, *p*-toluenesulfonic acid and hexamethylenetetramine were purchased from Acros Organics (Geel, Belgium).
- Formaldehyde 37% in solution was purchased from Roth (Karlsruhe, Germany).

- Sodium hydroxide 33% in solution was purchased from Carlo Erba Reagents (Val de Reuil, France).
- Paraformaldehyde was purchased from Merck (Darmstadt, Germany).
- Methanol was purchased from VWR Prolabo (Fontenay-sous-Bois, France).

2.2 Preparation of the TRF Resins

The different formulations are described in Table 2 and Table 3. The resins were prepared as followed, based on the work of Pizzi and Roux [13]. First, water and methanol were mixed together in a balloon with cooling column using a mechanical stirrer and heated to 40°C with a water bath to ease the dissolution of tannins. Mimosa tannin powder was then added and dissolved in the solution. Resorcinol was added and dissolved. Formaldehyde solution and sodium hydroxide were added. The solution was brought to 70°C for 1 h with continuous stirring and then cooled down. For the TMA analysis at different pH, additional sodium hydroxide solution or *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) solution was then added to adjust the pH, while still stirring. The solution was stored in hermetic containers. The TRF resins prepared this way were 60% bio-based, the biomaterial part being the polyflavonoids.

Table 1 Flax fibers chemical composition (mass percentages) from Normandy. Other = tannins, minerals salts, starch, galactan.

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Pectin	Waxes	Others
Flax fiber composition	65,9%	12,7%	14,8%	1,6%	2,7%	2,4%
Standard deviation	1,14	1,40	0,70	0,50	0,07	0,34

Table 2 TRF coldset initial formulation at pH 8 (mass percentages).

Resin	Tannin	Resorcinol	Water	Methanol	Formaldehyde	Sodium hydroxide
TRF	35,10	17,50	33,31	9,86	2,12	2,11

Table 3 Adjusted pH formulations (masses, in grams).

Resin	Initial TRF (pH 8, 55% dry content)	Sodium hydroxide (solution, 40%)	PTSA (solution, 65%)
TRF pH 4	40,00	–	6,42
TRF pH 10	40,00	3,27	–

2.3 Spray-Drying of the TRF Resin and Preparation of Additional Formulations

In order to use solvents other than water, TRF resin was spray dried using a Minispray Dryer B-290 from Büchi (Flawil, Switzerland). The TRF resin was first diluted five times to lower the dry content of the solution from 54.7% to 10.9% and ease the spray-drying process. The dry resin powder was collected and stored in hermetic containers.

Two different solvents other than water were used: furfuryl alcohol and a mixture of 70% ethanol and 30% water (Table 4). Furfuryl alcohol was chosen for its reactivity with flavonoid compounds [8], thus making it an active solvent (contrary to water); it could be linked by direct reaction on active sites of polyflavonoids or by formation of methylene bridges with formaldehyde. For these the solvent was heated to 40°C in a balloon with cooling column using a water bath to ease the dissolution of TRF powder prepared with the spray-dryer. The TRF powder was added while stirring with a mechanical stirrer. The solution was then cooled down to 20°C. These mixtures were not stored as they were prepared right before use.

2.4 Viscosity

A DV-II+ viscometer from Brookfield Engineering Laboratories (Middleboro, Massachusetts, USA) with an n°4 spindle was used to perform viscosity analysis of the resins at a room temperature of 20°C. The rotation speeds were 10, 20, 50 and 100 rpm.

2.5 Gel Time

Gel time was measured using test tubes in a water bath at 100°C and 2 g of resin were stirred with a spring-shaped wire until the gelation occurred, i.e., when it was not possible to move the wire in the tube anymore.

2.6 TMA

For thermomechanical analysis (TMA), an adhesive joint of 300 g/m² was created by spreading 27 mg of

the resin to analyze between two 18*5*0.6 mm thick layers of beech plywood. The heating cycle was from 25°C to 250°C at a range of 10°C/min. Storage modulus, loss modulus and tan δ were recorded.

2.7 Preparation of the Composites

Hardener—paraformaldehyde 10, 16, 18 or 29% based on the solid mass of the resin— was added to the resin at ambient temperature (20°C) and mechanically stirred for 5 minutes.

The fiber mats were cut from the initial mat at the size of 170 × 100 mm. The samples were marked for fiber orientation, the strength properties being slightly different between the 0° and 90° orientation, due to the carding and cross-lapping in the manufacturing process.

The mats were impregnated with the TRF resin by hand, using a metallic roller. The resin was spread on the surface of the fiber mat and forced to go in it by using the roller. The impregnation is considered to be correct when the resin reaches the fibers in the core of the mat, which is easily achieved with thin fiber mats like the 3-mm-thick ones used in this experiment. This manual process causes a slight scattering of the fiber content of the final material, which was between 35.6% and 37.8% (dry mass of fibers on the dry mass of the composite).

The pre-pregs (pre-impregnated mats) were then air dried to reach the desired equilibrium moisture content before pressing the composites. A full-drying + rehydration process, that has been proven working with another tannin resin [6], has also been investigated; some pre-pregs were stored for 24 hours and then a calculated amount of water was sprayed over the two sides of the pre-preg to adjust the overall moisture content. Mass uptake of the pre-pregs was measured on a 1/100th gram scale during spraying until the required value was reached.

The pressing was performed on a hydraulic press with heating plates at different temperatures ranging from 150°C to 190°C, using 1.5-mm-thick steel bar gauges. The cycle consisted of an initial stage at high pressure (8 MPa, 30 s) used to crush the pre-preg to the gauge's thickness and a hardening stage at 0.5 MPa of various duration, depending on the pressing temperature (Table 5). The pressing at ambient temperature

Table 4 Formulations using a mixture of ethanol and water (TRF-Eth) and furfuryl alcohol (TRF-Fur) as solvents (mass percentages).

Resin	TRF powder	Water	Ethanol	Furfuryl alcohol
TRF-Eth	40	18	42	–
TRF-Fur	40	–	–	60

Table 5 Press cycles.

Press temperature	8.0 MPa Stage	0.5 MPa stage
150	30 s	14 min 30 s
170	30 s	09 min 30 s
190	30 s	06 min 30 s

(20°C) was performed using wooden plates and hand clamps for 7 days.

The composites prepared this way were 75% bio-based on a dry material basis; they contain 37% fibers and 63% resin, which itself is made of 60% of biomaterials (tannins).

2.8 Tensile Testing

All samples were stored in the same conditions (room temperature at 20°C and relative humidity 62%) to ensure that their moisture content was the same before testing. The panels were then cut in 150 × 20 mm samples to perform traction mechanical testing and calculate both modulus of elasticity (MOE) and tensile strength (TS). The tests were performed on an Instron 4467 testing machine with a load cell of 30 kN. Eight samples were tested for each parameter.

2.9 Water Resistance Testing

All samples were stored in the same conditions (room temperature at 20°C and relative humidity 62%) to ensure that their moisture content was the same before testing. The panels were then cut into 50 × 50 mm samples for 24 h cold water resistance testing, which was performed following the French standard NF EN 622-2 [16]. Four samples were tested for each parameter.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Composites preparation with stock TRF and 16% pF

The first composites were made using the cold-setting properties of the TRF resin, mixed with 16% fine powder paraformaldehyde based on solid resin content as an hardener, without any prior drying of the solvent. Despite a relatively high viscosity of 600 cP at 20°C, the resin was easily impregnated thanks to the good compatibility of tannins with ligno-cellulosic fibers. The water content of the pre-pregs was 60% on a dry material mass basis. The composite showed a good resistance, meaning the hardening of the TRF was effective. But with time, the composite slowly warped to finally adopt in less than one day a shape that made the material unusable (Figure 1). The excess of water in the resin is not a problem in the case of thin adhesive joint usually used to bond wood, as it is absorbed by the wood itself. With this composite, the water was trapped in the material under pressure between the two plates. It remained in the composite during the hardening and only started to evaporate when the plates were removed, causing the deformation as



Figure 1 The deformation of a TRF composite.

the material retracted. Thin tannin-based composites are known to be very sensitive to moisture content changes [5]. Hence, no mechanical testing was performed on this material.

3.2 Composite Preparation with High-Temperature Curing and Pre-pregs Drying

To avoid the warping caused by the excess of water in the pre-pregs, a high-temperature curing step was added to the process. Right after the impregnation of the mats with the same TRF formulation and 16% paraformaldehyde, meaning at a water content of 60%, the pre-pregs were pressed at 150°C for 15 min then cooled down and aged at room temperature (20°C) for a minimum duration of seven days before any mechanical testing. To study the influence of the water content of the pre-preg at the pressing stage on the properties of the cured composite, other pre-pregs were stored at room temperature after the impregnation to let the water evaporate in order to reach the water contents of 23%, 17% and 11% (on a dry material mass basis). Once those values were reached, the pre-pregs were also hot-pressed and aged in the same conditions. The composites produced with this process were perfectly flat (Figure 2) and usable for testing. Mechanical properties measured in tensile testing are presented in Figure 3. The average density of those composites using water-based TRF was 1.21 g/cm³ (with a standard deviation of 0.075).

The Young's modulus increases with the decreasing quantity of MC (moisture content), from 4.2 GPa at 60% MC to 5.0 GPa at 17% MC, which is 19% better. Then it starts to decrease when the pre-preg is too dry: 4.6 GPa at 11% MC. Tensile strength seems to decrease with the water content, but the standard

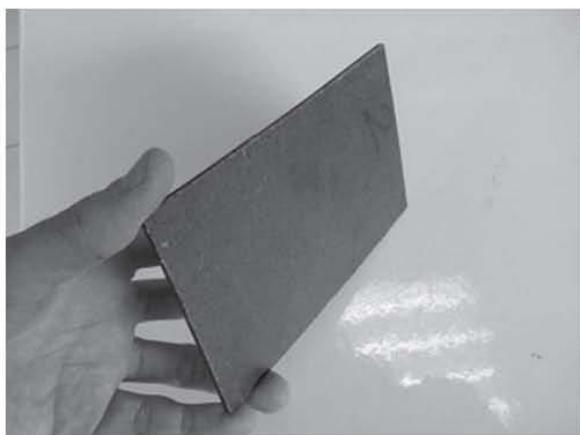


Figure 2 Flat TRF composite.

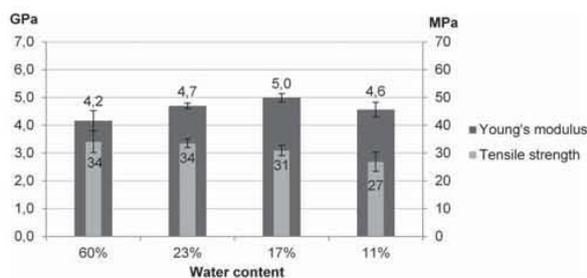


Figure 3 Mechanical properties of different water content TRF composites cured at 150°C (error bars: standard deviation).

deviation is too high to assure this trend with certainty. The water content is known to have a marked effect on the crosslinking abilities of tannin-based resins, enabling the mobility of flavonoid oligomers [5,6], which is essential for their good polymerization. This is why mechanical properties start to decrease if the water content decreases below a certain level; the chemical compounds cannot properly bond together. Conversely, too high of an amount of water in pre-pregs is also damaging because some water is trapped in the composite as an inert compound that does not play a role in its mechanical resistance in addition to causing some spreading of the pre-preg when pressing it [5]. Thus, the adequate level of water needs to be used to ensure good curing while preventing such problems.

3.3 Composites Preparation with Different Hardener Contents

The hardener proportion of 16% based on solid content used in the initial formulation was optimum in the case of wood bonding with thin adhesive joint.

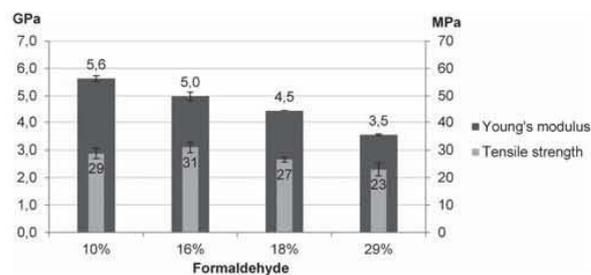


Figure 4 Mechanical properties of different hardener content TRF composites, cured at 150°C (error bars: standard deviation).

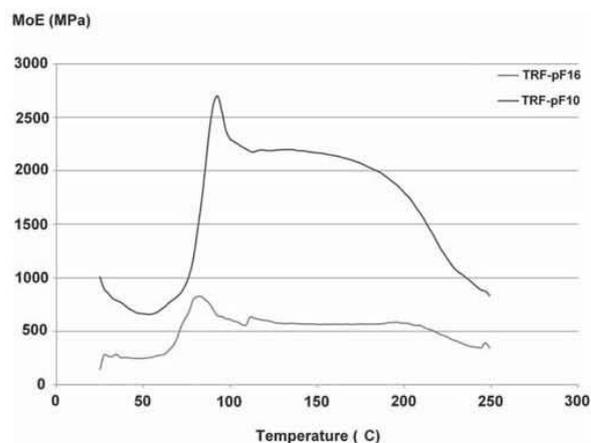


Figure 5 TMA curves of TRF resin with 10% and 16% pF.

Other proportions were tested in order to observe the differences in the case of composites fabrication: 10%, 16%, 18% and 29% paraformaldehyde based on solid content of TRF. Increasing the quantity of pF (paraformaldehyde) causes a decrease of the Young's modulus, the highest being 5.6 GPa for 10% pF and the lowest 3.5 GPa for 29% pF, which is 38% less (Figure 4). The trend is quite the same with the tensile strength, though the scattering of the values does not allow us to see which value gives the best result between 10% pF (29 ± 1.77 MPa) and 16% pF (31 ± 1.84 MPa).

The TMA analysis performed at the middle of their pot life, 100 min after the hardener was mixed into the resin, confirms that a TRF with 10% pF has a theoretically higher MoE than with 16% pF (Figure 5); the plateau (stabilization of the MoE before the thermal degradation of the resin that occurs around 200°C) is at 600 MPa for 16% pF and at 2400 MPa for 10% pF. On the other hand, higher pF quantities lead to composites with higher water resistance (Table 6). This decrease of mechanical properties might be explained by a too fast hardening caused by high quantities of pF; an immobilization of the network occurred early on,

Table 6 Water resistance of TRF composites cured at 150°C.

Water content	pF content	24h cold water swelling (%)	Mass uptake (%)
17%	10%	19 ± 3,0	22 ± 1,5
	16%	09 ± 0,8	19 ± 1,2
	18%	11 ± 0,9	19 ± 1,5
	29%	06 ± 1,4	17 ± 1,2

hence crosslinking (linkage of macromolecular chains by the formation of transversal bounds) stopped when it was at a lower extend. Oppositely, water resistance is improved; this higher crosslinking level due to high pF quantities gives a stronger, more rigid network with better resistance against water. The average density of those composites was still 1.21 g/cm³ (with a slightly higher standard deviation of 0.076).

3.4 Composite Preparation with Dried and Re-humidified Pre-pregs

A full-drying + rehydration process that has been used with another tannin-based resin [6] was tested by storing the pre-pregs for 24 hours and spraying water over its two sides to adjust the overall moisture content before pressing. This process allows a better control of the overall moisture content across the composite section. Yet the overall properties of those materials were lower than the ones directly dried and pressed—Young's modulus from -9% to -45% and tensile strength from -4% to -55% (Figure 6)—the highest losses being for the composites using the lowest amount of paraformaldehyde hardener.

The main reason for those lower mechanical properties is the cold-setting properties of the TRF resin. As soon as the hardener is added, polymerization starts even at room temperature (TRF could be used to glue wood at 10°C in 24 h [14]). Higher pF causes earlier immobilization of the hardened network, due to faster reaction time, thus lower proportion of crosslinks per unit volume. Another reason might be that after 24 hours of pre-drying storage most of the resin is already hardened on the fibers of the mat and do not react as well as when it is pressed right after impregnation; only some groups of already polymerized chains may react one with each other, leading to a weaker network. This also explains why the loss is less important for the high pF quantities; in those cases the network is already poorly crosslinked with short chains due to the important proportion of hardener.

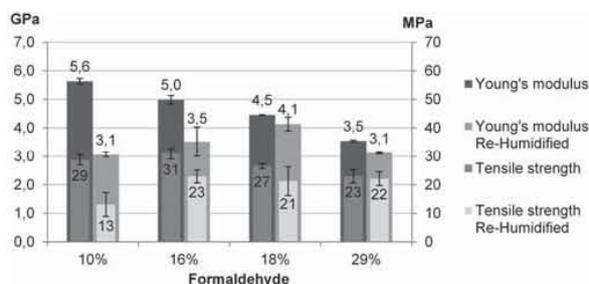


Figure 6 Influence of the re-humidification process on the mechanical properties of different hardener content TRF composites, cured at 150°C (error bars: standard deviation).

3.5 Composite Preparation with TRF Powder in Furfuryl Alcohol or Water/Ethanol Solvent

The spray drying of the resin carried out with the Minispray Dryer B-290 produces a dry, flour-like powder that could be mixed with various solvents. In furfuryl alcohol, the powder dissolved easily up to 40% solid content. Beyond this point, increasing the solid content increased the viscosity faster than the TRF in water (Figure 7) and the resin became very difficult to incorporate into fibers. Furthermore, TMA analysis indicates better mechanical properties of a resin with 1/3 TRF and 2/3 furfuryl alcohol (Figure 7). In ethanol/water, the TRF followed the same progression and was usable up to 40% solid content.

Thus a TRF to furfuryl alcohol ratio of 2:3 and a TRF to ethanol/water ratio of 2:3 were chosen for the preparation of composites, to keep a high TRF content with a good processability of the resin. The results of mechanical testing are presented in Figure 9, using specific modulus and specific strength because those three composites have very different densities: 1.24 g/cm³ for the water-based material, 0.99 g/cm³ for the furfuryl alcohol-based material and 0.84 g/cm³ for the water/ethanol-based material. Furfuryl-based composites have lower Young's modulus than the water-based ones but better tensile strength (+45%). Composites using ethanol/water do not show better Young's modulus but higher tensile strength (+64%). The material is less rigid (lower Young's modulus) but with better resistance (higher tensile strength) when using furfuryl alcohol: it gives a better distribution of stresses making the network more "elastic" and thus can support higher load. The improvement of resistance caused by ethanol/water solvent might be due to higher volatility of ethanol which is easily evacuated during the curing process,

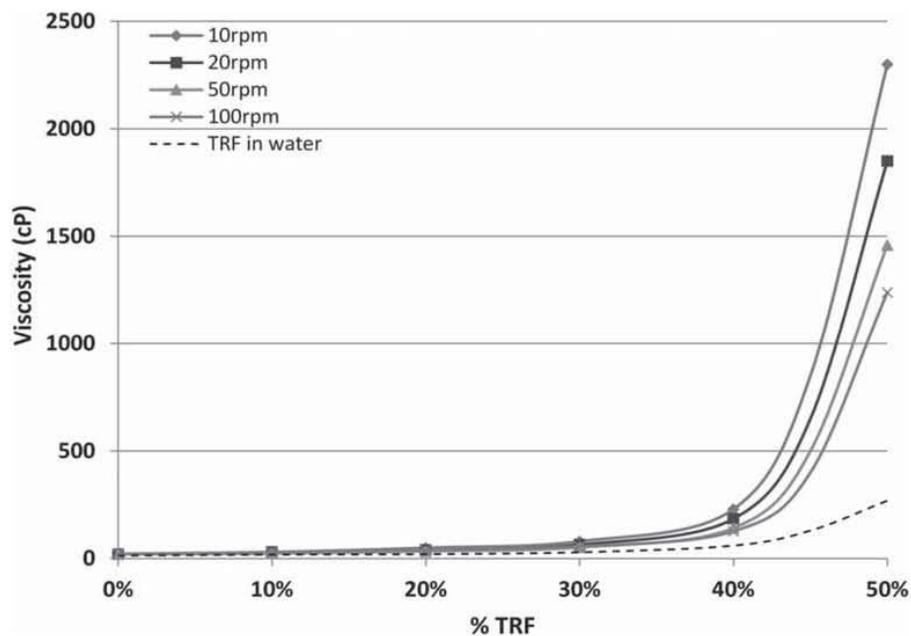


Figure 7 Viscosities of TRF/furfuryl alcohol resin.

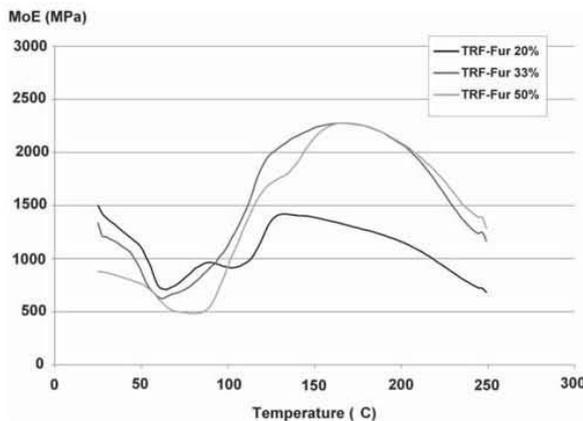


Figure 8 TMA curves of furfuryl alcohol-based TRF resin with 20%, 33% and 50% of TRF content.

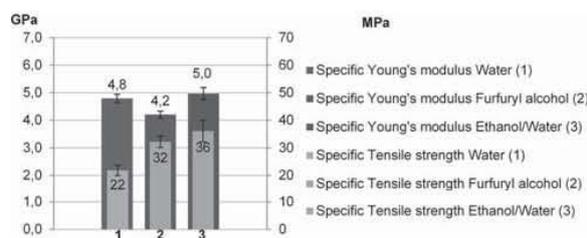


Figure 9 Mechanical properties of water-based, furfuryl alcohol-based and ethanol/water-based TRF composites, cured at 170°C with 10% pF (error bars: standard deviation).

hence in the end there is less inert liquid trapped in the material.

3.6 TMA Analysis to Observe the Behavior of the Resin, and to Determine Possible Ways of Improvement

3.6.1 Different pH (4-8-10)

The testing at 100°C shows that resins of high pH hardened much faster (Table 7). The solidification at pH 10 even starts after only 20 s of heating. At pH 10 the gelation of the resin happened within minutes, making the preparation of the TMA samples difficult; at this pH it takes only 300 s to reach the gel point at room temperature (20°C), compared to at least 3 hours at pH 8. This is due to the combined effect of the activation of the flavonoids B-ring [17] and the increasing reactivity of the A-ring [13] that occurred at pH 10 and higher (see carbon cycles on Figure 10), the reactivity of the A-ring being the main cause. The polymerization reaction occurred much more slowly at pH 4 for the opposite reason but yet leads to relatively high modulus (Figure 11): the slower the polymerization is, the higher the ultimate strength of the network will be. However it should be kept in mind that if a fast pressing time is required, it is likely that a faster setting resin is better than a slow setting one, because after a short curing time a very slow setting resin is even much less crosslinked.

Table 7 Gel times of TRF resins.

	pH4	pH8	pH10
Gel time at 100°C with 16% pF (s)	540	30	27

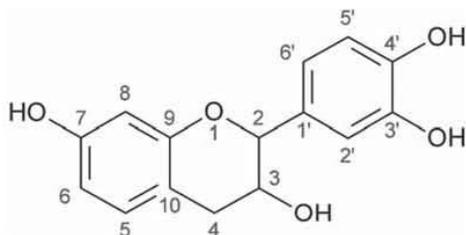


Figure 10 Carbon cycles of a flavonoid unit (fisetinidin).

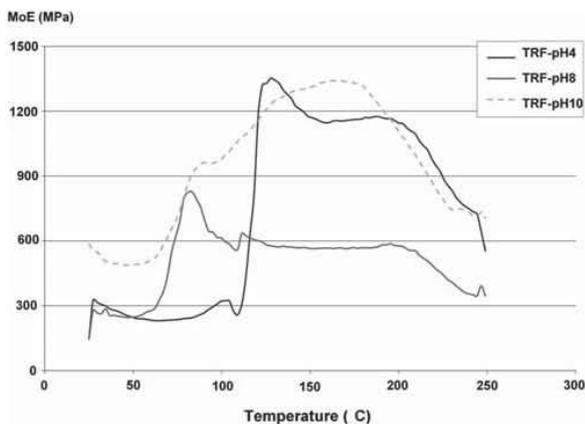


Figure 11 TMA curves of TRF resin at pH 4, pH 8 and pH 10.

3.6.2 Different Hardeners

Hexamethylenetetramine (hexamine) was used to replace paraformaldehyde as a hardener. It is a hardener of interest as it is known to lead to composites with very low formaldehyde emissions, as the unstable intermediary molecules that should turn into formaldehyde (Figure 12) immediately react with the negatively charged tannins, resorcinol or other highly reactive phenol [1]. The hexamine (1) hydrolyzes under the action of heat to form a linear component (2) that is then hydrolyzed into smaller imines (3), at a minimum temperature of 65°C (higher temperatures meaning an equilibrium displaced in favor of the decomposition of hexamine). These components will slowly turn back into hexamine at ambient temperature. Two of these imines could form unstable ethers (4). The imine (3) could also turn into imino-aminomethylene bases (5-6-7), the latter (7) possess a strong single negative charge which is the species that will react with tannins to create aminomethylene bridges. Hexamine was added as a saturated solution (850 g/L = 45% solid content) in the TRF resin at pH 8. The TMA analysis performed at t = 5 min, 55 min and 105 min after the addition of hardener all revealed an important increase of the maximum Young's modulus: +92% at t = 5 min (from 2092 MPa to 4025 MPa), +146% at t = 55 min (from 3113 MPa to 7667 Mpa; see Figure 13), which is the most remarkable, and +79% at t = 105 min (from 2699 MPa to 4824 MPa). This makes the hexamine a suitable hardener for TRF resin with the additional benefit of reducing VOCs (volatile organic compounds) emissions. This improvement can be explained by the high reactivity of those unstable hexamine by-products with

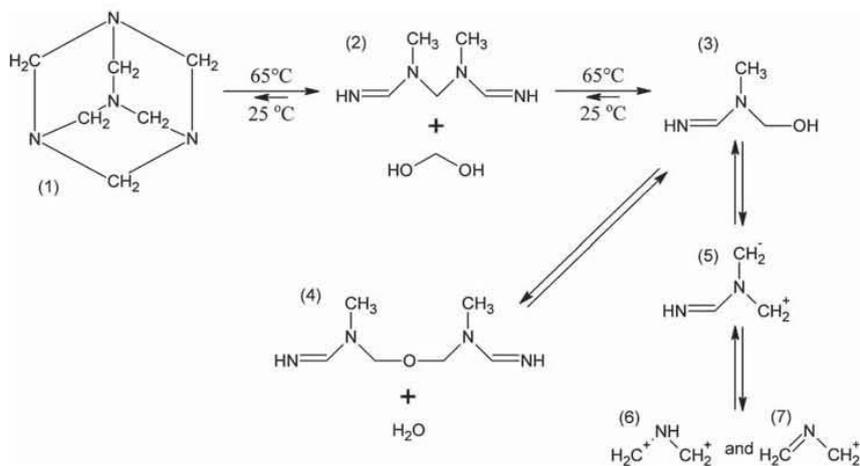


Figure 12 Decomposition of hexamine [1].

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55

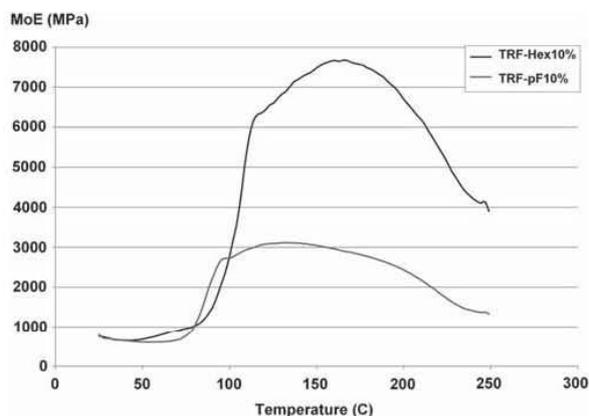


Figure 13 TMA curves of TRF resin with 10% hexamine or paraformaldehyde as a hardener.

tannins, which were recently used for making solid high density bio-based composites [4–6].

4 CONCLUSION

Biocomposites from tannin-resorcinol-formaldehyde coldset adhesive and flax fibers were successfully created using a hot-curing process to get rid of the excess of water, reaching the NF EN 622-2 requirements for fiberboards [16]. The best results that even meet the most restrictive class of this norm, namely the “materials under high strain and wet environment,” were obtained using moderate amounts of hardener: 16% paraformaldehyde is the best compromise with a Young’s modulus of 5 GPa with a water swelling of 9% and 10% paraformaldehyde give better mechanical properties (5.6 GPa) to the cost of water resistance, which is significantly reduced (19% swelling). This material could thus be used for various applications: exterior grade panels (water-resistant furniture or construction materials), automotive, etc. The possibility of spray drying the TRF resin is of a great interest; the powder could be stored for a virtually unlimited duration and it could be mixed into other solvents. The use of different solvents other than water might be a way to improve the strength of the composite and needs to be further explored. Additional experimentation on pH and hardeners of TRF resin also opens new possibilities; slow setting but high resistance matrix at low pH, or reduction of formaldehyde emissions through the use of hexamine instead of paraformaldehyde, might also increase the composite mechanical properties. Another trail could also be investigated to reduce those emissions even further by replacing the formaldehyde in the first step of the synthesis of the resin with different aldehydes such as glyoxal.

REFERENCES

1. A. Pizzi, Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding opportunities and issues. *J. Adhes. Sci. Technol.* **20**, 829–846 (2006).
2. H. Lei, A. Pizzi, and G. Du, Environment-friendly, mixed tannin/lignin wood resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **107**, 203–209 (2008).
3. F. Pichelin, M. Nakatani, A. Pizzi, S. Wieland, A. Despres, and S. Rigolet, Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. *For. Prod. J.* **56**, 31–36 (2006).
4. A. Pizzi, R. Kueny, F. Lecoanet, B. Massetau, D. Carpentier, A. Krebs, F. Loiseau, S. Molina, and M. Ragoubi, High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites. *Ind. Crops Prod.* **30**, 235–240 (2009).
5. A. Nicollin, R. Kueny, L. Toniazzo, and A. Pizzi, High density biocomposite from natural fibers and tannin resin. *J. Adhes. Sci. Technol.* **26**, 1537–1545 (2012).
6. A. Sauget, A. Nicollin, and A. Pizzi, Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers biocomposites. *J. Adhes. Sci. Technol.* **27**, 2204–2218 (2013).
7. N.E. Meikleham, and A. Pizzi, Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **53**, 1547–1556 (1994).
8. A. Pizzi, G. Tondi, H. Pasch, and A. Celzard, Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: Polyflavonoid tannin–furanic rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, 1451–1456 (2008).
9. G. Tondi, and A. Pizzi, Tannin based rigid foams: Characterisation and modification. *Ind. Crops Prod.* **29**, 356–363 (2009).
10. G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, and A. Celzard, Tannin-based carbon foams. *Carbon* **47**, 1480–1492 (2009).
11. G. Tondi, C.W. Oo, A. Pizzi, A. Trosa, and M.F. Thevenon, Metal adsorption of tannin-based rigid foams. *Ind. Crops Prod.* **29**, 336–340 (2009).
12. G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, and A. Celzard, Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresour. Technol.* **100**, 5162–5169 (2009).
13. A. Pizzi, and D.G. Roux, The chemistry and development of tannin-based weatherand boil-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 1945–1954 (1978).
14. X. Zhou, A. Pizzi, A. Sauget, A. Nicollin, X. Li, A. Celzard, K. Rodec, and H. Pasch, Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them. *Ind. Crops Prod.* **43**, 255–260 (2013).
15. C. Meirhaeghe, Evaluation de la disponibilité et de l’accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. ADEME study (2011).
16. Fibreboards - Specifications - Part 2: Requirements for hardboards, European Norm EN 622–2 (2003).
17. D.G. Roux, D. Ferreira, H.K.L. Hundt, E. Malan, Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. *Appl. Polym. Symp.* **28**, 335–353 (1975).

4.2.3. MALDI-ToF analysis of Tannin – Resorcinol resins by alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde

« *Analyse MALDI-ToF de résines Tannin – Résorcine synthétisées via des aldéhydes alternatifs : le glyoxal et le glutaraldéhyde.* »

Auteurs : A. Sauget¹, X. Zhou¹ et A. Pizzi^{1,2}.

1 : LERMaB – ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

2 : Université du Roi Abdulaziz, Jeddah, Arabie Saoudite.

Résumé :

Le glyoxal et le glutaraldéhyde sont deux alternatives viables au formaldéhyde pour la préparation d'adhésifs tannin – résorcine – aldéhyde mais mènent à des joints de colle moins résistants. Des résines tannin-résorcine-glyoxal (TRG1) et tannin – résorcine – glutaraldéhyde (TRG2) ont été préparées puis analysées par spectrométrie de masse désorption/ionisation laser assistée par matrice avec temps de vol (MALDI-ToF), afin de comprendre processus chimique derrière la pré-cuisson de ces résines et éventuellement la raison de cette plus faible résistance. L'analyse montre que les résines TRG ne sont pas un simple mélange d'oligomères résorcine – aldéhydes et de flavonoïdes, mais une combinaison bien plus complexe d'espèces variées incluant des oligomères tannin – aldéhydes et tannin – résorcine.

Mots-clés : *Résine de tannins, résine naturelle, MALDI-ToF.*

Publication acceptée le 24 mars 2014

MALDI-ToF Analysis of Tannin-Resorcinol Resins by Alternative Aldehydes: Glyoxal and Glutaraldehyde

A. Sauget^{1,*}, X. Zhou¹ and A. Pizzi^{1,2}

¹LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France

²King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

Received December 12, 2013; Accepted March 24, 2014

ABSTRACT: Glyoxal and glutaraldehyde are two viable alternatives to formaldehyde for the preparation of tannin-resorcinol-aldehyde adhesive but lead to less resistant glue joint. Tannin-resorcinol-glyoxal (TRG1) and tannin-resorcinol-glutaraldehyde (TRG2) resins have been prepared and analyzed by matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-ToF) spectrometry to understand the chemical process behind the pre-curing of these resins and possibly the causes of this lower resistance. The analysis showed that TRG resins are not a simple mix of resorcinol-aldehydes oligomers and flavonoids, but a much more complex combination of various species including tannin-aldehydes and tannin-resorcinol oligomers.

KEYWORDS: Tannin resin, natural resin, MALDI-ToF

1 INTRODUCTION

Adhesives based on resorcinol and formaldehyde are commonly used for wood bonding, especially in the fabrication of laminated wood beams, with or without the use of phenol to substitute part of the expensive resorcinol. They can harden at room temperature in several hours and give suitable resistance for structural applications, even in outdoor and moist conditions. It has been shown in the past that natural-based phenolic products, namely condensed tannins [1], could be used to substitute the phenol, thus creating even cheaper and bio-based adhesives, which have been used for decades in some countries in the Southern Hemisphere [2, 3]. The interest in the use of vegetable tannins as a natural phenolic compound has grown in the past few years in response to the foreseen upcoming scarcity of fossil resources. These adhesives have been tested in different fields than wood gluing, such as composite materials [4, 5] or preparation of foams [6]. The tannin-resorcinol-formaldehyde adhesive was originally developed quite empirically over the 1970s [2], and not much was known about the structure of the oligomers composing this wood adhesive until recently, when MALDI-ToF analysis was done

in order to understand its precise chemical composition [7]. However, formaldehyde being considered as toxic, alternative nontoxic and nonvolatile aldehydes have been considered for preparing these adhesives [8], namely glyoxal and glutaraldehyde, with good wood bonding results. Considering the much lower reactivity of these two aldehydes, it is of interest to see what type of compounds are formed in the reaction of copolymerization leading to the formation of these resins that present lower properties than the standard TRF. The present study is then a MALDI-ToF investigation on the structure of the oligomers formed in the preparation of tannin-resorcinol-glyoxal and tannin-resorcinol-glutaraldehyde resins.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materials

The tannin extract used for the preparation of the resin was commercial mimosa tannin extract (non sulfited, hot water extracted) from Silvateam (San Michele Mondovi, Italy).

Resorcinol, glyoxal and glutaraldehyde were purchased from ACROS Organics (Geel, Belgium).

*Corresponding author: alix.sauget@univ-lorraine.fr

Table 1 TRG formulations of resins.

Resin	Tannin	Resorcinol	Water	Methanol	Glyoxal	Glutaraldehyde	Sodium hydroxyde
TRG1	35,10	17,50	33,31	9,86	2,29	–	2,11
TRG2	35,10	17,50	32,59	9,86	–	2,29	2,11

Formaldehyde 37% in solution was purchased from Roth (Karlsruhe, Germany).

Sodium hydroxide 33% in solution was purchased from Carlo Erba Reagents (Val de Reuil, France).

Methanol was purchased from VWR Prolabo (Fontenay-sous-Bois, France).

2.2 Resin Preparation

The different formulations are described in Table 1. The resins were prepared as followed, based on the work of Pizzi and Roux [2]. First, water and methanol were mixed together in a glass balloon with cooling column using a mechanical stirrer and heated to 40°C with a water bath to ease the dissolution of tannins. Mimosa tannins powder was then added and dissolved in the solution. Resorcinol was added and dissolved. Aldehyde solution and sodium hydroxide were added, bringing the resin at pH8. The solution was brought to 70°C for 1 h with continuous stirring and then cooled down. The solution was stored in hermetic containers. The pH of 8 was chosen for process reasons: at higher pH where the phenols are more reactive the gelation occurred within seconds, making the glue almost unusable [4]. At low pH the opposite behavior is observed: the hardening of the TRF is too slow, thus the glue is not suitable for composite making at high temperature or for wood gluing at room temperature. At pH 8 the glue has suitable strength, while still being conservable long enough to be able to work, with a pot-life of at least 3 hours.

2.3 MALDI-ToF Analysis

The dry droplet sample preparation method was used. The TRF samples were dissolved (5 mg/ml) in a solution made of one part of 1:1 water:acetone solution and one part of NaCl solution at 0.1 mol/L in water, the NaCl being used for the enhancement of ion formation. The sample solutions were left at room temperature (20°C) for 24 h. Then these sample solutions were mixed with 2,5-dihydroxy benzoic acid in 1:1 volume proportion and 1.5 µl of the resulting solution mix was placed onto the MALDI target; only after that was NaCl matrix added onto the target support plate (0.1 mol/L in water) for the enhancement

of ion formation. After evaporation of the solvent, the MALDI target was introduced into the spectrometer. Red phosphorus was used for calibration.

The spectra were recorded on a Shimadzu AXIMA Performance 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 1000 pulses per spectrum. The delayed extraction technique was used by applying delay times of 200–800 ns. A second analysis has been performed for both resins in order to confirm the presence of the peaks that were observed. The spectra were then recorded without any smoothing and the intensities of the peaks were obtained by direct reading.

3 RESULTS AND DISCUSSION

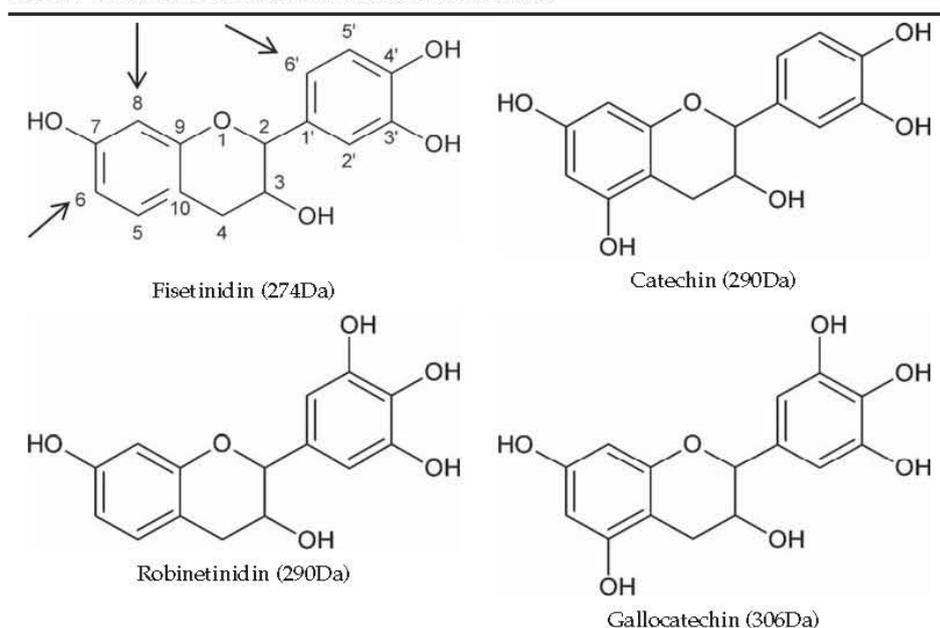
3.1 Molar Masses and Peak Reading

Initial components of the glues:

- Glyoxal = 58Da.
- Glutaraldehyde = 100Da.
- Resorcinol = 110Da.
- Flavonoid monomers = 274 / 290 / 306Da.

There are 4 main flavonoid units in mimosa tannin: fisetinidin, catechin, robinetinidin and galocatechin. The ones in higher proportions are robinetinidin and fisetinidin, about 70% and 25% respectively [9]. Catechin and galocatechin represent most of the last 15%. However, it is impossible to distinguish a catechin monomer from a robinetinidin monomer on a MALDI-ToF spectrum, these two flavonoids having the same molecular formula; the only difference is that the placement of one hydroxyl group is on C5' for robinetinidin and on C5 for catechin. In Table 2, the phenol rings and the carbon numbers are labeled on the fisetinidin, starting with the number 1 being the oxygen atom of the ether in the heterocyclic ring. The arrows indicate the reactive sites of the flavonoids. The C6 and the C8 are the most reactive ones, C8 higher than C6 for catechin and galocatechin (the activation of carbons being better on the position para of the

Table 2 Flavonoid monomers and their active sites.



hydroxyl groups than on ortho) and C6 higher than C8 for fisetinidin and robinetinidin. The C6' carbon of the B-ring can also react, but only under very alkaline conditions ($\text{pH} \geq 10$), which is not the case in the present study, as the resins were prepared at $\text{pH} 8$.

Fisetinidin will then be referred to as "A-unit," robinetinidin and catechin as "B-unit" (these two monomers being indistinguishable by their molar masses) and gallocatechin as "C-unit."

To interpret the MALDI-ToF spectra, the components to consider are:

- Ethylene unit = 28Da (glyoxal without the 2 aldehyde groups: $-(\text{CH}_2)_2-$).
- Pentamethylene unit = 70Da (glutaraldehyde without the 2 aldehyde groups: $-(\text{CH}_2)_5-$).
- Resorcinol unit = 108Da (110 - 2Da for the 2 hydrogen atoms removed for bonding).
- Flavonoid monomer unit = 272 / 288 / 304Da (274 / 290 / 306 - 2Da for the 2 hydrogen atoms removed for bonding).

These masses correspond to the molecules with carbocation terminal carbons. These carbons could be of different forms, thus involving different masses (see below).

- Na marker = 23Da.
- DHB = 154Da (2,5-dihydroxybenzoic acid).

The terminal carbons for these components could be of different forms:

1. as a carbocation $\text{C}^+ = 0\text{Da}$ ($-\text{CH}_2^+$)
2. with a "-H end" = 1Da ($-\text{CH}_2$)
3. with a "-OH end" (on glyoxal and glutaraldehyde units only) = 17Da ($-\text{CH}_2\text{OH}$)

The combination formula would then be:

$$a*272 + b*288 + c*304 + d*28 + r*108 + t_2*1 + t_3*17 + 23 \quad (\text{TRG1})$$

$$a*272 + b*288 + c*304 + d*70 + r*108 + t_2*1 + t_3*17 + 23 \quad (\text{TRG2})$$

a = number of A-unit,
 b = number of B-unit,
 c = number of C-unit,
 d = number of aldehyde-based unit (ethylene or pentamethylene),

r = number of resorcinol unit,

t_2 = number of "-H end" terminal group,

t_3 = number of "-OH end" terminal group,

23 = mass of the Na marker.

Example: A peak at 340Da could be read as a combination of 2 resorcinol units and 3 ethylene groups with a carbocation $-\text{CH}_2^+$ at one end and an alcohol group at the other end (Figure 1).

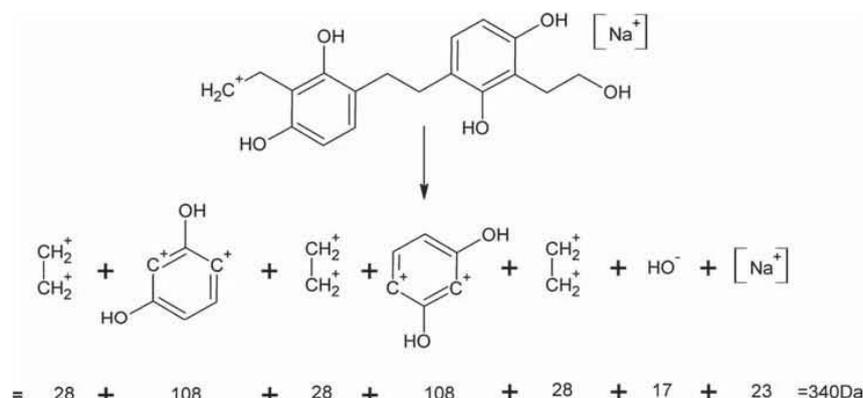


Figure 1 Example of combination for the 340Da peak.

3.2 Flavonoid Oligomers

Flavonoids are present in tannin as polyflavonoid (2 to 11 units), the monomers being linked by C4-C6 or C4-C8 bonds. Thus, we have profisetinidin (fisetinidin oligomers), prorobinetinidin (robinetinidin oligomers), procyanidin (catechin and epicatechin oligomers) and prodelphinidin (gallo catechin and epigallocatechin oligomers). Monomers are in general always present [10]. Dimers, trimers, tetramers and pentamers can be identified on the spectra: 567–633Da, 841–935Da and 1113–1161Da ranges in Table 3 or 565–633Da, 874–935Da, 1111–1178Da and 1401–1476Da ranges in Table 4, as some of the monoflavonoids (331Da). The most present seems to be the flavonoids dimers as the intensity of the 565–633Da peaks indicate (Figure 2 and Figure 3). These observations are in line with the low average degree of polymerization of the mimosa tannins, which is 4.9 [11, 12]. These unreacted flavonoids with a degree of polymerization up to 3 were also found in TRF resin in similar proportions, while tetramers and pentamers were not observed [7].

3.3 Resorcinol-Aldehydes Chain Polymerization

Reaction: Glyoxal and glutaraldehyde react by condensation with resorcinol preferentially on its C4 and C6 carbons, but also on C2, and lead to an n-hydroxyethyl or n-hydroxypentyl group. Another resorcinol then reacts on the C1 of this alcohol, and so on, creating a resorcinol/glyoxal or resorcinol/glutaraldehyde chain (Figure 4 and Figure 5). In solution, aldehydes are present in the form of alcohol (e.g., formaldehyde as dihydroxymethane). In the following equations, all reacted aldehydes will be presented this way.

The intensities of the peaks from both resins indicate that these linear polymers are present in significant quantities. For TRG1 most of the oligomers included 4 resorcinol units: 537–545Da range at an intensity of 36 to 72% with 3 ethylene bridges and 567Da at 14% with a fourth ethylene unit or 582Da at 8% if this fourth unit bears an alcohol terminal group. Other peaks of high intensities could be seen for oligomers with 5 resorcinol units (707Da at 9%, 721Da at 17%, 730Da at 11%), 3 resorcinol units (493Da at 15%) or 2 resorcinol units (407Da at 12%), but the rest are under 8%.

For TRG2 these peaks are less important, except for the 551Da peak: 2 resorcinol and 4 pentamethylene units, which is the 100% reference. Then the highest are also for the oligomers including 4 resorcinol units: 669Da at 22% with 3 pentamethylene bridges, 737Da at 8% with a fourth pentamethylene unit and 821Da at 16% with a fifth pentamethylene unit. Oligomers with 5 or more resorcinol units have peaks under 6%, and only oligomers with 3 or 2 resorcinol units are remarkable with 663Da at 13% with one pentamethylene bridge and 491Da at 14% with 4 pentamethylene units respectively.

Just as for tannin-resorcinol-formaldehyde resin [7], in both TRG formulations it is possible to see oligomers with the alkane chains derived from the aldehydes that present $-\text{CH}_2^+$ and/or $-\text{CH}_2\text{OH}$ reactive groups. The polymer mix is therefore suitable for further reticulation reactions using these resorcinol-aldehydes oligomers. The main difference between the resorcinol-formaldehyde oligomers from the TRF and the resorcinol-glyoxal or resorcinol-glutaraldehyde oligomers is their molecular weight, due to the longer chain of these two aldehydes. Oligomers containing 2 to 4 resorcinol units ranged from 274 to 429Da in TRF, 407 to 567Da in TRG1 and 491 to 837Da

Table 3 Experimental data peaks, relative percentages and interpretations of the MALDI-ToF spectra of TRG1: A/B/C = flavonoids, R = resorcinol, Gly/Gly+/GlyOH = glyoxal. Oligomers with flavonoid units are show in bold face.

Range	Peak relative intensity	Interpretations
177–178	13–14%	DHB
331	4%	C
340 / 356 / 373	1% / 2% / 1%	A-GlyOH / B-GlyOH / C-GlyOH
407	12%	R-Gly-R-Gly-R
407–409 / 423 / 438	12–18% / 4% / 5%	A-R / B-R / C-R
430 / 449 / 465	7% / 5% / 4%	A-Gly-R / B-Gly-R / C-Gly-R
460 / 475 / 493	4% / 7% / 15%	+Gly-A-Gly-R / +Gly-B-Gly-R / +Gly-C-Gly-R
493	15%	HOgly-R-Gly-R-Gly-R-GlyOH
537–545	72–36%	R-Gly-R-Gly-R-Gly-R
554	100%	HOgly-C-Gly-R-GlyOH
567	14%	+Gly-R-Gly-R-Gly-R-Gly-R
567 / 582 / 603 / 620–621 / 633	14% / 8% / 3% / 26–16% / 4%	AA / AB / AC or BB / BC / CC
567 / 582	14% / 8%	R-Gly-A-Gly-R / R-Gly-B-Gly-R
647 / 664	26% / 10%	B-Gly-C / C-Gly-C
677 / 695 / 713 / 728 / 742	4% / 4% / 20% / 16% / 7%	AA-R / AB-R / AC-R or BB-R / BC-R / CC-R
707 / 721 / 737 / 752 / 768	9% / 17% / 5% / 5% / 3%	AA-Gly-R / AB-Gly-R / AC-Gly-R or BB-Gly-R / BC-Gly-R / CC-Gly-R
721	17%	R-Gly-R-Gly-R-Gly-R-Gly-R-GlyOH
721	17%	B-Glu-R-Glu-R-Glu-R
730	11%	HOgly-R-Gly-R-Gly-R-Gly-R-Gly-R-GlyOH
768	3%	+Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu+
823 / 837 / 850	9% / 2% / 9%	R-AC-R or R-BB-R / R-BC-R / R-CC-R
841 / 857 / 874–875 / 889 / 903–904 / 921 / 935	2% / 2% / 6–8% / 7% / 6–5% / 3% / 4%	AAA or AAB or AAC or ABB / ABC or BBB / ACC or BBC / BCC / CCC
884 / 903 / 918 / 935 / 950 / 966	6% / 6% / 5% / 4% / 2% / 2%	AAA-GlyOH / AAB-GlyOH / AAC-GlyOH or ABB-GlyOH / ABC-GlyOH or BBB-GlyOH / ACC-GlyOH or BBC-GlyOH / BCC-GlyOH
884 / 903 / 918 / 935 / 950 / 966	6% / 6% / 5% / 4% / 2% / 2%	AA-Gly-B / AA-Gly-C or AB-Gly-B / AB-Gly-C or BB-Gly-B / AC-Gly-C or BB-Gly-C / BC-Gly-C / CC-Gly-C
903	6%	HOgly-R-Gly-R-Gly-R-Gly-R-Gly-R-GlyOH
1038	4%	ACC-Gly-R or BBC-Gly-R
1113 / 1129 / 1145 / 1161	2% / 2% / 1% / 1%	AAAA / AAAB / AAAC or AABB / AABC or ABBB

Table 4 Experimental data peaks, relative percentages and interpretations of the MALDI-ToF spectra of TRG2: A/B/C = flavonoids, R = resorcinol, Glu/Glu+/GluOH = glutaraldehyde. Oligomers with flavonoid units are show in bold face.

Range	Peak relative intensity	Interpretations
178	6%	DHB
331	2%	C
383 / 400 / 415	2% / 8% / 3%	A-GluOH / B-GluOH / C-GluOH
407 / 441	8% / 7%	A-R / C-R
475 / 491 / 507	4% / 14% / 5%	A-Glu-R / B-Glu-R / C-Glu-R
491	14%	R-Glu-R-Glu-R
551	100%	(HOGlu) ₂ -R-Glu-R-Glu+
565 / 580-590 / 604 / 620 / 633	21% / 10-23% / 6% / 44% / 13%	AA / AB / AC or BB / BC / CC
545 / 555-565 / 580	33% / 89-21% / 10%	+Glu-A-Glu-R / +Glu-B-Glu-R / +Glu-C-Glu-R
640 / 655 / 669 / 685 / 703	13% / 3% / 22% / 20% / 8%	A-Glu-A / A-Glu-B / A-Glu-C or B-Glu-B / B-Glu-C / C-Glu-C
655 / 669 / 685	3% / 22% / 20%	R-Glu-A-Glu-R / R-Glu-B-Glu-R / R-Glu-C-Glu-R
663	13%	HOGlu-R-Glu-R-Glu-R-GluOH
669	22%	R-Glu-R-Glu-R-Glu-R
691 / 712 / 727 / 743	12% / 31% / 33% / 13%	AB-R / AC-R or BB-R / BC-R / CC-R
737	8%	+Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R
743 / 764 / 780 / 793	13% / 4% / 4% / 8%	AA-Glu-R / AB-Glu-R / AC-Glu-R or BB-Glu-R / BC-Glu-R
821 / 837	16% / 3%	R- AC-R or R- BB-R / R-BC-R
821	16%	+Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-GluOH
837	3%	HOGlu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-GluOH
874 / 889 / 903 / 919-924 / 935	8% / 13% / 14% / 8-6% / 5%	AAC or ABB / ABC or BBB / ACC or BBC / BCC / CCC
924 / 942 / 955 / 972 / 995	6% / 6% / 6% / 3% / 4%	AAA-GluOH / AAB-GluOH / AAC-GluOH or ABB-GluOH / ABC-GluOH or BBB-GluOH / ACC-GluOH or BBC-GluOH
911 / 924 / 942 / 955 / 972 / 995	5% / 6% / 6% / 6% / 3% / 4%	AA-Glu-A / AA-Glu-B / AA-Glu-C or AB-Glu-B / AB-Glu-C or BB-Glu-B / AC-Glu-C or BB-Glu-C / BC-Glu-C
935	5%	A-Glu-R-Glu-R-Glu-R-GluOH
1024	4%	R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R
1051 / 1065 / 1079 / 1096	5% / 7% / 7% / 6%	AAC-Glu-R or ABB-Glu-R / ABC-Glu-R or BBB-Glu-R / ACC-Glu-R or BBC-Glu-R / BCC-Glu-R
1079 / 1096	7% / 6%	A-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu+ / B-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu+
1111 / 1132 / 1178	4% / 3% / 6%	AAAA / AAAB / AACC or ABBC or BBBB
1401 / 1422 / 1449 / 1476	2% / 5% / 6% / 5%	AAAAB / AAAAC or AAABB / AAACC or AABBC or ABBBC / AACCC or ABBCC or BBBBC
1178	6%	+Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-Glu-R-GluOH

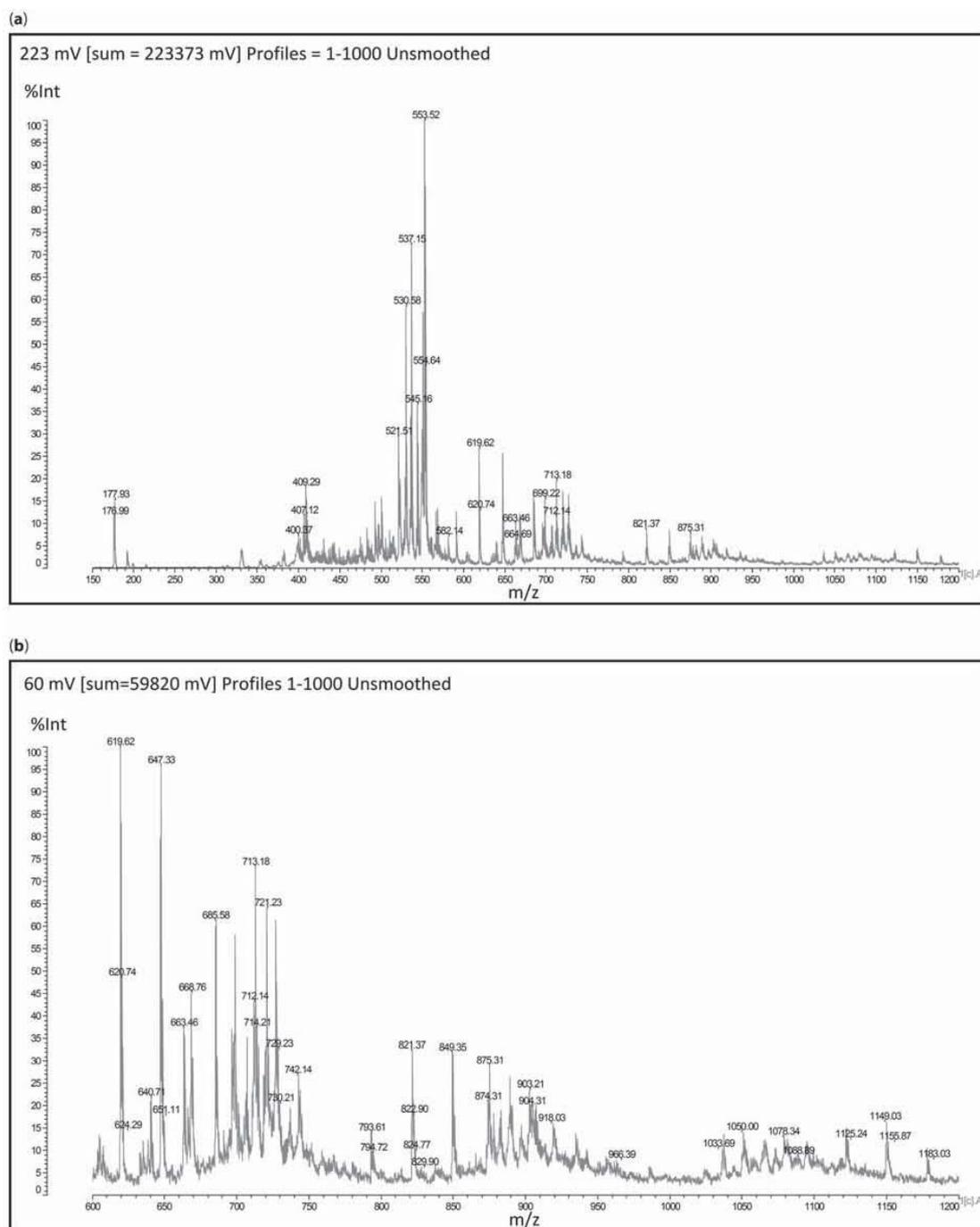


Figure 2 MALDI-ToF spectra of TRG1 resin prepared at pH 8; (a) 150–1200Da range and (b) detail of the 600–1200Da range.

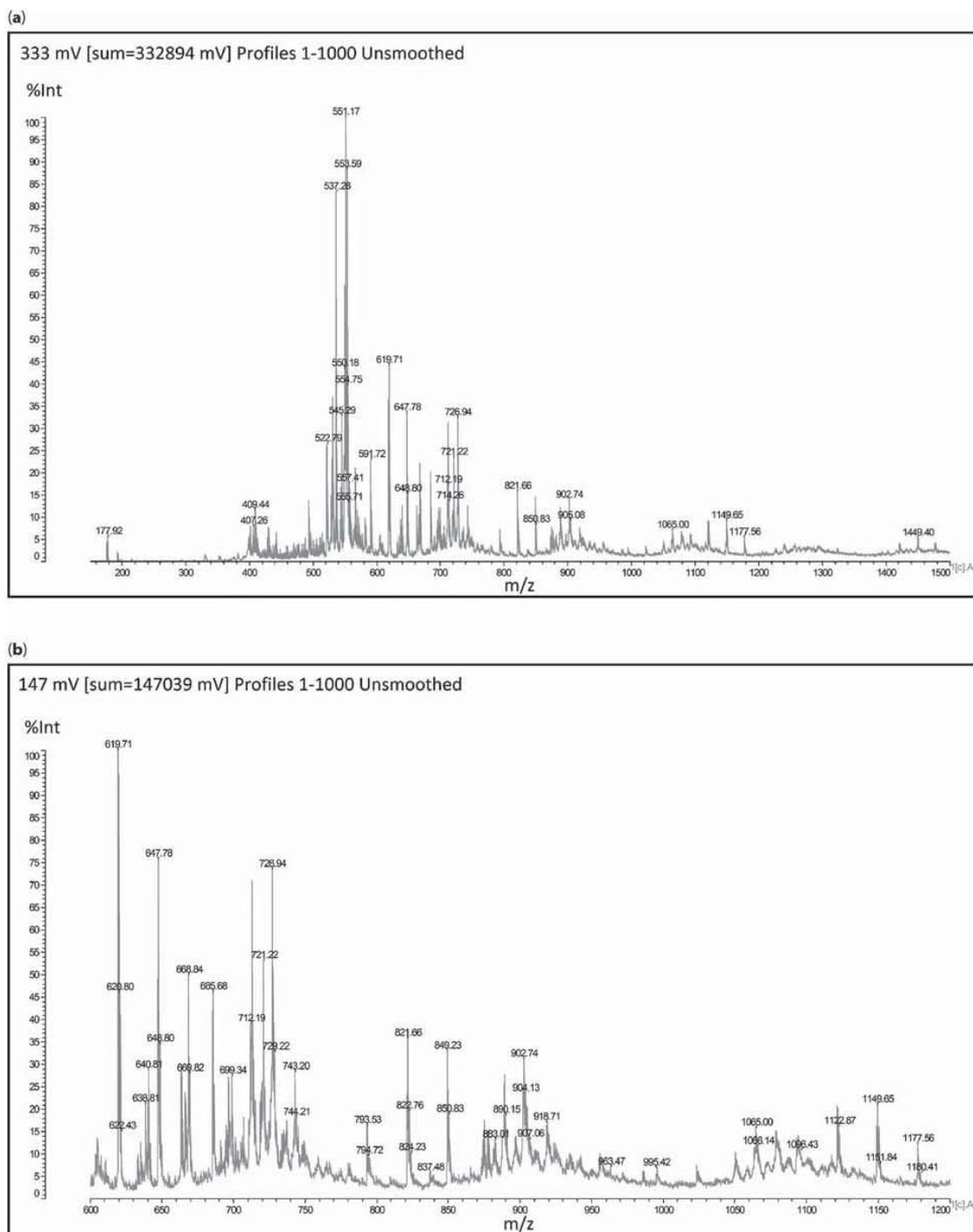


Figure 3 MALDI-ToF spectra of TRG2 resin prepared at pH 8; (a) 150–1500Da range and (b) detail of the 600–1200Da range.

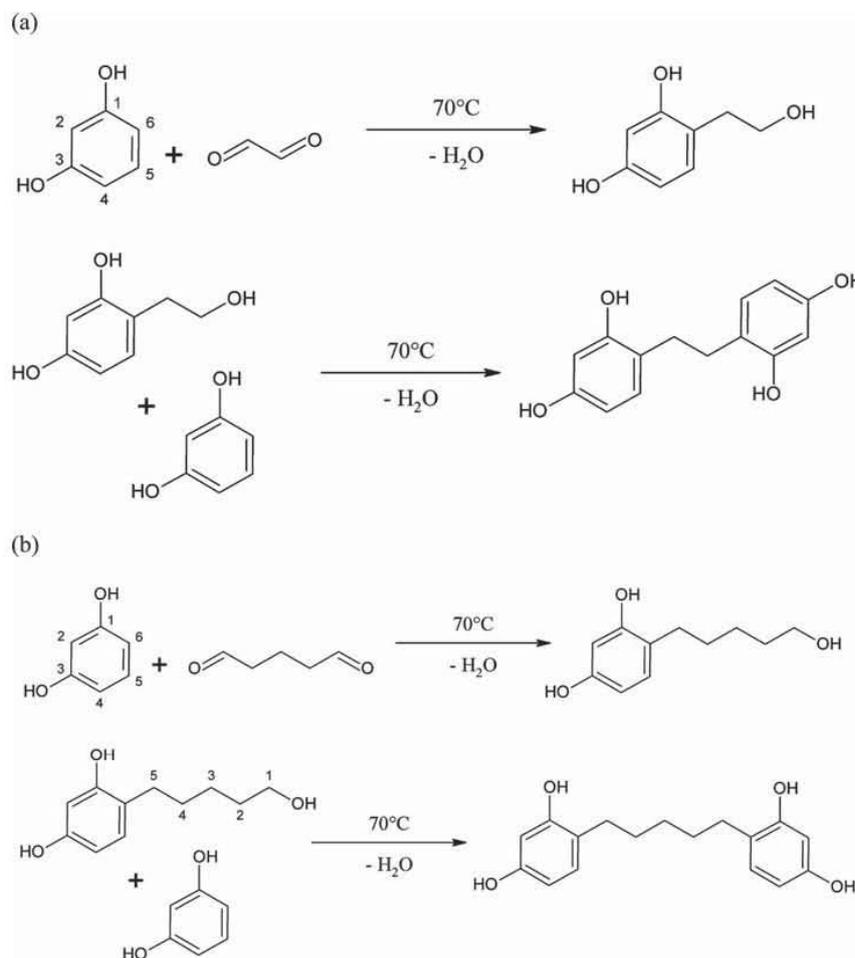


Figure 4 (a) Resorcinol/glyoxal and (b) resorcinol/glutaraldehyde reactions.

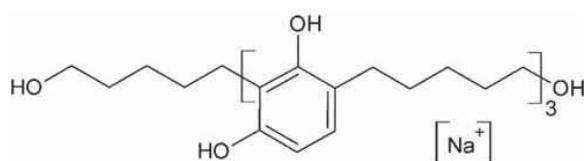


Figure 5 Resorcinol/glutaraldehyde linear polymer of 661Da (peak read at 663Da).

in TRG2. Oligomers with 5 or 6 resorcinol units which are not present in TRF could be found in both TRG1 (721 to 903Da range) and TRG2 (669 to 1024Da range).

Example: The peak at 663Da on Figure 3. There are 3 resorcinol units and 4 glutaraldehyde units with 2 -OH terminal groups: $3 \cdot 108$ (resorcinol) + $4 \cdot 70$ (glutaraldehyde) + $2 \cdot 17$ (-OH group) + 23 (Na) = 661Da.

3.4 Tannin Reaction with Aldehydes and Polymerization by Ethylene or Pentamethylene Bridges

Reaction: The glyoxal (TRG1) or glutaraldehyde (TRG2) is linked by its terminal carbon to the C8 or C6 of the flavonoid. An n-hydroxyethyl or n-hydroxypentyl group is formed. Another flavonoid can then react on the C1 of this n-hydroxyethyl or n-hydroxypentyl (Figure 6 and Figure 8).

There are several peaks that show the intermediates formed at the end of the first step of the reaction. In TRG1 spectra there are peaks of flavonoids dimers with one hydroxyethyl unit ranging from 647 to 677Da with intensities up to 26%, or flavonoids trimers with one hydroxyethyl unit ranging from 884 to 966Da but with much lower intensities, between 2 and 7%. The

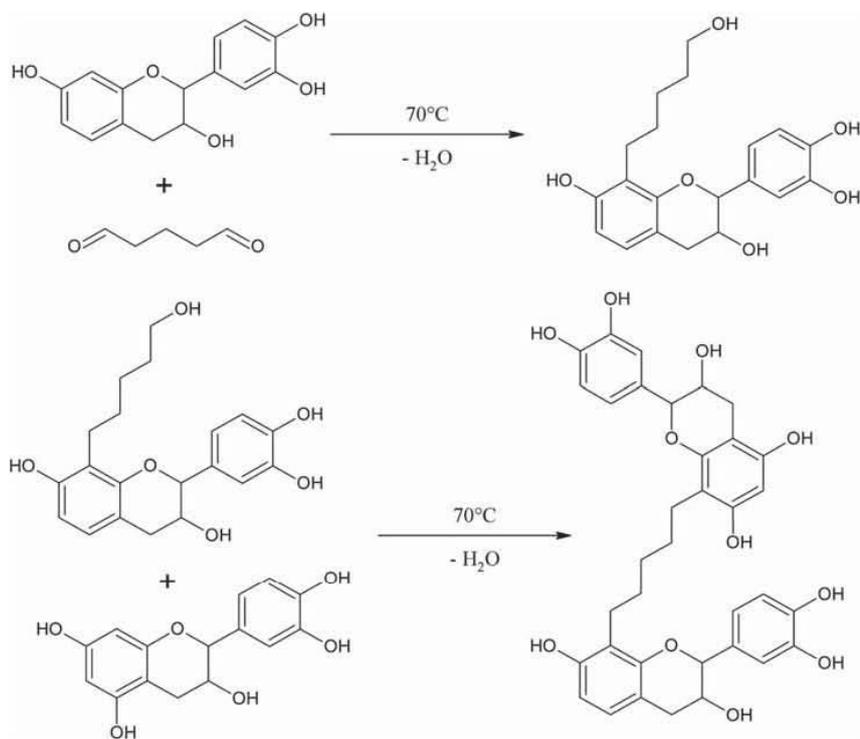


Figure 6 Flavonoid polymerization by a pentamethylene bridge.

peaks of hydroxyethyl unit with a flavonoid monomer are also present but at very low intensities: 340, 355 and 373Da, all at less than 2%.

But these peaks could also correspond to a different structure: 2 flavonoid monomers linked by an ethylene bridge in the case of the 647 to 677Da range or a flavonoid dimer linked to a flavonoid monomer in the same way for the 884 to 966Da range. Unfortunately these two possibilities cannot be told apart with the MALDI-ToF spectra and the peak could be a superposition of the two oligomers. However, these peaks clearly indicate that glyoxal has reacted with tannin oligomers during resin curing.

The same occurs with the TRG2 spectra: there are peaks of flavonoid dimers with one hydroxypentyl unit ranging from 685 to 720Da with intensities up to 31%, or flavonoid trimers with one hydroxypentamethylene unit ranging from 924 to 995Da, but again with much lower intensity, between 3 and 6%.

In this case, however, the peaks representing one hydroxypentyl unit with a flavonoid monomer are more visible: 383 to 416Da range at 2 to 8%, 8% being the most abundant B-unit. Thus, it seems that glutaraldehyde is more easily grafted onto the flavonoids

than glyoxal. This is in line with previous experiments where TRG2 leads to better wood joints than TRG1 [8], results that could be explained by this aldehyde reacting better with tannin than glyoxal.

Again the hypothesis of flavonoid oligomers linked by a pentamethylene bridge is possible, having their corresponding peaks blended with the previous ones, but in both cases it shows that glutaraldehyde reacted with tannins.

It is also possible that two glyoxal or two glutaraldehyde units react with each other by aldol condensation (Figure 7), this reaction occurring preferentially under alkaline condition [13]. This is a rapid and reversible reaction.

These intermediate products, one or two aldehydes attached to flavonoids, were not observed in the case of TRF resin. This may be due to the fact that the formaldehyde being highly reactive quickly polymerized with resorcinol, which is slightly more reactive than the flavonoids [14]. Furthermore, the reaction was performed at pH 8, which is a pH of high reactivity of the phenols [2]. However no glyoxal nor glutaraldehyde monomers were observed on the spectra (see Tables 3 and 4), meaning that despite

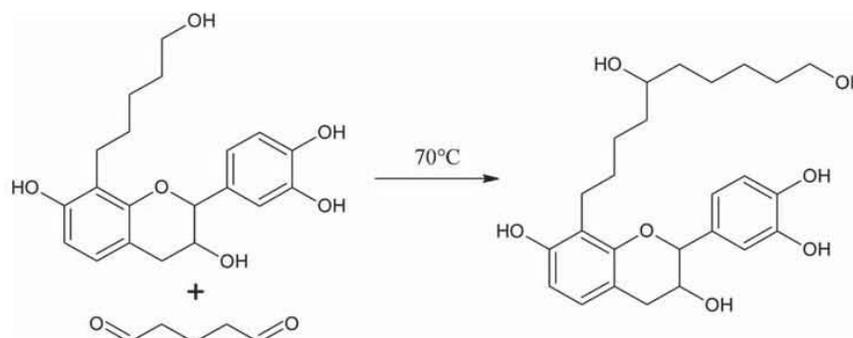


Figure 7 Formation of an ether link between two glutaraldehyde units.

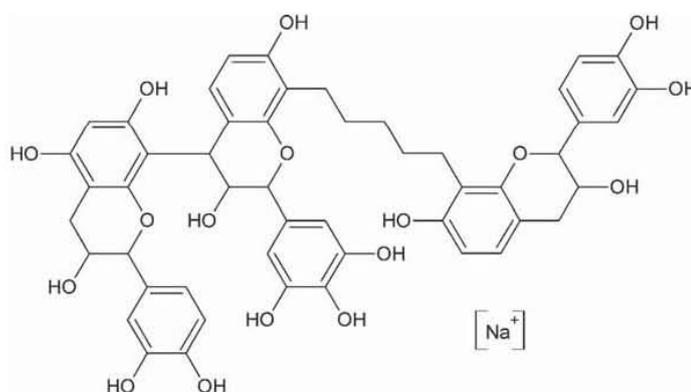


Figure 8 Flavonoid/glutaraldehyde branched polymer of 943Da (peak read at 942Da).

their lower reactivity all aldehydes were bonded to the phenolic products.

Example: The peak at 942Da on Figure 3. One AB-unit and one B-unit linked by a pentamethylene bridge: $272 + 2 \cdot 288$ (flavonoids) + 70 (glutaraldehyde) + $2 \cdot 1$ (-H end) + 23 (Na) = 943Da.

3.5 Direct Addition of Resorcinol onto Flavonoids

Reaction: It has been shown in previous studies [15, 16] that the direct addition of resorcinol on flavonoids was possible on the C2 or C4 sites of the heterocyclic ring in a reaction involving the opening of the heterocyclic ring followed by the formation of a carbocation on the C2 carbon, on which the resorcinol can react (Figure 9 and Figure 10).

Different peaks that correspond to the products of this reaction could be found in both TRG1 and TRG2

spectra. The 407 to 438Da range at 4 to 18% in TRG1 and the 407 to 441Da range at 8 to 7% in TRG2 correspond to a resorcinol unit grafted on a flavonoid monomer. For the flavonoids dimers it is the 677 to 742Da range at 3 to 26% in TRG1 and 691 to 743Da range at 4 to 13% in TRG2. Trimers cannot be seen except for a couple of very small peaks (maximum 2%) at 950 and 966Da in the TRG1 spectra.

Even if some of these peaks are once more superimposed on other signals, they give the information that some of these reaction products are present in the TRG resins. They were not observed in the case of TRF resin [7]. This is due to the fact that resorcinol interacts preferentially with the highly reactive formaldehyde, preventing the formation of these flavonoid-resorcinol oligomers.

Example: The peak at 727Da on Figure 2 and Figure 3. One BC-unit oligomer and one resorcinol unit: $288 + 304$ (flavonoids) + 108 (resorcinol) + $2 \cdot 1$ (-H end) + 2 (cycle opening) + 23 (Na) = 727Da.

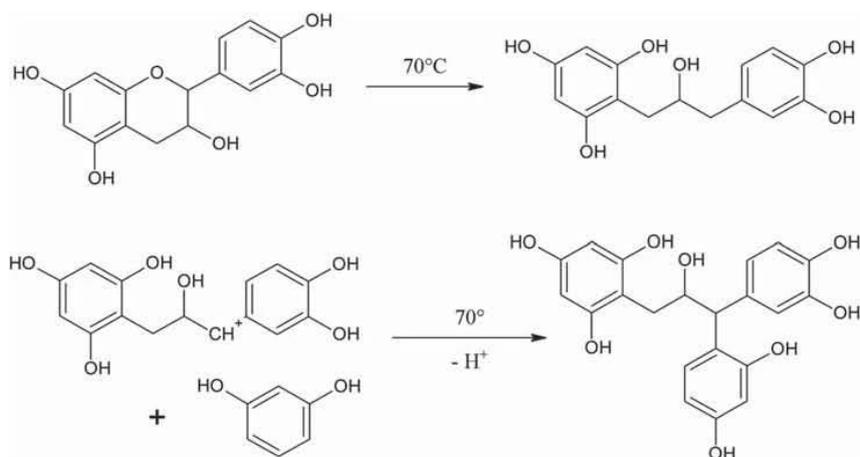


Figure 9 Reaction of resorcinol on the C2 of a flavonoid unit.

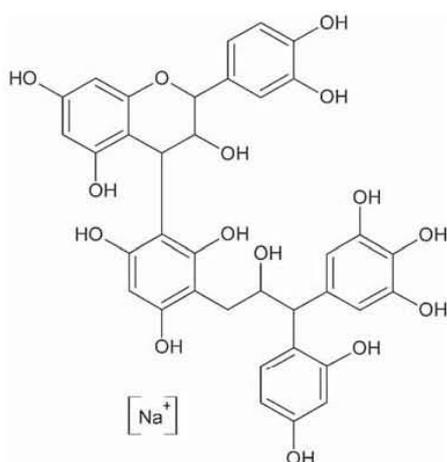


Figure 10 Flavonoid/resorcinol polymer of 727Da (peak read at 727Da).

3.6 TRG1: Tannin-Glyoxal-Resorcinol

Reaction: Glyoxal reacts with flavonoids preferentially on the C8 site, then on C6 or C4. An n-hydroxyethyl group is formed, which resorcinol can react with on the n-hydroxyethyls C1 (Figure 11). Resorcinol-glyoxal chains that still possess reactive groups can also react with polyflavonoids (Figure 12 and Figure 13).

The related peaks could be seen at various intensities corresponding to different combinations. Flavonoid dimers with one ethylene unit and one resorcinol unit

are the most important, ranging from 709 to 768Da at 5 to 17%, 17% being the AB dimer, namely one robinetinidin and one fisetinidin. TRG1 based on trimers could hardly be seen, with a single corresponding peak at 1038Da at the intensity of 4%. The TRG1 with flavonoid monomers is a little more visible, ranging from 430 to 465Da at intensities from 4 to 7%.

It means that these fully reacted TRG units are less present than the oligomeric intermediates, namely tannin linked only to glyoxal or to resorcinol.

Example: The peak at 721Da on Figure 2. One AB-unit oligomer, one glyoxal unit and one resorcinol unit $272 + 288$ (flavonoids) + 26 (glutaraldehyde) + 108 (resorcinol) + 2×1 (-H end) + 23 (Na) = 719Da.

3.7 TRG2: Tannin-Glutaraldehyde-Resorcinol

Reaction: Glutaraldehyde reacts with flavonoids preferentially on the carbon at C8, then on C6 or C4. An n-hydroxypentyl group is formed, which can react with resorcinol on the n-hydroxypentyls C1 (Figure 14).

Resorcinol-glutaraldehyde chains that still possess reactive groups can also react with polyflavonoids (Figure 15 and Figure 16).

The TRG2 based on either flavonoids monomers, dimers and trimers could be seen at similar intensities: 475 to 507Da at 4 to 14% for the monomers, the 14% peak being the one corresponding to the B-unit flavonoid, and 743 to 793Da at 4 to 13% for the dimers. Surprisingly, the highest 13% peak is the one for the AA flavonoid dimer made of fisetinidins, which are supposed to be less present than robinetinidins [9]. It

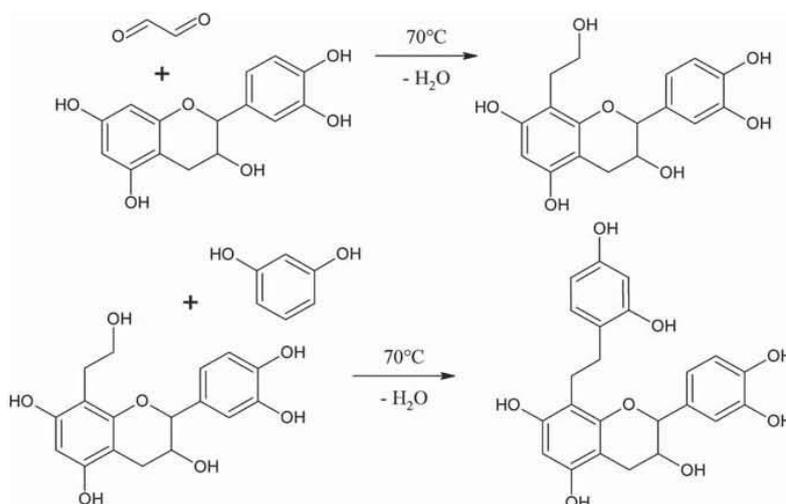


Figure 11 Tannin/glyoxal/resorcinol reaction.

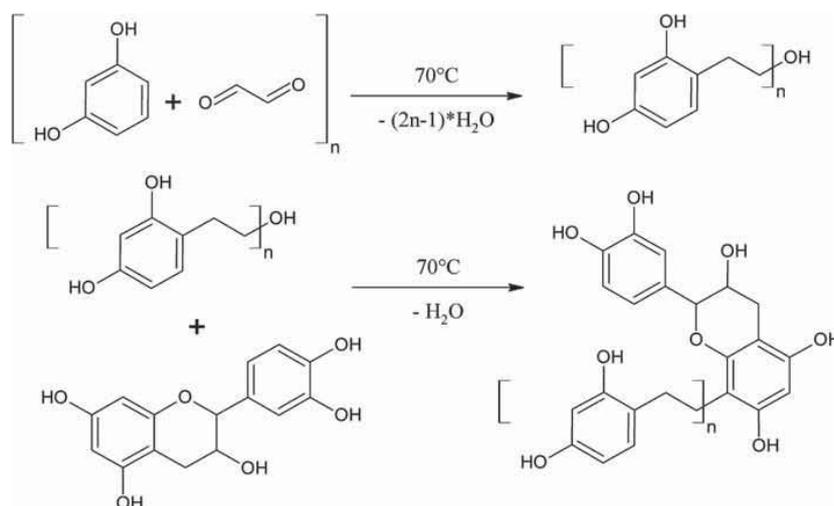


Figure 12 Addition of a flavonoid on a resorcinol/glyoxal linear polymer.

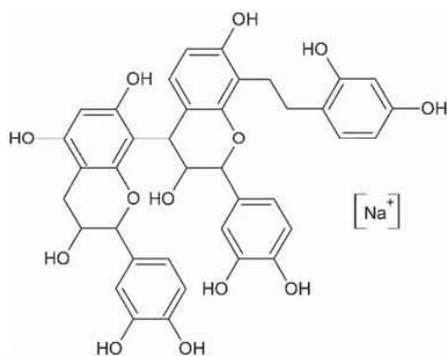


Figure 13 TRG1 polymer of 721Da (peak read at 721Da).

is possible that robinetinidins suffered the loss of an alcohol group from the pyrogallol ring in this reaction, explaining this observation [17]. The peaks for trimers are closer in intensities one to another, between 5 and 7% at a range of 1051 to 1096Da.

The fact that TRG2 molecules based on flavonoid monomers and trimers are more present than in TRG1 supports the hypothesis suggested in part 3.4 that glutaraldehyde has a better reactivity than glyoxal toward flavonoids.

Example: The peak at 763Da on Figure 3. One AB-unit oligomer, one glutaraldehyde unit and one resorcinol unit: $272 + 288$ (flavonoids) + 70 (glutaraldehyde) + 108 (resorcinol) + 2×1 (-H end) + 23 (Na) = 763Da.

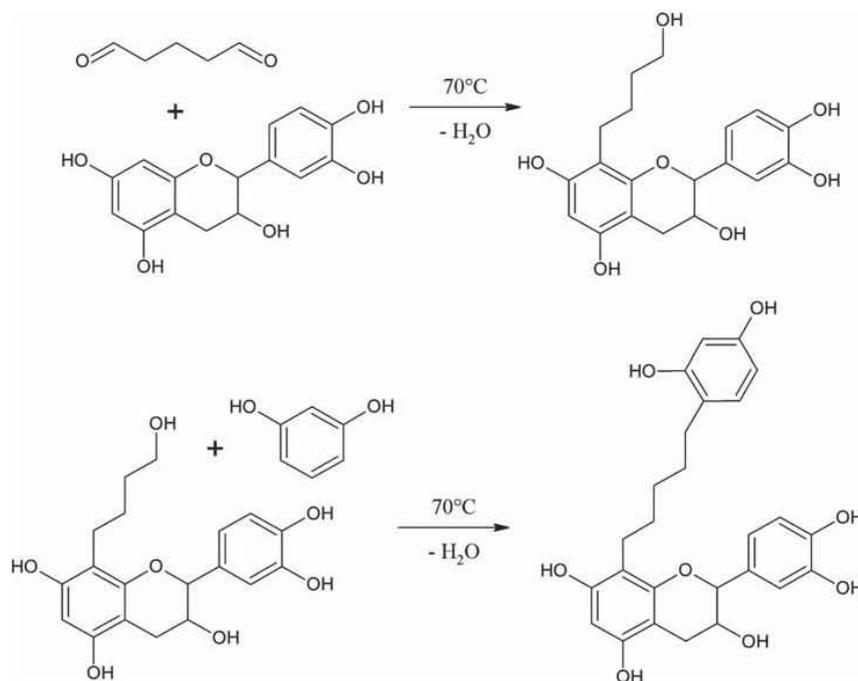


Figure 14 Tannin/glutaraldehyde/resorcinol reaction.

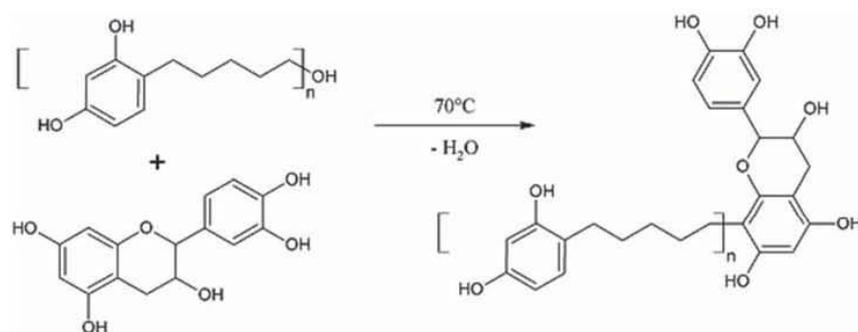


Figure 15 Addition of a flavonoid on a resorcinol/glutaraldehyde linear polymer.

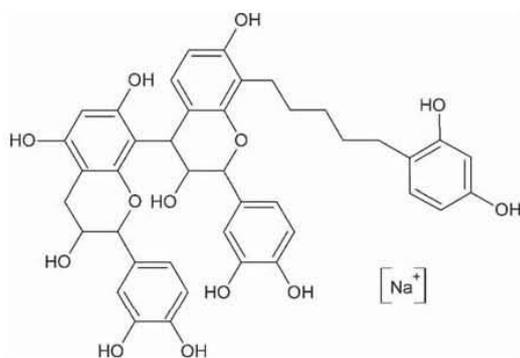


Figure 16 TRG2 polymer of 763Da (peak read at 763Da).

Both tannin-resorcinol-glyoxal and tannin-resorcinol-glutaraldehyde oligomers have molecular weight similar to the tannin-resorcinol-formaldehyde ones: from 340 to 1038Da for TRG1, 383 to 1096Da for TRG2 and 538 to 1080Da for TRF [7]. Their compositions are similar but present some differences. TRF oligomers are only made of flavonoid monomers and dimers, while trimers are visible in TRG1 and TRG2. There is always a minimum of 2 resorcinol units per TRF oligomer, up to a maximum of 4, while it is possible to see TRG1 and TRG2 oligomers having a single resorcinol unit. The TRG2 oligomers also have a maximum of 4 resorcinol units, while TRG1 oligomers have a maximum of 2 resorcinol units, possibly due to the lower reactivity of glyoxal.

4 CONCLUSION

The MALDI-ToF mass spectrometry analysis of tannin-resorcinol-glyoxal and tannin-resorcinol-glutaraldehyde resins shows that both formulations are, as in TRF resin [7], not a simple mix of resorcinol-aldehyde species and flavonoid oligomers. The tannins reacted with the other components during the curing of the resin. The use of these alternative aldehydes, however, results in some differences in the oligomers obtained at the end of the reaction. In TRF resin the resorcinol-formaldehyde oligomers are much more present than flavonoids-resorcinol-formaldehyde adducts [7] due to high reactivity of formaldehyde toward resorcinol. In TRG resins this predominance is less important, but still present: overall, the intensities of the intermediate species peaks, namely aldehydes-resorcinol, tannin-aldehydes and tannin-resorcinol, are lower than the flavonoids-resorcinol-aldehydes ones. The lower reactivity of glyoxal and glutaraldehyde is revealed by the presence of intermediate products which were not observed in TRF resin, such as flavonoid oligomers linked on their C6 or C8 to one or two aldehydes still presenting reactive sites ($-\text{CH}_2\text{OH}$ or $-\text{CH}_2^+$), or resorcinol units directly bonded to the C2 of flavonoid oligomers. Eventually, this analysis shows that the lower results of these TRG adhesives compared to TRF obtained in a previous work [8] could be explained by these differences of reactivity toward phenolic compounds such as resorcinol and tannins. We can also see that glutaraldehyde has a better reactivity than glyoxal through the higher intensities of the resorcinol-glutaraldehyde and flavonoid-glutaraldehyde adducts peaks. This match has the better results of TRG2 than TRG1 that were observed [8].

REFERENCES

1. A. Pizzi, Tannin-based adhesives, in *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, A. Pizzi (Ed.), Chapter 4, 192–203, Marcel Dekker, New York (1983).
2. A. Pizzi and D.G. Roux, The chemistry and development of tannin-based weather and boil-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 1945–1954 (1978).
3. H.R. Mansouri, A. Pizzi, and E. Fredon, Honeymoon fast-set adhesives for glulam and fingerjoints of higher natural materials content. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **67**, 207–210 (2009).
4. A. Sauget, A. Pizzi, and X. Zhou, Tannin-Resorcinol-Formaldehyde resin and flax fibers biocomposites. *J. Renewable Mat.* **2**, 1–9 (2014).
5. A. Nicollin, X. Li, P. Girods, A. Pizzi, and Y. Rogaume, Fast pressing composite using tannin-furfuryl alcohol resin and vegetable fibers reinforcement. *J. Renew. Mater.* **1**, 311–316 (2013).
6. M.C. Basso, A. Pizzi, and A. Celzard, Dynamic foaming behaviour of polyurethane vs tannin/furanic foams. *J. Renew. Mater.* **1**, 273–278 (2013).
7. A. Pizzi, H. Pasch, A. Celzard, and A. Szczurek, Oligomer distribution at the gel point of tannin-resorcinol-formaldehyde cold-set wood adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* **26**, 79–88 (2012).
8. X. Zhou and A. Pizzi, Tannin-resorcinol-aldehyde cold-set wood adhesives with only formaldehyde as hardener. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **71**, 537–538 (2013).
9. A. Pizzi and K.L. Mittal, Natural phenolic adhesives I: Tannin, in *Handbook of Adhesive Technology*, A. Pizzi (Ed.), Chapter 27, Marcel Dekker, New York (2003).
10. H. Pasch, A. Pizzi, and K. Rode, MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer* **42**, 7531–7539 (2001).
11. D. Thompson and A. Pizzi, Simple C-13 NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics. *J. Appl. Polymer Sci.* **55**, 107–112 (1995).
12. M. Fechtal and B. Riedl, Use of Eucalyptus and Acacia mollissima bark extract-formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. *Holzforschung* **47**, 349–347 (2003).
13. J. McMurry, *Organic Chemistry, 3rd Edition*, J. McMurry (Ed.), 882–884, Thomson International Publishing, Belmont (USA) (1992).
14. A. Stephanou and A. Pizzi, A 13C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates II: Colloidal state reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 2125–2130 (1994).
15. A. Pizzi and G.M.E. Daling, Laminating wood adhesives by generation of resorcinol from tannin extracts. *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1039–1048 (1980).
16. A. Pizzi and D.G. Roux, Resorcinol/wattle flavonoid condensates for cold setting adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 2717–2718 (1978).
17. P. Navarrete, A. Pizzi, H. Pasch, K. Rode, and L. Delmotte, Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* **27**, 2462–2479 (2013).

4.3. Autres pistes et travaux

4.3.1. Exploratory results for composites of natural fibres mats with a natural matrix of epoxidized vegetable oils

« Résultats d'investigation pour des composites de fibres naturelles avec une matrice naturelle d'huiles végétales époxydées. »

Auteurs : A. Sauget¹, A. Pizzi^{1,2}.

1 : LERMaB – ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

2 : Université du Roi Abdulaziz, Jeddah, Arabie Saoudite.

Résumé :

Des composites ont été préparés par l'imprégnation de matelas non-tissés constitués d'un mélange de fibres naturelles, principalement de lin, de chanvre et d'un faible pourcentage d'acide polylactique, avec une matrice d'huile de soja époxydée et d'anhydride maléique résultant en un matériau à 85% d'origine naturelle. Ces composites contiennent 65% de matrice et 35% de fibres naturelles, sont de couleur claire et présentent de bons modules d'élasticité en flexion et résistances à la flexion. Les composites atteignant 50% de matrice et 50% de fibres donnent également de bons résultats quand ils sont testés en traction. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant (i) de hautes températures de cuisson (180°C) avec de longs temps de post-cuisson et (ii) des températures de cuisson moyennes (150°C) avec un long temps de pressage (360s).

Mots-clés : *Composites, huiles végétales époxydées, matelas non-tissés, fibres naturelles, matrices naturelles, résines naturelles.*

Publication acceptée le 23 janvier 2012

Exploratory results for composites of natural fibres mats with a natural matrix of epoxidized vegetable oils

A. Sauget* and A. Pizzi

ENSTIB-LERMAB, University Henri Poincaré - Nancy 1, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France

(Received 5 July 2011; final version received 23 January 2012)

Composites were prepared by impregnating non-woven mats of mixed natural fibres, mainly flax, hemp and a small percentage of polylactic acid, with an epoxidized soybean oil/maleic anhydride matrix resulting in a composite made up of 85% natural material. These composites comprised 65% matrix resin and 35% natural fibres and were light coloured, and had a good modulus of elasticity and modulus of rupture in the bending mode. The composites made up of 50% matrix resin and 50% natural fibres also gave good results when tested in tension. The best results appear to be obtained by using (i) higher curing temperatures (180 °C) with long post-curing times and (ii) medium temperature (150 °C) and longer press times (360 s).

Keywords: composites; epoxidized vegetable oils; non-woven mats; natural fibres; natural matrices; natural resins

1. Introduction

Biocomposites are, and have been an area of growing interest and a subject of active research for many years. This is due to both environmental concerns as well as to the possible future scarcity of oil and oil-derived products. Biocomposites using natural fibres and oil-derived synthetic polymer matrices have been commercially available for quite sometime. Composites produced from natural fibres together with polypropylene and other oil-derived thermoplastic matrices for car door interiors and other applications are well known and are being used, although not as extensively as could be wished. However, for some types of application, composites using natural matrices, in spite of their high-performance properties, are talked about, but in reality either are still at the introduction stage or have yet to be fully developed or commercialised. This is due to the difficulty in finding matrices of natural origin capable of imparting all the required performance to the composites. For example, starch-bonded [1] biocomposites suffer from poor water and moisture resistance.

Some composites with good performance properties have been prepared from non-woven mats of flax and hemp fibres and natural resin matrices [2,3]. The natural matrices used were based either on commercial vegetable tannin extracts with 5% hexamine added as hardener, or on a mixture of tannin+hexamine with glyoxalated organosolv lignin of low molecular weight [2,3]. However, these composites need particular attention during preparation because

*Corresponding author. Email: sauget.alix@gmail.com

the matrix resins are water soluble, distort and suffer from excessive resin flow and other potential problems, due to the presence of water [3]. While these technical problems appear to have been overcome, matrices based on non-water containing natural resins might be preferable from an ease of manufacture point of view.

This paper deals with the attempts at producing natural fibres/natural matrix composites that perform well by incorporating a matrix of epoxidized vegetable oil resins into non-woven flax mats.

2. Experimental

2.1. Preparation of non-woven mats

The non-woven mats were prepared from a mixture of 45% flax fibres, 45% hemp fibres and 10% polylactic acid fibres, provided by CETELOR (27 rue Phillipe Seguin, Epinal, France). A crosslapper was used to increase the thickness of the non-woven mats, and the fibre linking (entanglement) was done by needle punching. The mats were composed of 80 layers of fibres held together by fusing the PLA fibres by placing the mats in an oven for a short period. After preparation, the mats were stocked in a storage room with a constant relative humidity of 60%. The mats had the dimensions 100×100 mm, with a thickness of 50 mm and a mass per area of 2200 g/m^2 . The pH of the flax fibres used was 6.04 and the pH of the hemp fibres was 8.4.

2.2. Epoxidized vegetable oils matrix resins

The vegetable oil used was a commercially available epoxidized soybean oil (ESO) (Vikoflex 7170, by Arkema, France). This vegetable oil has been obtained by the reaction of 1 mol of soybean oil diluted in benzene with 10 mol hydrogen peroxide in the presence of 2 mol formic acid. The reaction took 22 h with the slow addition of H_2O_2 at 40°C . Excess formic acid and hydrogen peroxide were washed away at the end of the reaction with NaCl solution. The product obtained was the ESO. The ESO was liquid at ambient temperature. Ethylene diamine was at first tried as the ESO hardener [4–6] using 10% by mass in ESO. Even at temperatures as high as 185°C for 3 h or with a long pressing time of 20 h at 165°C , this hardener did not harden the resin at all. Phthalic anhydride was then tried in conjunction with a hardening accelerator, namely 1-methyl imidazole. The ESO and phthalic anhydride were mixed for 15 min at 145°C (this being the temperature which was slightly above the melting temperature of this anhydride and was chosen so as to avoid its sublimation), and then 0.5% 1-methyl imidazole was added. However, on addition of 1-methyl imidazole, the resin gelled instantaneously to form a dense paste that was impossible to mix with the fibres of the mats. Maleic anhydride was then used as a hardener. The ratios tested were 0.2, 0.4 and 0.6 of maleic anhydride per epoxy group, which was equivalent to 1, 2 and 3 mol of anhydride per ESO moles, taking into account that one ESO molecule contains five epoxy groups. The reaction of epoxidized oil with anhydride was carried out at 135°C for 15 min, and then 1-methyl imidazole was added to the mixture. It is important to note that the dissolution of maleic anhydride in ESO is endothermic, and it was difficult to maintain a constant temperature during mixing of the two, even when the anhydride was added slowly. As a result, the 15 min of reaction was counted from the moment that the anhydride was completely dissolved into ESO. The best resin obtained appeared to be a ratio of anhydride/ESO of 3:1, respectively, with a weight ratio of anhydride/ESO of 25:75.

2.3. Non-woven mats resin impregnation and composites preparation and testing

Non-woven mats impregnation was done manually for mats of 100 mm × 100 mm dimension, by pouring the resin onto the non-woven mat. The resin chosen was the one with a ratio of AM/ESO of 3:1. The mixing temperature before the addition of 1-methyl imidazole (0.5% on total resin mass) was 60 °C and was maintained for 15 min. After the addition of this mixture to the non-woven mats, the pressing of the composite was done at 120 °C, 90 s at 24 bars, followed by 30 s at 14 bars. These composites were post-cured at 80 °C for 17 h [7]. The panel obtained was rigid indicating that cross-linking had occurred. The composition of the composites obtained was 35% fibres and 65% resin solids content. A number of tests aimed at optimising resin cross-linking were carried out, by varying: the pressing temperature, the pressing time, the post-curing time and temperature, and the anhydride/ESO ratio.

The samples were tested in bending mode on an Instron 4206 testing machine with a load cell of 1 kN, and were tested in tension on a Instron 4467 machine with a load cell of 30 kN. The results are shown in Tables 1 and 2. The sample tested in bending mode contained 35% fibres and 65% resin (Table 1), while the samples tested in tension contained 50% fibres and 50% resin (Table 2).

A 24 h, water immersion test for the samples tested in Table 1 was carried out in accordance with the European Norm EN 622-2 (2003) [8], which requires less than 12% swelling for fibreboards under stress in a humid environment.

Table 1. Parameters for the preparation of epoxidized oil composites; MOE and MOR obtained from bending tests after different preparation conditions.

Press temperature (°C)	Press time (s)	Post-cure temperature (°C)	Post-cure time (h)	Molar ratio MA/ESO	MOE (MPa)	MOR (MPa)	24 h cold water swelling (%)	Density (kg/m ³)
120	120	80	17	3:1	521	19.3		
180	120	80	66	3:1	1515	21.6	7.7	806
120	120	80	6	3:1	233	12.8	6.5	884
150	360	80	17	3:1	1173	21.8	4.8	847
150	120	80	17	3:1	676	14.3	7.2	833
150	120	80	17	2:1	861	17.4	7.5	836
150	120	80	17	4:1	776	16.1	6.2	793
150	120	80	24	3:1	718	18.4	6.4	810
150	120	60	17	3:1	747	15.1	6.7	767
EN 622-2 requirement					3100	34.0	≤12.0	

Table 2. Tension tests; preparation conditions for composites: 150 °C/360 s/80 °C/24 h/MA/ESO 3:1.

	MOE (MPa)	MOR (MPa)
1	611	8.5
2	937	11.4
3	750	9.0

3. Results and discussion

Several interesting trends can be noticed from the results in Table 1. The conditions of 150°/120 s/80°/17 h with samples containing relative molar proportion of maleic anhydride (MA)/ESO ranging from 4:1, to 3:1 and 2:1 showed a variation: of the modulus of elasticity (MOE) of 776/676/861 MPa, of the modulus of rupture (MOR) of 16.1/14.3/17.4 MPa, and of swelling of 6.2/7.2/7.5%, respectively. A molar ratio of 2:1 resulted in a more 'elastic/plastic' material than the 3:1 sample, thus producing a better stress distribution on testing and consequently higher MOE and MOR values. However, the percentage of cold water swelling of the 2:1 sample was slightly worse than that for the 3:1 composite, implying that the 2:1 composite showed greater penetration by water, hence less cross-linking. The resin formed at then AM/ESO molar ratio of 4:1 proved to be more rigid and cross-linked and hence a composite with better MOE and MOR values and also a better percentage swelling than the composite bonded with the 3:1 resin. The porosity of the samples needs to be measured to confirm the correlation between porosity and cross-linking.

With a press time of 120 s and a press temperature of 120 °C, the longer post-curing time of 66 h produced a better MOE of 521 MPa than the shorter post-curing time of 6 h with a value of 233 MPa; both values were still quite low. Furthermore, the longer post-curing time produced a better MOR of 19.3 MPa than the shorter post-curing time of 12.8 MPa.

At 150 °C, 120 s and a long post-curing time of 24 h yielded a slightly better MOE value of 718 MPa as opposed to 676 MPa for a 17 h post-curing time. Furthermore, the MOR values were clearly better for the 24 h post-curing time (18.4 MPa) than for the 17 h post-curing time (14.3 MPa), and the swelling was clearly better at 6.4 and 7.2% for the 24 and 17 h post-curing times, respectively.

At 150 °C, 120 s, 17 h and at post-curing temperatures of 80 and 60 °C, the MOE values were 776 and 747 Mpa, respectively, the difference in the MOE values being small but in favour of the higher temperature. The post-curing temperature parameter under these conditions did not appear to yield any significant MOE differences. The MOR values for the post-curing temperatures of 80 and 60 °C were 16.1 and 15.1 Mpa, respectively, and did shows a slight difference. There was also a slight difference in the 24 h cold water swelling results of 6.2 and 6.7% for the post-curing temperatures of 80 and 60 °C, respectively.



Figure 1. Example of a natural fibres non-woven composite with ESO matrix.

The two best results appear to be:

The first one is at a higher curing temperature (180 °C) with a longer post-curing time (66 h) resulting in a MOE value of 1515 MPa, as opposed to the smaller value of 676 MPa for 17 h, with a MOR value of 21.6 MPa as opposed to a value of 14.3 MPa for 17 h, but a slightly worse cold water swelling percentage of 7.7 down to 7.2% for the 17 h post-curing time is observed.

The second one is at a medium temperature (150 °C) with a, longer press time (360 s) and a post-curing time of 17 h resulting in a MOE value of 1173 MPa as opposed to a value of 676 MPa for a press time of 120 s; a MOR value of 21.8 MPa as opposed to 14.3 MPa at a press time of 120 s; and a swelling percentage of 4.8% as opposed to 7.2% at a press time of 120 s. In this second case, all the three parameters have improved, including the swelling.

The conclusion is that a higher press temperature, a longer press time and a longer post-curing period can all combine to produce an improved result.

The tension test results in Table 2 show a great variability. The MOE and MOR values are lower than the values in Table 1 for bending test; this is because the composites in Table 2 contain more fibres and less resin as defined by the ratio of fibres to matrix which in this case is equal to 50:50.

One point that is of particular interest is the light yellow colour of the composite (Figure 1), This is in contrast to what has been obtained by previously in our work, with other natural matrices [2,3]. The light colour is more acceptable from a commercial point of view.

4. Conclusion

Natural fibre composites composed of 85% natural material were prepared by impregnating non-woven mats of mixed natural fibres with a matrix of ESO/maleic anhydride. The composites that were made up of 65% natural matrix and 35% natural fibres were light coloured, with a good MOE and a good MOR, in bending mode. Composites made up of 50% matrix resin and 50% natural fibres also showed good properties when tested under tension. Under the exploratory sets of conditions used, the two best results were: (i) a combination of a higher curing temperature (180 °C) with longer post-curing time (66 h) giving the best MOE and MOR values but a slightly poorer cold water swelling percentage; (ii) a combination of a medium temperature (150 °C) and longer press time (360 s), yielding an improved MOE, MOR and cold water swelling percentage. These results are only preliminary and have been obtained from a limited number of experiments. More testing needs to be done to add more data and verify the results. Future work will focus on using vegetable oils containing a greater degree of unsaturation than soybean oil, in order to increase the mechanical properties which are the most important properties. This will increase the cross-linking between the molecules. It is proposed to investigate different anhydride hardeners, such as phthalic anhydride in order to get better results. Furthermore, the porosity of the different composites will be measured in order to establish a link between oil/anhydride ratio, cross-linking, porosity and sensitivity to water.

References

- [1] Theis M, Grohe B. Holz Roh-Werkst. 2002;60:291-6.
- [2] Pizzi A, Kueny R, Lecoanet F, Massetau B, Carpentier D, Krebs A, Loiseau F, Molina S, Ragoubi M. Industrial Crops and Products. 2009;30:235-40.

- [3] Nicollin A, Kueny R, Toniazzo L, Pizzi A. *Journal of Adhesion Science and Technology*. In press 2011.
- [4] Liu Z, Erhan SZ, Xu J, Calvert PD. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;85:2100-7.
- [5] Xu J, Liu Z, Erhan SZ, Carriere CJ. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2004;81:813-6.
- [6] Xu J, Liu Z, Erhan SZ, Carriere CJ. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2002;79:593-6.
- [7] Boquillon N, Fringant C. *Polymer*. 2000;41:8603-13.
- [8] European Norm EN 622-2 Fibreboards Specifications Part 2: Requirements for hardboards. (2003).

4.3.2. Natural tannin/furanic thermosetting moulding plastics

« *Plastiques moulés thermodurcissables naturels tannin/furane.* »

Auteurs : X. Li¹, A. Nicollin¹, A. Pizzi^{1,2}, X. Zhou¹, A. Sauget¹, L. Delmotte³.

1 : LERMaB – ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

2 : Université du Roi Abdulaziz, Jeddah, Arabie Saoudite.

3 : Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS LRC 7228, 68057 Mulhouse, France

Résumé :

Un nouveau matériau plastique thermodurcissable 100% bio-sourcé tannin/furane a été préparé et caractérisé dans cet article. Ce nouveau matériau est synthétisé à partir de tannin et d'alcool furfurylique, étant tout deux des composés peu coûteux issus de la chimie végétale. Le processus de copolymérisation de ces deux produits chimiques a été étudié par résonance magnétique nucléaire au carbone 13 (¹³C RMN) et par spectrométrie de masse désorption/ionisation laser assistée par matrice avec temps de vol (MALDI-ToF). Ce matériau a révélé avoir une température de transition vitreuse élevée, à 211°C, et une perte de 95% de sa masse à 244°C sous nitrogène ou à 240°C dans l'air. Le taux de cendres résiduelles est de 52%. De plus, ce nouveau matériau thermodurcissable présente d'excellentes propriétés mécaniques : une dureté de Brinell de 23HBS, ce qui est plus élevé que les acryliques et les polychlorures de vinyle commerciaux, et un peu inférieur au polystyrène solide. La force de rupture en compression monte à 194.4MPa, soit plus grande que les résines phénoliques renforcées, et bien plus élevée que celles des polystyrènes solides et des résines acétals.

Mots-clés : *Polymérisation de l'alcool furfurylique, résines phénoliques, réticulation, formaldéhyde, mousses, benzoxazine, cinétiques de réaction, iode.*

Publication acceptée le 22 juillet 2013

Natural tannin–furanic thermosetting moulding plastics

Xinjun Li,^a Arnaud Nicollin,^a Antonio Pizzi,^{*a} Xiaojian Zhou,^a Alix Sauget^a
and Luc Delmotte^{bc}Cite this: *RSC Advances*, 2013, **3**, 17732

Received 19th June 2013,

Accepted 22nd July 2013

DOI: 10.1039/c3ra43095b

www.rsc.org/advances

A new 100% biosourced thermosetting plastic material, named condensed tannin–furanic thermoset is prepared and characterized in this paper. This new material is synthesized from tannin and furfuryl alcohol, both of which are inexpensive plant-derived chemicals. The co-polymerization process of these two chemicals was studied by ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) and matrix-assisted laser desorption–ionization time-of-flight (MALDI-ToF) mass spectroscopy. The 100% renewable bioresourced tannin–furanic thermosetting resin was found to have a glass transition temperature as high as 211 °C, and a 95% weight loss temperature of 244 °C and 240 °C in a nitrogen and in an air atmosphere, respectively. The char yield is as high as 52%. Moreover, this new thermoset material shows excellent mechanical properties: a Brinell hardness of 23 HBS, which is higher than commercial acrylic, polyvinyl chloride, and a little lower than that of solid polystyrene. The compressive break strength was found to be as high as 194.4 MPa, thus higher than that of filled phenolic resins, and much higher than that of solid polystyrene and of acetal resins.

Introduction

In recent years biosourced materials have attracted increasing attention. Among these, tannin and furfuryl alcohol have been widely used and researched. Condensed mimosa tannin extract, obtained from the bark of a mimosa tree (*Acacia mearnsii*, formerly *mollissima*, de Wildt), is predominantly composed of prorobinetinidins,^{1–4} and profisetinidins (Scheme 1). It can be hardened either by reaction with formaldehyde or other aldehydes, or by induced autocondensation. It has been used for over 40 years in industrial tannin–formaldehyde thermosetting adhesives for wood products.^{5,6}

Furfuryl alcohol (FA), the monomer of polyfurfuryl alcohol, is the major chemical commodity produced from furfural. Furfural is an aldehyde obtained from the hydrolysis of pentosan-rich biomass such as agricultural residues of corn, sugarcane, wheat, oat, cottonseed hulls, rice hulls, birch wood, and hazelnut shells. Almost 85–90% of the furfural produced worldwide is converted into furfuryl alcohol by a cheap derivatization process.⁷ This furanic monomer can be easily polymerized to polyfurfuryl alcohol through cationic condensation.^{8–13} However, the characterization of the structure of polyfurfuryl alcohol has always been a difficult task. The acid-driven polymerization process is supposedly comprised of two steps: 1) growth of linear chains and 2) cross linking of the

chains. As is shown in Scheme 2, two parallel reactions occur during step 1: a) the condensation of a hydroxyl group of one furfuryl alcohol molecule with the C5-hydrogen of another, leading to sequence I; b) the condensation between two hydroxymethyl groups, leading to sequence II.^{14–17}

Moreover, as is shown in Scheme 3, sequence III is also formed in step 1, which could explain the resin color change observed during the self-condensation of pure furfuryl alcohol.^{12,18}

In step 2, structure III becomes the source of reticulation in two ways:

a) Electrophilic substitution or condensation reactions of cationically active growing chains at the sites associated with conjugation (Scheme 4).

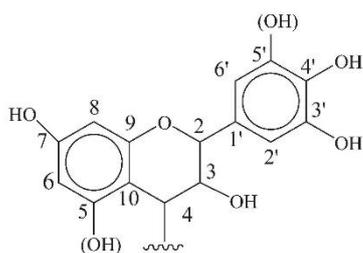
b) By Diels–Alder reaction between furan rings (dienes) in oligomeric molecules and conjugated dihydrofuranic sequences (Scheme 5).

Polyfurfuryl alcohol–lignin thermosets were prepared in 2010, however scanning electron microscope (SEM) images showed that they always had a fractured surface and small defects inside the resin.¹⁹ Tannin–furanic foams, prepared by a tannin–furfuryl alcohol–formaldehyde reaction, have been developed and widely researched.^{20–25} And tannin–furfuryl alcohol has also been investigated as an adhesive in our group.²⁶ However, it is always difficult to obtain a solid, well-cured, and non-foamed resin. In this paper, we have tried to solve this problem with tannin and furfuryl alcohol to prepare a 100% “green” solid resin to replace industrial petrol-derived resins like phenolic resins in many applications.

^aLERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France. E-mail: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr

^bInstitut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS LRC 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, France

^cContact information: ENSTIB–LERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France



Scheme 1

Experimental methods

Materials

Furfuryl alcohol (with a purity of 98%) and *para*-toluene-4-sulphonic acid (pTSA, with a purity of 97.5%) were purchased from Acros Organics, Geel-Belgium, while mimosa tannin (*Acacia mearnsii*, formerly *mollissima*, de Wildt) in the powder form was supplied by Silva Team.

Preparation of the resin

Tannin and furfuryl alcohol were mixed well with a magnetic stirrer. Then pTSA as a 65% water solution was added as a catalyst under magnetic stirring for 2 min. Then the mixture was left at 60 °C undergoing rotary evaporation under vacuum for 0–2 h (pre-polymerization). After that the resins were left in the oven at 60 °C for 2 days. Finally, the temperature of the oven was raised to 100 °C for another 2 days. The formulae and processes are shown in Table 1.

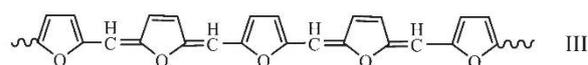
SEM

The samples were cut into 5 × 5 × 4 mm³ pieces for observation in a Hitachi S 4800 scanning electron microscope.

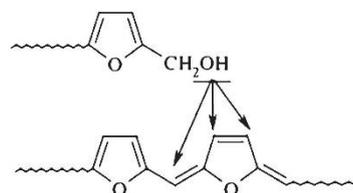
NMR and MALDI-ToF

Tannin–furanic resins prepared with different pre-polymerization times were analyzed using 400.17 MHz ¹H NMR as well as 100.6 MHz ¹³C NMR on a Bruker Avance 400 spectrometer. For the ¹³C spectra, the signal was cumulated 10 000 times with a pulse angle of 6.4 μs and 2 s recycling time.

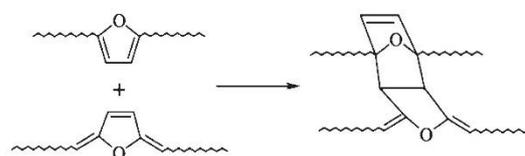
The spectra of the reaction products of tannin with furfuryl alcohol were recorded on a KRATOS Kompact MALDI AXIMA ToF 2 instrument. The irradiation source was a pulsed nitrogen laser with a wavelength of 337 nm. The length of a single laser pulse was 3 ns. The measurements were carried out using the following conditions: polarity-positive, flight



Scheme 3



Scheme 4

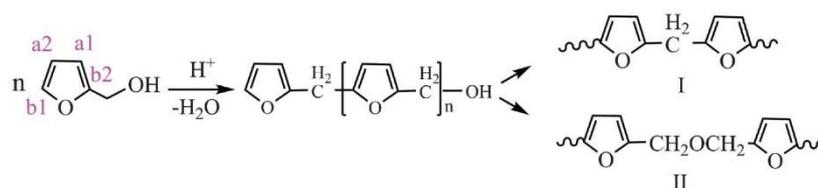


Scheme 5

Table 1 Formulae and the processes used for the preparation of the tannin–furanic resins

	FA (g)	Tannin (g)	pTSA (mL)	Pre-polymerization	60 °C	100 °C
S1	10	10	0.40	2 h	2 days	2 days
S2	15	5	0.38	0 h	2 days	2 days
S3	15	5	0.38	1.5 h	2 days	2 days

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⁻¹ in acetone) of the matrix. 2,5-Dihydroxy benzoic acid was used as the matrix. To enhance ion formation NaCl was added to the matrix (10 mg mL⁻¹ in water). The solutions of the sample and the matrix were mixed in the following proportions 3 parts matrix solution, 3 parts polymer solution and 1 part NaCl solution, and 0.5 to 1 μL of the resulting solution mix was placed on the



Scheme 2

Table 2 Density and appearance of the solid tannin–furanic resins

	Density (g cm ⁻³)	Appearance
S1	1.26 ± 0.02	Cracks
S2	1.31 ± 0.04	Bubbles
S3	1.36 ± 0.01	Good

MALDI target. After evaporation of the solvent, the MALDI target was introduced into the spectrometer. The dry droplet sample preparation method was used.

DSC, TMA and TGA

5–10 mg samples of the viscous prepolymer liquid (sample S3 before being cured in the oven) were sealed in hermetic aluminum pans with lids. The polymerization process of the pre-polymerized tannin–furanic resin was examined by a differential scanning calorimeter (DSC 7, PerkinElmer) from 25 °C to 240 °C at a heating rate of 20 °C min⁻¹ in a nitrogen atmosphere.

One piece of S3 (well cured) with dimensions of 17 × 4 × 6 mm was used in the thermomechanical analysis (TMA, Mettler-Toledo DTA840) from 25 °C to 300 °C with a heating rate of 20 °C min⁻¹.

A thermogravimetric analyzer (TGA) from NETZSCH (model STA 449 F3) was used to study the thermal stability of the cured tannin–furanic resin. The experiment was carried out from room temperature to 900 °C using a heating rate of 5 °C min⁻¹ under a nitrogen atmosphere.

Results and discussion

Density and appearance

The density and appearance of the products prepared according to Table 1 are listed in Table 2. Densities of the samples are measured according to ASTM_D792. The cracks in S1 were caused by the unreacted tannin inside, and the bubbles within S2 are due to the water produced during the self-polymerization. The cracks and bubbles caused S1 and S2 to have lower densities than S3. So pre-polymerization is necessary to vaporize the water that is produced in the linear

polymerization of furfuryl alcohol. The density of the tannin–furanic resin S3 is 1.36 g cm⁻³.

To obtain more details the cured resins were studied by SEM. The images are shown in Fig. 1a and b. In Fig. 1a, the bubbles that can be seen inside of S2 are mainly in the range of 70–120 μm. However, the SEM image of S3 did not show any bubbles inside the material (see Fig. 1b). The digital photo in Fig. 1c indicates that the new resin is easily molded.

NMR

To investigate the reaction of tannin with furfuryl alcohol, a sample of well-cured resin (S3) was scanned by ¹³C NMR. The NMR spectrum obtained is shown in Fig. 2.

The peaks that are most indicative of a co-polymerization reaction are the different kinds of –CH₂– signals in the 30 to 40 ppm region. While this has the immediate appearance of a single very broad peak, clear and distinct peaks are also noticeable. Thus, the signals between 30–31 ppm belong to methylene (–CH₂–) bridges between two furan structures and between a furan structure and the aromatic ring of tannin. The signal at 38 ppm belongs to the unlinked C4 of the flavonoid heterocyclic ring. The signal at 56 ppm is characteristic of the hydroxymethyl group (–CH₂OH) of furfuryl alcohol, indicating that there is still some residual reactivity in the hardened resin. The broad peak between 65 and 75 ppm belongs to the C3 (peak at 72 ppm) of the flavonoid and to the carbohydrate residues present in the tannin extract. The shoulder at 80 ppm belongs to the flavonoid C2. There is a considerable superposition of peaks in the 97–120 ppm range. Thus, the peaks at 104 ppm (a1) and 108 ppm (a2) belong to carbons of the furfuryl alcohol ring. The peak at 110 ppm belongs to the C4–C8 inter flavonoid linkage while the C4–C6 inter flavonoid linkage signal is superimposed on the a1 signal of the furanic ring. The shoulder at 115–120 ppm belongs equally to the flavonoid C5 without an –OH and to the flavonoid C6 site holding the –CH₂– bridge coming from the reaction between the tannin and the furfuryl alcohol. This wide peak hides several other flavonoid peaks. The C1 peak of the flavonoid appears clearly at 131 ppm. The peaks centered at 145 ppm represent the C3' and C4' of the flavonoid while the shoulder at 142 ppm is the signal of the unsubstituted site b1 of the furan ring. The peak at 153–154 ppm is the superposition of different signals, namely the C5 and C7 sites carrying phenolic –OH groups (mainly C7 for the type of tannin used) of the

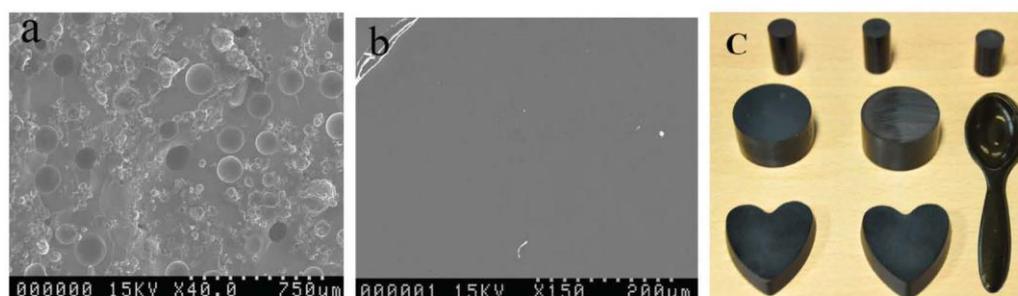


Fig. 1 Images of tannin–furanic resin: a) SEM image of S2; b) SEM image of S3; c) digital photo of molded products of the cured tannin–furanic resin.

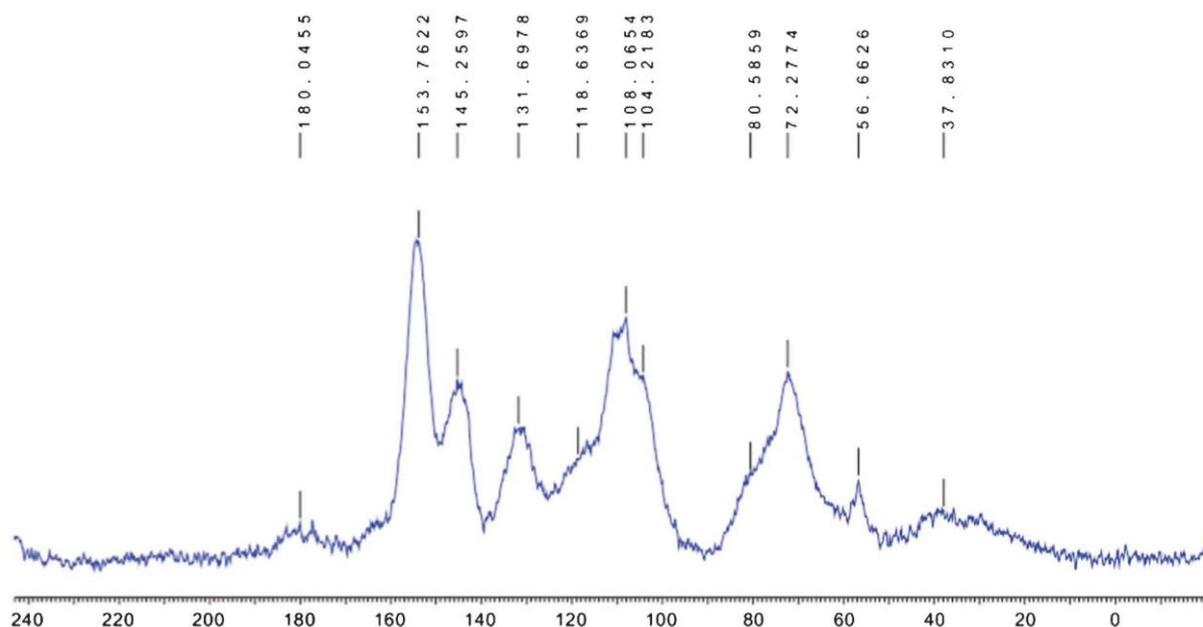


Fig. 2 CP-MAS ^{13}C NMR result of tannin-furanic resin.

flavonoids and substituted the b2 site of the furan ring of furfuryl alcohol.

MALDI-ToF

While the products of the reaction of tannin with formaldehyde are already well identified,²⁷ the results of a MALDI-ToF analysis of the sequence of products generated by the co-polymerization reaction of furfuryl alcohol with mimosa tannin are shown in Fig. 3 and Table 3.

Table 3 shows the different oligomers formed. All the peak values are based on the MW of the species + 23 Da due to the Na^+ of the NaCl matrix used. Fig. 3a and b show peaks at 104 Da, 198/199 Da (Table 3), 215 Da, 365 Da and 397 Da, indicating that the self-condensation of furfuryl alcohol does indeed occur. The most common flavonoid repeating units present in extracted mimosa tannins are fisetinidin, robinetinidin and delphinidin.¹ The peak at 375 Da is an oligomer formed by a fisetinidin monomer reacting with furfuryl alcohol. And the oligomer at 658 Da is formed by a fisetinidin dimer reacting with one furfuryl alcohol molecule. The whole series of oligomers at 375 Da, 459 Da, 658 Da, 751 Da and 946 Da was identified as products of the co-polymerization reaction between flavonoid monomers, dimers and trimers characteristic of mimosa tannin with furfuryl alcohol and furfuryl alcohol prereacted oligomers.

The reactions between tannin and furfuryl alcohol, are summarized in Scheme 6.

Thermal analysis

For phenol-formaldehyde resins^{28–30} and phenol-urea-formaldehyde resins,³¹ when carried out at a high or low pH the DSC curves of the curing process show two peaks. However, in

the middle pH range (pH of about 11) they show a broad peak and a separate sharp peak. This difference is supposed to be caused by different reaction mechanisms. The polymerization of furfuryl alcohol alone may also show two peaks depending on the pH value.^{7,32,33} In Fig. 4, the DSC curve for a tannin-furanic solid resin also shows a broad exothermic peak and a distinct, sharp exothermic peak, the first from 53 °C to 145 °C, and the second at 149 °C. It is likely that the first peak is due to the linear self-polymerization of furfuryl alcohol and its co-polymerization with the tannin. The second, sharp peak is supposed to be caused by oligomers cross-linking.

Determining the glass transition temperature (T_g) of a polymer is of interest. The glass transition temperature (T_g) is defined as the maximum value of the loss tangent ($\tan \delta$), and $\tan \delta = E''/E'$, where E'' is the loss modulus and E' is the storage modulus. The thermo mechanical analysis (TMA) results in Fig. 5 indicate that the T_g of this resin is 211 °C. However, for phenolic resins, even after modification by benzoxazine and epoxy,^{34,35} or by silica hybrids,³⁶ the T_g of the resin is still lower than 180 °C. Moreover, the T_g of polyfurfuryl alcohol is only 150 °C, and the T_g of polyfurfuryl alcohol-lignin systems is 87–101 °C.^{19,37} This means that the rigidity of the structure of the tannin molecule sharply increases the T_g of the final material. This is a rather high T_g value when compared to other polymers (polyurethane is 78–130 °C, polystyrene is 100 °C, polycarbonate is 145 °C, and polyvinyl carbonate is 81 °C).^{38,39}

TMA results for the tannin-furanic thermoset are shown in Fig. 6. They indicate that under a nitrogen atmosphere the sample reaches its 95% weight loss temperature at 244 °C (at 240 °C in air, data not shown here), and the carbon yield at 900 °C is as high as 52% (the value remained the same even when

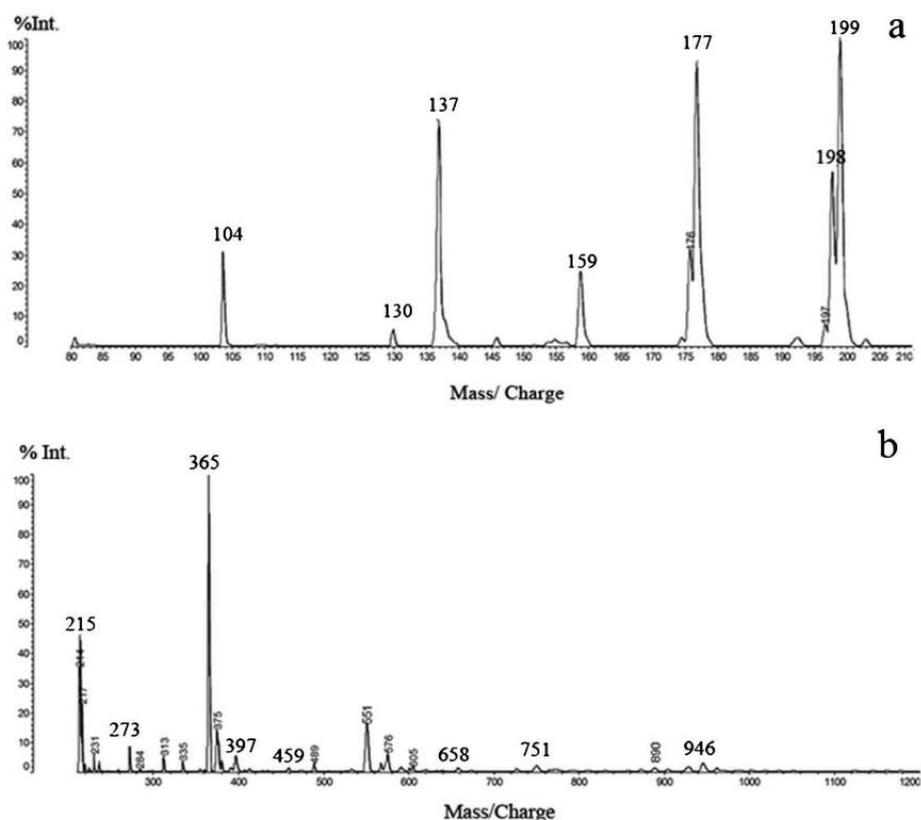


Fig. 3 MALDI-ToF peaks of the pre-polymerization mimosa tannin and furfuryl alcohol resin: a) 80–210 Da range, b) 210–1200 Da range.

the samples were kept at 900 °C for 2 h). In Fig. 6, the differential thermal analysis (dW/dt, DTA) shows that the maximum weight loss rate of tannin–furanic resin is only 0.69% per minute and it happens at 415 °C.

Mechanical properties

The Brinell hardness was measured following the ISO 6056-1 norm, with a 10 mm ball diameter and a 250 kgf (2452 N) loading. The measured value was 23 HBS. Comparing this value with hardness values for industrial plastics, such as acrylics = 20 HBS, polystyrene = 25 HBS, polyvinyl chloride = 20 HBS and polyethylene = 2 HBS,⁴⁰ this new tannin–furanic resin reveals itself to be very hard plastic.

Compression of the tannin–furanic hard plastic was measured according to the ASTM_D695-10 norm. With a very high T_g , the tannin–furanic hard plastic shows the typically brittle thermosetting material behavior (Fig. 7). The breaking strength and Young's modulus under compression forces are shown in Table 4. Fig. 7 and Table 4 indicate that the tannin–furanic hard plastic has a very high compression resistance and Young's modulus.

Conclusions

In this paper, a new biosourced material is presented – tannin–furanic resin. With an acid catalyst, 10 g of furfuryl alcohol and 3 g of tannin were pre-polymerized in a rotary evaporator at 60 °C for 2 h. And then, the pre-polymer was transferred to an oven at 60 °C for 2 days and then the temperature of the oven was changed to 100 °C for another 2 days. As confirmed by SEM, no cracks and no bubbles appeared in the final product.

The new tannin–furanic has an excellent thermal resistance – the T_g of the tannin–furanic resin is as high as 211 °C, and 95% weight loss is achieved at temperatures as high as 244 °C and 240 °C in a nitrogen and air atmosphere, respectively. The maximum weight loss rate is only 0.69% per minute at 415 °C. The char yield is up to 52%, which indicates that the product is an excellent carbon precursor.

Tannin–furanic resin has a Brinell hardness of 23 HBS, and shows the typically brittle property of thermosetting plastics under compression, however it has a very high break strength, which is even as high as that of lien-filled phenolic resin.

Last but not least, the tannin–furanic resin is a low cost and environmentally friendly resin, so it is a very promising prospective industrial product.

Table 3 Oligomers identified by MALDI-ToF mass spectrometry in the reaction of mimosa tannin + furfuryl alcohol

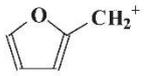
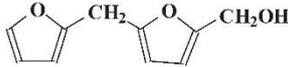
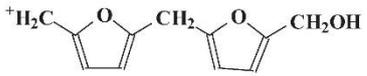
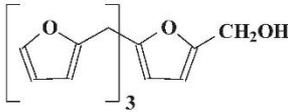
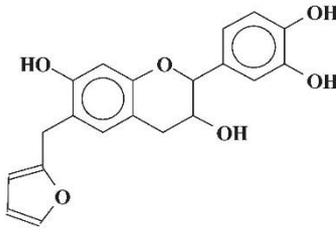
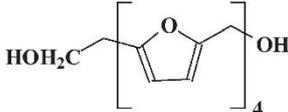
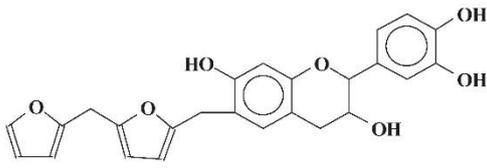
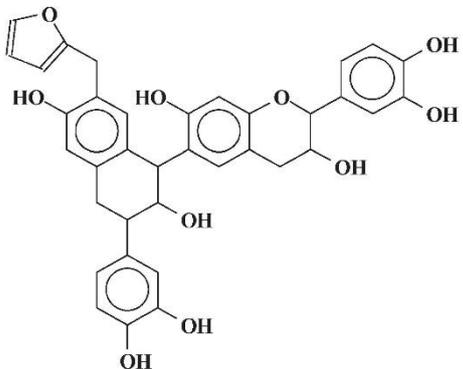
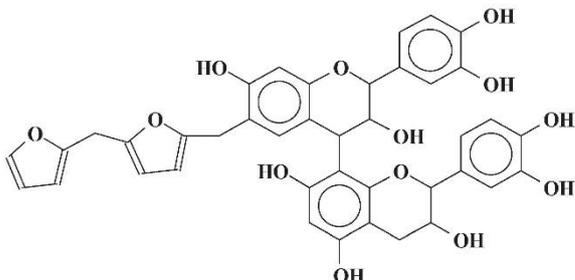
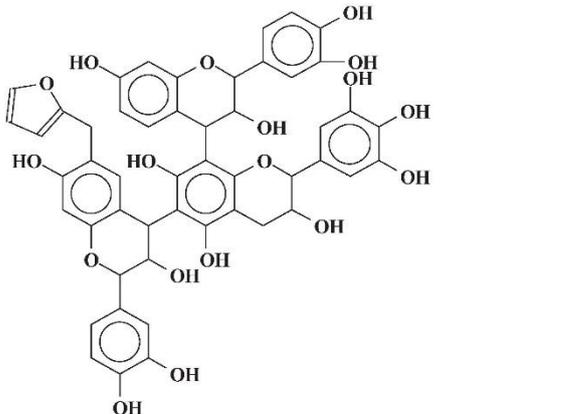
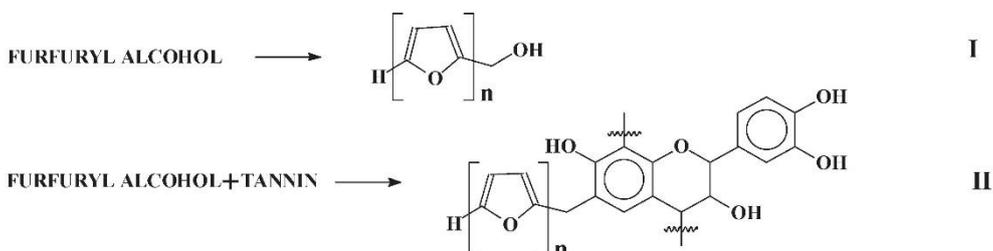
Peak (Da)		Species
Experimental	Calculated	
104	103	
198/199	201	
215	215	
365	365	
375	376	
397	401	
459	457	
658	651	

Table 3 (Continued)

Peak (Da)		Species
Experimental	Calculated	
751	751	
946	946	



Scheme 6 Proposed reaction scheme for a tannin and furfuryl alcohol.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr P. Girods, LERMAB, Université de Lorraine for the TGA results, and Dr M. Ragoubi and Dr B. George, LERMAB, Université de Lorraine for the DSC results.

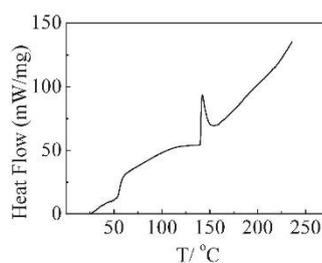


Fig. 4 DSC thermograms of the curing process of a tannin–furanic thermoset under nitrogen.

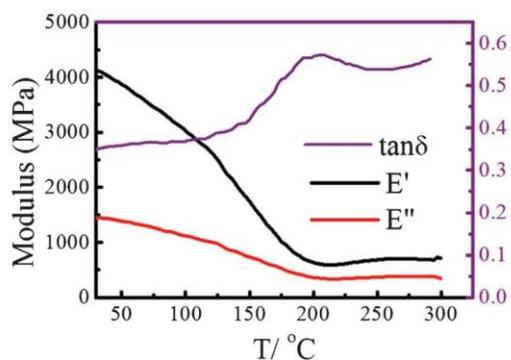


Fig. 5 Thermo mechanical analysis (TMA) spectra of cured tannin-furanic plastics from 30 °C–300 °C under nitrogen.

Table 4 Break strength and Young's modulus of tannin-furanic resin under compression^a

Resin name	Breaking strength (MPa)	Young's modulus (GPa)
Tannin-furanic plastic	194.4 ± 2.3	2.16 ± 0.09
Polystyrene	106	3.88
Acetal	100	3.28
Lien-filled phenolic	158	6.82

^a Note: the values of the other resins are cited from ASTM_D695-10.

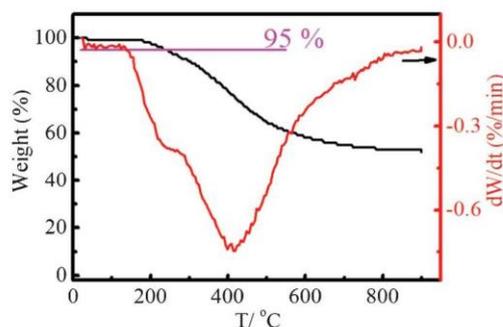


Fig. 6 TGA thermogram of cured tannin-furanic thermoset from 30 °C–900 °C under nitrogen.

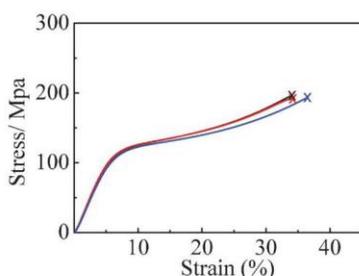


Fig. 7 Stress-strain curves of tannin-furanic resin under compression.

References

- 1 A. Pizzi, *Tannin based wood adhesives, Chapter 4 in Wood Adhesives: Chemistry and technology*, Marcel Dekker, New York, 1983.
- 2 A. Pizzi, *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Decker, New York, 1989.
- 3 H. Pasch, A. Pizzi and K. Rode, *Polymer*, 2001, **42**, 7531–7539.
- 4 T. D. du Rossouw and A. Pizzi, *J. Polym. Sci.*, 1980, **18**, 3323–3343.
- 5 A. Pizzi, *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Decker, New York, 1983.
- 6 A. Pizzi, *Advanced wood adhesives technology*, Dekker, New York, 1994.
- 7 N. Guigo, A. Mija, L. Vincent and N. Sbirrazzuoli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5359–5366.
- 8 R. González, R. Martínez and P. Ortiz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1992, **13**, 1–9.
- 9 R. González, J. M. Figueroa and H. González, *Eur. Polym. J.*, 2002, **38**, 287–297.
- 10 R. González, J. Rieumont, J. M. Figueroa, J. Siller and H. González, *Eur. Polym. J.*, 2002, **38**, 281–286.
- 11 R. González, R. Martínez and P. Ortiz, *Makromol. Chem.*, 2003, **193**, 1–9.
- 12 M. Choura, N. M. Belgacem and A. Gandini, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3839–3850.
- 13 T. Kim, R. S. Assary, C. L. Marshall, D. J. Gosztola, L. A. Curtiss and P. C. Stair, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1451–1458.
- 14 A. P. Dunlop and F. N. Peters, *The furans*, Reinhold Pub. Corp., 1953.
- 15 J. T. Barr and S. B. WALLON, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, **15**, 1079–1090.
- 16 A. H. Fawcett and W. Dadamba, *Makromol. Chem.*, 1982, **183**, 2799–2809.
- 17 I. S. Chuang, G. E. Maciel and G. E. Myers, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1087–1090.
- 18 A. L. Montero, L. A. Montero, R. Martínez and S. Spange, *THEOCHEM*, 2006, **770**, 99–106.
- 19 N. Guigo, A. Mija, L. Vincent and N. Sbirrazzuoli, *Eur. Polym. J.*, 2010, **46**, 1016–1023.
- 20 A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi and J. Torero, *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, **96**, 477–482.
- 21 N. E. Meikleham and A. Pizzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **53**, 1547–1556.
- 22 G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi, G. Du, V. Fierro and A. Celzard, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 5162–5169.
- 23 G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi and A. Celzard, *Carbon*, 2009, **47**, 1480–1492.
- 24 X. Li, H. A. Essawy, A. Pizzi, L. Delmotte, K. Rode, D. Nouen, V. Fierro and A. Celzard, *J. Polym. Res.*, 2012.
- 25 X. Li, A. Pizzi, C. Lacoste, V. Fierro and A. Celzard, *BioResources*, 2012, **8**, 743–752.
- 26 U. H. B. Abdullah and A. Pizzi, *Holz Roh- Werkst.*, 2013, **71**, 131–132.
- 27 A. Pizzi, H. Pasch, A. Celzard and A. Szczurek, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2012.
- 28 R. A. Tatara, K. A. Rosentrater and S. Suraparaju, *Ind. Crops Prod.*, 2009, **29**, 9–15.

- 29 L. Tonge, J. Hodgkin, A. Blicblau and P. Collins, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2001, **64**, 721–730.
- 30 R. Bindu, C. Nair and K. Ninan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80**, 1664–1674.
- 31 G. He and N. Yan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **95**, 1368–1375.
- 32 J. Milkovic, G. E. Myers and R. A. Young, *Cellul. Chem. Technol.*, 1979, **13**, 651–672.
- 33 N. Herold, T. Dietrich, W. J. Grigsby, R. A. Franich, A. Winkler, B. Buchelt and A. Pfriem, *BioResources*, 2013, **8**, 1064–1075.
- 34 H. Ishida and H. Y. Low, *Macromolecules*, 1997, **30**, 1099–1106.
- 35 S. Rimdusit and H. Ishida, *Polymer*, 2000, **41**, 7941–7949.
- 36 C. L. Chiang and C. C. M. Ma, *Polym. Degrad. Stab.*, 2004, **83**, 207–214.
- 37 H. Deka, M. Misra and A. Mohanty, *Ind. Crops Prod.*, 2013, **41**, 94–101.
- 38 T. Hatakeyama, Y. Matsumoto, Y. Asano and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta*, 2004, **416**, 29–33.
- 39 V. R. Gowariker, V. R. Gowariker, N. Viswanathan and J. Sreedhar, *Polymer science*, New Age International, 1986.
- 40 T. L. Richardson and E. Lokensgard, *Industrial plastics: Theory and applications*, Cengage Learning, 2004.

4.3.3. Performance of MUF honeymoon adhesive for glulam

« Performances d'adhésif MUF de type lune de miel pour lamellé-collé. »

Auteurs : A. Sauget¹, A. Pizzi^{1,2}, A. Guillot³, S. Godart³, R. Apolit³, M. Mezzina³.

1 : LERMaB – ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

2 : Université du Roi Abdulaziz, Jeddah, Arabie Saoudite.

3 : ENSTIB, Université de Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France.

Résumé :

Des poutres de lamellé-collé ont été préparées avec des planches de pin collées ensemble à l'aide d'un adhésif mélamine – urée – formaldéhyde (MUF) en utilisant une méthode rapide expérimentale appelée « lune de miel ». Dans cette méthode, l'adhésif MUF est étalé sur un côté du premier élément, puis de l'acide est étalé sur un côté du second élément, avant que les deux soient assemblés. Les propriétés mécaniques des poutres restent très bonnes et ce même après la sévère exposition à l'eau d'un essai de délamination. De plus le temps de pressage court de cette méthode lune de miel (l'adhésif est parfaitement durci après trois heures) la rend parfaitement adaptée à des applications industrielles.

Mots-clés : *Composites, huiles végétales époxydées, matelas non-tissés, fibres naturelles, matrices naturelles, résines naturelles.*

Publication acceptée le 3 avril 2014 sous réserve de révisions mineures

BRIEF ORIGINALS KURZORIGINALIA

PERFORMANCE OF MUF HONEYMOON ADHESIVE FOR GLULAM

A.Sauget^{1*}, A.Pizzi^{1,2}, A.Guillot³, S.Godart³, R.Apolit³, M.Mezzina³

¹LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France

²Dept. of Physics, King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

³ENSTIB, University of Lorraine, Epinal, France

* *Corresponding author: alix.sauget@univ-lorraine.fr*

Abstract

Glulam beams were prepared with pine boards glued together with a melamine-urea-formaldehyde (MUF) adhesive using an experimental fast-setting process called “honeymoon”. In this process, MUF is spread on the face of the first part, then an acid is spread on the face of the second part and the two are assembled. Mechanical properties of the beams remain very good even after the severe water exposure of a delamination testing. Moreover the short pressing time of this honeymoon process (the adhesive is perfectly hardened after three hours) makes it perfectly suitable for industrial applications.

Introduction

Glulam laminated timber beams are widely used in the building trade. Their main interest reside in the possibility to produce beams of great length, width and resistance with smaller boards of wood glued together, obtained from small trees from secondary or tertiary forests and plantations. Industrial adhesives such as melamine-urea-formaldehyde or phenol-resorcinol-formaldehyde are used to glue

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

the pieces of wood together. It is of interest to see if the honeymoon fast-setting process could be used to make glulam beams strong enough to reach the norms requirements.

Materials and Methods

An industrial melamine-urea-formaldehyde (MUF 4535 from Dynea, Brebières, France) resin was used to bond dry wood at 9% equilibrium moisture content (e.m.c). A particularly fast setting rate melamine-urea-formaldehyde (MUF) experimental honeymoon of performances already reported (Properzi et al 2001) was used, the two components of which were composed as follows. Component A: the MUF resin at a pH of approximately 10, solids content of 63%-65%, and viscosity of 3000-3500mPa.s with no fillers added. Component B: 38% water solution of formic acid. Seven Pine (*Pinus sylvestris*) wood pieces of dimensions 200x110x15mm according to European Norm NF EN 386 for each beam were spread on one face with component A and on the other face with component B. The beam so formed was then clamped at a pressure of 0.6N/mm² and left in the clamp at 20°C for 3 hours only. The samples were then cut according to European Norms NF EN 391 and EN 392, conditioned for one week at 20°C and 65% relative humidity and then tested for shear strength and percentage wood failure. The results obtained are shown in Table 1 and are the average of 12 tests. The remaining specimens were then subjected to delamination tests according to European Norm NF EN 391, B method: impregnation with water at 10°-20°C in an autoclave for 30 minutes at 70-85kPa followed by 120 minutes at 500-600kPa. After this the specimens are placed in an oven at 75°C, 8% humidity and 2m/s air circulation. The percentage of delamination is then measured after the specimen has returned to within 100-110% of its initial weight. While the norm specify a drying time of between 15 and 18 hours, we dried longer, 24 hours to make the test more severe. Seen the excellent delamination results (Table 1). Shear strength tests according to European Norm NF EN 392 were carried out on the wood having undertaken the delamination test. The results are reported in Table 1.

Table 1. Results of dry shear strength, percentage delamination and shear strength after delamination test, of pine beams bonded with a honeymoon separate application fast set MUF adhesive

	Experimental Results	EN norms requirement
Dry shear strength (N/mm ²)	8.4 ± 1.6	≥6.0
Delamination (%)	0.0	≤40
Wood failure (%)	100	≥90
Shear strength after delamination test (N/mm ²)	6.6 ± 0.6	

Results and Discussion

In Table 1 is shown the average shear strength obtained with the honeymoon MUF adhesive. While this is good, higher than the relevant European Norm requirements, and higher than what reported for beech strip tests in previous work (Properzi et al 2001) it is a result that is somewhat expected by this type of adhesive. What is instead exceptional is the excellent result of delamination and even more the average shear strength result obtained on the specimens that have already undergone the delamination test. It must be equally noted that NF EN 1194 gives a value of 3.2MPa for a GL28h class homogeneous glulam. Thus the values obtained experimentally for the glulam beams bonded with this MUF honeymoon yield a strength value more than twice higher than what is required by the norm, even if such a statement is not strictly representative as the norm value is at the 5% fractile, thus much lower.

Conclusion

The honeymoon method is perfectly suitable for glulam application, with high mechanical properties and great water resistance along with a short pressing time: the material keeps more than 75% of its resistance after the severe water exposure of a delamination testing.

References

1 European norm NF EN 386 (2002). Glulam laminated timber – Performance requirements
2 and minimal fabrication requirements. AFNOR, France.
3

4
5
6 European norm NF EN 391 (2002). Glulam laminated timber – Delamination testing of glue
7 joints. AFNOR, France.
8
9

10
11
12 European norm NF EN 392 (1995). Glulam laminated timber – Shear testing of glue joints.
13 AFNOR, France.
14
15
16

17
18
19 European norm NF EN 1194 (1999). Glulam laminated timber – Resistance categories and
20 determination of characteristic values. AFNOR, France.
21
22
23

24
25
26 Properzi M, Pizzi A, Uzielli L (2001). Honeymoon MUF adhesives for exterior grade
27 glulam. Holz Roh Werkstoff, 59(6): 413–421. DOI: 10.1007/s001070100245
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

5.1. Composites à matrice tannin – hexamine

L'étude de ces matériaux constitue le sujet initial des travaux de cette thèse. Au début du projet de recherche Ecoshell, deux principales catégories de liants étaient envisagées : les résines à base de tannins végétaux et les résines à base d'huiles végétales fonctionnalisées. À l'issue des premières réunions de projet, le choix a été fait de se concentrer sur la première catégorie et principalement sur les résines tannin – hexamine, plus innovantes et plus respectueuses de l'environnement.

Au contraire des adhésifs pour le bois très largement étudiés depuis les années 1970, les tout premiers travaux sur le sujet des composites à matrice composée de tannins sont très récents. Ils ne remontent qu'à 2009, avec un projet étudiant effectué au sein de l'ENSTIB par des élèves en 3^{ème} année de formation ingénieur et dont les résultats ont été publiés [76], [77]. La concentration maximale des tannins en solution aqueuse étant de 45%, la forte teneur en eau de la résine a très vite posé problème. En effet, la résine dégorgeait hors de la presse, puis l'excédent d'eau contenu à cœur provoquait des déformations du composite par retrait : fissures, tuilage, etc. Grâce à un second projet étudiant et à un stage de recherche, nombre de ces problèmes ont été résolus [78], [79], [80]. L'optimisation de ce matériau s'est poursuivie sur les deux points suivants :

- **Pré-séchage complet.** Une des étapes les plus contraignantes lors de la préparation des composites était la phase de pré-séchage partiel. Il fallait en effet attendre que les matelas de fibres imprégnés de résine sèchent jusqu'à l'humidité désirée pour pouvoir les passer à la presse. Même ainsi, un excédent d'eau à cœur subsistait et provoquait des défauts. Une nouvelle méthode en deux étapes a donc été mise en place : d'abord séchage complet des prépregs, puis ré-humidification à l'humidité désirée par vaporisation d'eau sur les faces. Cette façon de procéder a permis de supprimer presque totalement le phénomène de déformation du composite en sortie de presse, grâce à une répartition plus homogène de l'eau dans le pré-imprégné au moment du pressage. En outre, il est également possible de stocker les matelas pré-imprégnés à l'état sec pendant une durée indéfinie, les tannins ne pouvant pas polymériser sans eau à température ambiante. L'humidité du pré-imprégné étant globalement moins élevée qu'avec l'ancien process, il n'est plus nécessaire de suivre un cycle de pressage (différents paliers haute / basse pression) visant à effectuer un dégazage de la vapeur d'eau. Le pressage peut se faire à pression constante et faible, avec seulement quelques secondes à haute pression au début du pressage pour comprimer le matelas à l'épaisseur désirée.
- **Retrait de la soude.** En cherchant à minimiser la quantité d'eau contenue dans la résine, il a été constaté qu'abaisser la quantité de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée diminuait le retrait de la résine lors de son séchage. La soude, dont le rôle initial dans la

formulation d'adhésifs bois était de modifier la réactivité des tannins pour améliorer la polymérisation [45], [46], restait présente dans la matrice du composite comme produit inerte. Le caractère hygroscopique de cette molécule augmentait la sensibilité à l'humidité du matériau fini. Elle a donc complètement été retirée de la formulation, et la résistance à l'eau des composites fabriqués avec cette résine s'en est retrouvée grandement améliorée sans impacter négativement la résistance mécanique. Le gonflement a été abaissé de 16% à 11% permettant ainsi à ces matériaux de rentrer dans les catégories des panneaux travaillants en milieu sec ou panneaux d'usage général en milieu humide [81].

L'effet combiné de ces modifications a permis d'améliorer de manière significative les propriétés mécaniques des composites à base de résine tannin – hexamine : le module d'élasticité est ainsi passé de 3.5 à 5.5GPa pour un matériau de densité comprise entre 1.1 et 1.2, soit une augmentation de plus de 50%. La résistance à la traction moyenne est également légèrement meilleure, 55MPa contre 47MPa initialement.

Ensuite, il est devenu possible, grâce à une meilleure polymérisation à l'interface, de presser ensemble plusieurs couches de matelas de fibres pré-imprégnés sans délamination entre ces couches. Pouvoir ainsi superposer plusieurs pré-imprégnés est intéressant principalement car il est plus difficile d'imprégner des matelas de fibres à l'épaisseur et au grammage élevés. Par exemple, remplacer un matelas de 6mm d'épaisseur en 1200g/m² par 2 matelas de 3mm en 600g/m² facilite grandement la phase d'imprégnation.

Ces travaux ont également permis de parvenir à une production de composites tannins – hexamine aux propriétés mécaniques homogènes et répétables. Les travaux initiaux présentaient en effet des résultats très variables et avec certaines valeurs parfois très élevées (10GPa de module d'élasticité en flexion), qui n'ont jamais pu être reproduits avec des méthodes similaires. Ces valeurs sont très probablement imputables à des erreurs de calcul du module d'élasticité et sont de toutes manières peu plausibles, car supérieures au résultat de composites époxy – fibres de lin réalisés au cours du projet Ecoshell.

L'utilisation de textiles de plus haute qualité tels que des matelas de fibres unidirectionnelles permet d'augmenter significativement la résistance mécanique de ces composites dans un sens de sollicitation donné. Les premiers résultats présentés ici montrent qu'il est par exemple possible d'atteindre, en tension, un module d'élasticité à 9.6GPa et une résistance à la rupture de 140MPa. Des expériences ultérieures ont permis d'augmenter ce module d'élasticité à plus de 12GPa grâce à divers traitements de surface des fibres. Puis l'optimisation du processus de fabrication a donné de très bons résultats en flexion, avec un module d'élasticité à plus de 20GPa et une résistance à la rupture d'environ 230MPa. La reproductibilité de ces derniers résultats reste à valider, mais ils sont très encourageants. L'utilisation de ces textiles pour la fabrication de composites a néanmoins un inconvénient majeur : leur prix, généralement beaucoup plus élevé que de simples matelas non-tissés.

De très nombreuses pistes de recherche peuvent encore être envisagées : utiliser d'autres espèces de tannins comme le pin maritime ou le quebracho, combiner différents durcisseurs pour améliorer la résistance à l'eau (le paraformaldéhyde est dans ce sens meilleur que l'hexamine, mais plus dangereux pour la santé), ou encore effectuer des traitements de surface des fibres végétales pour améliorer l'interface matrice/renfort.

A l'heure actuelle, un projet de recherche est en cours entre l'ENSTIB, le LERMaB et le CETELOR dont le sujet est l'observation et les moyens de prévention de la croissance des moisissures sur les composites bio-sourcés à matrice tannin – hexamine et renfort de fibres de lin. Le traitement étudié est un produit aux propriétés fongicides bien connues : l'acide borique, qui est ajouté soit comme traitement des fibres avant imprégnation soit directement incorporé à la résine. Les premiers essais sont très encourageants et l'intégralité des résultats sera présentée lors de la 3^{ème} Conférence Internationale sur les Technologies de Transformation pour l'Industrie Forestière et les Produits Issus de la Biomasse, fin septembre 2014 à Salzburg en Autriche (voir l'abstract en Annexe 1). Ce projet aura entre autres permis de développer de nouvelles techniques et protocoles d'analyse de la présence de moisissures sur matériaux composites bio-sourcés.

5.2.Composites à matrice tannin – résorcine – aldéhydes

Les composites à matrice tannin – hexamine présentant une résistance à l'humidité peu élevée, d'autres formulations ont été étudiées. La résine tannin – résorcine – formaldéhyde (TRF) est un adhésif bois durcissant à froid qui est utilisé depuis plusieurs dizaines d'années dans l'hémisphère sud. Cette colle a été développée dans le but de remplacer une partie des composés phénoliques des résines phénol – formaldéhyde, très coûteux à l'époque, par une ressource naturelle produite localement : les polyflavonoïdes de tannins végétaux. Sa résistance à l'eau est élevée puisqu'il s'agit d'une colle de grade extérieur utilisée notamment dans la production de poutres en lamellés-collés. De la même manière que pour la colle tannin – hexamine, son utilisation comme matrice pour composites n'avait pas encore été envisagée. Au sein du LERMaB, cet adhésif a tout d'abord été étudié pour fabriquer des mousses carbonées bio-sourcées [82], puis comme adhésif pour d'autres matériaux bio-sourcés, dont les composites tannin – hexamine.

Il a donc fallu modifier la TRF pour correspondre à ce nouvel usage, en testant différentes formulations combinées à des paramètres de mise en œuvre adaptés (pressage à froid ou à chaud et à quelles températures, sous forte ou faible pression, pendant quelle durée, à quelle teneur en eau, etc.).

La caractéristique « colle à froid » de cet adhésif n'a malheureusement pas pu être conservée. Même avec un extrait sec de la résine à 60%, qui est le maximum permettant de conserver une viscosité assez basse pour l'imprégnation de matelas de fibres, la quantité d'eau restait trop élevée et provoquait une déformation du composite par un retrait dû au séchage. Un pressage à chaud a permis de régler ce problème, et il a finalement été possible de produire des plaques de

composites possédants de bonnes caractéristiques mécaniques. Le module d'élasticité de ces matériaux égale au moins celui des composites à matrice tannin – hexamine et possède une meilleure résistance à l'humidité, malgré une résistance à la traction inférieure.

Les résultats des analyses thermomécaniques menées sur les résines TRF montrent qu'il est possible de les faire polymériser par l'action de durcisseurs alternatifs au paraformaldéhyde, tels que l'hexamine utilisée dans les travaux précédents. La fabrication de matériaux composites utilisant cette solution n'a pas encore été expérimentée.

Les analyses par spectroscopie de masse MALDI-ToF ont permis d'élucider la structure complexe de la résine TRF et de ses dérivés utilisant d'autres aldéhydes en substitution du formaldéhyde. Ils ne contiennent pas simplement des oligomères résorcine – aldéhyde mélangés à des polyflavonoïdes, mais aussi des combinaisons variées d'oligomères tannin – résorcine, tannin – aldéhyde, et tannin – résorcine – aldéhyde. Les oligomères résorcine – aldéhyde sont toutefois présents en quantité plus importante dans la résine TRF, du fait de la réactivité élevée du formaldéhyde. La fabrication de composites utilisant ces résines aux aldéhydes alternatifs est parfaitement envisageable, puisqu'elles ont été utilisées avec succès pour le collage du bois [83].

Enfin, notons que ces résines tannin – résorcine – aldéhydes peuvent être séchées à l'aide d'appareils de type atomiseurs qui sont capables de les convertir en une poudre quasiment anhydre, facilitant leur stockage. Cela permet également d'utiliser d'autres solvants que l'eau, tels que les alcools.

5.3. Résine tannin – alcool furfurylique

La résine tannin – alcool furfurylique synthétisée dans ces travaux présente de très bonnes caractéristiques une fois polymérisée. Sa résistance thermique est élevée, avec une Tg se situant à 211°C ainsi qu'une perte de 95% en masse obtenue à plus de 240°C sous air et sous azote. De plus, son taux de perte de masse maximum est très faible : 0.69% par minute à 415°C. C'est cette très forte résistance à la chaleur qui vaut aux résines furaniques d'être employées en fonderie, pour fabriquer des moules de sable aggloméré capables de résister au métal en fusion. Ses propriétés mécaniques ne sont pas en reste : la résistance à la rupture en compression est à environ 195MPa, soit deux fois plus que les polystyrènes et les acétals. Le module d'élasticité atteint 2.2GPa, valeur satisfaisante bien que presque deux fois inférieure aux polystyrènes. Enfin, il faut noter que ces propriétés sont obtenues avec une résine composée à 99% par des matériaux bio-sourcés (tannins et alcool furfurylique, le reste étant le catalyseur acide).

Cette résine possède donc des propriétés suffisantes pour être utilisée dans la manufacture d'objets plastiques, même si plusieurs points restent à améliorer :

- **Diminution du retrait de la résine.** Non quantifié, il est encore suffisamment élevé pour poser problème notamment dans la fabrication de pièces anguleuses. Il est favorisé par la quantité d'eau présente dans la résine, qui n'intervient pas dans la réaction mais

est cependant nécessaire pour solubiliser le catalyseur acide. Une partie provient également de la condensation de l'alcool furfurylique.

- **Augmentation de la quantité de tannin réagissant.** La plus grande partie des tannins sont pour le moment présents comme charge et seule une fraction, de l'ordre de 6%, réagis avec l'alcool furfurylique [46]. Une piste envisageable serait d'ajouter une étape de transformation de l'alcool furfurylique en 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane par réaction avec le formaldéhyde. C'est un composé bien adapté aux réactions de polymérisation, qui peut aussi être obtenu par hydrogénation du 5-hydroxyméthylfurfural, un produit de la déshydratation des hexoses en milieu acide.
- **Etude des additifs.** L'ajout d'additifs permettrait de régler certains des problèmes constatés ci-dessus ou de conférer de nouvelles propriétés à la résine tannin – alcool furfurylique. Par exemple, du glyoxal a été incorporé avec succès à la formulation en tant que plastifiant et la quantité de fissures dues au retrait de la résine lors de sa polymérisation a été diminuée. Utiliser de l'acide formique comme durcisseur combiné avec du polyéthylène glycol comme plastifiant a permis d'obtenir un matériau possédant des propriétés viscoélastiques.

Les recherches sur cette résine se sont poursuivies au LERMaB : Nicollin et al [84] ont démontré qu'il était possible de l'utiliser dans la fabrication de matériaux composites avec des fibres végétales comme renfort. Les matériaux obtenus sont légers, de l'ordre de 720kg/m³, et résistants : modules d'élasticité à 2.2GPa en traction et à 3.1GPa en flexion. La rapidité avec laquelle cette résine durcit permet d'obtenir des temps de pressage inférieurs à 2 minutes, paramètre important pour une production industrielle à la chaîne. Le processus de fabrication pose encore certains problèmes, notamment avec la température de pressage. Une température trop forte (supérieure à 220°C) provoque une augmentation de la porosité du matériau à cause d'une pression de vapeur d'eau trop forte. Si le pressage se fait à moins de 110°C, la résine ne polymérise pas totalement et ce même après 30 minutes. Une phase de post-cuisson dans un four est alors nécessaire mais s'accompagne le plus souvent de déformations de la pièce. Plusieurs pistes d'améliorations restent donc à étudier, dont une exploration plus détaillée de la plage de température entre 110°C et 220°C où l'utilisation d'autres catalyseurs de réaction.

5.4.Huiles végétales époxydées

Les résultats présentés ici sont le produit d'études réalisées en marge de mes recherches principales.

- **Composites à matrice d'huiles végétales époxydées.** Il s'agit de mon premier travail de recherche débuté au cours d'un stage de fin d'études au sein du LERMaB en 2011. Le but était ici de parvenir à produire des matériaux composites les plus bio-sourcés possible à partir d'une matrice d'huiles végétales époxydées et d'un renfort de fibres

naturelles. Les composites obtenus présentent des propriétés mécaniques faibles en comparaison des autres matériaux décrits précédemment, mais ont d'autres avantages. Pour commencer, ils sont constitués à 85% de matériaux d'origine naturelle. Cette valeur est obtenue grâce au fait que la résine (hors durcisseur) soit constituée d'huile de soja fonctionnalisée et donc à 100% d'origine végétale, alors que les résines « bio-époxy » du commerce n'intègrent en réalité qu'une fraction variable de matériau bio-sourcé. La teinte claire/transparente de cette résine est également un avantage en termes d'aspect du produit fini. Elle permet de faire apparaître le renfort et de donner un visuel intéressant, ou dans le cas contraire de le coloriser beaucoup plus facilement qu'un produit sombre nécessitant une finition beaucoup plus pigmentée et/ou une sous-couche préalable.

- **Adhésif « lune de miel » pour lamellé-collé.** Ces expériences ont été réalisées dans le cadre d'une mission d'enseignement effectuée à l'ENSTIB. Lors de travaux pratiques, il a été suggéré à un groupe d'élèves d'assembler des éléments de poutres de lamellé-collé avec une résine MUF par méthode dite « lune de miel ». Ce procédé n'avait encore jamais été essayé pour ce type d'application, et a conduit à d'excellents résultats. Les joints de collage se sont en effet avérés être très résistants : l'intégralité des ruptures du matériau a eu lieu dans le bois avec une résistance au cisaillement moyenne de 8.4N/mm^2 pour une valeur de 6N/mm^2 requise par la norme. La résistance à l'eau de ces éléments de lamellé-collé est également très bonne : aucune rupture des joints de collage n'a été constatée à la suite des essais de délaminations, et le matériau a conservé une résistance au cisaillement de 6.6N/mm^2 . Enfin, le temps de pressage reste très court pour ce genre de procédé : 3 heures seulement. Nous pouvons en conclure que ce procédé « lune de miel » est donc parfaitement adapté à la fabrication de poutres de type lamellé-collé.

Au final, ces travaux ont permis de réaliser des matériaux composites hautement bio-sourcés, aux propriétés homogènes et reproductibles satisfaisant en outre les exigences d'emploi de plusieurs normes européennes.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Gornet, «Généralités sur les matériaux composites,» 20 Mai 2011. [En ligne]. http://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00470296_v1/. [Accès le 2011].
- [2] A. Pizzi, «Urea-Formaldehyde adhesives,» chez *Handbook of Adhesive Technology*, New York, Marcel Dekker, 2003, pp. 635-652.
- [3] A. Pizzi, «Phenolic Resin Adhesives,» chez *Handbook of Adhesive TEchnology*, New York, Marcel Dekker, 2003, pp. 541-571.
- [4] A. Pizzi, «Melamine-Formaldehyde Adhesives,» chez *Handbook of Adhesive Technology*, New York, Marcel Dekker, 2003, pp. 653-680.
- [5] C. Frazier, «Isocyanate Wood Binder,» chez *Handbook of Adhesive Technology*, A. Pizzi et K. Mittal, Éd., New York, Marcel Dekker, 2003, pp. 681-694.
- [6] Institut National de Recherche et de Sécurité, *Fiche toxicologique - 4,4'-Diisocyanate de diphénylméthane*, Paris, 2009.
- [7] C. Meirhaeghe, «Accessibilité des fibres végétales en France,» Mars 2011. [En ligne]. <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=76290&p1=30&ref=12441>. [Accès le 2011].
- [8] GURIT, «Guide to Composites,» 1 Janvier 2013. [En ligne]. <http://www.gurit.com/guide-to-composites.aspx>. [Accès le 1 Novembre 2013].
- [9] X. Feng, J. Chen et H. Zhang, «Effect of high temperature alkali cooking on the constituents, structure and thermal degradation of hemp fiber,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, n° 16, pp. 4058-4064, 2008.
- [10] «Anatomie et physiologie végétale,» chez *Biologie - 2nde édition*, Bruxelles, De Boeck, 2004, pp. 781-902.
- [11] S. Wong et R. Shanks, «Biocomposites of Natural Fibers and Poly(3-Hydroxybutyrate) and Copolymers: Improved Mechanical Properties Through Compatibilization at the Interface,» chez *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, Hoboken, Wiley, 2008.
- [12] J. Müssig, H. Fischer, N. Graupner et A. Drieling, «Testing Methods for Measuring Physical and Mechanical Fibre Properties (Plant and Animal Fibres),» chez *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*, Hoboken, Wiley, 2010, pp. 267-309.

- [13] W. Meijer, N. Vertregt, B. Rutgers et M. vandeWaart, «The pectin content as a measure of the retting and rettability of flax,» *Industrial Crops and Products*, vol. 4, n° 14, pp. 273-284, 1995.
- [14] X. Sun, «Overview of Plant Polymers: Ressources, Demands, and Sustainability,» chez *Bio-Based Polymers and Composites*, Amsterdam, Elsevier, 2005, pp. 1-14.
- [15] L. Yu et L. Chen, «Polymeric Materials from Renewable Resources,» chez *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, Hoboken, Wiley, 2009, pp. 1-15.
- [16] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt et J. Randall, «Polylactic Acid Technology,» chez *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, A. K. Mohanty, M. Misra et L. T. Drzal, Éd.s., Boca Raton, CRC Press, 2005, pp. 527-577.
- [17] G. Chen et R. Luo, «Polyhydroxyalkanoates Blends and Composites,» chez *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, Hoboken, Wiley, 2009, pp. 191-207.
- [18] G. Chen et Q. Wu, «The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials,» *Biomaterials*, vol. 26, n° 133, pp. 6565-6578, 2005.
- [19] S. K. Garkhail, E. Meurs, T. Van de Beld et T. Peijs, *Thermoplastic composites based on biopolymers and natural fibres*, 1999.
- [20] A. Campanella, J. La Scala et E. Wool, «Fatty Acid-Based Comonomers as Styrene Replacements in Soybean and Castor Oil-Based Thermosetting Polymers,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, n° 12, pp. 1000-1010, 15 Janvier 2011.
- [21] S. Tan et W. Chow, «Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review,» *Polymer-plastics Technology and Engineering*, vol. 49, n° 115, pp. 1581-1590, 2010.
- [22] R. Wool, «Polymers and Composite Resins from Plant Oils,» chez *Bio-Based Polymers and Composites*, Amsterdam, Elsevier, 2005, pp. 56-113.
- [23] A. Zlatanovic, Z. Petrovic et K. Dusek, «Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks,» *Biomacromolecules*, vol. 3, n° 15, pp. 1048-1056, 2002.
- [24] Y. Li, L. Fu, S. Lai, X. Cai et L. Yang, «Synthesis and characterization of cast resin based on different saturation epoxidized soybean oil,» *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 112, n° 14, pp. 511-516, 2010.

- [25] S. Grishchuk et J. Karger-Kocsis, «Hybrid thermosets from vinyl ester resin and acrylated epoxidized soybean oil (AESO),» *Express Polymer Letters*, vol. 5, n° 11, pp. 2-11, 2011.
- [26] A. Pizzi, «Natural Phenolic Adhesives I: Tannin,» chez *Handbook of Adhesive Technology*, New York, Marcel Dekker, 2003, pp. 573-587.
- [27] D. Ferreira, H. Hundt, E. Malan et D. Roux, «Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application,» *Applied Polymer Symposia*, vol. 28, n° 11, pp. 335-353, 1975.
- [28] N. Meikleham, A. Pizzi et A. Stephanou, «Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins. 1. ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, X-ray, and polarimetry studies and,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 54, n° 112, pp. 1827-1845, 1994.
- [29] A. Pizzi et N. Meikleham, «Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. 3. CP-MAS ¹³C-NMR of different tannins and models,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 55, n° 18, pp. 1265-1269, 1995.
- [30] A. Pizzi, N. Meikleham, B. Dombo et W. Roll, «Autocondensation-based, zero emission, tannin adhesives for particleboard,» *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 53, n° 13, pp. 201-204, 1995.
- [31] R. Garcia, A. Pizzi et A. Merlin, «Ionic polycondensation effects on the radical autocondensation of polyflavonoid tannins: An ESR study,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 65, n° 113, pp. 2623-2633, 1997.
- [32] A. Pizzi, «Tannin-based adhesives,» chez *Wood Adhesives and Technology*, A. Pizzi, Éd., New York, Marcel Dekker, 1983, pp. 192-203.
- [33] A. Stephanou et A. Pizzi, «A ¹³C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates .1. Noncolloidal performance determining rearrangements,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, n° 113, pp. 2109-2124, 1994.
- [34] A. Pizzi, «Tannin-formaldehyde exterior wood adhesives through flavonoid B-ring crosslinking,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, n° 18, pp. 2397-2399, 1978.
- [35] A. Pizzi, «Tannin-Based Adhesives,» *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 18, n° 12, pp. 247-315, 1980.
- [36] Institut National de Recherche et de Sécurité, *Fiche toxicologique - Glyoxal et solutions aqueuses*, Paris, 2005.
- [37] K. Plomley, «Tannin-formaldehyde adhesives for wood. II-Wattle tannin adhesives,» *Australian Journal of Applied Science*, vol. 15, n° 13, pp. 171-182, 1964.

- [38] D. d. T. Rossouw, A. Pizzi et G. McGillivray, «The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tannins with aldehydes,» *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 18, n° 112, pp. 3323-3343, 1980.
- [39] Institut National de Recherche et de Sécurité, *Fiche toxicologique - Glutaraldéhyde*, Paris, 2010.
- [40] H. Saayman, Leather Industries Research Institute, Grahamstown, Afrique du Sud, 1971.
- [41] A. Pizzi, *Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives*, Orange: University of the Orange free state, 1977.
- [42] F. Pichelin, M. Nakatani, A. Pizzi, S. Wieland, A. Despres et S. Rigolet, «Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives,» *Forest Product Journal*, vol. 56, n° 15, pp. 31-36, 2006.
- [43] J. Gardner et H. McLean, «Bark extractives in adhesives,» *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 9, n° 153, pp. 111-114, 1952.
- [44] H. Scharfetter et A. Pizzi, «The chemistry development of tannin-based weather- and boiled-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, pp. 1745-1746, 1978.
- [45] A. Pizzi et C. Kamoun, «Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener. Part 1: Mechanisms,» *Holzforschung und Holzverwertung*, vol. 52, n° 11, pp. 16-19, 2000.
- [46] A. Pizzi et C. Kamoun, «Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation resins hardener. Part 2: Recomposition of intermediate reactive compound,» *Holzforschung und Holzverwertung*, vol. 52, n° 11, pp. 66-67, 2000.
- [47] P. Carey et M. Lott, «Sand binder systems part V - Furan no-bake,» *Foundry Management & Technology*, vol. 123, n° 17, pp. 26-30, 1995.
- [48] L. Foo et R. Hemingway, «Condensed tannins: Reactions of model compounds with furfuryl alcohol and furfuraldehyde,» *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 5, n° 11, pp. 135-158, 1985.
- [49] U. Abdullah et A. Pizzi, «Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde,» *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 71, pp. 131-132, 2012.

- [50] G. Tondi, *Développement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovants – Mousses rigides et produits de préservation bois*, N. 1. Université Henry Poincaré, Éd., Nancy, 2009.
- [51] S. Radivojevic et P. Cooper, «Effects of CCA-C preservative retention and wood species on leaching of cr, cu, and as,» *Wood and Fiber Science*, vol. 39, n° 14, pp. 591-602, 2007.
- [52] M. Thevenon, A. Pizzi et J.-P. Haluk, «Protein borates as non-toxic, long-term, widespectrum, ground-contact wood preservatives,» *Holzforschung*, vol. 52, n° 13, pp. 241-248, 1998.
- [53] J. Kirkpatrick et H. Barnes, «Copper naphthenate treatments for engineered wood composite panels,» *Bioresource Technology*, vol. 97, n° 115, pp. 1959-1963, 2006.
- [54] D. Kamden, A. Pizzi et A. Jermannaud, «Durability of heat-treated wood,» *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 60, n° 11, pp. 1-6, 2002.
- [55] P. S. R. Breid, O. Bergman et T. Nilsson, «Resistance of acetylated wood to biological degradation,» *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 58, n° 15, pp. 331-337, 2000.
- [56] W. Zucker, «Tannins: Does the structure determine function? An ecological perspective.,» *The American Naturalist*, vol. 121, n° 13, pp. 335-363, 1983.
- [57] T. Schultz, W. Harms, T. Fisher, K. McMurtrey, J. Minn et D. Nicholas, «Durability of Angiosperm Heartwood: The Importance of Extractives,» *Holzforschung*, vol. 49, n° 11, pp. 29-34, 1995.
- [58] T. Schultz et D. Nicholas, «Naturally durable heartwood: evidence for a proposed dual defensive function of the extractives,» *Phytochemistry*, vol. 54, n° 11, pp. 47-52, 2000.
- [59] T. Schultz et D. Nicholas, «Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators,» *Phytochemistry*, vol. 61, n° 15, pp. 555-560, 2002.
- [60] A. Pizzi et W. Conradie, «A chemical balance/microdistribution theory - new CCA formulations for soft-rot control?,» *Material und Organismen*, vol. 21, n° 11, pp. 31-46, 1986.
- [61] P. Laks, P. McKaig et R. Hemingway, «Flavanoid biocides: Wood preservatives based on condensed tannins,» *Holzforschung*, vol. 42, n° 15, pp. 299-306, 1988.
- [62] A. Pizzi et A. Baecker, «A new boron fixation mechanism for environment friendly wood preservatives,» *Holzforschung*, vol. 50, n° 16, pp. 507-510, 1996.

- [63] A. Scalbert, D. Cahill, D. Dirol, M. Navarrete, M. De Troya et M. Van Leemput, «A tannin/copper preservation treatment for wood,» *Holzforschung*, vol. 52, n° 12, pp. 133-138, 1998.
- [64] H. Yamaguchi et K. Okuda, «Chemically modified tannin and tannin-copper complexes as wood preservatives,» *Holzforschung*, vol. 52, n° 16, pp. 596-602, 1998.
- [65] M. Dunky, «Adhesives in the Wood Industry,» chez *Handbook of Adhesive Technology*, New York, Marcel Dekker, 2003, pp. 887-956.
- [66] A. Pizzi, C. Simon, B. George, D. Perrin et M. Triboulot, «Tannin antioxidant characteristics in leather versus leather light stability: Models,» *Journal of Polymer Science*, vol. 91, n° 12, pp. 1030-1040, 2004.
- [67] C. Manach, G. Williamson, C. Morand, A. Scalbert et C. Remesy, «Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. 1. Review of 97 bioavailability studies.,» *American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 81, n° 11, pp. 2305-2425, 2005.
- [68] A. Scalbert, I. Johnson et M. Saltmarsh, «Polyphenols: antioxidants and beyond.,» *American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 81, n° 11, pp. 215S-217S, 2005.
- [69] AFNOR, *NF EN 827 : Adhésifs - Détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait sec à masse constante*, 2006.
- [70] AFNOR, *NF EN 1245 : Adhésifs - Détermination du pH*, 2011.
- [71] AFNOR, *NF EN 12092 : Adhésifs - Détermination de la viscosité*, 2002.
- [72] AFNOR, *NF B51-123 : Panneaux à base de bois - Détermination du module d'élasticité en traction et de la résistance à la traction parallèle aux faces*, 1987.
- [73] AFNOR, *NF EN 310 : Panneaux à base de bois - Détermination du module d'élasticité en flexion et de la résistance à la flexion*, 1993.
- [74] AFNOR, *NF EN 319 : Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination de la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau*, 1993.
- [75] AFNOR, *NF EN 317 : Panneaux de particules et panneaux de fibres – Détermination du gonflement en épaisseur après immersion dans l'eau*, 1993.
- [76] B. Masseteau et F. Loiseau, *Composites industriels écologiques à base de fibres et matrices naturelles*, Epinal: Université de Lorraine, 2009.

- [77] A. Pizzi, R. Kueny, F. Lecoanet, B. Massetau, D. Carpentier, A. Krebs, F. Loiseau, S. Molina et M. Ragoubi, «High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites,» *Industrial Crops and Products*, vol. 30, n° 12, pp. 235-240, 2009.
- [78] A. Nicollin et L. Toniazzo, *Composite écologique à matrice naturelle et renfort de fibres végétales*, Epinal: Université de Lorraine, 2010.
- [79] A. Nicollin, *Composite écologique à matrice naturelle et renfort de fibres végétales - Amélioration du procédé de fabrication en vue d'une industrialisation*, Epinal: Université de Lorraine, 2010.
- [80] A. Nicollin, R. Kueny, L. Toniazzo et A. Pizzi, «High Density Biocomposite from Natural Fibers and Tannin Resin,» *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 26, n° 110-11, pp. 1537-1545, 2012.
- [81] AFNOR, *NF EN 622-2 : Panneaux de fibres - Exigences - Partie 2 : exigences pour panneaux durs*, 2004.
- [82] A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi et A. Celzard, «The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels,» *Carbon*, vol. 49, n° 18, pp. 2785-2794, 2011.
- [83] X. Zhou et A. Pizzi, «Tannin-resorcinol-aldehyde cold-set wood adhesives with only formaldehyde as hardener,» *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 71, n° 14, pp. 537-538, 2013.
- [84] A. Nicollin, X. Li, P. Girods, A. Pizzi et Y. Rogaume, «Fast pressing composite using tannin - furfuryl alcohol resin and vegetal fibers reinforcement,» *Journal of Renewable Materials*, vol. 1, n° 14, pp. 311-316, 2013.
- [85] A. Pizzi, G. Tondi, H. Pasch et A. Celzard, «Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, n° 13, pp. 1451-1456, 2008.

RÉSUMÉ

La mutation de nos activités industrielles vers le développement durable est l'un des plus gros enjeux humains du 21^{ème} siècle. L'utilisation de la biomasse dans divers domaines tels que l'énergie, la construction et les matériaux est une réponse face à la raréfaction des ressources fossiles et face aux risques écologiques.

Les objectifs de cette thèse sont de créer de nouveaux matériaux les plus bio-sourcés possibles et d'optimiser les propriétés de ces matériaux en vue d'une éventuelle utilisation industrielle.

Les travaux présentés ici traitent de la fabrication de matériaux composites à renforts de fibres naturelles, ayant pour matrice des résines bio-sourcées. Les ressources végétales principalement étudiées ici sont les tannins, utilisés pour la réalisation de :

- Composites à matrice tannin – hexamine
- Composites à matrice tannin – résorcine – aldéhyde

Les tannins végétaux ont également été étudiés pour la conception de bio-plastiques tannin – alcool furfurylique pouvant être appliqués à la fabrication de composites.

Les panneaux composites ont été réalisés en laboratoire et analysés mécaniquement en se basant sur des méthodes normatives européennes. Les résines ont également été caractérisées à l'aide de diverses techniques telles que l'analyse thermomécanique (TMA) ou la spectroscopie de masse MALDI-ToF.

Ces travaux de recherche s'inscrivent en parallèle de plusieurs projets : un projet de recherche européen, Ecoshell (« Développement de nouveaux matériaux composites hautes performances légers, fabriqués à partir de bio-matériaux et de bio-résines, pour des applications aux véhicules électriques ») et un projet de recherche régional financé par l'AME Lorraine, Icotex (développement de nouveaux matériaux composites à partir de ressources non-fossiles et de déchets de l'industrie).

Au final, ces travaux ont permis de réaliser des matériaux composites hautement bio-sourcés, aux propriétés homogènes et reproductibles satisfaisant en outre les exigences d'emploi de plusieurs normes européennes.

Mots-clés : Composites, bio-sourcé, fibres naturelles, résines naturelles, tannins, panneaux.

ABSTRACT

Changing our industrial activities towards sustainable development is one of the major human concerns of the 21th century. The use of biomass in various areas like energy, construction and materials is an answer to the future scarcity of fossil resources and to the ecological risks.

The objectives of this thesis are to create new materials with the highest bio-based content possible and then to optimize these materials properties for a potential industrial use.

The work presented here is about the fabrication of composite materials reinforced with natural fibers, using bio-based resins as a matrix. The main vegetable resources studied here are tannins, used to make:

- Tannin – hexamine matrix composites
- Tannin – resorcinol – aldehyde matrix composites

Vegetable tannins were also studied to prepare tannin – furfuryl alcohol bio-plastics that may be used in the composites fabrication.

The composites boards were made in laboratory and mechanically analyzed based on European norms methods. Resins were also characterized using various techniques such as thermomechanical analysis (TMA) or MALDI-ToF mass spectrometry.

This work was done in parallel to several projects : a European research project, Ecoshell (« Development of new light high-performance environmentally benign composites made of bio-materials and bio-resins for electric car application ») and a regional research project founded by the AME Lorraine, Icotex (Development of new composite materials from non-fossil resources and industrial waste).

The end results of this work is the fabrication of highly bio-based composite materials, with homogenous and repeatable properties that furthermore satisfy several European norms requirements.

Keywords: Composites, bio-based, natural fibers, natural resins, tannins, fiberboards.

ANNEXE 1

EVALUATING OF MOLD GROWTH IN TANNIN-RESIN AND FLAX FIBER COMPOSITES

César SEGOVIA¹, A. SAUGET², A. BESSERER², R. KUENY¹ and A. PIZZI²

¹ CETELOR 27 Rue Philippe Seguin, 88000 Epinal, FRANCE

² LERMAB-ENSTIB 27 Rue Philippe Seguin, 88000 Epinal, FRANCE

Flax fiber is industrially available, renewable products originating from European – and especially, French- agriculture. Their technical properties are attractive for the composite industry in terms of density, mechanical strength and sound/heat insulation. Applications are developing rapidly for biocomposites based on these fibers, and this overview gives an idea of their potential and availability. However, unlike plastics, there is no standard used to assess this degree of contamination by microorganisms. Then aims of this work were to detect and quantify molds in samples of non-woven fibrous materials from industry and high resin content natural matrix-natural fiber biocomposites.

We optimized the growth conditions of the mold strains defined in the ISO 846 (1997) standard on flax nonwoven fibrous materials internally manufactured at the CETELOR. In a first attempt, we try to evaluate the fungal development on the nonwoven materials as defined in the standard. Despite the material were inoculated with molds, no fungal mycelium could be detected by this way. To validate this observation, we developed a qualitative approach based on the specific aniline blue method to stain the mycelium present in the material. That allowed us to detect the mold occurrence in the material and to evaluate the colonization extend on the nonwoven fibrous materials incubated under different conditions. We found that that the main parameters influencing colonization of the material were its moisture level and the amount of starting inoculum.

The biocide efficiency of a boric acid pretreatment of flax fibers used in the manufacturing process of nonwoven fibrous materials and high resin content natural matrix-natural fiber biocomposites was determined by grading the mold development using the microscope-based method that we developed. The results showed clearly that in optimal mold growth conditions, ($A_w > 0.6$, 26°C) the colonization of the material was hampered by the boric acid pretreatment of the flax fibers. To get semi-quantitative data of the colonization extend, we used molecular method. DNA was extracted of the different materials and the ribosomal region of the fungal DNA was amplified by PCR. After normalization and comparison with a standard curve, the detection and the quantification of fungal colonization in the biosourced material was achieved. Results confirmed the microscopy-based method. Work is currently in progress to determine risk classes of mold colonization in wood derived and fibrous-based composite materials.

Keywords (3 - max. 5): Tannin, biocomposites, natural fiber, AND.

Person of contact: responsable.recherche@cetelor.eu

Name: SEGOVIA César
Affiliation: CETELOR – Université de Lorraine FRANCE
Full address: 27 rue Philippe Seguin, 88051 Epinal Cedex 9, FRANCE
Telephone: +33 (0) 3 29 29 61 78
and Fax: +33 (0) 3 29 29 61 84