



**HAL**  
open science

# Développement de matériaux composites écologiques à base de résines de tannins et de renforts de fibres végétales

Arnaud Nicollin

► **To cite this version:**

Arnaud Nicollin. Développement de matériaux composites écologiques à base de résines de tannins et de renforts de fibres végétales. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0086 . tel-01750809

**HAL Id: tel-01750809**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750809>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



---

COLLEGIUM SCIENCES ET TECHNOLOGIES

## THESE

Pour l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

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

Par

**Arnaud NICOLLIN**

---

**DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX COMPOSITES ECOLOGIQUES A BASE  
DE RESINES DE TANNINS ET DE RENFORTS DE FIBRES VEGETALES.**

---

Soutenance publique le 2 Juillet 2014

Directeur de thèse :

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

Rapporteurs :

Alessandro GANDINI, Professeur à l'INP Pagora de Grenoble

Mark IRLE, Professeur à l'ESB de Nantes

Examineurs :

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

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

Dr. Béatrice GEORGES, Docteur à la faculté des sciences de Nancy, Université de Lorraine



## REMERCIEMENTS

*Merci à Béatrice et André pour leur soutien et leur disponibilité, à Tony pour son aide apportée sur la formulation des résines et l'interprétation des spectres MaldiToF. Merci à Xiaojian pour les coups de mains sur les manipulations en laboratoire, à Xinjun pour les bons tuyaux sur l'alcool furfurylique. Un grand merci à Alix pour les coups de mains réciproques en préparation de résine, pressage, logistique en tout genre, et le reste. Merci à l'équipe du CETELOR pour la fabrication de mats de fibres, les essais de production de thermolié épais et les tests mécaniques sur les fibres.*

*Merci à toute l'équipe du LERMAB et à tous ceux que je n'ai pas cité mais qui ont apporté une contribution plus modeste, mais non moins appréciée à ce travail.*

# SOMMAIRE

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 1     | INTRODUCTION .....                                  | 3   |
| 1.1   | Les Tannins .....                                   | 6   |
| 1.1.1 | Généralités .....                                   | 6   |
| 1.1.2 | Chimie des tannins condensés .....                  | 8   |
| 1.1.3 | Réactivité et électrophilie .....                   | 10  |
| 1.1.4 | Réaction des anneaux A et B avec les aldéhydes..... | 10  |
| 1.1.5 | Cinétique .....                                     | 14  |
| 1.2   | Alcool furfurylique .....                           | 18  |
| 1.2.1 | Caractéristiques physico-chimiques.....             | 18  |
| 1.2.2 | Production .....                                    | 18  |
| 1.2.3 | Réactivité.....                                     | 19  |
| 1.2.4 | Réactions avec les tannins .....                    | 20  |
| 1.3   | Fibres végétales .....                              | 22  |
| 1.3.1 | Production : exemple du lin .....                   | 23  |
| 1.3.2 | Propriétés physiques .....                          | 26  |
| 1.3.3 | emploi pour les matériaux composites.....           | 28  |
| 1.4   | Matériaux composites .....                          | 29  |
| 1.4.1 | Composites a matrices organiques .....              | 30  |
| 1.4.2 | Mécanique des composites.....                       | 31  |
| 1.4.3 | Structure du renfort .....                          | 34  |
| 1.4.4 | Matériaux sandwiches .....                          | 37  |
| 1.4.5 | Méthodes de fabrication .....                       | 38  |
| 2     | RESULTATS ET DISCUSSIONS .....                      | 44  |
| 2.1   | Composites tannin-hexamine.....                     | 44  |
| 2.2   | Panneaux sandwich .....                             | 80  |
| 2.3   | Alcool furfurylique .....                           | 87  |
| 2.4   | Acétylation.....                                    | 109 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3     | CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....              | 117 |
| 3.1   | Composites tannin-hexamine.....                | 117 |
| 3.1.1 | Préséchage .....                               | 117 |
| 3.1.2 | Retrait de la soude .....                      | 119 |
| 3.2   | Potentiel des résines tannin-furfurylique..... | 119 |
| 3.2.1 | Manufacture de plastiques .....                | 119 |
| 3.2.2 | Matériaux composites.....                      | 121 |
| 3.3   | Acétylation des tannins .....                  | 122 |
| 4     | Bibliographie .....                            | 124 |

---

# 1 INTRODUCTION

Du torchis primitif aux céramiques de protection des navettes spatiales américaines, les composites sont depuis longtemps utilisés par l'homme dans des applications où un matériau « simple » remplit les critères requis. Combinant la flexibilité et la facilité de mise en œuvre de la matrice ainsi que la résistance de son renfort, les composites trouvent leur place dans de nombreuses applications. Leur variété et leurs fonctionnalités n'ont fait que s'accroître depuis le milieu du siècle dernier avec l'arrivée sur le marché de toujours plus de matières aptes à leur fabrication, des plastiques pour la plupart. L'un des plus connus, le composite fibre de verre et résine époxy, est utilisé dans de nombreuses applications de pointe, que ce soit en industrie navale, automobile ou encore aéronautique et sert généralement de point de référence lorsqu'il s'agit de caractériser un autre composite de haute performance.

Les enjeux environnementaux bien connus visant à réduire l'impact écologique de certains matériaux ainsi que la dépendance vis-à-vis de la pétrochimie ont poussé la recherche au développement de matériaux utilisant une plus grande part de substances d'origine végétale dans le processus de fabrication. L'utilisation de fibres végétales de qualité en remplacement de la fibre de verre dans les composites à base d'époxy ont donné des résultats positifs, bien que les performances globales restent en retrait. La mise au point et la commercialisation de bioplastiques tels que l'acide poly-lactique ou les plastiques d'amidon ont ouvert de nouvelles voies pour le développement de matériaux dont la part de ressources renouvelables va toujours croissante.

Toutefois ils présentent l'inconvénient d'avoir une interface entre les fibres et la matrice plutôt fragile qui limite donc la transmission des contraintes mécaniques au renfort, ce qui induit des performances généralement limitées. De plus ces plastiques sont plutôt destinés à des processus mettant en œuvre du moulage par injection, ce qui restreint le renfort à des variétés de fibres courtes, qui n'ont pas le potentiel des fibres longues dans l'absorption des contraintes mécaniques. Certaines résines polymérisables comme les huiles végétales époxydées permettent de remplacer les époxydes de synthèse ou les acryliques dans la fabrication de composites à renfort de fibres longues. Dans le cas de l'utilisation de fibres végétales, les tannins sont une alternative intéressante tant du point de vue technique qu'économique. Utilisés dans des formulations de colles depuis les années 80, les tannins et plus précisément les tannins condensés, présentent naturellement une bonne affinité avec les fibres, une facilité d'utilisation et une chimie proche de celle bien connue du phénol.

Le travail présenté ici se focalise sur l'utilisation des résines de tannins condensés pour la fabrication de matériaux composites renforcés de fibres végétales. Après une étude bibliographique sur les principaux éléments de connaissance utiles à la compréhension du mémoire, les résultats seront présentés par leurs publications respectives, classées par ordre thématique. La première partie porte sur les propriétés et les conditions optimales de fabrication des composites tannins/hexamine dont le développement a été lancé dans des travaux récents précédents cette thèse. La partie suivante présente un emploi de ces composites dans un panneau sandwich écologique dont l'âme centrale est composée d'une mousse à base de tannins et d'alcool furfurylique. La troisième partie porte sur le développement d'un plastique moulable à base de tannins et d'alcool furfurylique, ainsi que de son utilisation en tant que matrice pour la manufacture d'un composite léger. La dernière partie expose le résultat de recherches sur l'acétylation de tannins, dont le but initial était de disposer d'une matière plastique thermoformable compatible avec des renforts végétaux à destination des procédés de moulage par injection. Finalement une conclusion viendra synthétiser l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives ouvertes par ce travail seront proposées.

## PUBLICATIONS

### 2.1 Composite tannin-hexamine

A. Nicollin, R. Kueny, L. Toniazzo, A. Pizzi, "High density biocomposite from natural fibers and tannin resin", *J. Adhesion Sci. Tech.* 26, pp 1573-1545 (2012)

A. Sauget, A. Nicollin, A. Pizzi, "Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers composites", *J. Adhesion Sci. Tech.* 27, pp 2204-2218 (2013)

J. Zhu, J. Njuguna, H. Abhyankar, H. Zhu, D. Perreux, F. Thiebaud, D. Chapelle, A. Pizzi, A. Sauget, A. de Larminat, A. Nicollin "Effect of fibre configurations on mechanical properties of flax/tannin composites", *Ind. Crops Prod.* 50, pp 68-76 (2013)

### 2.2 Panneaux sandwich

X. Zhou, A. Pizzi, A. Sauget, A. Nicollin, X. Li, A. Celzard, K. Rode, H. Pacsh, "Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them", *Ind. Crops Prod.* 43, pp 255-260 (2013)

### 2.3 Alcool furfurylique

X. Li, A. Nicollin, A. Pizzi, X. Zhou, A. Sauget, L. Delmotte, "Natural tannin–furanic thermosetting moulding plastics", *RSC Advances* 3, pp 17732-17740 (2013)

A. Nicollin, X. Li, P. Girods, A. Pizzi, A. Rogaume, "Fast pressing composite using tannin-furfuryl alcohol resin and vegetal fibers reinforcement", *J. Renewable Mat.* Accepté le 24/10/2013

### 2.4 Acétylation

A. Nicollin, X. Zhou, A. Pizzi, W. Grigsby, K. Rode, L. Delmotte, "MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR analysis of a renewable resource additive - Thermoplastic acetylated tannins", *Ind. Crops Prod.* 49, pp 851-857 (2013)

# 1.1 LES TANNINS

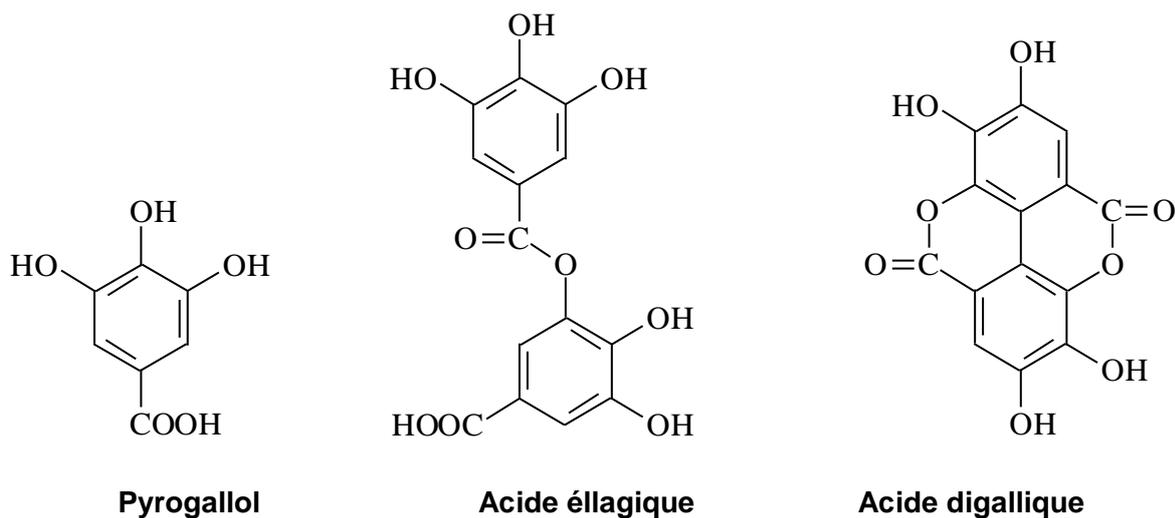
## 1.1.1 GENERALITES

### 1.1.1.1 TYPES DE TANNINS

Le terme "tannins" est utilisé pour définir deux familles différentes de produits chimiques de type phénolique: les tannins hydrolysables et les tannins condensés.

Les tannins hydrolysables sont constitués de produits relativement simples, dérivés de l'acide gallique (acide 3,4,5 trihydroxy-benzoïque), tels que le pyrogallol, l'acide éllagique et l'acide digallique [1] [2].

Les tannins hydrolysables ont déjà été employés avec succès comme substituants partiels du phénol dans la fabrication de résines de type phénol-formaldéhyde [3] [4]. Cependant, du fait de la basse réactivité de ce type de tannins avec le formaldéhyde, leur intérêt du point de vue industriel est assez limité pour les colles contrairement à d'autres applications industrielles comme le tannage, dans lequel l'utilisation de tannins de châtaignier et de tara est importante.



**Figure 1** : Exemples de tannins hydrolysables.

Les tannins condensés constituent plus de 90% de la production mondiale; ils se sont révélés, par ailleurs, bien plus intéressants pour la préparation d'adhésifs et de résines. Les tannins condensés suivants sont ainsi commercialement exploités:

- *Acacia* (mimosa, extraction à partir de l'écorce). L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride acétique et de la soude caustique.
- *Schinopsis* (québracho, extraction à partir du bois). L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride maléique et de la soude caustique.
- *Tsuga* (pin hemlock, extraction à partir de l'écorce).
- *Rhus* (sumac).
- Pin Radiata.

Il convient de citer également l'extraction de tannins de Pecan (*Carya Illinoensis*).

#### 1.1.1.2 EXTRACTION DES TANNINS

Les extraits de tannins sont obtenus par concentration de solutions tanniques obtenues par le lessivage des particules de bois ou d'écorce. L'extrait peut être récupéré sous forme liquide, en une solution fortement concentrée ou bien plus couramment sous forme de poudre sèche (4-6% d'humidité). Le processus pour l'obtention de ces produits diffère peu en fonction de la matière première utilisée [5].

Dans le cas de l'utilisation de bois pour l'obtention de tannins, seules les grosses branches et les troncs sont généralement exploités. Ils sont coupés et refendus en billettes pour le transport jusqu'aux installations d'extraction. Le tout est ensuite découpé perpendiculairement à l'axe des fibres sous forme de copeaux ou de plaquettes. La granulométrie influe grandement sur la vitesse d'extraction, c'est pourquoi l'épaisseur maximale des copeaux est généralement comprise entre 5 et 10 mm.

**Table 1 :** Taux d'extraction en % de la masse totale d'extractibles en fonction de la taille des copeaux.

|                           |    |    |    |    |
|---------------------------|----|----|----|----|
| Epaisseur de copeaux (mm) | 18 | 15 | 10 | 5  |
| Tannin extrait en 4h (%)  | 47 | 50 | 60 | 62 |

L'extraction est ensuite menée sur le principe du contre-courant, qui permet d'obtenir des solutions plus concentrées et d'extraire une plus grosse quantité de tannins du bois. On utilise en général une série d'autoclaves reliés entre eux de manière à faire circuler la solution d'extraction à des températures allant de 110°C à 90°C en partant respectivement de l'autoclave contenant les copeaux les plus lessivés pour aller vers l'autoclave contenant les copeaux frais.

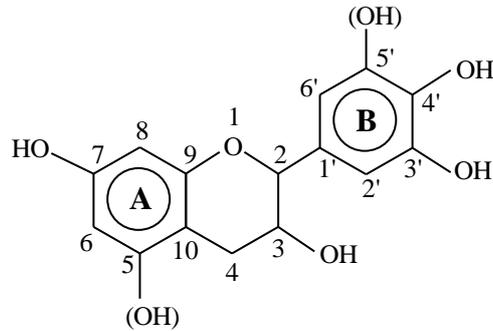
La solution récupérée qui à ce stade ne contient environ que 6% d'extrait sec est ensuite refroidie, décantée pour éliminer les insolubles puis concentrée par évaporation de l'eau. Afin de limiter l'hydrolyse et l'oxydation des tannins, la concentration se fait sous basse pression pour abaisser la température d'ébullition du mélange. En sortie du cycle de concentration, la solution approche les 50% d'extrait sec.

Les tannins peuvent être fournis tels quels en solution mais actuellement ils sont généralement livrés sous forme de poudre. La solution concentrée est alors passée dans un atomiseur avec séparateurs cycloniques puis la poudre recueillie est conditionnée pour la vente.

## 1.1.2 CHIMIE DES TANNINS CONDENSES

### 1.1.2.1 MOLECULE TYPE

Les tannins condensés sont des molécules construites sur la base d'unités flavonoïdes, et peuvent présenter différents degrés de polymérisation. Ils ne sont jamais présents à l'état pur dans les produits d'extraction et sont associés à leurs précurseurs: catéchines (*flavanes-3-ol*) et leucoanthocyanidines (*flavanes-3,4-diol*), à des mono-flavonoïdes et des acides azotés, ainsi qu'à des carbohydrates (hexoses, pentoses et disaccharides) et des gluconates complexes dont les proportions par rapport aux flavonoïdes sont souvent suffisamment élevées pour avoir une influence sur les propriétés physiques et chimiques, viscosité ou réactivité par exemple. [6] [7]



**Figure 2** : structure d'un flavonoïde.

La **figure 2** présente la structure type de l'unité flavonoïde retrouvée dans les tannins condensés. Par la présence ou non des groupements hydroxyles sur les carbones 5 et 5', on trouve 4 molécules différentes qui sont à la base des polyflavonoïdes.

L'anneau A est appelé anneau résorcinol avec un groupe OH et anneau phloroglucinol s'il en a deux. L'anneau B est appelé anneau catéchol s'il porte deux OH et anneau pyrogallol s'il possède le groupe OH supplémentaire en 5'.

Ainsi on distingue la nomenclature suivante :

Fisetinidol : A résorcinol et B catéchol (1\*OH, 2\*OH)

Catéchine : A phloroglucinol et B catéchol (2\*OH, 2\*OH)

Robinetinidol : A résorcinol et B pyrogallol (1\*OH, 3\*OH)

Gallocatéchine : A phloroglucinol et B pyrogallol (2\*OH, 3\*OH)

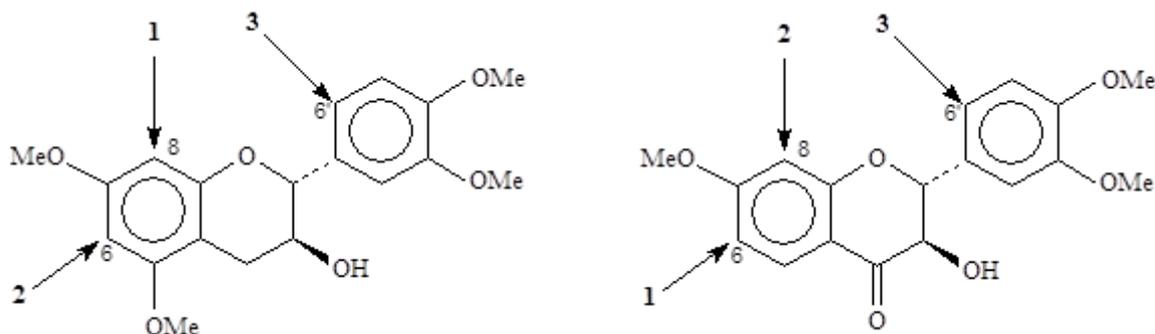
Ces 4 molécules sont à l'origine de leurs complexes respectifs : profisetinidine, procyanidine, prorobinetinidine et prodelphinidine.

Les tannins condensés sont donc formés d'un mélange de ces quatre espèces de polyflavonoïdes, leurs proportions respectives étant le facteur influençant la réactivité de l'extrait de tannins ainsi que les types de réactions pouvant être attendues [8] [9]. L'analyse <sup>13</sup>C-RMN d'un extrait de tannin permet de déterminer avec une bonne précision la proportion d'anneaux résorcinol/phloroglucinol, ainsi que la proportion d'anneaux pyrogallol/catéchol. [10] Toutefois on ne peut pas conclure quant aux quantités respectives des 4 types de polyflavonoïdes.

### 1.1.3 REACTIVITE ET ELECTROPHILIE

Des expériences de bromation sélective d'espèces de la famille du phloroglucinol et du résorcinol dans la pyridine ont permis de déterminer la réactivité et la relative accessibilité des flavonoïdes. Pour les espèces comportant un anneau phloroglucinol, on observe une substitution préférentielle en C8, et ce n'est que lorsque ce site est occupé que la substitution en C6 est rendue possible [11]. Le phénomène inverse est observé pour les espèces comportant l'anneau résorcinol, la substitution se faisant d'abord en C6 puis en C8.

Dans les deux cas le noyau B n'est généralement pas réactif, et ce n'est qu'en présence d'un excès de réactif de bromation que l'on peut observer un faible degré de substitution en position C6'.



**Figure 3 :** *Tetra-O-methylcatéchine et Tri-O-méthylfustine*

La substitution préférentielle en C8 des flavonoïdes à anneau phloroglucinol et en C6 pour ceux à anneaux résorcinol est vraisemblablement liée à une accessibilité accrue sur ces sites. Si on prend le résorcinol pour modèle simplifié, on trouve que lors des réactions avec le formaldéhyde, que ce soit en milieu acide ou alcalin, les di, tri et tétramères formés ne privilégient pas la position ortho. Si la substitution préférentielle se valide pour les biflavonoïdes et se confirme par des réactions de modèles phénoliques, elle ne semble toutefois plus valide à de plus hauts degrés de polymérisation.

### 1.1.4 REACTION DES ANNEAUX A ET B AVEC LES ALDEHYDES

#### 1.1.4.1 STRUCTURE ET REACTIVITE

Les tannins étant des molécules de type phénolique, leurs réactions sont identiques à celles du phénol, tant en milieu acide qu'alcalin. L'augmentation du pH en zone alcaline augmente la nucléophilie du phénol, en particulier aux alentours d'un pH de 8 où des ions phénates se

forment. D'une manière générale, l'anneau A de n'importe quel flavonoïde a tendance à posséder une réactivité plus élevée que celle de l'anneau B. Ceci s'explique par l'arrangement des groupements hydroxyles de ce dernier qui provoquent une activation globale de l'anneau sans toutefois activer de sites en particulier, au contraire de l'anneau A. Ainsi lors d'une réaction de polymérisation avec le formaldéhyde, des ponts méthylène sont formés principalement entre les sites réactifs des anneaux A des flavonoïdes.

Du point de vue de la réactivité, les flavonoïdes comportant un anneau A de type résorcinol ont en pratique une réactivité vis-à-vis du formaldéhyde légèrement inférieure à celle du résorcinol [9]. Ceux comportant un anneau de type phloroglucinol ont quant à eux une réactivité identique à celle du phloroglucinol [12]. Les anneaux B, qu'ils soient de type pyrogallol ou catéchol sont donc mis en retrait pendant les réactions à moins de bénéficier de certaines conditions favorables comme un net excès de formaldéhyde par exemple, ou encore un pH élevé (>10) [11]. Cependant dans le deuxième cas la réactivité de l'anneau A est elle aussi augmentée, ce qui fait que la durée de stockage potentielle de tels adhésifs s'en trouve fortement réduite et demande des méthodes de mises en œuvre adaptées. [12]

Dans le cas général, ce sont donc les anneaux A qui interviennent dans la formation du réseau de polymérisation tridimensionnel. Toutefois il suffit d'un degré de polymérisation assez bas avec le formaldéhyde pour que la taille et la structure des polyflavonoïdes leur empêchent tout mouvement. L'immobilité des sites réactifs à des distances parfois trop importantes pour que les ponts méthylène puissent se former peut alors aboutir à une polymérisation incomplète [12]. Il semblerait toutefois que dans des milieux favorisant la réactivité de l'anneau B et avec un excès de résorcinol, les anneaux pyrogallol peuvent réagir avec le formaldéhyde. Il a alors été observé des dimères pyrogallol-formaldéhyde ainsi que des dimères et trimères résorcinol-formaldéhyde [13]. Cependant la participation de l'anneau B à une structure tridimensionnelle tannin-formaldéhyde restera toujours faible. Afin d'augmenter les performances des adhésifs tannin-formaldéhyde, il est possible d'ajouter des agents de réticulation tels que des résines phénoliques ou aminoplastiques, qui permettent de créer des liens entre les sites actifs trop éloignés pour être liés par pont méthylène. [14] [15]

Pour ce qui est des flavonoïdes avec un anneau B de type catéchol, il est possible de les faire réagir à des pH inférieurs à 10 en utilisant de l'acétate de zinc comme additif, avec des proportions allant de 5 à 10% par rapport à la masse sèche de résine. Ainsi la réaction avec le formaldéhyde permet d'obtenir un plus grand degré de réticulation, sans addition de résines synthétiques. Les performances mécaniques restent toutefois en retrait par rapport à celles des résines additionnées de résines phénoliques ou aminoplastes. La plage optimale de pH

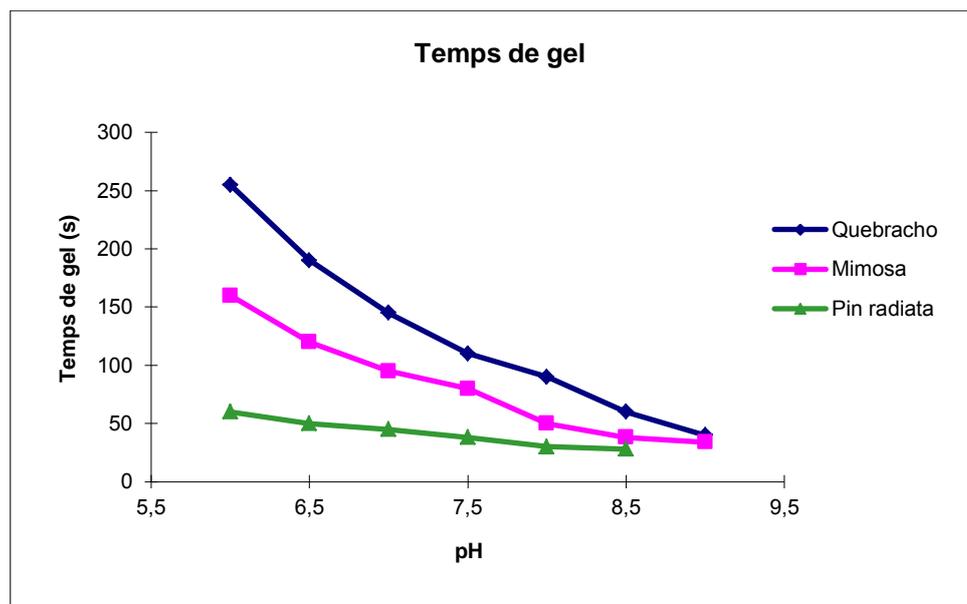
pour l'utilisation de l'acétate de zinc est comprise entre 4.5 et 5.5, où la quantité de formaldéhyde consommé est plus importante. [16] [17]

#### 1.1.4.2 FORMALDEHYDE

Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement utilisé comme durcisseur lors de la préparation de résines à base de tannins. Il est normalement ajouté aux tannins en solution, au pH désiré, sous la forme de la formaline liquide ou sous la forme du paraformaldéhyde solide, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin. Il réagit avec les tannins pour former des ponts de type méthylène entre les flavonoïdes.

Si l'on considère la dépendance de la réaction tannins-formaldéhyde vis-à-vis du pH, il est généralement reconnu que la réaction des tannins de mimosa avec le formaldéhyde est plus lente entre 4.0 et 4.5, et pour les tannins de pin entre 3.3 et 3.9 [18]. La quantité de formaldéhyde réagissant avec ces tannins dans ces domaines de pH est donc tout naturellement la plus faible.

A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais également, bien que plus lentement, en C2' et C6' des anneaux B de type catéchol ou pyrogallol. La **figure 4** montre la dépendance du temps de gel des tannins de mimosa avec le formaldéhyde en fonction du pH à 100°C.



**Figure 4 :** Temps de gel en fonction du pH pour 3 variétés de tannins [19]

La réaction du formaldéhyde avec les tannins peut être contrôlée par addition d'alcool au mélange, une partie du formaldéhyde est alors stabilisée par formation d'hémiacétals, comme par exemple  $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$  si l'on utilise le méthanol [20]. Lorsque l'adhésif est en

phase de polymérisation (en augmentant la température), l'alcool s'évacue à un taux constant et le formaldéhyde, progressivement reformé à partir des hémiacétals, réagit alors avec les tannins. La présence d'alcool dans le mélange permet donc d'inhiber une partie du formaldéhyde de la formulation de base, et de la rendre moins réactive à température ambiante, ce qui permet d'augmenter la durée de vie en pot de ce type de résines.

Si l'on ne perd pas de vue le fait que les sites réactifs sont parfois trop éloignés les uns des autres pour permettre l'établissement de ponts de type méthylène et ainsi la création d'un réseau optimum, d'autres aldéhydes, mais cette fois-ci à caractère bifonctionnel, peuvent être utilisés comme substituts du formaldéhyde. Parmi eux, l'un des plus fréquemment employés est le furaldéhyde. Bien qu'il réagisse lentement avec les phénols [21], le furaldéhyde se révèle être lorsqu'il est utilisé conjointement avec le formaldéhyde un agent de réticulation efficace et un excellent plastifiant pour les résines à base de tannins [12].

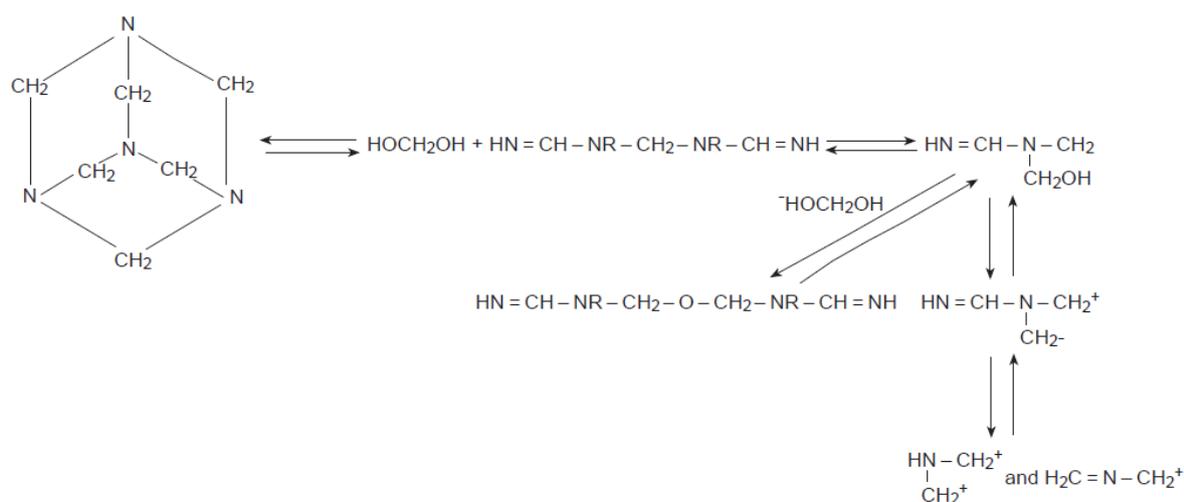
#### 1.1.4.3 HEXAMINE

L'hexaméthylènetétramine (hexamine) peut également être utilisée, elle se décompose en effet, dès 65°C, en formaldéhyde. L'hexamine est cependant instable en milieu moyennement acide mais devient plus stable lorsque le pH augmente [22]. Cependant, en milieu alcalin, la libération de formaldéhyde peut ne pas être aussi rapide et efficace que décrite par Saayman [22]. En milieu acide, l'hexamine (soluble dans l'eau jusqu'à 50% en masse) se décompose en 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniaque. En milieu alcalin, seules 3 molécules de formaldéhyde sont libérées, accompagnées par la formation de triméthylamine. Ainsi, en milieu alcalin, l'hexamine ne libérant du formaldéhyde qu'à partir de 65°C, les solutions d'hexamine et de tannins de mimosa auraient une durée de vie en pot virtuellement infinie à température ambiante [13].

Il a cependant déjà été rapporté que les réseaux formés lors de l'utilisation de l'hexamine comme durcisseur ne résistent pas à l'eau bouillante [23], contrairement à ceux formés lors de l'utilisation de la formaline ou du paraformaldéhyde. Selon le mécanisme ci-dessus, l'ammoniaque libéré serait responsable de cette faiblesse [23]. Quelques auteurs [13] [24] ont montré que la présence d'hexamine permettait l'existence de liaisons aussi solides, si ce n'est plus, que le paraformaldéhyde, mais seulement en milieu alcalin; ceci pourrait être attribué à la formation de triméthylamine et non d'ammoniaque avec moins de dommages au réseau formé.

Un mécanisme plus récemment proposé pour la décomposition de l'hexamine [25] [26] est le suivant : en présence d'espèces très réactives comme les tannins, l'hexamine en solution

ne se décompose pas en formaldéhyde et en ammoniacque, mais en composés instables de type imine, qui se réarrangeront en bases imino-méthylènes présentant une charge positive à l'une de leurs extrémités (**figure 5**). Ces dernières espèces sont à même de réagir avec d'autres composés, ici les tannins, en se greffant sur leurs sites nucléophiles. L'autre extrémité de la chaîne alors activée peut se greffer sur un site actif d'une molécule voisine créant ainsi des ponts majoritairement de type amino-méthylène entre les flavonoïdes, qui seront à la base de la réticulation des résines de tannins. Ce mécanisme plus complexe semble toutefois plus pertinent et explique, entre autres, les très faibles taux de formaldéhyde dégagés par ce type de résine, puisqu'aucune molécule libre de formaldéhyde n'est libérée, et le potentiel formaldéhyde monohydraté formé sera recombinaé avec d'autres espèces très réactives formant des oligomères aminés. Les analyses de spectrométrie de masse réalisées lors de cette étude semblent donc invalider le premier mécanisme selon lequel en présence de tannins, l'hexamine se décompose toujours en formaldéhyde.



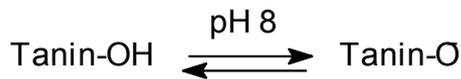
**Figure 5 :** Mécanisme proposé pour la décomposition de l'hexamine en présence de tannins

### 1.1.5 CINÉTIQUE

La réaction des tannins avec les aldéhydes, en milieu alcalin, suit une loi cinétique du second ordre dans laquelle la vitesse est la suivante:

$$\text{Vitesse} = k_1[\text{aldéhyde}] [\text{tannin-OH}] + k_2[\text{aldéhyde}] [\text{tannin-O}^-] \quad (1)$$

Avec :



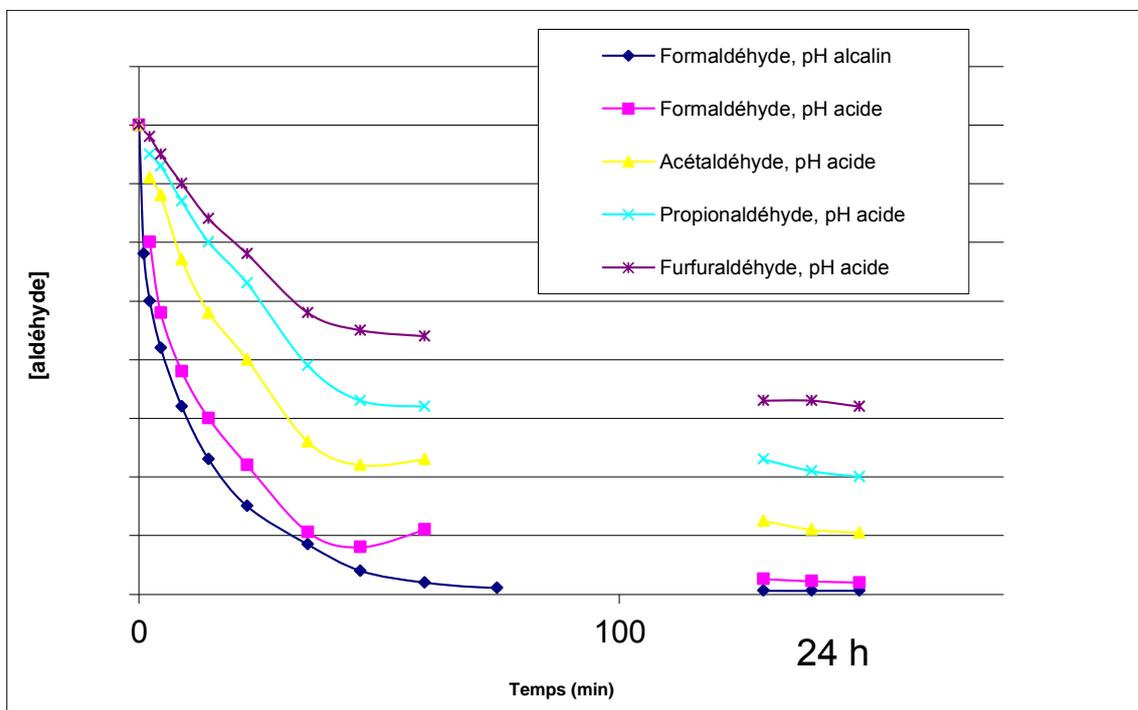
A des pH supérieurs à 8,2, la réactivité est essentiellement due à la formation de tannates. Le second terme de l'équation ci-dessus ( $k_2$ ) prédomine alors sur le premier, considéré comme négligeable. A l'inverse, à des pH inférieurs à 7,9, c'est le second terme qui est considéré comme négligeable. En conséquence l'équation (1) peut-être subdivisée en deux équations (2) et (3), en fonction du pH:

$$\text{Vitesse} = k_1[\text{aldéhyde}] [\text{tannin-OH}] \quad \text{pH} < 7.9 \quad (2)$$

$$\text{Vitesse} = k_2[\text{aldéhyde}] [\text{tannin-O}^-] \quad \text{pH} > 8.2 \quad (3)$$

La réaction des aldéhydes avec les produits de la réaction tannins/formaldéhyde suit également une loi cinétique du second ordre:

$$\text{Vitesse} = [\text{aldéhyde}] \sum_n k_n [(-\text{CH}_2\text{-tannin-})_n] \quad (4)$$



**Figure 6:** Représentation schématique de la consommation d'aldéhydes en présence de tannin de mimosa [19].

La **figure 6** nous donne un aperçu de la cinétique de consommation du formaldéhyde en présence de tannins de mimosa. La partie initiale de la courbe est la somme des équations (1) et (4). La partie finale correspond à la seule équation (4). Dans l'équation (1), les termes dépendant de la concentration en tannins hydroxyméthylés, obtenus après l'attaque initiale

du formaldéhyde, peuvent être négligés au niveau des unités flavonoïdes, aucun autre site n'étant libre sur l'anneau A pour une réaction avec le formaldéhyde.

L'équation de la vitesse globale peut être représentée ainsi:

$$\text{Vitesse} = k_{1+2} [\text{aldéhyde}] [\text{tannin-OH}]^a [\text{tannin-O}^-]^{1-a} + [\text{aldéhyde}] [(-\text{CH}_2\text{-tannin-})_n] \quad (5)$$

Où  $[\text{tannin-OH}]^a$  est la concentration en tannins et  $[\text{tannin-O}^-]^{1-a}$  est la concentration en tannates. A 25°C et pH = 9, les constantes cinétiques de la réaction du formaldéhyde avec les flavonoïdes des tannins de mimosa prennent les valeurs  $k_{1+2} = 4.61 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$  et  $\sum_n k_n = 3.3 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$  pour un rapport formaldéhyde:sites réactifs (sur les unités flavonoïdes liées) de 1:1 (pour les tannins de mimosa, la moyenne des sites réactifs sur les unités liées est de 1.25).

En milieu acide, la réaction est également du second ordre, la situation devient alors très complexe, une grande variété d'espèces contribuant à la cinétique globale.

Dans le cas du formaldéhyde:

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} = & k_1[\text{HCHO}] [\text{tannin-OH}] + k_2 [\text{CH}_2\text{OH}^+] + \\ & k_3[\text{HCHO}] [\text{tannin-O} \text{H}^+]_2 + k_4[\text{CH}_2\text{OH}^+] [\text{tannin-OH}^+]_2 + \\ & k_5[\text{HCHO}_{\text{libéré}}] + [\text{HCHO}] \sum_{n1} k_{n1} [(-\text{CH}_2\text{-tannin-})_{n1}] + \\ & [\text{CH}_2\text{OH}^+] \sum_{n2} k_{n2} [(-\text{CH}_2\text{-tannin-})_{n2}] \end{aligned}$$

A partir de la **figure 6** (pour les pH acides), il est possible d'évaluer la contribution du terme en  $k_5$  : la forme de la courbe met en évidence le fait que le formaldéhyde est libéré plus qu'il n'est consommé. La libération est probablement due à la transformation des ponts de type méthylène-éther instables initialement formés  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$  en ponts de type méthylène  $-\text{CH}_2-$ . En combinant les termes en  $k_1$  et  $k_2$  et en négligeant les termes en  $k_3$ ,  $k_4$  et  $k_{n2}$ , qui sont négligeables de pH 5 à 6, l'équation (6) à pH moyennement acide peut alors s'exprimer ainsi:

$$\text{Vitesse} = k_1' [\text{HCHO}] [\text{tannin}] + k_5[\text{HCHO}_{\text{libéré}}] + [\text{CH}_2\text{OH}^+] \sum_{n2} k_{n2} [(-\text{CH}_2\text{-tannin-})_{n2}]$$

Les constantes cinétiques de la réaction du formaldéhyde avec les flavonoïdes des tannins de mimosa prennent à pH 4.9 et 25°C les valeurs  $k_1 = 6.94 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$  et  $\sum_n k_n = 4.3 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$  et  $k_5 = -1.9 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$  pour un rapport formaldéhyde:sites réactifs (sur les unités flavonoïdes liées) de 1:1.

Il est intéressant de remarquer que même si les ponts de type méthylène éther  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$  ont déjà été isolés lors de la réaction phénol/formaldéhyde [27], leur existence lors de la réaction de produits phénoliques plus réactifs, comme le résorcinol ou le phloroglucinol, a été supposée mais n'a jamais pu être mise en évidence. Une analyse des produits des réactions résorcinol/formaldéhyde et phloroglucinol/formaldéhyde n'a montré aucune différence entre les produits obtenus en milieu acide et ceux obtenus en milieu alcalin [11] [20].

De notables différences ont été observées dans les vitesses de réaction des tannins de type résorcinol et phloroglucinol avec divers aldéhydes. L'augmentation de la masse moléculaire de l'aldéhyde, et donc de son encombrement stérique, provoque une diminution du nombre d'éthers formés ainsi que de leur vitesse de formation [28]. Ceci est bien visible sur la **figure 6** où la valeur de la pente correspondant à la libération d'aldéhyde diminue du formaldéhyde (pente la plus raide) aux aldéhydes plus massifs. La stabilité de l'éther formé augmente avec l'encombrement stérique de ce dernier, ainsi dans le cas du furaldéhyde, l'éther formé devrait être le plus stable. Il est impossible d'exclure le fait que le formaldéhyde libéré pendant la réaction puisse avoir d'autres origines que la modification du pont de type méthylène-éther en pont méthylène.

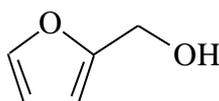
Pour conclure, la vitesse de réaction dépend également de la concentration en catalyseur, généralement NaOH, et donc du pH. Pour cette raison, les coefficients  $k$  se doivent d'être donnés à des pH définis. Dans le cas de réactions où un effet de catalyse acide/base intervient, comme dans la réaction flavonoïdes/formaldéhyde, une constante cinétique peut être ainsi définie :

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

## 1.2 ALCOOL FURFURYLIQUE

### 1.2.1 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

L'alcool furfurylique est un solvant liquide à température ambiante, transparent et incolore dans son état initial mais qui jaunit, voire brunit au contact de l'air ou à l'exposition à la lumière. Il est miscible avec l'eau et la plupart des solvants organiques. Il présente à la fois les réactions typiques des alcools primaires et du cycle furane, dont la réactivité est augmentée en milieu acide.



**Figure 7 :** Molécule d'alcool furfurylique

Ses propriétés les plus intéressantes sont ses facultés de polymérisation, soit avec lui-même soit en copolymérisation avec d'autres composés comme les résines phénoliques. L'autocondensation en milieu acide est toutefois exothermique et rapide et peut conduire à des explosions. Il s'enflamme spontanément au contact de l'acide nitrique, du peroxyde d'hydrogène et d'autres mélanges fortement oxydants.

En dépit de son classement parmi les CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique), il reste peu dangereux à manipuler car ses effets se manifestent pour des expositions longues ou à de fortes concentrations. Ses effets observés sur l'homme dans des conditions standard d'utilisations se limitent à des irritations des muqueuses oculaires et nasales.

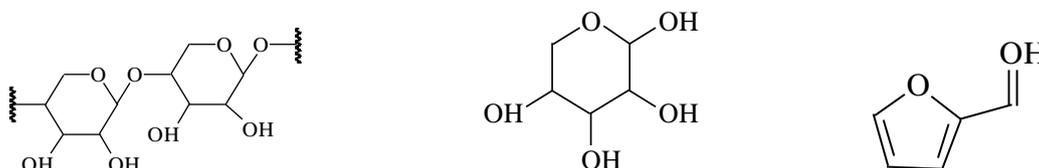
### 1.2.2 PRODUCTION

La production à grande échelle de l'alcool furfurylique a été soutenue par la mise au point des résines « no-bake » utilisées pour la fabrication de moules en sable de fonderie. Le fait que ce type de résine ait une excellente résistance thermique et puisse, une fois catalysée, polymériser à température ambiante permet d'obtenir des moules plus facilement qu'avec les techniques classiques.

L'alcool furfurylique est produit industriellement à partir du furfural, lui-même issu de produits végétaux (généralement des sous-produits de l'agriculture) dont les hémicelluloses

sont riches en xylanes. On peut citer parmi les produits utilisés les restes de la production de maïs, le son de blé et d'avoine, ainsi que la sciure de bois (feuillus de préférence).

La transformation des xylanes en furfural est réalisée en réacteur sous pression et catalysée par de l'acide sulfurique. Les xylanes sont hydrolysés pour former des xyloses qui seront déshydratés pour former le furfural. Cette méthode a été mise au point par la société *Quaker Oats*, qui cherchait un moyen de valoriser ses stocks de son d'avoine résultant de sa production d'avoine alimentaire.



**Figure 8 :** Synthèse de furfural à partir de xylanes hydrolysés en xyloses, qui seront alors déshydratés pour former du furfural.

Le furfural est ensuite transformé en alcool furfurylique par hydrogénation catalysée. Le cuivre est classiquement employé comme catalyseur, mais des études récentes ont montré la performance de mélanges cobalt-molybdène-bore et cuivre-oxyde de magnésium.



**Figure 9 :** Le furfural est converti en alcool furfurylique par hydrogénation

### 1.2.3 REACTIVITE

Il est possible de transformer l'alcool furfurylique en 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane par réaction avec le formaldéhyde [29]. Cette réaction permet de fabriquer un composé qui peut être un intermédiaire efficace pour une polymérisation mixte avec les tannins condensés.

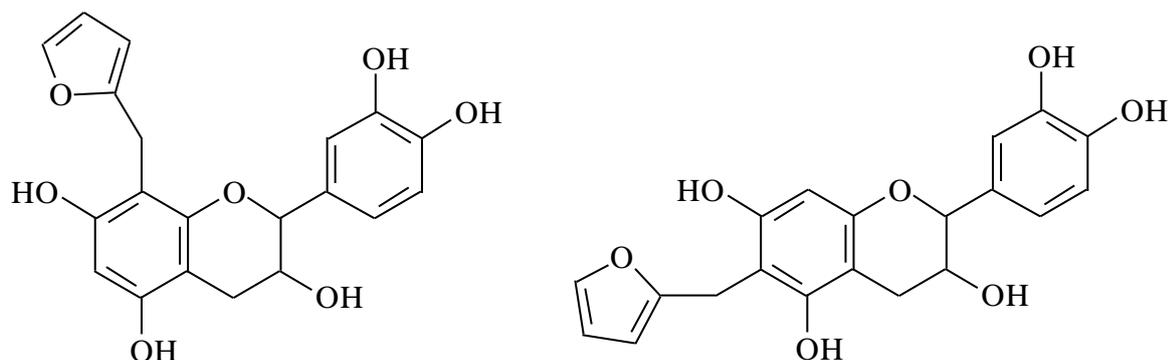
L'alcool furfurylique est aussi bien connu pour sa réaction d'auto-condensation mentionnée plus haut, très exothermique en milieu acide. Une fois que l'énergie d'activation est atteinte, la réaction s'auto-entretient et l'alcool est très rapidement transformé en alcool polyfurfurylique.

Le détail du mécanisme régissant cette auto-condensation a été exposé dans des études par spectrométrie UV, Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et RMN, réalisées sur des

polymères furaniques préparés dans un solvant et sous atmosphère d'azote [30]. La réaction conduit à des polymères qui peuvent être linéaires ou ramifiés, voire à des structures tridimensionnelles en fonction des conditions et des catalyseurs employés. Les polymères furfuryliques ont beaucoup été étudiés pour leurs propriétés de résistance à la température et à la corrosion, et sont à la base de produits comme des vernis anticorrosion ou la résine pour moules de fonderie évoquée plus haut.

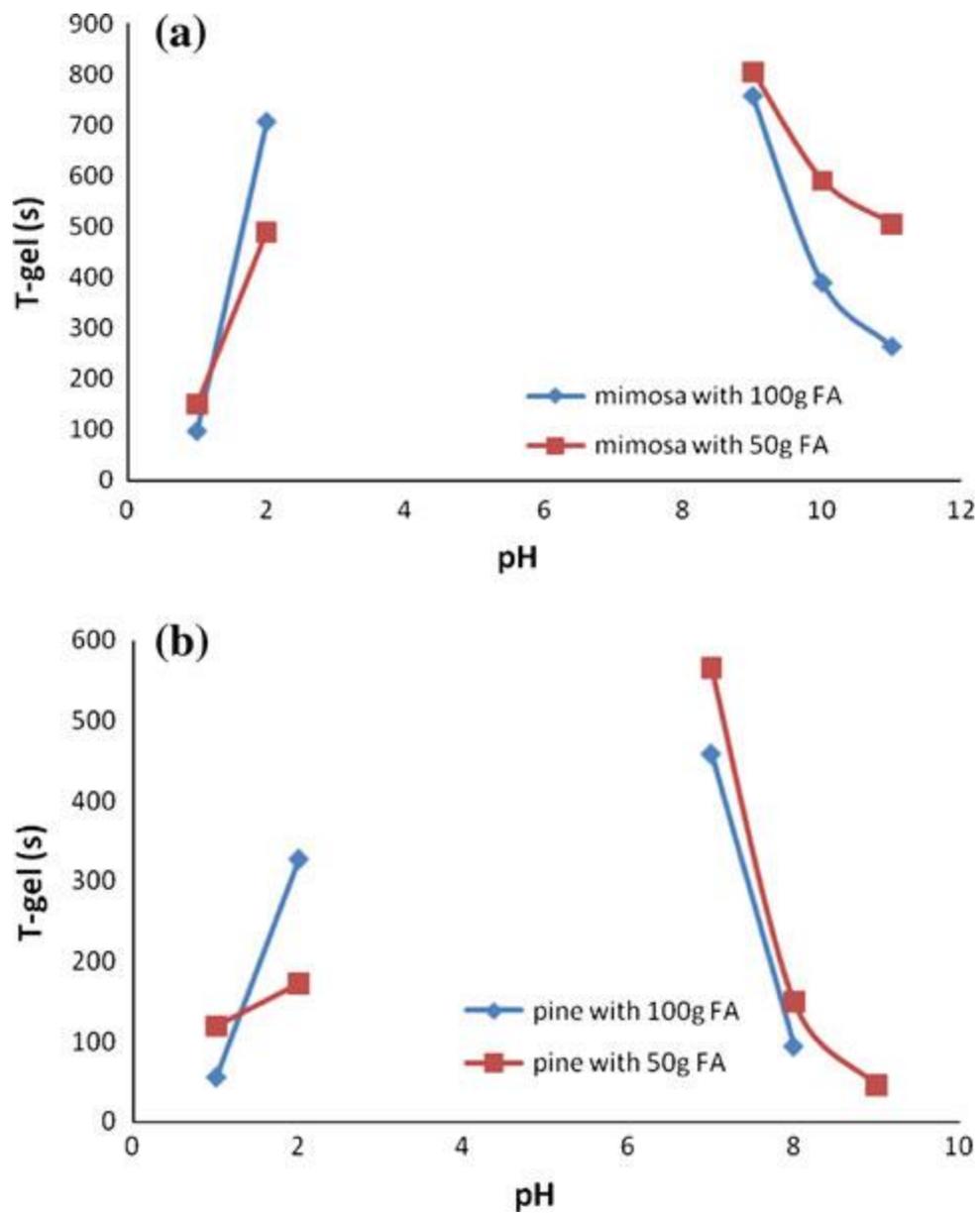
#### 1.2.4 REACTIONS AVEC LES TANNINS

Des études sur la réactivité des tannins avec l'alcool furfurylique ont été menées avec des molécules de base de tannins [31], comme la catéchine dont la réaction avec l'alcool furfurylique a été étudiée en milieu acide. Cette manipulation a été mise en place en tenant compte de la forte réactivité de l'alcool avec lui-même quand le pH du milieu réactionnel est bas, en faisant réagir les produits dans une solution d'acide acétique à une température proche de 100°C. Il a été observé deux types flavonoïdes substitués en position 6 et 8 par des groupements furanyles. Le rendement est toutefois assez faible, avec 1,5 et 4% respectivement.



**Figure 10 :** Substitution de l'alcool furfurylique sur les sites 6 et 8 d'un flavonoïde

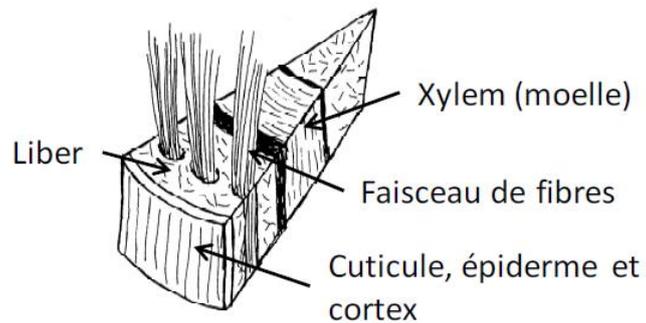
Des études plus récentes [32] ont montré qu'en milieu alcalin, le fait que l'auto-condensation de l'alcool furfurylique soit grandement ralentie permet de forcer la réticulation de ce dernier avec les tannins, le temps de gel de ce type de mélange diminuant avec la hausse de pH. Le rendement exact de cette réaction et les sites sur lesquels se substituent les groupements issus de l'alcool furfurylique n'ont pas encore été étudiés en détail.



**Figure 11 :** Temps de gel mesurés du mélange tannin/alcool furfurylique en fonction du pH, pour les tannins de pin et de mimosa

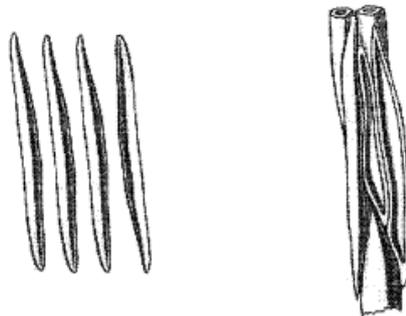
### 1.3 FIBRES VEGETALES

Une fibre végétale est une cellule morte de la plante, de forme allongée et qui est majoritairement composée de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et de pectines. Elle peut être soit indépendante soit liée avec d'autres dans un faisceau de fibres. [33]



**Figure 12 :** Vue en coupe d'une tige de lin

On doit faire la différence entre la fibre élémentaire (ou unitaire) et le faisceau de fibres. Une fibre élémentaire correspond à une unique cellule biologique fibreuse qui, lorsqu'elle est associée avec d'autres, forme le faisceau de fibres. Suivant le cas de figure, ce sont ces faisceaux de fibres qui peuvent être appelés « fibres végétales ». La liaison physique entre les fibres élémentaires est principalement composée d'hémicelluloses et de pectines. [34]



**Figure 13 :** Cellules fibreuses (fibres unitaires), regroupées en faisceau à droite

Une fibre unitaire végétale est caractérisée par sa finesse et sa forme allongée en regard à son diamètre. La majorité des fibres végétales mesurent entre 10 et 150mm de longueur avec un diamètre allant de 10 à 50 $\mu$ m, le rapport L/D étant compris entre 10 et 100. [35] [36] Les fibres de bois sont quant à elles généralement plus courtes (5mm et moins) et de composition chimique sensiblement différente. [37]

Les fibres peuvent être produites par des parties différentes suivant les plantes utilisées. Les fibres sont localisées dans les:

- Graines : Coton, Kapok
- Tiges ou tronc : Lin, Chanvre, Ortie, Bois, Jute, Kenaf, ...
- Feuilles : Abaca, Agave, Sisal
- Fruits : Coco



**Figures 14 et 15 :** Graines de coton et tige de chanvre partiellement dépouillée de ses fibres

La qualité et les performances des fibres récoltées varient grandement en fonction de différents facteurs comme le type de plante, ses conditions de croissance, les méthodes de récolte et de traitement mises en jeu.

### 1.3.1 PRODUCTION : EXEMPLE DU LIN

La production des fibres naturelles ne suit pas un schéma unique, bien que la trame pour chaque plante présente souvent des similitudes avec d'autres. Le processus qui va de la plante à la fibre est adapté pour chaque espèce utilisée en fonction de nombreux paramètres. La fibre de lin sera ici donnée comme exemple car c'est elle qui a été majoritairement employée dans ce travail. De plus, elle présente l'avantage d'avoir un processus de production assez proche de ce que l'on peut trouver pour les autres plantes dont les fibres sont contenues dans la tige comme le chanvre, ou le jute qui sont parmi les plus employées en Europe occidentale (exception faite du coton).



**Figure 16 :** *Plantation de lin*

La production industrielle de fibres de lin repose sur des opérations issues des méthodes traditionnelles. Seul l'outillage a été modernisé afin d'accroître le rendement. Une fois les plantes arrivées à maturité, elles ne sont pas fauchées mais arrachées du sol puis couchées sur le sol en nappes appelées andains (**figure 17**). Des machines spécifiques sont chargées de la récupération des capsules en bout de tiges, qui contiennent les graines qui serviront soit à réensemencer, soit à la production d'huile.



**Figure 17 :** *Andains laissés au sol pour le rouissage*

Les andains sont laissés couchés environ un mois sur le sol, avec un retournement à mi-course, pour l'étape dite de rouissage, dans laquelle la prolifération de micro-organismes débarrassera les tiges de ses composants les plus simples, et en particulier d'une partie des pectines qui lient les fibres entre elles, permettant une récupération plus aisée des fibres. L'avancement de cette étape a le désagrément d'être tributaire des conditions météorologiques, et nécessite une surveillance quasi-journalière. Un lin pas assez roui sera inexploitable pour la récupération des fibres en bon état, tandis qu'un lin trop roui verra ses fibres trop attaquées pour être récupérées en grandes longueurs, et leurs caractéristiques mécaniques seront bien inférieures. [38]

Une fois les andains roulés en balles, ils sont acheminés vers le site de production des fibres pour l'étape de teillage, dans laquelle les tiges sont travaillées afin de séparer les fibres de la paille. Les tiges sont broyées par des cylindres cannelés, réduisant la paille en fragments tandis que les fibres épousent plus ou moins les cannelures. Puis lors de l'écangage, les fibres sont nettoyées des restes de paille par des cylindres à lames qui les frottent. On récupère les fibres longues qui seront conditionnées en balles ainsi que deux sous-produits, la paille appelée anas et des fibres courtes, l'étope. [38]



**Figure 18** : Principaux produits issus de la culture du lin, de haut en bas, Fibres longues, étoupe et anas.

Une fois les fibres obtenues, les traitements qu'elles vont ensuite subir dépendent de l'utilisation finale envisagée.

### 1.3.2 PROPRIETES PHYSIQUES

Les fibres végétales de qualité présentent de grands intérêts dans de nombreux domaines d'application. Même si leurs propriétés font qu'elles ne peuvent pas concurrencer certaines fibres synthétiques pour des utilisations spécifiques, dans de larges domaines, elles peuvent être employées avec succès, voire même avec un gain de performance.

#### 1.3.2.1 PROPRIETES MECANIQUES

Les fibres végétales présentent globalement de bonnes performances mécaniques. Pour les plus performantes d'entre elles, le module de Young en traction peut atteindre les 70GPa, soit l'équivalent de la fibre de verre E, pour une densité deux fois moindre (matériau ligno-cellulosique  $1.5\text{g/cm}^3$ , fibre de verre  $2.6\text{g/cm}^3$ ), ce qui permet de les utiliser efficacement en tant que renfort pour des composites dont la résistance spécifique (résistance rapportée à la densité) sera plus élevée. (**Table 2**)

Les caractéristiques mécaniques des fibres végétales sont toutefois soumises à une variabilité parfois importante. D'une part la composition chimique joue un rôle important : les espèces produisant des fibres ayant un taux de cellulose élevé possèdent les meilleurs potentiels. La microstructure des fibres a aussi son importance, angle micro-fibrillaire et rapport L/D des fibres élémentaires sont d'autres paramètres influençant la résistance des fibres. Ces paramètres propres à chaque type de plantes peuvent être manipulés par sélection de certaines variétés et par leurs conditions de croissance.

**Table 2** : Propriétés mécaniques de différentes fibres naturelles et synthétiques [39] [40]

| Fibre   | Densité<br>g/cm <sup>3</sup> | Module<br>d'élasticité<br>GPa | Résistance<br>à rupture<br>MPa | Allongement<br>à rupture<br>% |
|---------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Verre E | 2,54                         | 72                            | 2200                           | 4,8                           |
| Verre S | 2,48                         | 86                            | 4400                           | 5,4                           |
| Carbone | 1,8                          | 400                           | 2200                           | 0,5                           |
| Aramide | 1,45                         | 130                           | 3100                           | 1                             |
| Lin     | 1,4-1,5                      | 50-70                         | 500-900                        | 1,3-3,3                       |
| Chanvre | 1,4-1,5                      | 30-60                         | 310-750                        | 2-4                           |
| Coton   | 1,55                         | 6-10                          | 300-700                        | 6-8                           |

Les traitements appliqués aux plantes lors de la récolte peuvent aussi détériorer les performances des fibres, comme un mauvais rouissage, ou un teillage trop agressif. Les étapes de production qui vont de la plante à la fibre doivent être contrôlées avec soin.

### 1.3.2.2 PROPRIETES THERMIQUES

Bien qu'il semble qu'aucune étude n'ait été réalisée pour comparer de façon objective les différentes fibres végétales entre elles, il semblerait que leurs caractéristiques soient assez proches. [41] Pour les matériaux d'isolation thermique, en fonction du type de conditionnement, la conductivité thermique ( $\lambda$ ) des produits manufacturés se situe généralement entre  $0,035\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $0,040\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . [42] Ce qui leur permet d'entrer en concurrence avec la plupart des produits existants sur le marché.

La température de dégradation des fibres naturelles est beaucoup plus basse que celle des fibres d'origine minérale, ce qui doit être pris en compte si le matériau doit être soumis à des températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$  dans certaines applications techniques.

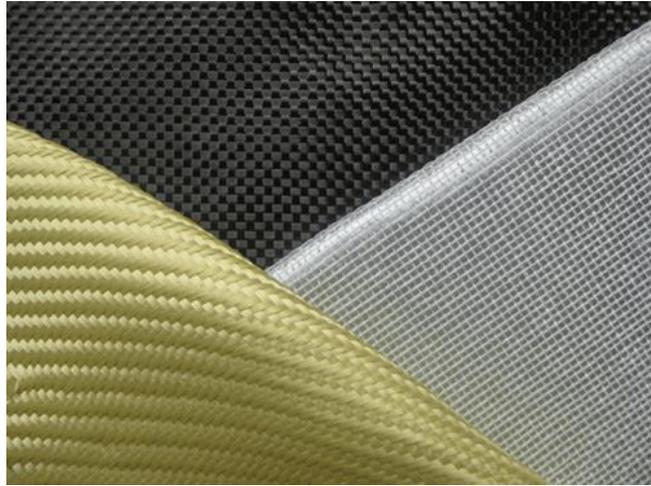
### 1.3.3 EMPLOI POUR LES MATERIAUX COMPOSITES

L'utilisation de fibres naturelles dans la réalisation de matériaux composites n'est pas nouvelle, on peut en effet citer le torchis, composite d'argile et de fibres naturelles (généralement de la paille) déjà utilisé au néolithique. Toutefois, pour la manufacture de composites techniques, notamment en remplacement partiel ou total des fibres de verre ou de kevlar, l'intérêt pour les fibres végétales commence seulement à prendre son essor, lorsqu'il est question de réduire l'impact écologique des produits fabriqués.

Les fibres naturelles ont plusieurs avantages à être utilisées pour la fabrication de composites. D'une part, sans égaler les performances de certaines fibres synthétiques (verre, carbone...) les fibres naturelles possèdent des caractéristiques mécaniques intéressantes, surtout en regard à leur densité inférieure à leurs compétitrices, qui permettent de fabriquer des composites ayant de bonnes propriétés, et avec un poids modéré. Ensuite les fibres naturelles possèdent une bonne affinité avec nombre de matrices polymérisables, réduisant les problèmes d'interface fibre-matrice qui sont à l'origine de baisses de performances. De plus il existe une variété de traitements physiques ou chimiques de surface permettant d'augmenter cette affinité. Les caractéristiques thermiques des fibres naturelles permettent aux composites manufacturés d'obtenir une meilleure résistance aux transferts de chaleur dans les applications où ce critère a son importance. Enfin on mentionnera le caractère écologique du matériau de par son origine végétale et par les faibles ressources énergétiques nécessaires à leur mise en œuvre, en particulier comparé aux fibres de verre.

Elles présentent toutefois quelques désavantages, le premier étant leur caractère hydrophile qui accroît la sensibilité à l'humidité du matériau final aux zones où les fibres sont apparentes (ponçage de surface, découpe, perçages...). Autre désavantage, leur faible résistance aux hautes températures, les fibres commencent à se dégrader passé les 200°C (pouvant s'accompagner de changement de propriétés à des températures inférieures). Dernier point d'importance : la variabilité des propriétés des fibres en fonction des nombreux paramètres évoqués plus haut ne permet pas de garantir des performances maximales de composites sans un plus grand échantillonnage du renfort seul en fonction des arrivages pour en déterminer ses caractéristiques.

## 1.4 MATERIAUX COMPOSITES



*Figure 19 : Tissés de renforts synthétiques de carbone, de verre et de kevlar.*

Dans sa forme la plus simple, un composite est constitué d'au moins deux éléments qui travaillent ensemble pour produire un matériau dont les propriétés sont différentes des deux éléments pris séparément. En pratique, la plupart des composites consistent en un matériau liant (la matrice), et d'un renfort quelconque, pour augmenter la résistance et la rigidité de la matrice. Ce renfort est généralement ajouté sous forme de fibres. La plupart des composites actuels peuvent être classés en trois familles :

- **Les composites à matrice organique (CMO)**, qui sont les plus courants et dont il sera question dans les parties suivantes. Ces composites utilisent des polymères variés en tant que matrice, et le renfort est généralement constitué de fibres (verre, carbone, aramide, végétales...).
- **Les composites à matrice céramique (CMC)**, que l'on retrouve dans des applications de haute technicité comme l'aérospatiale, de par leur résistance exceptionnelle aux très hautes températures. Le renfort de la matrice pour ces applications est généralement fait de fibres courtes de carbure de silicium ou de nitrure de bore.
- **Les composites à matrice métallique (CMM)**, dont l'utilisation dans l'industrie automobile se fait de plus en plus présente. Ils sont composés d'une matrice métallique comme de l'aluminium renforcée de fibres ou de particules, carbure de silicium par exemple.

Il est à noter que certains matériaux courants, bien qu'ils ne soient pas communément désignés comme tels sont aussi des composites. Le béton en lui-même peut être considéré

comme un matériau composite, mais peut aussi être considéré à plus large échelle comme une matrice dans le cas du béton armé, le renfort étant alors le treillis métallique.

### 1.4.1 COMPOSITES A MATRICES ORGANIQUES

Les résines synthétiques comme naturelles (époxy, polyesters, PLA,...) ont, en l'état, des usages très limités pour la manufacture de produits structuraux, du fait de leur propriétés mécaniques plus que médiocres lorsqu'on les compare aux métaux par exemple. Toutefois, elles ont des propriétés très intéressantes, et notamment la possibilité d'être facilement moulées en des formes complexes.

Les matériaux comme les verres ou les aramides ont des résistances en tension et en compression importantes, mais lorsqu'ils sont utilisés en éléments massifs, ces propriétés ne sont pas facilement exploitables, les défauts de fabrication ou d'usinage vont causer des micro-fractures qui se développent très rapidement lorsque le matériau est soumis à une charge importante, ce qui va causer une casse avant d'avoir atteint la valeur théorique du point de rupture. Pour contourner ce problème, le matériau est conditionné sous forme de fibres. Bien que des défauts soient encore présents, leur répartition dans une partie des fibres fait que globalement, elles se comporteront d'une manière plus proche de la théorie. Cependant, les efforts applicables à des fibres sont limités à la seule traction axiale.

Lorsque matrice et renfort sont combinés, d'excellentes propriétés mécaniques peuvent être obtenues. La matrice répartit les efforts appliqués au composite entre chaque fibre du renfort, mais aussi les protège de l'abrasion et des interactions avec l'environnement. Les caractéristiques mécaniques, la facilité de moulage et la densité modérée permettent aux composites de concurrencer les métaux dans de nombreuses applications. Les propriétés des composites sont dépendantes de :

- Les propriétés des fibres
- Les propriétés de la résine
- Le ratio fibre/résine (fraction volumique)
- La qualité de l'interface fibre/matrice
- La géométrie et l'orientation des fibres dans le composite.

La fraction volumique de fibres (rapport du volume de fibres sur le volume total du composite) est un paramètre important pour les caractéristiques mécaniques du composite,

les fibres ayant de bien meilleures caractéristiques que la matrice, plus la fraction est élevée, meilleure sera la résistance du composite.

En pratique, il existe des limites à l'augmentation de la valeur de la fraction. D'une part, les fibres ayant une section généralement circulaire et étant intégrées au composite sous différentes formes (tissé, non tissé, fibres courtes en vrac,...) le volume maximal occupable par les fibres varie. De plus elles doivent être couvertes entièrement de résine pour assurer une distribution optimale des efforts, ce qui implique qu'il reste suffisamment d'espace entre les fibres pour que la résine liquide puisse circuler. D'autre part, le processus de fabrication influe aussi sur la fraction maximale qui peut être obtenue. Par exemple dans la petite industrie navale, l'imprégnation des fibres et leur mise en place dans les moules étant souvent faites à la main, les fibres sont moins tassées et la matrice comporte fréquemment des inclusions d'air. La fraction volumique de fibres dépasse rarement les 30-40%. Alors que dans l'industrie aérospatiale, des fractions approchant les 70% sont courantes.

La répartition des fibres dans le composite est aussi un point important, puisque les fibres offrent les meilleures caractéristiques suivant leur axe longitudinal. Dans le cas de composites formés avec des fibres unidirectionnelles, on obtient alors une forte anisotropie dans ses propriétés. A l'inverse, un non-tissé utilisé pour la fabrication du composite apportera des propriétés plus homogènes dans les différentes directions, au détriment cependant des performances maximales. Ce peut cependant être un avantage puisque lors de l'étude de fabrication d'une pièce, il est possible de déterminer les directions et les intensités des efforts et d'arranger les renforts de fibres en conséquence.

## 1.4.2 MECANIQUE DES COMPOSITES

### 1.4.2.1 CHARGEMENTS

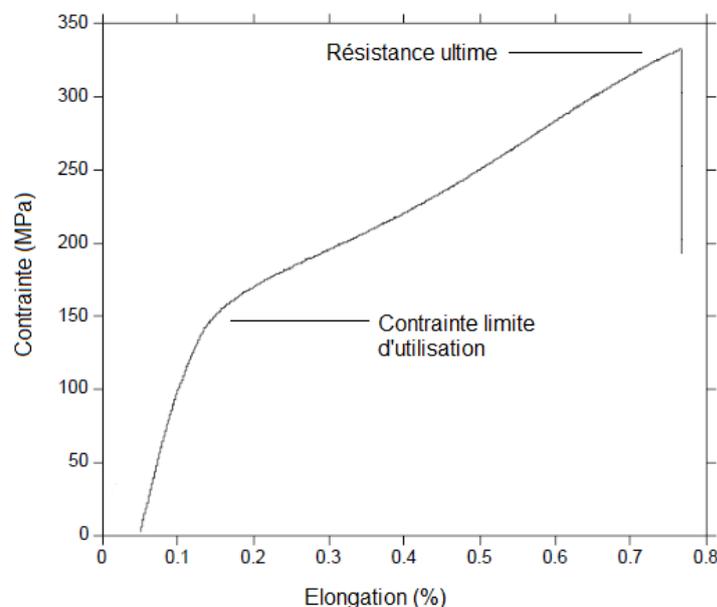
Il existe 4 principaux types de sollicitations auxquels un matériau peut être soumis : la traction, la compression, le cisaillement et la flexion.

- Traction : La réponse d'un composite en tension dépend en grande partie de la rigidité et de la résistance des fibres, car elles sont bien supérieures à celles de la résine.
- Compression : Ici, la rigidité de la matrice joue un rôle plus important, en particulier pour des composites avec fibres unidirectionnelles, car elle doit maintenir les fibres dans l'axe de l'effort appliqué.

- Cisaillement : Ce type de chargement fait intervenir les propriétés de la matrice pour transférer et répartir les efforts appliqués vers le renfort. En plus d'avoir des propriétés mécaniques performantes, il faut que l'interface fibre-matrice soit de qualité, c'est-à-dire que la résine adhère bien aux fibres.
- Flexion : En réalité, la flexion n'est qu'une combinaison de traction, compression et cisaillement appliquée au composite. La face supérieure est soumise à de la compression, la face inférieure à de la traction, et la couche centrale à du cisaillement.

#### 1.4.2.2 REACTIONS AUX CONTRAINTES

La résistance d'un composite se conçoit comme la charge maximale qu'il peut subir avant rupture complète, c'est-à-dire où la résine et le renfort lâchent de concert. Cependant, avant d'atteindre le point de rupture, le matériau va atteindre un point de stress auquel la résine va commencer à se détériorer et à se fissurer, notamment au niveau de l'interface fibre-matrice. A fur et à mesure que la charge augmente, ces microfissures vont se répandre dans la matrice, jusqu'à ce que le composite finisse par lâcher. Une fois que le processus de fissuration de la matrice est entamé, la tenue aux efforts du composite sur le long terme est compromise, et il est donc important qu'il n'atteigne pas ce point lors d'une utilisation normale.



**Figure 20** : Courbe modèle de réponse d'un composite à une sollicitation mécanique.

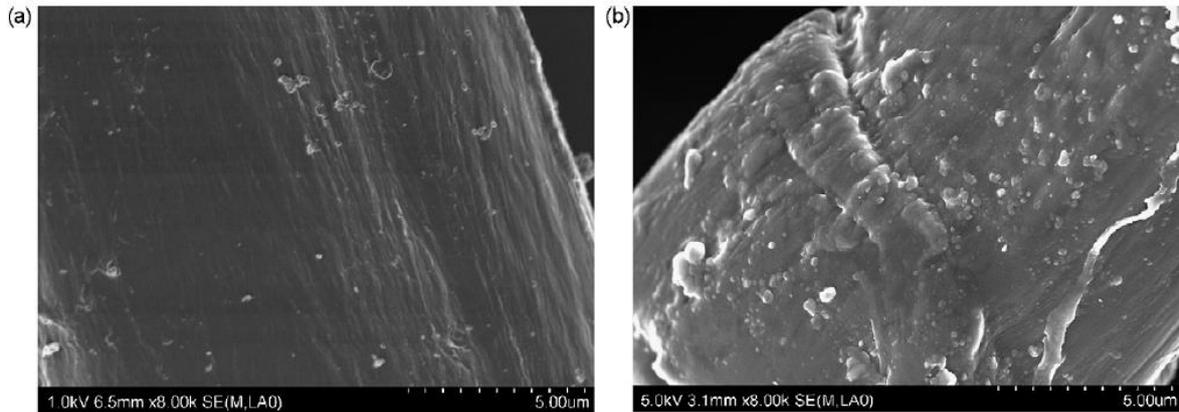
L'élongation qu'un composite peut atteindre avant l'apparition de microfissures dépend de la résistance et des capacités d'adhésion de la résine. Pour les résines cassantes, comme la plupart des polyesters, ce point est atteint bien avant la rupture complète du composite. La résistance d'usage du composite peut descendre à seulement 10% de la résistance ultime du composite.

En parallèle aux problèmes de résistance à la fatigue du composite, les microfissures peuvent aussi jouer sur sa longévité face aux conditions environnementales. Le renfort ou le cœur de la résine peut être dégradé plus rapidement par l'humidité et/ou les substances chimiques qui s'insinueront dans ces brèches, en conséquence la résistance globale du composite ira décroissante avec le temps.

#### 1.4.2.3 CONSIDERATIONS TECHNIQUES

Il est à noter que lors d'un chargement en tension du composite, pour que celui-ci exploite au maximum les propriétés mécaniques de son renfort, il faut que la matrice soit capable de se déformer au moins autant que les fibres. Une matrice polyester dont l'élongation à rupture est située aux alentours de 3% sera adaptée à un renfort de type aramide dont l'élongation à rupture est de 2.6% tandis qu'elle sera impropre à exploiter les propriétés des fibres de verre dont l'élongation peut dépasser les 5%.

L'adhérence entre la matrice et les fibres est aussi un point important à vérifier. Dans le cas d'un couple mal adapté, le lien entre les deux peut se briser avant que l'un des deux constituants ait atteint son point de rupture. Les performances globales du composite seront alors loin d'être optimales car la matrice ne sera plus en mesure de transférer les contraintes sur le renfort. L'amélioration de l'interface peut être faite en travaillant sur la chimie de la résine, ou en appliquant des traitements de surface aux fibres.



**Figure 21** : Effet du traitement de surface (ici Corona). A gauche fibres non traitées, à droite fibres traitées. L'accroissement de la rugosité de surface permet une meilleure accroche de la résine sur les fibres. [43]

### 1.4.3 STRUCTURE DU RENFORT

Les renforts disponibles pour la fabrication de composites sont nombreux, et présents sous de nombreuses formes. En fonction des caractéristiques voulues, du processus de fabrication et du coût visé, certains seront préférables à d'autres.

#### 1.4.3.1 FIBRES COURTES

Faciles à utiliser, les fibres courtes sont mélangées à la résine avant la fabrication de la pièce. Suivant les proportions, elles n'altèrent pas dramatiquement les propriétés fluides de la résine, qui peut encore être pulvérisée ou moulée. Le coût du renfort est généralement moins élevé que les fibres longues, en particulier pour les fibres naturelles. Ce sont des renforts employés dans l'industrie du moulage par injection, car les plastiques conservent leur caractère fluide nécessaire pour le moulage, avec de meilleures caractéristiques mécaniques et parfois un coût inférieur. Les inconvénients de ce type de renfort sont la moins bonne répartition des efforts à travers le composite, et l'impossibilité d'obtenir de hautes fractions volumiques de fibre, d'où des performances limitées du produit final.

### 1.4.3.2 FIBRES LONGUES

#### **Unidirectionnel (UD) et 0/90°**

Ces types de renfort sont obtenus en alignant des nappes de fibres, soit parallèlement (UD) soit en deux couches perpendiculaires (0/90°) et en les maintenant ensemble soit par couture, soit par un liant chimique. Ce type de renfort permet d'obtenir les meilleures caractéristiques possibles, en alignant les fibres dans la direction de l'effort et en permettant une fraction volumique de fibres très élevée. Le principal inconvénient vient du fait de la très forte anisotropie du composite formé, dans la direction transverse aux fibres UD, les performances mécaniques sont à peu près équivalentes à celles de la matrice seule.

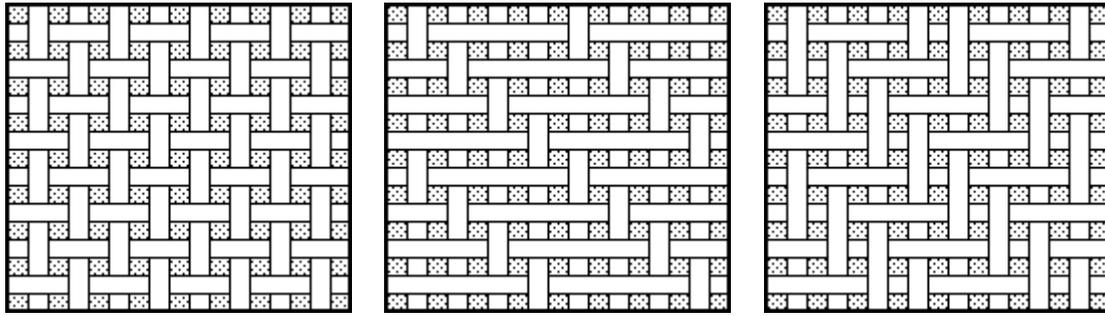
En empilant plusieurs couches, soit perpendiculairement (0/90°) soit selon plusieurs directions, on arrive à une plus grande homogénéité des performances dans toutes les directions mais au détriment des performances maximales, puisque moins de fibres seront alignées dans le sens de l'effort. Il faut être vigilant aux séquences d'empilement employées, en privilégiant la symétrie de l'empilement et un équilibre des orientations qui permettent de limiter les déformations liées aux contraintes internes, et d'obtenir un meilleur comportement pour le transfert des efforts de cisaillement.

#### **Tissés**

Les renforts tissés sont directement issus de l'industrie textile. Les fibres sont entrelacées sur des métiers à tisser classiques, on obtient alors un matériau solide et facile d'emploi. Ce type de renfort est plus performant que les fibres courtes mais toutefois moins que les unidirectionnels. Ceci est dû à deux facteurs :

- Premièrement les fibres entrelacées « ondulent » au sein du tissu et prises individuellement, se comportent un peu à la manière d'un ressort. Bien que globalement elles pointent dans la direction de l'effort, elles ne sont pas alignées avec ce dernier.
- Deuxièmement, l'empilement de plusieurs couches de tissés ne permet pas d'obtenir des fractions volumiques en fibres aussi élevées qu'avec les unidirectionnels.

Pour remédier à ces problèmes, on peut changer la trame de tissage utilisée. Les sergés, satins et tissus nattés présentent un motif dans lequel l'ondulation des fibres est moindre que dans la trame « classique ». Par conséquent l'élongation moindre permet d'obtenir de meilleures performances dans un composite.



**Figure 22** : De gauche à droite, trame « classique », satin et sergé

### **Non-tissés**

Les non-tissés sont des textiles dont les fibres ne sont pas tissées ou tricotées, mais disposées en nappes plus ou moins orientées, liées mécaniquement par des procédés tels que l'aiguilletage, ou par adhésion (colle ou thermoliage). Du fait de l'orientation relativement aléatoire des fibres, les non-tissés permettent d'obtenir des composites dont les propriétés sont relativement identiques dans toutes les directions. De plus les procédés de fabrication permettant de produire rapidement des grosses quantités de produit, ce type de renfort est également moins cher qu'un tissu.

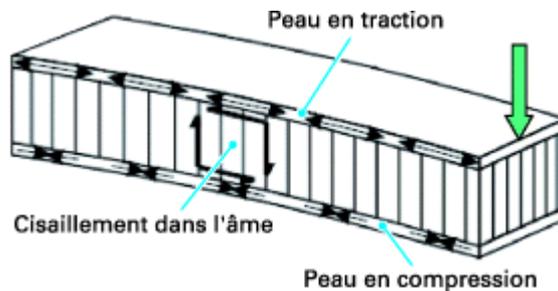
Les non-tissés présentent toutefois des inconvénients. D'abord le fait de n'avoir aucune direction particulière d'alignement des fibres fait que les caractéristiques mécaniques maximales du composite seront inférieures à ceux utilisant des fibres plus organisées, de plus la répartition spatiale des fibres étant sujette à une certaine variabilité, la fraction volumique de fibres (et donc les propriétés mécaniques) pourront varier légèrement à l'intérieur d'un même échantillon. Du fait du caractère non organisé de la disposition des fibres, la fraction volumique maximale de fibres sera donc un peu plus basse.

#### **1.4.3.3 CHARGES**

Les charges, principalement d'origine minérale (carbonate de calcium, talc, silice...), ont été d'abord introduites dans l'industrie comme un moyen de réduire le coût de la matière première. Les proportions employées étaient souvent excessives et il en résultait une baisse des performances mécaniques des produits manufacturés. Les effets des charges ont été étudiées depuis et leurs influences sont mieux comprises, elles sont alors utilisées pour modifier les propriétés de la résine. Les matrices chargées ont une tendance à avoir une meilleure stabilité dimensionnelle et une plus haute rigidité bien qu'elles soient alors plus cassantes.

#### 1.4.4 MATERIAUX SANDWICHES

Les panneaux composites simple couche, bien que leurs performances mécaniques puissent être excellentes, manquent en général de rigidité en flexion, du fait de leur épaisseur relativement faible. La solution basique qui consiste à augmenter l'épaisseur ou le nombre de couches du produit présente les désavantages d'augmenter le poids et le coût de la structure de manière significative.



**Figure 23 :** Panneau sandwich en flexion

Un matériau sandwich est composé d'une âme prise entre deux peaux. Introduire une âme entre les deux couches composites est ainsi un moyen d'augmenter l'épaisseur globale sans pénaliser le poids total. Lors d'un travail en flexion, l'âme agit comme celle d'une poutrelle métallique en I en augmentant l'écartement entre les deux couches qui travailleront en traction/compression, permettant un gain de poids considérable par rapport à une poutre pleine de même résistance. L'âme du composite, bien qu'elle remplisse l'espace entre les deux plaques composites doit avoir un poids modéré pour être d'une réelle utilité. La résistance des matériaux montre que la rigidité en flexion d'un matériau évolue proportionnellement au cube de son épaisseur. Le rôle de l'âme est ainsi d'améliorer significativement la rigidité du composite en augmentant son épaisseur avec un matériau de faible densité.

La **figure 23** montre une coupe d'un panneau sandwich en flexion. Il peut être ici assimilé à une poutrelle en I, où les deux peaux jouent le rôle des ailes de la poutrelle, celle supérieure étant soumise à un effort de traction et celle inférieure à un effort de compression, tandis que l'âme supporte les efforts de cisaillement. Les propriétés que l'on va ainsi rechercher pour un matériau qui servira d'âme sont avant tout sa faible densité, sa résistance et sa rigidité aux efforts de cisaillement. De plus, dans le cas de l'utilisation de peaux minces, l'âme doit également être en mesure de ne pas lâcher prématurément en compression au niveau des zones de chargement.

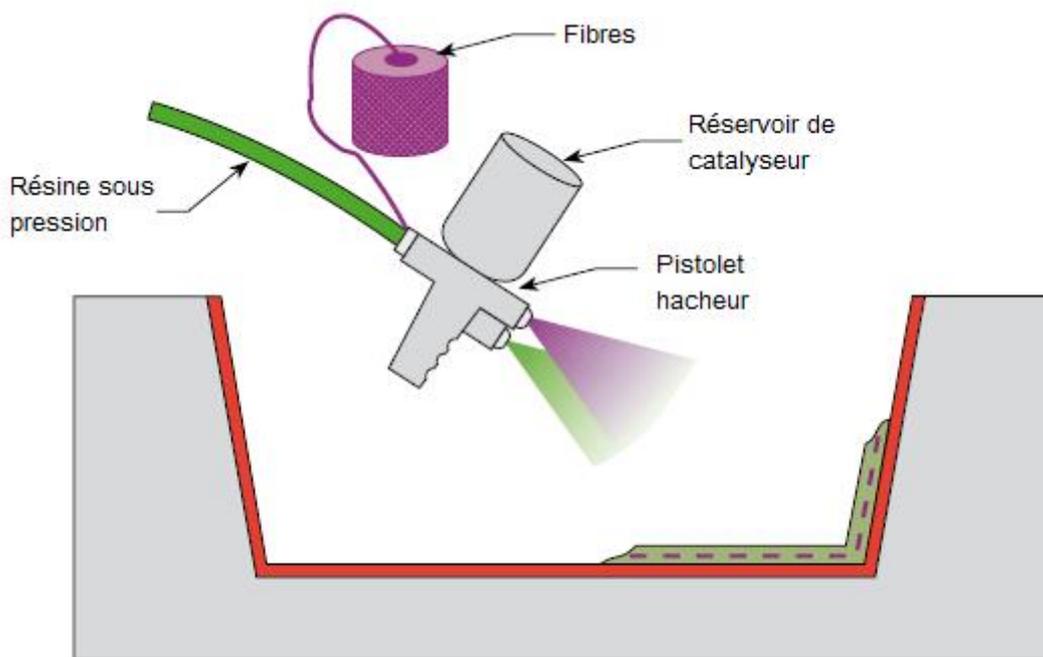
Les matériaux classiquement retenus sont des mousses rigides synthétiques, les matériaux dits en nid d'abeille, et parfois des bois légers (balsa).

## 1.4.5 METHODES DE FABRICATION

Avec le large choix de matrices et de renforts disponibles, et des combinaisons possibles, il existe de nombreux procédés permettant de les réunir pour former le composite final. Voici quelques exemples des systèmes couramment rencontrés :

### 1.4.5.1 PROJECTION SIMULTANEE

La méthode de projection simultanée est empruntée à la peinture au pistolet. On utilise pour cela un pistolet spécial comportant deux entrées. La première pour la résine catalysée qui sera projetée de la même manière que la peinture, la deuxième entrée est destinée aux fibres qui arrivent sous forme de nappes et sont découpées puis projetées par le pistolet.



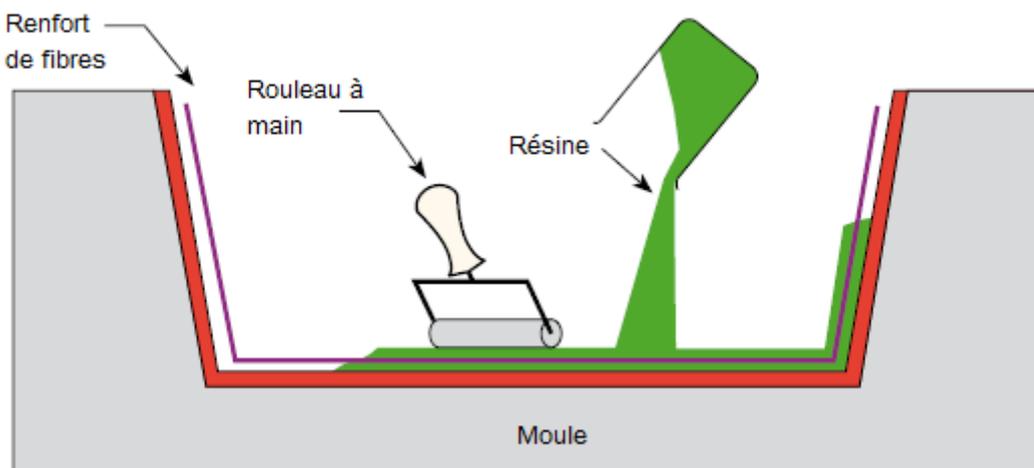
**Figure 24 :** Principe de moulage par projection simultanée

La projection simultanée est une méthode facile et économique à mettre en œuvre, qui permet cependant de produire en petite série des pièces d'une grande complexité. Les points faibles sont ceux des composites utilisant des fibres courtes en renfort : l'impossibilité d'obtenir des fractions volumiques de fibres importantes fait que les caractéristiques mécaniques du matériau final seront limitées malgré une densité relativement élevée. De

plus le procédé n'exclut pas la formation de bulles d'air dans la matrice qui peuvent aussi réduire les performances du composite.

#### 1.4.5.2 IMPREGNATION MANUELLE

Autre méthode à faible coût de fabrication de composites, l'imprégnation manuelle est encore très utilisée dans la fabrication d'embarcations légères de loisir. Des feuilles de textile (tissés ou non) sont disposées au fond du moule et imprégnées de résine. D'autres couches peuvent être ajoutées en fonction de l'épaisseur voulue, ainsi que des renforts localisés aux points sensibles. Les couches sont en général comprimées à l'aide de rouleaux à main afin de chasser les poches d'air et d'augmenter la fraction volumique de fibres.



**Figure 25 :** Principe de moulage par imprégnation manuelle

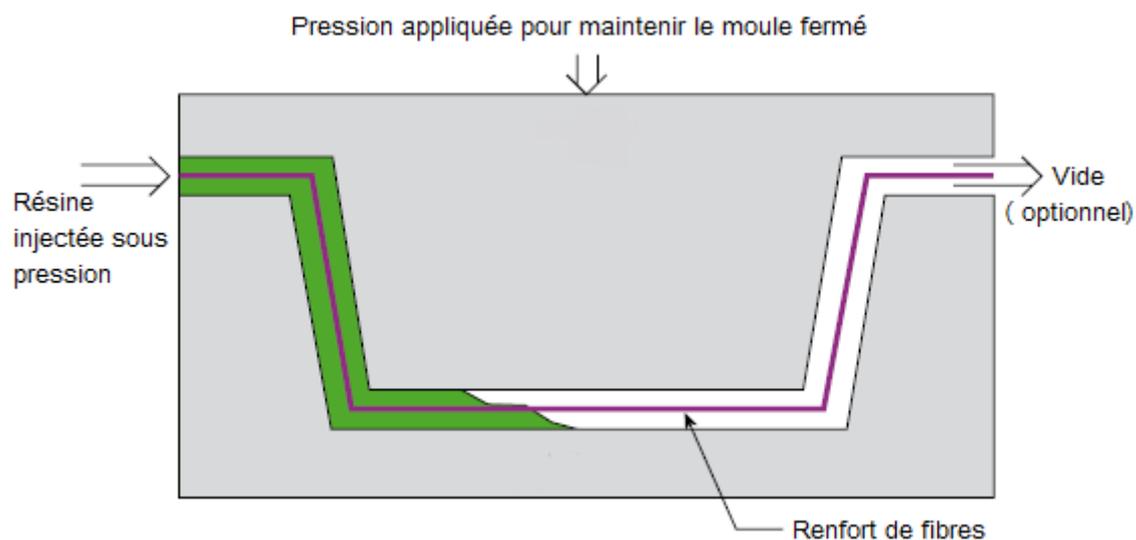
Cette méthode facile à mettre en œuvre et économique présente l'avantage de tirer parti des fibres longues pour aboutir à des composites plus résistants que ceux obtenus par projection. La proportion de résine dans le composite reste toutefois relativement élevée par rapport aux procédés plus techniques, et il est difficile de la diminuer sans créer des vides dans la matrice. Les pièces qu'il est possible d'obtenir seront de formes plus simples et généralement moins anguleuses, pour permettre au tissu d'épouser correctement la forme du moule.

Il est possible d'ajouter une étape de fabrication supplémentaire qui consiste, une fois les textiles mis en place et imprégnés dans le moule, à recouvrir ce dernier d'un film étanche qui sera scellé sur les bords du moule, et à faire le vide dans le système. La pression appliquée pendant la polymérisation de la résine et l'aspiration de l'air permet un meilleur enrobage

des fibres dans les textiles et une compression des couches qui augmente la fraction volumique de fibres, d'où des performances mécaniques en hausse.

### 1.4.5.3 MOULAGE RTM

Le moulage RTM (Resin Transfer Moulding) est une méthode un peu plus évoluée permettant d'obtenir des composites de bonne facture. L'équipement consiste en un moule avec contre-forme, dans lequel on viendra déposer le textile, qui sera ensuite fermé et la résine sera injectée sous pression par une pompe, imprégnant les fibres lors de son passage à travers le moule. On peut éventuellement mettre les événements d'évacuation sous vide de manière à accélérer le transfert de résine et diminuer la formation de poche d'air (VARI ou Vacuum Assisted Resin Injection). Le textile peut également être pré-pressé dans une forme proche de la pièce voulue, pour épouser plus facilement la forme du moule.

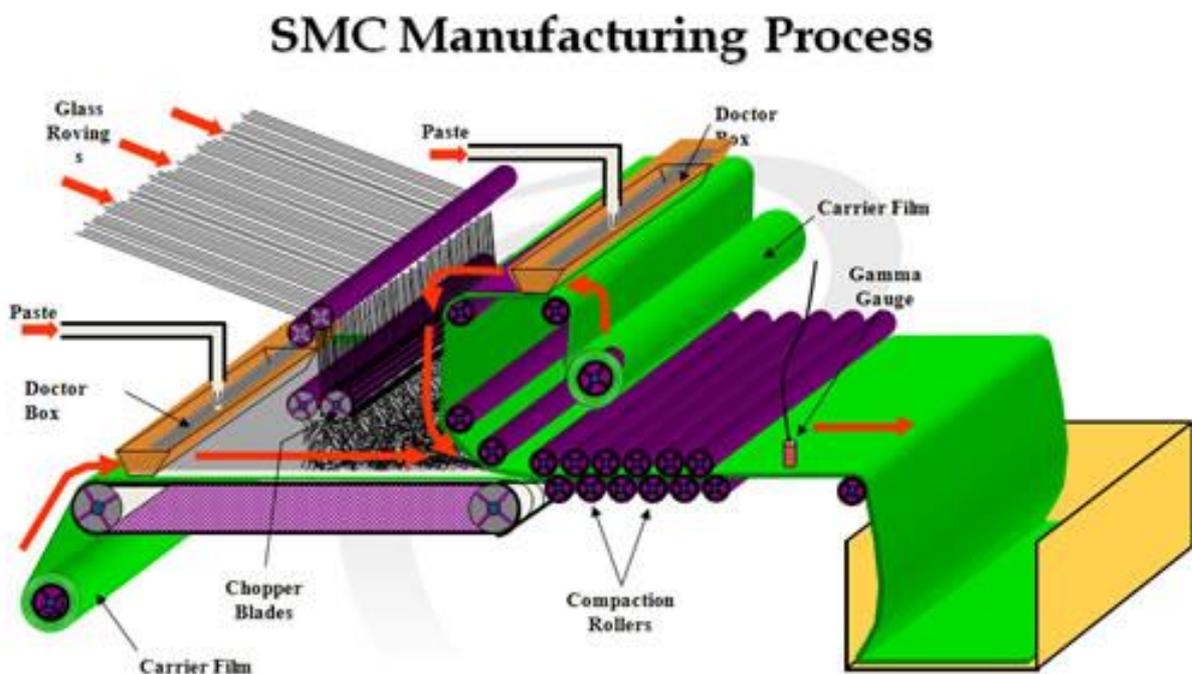


**Figure 26 :** Principe du moulage RTM

Ce procédé permet d'obtenir des formes relativement complexes, avec un taux de fibre élevé et peu de vide dans la matrice. Du fait de la présence de la contre-forme du moule, les deux faces du composite auront un bel aspect. Les inconvénients de ce système sont majoritairement financiers, car l'équipement nécessaire est coûteux et nécessite un moule rigide étanche pour chaque modèle de pièce fabriquée. Si la conception du moule n'est pas assez poussée, il se peut que cela conduise occasionnellement à des zones où l'imprégnation se fera mal, et où la pièce complète devra être mise au rebut, une fois sortie du moule après le cycle de polymérisation.

#### 1.4.5.4 COMPRESSION SMC

La SMC (Sheet Molding Compound) est une méthode de fabrication adaptée aux grosses productions. Elle consiste en la fabrication d'un matériau pré-imprégné (prépreg) qui sera ensuite mis dans un moule et polymérisé. La fabrication du prépreg se fait sur une ligne continue. Un film plastique servant de support passe à travers la machine. Il est enduit d'une couche de résine sur laquelle seront déposées des fibres longues découpées à une certaine longueur. Un deuxième film enduit est alors déposé sur le dessus, et le sandwich ainsi créé passe à travers une série de rouleaux pour compresser le tout, chasser l'air et homogénéiser l'épaisseur. Le prépreg est stocké dans une atmosphère contrôlée pour maturation jusqu'à atteindre un stade où on peut découper les quantités nécessaires à la fabrication d'une pièce, enlever les films et manipuler le produit pour l'étaler au fond d'un moule avant pressage.



**Figure 27** : Principe de fabrication d'un prépreg par SMC [44]

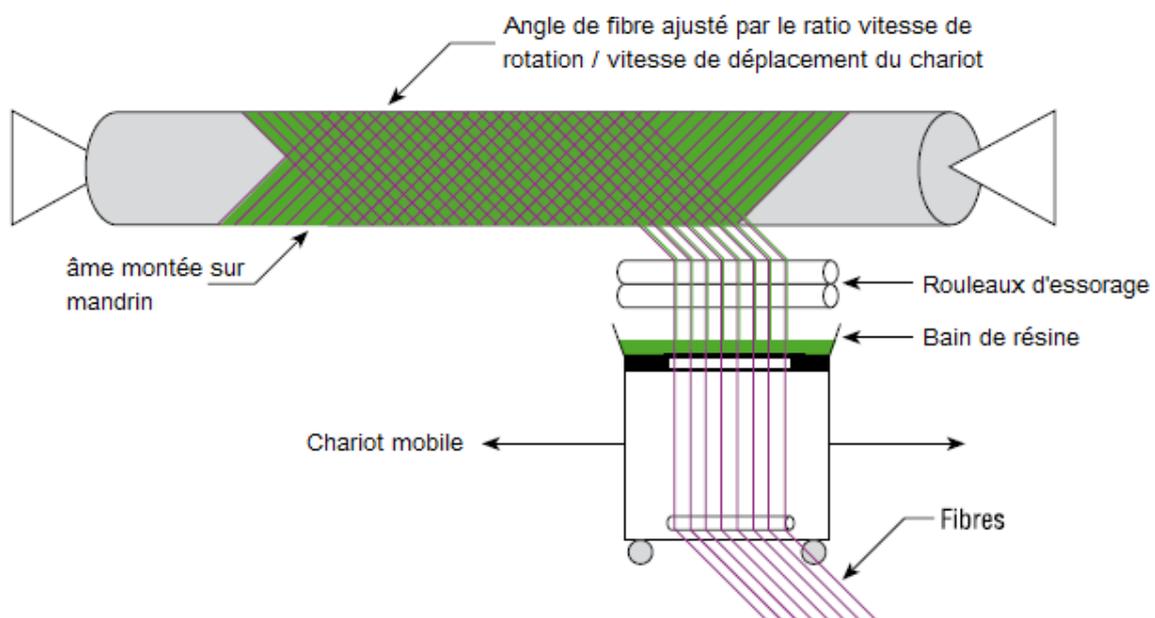
Ce type de procédé permet d'obtenir de grandes quantités de pièces à des coûts modérés. Le fait d'utiliser des prépregs dont le renfort est constitué de fibres coupées permet leur dispersion et leur répartition dans le moule par fluage lors du pressage. On peut obtenir facilement des pièces de taille et de complexité très variables. Ce type de procédé nécessite toutefois de lourds investissements car il faut une ligne de production complète de prépreg, de l'espace de stockage pour la matière première ainsi que la maturation des prépregs, des moules adaptés et de puissantes presses pour obtenir les formes voulues. Les

caractéristiques mécaniques des produits formés sont aussi limitées, par le fait de la répartition aléatoire des fibres au sein du matériau, et de la fraction volumique de fibres généralement peu élevée.

Le principe de base d'un matériau pré-imprégné peut être décliné en d'autres variantes, par exemple l'imprégnation de surface ou à cœur de textiles qui seront stockés puis empilés et pressés ultérieurement. Bien que les formes réalisables soient plus limitées en complexité, on conserve toutefois une facilité de fabrication par une main d'œuvre réduite, et une grande capacité de production.

#### 1.4.5.5 TRESSAGE-BOBINAGE

Ce procédé plus spécifique est destiné à la fabrication de composites de forme tubulaire, dont la section peut avoir une forme plus ou moins élaborée du moment qu'elle reste convexe. L'appareillage comporte un tour, dont le mandrin viendra supporter l'âme qui donnera sa forme à la pièce, et un dispositif permettant de dérouler les fibres, utilisées exclusivement sous forme de fil continu, de les imprégner et de maintenir une tension constante sur le fil pendant qu'il est enroulé autour de l'âme.



**Figure 28 :** Fabrication d'un cylindre composite par bobinage

Bien que la variété de composites formés soit assez limitée, la qualité du matériau peut être très bonne. Il est facile d'obtenir une fraction volumique de fibres élevée et une porosité très basse. De plus, en fonction du motif obtenu lors du bobinage, on peut adapter la structure du renfort en fonction des efforts qu'il aura à supporter. C'est par ce procédé que sont obtenus les réservoirs en fibre de carbone destinés au stockage de l'hydrogène sous pression.

#### 1.4.5.6 MOULAGE PAR INJECTION

Ce procédé n'est pas une méthode propre aux composites, elle est empruntée aux plastiques. Contrairement aux exemples précédents, ce type de moulage est généralement réservé aux matrices thermofusibles, amenées par une trémie sous forme de granulés qui seront fondus par friction dans l'injecteur à une ou deux vis sans fin, qui peuvent également faire le mélange entre la matrice et le renfort, utilisé exclusivement sous forme de particules ou de fibres courtes. Le mélange peut également être réalisé avant, les granulés comprenant donc les deux composants. Le matériau chaud est alors injecté dans un moule, et la pièce durcira au refroidissement.

Comme expliqué plus haut, les composites formés sont cantonnés à l'utilisation de fibres courtes comme renfort. De plus les matrices thermoplastiques sont en général moins performantes mécaniquement et présentent fréquemment des problèmes d'interface avec les fibres. Cependant ce procédé permet d'obtenir des pièces d'une grande variété de dimensions et d'une grande complexité. De plus le matériel employé est identique à celui du moulage plastique et ne nécessite pas ou peu d'aménagements particuliers.

## 2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 2.1 COMPOSITES TANNIN-HEXAMINE

---

# COMPOSITE A HAUTE DENSITE A PARTIR DE RESINE DE TANNINS ET FIBRES NATURELLES.

A.Nicollin, R.Kueny, L.Toniazzo, A.Pizzi

---

## RESUME

De récentes expériences ont été conduites avec succès sur des composites à haute, moyenne et basse densité, fabriqués à partir d'une résine tannin/hexamine et d'un renfort de fibres de lin et de chanvre. Cette étude se concentre sur les composites à haute densité. Dans ce travail, des panneaux composites ont été manufacturés à partir de trois extraits de tannins différents : du mimosa, du mimosa sulfité et du quebracho, chacun ayant des caractéristiques propres. Ces différents panneaux ont ensuite été testés sur leur module d'élasticité en flexion (MOE) et sur leur gonflement en immersion dans l'eau froide, en suivant la norme française NF EN 622-2. Il est apparu qu'il existe une forte corrélation entre la densité et les performances mécaniques des composites. L'eau, qui est un constituant nécessaire au durcissement de la résine peut, lorsqu'elle est en excès causer une forte baisse des performances mécaniques en augmentant la porosité de la structure du composite. Lors de cette étude, d'autres problèmes liés au procédé de fabrication ont été révélés comme l'apparition de fissures lors du pressage de panneaux de grandes dimensions, ce qui a rendu nécessaire la mise au point d'un cycle de pressage spécifique, et des déformations induites par les contraintes internes lors du refroidissement. Des procédures expérimentales ont été essayées pour réduire ces problèmes.

Mots-clés: biocomposites; résine de tannins; fibres naturelles; écologique.

## High Density Biocomposite from Natural Fibers and Tannin Resin

A. Nicollin<sup>a,\*</sup>, R. Kueny<sup>b</sup>, L. Toniazzo and A. Pizzi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ENSTIB-LERMAB, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041 88051 EPINAL cedex 9, France

<sup>b</sup> CETELOR, 27 rue Philippe Seguin, BP1401 88051 EPINAL Cedex 9, France

Received on 23 December 2010; revised 13 May 2011; accepted 13 May 2011

### Abstract

Successful experiments on high, medium and low density natural fiber reinforced composites made from tannin/hexamine resin and flax–hemp fibers have recently been carried out. This study focused on the high density composites. In this work composite panels have been made of three different tannin extracts: mimosa, sulfited mimosa and quebracho, each with their own properties. The panels were tested for modulus in elasticity (MOE) in bending, and for swelling in cold water, following the French standard NF EN 622-2. It appeared that a strong correlation exists between the density and the mechanical performances of the composites. Water, which is necessary for hardening resin, can, when in excess cause a strong drop in the mechanical performances by increasing the porosity in a composite structure. In the course of carrying out this work, some manufacturing problems were found: cracks appeared during the pressing of large panels resulting in the need for a specific pressing cycle; and deformations occurred during the cooling phase due to internal stresses. Experimental procedures were developed and tested to reduce these problems.

© Koninklijke Brill NV, Leiden, 2012

### Keywords

Biocomposites, tannin resin, natural fibers, biomatrix, environment friendly

### 1. Introduction

The development of sustainable biocomposites has been growing in importance. Environmental concerns have led to the development of a wide choice of natural fiber reinforced composites using classical oil-derived polymer matrices. However as the oil resources are expected to decrease in future, there is a need to reduce the dependence on these oil-derived polymer matrices. In the last few years the development of plastics, made from natural products, such as polylactic acid, cellulose esters or epoxidized oils [1–6] has opened the door to new kinds of fully natural biocomposites involving both matrix and fiber reinforcement from natural sources.

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: arnaud.nicollin@gmail.com

However, in some cases there is still a need for the addition of some synthetic resins for improved performances. Some work has already been successfully carried out on different combination of polymers and fibers, but they mainly concern thermoplastic resins for injection molding and have used short fiber material such as wood fiber.

Tannin and lignin resin, being firstly developed as wood adhesives [7], can also be used as matrices for the production of biocomposites. A previous study has reported the initial development of a composite made with non-woven mats involving long fibers such as hemp, kenaf and flax as reinforcement in tannin–hexamine and tannin–lignin–hexamine based matrices [8, 9]. These composites are not suitable for the molding industries but are suitable for high density fiberboards, thermosetting and thermoformable products for automotive and other markets. Like many composites composed of natural fibers and tannin–lignin resin, they have the advantage of being naturally sourced and formaldehyde-emission-free [10]. In previous work, thick panels were made by the superposition of thin non-woven mats. This sometimes led to self-delamination within the final composite after pressing [11]. The high content of liquid resin in the mat before pressing is also a problem during pressing as resin and water overflow from the panel. A further concern discovered during this study is the deformation of the panel once pressed; differences of moisture content between the two faces of a panel before pressing cause the panel to bend during cooling.

## 2. Experimentals

### 2.1. Materials

- **Fibers mats.** The non-woven mats used for the experiments were purchased from industry, and made of a blend of flax and hemp fibers with a small proportion (around 8%) of polyester fibers. The mats were formed with an air-lay carding machine to obtain a thick but light layer in one operation, followed by passing the mats through a pulsed air oven to melt the polyester (PE) fibers to ensure bonding between fibers. The final mat had a thickness of greater than 6 cm and a density of 2.2 kg/m<sup>2</sup>. This kind of product is commercially available for roof and wall insulation. The fibers were kept at a moisture content of 7% during storage.
- **Tannin resin.** The tannin extracts used for the preparation of the resin were two commercial mimosa tannin extracts (sulfitated and non-sulfitated) and a non-sulfitated quebracho tannin extract. A tannin solution in water was first prepared at a concentration of 55% and mechanically stirred; it could be heated to a maximum temperature of 40°C to reduce the amount of lumps. The pH was then adjusted to 10.4 with the addition of a 33% NaOH water solution. After a few minutes of stirring 6% hexamethylenetetramine (hexamine) was added as a 30% water solution.

The hexamine/tannin ratio was 0.06:1 (on dry material basis) and the final tannin concentration was, in theory, 45%. In practice, it was slightly less than this, depending on the amount of NaOH added and the amount of lumps that formed.

## 2.2. *Mat Impregnation and Conditioning*

The fibers mats were impregnated by hand in a container filled with resin, and then pressed using a steel cylinder to ensure a homogeneous repartition of the resin inside the mat and to remove the excess. Each mat was weighted before and after impregnation to calculate the resin uptake and later the moisture content of the composite. After impregnation, the mats were placed for conditioning in three different ways: oven; weathering chamber; and natural drying. The average moisture content (MC) was determined by weight lost, using the formula:

$$MC = \frac{m}{m_i - (H_f \times m_f + wp \times (m_i - m_f))} - 1, \quad (1)$$

where  $m$  is the measured mass of the composite,  $m_f$  is the anhydrous mass of fibers and  $m_i$  the impregnated mat mass.  $H_f$  corresponds to the fibers moisture content and  $wp$  to the mass percentage of water measured in the resin.

Once the desired MC was reached (see below for details), the composites were pressed at a temperature of 150°C; lower temperatures tended to give incomplete hardening, while at higher temperatures there was the risk of altering the lingo-cellulosic materials of the fibers as a result of the strong alkali conditions [18]. The total pressing time did not exceed 7 min. Different ways of pressing were tested: with and without stoppers; and with three different pressing cycles: constant pressure, 3 steps and 8 steps. The results will be discussed later. The final resin load of a composite, pressed at 20% MC, was usually 75% (standard deviation of 2%), but could be lower with higher MC values, if some of the resin flowed out of the panel.

## 2.3. *Testing the Composites*

- The three point bending test were carried out on 100 × 20 mm samples with an INSTRON 4206 testing machine using a 100 or 1000 N load cell depending on the thickness of the sample. For specific gravity testing, stoppers were used for pressing a 10 mm thick, an 8 mm thick and two 6 mm thick panels from which three samples were cut. Another panel was pressed without stoppers at 8 MPa. For the moisture content effect, measurements were made in a range from 10 to 50% MC, with two panels for each 5% MC increment, using 5 mm thick stoppers. Three samples were then cut from each panel.
- The swelling tests were done according to the French standard NF EN 622-2. The 50 × 50 mm samples were prepared with: 12 for non sulfited mimosa; and 6 for quebracho within the same moisture content; and 12 from sulfited mimosa at 25% MC. All were weighted and measured, and put in a 20°C water bath for 24 h. Then the samples were wiped using absorbing paper to remove any liquid water on the surface and, finally, weighted and measured again in order to

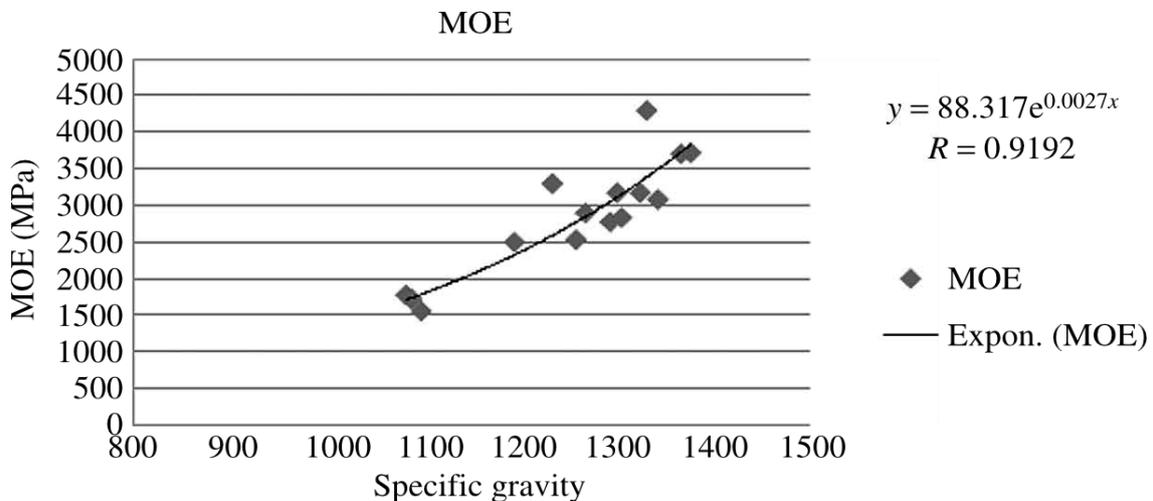
determine moisture uptake and swelling. As the reactivity of tannin prevented the hexamine from decomposing to formaldehyde under high temperature [13, 14], the emissions were not tested on the composites; this was supported by results from the literature which gave examples of composites made of tannin/hexamine resin that showed very low emissions, well within the relevant standard specifications for indoor panels [10, 15].

### 3. Results and Discussion

The use of thick one-layered air-laid mat for composite manufacturing, have eliminated the problems of delamination. The entanglement of the fibers cross the section of the composite is necessary to sustain the inner pressure when the press opens.

Previous studies indicate that a correlation exists between the specific gravity of the composite and its modulus of elasticity [10]. This was verified in the present experiments and such a relationship was found to follow an exponential law with a coefficient of correlation  $R = 0.919$  (Fig. 1). Of the 15 samples tested, two do not fit the overall trend. This may be explained by a variation of the specific gravity (SG) within the length of the sample. The sample used for measuring the SG was cut from the tip of the bending test sample, and as a result may not have had an average SG. The removal of these two points on the graph gives an  $R$  of 0.972. This relationship between the MOE and specific gravity is important as several parameters influence it.

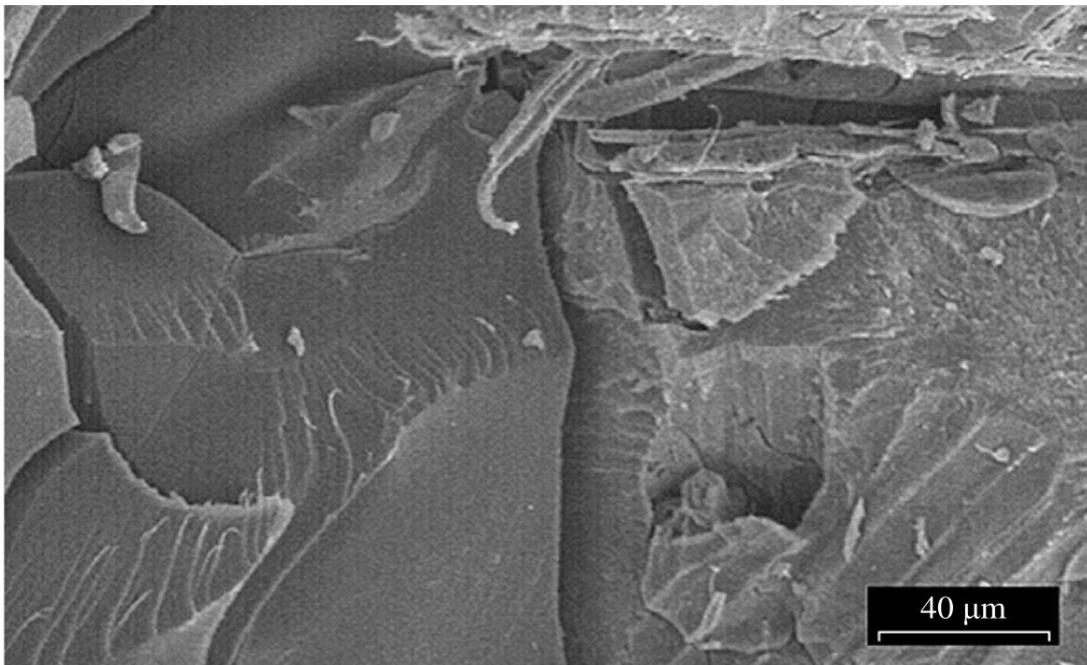
The pre-drying phase appears to have a strong influence on the performance of the composites. The moisture content before pressing has a drastic effect on both visual aspect and mechanical properties of the final composite, and not only on the overflowing of the liquid resin during pressing. Water is necessary to ensure tannin mobility during the hardening of the resin but is not considered as a component of the final composite. However, by a combination of heat and pressure, water is



**Figure 1.** Graph showing correlation between specific gravity and modulus of elasticity. The variations of MOE are fairly important, from 1500 to more than 3500 MPa.

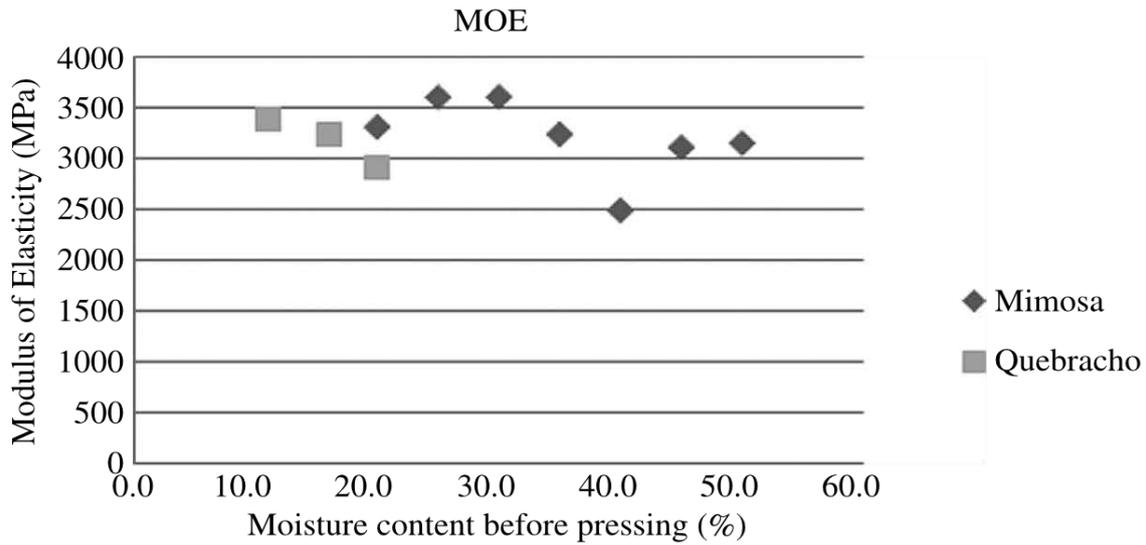


**Figure 2.** Mat expansion during pressing, respectively at 45, 40, 35, 30 and 25% MC before pressing.



**Figure 3.**  $\times 432$  SEM photography showing matrix surface of a fracture zone of a composite panel pressed at 25% MC.

expelled from the panel as steam, during the pressing stage. In case of excessive humidity, the steam pressure will cause the fibers to spread (Fig. 2) during pressing, resulting in an increased porosity in the matrix leading to a noticeable drop of the specific gravity. This increased porosity can also be observed on the surface of the panels. Yet this macro-porosity seems to be different from the matrix micro-voiding that was observed by SEM photograph on some tannin–wood composites [12]. So far this phenomenon does not seem to occur on the composites pressed with low moisture content, where the matrix shows a regular glass aspect (Fig. 3), and the amount of resin expelled from the panel vary between very low and zero.



**Figure 4.** Effect of moisture content before pressing on the final composite strength. Each point on the curves is the average of the 6 corresponding samples.

**Table 1.**

Percentage of swelling of the composites for each kind of tannins used in the manufacture

|           | %swelling | Standard deviation |
|-----------|-----------|--------------------|
| Mimosa    | 16.3%     | 2.0%               |
| Quebracho | 16.9%     | 4.6%               |
| Mimosa GS | 12.8%     | 1.6%               |

An optimal level of moisture content (MC) before pressing can be calculated. Panels were made from mimosa tannin and pre-dried in an oven to different MC values. All samples were pressed, using gauges, to a homogeneous thickness, to increase the phenomenon of reduction of the specific gravity with the increase of moisture content. Figure 4 was an attempt to find this optimum for non-sulfited mimosa tannin and quebracho tannin. This optimum appeared to be located around 25% MC for the mimosa tannin but seemed to be lower for the quebracho tannin. The investigation of lower water-to-tannin ratios were not made, because of the diffusion problems of the resin during pressing; the water content was not sufficient to ensure good polymerization of the resin.

Swelling tests showed the importance of the choice of tannin resins for water resistance of the composite (Table 1). The two mimosa tannins showed different behaviors on swelling even when the panels were similar in terms of mechanical properties. The non-sulfited mimosa tannin extract was the most sensitive to humidity; panels made from it shown an average of 16.3% swelling, whereas the panels made under the same condition from sulfited mimosa tannin showed an average of 12.8% swelling. This is due to the presence of  $\text{SO}_3$  in the sulfited tannin which

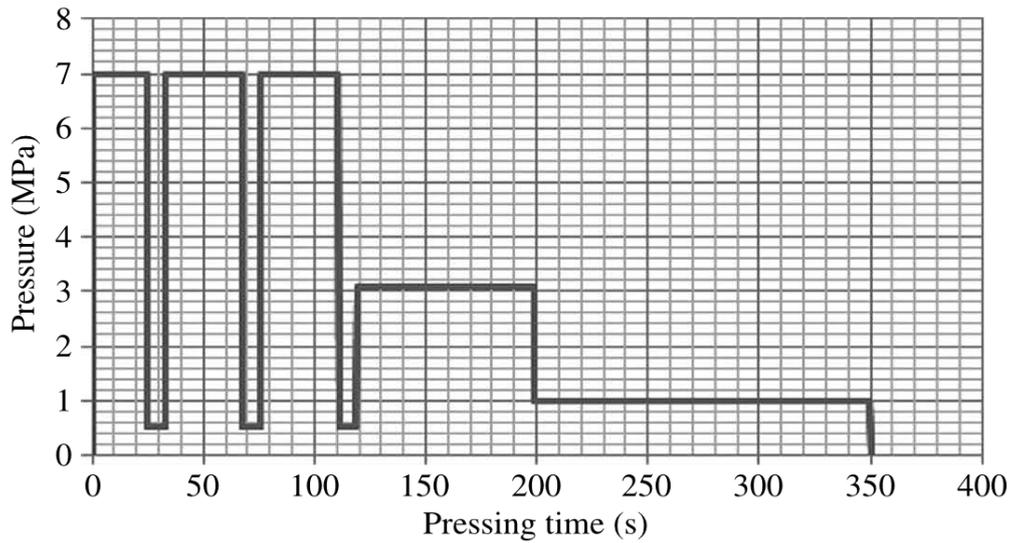
increases the water affinity and so reduced the viscosity of the tannin resin by 40% and increases the mobility of the tannin during the reaction of polymerization. The higher number of cross-links between tannin molecules in the hardened resin gives a better stability to the moisture content variations of the composite [16]. According to the French standards EN 622-2 [17] such swelling values for tannin based panels (less than 20%) make them suitable for wet interior environmental use if they also satisfy the Internal Bond specification, not yet tested. Quebracho tannin composites seemed to be slightly more sensitive than non-sulfited mimosa extract, with less consistency in their behavior. The moisture content before pressing appears to have no effect on swelling.

The pressing cycle is also an important parameter in the composite preparation. For small samples (10 × 10 cm) there is no need for a specific pressing cycle but in case of larger panels, even at the right percentage of moisture content, the excessive steam pressure causes the panels to crack around the center. This seems to occur at the earlier stages of the pressing cycle; a regular orientation of the fibers (see Fig. 5) indicates that the matrix was soft enough to allow the fibers to stretch and orientate in the same direction without breaking. This problem has been solved with a multiple stage pressing cycle (Fig. 6) that includes some short drops in the pressure in the firsts two minutes of pressing to release the steam pressure. The first stage is 25 s at a 7 MPa pressure; this is the average measured time for the resin to melt and for the composite to reach a stable thickness. Then the pressure was lowered to 0.5 MPa to allow steam evacuation. This was repeated three times to ensure a start to polymerization without causing cracks or fiber spread. The full hardening was then ensured by an 80 s stage at 3 MPa and then a final 120 s stage at 1 MPa. This method was effective on samples up to 30 × 30 cm but still has to be tested on larger boards.

The final step in the production of the composite was the cooling phase. The composite seems to be very sensitive to differences in moisture content of the two



**Figure 5.** Crack occurring during the pressing of larger panels. Regular fiber orientation indicates that this phenomenon appears in the early time of pressing, when the core resin is still soft.



**Figure 6.** Eight stages pressing cycle to prevent cracks as shown in Fig. 5. The pressure indicated is the pressure applied on the panel.

faces before pressing. It has been observed that the difference formed during the pre-drying phase between the upper and lower face of the composite can cause the final panel to bend in the first few minutes after being pressed, due to internal stresses. The pressure of water on the upper face ( $6 \text{ g/m}^2$  on the tested samples) can suppress this problem but it causes a degradation of the surface aspect of the finished panel. Cooling under constraint until full hardening of the resin and reaching of the equilibrium of the moisture content within the composite, is the best way to keep it in shape. However, this was only effective on panels with a thickness of more than 6 mm. Thinner ones were still subject to deformations after pressing.

#### 4. Conclusions

The relationship between specific gravity and modulus of elasticity in bending was established and allows estimating the density needed for a panel depending on the required specifications. This work has shown the importance of the moisture content before pressing for making tannin/hexamine composites with high resin loads, and its effects on the structural and mechanical properties are now better known. The best values observed were around 25% for non-sulfited mimosa tannin and 12–15% for quebracho tannin. Pressing at a low moisture content value definitely solved the resin overflowing problem. The three tannins showed similar behaviors for cold water swelling, with the sulfited mimosa tannin having a slight advantage. The pressure needed to make high density panels make it necessary for a specific pressure cycle with pressure releases in the early part of the cycle. To keep panels in shape after pressing, it is necessary to keep them under constraint during cooling and moisture stabilizing.

## References

1. A. Pizzi, Developments in biobased adhesives for wood bonding: opportunities and issues, *J. Adhesion Sci. Technol.* **20**, 829–846 (2006).
2. N. E. El Mansouri, A. Pizzi and J. Salvado, Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.* **103**, 1690–1699 (2007).
3. N. E. El Mansouri, A. Pizzi and J. Salvado, Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde, *Holz Roh Werkst.* **65**, 65–70 (2007).
4. K. Oksman, M. Skrifvars and J. F. Selin, Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Compos. Sci. Technol.* **63**, 1317–1324 (2003).
5. I. O. Bakare, F. E. Okieimen, C. Pavithran, H. P. S. Abdul Khalil and M. Brahmakumar, Mechanical and thermal properties of sisal fiber-reinforced rubber seed oil-based polyurethane composites, *Mater. Des.* **31**, 4274–4280 (2010).
6. Z. Liu, S. Z. Erhan, D. A. Akin and F. E. Barton, ‘Green’ composites from renewable resources: preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites, *J. Agric. Food Chem.* **54**, 2134–2137 (2006).
7. H. Lei, A. Pizzi and G. Du, Environment-friendly, mixed tannin/ligninwood resins, *J. Appl. Polym. Sci.* **107**, 203–209 (2008).
8. D. Carpentier and A. Krebs, Composites écologiques à base de non-tissés en fibres naturelles et de matrices naturelles à destination de l’industrie, *ENSTIB Research Report*, pp. 1–52 (2009).
9. B. Massetau and F. Loiseau, Composites industriels écologiques à base de fibres et matrices naturelles, *ENSTIB Research Report*, pp. 1–57 (2009).
10. F. Pichelin, M. Nakatani, A. Pizzi, S. Wieland, A. Despres and S. Rigolet, Thick wood panels bonded industrially with formaldehyde free tannin adhesives, *Forest Prod. J.* **56**, 31–36 (2006).
11. 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).
12. M. Mosiewicki, M. I. Aranguren and J. Borrajo, Thermal and mechanical properties of wood-flour/tannin adhesive composites, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 3074–3082 (2003).
13. C. Kamoun and A. Pizzi, Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener. Part 1: Mechanisms, *Holzforsch. Holzverw.* **52**, 16–19 (2000).
14. C. Kamoun and A. Pizzi, Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener. Part 2: Recomposition of intermediate reactive compound, *Holzforsch. Holzverw.* **52**, 66–67 (2000).
15. M. Theis and B. Grohe, Biodegradable lightweight construction boards based on tannin/hexamine bonded hemp shaves, *Holz Roh Werkst.* **60**, 291–296 (2002).
16. A. Pizzi, Sulphited tannins for exterior wood adhesives, *Colloid Polym. Sci.* **257**, 37–40 (1979).
17. French standard NF EN 622-2, Panneaux de fibres, Partie 2: Exigences pour panneaux durs (2004).
18. F. Xin-xing, C. Jian-yong and Z. Hua-peng, Effect of high temperature alkali cooking on the constituents, structure and thermal degradation of hemp fiber, *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, 4058–4064 (2008).

---

# FABRICATION ET ETUDE MECANIQUE D'UN BIOCOMPOSITE TANNINS DE MIMOSA ET FIBRES DE LIN COMMERCIALES

A.Sauget, A.Nicollin, A.Pizzi

---

## RESUME

Des composites ont été préparés par imprégnation de mats de fibres de lin du commerce, unidirectionnels et non tissés, par de la résine de tannins de mimosa, sans ajout de soude comme il a été décrit dans de précédentes études, avec de meilleurs résultats. L'influence de plusieurs paramètres a été observée : Le cycle de pressage, incluant la température, le temps et la pression, l'humidité et le nombre de mats de fibres composant le panneau final. Une nouvelle méthode de préparation en deux étapes a été étudiée : le séchage complet des mats imprégnés en vue d'un possible stockage, puis la ré-humidification contrôlée avant la phase de pressage. Les composites ainsi obtenus avec un ratio fibre/résine de 50/50 présentent un bon module de Young et de traction, ainsi que de bons résultats aux tests de gonflement. Les meilleurs étant ceux obtenus par une cuisson lente à basse température (35min à 130°C) avec une humidité de 20%.

Mots clés: Biocomposites, résine de tannins, matrice naturelle, fibres naturelles, écologique

## 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](mailto: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/m<sup>2</sup> and 1200 g/m<sup>2</sup> 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/m<sup>2</sup>. 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 Å 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/m<sup>2</sup> fiber mats for the first ones and only one pre-preg made with a single 1200 g/m<sup>2</sup> 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 Å 20 mm samples to perform traction mechanical testing and calculate both Modulus of Elasticity (MOE) and Tensile strength (TS), 50 Å 50 mm samples for 24-h cold water resistance testing and 50 Å 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  $2\text{ cm}^{-1}$  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  $1452\text{ cm}^{-1}$  identified as phenolic C=C aromatic stretch.

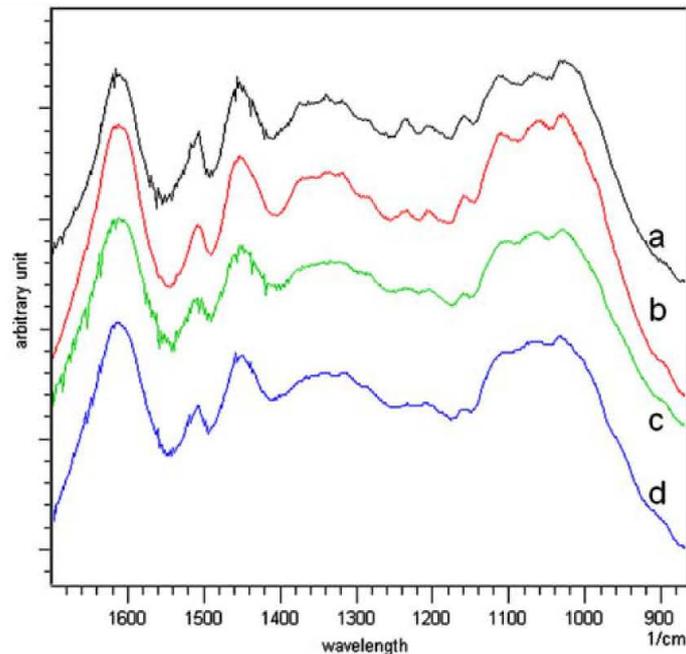


Figure 1. FTIR spectra of uncured composite (a), 10% MC 35 min (b), 20% MC 35 min (c), and 20% MC 70 min (d) composites.



[20,21] In the 1400–900  $\text{cm}^{-1}$  range, several peaks can be observed. Of interest are the peaks in the 1250–1000  $\text{cm}^{-1}$  range that can be related to the C–O linkage in both lignocellulosic and tannic material. Amongst them, the peak at 1112  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to C–O–C stretching.[20] The peak at 1156  $\text{cm}^{-1}$  may also be attributed to C–O–C stretching as well, in the cellulose I and II. An additional peak at 1285  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  range.

It can be seen that the overall height of the peaks in the 1250–1000  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  peak was taken as a reference and its absorbance compared to that of the 1615  $\text{cm}^{-1}$  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                     | À 100.0                      |
| 35                  | 10                   | 1.125                     | À 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 <sup>3</sup> ) | Young modulus (GPa) | Tensile strength (MPa) | 24 h water swelling (%) |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|---|---------------------|------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| 3                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 15  | 35                  | 130              | 1177 ± 58                    | 5.58 ± 0.49         | 53.6 ± 6.0             | 12.1 ± 0.8              |
| 5                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 20  | 35                  | 130              | 1318 ± 60                    | 5.77 ± 0.59         | 63.0 ± 6.5             | 12.0 ± 0.7              |
| 6                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 25  | 35                  | 130              | 1299 ± 34                    | 5.97 ± 0.64         | 59.3 ± 3.1             | 11.7 ± 0.9              |
| 2                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 15                   | 15  | 35                  | 130              | 1128 ± 41                    | 5.33 ± 0.35         | 47.3 ± 3.8             | 13.0 ± 1.6              |
| 7                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 15                   | 20  | 35                  | 130              | 1183 ± 40                    | 4.92 ± 0.51         | 54.5 ± 5.7             | –                       |
| 8                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 15                   | 25  | 35                  | 130              | 1135 ± 72                    | 4.83 ± 0.69         | 48.5 ± 10.7            | –                       |
| NF EN 622-2 requirement |                          |                      |   |                     |                  |                              |                     |                        |                         |
|                         |                          |                      | Material under strain, dry environment      |                     |                  |                              | P 2.7               | –                      | 6 35                    |
|                         |                          |                      | Material under high strain, wet environment |                     |                  |                              | P 4,5               | –                      | 6 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 <sup>3</sup> ) | Young modulus (GPa) | Tensile strength (MPa) | 24 h water swelling (%) |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|----------------|---|------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| 9                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 15             | 25  | 130              | 1155 ± 61                    | 5.00 ± 0.36         | 51.0 ± 4.8             | –                       |
| 3                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 15             | 35  | 130              | 1177 ± 58                    | 5.58 ± 0.49         | 53.6 ± 6.0             | 12.1 ± 0.8              |
| 10                      | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 15             | 45  | 130              | 1172 ± 80                    | 4.54 ± 0.93         | 57.6 ± 5.8             | –                       |
| NF EN 622-2 requirement |                          |                      |                | Material under strain, dry environment<br>Material under high strain, wet environment |                  |                              | P 2.7<br>P 4.5      | –<br>–                 | 6.35<br>6.17            |

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 <sup>3</sup> ) | Young modulus (GPa) | Tensile strength (MPa) | 24 h water swelling (%) |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|----------------|---------------------|---|------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| 3                       | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 15             | 35                  | 130   | 1177±58                      | 5.58±0.49           | 53.6±6.0               | 12.1±0.8                |
| 11                      | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 15             | 20                  | 160   | 1156±64                      | 5.11±0.50           | 56.1±5.2               | 10.4±1.0                |
| 12                      | 3 Å 600 g/m <sup>2</sup> | 20                   | 15             | 8                   | 190   | 1168±41                      | 5.10±0.54           | 54.8±4.6               | –                       |
| NF EN 622-2 requirement |                          |                      |                |                     | Material under strain, dry environment<br>Material under high strain, wet environment |                              | P 2.7<br>P 4.5      | –<br>–                 | 6 35<br>6 17            |

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

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

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

| n° of the sample set    | Fiber mats                | Moisture content (%)  | Pressing pressure (bar) | Pressing time (min) | Temperature (°C) | Density (Kg/m <sup>3</sup> ) | Young modulus (GPa) | Tensile strength (MPa) | 24 h water swelling (%) | Internal bond (MPa) |
|-------------------------|---------------------------|---|-------------------------|---------------------|------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|
| 13                      | 1 Å 1200 g/m <sup>2</sup> | 20  | 15                      | 35                  | 130              | 1118 ± 25                    | 5.69 ± 0.27         | 53.6 ± 3.6             | 11.2 ± 2.3              | 1.65 ± 0.55         |
| 14                      | 2 Å 600 g/m <sup>2</sup>  | 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<br>Material under high strain, wet environment |                         |                     |                  |                              | P 2.7<br>P 4.5      | -<br>-                 | 6 35<br>6 17            | P 0.6<br>P 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] Poljanssek 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] Edelmann 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.

---

# EFFET DE LA CONFIGURATION DES FIBRES SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES TANNIN-LIN

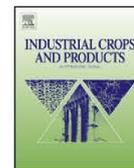
J. Zhu, J. Njunguna, H. Abhyankar, H. Zhu, D. Perreux, F. Thiebaud, D. Chapelle, A. Pizzi, A. Sauget, A. De Larminat, A. Nicollin

---

## RESUME

Les composites de résine de tannins renforcés de fibres de lin ont un potentiel pour pouvoir être utilisés dans des véhicules, du fait de leurs avantages environnementaux, et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Dans cette publication, les effets de la configuration des fibres sur les propriétés mécaniques des composites lin/tannin ont été étudiés pour des non-tissés et des tissés, avec différents angles d'empilement (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 spécimens manufacturés ont ensuite été caractérisés sur leurs propriétés en traction quasi-statique, leurs propriétés mécaniques dynamiques, et la résistance à l'impact de faible énergie. Le mécanisme de rupture a été étudié plus en détail par microscopie et il a été démontré qu'il y a un besoin d'augmenter l'adhésion. L'étude montre que les renforts UD ont les meilleures performances de module et de résistance à la tension, tandis que le composite  $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_2$  offre la meilleure absorption d'énergie à l'impact.

Mots-clés: Multi-couches, Fibre de lin, Biocomposite, Tannin, Moulage par compression.



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



J. Zhu<sup>a</sup>, J. Njuguna<sup>a,f,\*</sup>, H. Abhyankar<sup>a</sup>, H. Zhu<sup>b</sup>, D. Perreux<sup>c</sup>, F. Thiebaud<sup>c</sup>, D. Chapelle<sup>c</sup>, A. Pizzi<sup>d,e</sup>, A. Sauget<sup>d</sup>, A. de Larminat<sup>g</sup>, A. Nicollin<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Centre of Automotive Technology, Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire, MK43 0AL, UK

<sup>b</sup> Cranfield Health, Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire, MK43 0AL, UK

<sup>c</sup> MAHYTEC, 210 avenue de Verdun, 39100 Dole, France

<sup>d</sup> LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, 88051 EPINAL cedex 9, Epinal, France

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

<sup>f</sup> Institute for Innovation, Design and Sustainability, Robert Gordon University, Aberdeen AB25 1HG, UK

<sup>g</sup> 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, CO<sub>2</sub> 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 lignocellulosic 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 2Å 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](mailto:j.njuguna@cranfield.ac.uk), [njugunajak@ahoo.co.uk](mailto:njugunajak@ahoo.co.uk) (J. Njuguna).

Table 1  
Selected examples of mechanical properties of flax fibre reinforced composites.<sup>c</sup>

| Fibre/matrix                           | Processing              | Tensile strength | Tensile modulus | Impact strength                 | Reference                |
|--|-------------------------|------------------|-----------------|---------------------------------|--------------------------|
| Flax/bio-thermoset (MSO) <sup>a</sup>  | Compression moulding    | 50–120 MPa       | 6–15 GPa        |                                 | Adekunle et al. (2012)   |
| Flax/bio-thermoset (MMSO) <sup>b</sup> | 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 kJm <sup>-2</sup>         | Muralidhar et al. (2012) |
| Plain-woven flax/thermoset             | Compression moulding    | 280 MPa          | 32 GPa          | (Charpy) 15 kJm <sup>-2</sup>   | Adekunle et al. (2011)   |
| Flax/lactic acid resins (70:30)        | Compression moulding    | 62 MPa           | 9 GPa           |                                 | Akesson et al. (2011)    |
| Flax/PLA (polyactic acid)              | Injection moulding      | 40–55 MPa        | 3–6 GPa         | (Charpy) 9–11 kJm <sup>-2</sup> | Bax and Müssig (2008)    |

<sup>a</sup> Methacrylated soybean oil.

<sup>b</sup> Methacrylic anhydride-modified soybean oil.

<sup>c</sup> 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

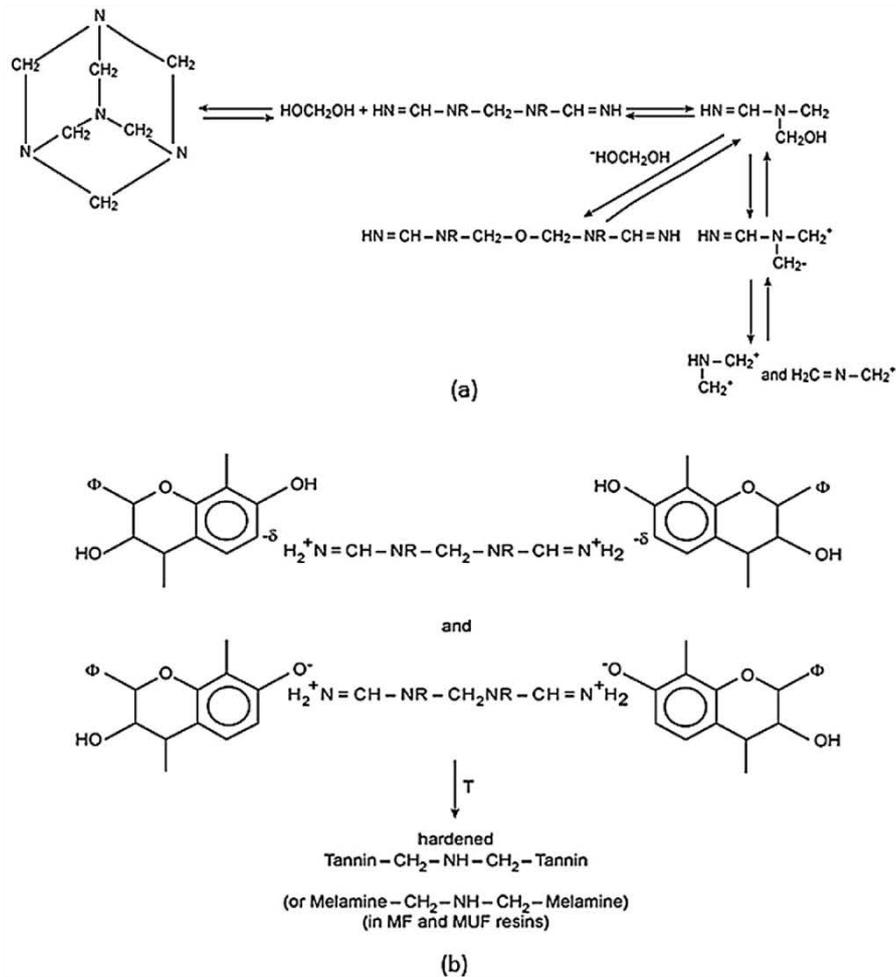


Fig. 1. The chemical reaction between tannin and hexamine: (a) decomposition of hexamine; (b) polycondensation of condensed tannin (Pichelin et al., 1999).

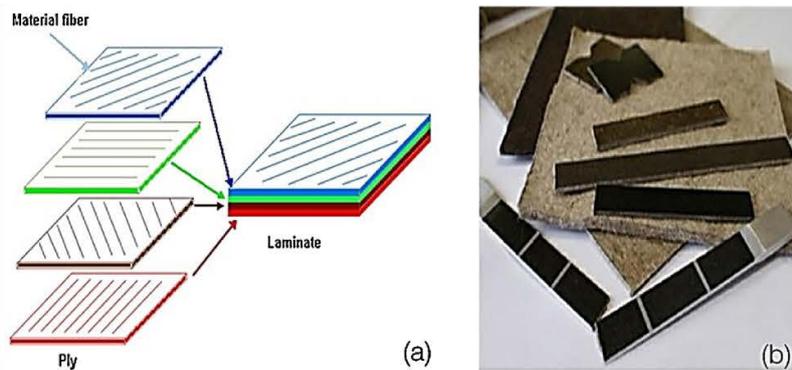


Fig. 2. (a) The vary of lay-up angles in the laminate; (b) resulted bio-composites.

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/m<sup>3</sup>. 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/mm<sup>2</sup>, thickness 5 mm) were provided by CETELOR, Epinal, France and were

Table 2  
Investigated flax/tannin composite systems.<sup>a</sup>

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

<sup>a</sup> See in Section 2.1.

un-treated chemically. The unidirectional fabrics (areal weight 180 g/mm<sup>2</sup>, thickness 0.35 mm) provided by LINEO were pre-coated for epoxy impregnation. Mimosa tannin resin was supplied by Silva Chimica, S. Michele Mondovì, 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 SFE 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

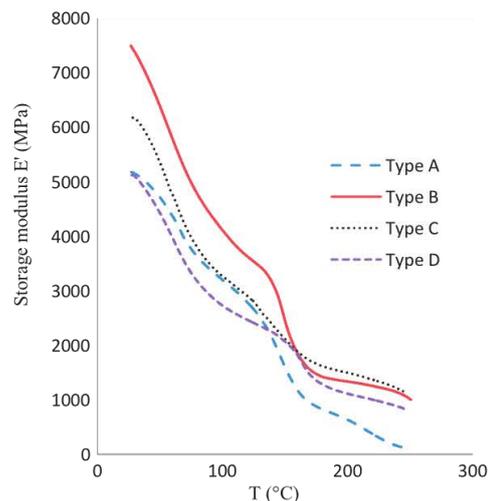


Fig. 4. Variation of storage modulus of the flax/tannin composites.

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.<sup>a</sup>

| Composite type | E at 27 °C (GPa) | E at 27 °C (MPa) | T <sub>g</sub> 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                       |

<sup>a</sup> See in Section 3.1.

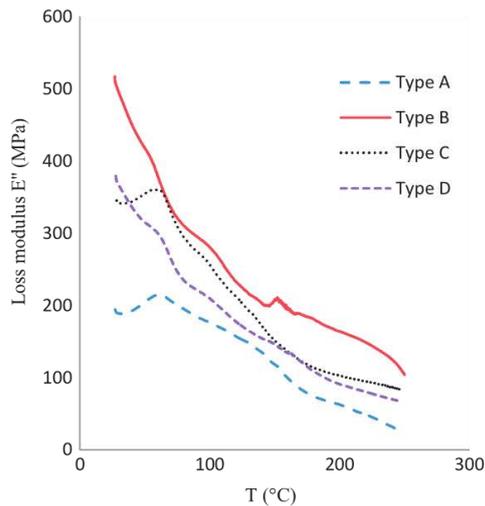


Fig. 5. Variation of loss modulus ( $E''$ ) of flax/tannin composites.

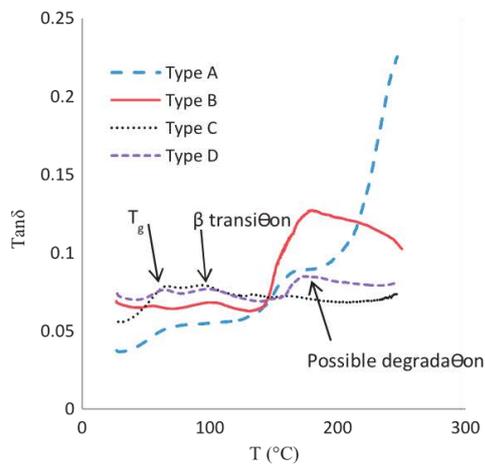


Fig. 6. Variation of  $\tan \delta$  of flax/tannin composites.

orientation from  $0^\circ$  to  $90^\circ$  according to the equation (De and White, 1996).

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

where  $\hat{A}$  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 ( $\hat{A}=0^\circ$ ). 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  $27^\circ\text{C}$  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) ( $27^\circ\text{C}$ ) 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  $27^\circ\text{C}$  to 636 MPa at  $200^\circ\text{C}$  with a transition around  $150^\circ\text{C}$ , related to the possible degradation. A similar transition temperature of  $160^\circ\text{C}$  was observed for composites B, C and D. The slight transition change at around  $50^\circ\text{C}$  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  $60.5^\circ\text{C}$ , whereas a broad and fuzzy  $T_g$  peak at around  $50^\circ\text{C}$  was observed for type B (UD type). More constraints on molecule motion with increasing the fibre angle ( $\hat{A}$ ) 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  $0^\circ$ , 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  $65^\circ\text{C}$ , slightly higher than that obtained from loss modulus-temperature curve. The second peak, called  $\beta$  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  $200^\circ\text{C}$  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 ( $0^\circ$ ) 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

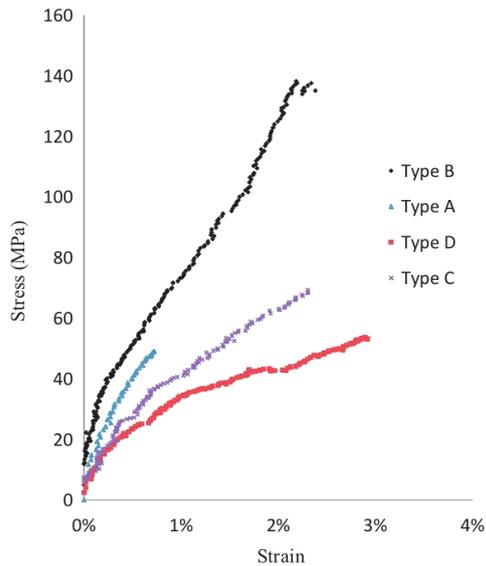


Fig. 7. Micro-scale stress–strain curves obtained through DIC method.

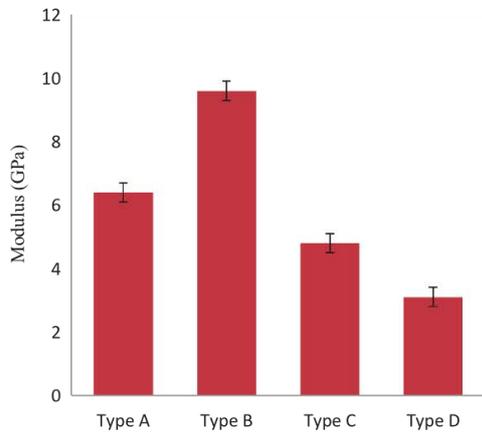


Fig. 8. Tensile modulus of various flax/tannin composites.

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

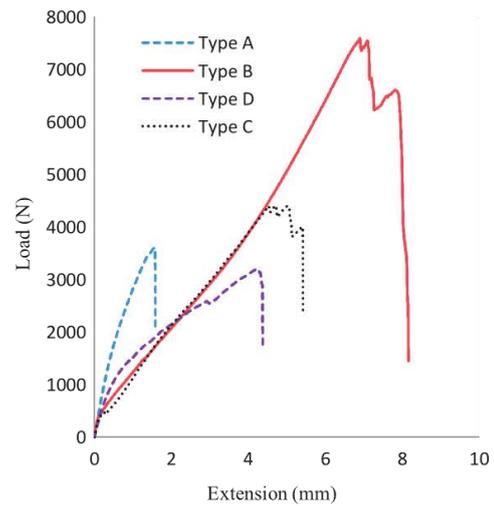


Fig. 10. Load–elongation curves (macro-scale).

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

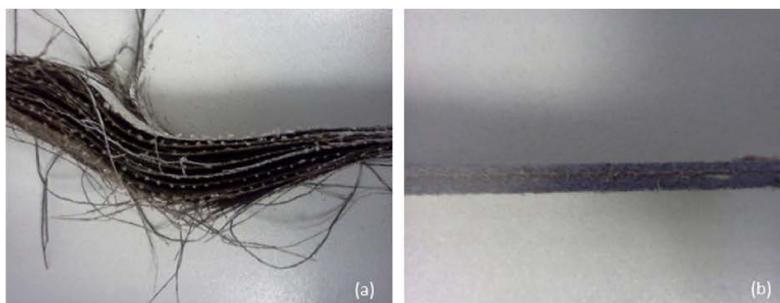


Fig. 9. Failed samples during tension (a) delamination; (b) fracture.

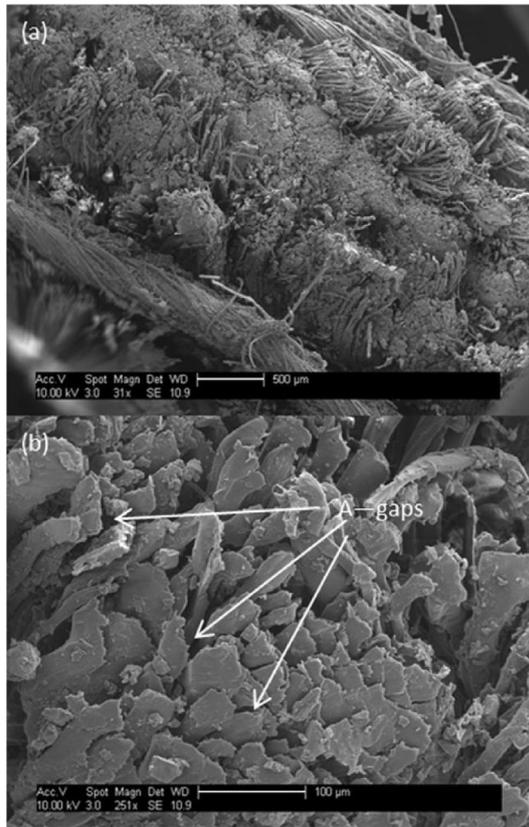


Fig. 11. SEM micrographs of a cut non-fractured sample: (a) cross-section of the delaminated sample; (b) magnified graph.

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 ( $0^\circ$ ) composite (type B) showed a similar impact performance to

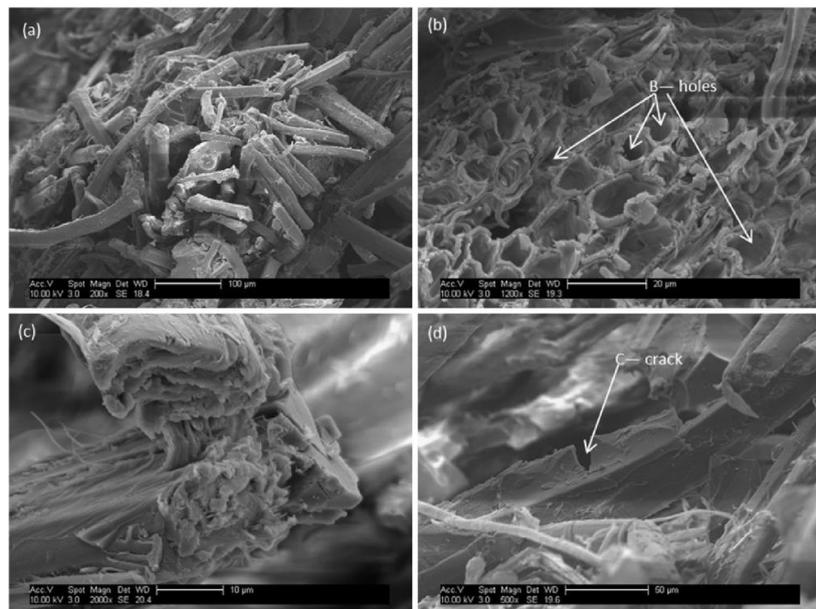


Fig. 12. SEM micrographs of tensile fractured composites (type A): (a) fracture area of composite type A; (b) holes after fibre pull-out; (c) fibre breakage; (d) brittle failure of tannin resins.

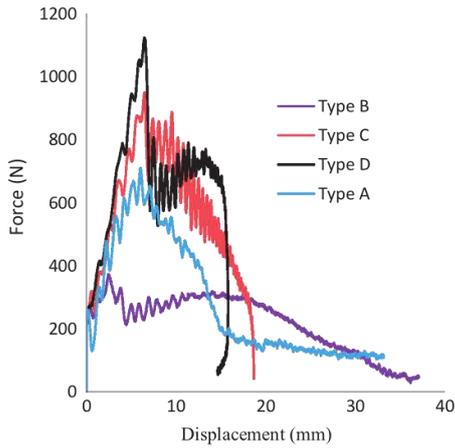


Fig. 13. Force–displacement curves for different composites.

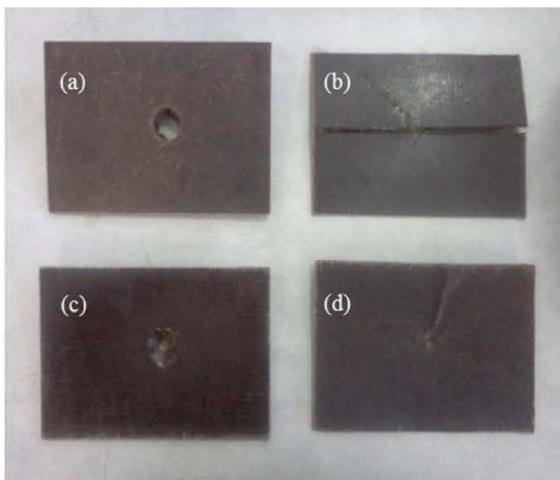


Fig. 14. Examined samples after impact test: (a) flax mat; (b) 100%UD flax; (c) [0, 90°]<sub>4</sub>; (d) [0, +45°, 90°, -45°]<sub>2</sub>.

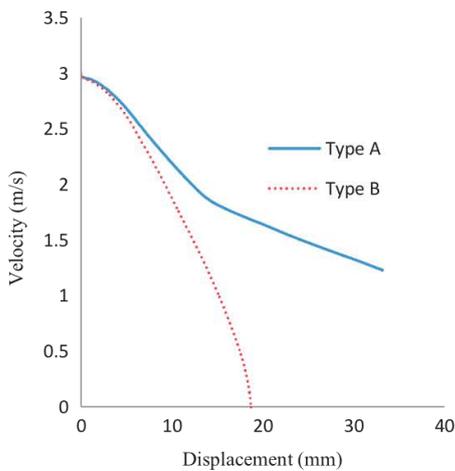


Fig. 15. Velocity–displacement curves for composite A and B.

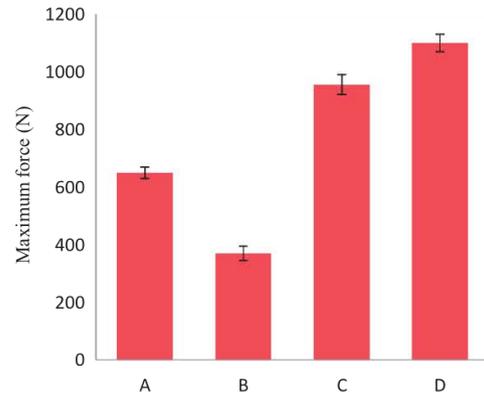


Fig. 16. Maximum force for different composite types.

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°, 90°, -45°]<sub>4</sub> 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°, 90°, -45°]<sub>4</sub> (type D) had the highest maximum force of 1123 N. From the point of view of the

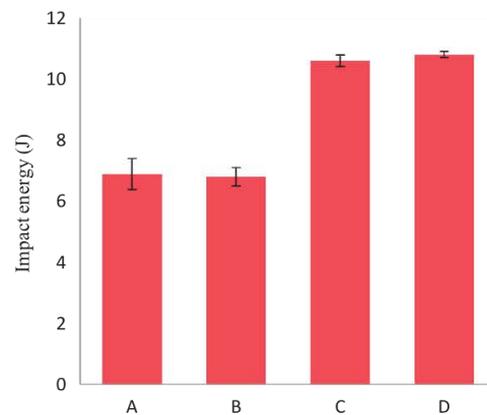


Fig. 17. Impact energy for different composite types.

fibre direction distribution, the random fibre reinforced composite (type A) also enhanced the impact resistance more than the UD ( $0^\circ$ ) 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 ( $0^\circ$ ) 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  $60^\circ\text{C}$ . 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., Ketzschner, 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., DeLaminat, 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., Heijenrath, 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., Averous, 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.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., Chou, 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.

## 2.2 PANNEAUX SANDWICH

---

# PANNEAUX SANDWICH COMPOSITE/MOUSSE DE TANNINS ET ADHESIF AU TANNIN DURCISSANT A FROID POUR LEUR ASSEMBLAGE

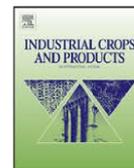
X. Zhou, A. Pizzi, A. Sauget, A. Nicollin, X. Li, A. Celzard, K. Rode, H. Pash

---

### RESUME

Les panneaux sandwich de mousses tannin/furannique préparées sur leur deux faces et renforcées avec des composites minces de haute densité tannin/fibres naturelles, ou d'autres panneaux fins comme le contreplaqué, ont donné des panneaux légers ayant à la fois la meilleure résistance en flexion des composites en surface et les meilleures propriétés des mousses rigides de tannin. La colle à froid tannin-résorcinol-formaldéhyde pour lier les composites aux mousses a été examinée par spectrométrie de masse MALDI-ToF. L'analyse révèle que l'adhésif est composé d'oligomères résorcinol-formaldéhyde, de flavonoïdes non réagis et d'oligomères résorcinol-formaldéhyde coréagis avec les unités flavonoïdes des tannins.

Mots-clés: Panneaux sandwich à cœur de mousse, composite fibres matrice de tannins, adhésif tannin-résorcinol-formaldéhyde, adhésif mousse/composite, distribution des produits de coréaction, point de gel.



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

X. Zhou<sup>a</sup>, A. Pizzi<sup>a,\*</sup>, A. Sauget<sup>a</sup>, A. Nicollin<sup>a</sup>, X. Li<sup>a</sup>, A. Celzard<sup>b</sup>, K. Rode<sup>c</sup>, H. Pasch<sup>d</sup>

<sup>a</sup> ENSTIB-LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France

<sup>b</sup> I.L., University of Lorraine, Epinal, France

<sup>c</sup> Deutsche Kunststoffe Institut, Darmstadt, Germany

<sup>d</sup> 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](mailto: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/m<sup>3</sup>.

### 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/m<sup>3</sup> 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 l 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 been 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 <sup>13</sup>C 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.

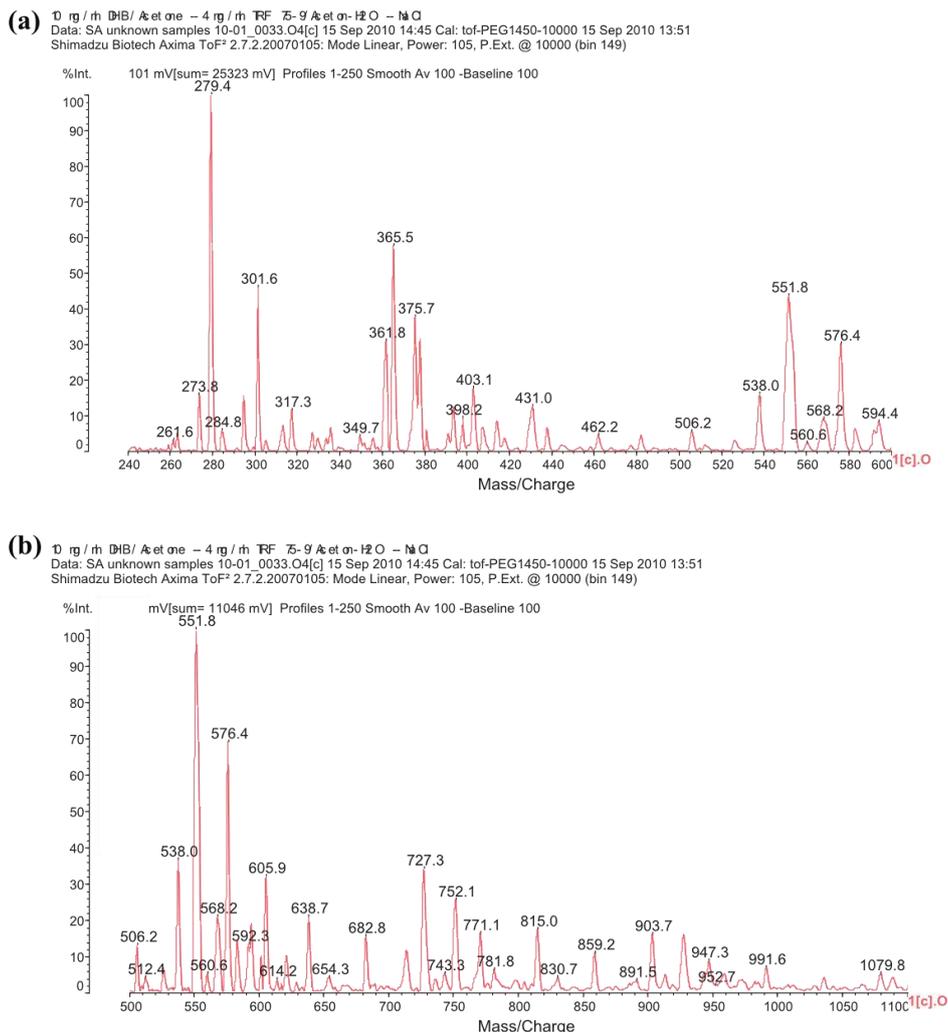


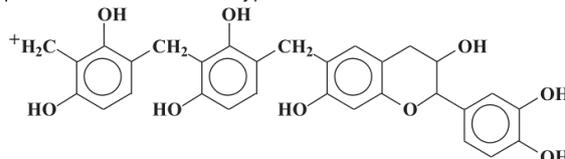
Fig. 1. MALDI-TOF mass spectra of tannin–resorcinol–formaldehyde (TRF) adhesive resins, prepared at pH 9. (a) 240–600 Da range and (b) 500–1100 Da range.

The type of oligomer can be derived from the mass of the peak by first subtracting first the 23 Da of the Na<sup>+</sup> 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 –CH<sub>2</sub><sup>+</sup> and –CH<sub>2</sub>OH groups in their structure, and some not. Both oligomers presenting –CH<sub>2</sub><sup>+</sup> and –CH<sub>2</sub>OH groups coexist in the polymer mix, and even oligomers presenting both groups. To these oligomers containing reactive –CH<sub>2</sub><sup>+</sup> and/or –CH<sub>2</sub>OH 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 –CH<sub>2</sub><sup>+</sup> and –CH<sub>2</sub>OH groups, but only being composed of resorcinol molecules linked by methylene bridges (–CH<sub>2</sub>–) 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 –CH<sub>2</sub><sup>+</sup> and –CH<sub>2</sub>OH 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  | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> *  |
| 301.6         | 46                | 8.5   |   |
| 361.8         | 32                | 5.9   | (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> OH:   |
| 365.6         | 58                | 10.7  |   |
| 375.6         | 38                | 7.0   | R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R   |
| 403.2         | 18                | 3.3   | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> *   |
| 414.0         | 7                 | 1.3   | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> *   |
| 429.3         | 13                | 2.4   | HOCH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> *  |
| 537.9         | 18                | 3.3   | R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F   |
| 551.7         | 45                | 8.3   | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F   |
| 567.7         | 10                | 1.9   | HOCH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F  |
| 579.0/576.4   | 31                | 5.7   | HOCH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F  |
| 601.6/605.9   | 14.4              | 2.7   | (HOH <sub>2</sub> C–) <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F   |
| 638.7/639.0   | 9.9               | 1.8   |   |
| 682.7         | 7.2               | 1.3   | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F  |
| 713.9         | 5.4               | 1.0   | HOCH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F   |
| 727.5         | 15.3              | 2.8   | HOCH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F   |
| 750.3/752.1   | 12.2              | 2.3   |   |
| 777.2         | 8.1               | 1.5   | HOCH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> –R(–CH <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> *)–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F–CH <sub>2</sub> *                                   |
| 815.0         | 8.1               | 1.5   | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F   |
| 859.2         | 5.4               | 1.0   | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F–CH <sub>2</sub> OH  |
| 903.7         | 7.7               | 1.4   |   |
| 939.7/930     | 7.2               | 1.3   | R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F–F  |
| 952.7         | 2.3               | 0.4   | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F–F and/or F–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F                                       |
| 1032.0        | 1.8               | 0.3   |   |
| 1054          | 0.7               | 0.1   |   |
| 1079.7        | 3.2               | 0.6   | *CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –F–F and/or F–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–CH <sub>2</sub> –R–R–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –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<sup>3</sup> the density of the hardened glued interface is of 700 kg/m<sup>3</sup> 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

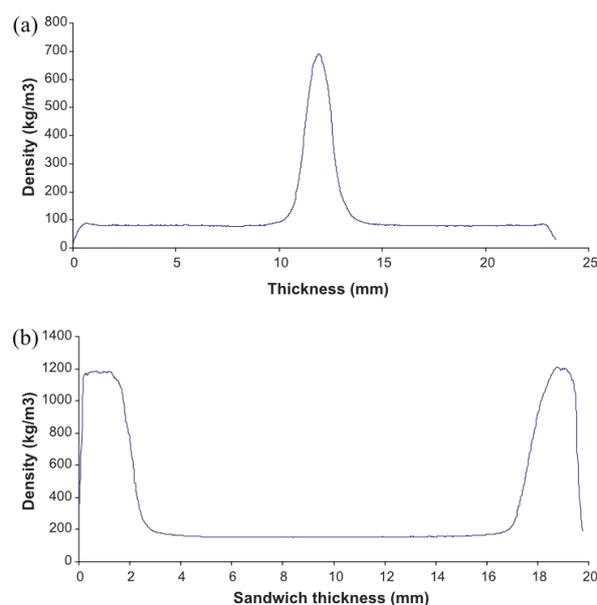


Fig. 3. X-ray microdensitometry map of (a) foam to foam bonded joint and (b) fibrous composite–foam–fibrous composite sandwich panel.

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

| Samples                              | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | 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/m<sup>3</sup> 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.

## 2.3 ALCOOL FURFURYLIQUE

---

# MATERIAU PLASTIQUE MOULABLE THERMODURCISSABLE A BASE DE TANNINS NATURELS ET D'ALCOOL FURFURYLIQUE

X. Li, A. Nicollin, A. Pizzi, X. Zhou, A. Sauget, L. Delmotte

---

## RESUME

Un nouveau plastique thermodurcissable 100% biosourcé tannin condensé/furanique a été préparé et caractérisé dans cet article. Ce nouveau matériau est synthétisé à partir de tannin et d'alcool furfurylique, lesquels sont des composés peu coûteux issus de la chimie végétale. Le processus de copolymérisation a été étudié par Résonance Magnétique Nucléaire au carbone 13 ( $^{13}\text{C}$  RMN) et par spectrométrie de masse MALDI-ToF. Le matériau présente une température de transition vitreuse élevée, à 211°C, et des températures de perte de masse à 95% de 244°C et 240°C sous azote et air respectivement. Le taux de carbone résiduel est de 52%. De plus, ce nouveau matériau thermodurcissable présente d'excellentes propriétés mécaniques : La dureté Brinell est de 23 HBS, et donc plus élevée que les acryliques et polychlorure de vinyle commerciaux, et légèrement inférieure au polystyrène solide. La résistance à la compression monte à 194.4MPa, soit plus que celle des résines phénoliques, du polystyrène solide et des résines acétal.

Mots-clés: Résine tannin/furanique, Tannins condensés, Plastiques thermodurcissables, Résine biosourcée, Propriétés mécaniques, Analyse thermique

## Natural tannin–furanic thermosetting moulding plastics

Xinjun Li,<sup>a</sup> Arnaud Nicollin,<sup>a</sup> Antonio Pizzi,<sup>\*a</sup> Xiaojian Zhou,<sup>a</sup> Alix Sauget<sup>a</sup> and Luc Delmotte<sup>b,c</sup>

Cite this: RSC Advances, 2013, 3, 17732

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 <sup>13</sup>C 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.

Received 19th June 2013,  
Accepted 22nd July 2013

DOI: 10.1039/c3ra43095b

www.rsc.org/advances

## 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,<sup>1–4</sup> 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.<sup>5,6</sup>

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.<sup>7</sup> This furanic monomer can be easily polymerized to polyfurfuryl alcohol through cationic condensation.<sup>8–13</sup> 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.<sup>14–17</sup>

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.<sup>12,18</sup>

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).

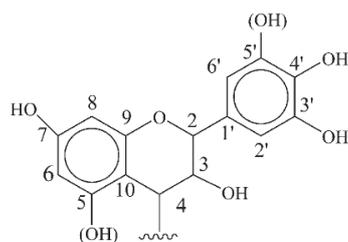
b) By Diels–Alder reaction between furan rings (dienes) in oligomeric molecules and conjugated dihydrofuranic sequences (Scheme 5).

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.<sup>19</sup> Tannin–furanic foams, prepared by a tannin–furfuryl alcohol–formaldehyde reaction, have been developed and widely researched.<sup>20–25</sup> And tannin–furfuryl alcohol has also been investigated as an adhesive in our group.<sup>26</sup> 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.

<sup>a</sup>LERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France. E-mail: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr

<sup>b</sup>Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS LRC 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, France

<sup>c</sup>Contact 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.

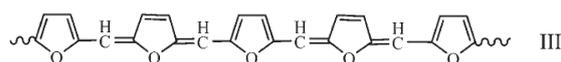
### SEM

The samples were cut into 5 × 6 × 4 mm<sup>3</sup> pieces for observation in a Hitachi S4800 scanning electron microscope.

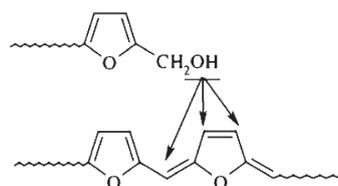
### NMR and MALDI-ToF

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

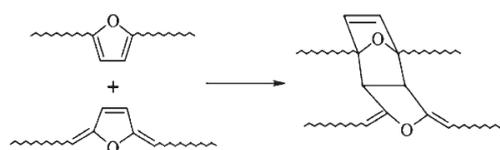
The spectra of the reaction products of tannin with furfuryl alcohol were recorded on a KRATOS Kompact MALDI AXIMA ToF 2 instrument. The irradiation source was a pulsed nitrogen laser with a wavelength of 337 nm. The length of a single laser pulse was 3 ns. The measurements were carried out using the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



Scheme 3



Scheme 4

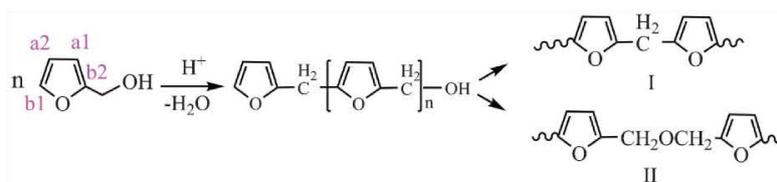


Scheme 5

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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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 mL 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 <sup>-3</sup> ) | 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<sup>-1</sup> in a nitrogen atmosphere.

One piece of S3 (well cured) with dimensions of 17.6 × 4.6 × 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<sup>-1</sup>.

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<sup>-1</sup> 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<sup>-3</sup>.

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 nm. 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 <sup>13</sup>C 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 –CH<sub>2</sub>– 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 (–CH<sub>2</sub>–) 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 (–CH<sub>2</sub>OH) 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 –CH<sub>2</sub>– 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 C39 and C49 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

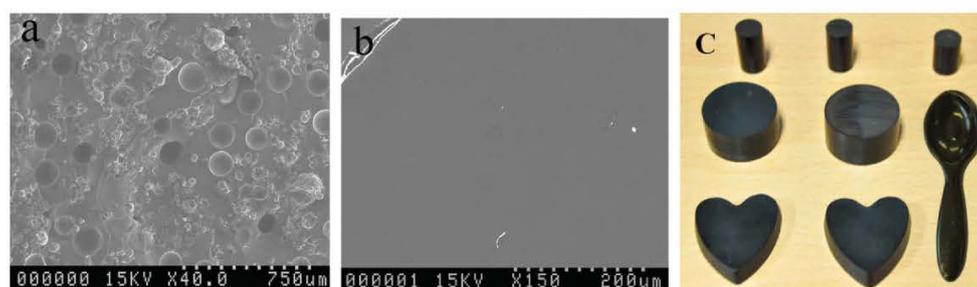


Fig. 1 Images of tannin–furanic resin: a) SEM image of S2; b) SEM image of S3; c) digital photo of molded products of the cured tannin–furanic resin.

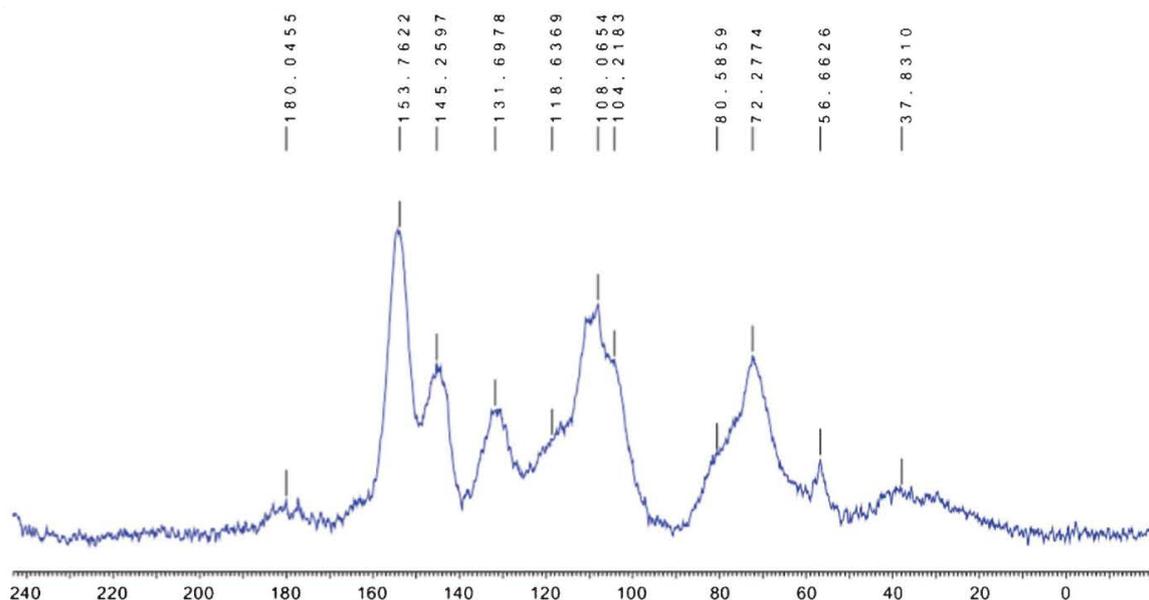


Fig. 2 CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR result of tannin–furanic resin.

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,<sup>27</sup> 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  $\text{Na}^+$  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.<sup>1</sup> 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 pre-reacted oligomers.

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

#### Thermal analysis

For phenol–formaldehyde resins<sup>28–30</sup> and phenol–urea–formaldehyde resins,<sup>31</sup> 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.<sup>7,32,33</sup> 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  $\mu\text{C}$  to 145  $\mu\text{C}$ , and the second at 149  $\mu\text{C}$ . 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  $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$  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  $\mu\text{C}$ . However, for phenolic resins, even after modification by benzoxazine and epoxy,<sup>34,35</sup> or by silica hybrids,<sup>36</sup> the  $T_g$  of the resin is still lower than 180  $\mu\text{C}$ . Moreover, the  $T_g$  of polyfurfuryl alcohol is only 150  $\mu\text{C}$ , and the  $T_g$  of polyfurfuryl alcohol–lignin systems is 87–101  $\mu\text{C}$ .<sup>19,37</sup> 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  $\mu\text{C}$ , polystyrene is 100  $\mu\text{C}$ , polycarbonate is 145  $\mu\text{C}$ , and polyvinyl carbonate is 81  $\mu\text{C}$ ).<sup>38,39</sup>

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  $\mu\text{C}$  (at 240  $\mu\text{C}$  in air, data not shown here), and the carbon yield at 900  $\mu\text{C}$  is as high as 52% (the value remained the same even when

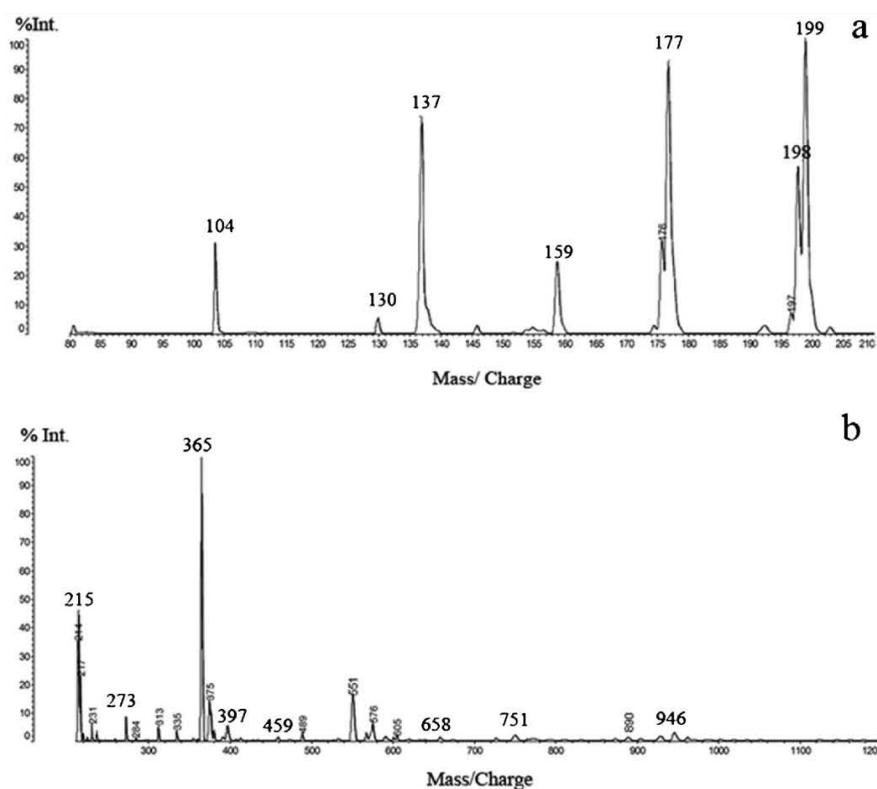


Fig. 3 MALDI-ToF peaks of the pre-polymerization mimosa tannin and furfuryl alcohol resin: a) 80–210 Da range, b) 210–1200 Da range.

the samples were kept at 900  $\mu\text{C}$  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  $\mu\text{C}$ .

#### 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,<sup>40</sup> 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  $\mu\text{C}$  for 2 h. And then, the pre-polymer was transferred to an oven at 60  $\mu\text{C}$  for 2 days and then the temperature of the oven was changed to 100  $\mu\text{C}$  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  $\mu\text{C}$ , and 95% weight loss is achieved at temperatures as high as 244  $\mu\text{C}$  and 240  $\mu\text{C}$  in a nitrogen and air atmosphere, respectively. The maximum weight loss rate is only 0.69% per minute at 415  $\mu\text{C}$ . 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

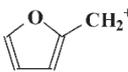
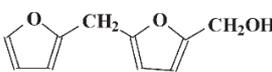
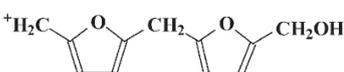
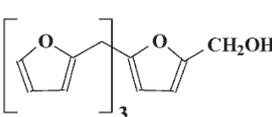
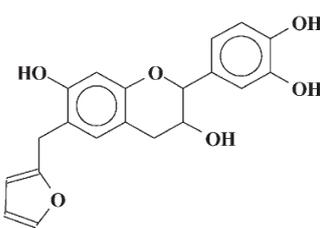
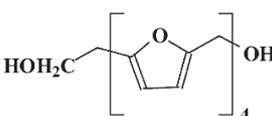
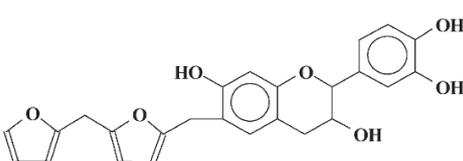
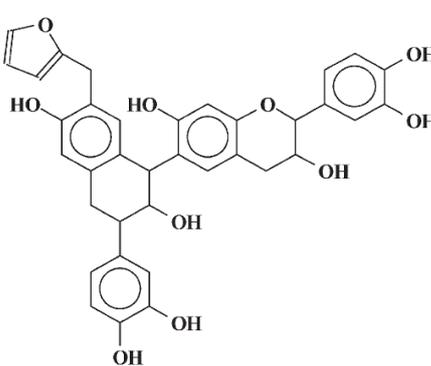
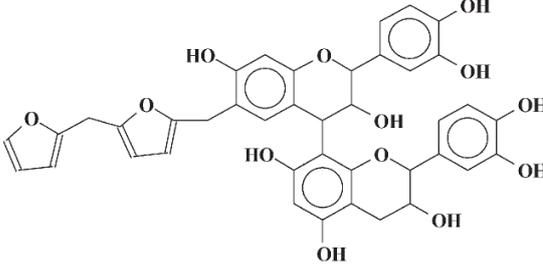
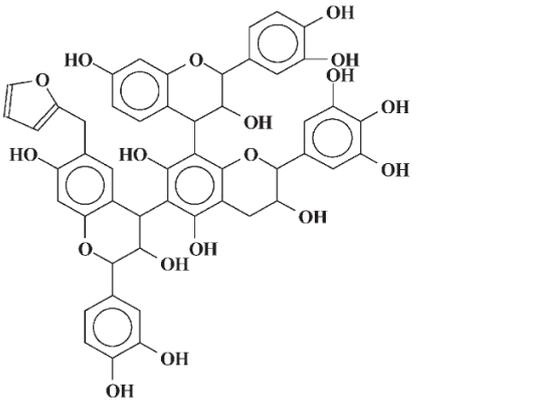
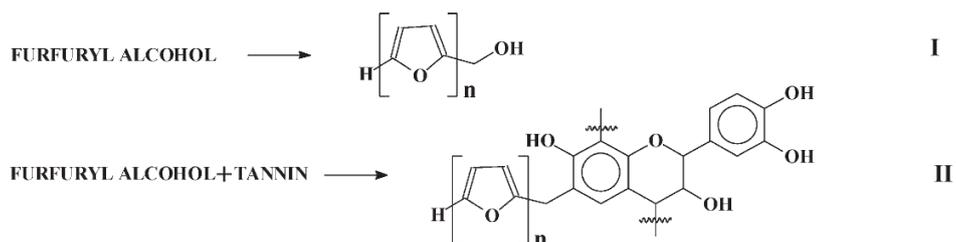
| Peak (Da)    |            | Species  |
|--------------|------------|--|
| Experimental | Calculated |  |
| 104          | 103        |     |
| 198/199      | 201        |    |
| 215          | 215        |    |
| 365          | 365        |    |
| 375          | 376        |   |
| 397          | 401        |  |
| 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.

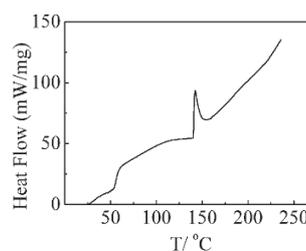


Fig. 4 DSC thermograms of the curing process of a tannin-furanic thermoset under nitrogen.

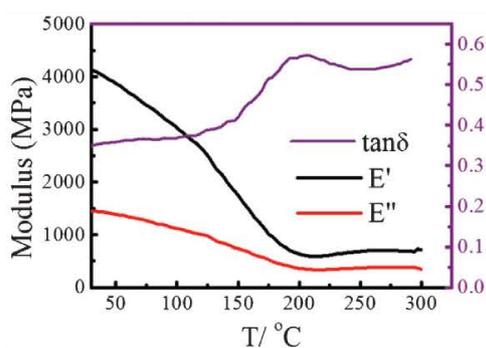


Fig. 5 Thermo mechanical analysis (TMA) spectra of cured tannin-furanic plastics from 30 to 300 °C under nitrogen.

Table 4 Break strength and Young's modulus of tannin-furanic resin under compression<sup>a</sup>

| 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                  |

<sup>a</sup> Note: the values of the other resins are cited from ASTM\_D695-10.

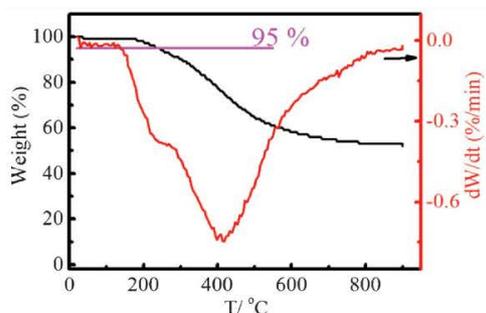


Fig. 6 TGA thermogram of cured tannin-furanic thermoset from 30 to 900 °C under nitrogen.

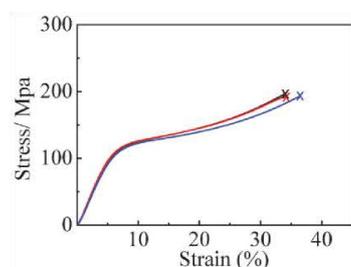


Fig. 7 Stress-strain curves of tannin-furanic resin under compression.

## 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. Tataru, 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.

---

# COMPOSITE A PRESSAGE RAPIDE A BASE DE RESINE TANNIN-ALCOOL FURFURYLIQUE ET DE RENFORTS DE FIBRES VEGETALES.

A. Nicollin, X .Li, P. Girods, A. Pizzi, Y. Rogaume

---

## RESUME

Des recherches expérimentales ont été menées sur l'utilisation potentielle des résines tannin-alcool furfurylique pour la fabrication de bio-composites utilisant des renforts de fibres végétales. Les résultats montrent qu'en utilisant un mélange contenant 54% d'alcool furfurylique et 45% d'extrait de Quebracho modifiés, ainsi que 0.9% d'acide para-toluène sulfonique comme catalyseur, on obtient une résine qui peut être employée avec un non tissé en fibres de lin pour fabriquer des composites légers avec de bonnes performances mécaniques et des temps de pressage très courts sur une presse chauffante classique. Les panneaux fabriqués ont été testés en flexion, au gonflement à l'eau et en thermodégradation.

Mots clés : Composite, Durcissement rapide, Alcool furfurylique, Quebracho, Tannin

# FAST PRESSING COMPOSITE USING TANNIN-FURFURYL ALCOHOL RESIN AND VEGETAL FIBERS REINFORCEMENT

Arnaud.Nicollin<sup>a\*</sup>, Xinjun.Li<sup>a</sup>, Pierre.Girods<sup>a</sup>, Antonio.Pizzi<sup>a</sup>, Yann.Rogaume<sup>a</sup>

<sup>a</sup> LERMAB, University of Lorraine, ENSTIB, Epinal, France

*\*Correspondence to:* Arnaud.nicollin@univ-lorraine.fr

## ABSTRACT

Experimental investigations have been carried out on the potential use of tannin-furfuryl alcohol resin for bio-based composites using vegetal fibers reinforcement. Results showed that a mixture containing 54% of furfuryl alcohol and 45% of modified quebracho extract and 0.9% paratoluenesulfonic acid as a catalyst yields a resin that can be used with a non-woven flax fiber mat to manufacture lightweight composites with good mechanical properties and a very short curing time with a regular hot press. The panels made were tested for tensile and flexural modulus and strength, water resistance and thermo-degradation.

Keywords: Composite, Fast curing, Furfuryl alcohol, Quebracho, Tannin

## INTRODUCTION

In the last decade, considerable progress has been made in the development of plastics and composites from renewable resources, and in particular from agricultural based materials [1]. The development of “green” composites with both matrix and reinforcement being made from vegetal resources has flourished in the last few years. This has led to a variety of materials giving good results in both performances and economical aspects. While being generally inferior to their synthetic counterparts, they can be favored in a lot of applications that don't require top grade materials. Polylactic acid (PLA) being one of these well-studied materials

for its characteristics both as a plastic and a matrix for composites, with works being carried out on structure modifications and filler compatibility. [2, 3] Epoxidized vegetal oils can also be used as matrices for biocomposites [4], and there are already on the market composites made out of furanic resins from agricultural byproducts [5]

Vegetal tannins also showed to be suitable for composite making. Their phenolic nature and natural reactivity allowed the development of a variety of adhesives, mainly for wood gluing applications, where they are used either in substituting some of the synthetic ingredients [6] or as the main component of the system [7, 8]. In recent studies, tannin based composites have been made using flax fibers and tannin/hexamethylenetetramine (hexamine) as hardener [9] with good results. However the pressing time needed to achieve optimal mechanical properties and stability can be a drawback for some manufacturing processes.

Furfuryl alcohol is known for its strong reactivity under acidic conditions, leading to highly exothermic self-condensation, and has the advantage to be produced by processing agricultural byproducts. Furfuryl alcohol adhesives are already in use, notably for furan no-bake resin, used as binder for sand molds in foundry. It has been shown that tannin and furfuryl alcohol can react together in acidic condition [10]. Chemical modifications of tannin extracts to increase their solubility in alcohol and phenol solvents and enhance their reactivity was achieved by SilvaChimica and led to the development of tannin-furfuryl alcohol resins for foundry binders that are already available on the market [11]. These adhesives don't have any other industrial application to the author's knowledge. However, tannin-furfuryl alcohol resin alone showed to be able to give a thermosetting plastic of interest [12], and therefore, to be a potential candidate for composite materials applications. This paper deals with the development of a fast pressing composite, using a tannin-furfuryl alcohol resin catalyzed with paratoluenesulfonic acid and reinforced with a 100% flax fibers non-woven mat.

## EXPERIMENTALS

## 1. Materials

The fiber mats used were purchased from ECOTECHNILIN (France), and are made of 100% flax fibers mechanically carded, cross-lapped to reach a surface weight of 1200g/m<sup>2</sup> and bonded by needle punching. The tannins are QSF Quebracho extracts, soluble in furfuryl alcohol, and were obtained from SILVATEAM (Italy) as a dry powder. Furfuryl alcohol is reagent grade and paratoluenesulfonic acid (pTSA) is used as a 65% solution in distilled water.

## 2. Composite manufacturing and sampling

First the resin has to be prepared by dissolving the tannins in furfuryl alcohol. A mass of 96g of Furfuryl alcohol is poured into 80g of tannin powder (alcohol to tannin ratio 1.2:1). The mixture is then mechanically stirred for 2h to ensure complete dissolution of the tannins. Then 2.44g (0.9% weight on dry material basis) of pTSA solution is slowly added to the resin and the mixture stirred for 3 additional minutes.

Fiber mats are cut into 20x25cm samples and weighted. Then 35g of resin is spread on each face of the mat and a steel cylinder is used to push the resin in depth. The impregnated mats are then pressed for 100 seconds in a hot press set at 210°C with a pressure of 4MPa using 3mm gauges between the plates. The panels obtained, despite being hardened, are then put into an oven set at 120°C for 12h to ensure a full curing of the resin and then conditioned during 48h in controlled atmosphere (20°C, 65%MC). After conditioning, panels are weighted and cut into samples.

For tensile tests, two samples of 170x20mm were taken out of each panel, two 80x30mm for bending test and three 50x50mm for water swelling test. The rest is left for hardness measurement. Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential thermal analysis (DTA) were made on 100mg of grinded sample material from the tensile tests.

## Figure 1

### 3. Testings

Tensile strength measurements were performed on an INSTRON 4467 Testing machine using a 30kN load cell. Settings are 100mm between grips and 1mm/min loading speed. 3 point bending test were done with an INSTRON 4206 Testing machine and a 1kN load cell. Span was set at 70mm and load speed at 2mm/min. Brinell hardness measurement was done using the INSTRON 4467, with a hard steel ball indenter of 10mm in diameter and a steel strike plate. Speed was set at 0.1mm/sec and indentation depths at 2.7mm. Both hardness and elastic recovery were measured. TGA measurements were made on ATG Netzsch STA 449 Jupiter machine, in inert nitrogen atmosphere. Heating cycle is set for a steep increase to a 103°C plateau, maintained for 30 min to ensure sample full drying. Then temperature increases up to 1000°C with a rate of 1°C per minute. Water resistance was tested for 2h and 24h in a 20°C water bath, mass uptake was also recorded.

## RESULTS AND DISCUSSION

Under the conditions described the process yielded composites having, in average, a fiber content of 54.6% on total mass, and a relatively low density of 716kg/m<sup>3</sup> which is under the theoretical maximum density that could be achieved, lignocellulosic material having an estimated density of around 1500kg/m<sup>3</sup> and the measured density of the resin is 1360kg/m<sup>3</sup> [12]. This shows that the material is quite porous. However this porosity is a key feature in the fast pressing process. Under acidic conditions, the furfuryl alcohol reacts with tannins in moderate amounts, and strongly with itself by its characteristic self-condensation mechanism, [10] leading to the formation of a great amount of water [13].

This water needs to be quickly evacuated through the composite during the pressing, as the steam pressure can lead to a spreading of the reinforcement mat as it has been observed in other composites using resins with water as a solvent [14]. Attempts to get a high density composite using a lower curing temperature to reduce steam formation led to considerably longer pressing times and materials that may be still soft at the press exit. Catalyst proportion cannot be increased further as the mixture will reach the threshold of the exothermal self-sustaining condensation at room temperature. **Figure 2** shows that with 1% of pTSA catalyst, the pot life doesn't exceed 8min.

### Figure 2

Despite its lower density compared to classical composite materials, the product showed good mechanical properties and may be suitable for non-structural applications. After pressing, the shape retention is good and no warping has been observed. Mechanical testing showed that the composite Modulus of Elasticity (MOE) in tension is about 2.2GPa in average, with a tensile strength of 17.4MPa. The modulus has been measured at 3.1GPa in bending, with a bending strength of 32MPa. The Brinell hardness was measured giving 2.55 HBS 10/100, with an elastic recovery of 25%, which is comparable to the properties of untreated beech wood [15]. All properties and their standard deviation are summarized in **Table 1**.

### Table 1

TGA analysis of the composite (see **figure 3**) reveals that it could withstand temperatures up to 150°C in regular use without damages, the mass variation in the 50 to 100°C being

due to sample drying. Here the reinforcement is the first to show a beginning of degradation after 150°C, and the DTA curve follows the same pattern that has been observed for wood pyrolysis [16]. Thus, it presents a shoulder around 250°C that can be mainly attributed to hemicelluloses and the main peak in the 270 to 330°C that corresponds to the degradation of cellulose [16]. Cellulose represents a large proportion of the flax fiber weight, usually 70 to 75% [17]. The pyrolysis of the tannin-furanic type matrix occurs in a much broader temperature range, from 200°C to 600°C [12]. The position of the main peak depends on the tannin to furfuryl alcohol ratio. While pure polyfurfuryl alcohol exhibits a main peak around 470°C [18], this moves down to 400°C with a resin containing 25% of tannin [12] and in the resins at hand it seems to be more in the 350-370°C range by looking at the shoulder in the DTA curve.

### Figure 3

Swelling as well as weight uptake was recorded in cold water for 2h and 24h. The composite performed fairly well with an average of only 10.4% after 24h. Despite not meeting the criteria for exterior grade panels, the material maybe suitable for a wide range of uses, including general use in both dry and wet environments, and structural use in dry environment according to the European norm EN 622-3 (shown in **table 2**). Additional testing of internal bond would still be needed to ensure that the composite fills all of the norm requirements.

### Table 2

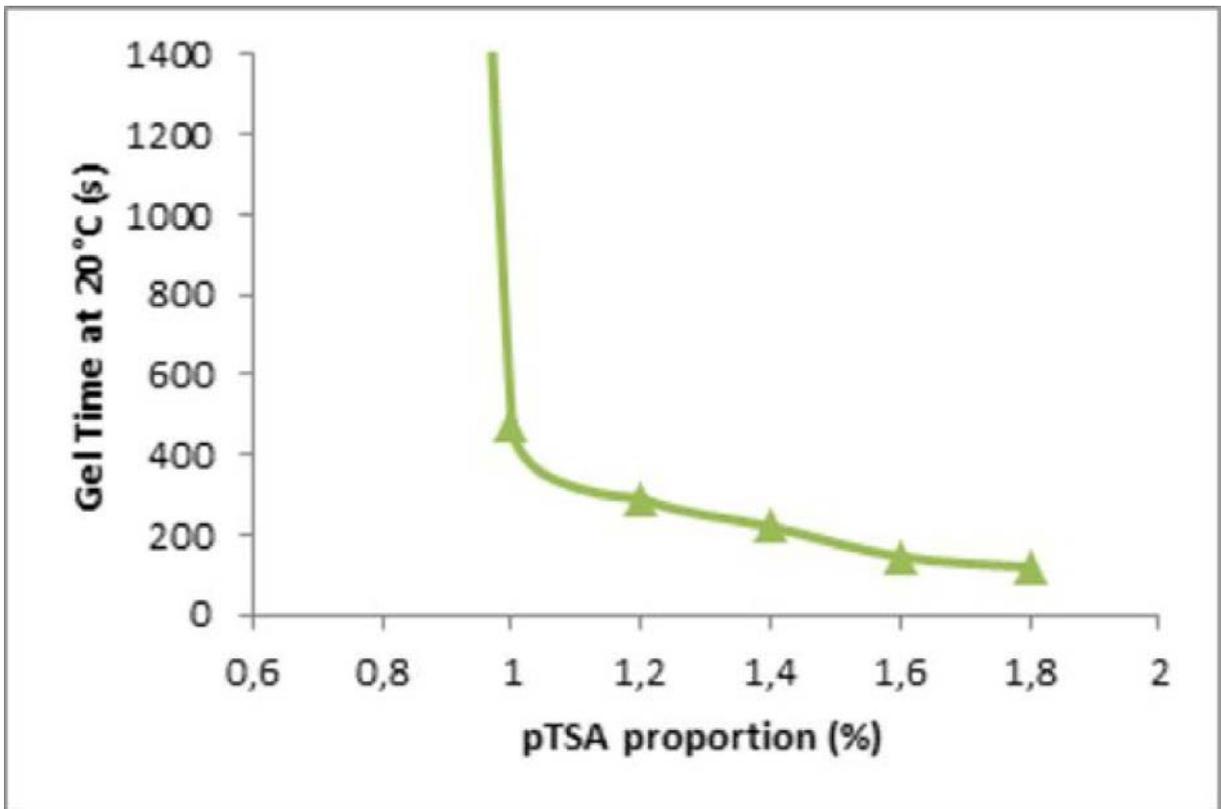
## CONCLUSIONS

Tannin-furfuryl alcohol resins are potential candidates for bio-composites manufacturing. The combination of acid catalyst and hot pressing of the material allows a fast curing rate, compatible with a lot of applications where high production rates are required, as in the automotive industries. The mechanical properties obtained make it readily usable for some applications, but the possible uses could be further increased by: (i) improving the reinforcement with layered fabrics of unidirectional or 0-90° types, and also (ii) by increasing the overall density to some extent, as long as water evacuation can still take place. Except for the pTSA which represents only 0.5% of the final composite, all the other components are either products of green chemistry or natural resources which make these composites low ecological impact materials.

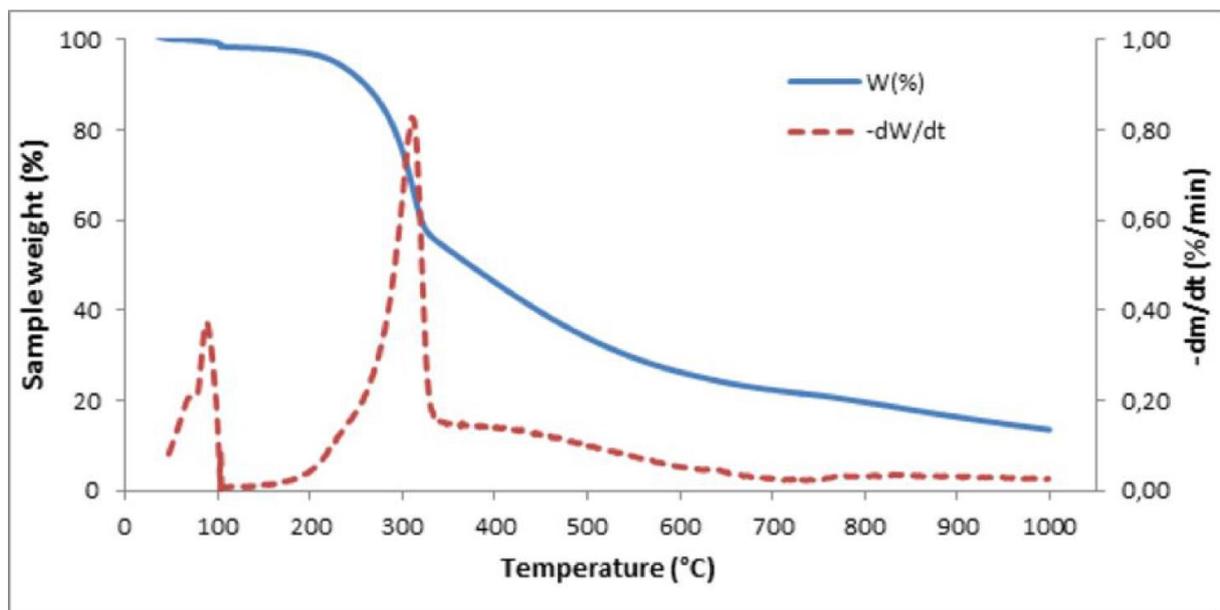
## REFERENCES

- [1] A. Pizzi, Developments in biobased adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *J. Adhes. Sci. Tech.* **20**, pp. 829–846 (2006).
- [2] T.L. Wu, Y.C. Chien, T.Y. Chen, J.H. Wu, The influence of hot-press temperature and cooling rate on thermal and physicomechanical properties of bamboo particle-polylactic acid composites. *Holzforschung* **67**, pp. 325-331 (2013)
- [3] A.S Harmaen, A. Khaliba, A.R. Faizal, M. Jawaid, Effect of triacetin on tensile properties of oil palm empty fruit bunch fiber-reinforced polylactic acid composites. *Polym Plastics Tech. and Eng.* **52**; pp. 400-406 (2013)
- [4] N. Boquillon, Use of an epoxidized oil-based resin as matrix in vegetable fibers-reinforced composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **101**; pp. 4037-4043 (2006)
- [5] D. Montague Spinney, T.J. Sweatman, Composite load bearing panels, resin-impregnated fibre mats and methods for their manufacture. Patent WO2012056202A1 assigned to Ecotechnilin limited (Oct. 28, 2011)
- [6] Y.B. Hoong, M.T. Paridah, C.A. Luqman, M.P. Koh, Y.F. Loh, Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol-formaldehyde for use as plywood adhesive. *Ind. Crops and Prod.* **30**, pp. 416-421 (2009)

- [7] A. Pizzi, J. Valenezuela, C. Westermeyer, Low formaldehyde emission, fast pressing, pine and pecan tannin adhesives for exterior particleboard. *Holz. Roh. Werkst* **52**; pp. 311-315 (1994)
- [8] F. Pichelin, M. Nakatani, A. Pizzi, S. Wieland, A. Despres, S. Rigolet, Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. *Forest products journal* **56**, pp. 31-36 (2006)
- [9] A. Sauget, A. Nicollin, A. Pizzi, Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers biocomposites. *J. Adh. Sci. Tech.* **27**, pp. 2204-2218 (2013)
- [10] L.Y. Foo, R.W. Hemingway, Condensed tannins: reactions of model compounds with furfuryl alcohol and furfuraldehyde. *J. Wood Chem. Tech.* **5**, pp. 135-158 (1985)
- [11] J. Kroker, M.R. Stancliffe, Binder composition comprising condensed tannin and furfuryl alcohol and its uses. Patent WO2006044431A3 assigned to Ashland licensing and intellectual property llc (Oct 13, 2005)
- [12] X. Li, A. Nicollin, A. Pizzi, X. Zhou, A. Sauget, L. Delmotte, Natural tannin-furanic thermosetting moulding plastics. *RSC Advances*, published online (2013)
- [13] M. Choura, N.M Belgacem, A. Gandini, Acid-catalysed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross linking. *Macromolecules* **29**, pp. 3839-3850 (1996)
- [14] A. Nicollin, R. Kueny, L. Toniazzo, A. Pizzi, High density biocomposite from natural fibers and tannin resin. *J. Adh. Sci. Tech* **26**, pp. 1537-1545 (2012)
- [15] L. Rautkari, M. Properzi, F. Pichelin, M. Hughes, An innovative thermo densification method for wooden surfaces. In: *Proceedings of the 10th world conference on timber engineering* (2008)
- [16] L. Gasparovic, Z. Korenova, L. Jelemensky, Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. In: *36<sup>th</sup> International Conference of SSCHE*, (2009)
- [17] A.K. Bledzki, A.A Mamun, M. Lucka-Gabor, V.S. Gutowski, The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polym. Letters* **2**, pp. 413-422 (2008)
- [18] C.L. Burket, R. Rajagopalan, A.P. Marencic, K. Dronvajjala, H.C. Foley, Genesis of porosity in polyfurfuryl alcohol derived nanoporous carbon. *Carbon* **44**, pp. 2957-2963 (2006)



| Property         | Unit              | Average Value | Standard deviation |
|------------------|-------------------|---------------|--------------------|
| Tensile          | MOE               | GPa           | 2,171              |
|                  | Strength          | MPa           | 17,4               |
| Flexural         | MOE               | GPa           | 3,132              |
|                  | Strength          | MPa           | 32,2               |
| Density          | kg/m <sup>3</sup> | 716           | 25,5               |
| Brinell Hardness | N/mm <sup>2</sup> | 25,5          | 0,26               |
| Elastic recovery | %                 | 25,1          | 1,35               |



|                   |          | Non structural |         | Structural | Results | Std.<br>deviation |
|-------------------|----------|----------------|---------|------------|---------|-------------------|
|                   |          | Dry            | wet     | dry        |         |                   |
| 2h                | swelling | -              | -       | -          | 4,90%   | 1,30%             |
|                   | uptake   | -              | -       | -          | 11,40%  | 0,80%             |
| 24h               | swelling | < 15%          | < 12%   | < 15%      | 10,40%  | 1,60%             |
|                   | uptake   | -              | -       | -          | 33%     | 1,90%             |
| Flexural Strength |          | > 15MPa        | > 18MPa | > 21MPa    | 32,2MPa | 2,91MPa           |
| Flexural MOE      |          | -              | -       | > 2500MPa  | 3132MPa | 200MPa            |

## 2.4 ACÉTYLATION

---

# ANALYSE MALDI-TOF ET $^{13}\text{C}$ RMN D'UN ADDITIF ECOLOGIQUE THERMOPLASTIQUE DE TANNINS ACÉTYLES

A. Nicollin, X. Zhou, A. Pizzi, W. Grigsby, K. Rode, L. Delmotte

---

## RESUME

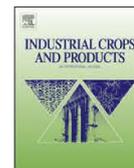
L'acétylation de tannins flavonoïdes de mimosa s'obtient facilement, mais nécessite l'emploi d'un catalyseur pour être complète. Il a été montré que les tannins acétylés sont composés d'oligomères de flavonoïdes de différents niveaux d'acétylation, dans lesquels l'unité flavonoïde robinetinidine prédomine. Tous les groupements  $-\text{OH}$  des flavonoïdes, phénoliques ou alcooliques, peuvent être sujets à l'acétylation. Quel que soit son niveau d'acétylation, le tannin acétylé perd sa solubilité dans l'eau et devient thermoplastique. Dans le cas de l'extrait de mimosa utilisé ici, la prédominance d'unités B-flavonoïdes acétylés est uniquement due à la prédominance d'unités de type B, robinetinidine et catéchine, dans le tannin originel.

Mots clés : Tannin, Acétylation, Estérification, MALDI-ToF, RMN, Propriétés, Thermoplastiques.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Industrial Crops and Products

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/indcrop](http://www.elsevier.com/locate/indcrop)

## MALDI-TOF and $^{13}\text{C}$ NMR analysis of a renewable resource additive—Thermoplastic acetylated tannins

A. Nicollin<sup>a</sup>, X. Zhou<sup>a</sup>, A. Pizzi<sup>a,e,\*</sup>, W. Grigsby<sup>b</sup>, K. Rode<sup>c</sup>, L. Delmotte<sup>d</sup><sup>a</sup> LERMAB, University of Lorraine, ENSTIB, Epinal, France<sup>b</sup> Manufacturing and Bioproduct Development, Scion, Rotorua, New Zealand<sup>c</sup> Deutsche Kunststoffe Institute, Darmstadt, Germany<sup>d</sup> IS2M, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS LRC 7228, Mulhouse, France<sup>e</sup> King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

### article info

#### Article history:

Received 4 March 2013

Received in revised form 10 June 2013

Accepted 11 June 2013

#### Keywords:

Tannin

Acetylation

Esterification

MALDI-TOF

NMR

Properties

Thermoplastics

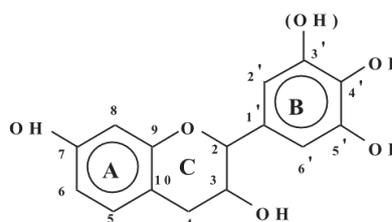
### abstract

Acetylation of mimosa flavonoid tannin is easy to occur but to proceed to completion needs the presence of a catalyst. The acetylated tannin has been shown to be composed of flavonoid oligomers of different levels of acetylation in which the robinetinidin flavonoid unit predominates. All the different —OH groups of the flavonoids, both phenolic and alcoholic, are subject to acetylation. Whatever the level of acetylation the acetylated tannin loses its solubility in water and becomes thermoplastic. In the case of the mimosa extract used here the predominance of acetylated B-flavonoid units is exclusively due to the predominance of B-type units, both robinetinidin and catechin, in the original tannin.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Recently, acetylated condensed tannins have been shown to be excellent plasticizing additives for polylactic acid (Grigsby et al., *in press*). Condensed tannins are commonly available in industrial quantity due to their historical use in leather tanning and adhesives (Hemingway et al., 1989). Condensed polyflavonoid tannin extracts are mostly composed of flavan-3-ols repeating units and smaller fractions of polysaccharides and simple sugars (Pizzi, 1983, 1994). The repeating units are linked to each other C4–C6 or C4–C8, the former predominating in tannins in which fisetinidin (resorcinol A-ring; catechol B-ring) and robinetinidin (resorcinol A-ring; pyrogallol B-ring) are the predominant repeating units. While the reactions of these natural oligomeric materials to give polycondensates with aldehydes have been used extensively (Pizzi, 1994), even reactions of autocondensation have been studied to lead to useful physically and chemically cross-linked networks (Garcia and Pizzi, 1998a,b; Masson et al., 1996a,b, 1997).



Tannins show potential as plastic additives (antioxidant, light and thermal stability enhancers) (Grigsby et al., *in press*). However, tannins are inherently hydrophilic, being unsuited to these industrial applications. This necessitates chemical modification, for which tannin esterification has long been known (Hemingway et al., 1989). This is usually limited to acetylation, but longer chain esters have also been used in specific applications (Cottman, 1975; Luo et al., 2013; Perrier et al., 1998). Tannin esterification can be achieved by several routes including conventional approaches such as reaction with acyl chlorides and anhydrides to those involving transesterification using a range of bases as catalysts. Although some NMR investigation has been carried out (Grigsby et al., *in press*), oligomers determination and their distribution under different acetylation proportions by the most common route using acetic anhydride has not been carried out. The effective mixture of

\* Corresponding author. Tel.: +33 329296117.

E-mail address: [antonio.pizzi@univ-lorraine.fr](mailto:antonio.pizzi@univ-lorraine.fr) (A. Pizzi).

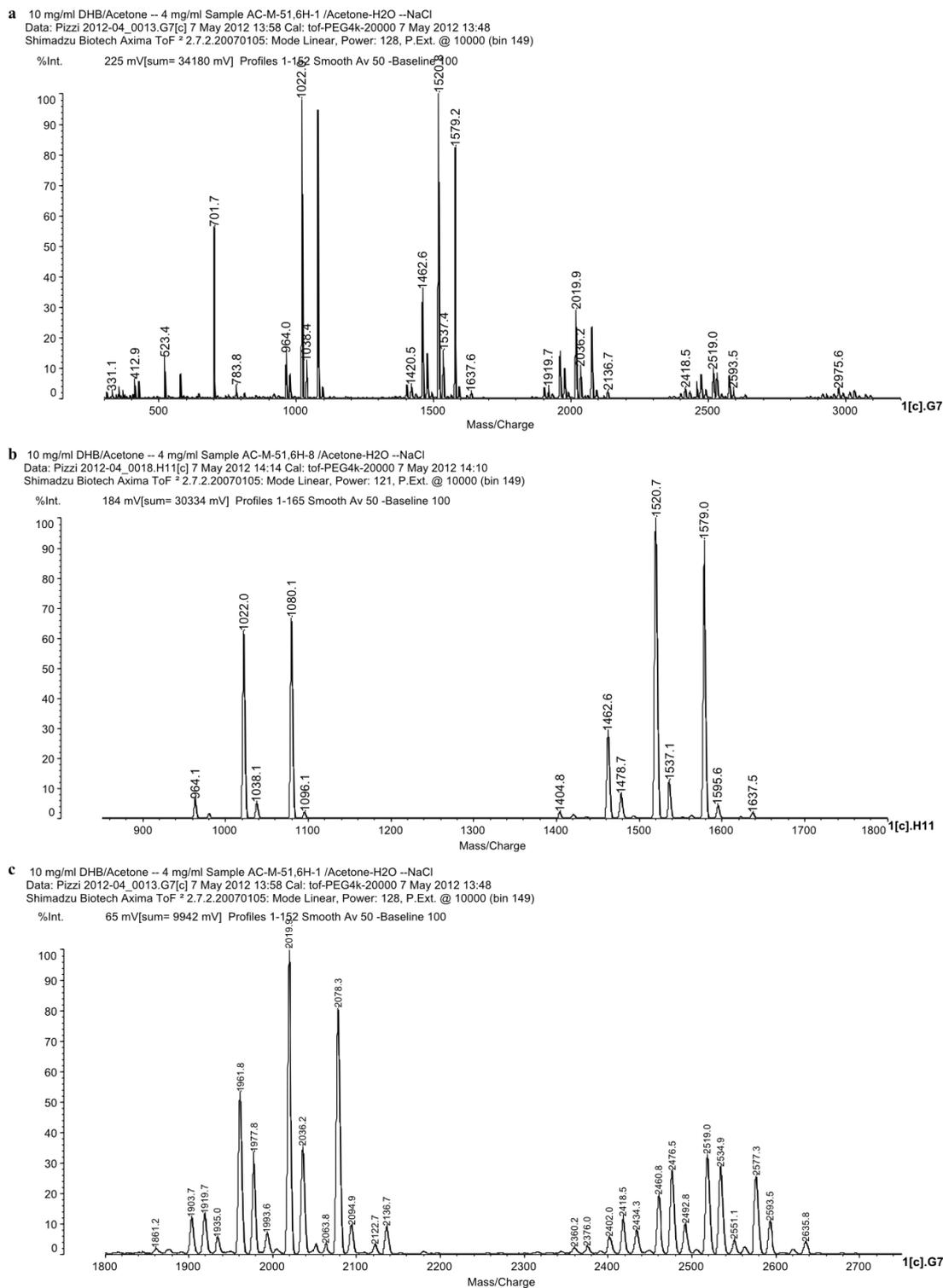


Fig. 1. MALDI-TOF spectrum of tannin reacted with acetic anhydride for 6 h without the use of pyridine catalyst: (a) 300–3100 Da range; (b) detail of the 800–1800 Da range; (c) detail of the 1800–2750 range.

mono- and polyacetylated species present under different conditions is thus not known but of considerable interest.

Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) mass spectrometry usefulness in the elucidation of the distribution of different oligomers in the case of polyflavonoid tannins has already been demonstrated (Pasch et al., 2001; Oo et al., 2008; Navarrete et al., 2010; Ping et al., 2011) as well as with hydrolysable tannins (Pasch and Pizzi, 2002; Pizzi et al., 2009; Ping et al., 2011).

This paper deals with the detailed Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF) analysis of the mono and polyacetylated species distribution under different conditions of acetylation by acetic anhydride and the correlation of what found with solid state CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR.

## 2. Experimental

### 2.1. Tannin acetylation

Mimosa (*Acacia mearnsii* formerly *mollissima*, de Wildt) tannin extract originating from Brazil and obtained by Silva Chimica,

San Michele Mondovi, Italy, was acetylated with acetic anhydride in weight proportion tannin:anhydride=1:5 and with different percentages of pyridine catalyst, and for different reaction times. A first experiment consisted in acetylating tannin with acetic anhydride without any catalysts for 6 h at 70 °C. Samples were taken after 1, 2, 3 and 6 h reaction. A second experiment consisted in acetylating the tannin with acetic anhydride with 5% pyridine catalyst weight/weight of catalyst on tannin. The last experiment consisted in acetylating the tannin for 2 h with respectively 1% and 2% pyridine and for 8 h with 5% pyridine. This later experiment was carried out for comparative  $^{13}\text{C}$  NMR analysis. The acetylation was carried out with excess acetic anhydride at 70 °C for a period of 6 h. After acetylation, the suspension was precipitated in iced water and centrifuged to separate the solution. The acetylated tannin powder was washed 5 times with distilled water and then air-dried for several days at ambient temperature. The melting point of the acetylated tannins did not vary much with the type of acetylation conditions and was always measured as being of 154 °C.

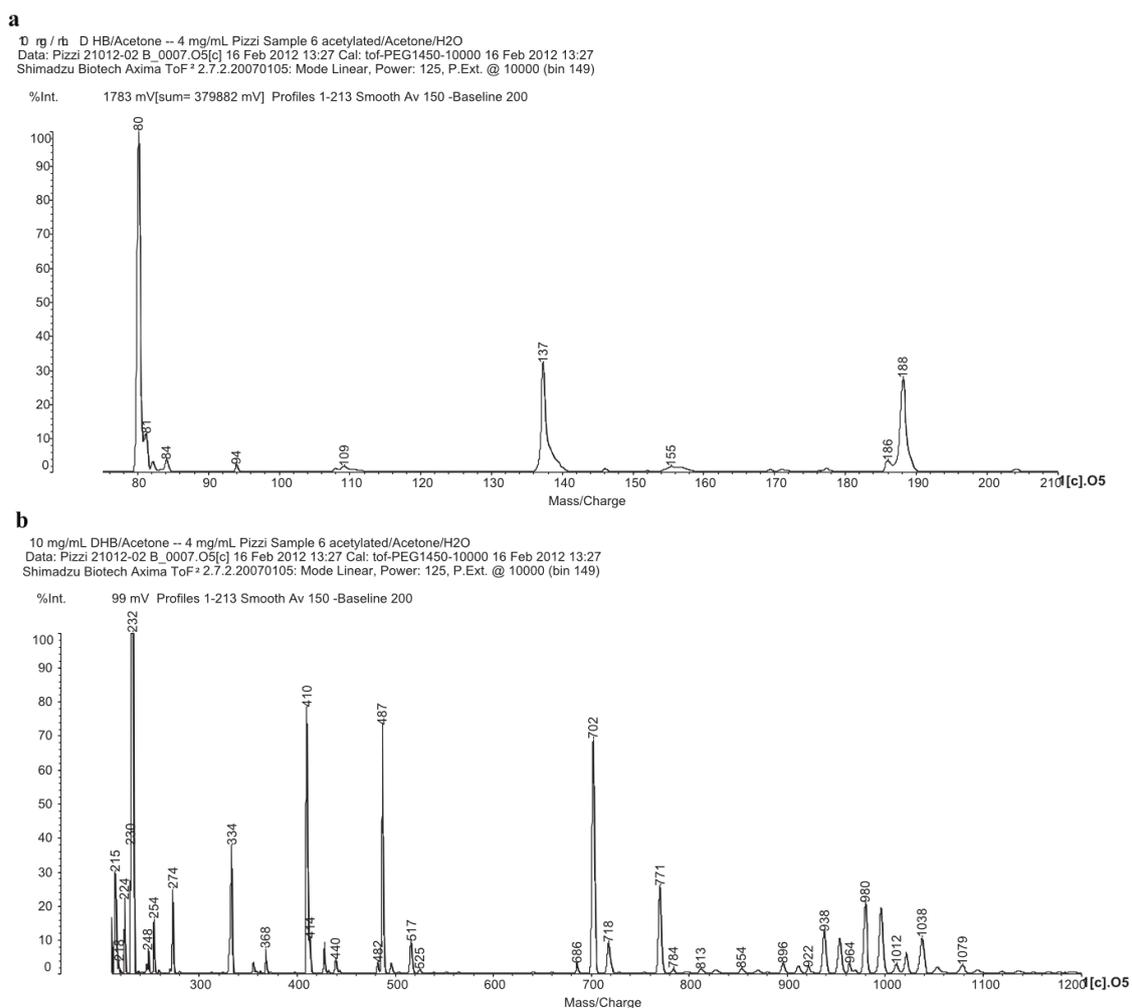


Fig. 2. MALDI-TOF spectrum of tannin reacted with acetic anhydride for 8 h using pyridine catalyst: (a) 80–210 Da range; (b) 200–1200 Da range; (c) 1200–4000 Da range; (d) detail of the series of peak between 1250 Da and 1600 Da shown in (c).

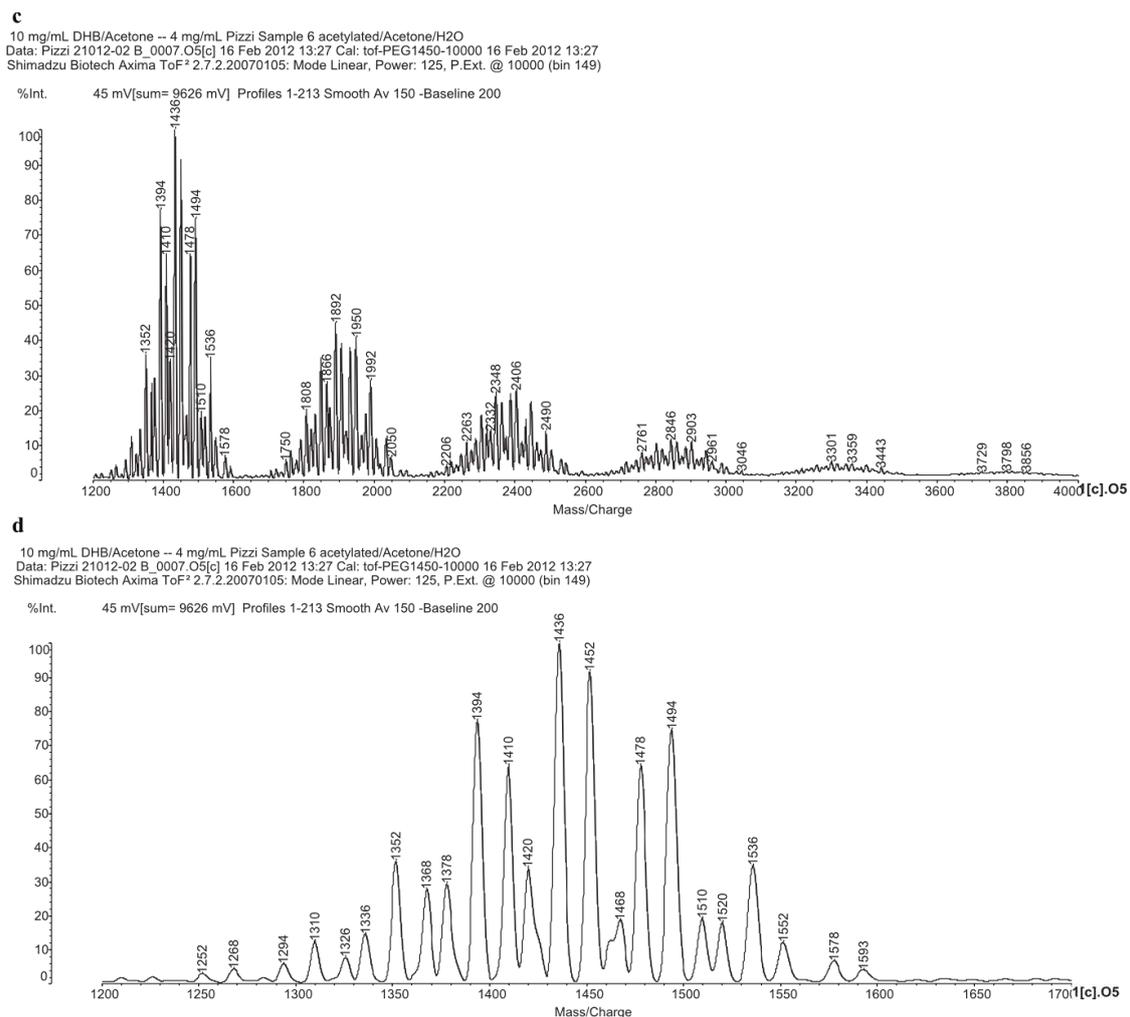


Fig. 2. (Continued).

## 2.2. Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight (MALDI TOF) mass spectrometry analysis

The MALDI-TOF spectra were recorded on a KRATOS Kompact MALDI AXIMA TOF 2 instrument under the same conditions as reported for previous work (Navarrete et al., 2010). The acetylated tannin samples were dissolved in acetone (4 mg/mL, 50/50% volume) and prepared as reported previously (Navarrete et al., 2010).

## 2.3. CP-MAS<sup>13</sup>C NMR

Solid state CP-MAS (cross-polarisation/magic angle spinning) <sup>13</sup>C NMR spectra of the oven-dried acetylated tannins were recorded on a Bruker MSL 300 spectrometer at a frequency of 75.47 MHz. Chemical shifts were calculated relative to tetramethyl silane (TMS). The rotor was spun at 4 kHz on a double-bearing 7 mm Bruker probe. The spectra were acquired with 5 s recycle delays, a 90° pulse of 5 s and a contact time of 1 ms. The number

of transients was 3000. The spectra were obtained with Total Sideband Suppression (TOSS).

## 3. Results and discussion

Four flavonoid units do exist in mimosa tannin. These are fisetinidin (labeled A), robinetinidin and catechin (both labeled B as presenting the same molecular weight and thus undistinguishable by MALDI analysis) and gallo catechin (labeled C). Acetylation of tannin without pyridine catalyst gave only a limited level of substitution and presented a lower variety of acetylated oligomers throughout the whole spectrum. This is noticeable from Fig. 1a–c where the number of acetylated species is low. Notwithstanding that the proportion of higher molecular weight oligomers is sensibly lower than the lower molecular weight oligomers (Fig. 1a) the number and variety of acetylated oligomers does increase as one passes from the lower molecular weight range (900–1800 Da) (Fig. 2b) to higher molecular range (1800–2700 Da) (Fig. 1c). Furthermore, the level of acetylation is relatively low and does not change much by

Table 1

MALDI-TOF peaks interpretation of mimosa tannin acetylated for 8 h with 5% pyridine catalyst. There are three repeating units at high molecular weights, one very present, namely  $(290 + 4 \times \text{CH}_3\text{CO}-)$  of value 456 Da, a second one also present but less, namely  $(304 + 5 \times \text{CH}_3\text{CO}-)$  of value 513 Da, and one rare of  $(304 + 6 \times \text{CH}_3\text{CO}-)$  of value 555 Da.

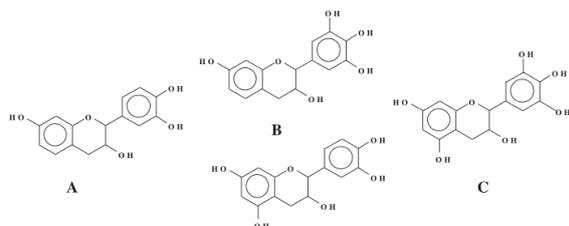
| Flavonoid unit types | Rel. proportions (%) | A     | B | C | Acetyl units       |
|----------------------|----------------------|-------|---|---|--------------------|
| 80                   | 100                  |       |   |   | Pyridine unreacted |
| 137                  | 34                   |       |   |   | Acetyl pyridine    |
| 274                  | 26                   | 1     |   |   |                    |
| 368                  | 9                    |       |   | 1 | 1                  |
| 410                  | 80                   |       |   | 1 | 2                  |
| 517                  | 10                   | 1     |   |   | 5                  |
| 525                  | 1                    |       | 1 |   | 5                  |
| 686(685)             | 3                    | 1     |   | 1 | 2                  |
| 702(702)             | 70                   |       | 1 | 1 | 2                  |
| 718                  | 10                   |       |   | 2 | 2                  |
| 896                  | 3                    | 2     | 1 |   | 1                  |
| 922                  | 2                    | 1     | 2 |   | 2                  |
| 938(936)             | 13                   |       | 3 |   | 1                  |
| 964                  | 4                    | 2     |   | 1 | 2                  |
| 980                  | 23                   |       | 2 |   | 9                  |
| 987 or               |                      | 1     |   | 2 | 2                  |
| 993                  | 21                   |       | 2 | 1 | 2                  |
| 1294                 | 7                    | 4     |   |   | 4                  |
| 1352                 | 37                   | 2     | 2 |   | 5                  |
| 1378                 | 30                   | 3     | 1 |   | 6                  |
| 1394                 | 79                   | 1     | 3 |   | 6                  |
| 1420                 | 35                   | 2     | 1 | 1 | 6                  |
| 1436                 | 100                  |       | 3 |   | 13                 |
| 1468                 | 20                   | 1012+ | 1 |   | 4                  |
| 1478                 | 65                   |       | 3 |   | 13                 |
| 1494                 | 76                   | 1038+ | 1 |   | 4                  |
| 1536                 | 35                   | 1079+ | 1 |   | 4                  |
| 1750                 | 7                    | 4     | 1 |   | 8                  |
| 1808                 | 20                   | 2     | 3 |   | 9                  |
| 1866                 | 28                   | 2     | 2 | 1 | 10                 |
| 1892                 | 46                   |       | 4 |   | 17                 |
| 1950                 | 42                   |       | 3 | 1 | 18                 |
| 1992                 | 30                   | 1079+ | 2 |   | 8                  |
| 2206                 | 5                    | 4     | 2 |   | 12                 |
| 2263                 | 12                   | 2     | 4 |   | 14                 |
| 2348                 | 26                   |       | 5 |   | 21                 |
| 2406                 | 27                   |       | 4 | 1 | 22                 |
| 2761                 | 8                    | 4     | 2 | 1 | 18                 |
| 2846                 | 12                   |       | 6 |   | 25                 |
| 2903 or              | 12                   |       | 5 | 1 | 26                 |
|                      |                      |       | 5 | 1 | 27                 |
| 3301                 | 5                    |       | 7 |   | 29                 |
| 3359                 | 5                    |       | 6 | 1 | 31                 |
| 3798                 | 3                    |       | 8 |   | 33                 |
| 3856                 | 3                    |       | 7 | 1 | 35                 |

lengthening the reaction time, thus there is practically no difference between the distribution of acetylated oligomers after 1 h and 6 h of reaction. This is clear indication that after an initial level of acetylation of some sites easier to acetylate, without any catalyst the reaction does not proceed further.

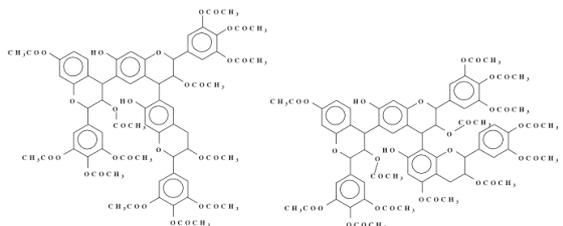
The situation is different once pyridine catalyst is added to the acetylation mixture (Fig. 2a–d). Fig. 2a–c and Table 1 show the distribution and type of acetylated tannin oligomers formed. As can be seen from Fig. 2c both the proportion of acetylated material is much higher than when the catalyst is absent (compare Figs. 2c and 1a) as well as within each block of peaks the variety and spread of different oligomers. Fig. 2a and b shows that the proportion of species of low molecular weight is rather low in the range 70–210 Da and 210–1200 Da. Fig. 2c shows the great proportion and variety of acetylated species formed in the reaction. The large distribution of different acetylated species within the same group of peaks of similar molecular weights is shown as example in Fig. 2d for the range 1250–1600 Da. In this range not less than 22 different acetylated species are found, and the distribution is approximately the same in the other groups of peaks shown in Fig. 2c. To take the example shown in Fig. 2d, comparing

with Table 1, one can distinguish that all the species in this range are in great majority tetraflavonoids formed by the coupling of three principal repeating units (A–C) with a very different level of acetylation. It is then the combination of different flavonoid types in the tetramer, superposed to the different level of acetylation of each oligomer that yields the numerous peaks within each group of peaks. In general the dominant type of oligomer in each group of peaks is the same with some exceptions. Thus, in the group of peaks within the 1250 Da and 1600 Da tetramers predominate but a minority of heavily acetylated trimers are also present. Analysis of all the different groups of peaks indicate that the two flavonoid units of type B, robinetinidin most and catechin second, are predominant in this tannin, as known by previous investigations (Pasch et al., 2001) and consequently the sites of which are more acetylated. Equally, as already known (Pasch et al., 2001), the longest oligomers are composed of 11 or 12 flavonoid units (Table 1). Combinations of these three masses can be used to calculate the masses of the oligomer peaks in the spectra according to the expression  $M + \text{Na}^+ = 23.0(\text{Na}) + 2$  (endgroups,  $2 \times \text{H}$ ) +  $272.3\text{A} + 288.3\text{B} + 302.3\text{C}$  to which must be added the mass of the  $\text{CH}_3\text{CO}-$  group multiplied the number of acetyl groups

present and subtracted of an equivalent number of hydrogens (Table 1).

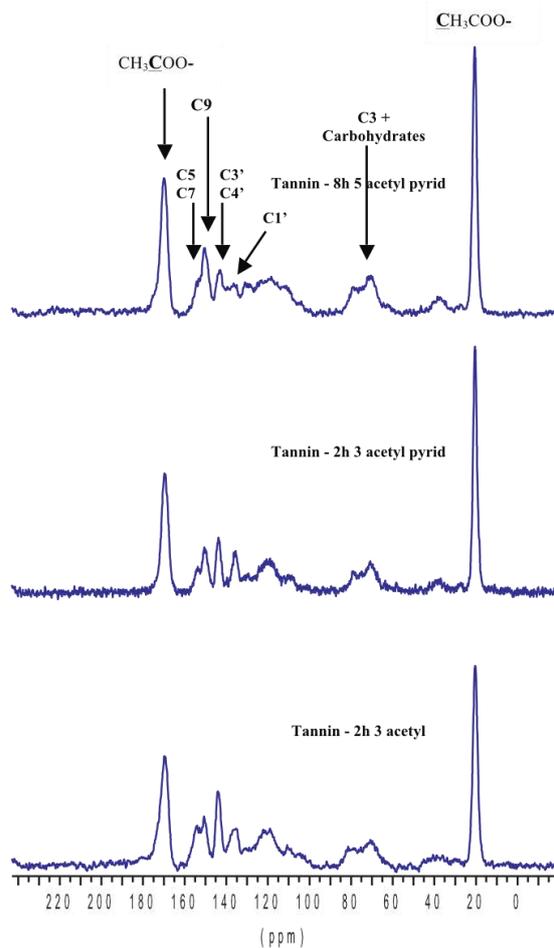


Thus, for example the main peak at 1436 Da in Table 1 and Fig. 2c can be any of the two following acetylated trimers all composed of three robinetinidin units or composed of one catechin and two robinetinidin flavonoid units. However, whatever of the two exists, and from previous MALDI-TOF analysis of mimosa tannin both coexist (Pasch et al., 2001), they carry thirteen acetyl groups and two hydroxyl groups not acetylated.



It is of interest to summarize the results of Table 1 by stating that in the higher molecular weight oligomers, for peaks over 1346 Da, the main acetylation occurs on the B-type units as shown by the series of 290 + X acetyl groups remarks on the table, with some rarer cases of heavily acetylated C-type units as well. The well-known predominance of B-type units in mimosa tannin accounts for the predominance of the acetylation of these units in the acetylated tannin.

The CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR shifts of the different features in flavonoid tannins are well known and are abundantly reported in the literature (Pizzi, 1994 and references therein). CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR shows the variation of the structure of the acetylated tannin according to the time of acetylation and the percentage of pyridine catalyst used for the reaction (Fig. 3). In Fig. 3, for all the different levels of acetylation, the peaks at 172 ppm (carboxyl of  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) and 20 ppm ( $\text{CH}_3-$  of  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) dominate the spectra. Equally the intensity of the C5, and C7 signals (155–156 ppm), thus of the C–OH carbons, decreases as they are reacted with the anhydride and acetylated. It indicates that the hydroxyl groups of the aromatic A ring of the flavonoids are definitely acetylated. The same occurs for the peaks of the C3 and C4 signals (145 ppm) which decrease with acetylation this time proving that the 6OH of the flavonoid's aromatic B-rings are also acetylated. The signals of C6, C5 and C2 shift, confirming that acetylation of the –OHs of the B-ring has indeed occurred. The C1 peak at 130 ppm decreases indicating that during the reaction some of the heterocyclic C-ring do open, a reaction easy to occur, although not all of them as noticeable by the invariance of the C9 peak at 152–153 ppm. The increase of the peak at 72 ppm with both length of reaction and increase of catalyst indicates that both the alcohol –OH on C3 as well as some of the hydroxyl groups present on the minority of carbohydrates in the extract are also acetylated. The NMR spectrum after 8 h acetylation and 5% pyridine catalyst thus indicates that all the hydroxyl groups of the flavonoid are acetylated. Whatever the level of acetylation this is relatively high in all cases, and in all cases the acetylated tannin is not anymore soluble in water and has become thermoplastic melting at 153–154 °C.



Fb :C:\NM RSPCI\ASPX32\LUCFb :C:\NM RSPCI\ASPX32\LUC54\001001.1R  
Fb :C:\NM RSPCI\ASPX32\LUCI\052001.1R

Fig. 3. CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR of (from bottom to top): (a) product of reaction of tannin with acetic anhydride: (a) reacted for 2 h with 3% pyridine catalyst, (b) reacted for 2 h with 1% pyridine catalyst, (c) reacted for 8 h with 5% pyridine catalyst.

#### 4. Conclusions

In conclusion, acetylation of flavonoid tannins is easy to occur and needs the presence of a catalyst to run to completion. The acetylated tannin is composed of species of different level of acetylation. All the different –OH groups of the flavonoid, both phenolic and alcoholic, are subject to acetylation. Whatever is the level of acetylation the acetylated tannin loses its solubility in water and becomes thermoplastic. In the case of the mimosa extract used here the predominance of acetylated B-flavonoid units is exclusively due to the predominance of these units. In such a tannin which is predominantly a pro-robinetinidin.

#### References

- Cottman, K.S., 1975. Polymer compositions containing esters of polyphenolic compounds as built in antioxidants. US Patent 3,984,372.
- Garcia, R., Pizzi, A., 1998a. Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins: Part 1. Final networks. J. Appl. Polym. Sci. 70, 1083–1091.

- Garcia, R., Pizzi, A., 1998b. Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins: Part 2. Polycondensation vs. autocondensation. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 1093–1110.
- Grigsby, W.J., Bridson, J.H., Lomas, C., Schrade, C., Elliot, J.-A., 2013. Esterification of condensed tannins and their impact on the properties of poly(lactic acid). *Polymers* (in press).
- Hemingway, R.W., Karchesy, J.J., Branham, S.J., 1989. *The Chemistry and Significance of Condensed Tannins*. Plenum Press, New York.
- Luo, C., Grigsby, W.J., Edmonds, N., Al-Hakkak, J., 2013. Vegetable oil thermosets reinforced by tannin-lipid formulations. *Acta Biomater.* 9, 5226–5233.
- Masson, E., Merlin, A., Pizzi, A., 1996a. Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins: Part I. Modified and non-modified tannins. *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 263–269.
- Masson, E., Pizzi, A., Merlin, A., 1996b. Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins: Part III. Micellar reactions vs. cellulose surface catalysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 1655–1664.
- Masson, E., Pizzi, A., Merlin, A., 1997. Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins: part 2. Flavonoid units effects. *J. Appl. Polym. Sci.* 64, 243–265.
- Navarrete, P., Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L., 2010. MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR characterisation of maritime pine industrial tannin extract. *Ind. Crops Prod.* 32, 105–110.
- Oo, C.W., Pizzi, A., Pasch, H., Kassim, M.J., 2008. Study on the structure of mangrove polyflavonoid tannins with MALDI-TOF mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.* 109, 963–967.
- Pasch, H., Pizzi, A., 2002. On the macromolecular structure of chestnut ellagitannins by MALDI-TOF mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 429–437.
- Pasch, A., Pizzi, A., Rode, K., 2001. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer* 42, 7531–7539.
- Perrier, E.M., Boumendjel, A., Bresson-Rival, D., 1998. Flavonoid esters and their use notably in cosmetics. US Patent 6,235,294.
- Ping, L., Pizzi, A., Zhou Ding, G., Brosse, N., 2011. Condensed tannins extraction from grape pomace: characterisation and utilisation as wood adhesives for wood particleboard. *Ind. Crops Prod.* 34, 907–914.
- Pizzi, A., 1983. Tannin-based adhesives. In: Chapter 4 in *Wood Adhesives Chemistry and Technology*. Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., 1994. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Giovando, S., 2009. Polymer structure of commercial hydrolysable tannins by MALDI-TOF mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.* 113, 3847–3859.

## 3 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les expérimentations présentées dans ce mémoire sont principalement axées sur des composites de deux branches distinctes : ceux dont la matrice est composée de résine tannin-hexamine, et ceux avec matrice tannin-alcool furfurylique. Bien que les objectifs initiaux soient sensiblement identiques pour les deux types, les résultats obtenus montrent que leurs propriétés les destinent à des applications différentes.

### 3.1 COMPOSITES TANNIN-HEXAMINE

La poursuite des expériences réalisées dans des travaux antérieurs a permis d'obtenir des composites dont les performances mécaniques sont bonnes et régulières, ainsi que de modifier le procédé de fabrication de manière à simplifier sa mise en œuvre, et réduire les pertes de matière lors du pressage.

Dans les premières études publiées sur la faisabilité des composites utilisant la résine tannin-hexamine [45] les tableaux présentant les caractéristiques mécaniques obtenues montrent une grande variabilité dans les caractéristiques physiques des composites (densité de 536 à 1317 kg/m<sup>3</sup>) ainsi que dans les modules d'élasticité (524 à 5790 MPa en tension et 3582 à 9837 MPa en flexion). Les valeurs de modules en flexion sont d'autant plus surprenantes que lors des essais reproduits dans les mêmes conditions, les résultats obtenus sont bien en dessous (aux alentours des 1300 MPa en flexion). Une erreur de calcul du module d'élasticité est ici l'explication la plus plausible, car ces valeurs dépassent en outre les performances de composites fibres naturelles-époxy réalisées par d'autres collaborateurs du projet ECOSHELL, et n'ont, à ce jour, pas été approchées avec les méthodes et matériaux décrits.

#### 3.1.1 PRESECHAGE

Les problèmes de performances mécaniques proviennent de deux phénomènes liés à la présence d'eau en large quantité dans le prépreg. Au pressage, la vapeur formée contribue grandement à la formation de vides dans la matrice, et disperse le renfort fibreux sur une plus large surface, d'où une baisse de la fraction volumique de fibres. Les tests réalisés ont montré que quel que soit le cas de figure, le pourcentage d'eau nécessaire à une bonne polymérisation de la matrice est d'environ 20% de la masse sèche du composite, et que

l'évacuation de l'eau excédentaire a des effets positifs sur les caractéristiques mécaniques. Aucun étalement visible des fibres ne se manifeste, et on constate une plus grande homogénéité de la matrice. La densité globale du composite passe alors d'environ 700 à 1200 kg/m<sup>3</sup>. Cette augmentation de densité s'accompagne d'une augmentation significative des caractéristiques mécaniques, le module d'élasticité en flexion passant de 1300 MPa à 3500 MPa en moyenne avec un séchage partiel.

Le pré-séchage du composite a été réalisé de deux manières différentes pour atteindre les 20% d'humidité moyenne. La première est le séchage dans une enceinte ventilée avec pesée régulière jusqu'à atteindre la valeur voulue, immédiatement suivi du pressage. La deuxième méthode employée est le séchage complet du prépreg à l'air libre jusqu'à ce qu'il atteigne son point d'équilibre, il est ensuite ré-humidifié avant pressage en pulvérisant la quantité d'eau nécessaire sur les deux faces. La deuxième méthode s'est révélée être la plus performante.

Avec le séchage partiel, le prépreg présente une humidité à cœur plus importante que sur les faces, de plus, lors du pressage, la chaleur des plaques fait migrer la vapeur des faces vers le cœur. Il y a donc un défaut d'eau sur les faces du composite et un excédent à cœur. Mécaniquement, les composites réalisés par cette méthode n'atteignent pas leurs performances mécaniques optimales, les faces n'étant pas totalement polymérisées. De plus l'excédent d'eau à cœur a une tendance à créer des fractures dans le plan du composite, qui limitent le transfert des efforts de cisaillement lors d'une sollicitation en flexion. Le confinement dans une enceinte hygrométrique pour tenter d'obtenir une humidité homogène dans l'épaisseur du composite a eu pour résultat la prolifération de moisissures à la surface du prépreg.

Le séchage complet offre trois avantages sur le séchage partiel. D'une part les prépregs peuvent être stockés pour une utilisation à la demande, ce qui est d'un intérêt certain pour une utilisation à l'échelle industrielle. La répartition de l'humidité se fait à l'inverse du cas précédent. L'eau présente sur les faces est chauffée et vaporisée, polymérisant d'abord la résine sur les faces, puis la vapeur est progressivement poussée vers le cœur du composite. Il en résulte une meilleure homogénéité du composite dans son épaisseur, et de meilleures caractéristiques mécaniques, et on n'observe plus de fissures à cœur. Le troisième point est le fait que l'eau se situant sur les faces du prépreg, il est alors possible de fabriquer des composites multicouches ayant une bonne cohésion interne, ce qui n'était pas le cas avec les méthodes employées précédemment. Sous l'action de l'eau, la résine séchée retrouve une certaine viscosité, permettant au pressage d'obtenir une jonction plus homogène entre deux prépregs.

### 3.1.2 RETRAIT DE LA SOUDE

Un autre point sur lequel des améliorations ont été apportées est la modification de la formulation de la résine, pour l'adapter une utilisation en proportions plus importantes. En effet, la formulation telle qu'elle a été employée au début de l'étude est celle utilisée pour la colle de tannins. Celle-ci comporte une certaine quantité de soude, permettant une meilleure réticulation de la résine par modification de la réactivité des tannins [25] [26]. Cette soude n'est pas consommée lors de la réaction et subsiste donc en produit inerte au sein de la matrice du composite. Il a été remarqué que le caractère hygroscopique de la soude cause une augmentation substantielle du gonflement des composites en immersion en eau froide, effet non désirable au vu des exigences des normes sur l'utilisation des panneaux de fibres rigides [46].

La suppression de la soude dans la formulation de la résine a eu deux effets. Le premier étant la diminution du gonflement des composites, de 16% initialement jusqu'à 11% environ, ce qui permet de passer d'une restriction au simple usage général en milieu sec à une utilisation comme panneau travaillant en milieu sec et comme panneau d'usage général en milieu humide selon la norme. De plus les performances mécaniques des composites réalisés sans soude sont plus hautes que celles de ceux réalisés avec, le module d'élasticité passant d'une moyenne de 4,4 GPa à 5,5 GPa en traction, et de 47 à 55 MPa pour la résistance à rupture. Ce dernier résultat est pour le moins surprenant, car selon la théorie, le taux de réticulation de la résine sans soude doit être inférieur à celui de la formulation initiale. L'explication de ce phénomène n'est pas encore connue.

## 3.2 POTENTIEL DES RESINES TANNIN-FURFURYLIQUE

La résine tannin-alcool furfurylique n'est pas une nouveauté en soi, étant utilisée depuis plusieurs années comme liant pour les moules en sable de fonderie. Cependant, il semble que son emploi soit resté confiné à ce domaine et qu'on n'en retrouve que peu de traces dans la littérature.

### 3.2.1 MANUFACTURE DE PLASTIQUES

La résine tannin-alcool furfurylique est capable à elle seule de donner un plastique rigide de qualité. Les essais mécaniques ont montrés que la résine, bien que moins rigide qu'un

polystyrène (Module de Young de 2,2 GPa contre 3,9 GPa), sa résistance à rupture en compression est deux fois supérieure. La dureté de surface (Brinell) se situe entre celle du polystyrène et d'un acrylique, et le plastique une fois durci possède une température de transition vitreuse plus élevée que la plupart des plastiques synthétiques du commerce. Autre point d'importance, cette résine est composée à plus de 99% de produits issus de ressources naturelles. Toutefois, il y a encore des points sur lesquels il serait intéressant d'apporter des améliorations.

Le premier serait de limiter le retrait de la résine. Bien que non mesuré, il est à ce jour relativement important et est un frein lors du moulage de pièces anguleuses du fait du caractère assez cassant de la résine. Il se forme facilement des microfissures, soit en surface soit à cœur, ce qui limite les performances du plastique lorsqu'il est soumis à des efforts en tension. Il a été remarqué que le retrait est favorisé par deux choses : la proportion de tannins employés, et la quantité d'eau contenue dans le mélange.

Les tannins contenus dans le mélange remplissent plusieurs rôles. Le premier étant celui de copolymère dans la réaction de condensation de la résine, ils servent aussi de charge dans le matériau final et réduisent la réactivité du mélange liquide vis-à-vis du catalyseur. Les études semblent montrer qu'en milieu acide, seule une faible partie (environ 6%) des tannins réagissent réellement avec l'alcool furfurylique [31] le reste étant alors présent comme charge. A défaut de pouvoir forcer la réaction entre tannin et alcool furfurylique, il serait envisageable de réduire la quantité de tannins, et les remplacer par un autre type de charge.

L'eau est un élément présent dans la résine mais non souhaité. Elle est apportée en tant que solvant pour la solution de catalyseur, par le biais des tannins dont la poudre est à environ 4% d'humidité et enfin elle est le produit de la réaction entre deux molécules d'alcool furfurylique. La pré-polymérisation en sous vide s'est révélé être un moyen simple et relativement efficace pour retirer une partie de l'eau avant le durcissement complet.

Un autre point sur lequel des améliorations pourraient être apportées est l'augmentation de la quantité de tannins réagissant dans le mélange. L'ajout d'une étape de transformation de l'alcool furfurylique (ou du moins une partie) en 2-5 bis(hydroxyméthyl)furane par réaction avec le formaldéhyde permettrait peut-être de réaliser cet objectif, car il est décrit comme un composé bien adapté aux réactions de polycondensation dans la littérature [29]. Si les améliorations des propriétés sont présentes, bien que l'utilisation de formaldéhyde fasse perdre un peu de son aspect biosourcé au plastique, les dangers d'utilisation resteraient limités car très peu de formaldéhyde libre serait potentiellement présent à la fin de la réaction, certaines catalyses pour la production de 2-5 bis(hydroxyméthyl)furane pouvant avoir des rendements supérieurs à 97%. [47]

Dernier point, il serait utile de faire une étude plus approfondie sur les additifs qui peuvent être employés avec ce système. Pour le moment, le glyoxal a été employé avec succès dans le mélange comme agent plastifiant. Les propriétés mécaniques n'ont pas été testées, mais on remarque une diminution des fissures au sein de la résine polymérisée. L'utilisation combinée du polyéthylène glycol comme additif et de l'acide formique comme catalyseur ont donné un bloc de résine viscoélastique stable dans le temps. Il serait donc possible de faire grandement varier les propriétés du matériau en utilisant les produits adaptés.

### 3.2.2 MATERIAUX COMPOSITES

De par ses bonnes propriétés mécaniques en tant que plastique, la résine est donc un candidat potentiel à la manufacture de composites. La réactivité du mélange et la rapidité avec laquelle la polymérisation s'effectue a permis de fabriquer des composites en des temps de pressage très courts, en dessous de deux minutes, adaptés aux lignes de production exigeantes. Du fait que la résine à l'état liquide ne contienne quasiment pas d'eau, son imprégnation dans le renfort de fibres est beaucoup plus facile qu'avec les résines à base aqueuse, comme le tannin-hexamine vu précédemment, car les fibres absorbent le solvant plus lentement. En comparaison des composites tannin-hexamine, à densité équivalente, les composites tannin-alcool furfurylique sont plus performants mécaniquement. La capacité du mélange tannin alcool furfurylique à réagir avec la plupart des acides et les modifications de propriétés vues précédemment que cela engendre en fonction des couples catalyseur-additif, pourrait potentiellement permettre d'adapter les caractéristiques du matériau en fonction de l'utilisation envisagée. Là encore des recherches plus approfondies sont nécessaires.

Actuellement la fabrication de panneaux composites de plus haute densité ayant des caractéristiques mécaniques plus élevées pose encore des problèmes. L'inévitable production d'eau lors de la réaction pose des problèmes similaires à ceux des composites tannin-hexamine. Dans le cas où la température de pressage est élevée, la pression de vapeur aura tendance à chasser la résine du cœur vers l'extérieur du composite, augmentant la porosité du matériau et dispersant les fibres dans le cas d'un non-tissé. L'emploi de faibles températures (<110°C), même avec des temps de pressage longs (>30min) ne permettent pas un durcissement complet de la résine, ce qui nécessite alors une phase de cuisson supplémentaire en étuve s'accompagnant généralement de déformations sur la pièce. Il est probable qu'à ces températures plus basses, l'acide contenu dans la formulation soit en partie consommée par réaction avec les fibres, dégradant ses dernières et diminuant la réactivité du mélange.

Une possible piste d'amélioration serait l'exploration de la gamme de températures entre 110 et 220°C en faisant varier les temps de pressage, afin d'observer le comportement du prépreg et la qualité du composite en sortie de presse. Potentiellement il serait encore possible d'accroître dans une certaine mesure la densité du composite sans changer de méthode ni de formulation. En revanche, l'augmentation de la proportion d'acide dans le mélange n'est pas envisageable sous peine de réduire drastiquement la pot-life de la résine (évaluée à plusieurs heures avec 0.9% de pTSA, elle n'est que de 8min avec 1%). Il serait toutefois intéressant d'essayer de remplacer le pTSA par d'autres acides, dont les réactivités différentes vis-à-vis des fibres et de l'alcool furfurylique permettraient de conserver un faible temps de réaction même lorsque le mélange est imprégné dans le renfort.

### 3.3 ACÉTYLATION DES TANNINS

Le procédé d'acétylation permet une modification importante des propriétés de certains produits, entre autres en remplaçant tout ou partie des groupements OH présents par des groupes acétyles. Par exemple l'acétylation du bois permet d'accroître grandement sa stabilité dimensionnelle en réduisant son caractère hygroscopique. Dans le cas de la lignine acétylée, qui présente elle-même un caractère thermoplastique, elle peut servir d'additif pour des plastiques de moulage par injection [48] ainsi que de précurseur pour la fabrication de polyuréthanes thermoplastiques [49]. Du fait des similitudes structurales entre les tannins et la lignine (composé phénolique avec plusieurs groupes hydroxyles), l'acétylation des tannins a été envisagée pour voir s'ils présentaient ensuite les mêmes types de caractéristiques que la lignine. En l'état, il a été remarqué que les tannins acétylés peuvent être employés comme plastifiant pour l'acide polylactique (PLA) avec une grande efficacité.

Il a aussi été constaté que les tannins acétylés présentent le même caractère thermoplastique que la lignine acétylée. De plus, les tannins acétylés ne semblent pas, ou peu sensibles à l'humidité, étant insolubles dans l'eau (une fois la réaction d'acétylation terminée, les tannins sont récupérés par précipitation dans de l'eau froide). La température de fusion mesurée à l'aide de la TMA est de 150°C.

Malgré ces propriétés intéressantes, il ne semble pas envisageable d'utiliser les tannins acétylés dans cet état comme matrice pour la manufacture de composites. Bien que thermoplastique, le solide obtenu une fois la poudre chauffée et moulée est très friable et ne supporte des efforts que très modérés. Trois plaques de composites de petites dimensions ont toutefois été réalisées mais non testées en raison de leur trop grande souplesse.

Ceci n'est pas particulièrement surprenant, étant donné le fait que les polyflavonoïdes acétylés ne présentent qu'un très faible degré de polymérisation, d'où une structure peu intègre. Afin d'obtenir un matériau avec de meilleures propriétés, il pourrait être envisagé d'augmenter ce degré de polymérisation soit avant, soit après la réaction d'acétylation. Les voies classiques de polymérisation, avec du formaldéhyde par exemple, permettraient d'obtenir de plus longues chaînes de polyflavonoïdes en laissant suffisamment de groupement hydroxyles libres pour l'acétylation.

## 4 BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Forkner, M.D. Hunter, A.E. Hagerman P.W. Hartzfeld, "Determination of hydrolyzable tannins (gallotannins and ellagitannins) after reaction with potassium iodate," *J. Agr. Food Sci.*, vol. 50, pp. 1785-1790, 2002.
- [2] A.E. Hagerman, "Hydrolyzable tannin structural chemistry," 2002.
- [3] E. Kulvik, "Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives," *Adhesives Age*, vol. 19, pp. 19-21, 1976.
- [4] E. Kulvik, "Chestnut wood tannin extract as a cure accelerator for phenol-formaldehyde wood adhesives," *Adhesives Age*, vol. 20, pp. 33-34, 1977.
- [5] G. Tondi, *Développement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovateurs - Mousses rigides et produits de préservation du bois*. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy, France, 2009.
- [6] E. Paulus D.G. Roux, "Condensed tannins VIII - The isolation and distribution of interrelated heathwood components of *Shinopsis* species," *Biochem.*, vol. 78, pp. 785-789, 1961.
- [7] D.G. Roux E. Drewes, "Condensed tannins XV - Interrelations of flavonoid components in wattle-bark extract," *Biochem.*, vol. 87, pp. 167-172, 1963.
- [8] A. Stephanou A. Pizzi, "A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. I: non colloidal performance rearrangements," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 2109-2124, 1994.
- [9] A. Stephanou A. Pizzi, "A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. II: colloidal state reactions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 2125-2130, 1994.
- [10] A. Pizzi D. Thompson, "Simple <sup>13</sup>C NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, pp. 107-112, 1995.
- [11] D. Ferreira, H.K.L. Hundt, E. Malan D.G. Roux, "Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application," *Appl. Polym. Symp.*, vol. 28, pp. 335-353, 1975.

- [12] A.Pizzi, "Tannin-formaldehyde exterior wood adhesives through flavonoid B-ring crosslinking," *J. Polym. Sci.*, vol. 22, pp. 2397-2399, 1978.
- [13] A.Pizzi, *Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives*. Ph.D. Thesis, University of the Orange free state, Orange, Afrique du sud, 1977.
- [14] H.O. Scharfetter A.Pizzi, "The chemistry development af tannin-based weather- and boiled-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, pp. 1745-1746, 1978.
- [15] D.G. Roux A.Pizzi, "The chemistry and development of tannin-based weather- and boiled-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, pp. 1945-1954, 1978.
- [16] G. Urbach W.E. Hillis, "The reaction of (+)-catechin with formaldehyde," *J. Appl. Chem.*, vol. 9, pp. 474-482, 1959.
- [17] G. Urbach W.E. Hillis, "The reaction of polyphenols with formaldehyde," *J. Appl. Chem.*, vol. 9, pp. 665-673, 1959.
- [18] K.F. Plomley, "Tannin-formaldehyde adhesives," *Australia, Commonwealth Sci. Ind. Res. Organ. Div. For. Prod. Techn.*, vol. 46, pp. 16-19, 1966.
- [19] A.Pizzi, "Tannin-based adhesives," *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, vol. 18, pp. 247-315, 1980.
- [20] A. Pizzi, D. du T. Rossouw H.Scharfetter, "IUFRO Conference on Wood Gluing," , Merida, Venezuela, 1977.
- [21] K.F. Plomley, "Tannin-formaldehyde adhesives for wood.II – Wattle tannin adhesives," *Australian J. Appl. Sci.*, vol. 15, pp. 171-182, 1964.
- [22] H.M. Saayman, Leather Industries Research Institute, Grahamstown, Afrique du Sud, L.I.R.I. Res. Bull., 466 1971.
- [23] J.A.F. Gardner H. McLean, "Bark extractives in adhesives," *Pulp Pap., Mag. Can.*53, vol. 9, pp. 111-114, 1952.
- [24] L.H. Bock F.W. Herrick, "Adhesives from bark extracts," *Forest Prods. J.*, vol. 8, pp. 269-274, 1958.

- [25] A. Pizzi C. Kamoun, "Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener. Part 1. Mechanisms," *Holzforsch. Holzverw.*, vol. 52, pp. 16-19, 2000.
- [26] A. Pizzi C. Kamoun, "Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener. Part 2. Recomposition of intermediate reactive compound," *Holzforsch. Holzverw.*, vol. 52, pp. 66-67, 2000.
- [27] N.J.L. Megson, *Phenolic resins chemistry*. Londres: Butterworths, 1958.
- [28] D. du T. Rossouw, *Reaction kinetics of phenols and tannins with aldehydes*. University of South Africa, Pretoria, Afrique du sud: M.Sc.Thesis, 1979.
- [29] N.M. Belgacem A. Gandini, "Furans in polymer chemistry," *Progr. Polym. Sci.*, vol. 22, pp. 1203-1379, 1997.
- [30] N.M. Belgacem, A. Gandini M. Choura, "Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 3839-3850, 1996.
- [31] R.W. Hemingway L.Y. Foo, "Condensed tannins: reactions of model compounds with furfuryl alcohol and furfuraldehyde," *J. Wood Chem. Techn.*, vol. 5, pp. 135-158, 1985.
- [32] A. Pizzi U.H.B. Abdullah, "Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde," *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 71, pp. 131-132, 2013.
- [33] B. Kurek, "Les fibres naturelles: originalités, propriétés, qualités et défauts.," in *Journée technique "matériaux" renforcés fibres naturelles et matériaux issus de ressources renouvelables, appliqués en plasturgie*, Pôle européen de plasturgie, Bellignat, France, 2006.
- [34] D.M. Bruce, J.F.V. Vincent, G. Jeronimidis D.G. Hepworth, "The manufacture and mechanical testing of thermosetting natural fibre composites," *Journal of material science*, vol. 35, pp. 293-298, 2000.
- [35] Fogtdal, *Autour du fil, l'encyclopédie des arts textiles*. Paris, 1990.
- [36] P.O. Oleson, *Perspectives on the performance of natural plant fibers*. Copenhague, Dannemark: Plant fibre laboratory, Royal veterinary and agricultural university.
- [37] L. Augier, *Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulatio, caractérisation, durabilité et recyclabilité*. Toulouse:

Laboratoire de chimie agro-industrielle - Institut national polytechnique de toulouse, 2007.

- [38] Association Lin Demain. [Online]. <http://asso-lin-demain.e-monsite.com/pages/mes-pages/traitement-des-fibres-1.html>
- [39] A. Latteri, G. Recca, G. Cicala G. Cristaldi, "Composites based on natural fibre fabrics," in *Woven Fabric Engineering*, Sciyo, Ed.: Polona Dobnik Dubrovski, 2010, ch. 17, pp. 317-342.
- [40] EPH/fla, "Présentation journée technique du PEP," , 13 septembre 2006.
- [41] H. Takagi, R. Osugi, Z. Yang K. Liu, "Effect of lumen size on the effective transverse thermal conductivity of onidirectional natural fiber composites," *Composite Sci. and Tech.*, vol. 72, pp. 633-639, 2012.
- [42] Construire en Chanvre. [Online]. [http://www.construction-chanvre.asso.fr/performances\\_fr\\_20\\_31.html](http://www.construction-chanvre.asso.fr/performances_fr_20_31.html)
- [43] R. Kueny, F. Lecoanet, B. Massetau, D. Carpentier, A. Krebs, F. Loiseau, S. Molina, M. Ragoubi A. Pizzi, "High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites," *Ind. Crops Prod.*, no. 30, pp. 235-240, 2009.
- [44] Premix. [Online]. <http://www.premix.com/materials/smc.php>
- [45] F. Loiseau B. Massetau, "Composites industriels écologiques à base de fibres et matrices naturelles," *ENSTIB Research Report*, pp. 1-57, 2009.
- [46] Norme Française NF EN 622-2, Panneaux de fibres, Partie 2 : Exigences pour panneaux durs, 2004.
- [47] A. Finiels, P. Geneste, C. Moreau J. Lecomte, "Selective hydroxymethylation of furfuryl alcohol with aqueous formaldehyde in the presence of dealuminated mordenites," *Applied Catalysis A: General*, vol. 168, pp. 235-241, 1998.
- [48] J. Park, S. Kim, J. Lee, J.W. Cho H. Jeong, "Use of acetylated softwood kraft lignin as filler in synthetic polymers," *Fibers and Polymers*, vol. 13, pp. 1310-1318, 2012.
- [49] J. Park, S. Kim, J. Lee, N. Ahn, H.G Roh H. Jeong, "Preparation and characterisation of thermoplastic polyurethanes using partially acetylated kraft lignin," *Fibers and*

*Polymers*, vol. 14, pp. 1082-1093, 2013.





## Résumé

Les résines synthétiques sont utilisées dans de nombreux domaines d'applications, y compris dans des secteurs de haute technologie. Cependant, étant principalement issus de la chimie pétrolière, dans de nombreux domaines d'applications on cherche à remplacer tout ou partie des matériaux d'origines synthétiques par des équivalents issus de produits biosourcés et renouvelables. Les matériaux composites ne font pas exception à la règle et bien que pour certaines applications de pointes les composites synthétiques ne peuvent pas être substitués, il existe de nombreux domaines où la transition vers des matériaux plus écologiques a déjà débuté.

Les tannins sont des produits issus de la chimie végétale qui possèdent une bonne réactivité et qui peuvent remplacer des produits similaires dérivés du pétrole. C'est le cas des tannins condensés qui présentent des caractéristiques de réactivité proches de celles du phénol. Utilisées depuis plusieurs années dans des colles pour les produits à base de bois, les résines de tannin n'ont pas fait l'objet de recherches approfondies pour la fabrication de matériaux composites.

Le travail présenté ici est axé sur trois projets visant à développer des matériaux composites de hautes performances en utilisant à la fois des résines à base de tannins condensés et des renforts de fibres végétales.

1. Le premier projet a pour but de développer un composite thermodurcissable à base de la résine tannin/hexamine déjà employée comme colle pour panneaux de particules. Une étude avait démontré la faisabilité du principe mais de nombreux problèmes pratiques restaient à résoudre pour obtenir un processus de fabrication fiable et compétitif.
2. Le but du deuxième projet est l'étude et le développement de composites dont la matrice est constituée d'un copolymère de tannins et d'alcool furfurylique. Les propriétés des résines furaniques et la possibilité de les faire réagir avec des composés phénoliques en font des candidates potentielles à la fabrication de composites de haute performances.
3. Le dernier projet vise à produire des tannins acétylés en suivant les méthodes utilisées pour la lignine, à vérifier s'ils présentent le même caractère thermoplastique et le cas échéant à les tester pour la fabrication de matériaux composites.

## Abstract

Synthetic resins are used in a large variety of applications, including high technology. However they are mostly derived from oil-based chemistry and in several domains there are some researches to replace them in some extent by renewable bio-based equivalents. Composite materials are no exception and even if there are some cutting edge technologies where synthetic composites can't be replaced, transition to more ecological materials have already begun in numerous applications.

Tannins are plant chemicals that show a good reactivity and so they can replace similar products from oil chemistry. This is the case for condensed tannins that have reactivity mechanism similar to that of the phenol. They have been used for several years in wood glues, but no in depth study have been carried out on their potential in composite manufacturing.

The work presented here can be split into three projects aiming at the development of composite materials of high performances using both tannin based resins and natural fibers reinforcement.

1. The first project aims to develop a thermosetting composite based on the same tannin/hexamine resin already as glue for particleboards. A previous study shown that it was feasible but numerous problems needed to be solved in order to obtain a reliable and competitive manufacturing process.
2. The goal of the second project is the study and the development of composites which matrix is based on a copolymer of tannin and furfuryl alcohol. Furanic resins show good properties and their capability to react with phenolic compounds makes them potential candidates for the manufacturing of high performances composites.
3. The last project's objective is the production of acetylated tannins by using similar methods than that used for lignin, to check if they present the same thermoplastic behavior and if yes, to test them in composite manufacturing.