



**HAL**  
open science

# Développement de trois différents types de matériaux innovants à base de tannins

Marion Thébault

► **To cite this version:**

Marion Thébault. Développement de trois différents types de matériaux innovants à base de tannins. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0202 . tel-01751169

**HAL Id: tel-01751169**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751169>**

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>



Collège Sciences et Techniques

THESE

Présentée devant l'Université de Lorraine

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole doctorale RP2E

Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres

Par

Marion THEBAULT

---

---

## Développement de trois différents types de matériaux innovants à base de tannins

---

---

Sous la direction d'Antonio PIZZI et d'Emmanuel FREDON

Soutenue publiquement le 16 décembre 2014.

**Président du jury :** Prof. Luc Avérous, Université de Strasbourg.

**Rapporteurs :**

Prof. Frédéric Pichelin, Université des Sciences Appliquées de Berne, Suisse.

Prof. Marie-Pierre Laborie, Université de Freiburg, Allemagne.

**Examineurs :**

Prof. Antonio Pizzi, Université de Lorraine, Epinal.

Dr. Fredon, Université de Lorraine, Epinal.



# REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué au bon déroulement de ma thèse pendant ces presque trois ans passés sur le campus de l'ENSTIB.

Je tiens à remercier en premier lieu le Pr. Antonio Pizzi, mon directeur de thèse, qui au commencement m'a proposé de travailler en thèse de doctorat sur le thème des matériaux issus d'agro-ressources, à commencer par les résines d'huiles végétales ozonolysées et de tannins. De ces trois années, je me souviendrai toujours de sa confiance, de son optimisme et surtout de son encouragement malgré les aléas et les retournements de situations qui ont parfois perturbé la direction des travaux.

Je remercie aussi le Dr. Emmanuel Fredon, mon co-encadrant, d'avoir accepté de suivre mes travaux. Ses suggestions et ses idées ont été d'une grande aide pour leur avancement. Je le remercie aussi de m'avoir permis d'encadrer des groupes de travaux pratiques de chimie du bois auprès des élèves ingénieurs de l'ENSTIB.

Mes remerciements vont ensuite au Pr. Alain Celzard, au Dr. Vanessa Fierro, Alicia Martinez de Yuso et Andrzej Szczurek de l'Institut Jean Lamour; nous avons conjointement mené les études sur les mousses de tannins dans le cadre du projet Icotex et les résultats de caractérisations sont issus de leur contribution.

Je n'oublie pas non plus l'aide précieuse apportée par Mme Marie-Laure Antoine et Mme Christelle Perrin pour l'aide à la prise en main des instruments de mesures physico-chimiques, et les commandes de produits nécessaires à la réalisation de ces travaux.

Je remercie également Mme Linda Bosserr, notre secrétaire du Lermab préférée, pour nous avoir facilité les démarches administratives et nos remboursements, et pour sa bonne humeur habituelle.

Un grand merci également à Jean-Jacques Balland et toute l'équipe de l'atelier : John, Cyril, Bruno, Éric, Lucien Tristan, Cédric, pour le prêt d'outils, la fabrication minutieuse de certains équipements, l'installation de matériels et les dépannages au niveau du laboratoire, sans oublier la contribution de Najette et Sylvie pour nous avoir maintenu les lieux propres, dans la mesure du possible.

Merci également à Béatrice Augier et Annie Morel du centre de documentation de l'ENSTIB pour les prêts d'ouvrages et les commandes de certaines publications, ainsi que pour l'impression de ce long document. Sans oublier Amira qui a permis la réservation des salles à l'ENSTIB, et chez qui on allait se ravitailler en papier.

J'éprouve enfin une immense gratitude envers mes collègues et amis ; Clément, Marie-Christine, Flavia, Gisèle, Alix, Arnaud, Raphaël, Sabrina, Xinjun, Xiaojian, Luda, Umami, Van Dang, Paola, Cecilia, Alicia, Andrzej, Maxime, Sébastien, Quentin, Esmail, Davod, Thouraya, Siham, Kaouthar, Jizhi, Haiyang, Jun, Rezvan. Leur amitié et leur sympathie, ainsi que tous les moments et événements que nous avons pu partager ensemble ; anniversaires, sorties au restaurant, sorties au cinéma, ballades, ont été infiniment précieux, et je garderai grâce à eux un souvenir heureux de cette période, longue et courte à fois.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>5</b>
<b>1 PRESENTATION GENERALE DES TANNINS.....</b>	<b>8</b>
1.1 DESCRIPTION ET PROPRIETES.....	8
1.2 CLASSIFICATION GENERALE DES TANNINS.....	9
1.2.1 Les tannins hydrolysables :.....	9
1.2.2 Les tannins condensés :.....	10
L'EXTRACTION.....	16
1.2.3 Préparation de l'extrait de bois de Châtaignier.....	17
1.2.4 Préparation de l'extrait de bois de Quebracho.....	17
1.2.5 Préparation de l'extrait de Mimosa.....	18
<b>2 REACTIVITE DES TANNINS CONDENSES.....</b>	<b>19</b>
2.1 REACTION AVEC LE FORMALDEHYDE.....	19
2.2 REACTION AVEC LE GLYOXAL.....	22
2.3 REACTION AVEC D'AUTRES ALDEHYDES.....	24
2.4 REACTION AVEC L'HEXAMINE.....	24
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>27</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Les polymères issus de la chimie du pétrole font partie de notre quotidien depuis leur essor vers le milieu du XXe siècle. La demande en pétrole pour des applications d'énergie et de chimie ne cesse de croître d'années en année, surtout avec la demande des pays émergents. Cette demande de plus en plus importante dans le monde entier attise la crainte des experts de voir les ressources pétrolières s'épuiser dans les années à venir [1] bien que ce sujet soit l'objet de débats entre scientifiques depuis des années. En effet, de nouvelles ressources pétrolières sont découvertes, encore ces dernières années, notamment sous forme de gaz de schistes. Cependant, la majorité des systèmes économiques mondiaux reposant sur ce que l'on appelle communément le « prix du baril », les effets se font ressentir dans tous les domaines: économique, bien sûr, mais aussi politique et social.

Parallèlement, ces dernières décennies ont vu naître de par le monde une volonté croissante de développements écologiques avec comme leitmotiv la protection et la préservation de l'environnement. Le bilan carbone de la filière pétrolière divergeant de ces valeurs, on a assisté à un réel regain d'intérêt pour toutes les actions pouvant être entreprises dans le sens des démarches écoresponsables. Le développement des énergies renouvelables s'est alors accru et de nombreuses recherches quant à l'intégration de produits naturels dans les procédés industriels ont vu le jour. Ce fut le cas notamment dans l'industrie du panneau de bois avec un objectif précis de diminuer considérablement, voire de remplacer intégralement les résines à base de dérivés pétroliers utilisés actuellement par des produits d'origine naturelle et renouvelable.

Le bois est une ressource très riche de ce point de vue d'une part parce qu'il est composé de matériaux polymères comme la cellulose, les hémicelluloses et les lignines mais aussi parce qu'il contient des composants polymérisables comme les tannins qui sont notamment devenus essentiels dans l'industrie des colles et collages du bois [2], [3]. Ceux-ci se présentent sous différentes variétés chimiques dont les proportions varient d'une espèce végétale à une autre. Les différents extraits de tannins présentés dans ces travaux -Mimosa, Quebracho, Pin Radiata et Maritime, ne sont pas produits dans les mêmes quantités dans le monde. La production actuelle de tannins de type flavonoïdes est d'environ 250 000 tonnes/an, mais la diversité des ressources telles que l'écorce des arbres riches en flavonoïdes, les déchets de la filière viticole telle que les marcs de raisins, etc., indiquent une production potentielle d'extraits de tannins en millions de tonnes.



Ces espèces de natures phénoliques, mais de propriétés chimiques propres à leur type de ressources et à leur procédé de productions, ont donc un potentiel important dans la synthèse de produits polymères. Un premier état de l'art sur les tannins est donc présenté en début de cette thèse ; puis trois différents travaux sur la synthèse de matériaux innovants ont été menés, l'un après l'autre tout au long du déroulement de cette période de presque trois ans, en raison de plusieurs contextes qui se sont succédé.

La première partie se consacre donc au développement de résines adhésives à base de tannins et d'aldéhydes biosourcés dont l'objectif est de remplacer partiellement ou totalement le formaldéhyde utilisé comme durcisseur de ces résines et qui constitue un problème de santé majeur (car cancérigène), tant dans sa manipulation que dans les émissions de composés organiques volatiles (COV) des produits fabriqués avec de telles adhésifs. Ces aldéhydes biosourcés sont issus de la réaction d'ozonolyse des huiles végétales, qui nécessite donc un dispositif réacteur particulier, vu que l'on fait réagir de l'ozone gazeux avec une phase liquide. De plus, cela suppose que la production d'aldéhydes doit être suffisante pour pouvoir réagir ultérieurement avec les tannins ; aussi cette efficacité de la réaction d'ozonolyse doit être vérifiée et contrôlée au moyen de méthodes d'analyses spécifiques.

Ensuite, le sujet s'est orienté dans une deuxième partie sur le développement de formulations de mousses à base de tannins, dans le cadre d'un projet de développement de composites complexes à haute composition biosourcée. L'objectif était d'obtenir des matériaux relativement homogènes en densité et en morphologie de cellules, peu denses et relativement performants au point de vue mécanique, dans le but d'en faire des panneaux. Ce type de forme est effectivement nécessaire à la fabrication des composites envisagés, et des expériences ont finalement été menées dans cette direction.

Enfin, l'étude s'est orientée sur une nouvelle synthèse de matériaux à base de tannins, pour obtenir des polymères performants et très répandus dans les objets de la vie quotidienne : les polyuréthanes. L'innovation majeure a été d'adapter la synthèse de tels polymères selon un procédé respectueux de l'environnement qui n'utilise pas les réactifs habituellement utilisés : les isocyanates. Ce procédé, développés depuis quelques décennies déjà n'avaient pas été appliqués à des réactifs tels que les tannins. Les expériences exploratoires menées ont finalement donné des résultats très positifs, ce qui a finalement valu à ces travaux d'être présenté dans une troisième partie à part.

Chacune des parties développées concernant ces trois types de matériaux différents et innovants, dont le point commun est l'utilisation des tannins, comporte son propre état de l'art, ses procédures et ses résultats.

# 1 PRESENTATION GENERALE DES TANNINS

## 1.1 Description et propriétés

Les tannins sont des métabolites secondaires polyphénoliques des plantes qui leur confèrent une défense contre les insectes et les champignons.

Ces produits se trouvent dans toutes les plantes en différents pourcentages (Figure 1). Les écorces des arbres en général contiennent la quantité la plus significative, mais le tannin est présent dans tout le cytoplasme de toutes les cellules végétales [4].

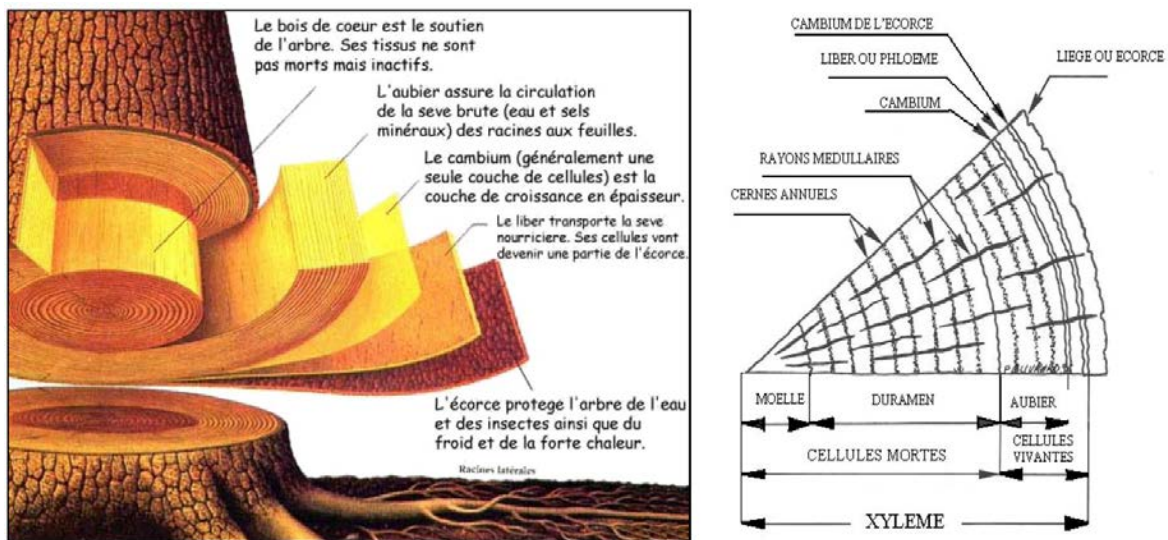


Figure 1: Les extractibles se trouvent principalement dans l'écorce interne (phloème).

Les différents bois stockent les tannins dans différentes zones de la plante: le Pin (*Pinus radiata*), le chêne (*Quercus robur*) et le Mimosa (*Acacia mearnsii* ou *mollissima*) contiennent la majorité de leurs tannins dans l'écorce; le gambier (*Uncaria Gambir*) dans les feuilles, le pecan (*Carya illinoensis*) dans les noix de moelle tandis que le châtaignier (*Castanea sativa*) et le Quebracho (*Schinopsis lorentzii* ou *balansae*) stockent leurs tannins dans toute la structure.

Les tannins végétaux peuvent se combiner aux protéines pour donner des complexes solubles ou insolubles. Ils possèdent malgré les différences de leurs constitutions un ensemble de caractères communs:

- Ils précipitent les protéines de leur solution, en particulier la gélatine.
- Ils donnent avec les sels des métaux lourds des laques de couleurs variées; en particulier avec les sels de fer, on obtient des laques de couleur bleu noir.

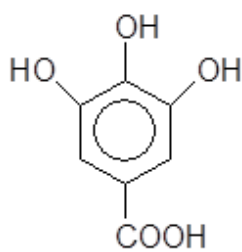
- Ils précipitent avec les matières colorantes cationiques.
- Ils sont plus ou moins solubles dans l'eau, leurs solutions sont toujours acides. En raison de la grosseur de leurs molécules et de leur tendance à se polymériser par oxydation, les solutions aqueuses de tannins se comportent comme des dispersions colloïdales.
- Ils sont amorphes et sans point de fusion précis.
- Ils sont capables de se fixer sur la substance dermique des peaux pour les transformer en cuir.

## 1.2 Classification générale des tannins

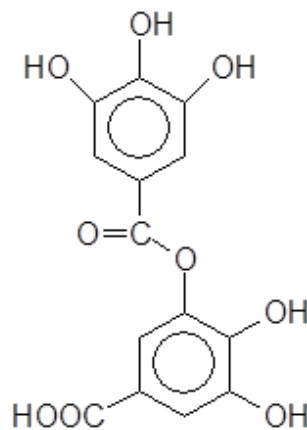
Du point de vue de la composition chimique, on distingue deux grandes familles de tannins : les tannins hydrolysables et les tannins condensés ou flavonoïdes.

### 1.2.1 Les tannins hydrolysables :

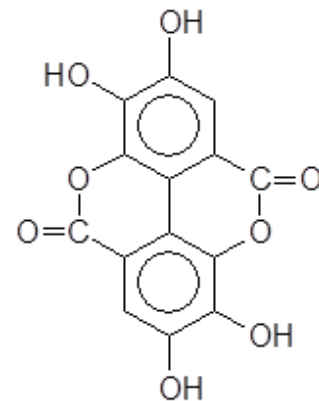
Les tannins hydrolysables sont constitués de produits phénoliques simples: ce sont des esters d'acide gallique et de ses dimères (acide digallique, acide ellagique) et de monosaccharides (surtout le glucose) (Figure 2). Les tannins hydrolysables sont souvent divisés en gallotannins, conduisant à de l'acide gallique après hydrolyse ou en ellagitannins libérant de l'acide ellagique après hydrolyse [5].



Acide gallique



Acide digallique



Acide ellagique

Figure 2: Différents types de tannins hydrolysables.

Les tannins de châtaignier, hydrolysables, ont déjà été utilisés comme substituts partiels du phénol dans la fabrication de résines phénol-formaldéhyde [6], [7], néanmoins leur

utilisation reste des plus limitées dans le domaine des colles du fait de leur basse réactivité avec le formaldéhyde. Cependant, l'utilisation des tannins de châtaignier et de tara est importante dans l'industrie du tannage.

### 1.2.2 Les tannins condensés :

Les tannins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes (Figure 3). Présentant différents degrés de polymérisation, ils sont associés à leurs précurseurs : catéchines (flavanes-3-ols), leucoanthocyanes (flavanes-3,4-diols) [8], [9] et à des carbohydrates dont la plus ou moins grande proportion influence la viscosité et la réactivité du tannin.

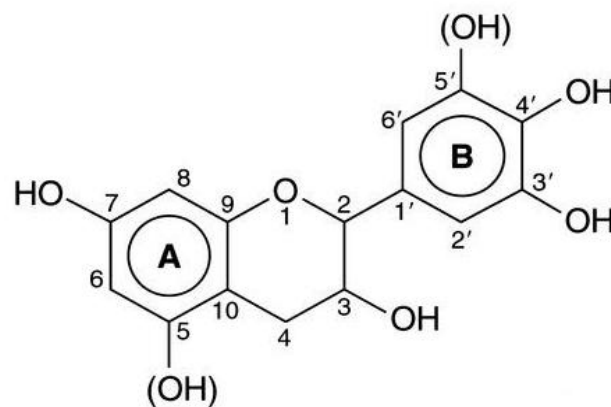


Figure 3: Schéma d'un flavonoïde et sa numérotation.

Comme le montre le schéma en Figure 3, il est possible d'obtenir deux types d'anneau A et deux types d'anneau B :

- L'anneau A porte un seul groupe hydroxyle en C7 : anneau résorcinol.
- L'anneau A porte deux groupes hydroxyles en C5 et C7 : anneau phloroglucinol.
- L'anneau B porte deux groupes hydroxyles en C3' et C4' : anneau catéchol.
- L'anneau B porte trois groupes hydroxyles en C3', C4' et C5' : anneau pyrogallol.

A partir de ces différents types d'anneaux, il a été défini une nomenclature des quatre types de polyflavonoïdes [10] (Figure 4):

- Prodelphinidine (l'élément de base est la gallocatéchine): anneau A de type phloroglucinol et anneau B de type pyrogallol.

- Procyanidine (l'élément de base est la catéchine) : anneau A de type phloroglucinol et anneau B de type catéchol.
- Prorobinetidine (l'élément de base est le robinetinidol) : anneau A de type résorcinol et anneau B de type pyrogallol.
- Profisetidine (l'élément de base est le fisetinidol) : anneau A type résorcinol et anneau B type catéchol.

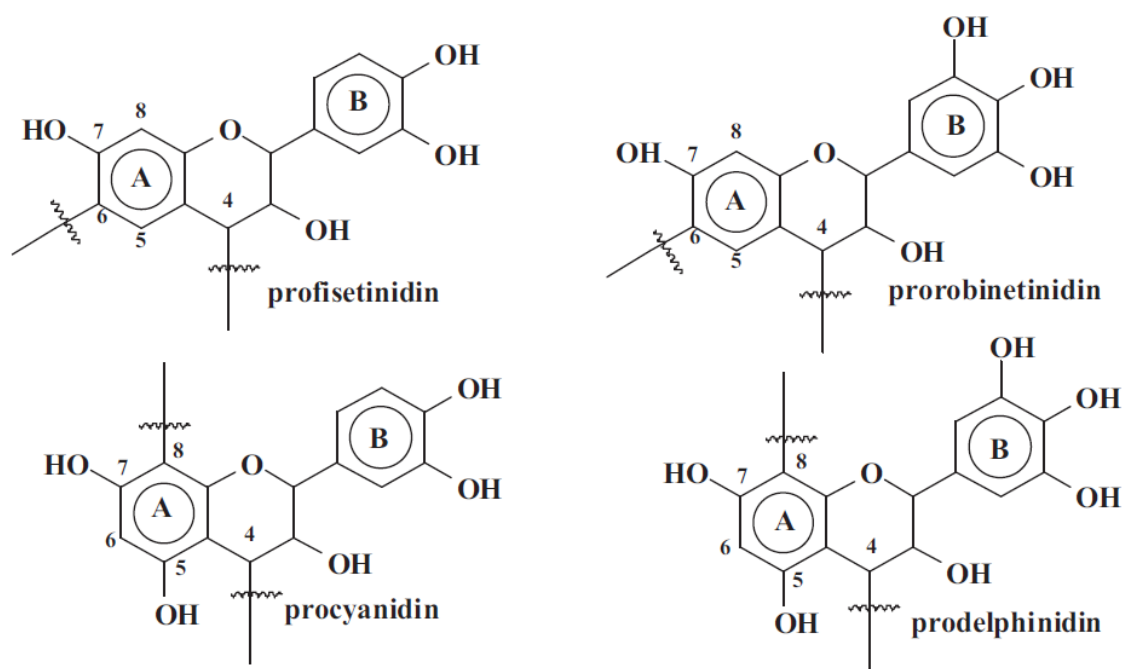


Figure 4: Les quatre types de polyflavonoïdes et leurs sites de réactivité.

Les tannins condensés sont toujours constitués d'un mélange aux proportions diverses des quatre types de polyflavonoïde définis ci-dessus. Ainsi pour le type d'anneau A, la fréquence d'anneau de type phloroglucinol vis-à-vis du type résorcinol permet de déterminer la réactivité du tannin vis-à-vis d'un aldéhyde et de présager de la qualité du réseau d'enchevêtrement. Pour l'anneau B, la fréquence des anneaux de type pyrogallol vis-à-vis de ceux de type catéchol influe sur l'ouverture de l'hétérocycle pyranique et détermine le type de réarrangement à envisager pour la structure sous conditions alcalines ou basiques [11], [12].

Une technique d'analyse  $^{13}\text{C}$  RMN des tannins condensés a permis de mettre en évidence les types de polyflavonoïdes rencontrés pour un tannin déterminé. Néanmoins cette méthode ne permet pas de différencier les prodelphinidines des procyanidines, ni les prorobinetinidines des profisetinidines [13]. C'est la raison pour laquelle on compare (prodelphinidines + procyanidines) à (prorobinetinidines + profisetinidines).

D'après Roux et al. [14], seuls les flavonoïdes de type flavan-3-ol et flavan-3,4-diol participent à la formation des tannins condensés. En effet, le groupe carboxyle en position 4 des autres types de flavonoïde réduit le caractère nucléophile et occupe une des positions de condensation. La substitution méta de l'anneau A de type résorcinol des flavan-3,4-diols par les groupes hydroxyles et l'oxygène de l'hétérocycle crée une très forte nucléophilie pour les positions C6 et C8. Ainsi, les unités des tannins condensés sont principalement liées par des liaisons 4-6 et 4-8. La première étape de réaction de condensation est la formation de proanthocyanidines dimères appelés aussi biflavonoïdes.

On parle réellement de tannins condensés pour une répétition de 3 à 8 unités de flavonoïdes (Figure 5). De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de ces tannins condensés [14]–[16].

Il a été montré qu'il existait des réactions radicalaires d'autocondensation des tannins polyflavonoïdes conduisant à la formation et au durcissement d'un réseau d'enchevêtrement sans addition d'aldéhyde mais en présence de bases ou d'acides faibles de Lewis [17]–[23]. Une résine est ainsi formée, qui ne dégage pas de formaldéhyde libre mais qui est néanmoins utilisable uniquement en intérieur [2], [18].

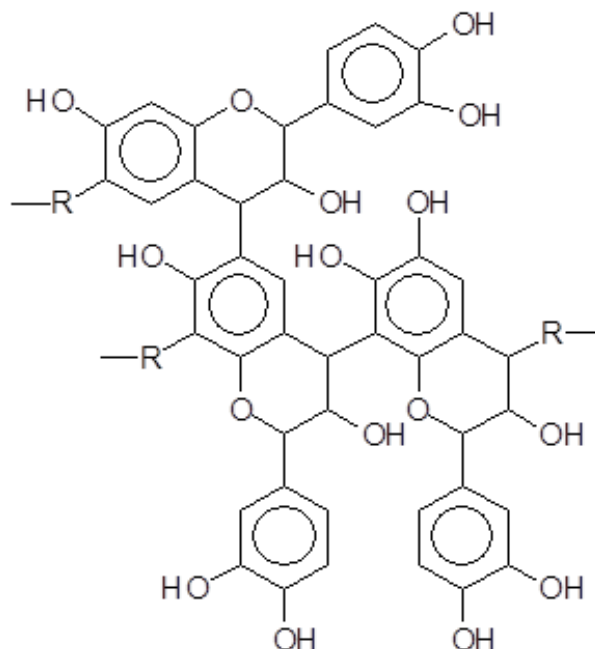


Figure 5: Exemple de réticulation de trois flavonoïdes

L'analyse thermomécanique en flexion trois points a permis de quantifier l'enchevêtrement du réseau par détermination du nombre moyen de degré de liberté des

segments de polymères au cours de l'autocondensation des tannins [24]. Dans l'analyse des thermogrammes obtenus, l'augmentation du module d'Young est liée à deux phénomènes : la progression de la réaction d'autocondensation du tannin par paliers successifs correspondant aux différences de réactivités des sites disponibles sur l'anneau A et l'anneau B mais aussi l'autocondensation à basse température initiale qui conduit à la formation de polymères linéaires dont la longueur augmente jusqu'à une valeur limite qui dépend de la température et de la concentration, longueur critique à partir de laquelle se forme un réseau d'enchevêtrement de ces polymères linéaires qui correspond à un autre palier sur la courbe du Module d'Young [25]. Dans le cadre de résines de type phénol - formaldéhyde, l'analyse TMA a permis de mettre en évidence le point de gel, correspondant au début de l'augmentation du Module d'Young et le début de la vitrification de la résine correspondant au point d'inflexion de la courbe du module [26], [27]. Dans le cas des tannins condensés qui sont des composés phénoliques complexes, il n'est pas possible de définir ces deux concepts puisque la courbe du Module d'Young comporte plusieurs pics et plusieurs paliers. Ainsi, on identifie les différents points d'inflexion obtenus, à savoir les pics de la dérivée première du module, suivant leur ordre d'apparition : le premier point d'inflexion est identifié comme le début de l'enchevêtrement des polymères linéaires, sorte de pseudo-vitrification, suivi par le vrai début de la vitrification due à la formation du réseau d'enchevêtrement tridimensionnel induit par la réactivité des sites de l'anneau A et enfin le renforcement du réseau précédemment formé par réactions sur les sites de l'anneau B [25].

En considérant les mécanismes réactionnels radicalaires, on connaît la capacité des phénols à produire des radicaux phénoxyles (de type  $\Phi-O^{\bullet}$ ) plutôt stables qui sont capables de retarder ou d'inhiber la progression de la polymérisation radicalaire des tannins [28], [29]. Il est donc intéressant, en se basant sur les connaissances issues de l'étude des finitions pour la protection du bois, de considérer les capacités antioxydantes des tannins, propriété évaluée par l'aptitude à former rapidement ou non des radicaux, soit par transfert de radicaux préexistants chez les tannins comme nous venons de le voir vers un radical phénoxyyle plus stable, soit par action de l'irradiation lumineuse sur le tannin mais propriété également évaluée par la vitesse de disparition des radicaux phénoxyles formés. Cette étude a été menée par Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique et a permis de déterminer dans le cas de l'étude des tannins, quatre paramètres classés par ordre décroissant d'importance qui influent sur les capacités antioxydantes des tannins, à savoir :



- L'état colloïdal de la solution de tannin, lié à la présence de carbohydrates [21], [22];
- Stéréochimie des tannins étudiés liée à la facilité de formation des liaisons interflavonoïdes [30];
- Facilité d'ouverture de l'hétérocycle pyranique ;
- Nombre de groupes hydroxyles présents sur l'anneau A et l'anneau B du tannin.

Ainsi, on a pu démontrer que les tannins condensés possèdent des propriétés antioxydantes incontestablement supérieures aux tannins hydrolysables, et que les tannins de Quebracho sont de meilleurs antioxydants que les tannins de Mimosa [31].

Diverses techniques d'analyse ont également permis d'isoler et d'identifier les molécules constituant les tannins ainsi que leur degré de polymérisation par chromatographie liquide haute performance [32], et par chromatographie à perméation de gel [33]. La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet [34], [35] permet d'identifier globalement la famille d'un tannin alors que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de définir un tannin donné [36]. La spectroscopie du proche infrarouge a également aidé à analyser un extrait de tannin, en déterminant la part d'extractibles, de tannins et de non tannins pour une espèce de tannin donnée [37], [38].

Dans les dernières années, une technique innovante a été développée : la spectrométrie de masse MALDI-TOF, qui permet d'évaluer le poids moléculaire des fragments polymères. L'introduction de cette technique dans l'investigation des tannins [39] a permis une meilleure connaissance des enchaînements de flavonoïdes dans les polymères tanniques.

Les tannins condensés sont beaucoup plus intéressants dans la chimie des adhésifs parce qu'ils conduisent aux mêmes types réactions que les phénols avec des durcisseurs comme les aldéhydes dans un environnement acide ou basique.

Les réactions de polycondensation des tannins sont connues seulement depuis 1952 grâce à Mc Lean et Gardner qui les ont utilisés comme adhésifs pour le bois [40]. Plus récemment, la part des tannins a fortement augmenté dans l'application du collage de bois, de carton ondulé ou de différents types de panneaux de particules, OSB et contreplaqués, et sont maintenant commercialisés.

En résumé, il est possible de faire une classification des principaux extraits de tannins condensés en fonction de la nature du polyflavonoïde majoritaire, du type d'enchaînement et du degré de polymérisation (Tableau 1).

Les tannins condensés suivants sont commercialement exploités [2]:

- *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* (Quebracho, extraction à partir du bois) ; l'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride maléique et de la soude caustique;
- *Tsuga* (Hemlock, extraction à partir de l'écorce);
- *Rhus* (extrait de Sumac);

Il convient de citer également les tannins extraits de diverses variétés de Pin (*Pinus*) et de Pécan (*Carya Illinoensis*).

Tableau 1: Classification de différents types de tannins condensés.

Extraits tanniques	Type de flavonoïdes	Carbones concernés par les enchaînements	Degré de polymérisation	Aspect
<b>Mimosa</b> (Acacia Mearnsii or mollissima)	prorobinetidine	4-6	Elevé	
<b>Quebracho</b> (Schinopsis Balansae)	profisetidine	4-6	Elevé	
<b>Pin Radiata</b> (Pinus Radiata)	procyanidine	4-8	Très Elevé	
<b>Pecan</b> (Carya Illinoensis)	procyanidine	4-8	Très Elevé	
<b>Gambier</b> (Uncaria Gambir)	procyanidine	4-8	Bas	

### L'extraction

L'extrait tannant est le résultat de la concentration par évaporation de l'eau de la solution obtenue par lessivage méthodique de la matière tannante naturelle.

L'extrait obtenu peut être liquide, c'est alors une solution concentrée contenant 45% à 50 % de matières sèches. Il est aujourd'hui le plus souvent solide, en poudre et renferme 90 à 96 % de matières sèches. Les opérations nécessaires pour préparer un extrait tannant sont sensiblement les mêmes quelle que soit la matière tannante concernée.

### 1.2.3 Préparation de l'extrait de bois de Châtaignier

La préparation comprend cinq opérations principales [41]:

- Découpage du bois
- Extraction du tannin
- Préconcentration et décantation des bouillons
- Concentration des bouillons
- Obtention de l'extrait solide

On exploite seulement le bois du tronc et des grosses branches. Ces parties de l'arbre sont refendues et découpées en billes de 1,5 à 2 cm de longueur, sur les lieux de l'exploitation. C'est donc sous cette forme que se présente la matière première pour la préparation de l'extrait.

### 1.2.4 Préparation de l'extrait de bois de Quebracho

L'extrait de Quebracho est préparé à partir du bois du même arbre. La technique de séparation de l'extrait est sensiblement la même que celle décrite pour l'extrait de Châtaignier. Cependant, pour le Quebracho, il n'y a pas la phase de décantation.

L'extrait obtenu après évaporation à sec présente une propriété particulière : il n'est pas soluble dans l'eau froide (température ambiante). Il se dissout dans l'eau chaude à 80-100°C et par refroidissement la solution se trouble et après filtration on peut constater que le filtrat ne renferme qu'une faible quantité de tannin. Cet extrait s'appelle extrait de Quebracho brut soluble à chaud. Sous cette forme, ce produit est difficilement utilisable dans les méthodes de tannage classiques où l'on opère à température ambiante ou au maximum à 30°C.

Il est donc nécessaire de solubiliser l'extrait brut. C'est en 1897 que Lepetit, Dolfus et Gansser ont breveté un procédé dit de sulfitation permettant d'atteindre ce but. On traite une solution concentrée (50 % de matières sèches) d'extrait de Quebracho brut par de l'hydrogénosulfite de sodium (bisulfite de sodium  $\text{NaHSO}_3$ ) à chaud sous pression en autoclave [41]. Après ce traitement on obtient un produit parfaitement soluble dans l'eau froide. Après évaporation à sec, on se trouve en présence de l'extrait de Quebracho sulfité soluble à froid.

L'extrait de Quebracho sulfité est un tannin doux. Il pénètre rapidement dans la peau en tripe, le cuir obtenu n'a pas un indice de tannage élevé, il est souple, de couleur claire. En modérant le traitement de sulfitation, généralement en diminuant la proportion d'hydrogénosulfite de sodium, on n'obtient qu'une solubilisation partielle. On prépare ainsi l'extrait de Quebracho mi-soluble dont les solutions, troubles à froid, renferment un fort pourcentage de tannin soluble. Ce genre de produit est utilisé en particulier pour le retannage de certains cuirs au chrome pour lesquels on recherche un effet de remplissage important.

### 1.2.5 Préparation de l'extrait de Mimosa

L'extrait de Mimosa est préparé à partir de l'écorce de l'arbre. La technique est semblable à celle décrite pour la préparation de l'extrait de bois de Châtaignier. Il n'y a pas de phase de décantation proprement dite, le tannin étant soluble à toutes les températures. Comme les autres extraits tannants, les produits commerciaux sont généralement présentés sous forme d'extrait poudre atomisé.

C'est un tannin doux qui pénètre rapidement dans la peau et qui s'y fixe en quantité plus importante que ne le fait le Quebracho. Le cuir obtenu est de couleur claire, moins rose que celui obtenu avec le Quebracho, l'indice de tannage est relativement élevé.

## 2 REACTIVITE DES TANNINS CONDENSES

La relative accessibilité et/ou réactivité des flavonoïdes a été étudiée grâce à la bromation sélective dans la pyridine de modèles de familles du phloroglucinol et du résorcinol. La bromation se produit préférentiellement en C8 sur la [+-]tétra-O-méthylcatéchine [14] et c'est uniquement lorsque ce site est occupé que la substitution commence en C6.

Le noyau B n'est pas réactif, à moins qu'il n'y ait un excès de réactif de bromation : on observe alors un faible degré de substitution en C6'. La séquence de bromation de la [+-]tétra-O-méthylcatéchine est :  $8 > 6 \gg 6'$  (Figure 6A). Cependant, pour le résorcinol équivalent, cas de la [-]-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient  $6 > 8 \gg 6'$  (Figure 6B).

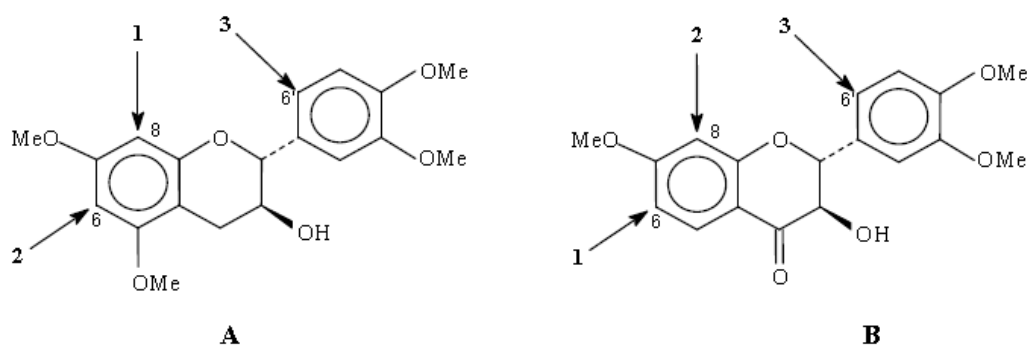


Figure 6 : Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation.

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

### 2.1 Réaction avec le formaldéhyde

Le formaldéhyde réagit avec des tannins pour amorcer la polymérisation à travers des ponts méthylène dans les sites actifs des molécules de flavonoïdes, principalement les noyaux A (Figure 7) [42]. Les noyaux B, de type pyrogallol ou catéchol, ne sont donc pas réactifs,

sauf lorsqu'il y a formation d'anions à des pH relativement élevés (environ 10) [14]. Ceci est dû aux groupements hydroxyles qui provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A. Parfois, les noyaux B de type catéchol sont réactifs à des températures plus élevées [43]. Malheureusement la réactivité des noyaux A vis-à-vis du formaldéhyde est alors tellement élevée que la trop faible durée de conservation des résols tannins- formaldéhyde les rend industriellement inutilisables [3].

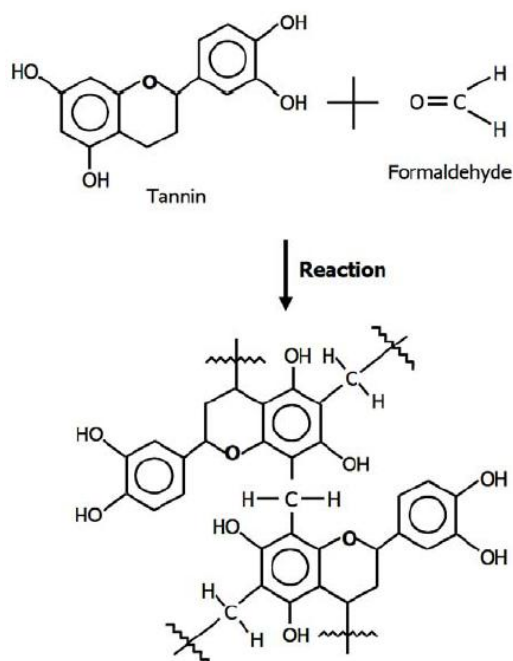


Figure 7 : Réaction entre un tannin de type catéchique et le formaldéhyde.

Il a été démontré que les tannins polyphénoliques réagissent avec le formaldéhyde, même à température ambiante. Toutefois, la réactivité de différents tannins varie considérablement [44]. Pendant la réaction des tannins polyflavonoïdes avec le formaldéhyde, deux réactions compétitives peuvent se produire :

- [i] La réaction de l'aldéhyde avec les tannins condensés à proprement parler;
- [ii] La formation d'un nombre important de ponts de type méthylène éther  $[-\text{CH}_2\text{OCH}_2-]$  instables à partir du formaldéhyde non réagi. Ces ponts sont aisément réarrangés pour former des ponts méthylènes  $[-\text{CH}_2-]$  avec libération de formaldéhyde [42].

En pratique, seuls les noyaux A interviennent dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, il suffit d'un faible degré de condensation avec le formaldéhyde

pour que la taille et la configuration des molécules de tannins leur imposent l'immobilité, ceci à un point tel que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir des ponts de type méthylène [14]. Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où des faiblesses et fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tannins-formaldéhyde. Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont capables de réagir avec le formaldéhyde [45]. Ainsi, lors de l'étude de molécules modèles à température ambiante, on a observé la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de trimères résorcinol-formaldéhyde. Ceci indique qu'en dépit d'une participation limitée des noyaux B dans la formation d'un réseau tridimensionnel tannins-formaldéhyde, un tel réseau reste toujours faible. Afin de résoudre ce problème, des agents de réticulation comme des résines phénoliques ou aminoplastes à fort taux de polymérisation ont été utilisées, elles permettent l'établissement de liaisons entre des sites trop distants pour être reliés par un pont de type méthylène [3], [46]. Bien que le catéchol et les noyaux B de type catéchol ne réagissent pas avec le formaldéhyde à des pH inférieurs à 10, l'addition d'acétate de zinc permet aux noyaux B de type catéchol de réagir avec le formaldéhyde à ces pH, la gamme optimale de pH étant comprise entre 4.5 et 5.5, comme le montre la plus grande quantité de formaldéhyde consommée [47]. L'acétate de zinc permet donc une réticulation du système sans employer de résines synthétiques phénoliques ou aminoplastes. Ainsi l'utilisation d'une petite quantité d'acétate de zinc (5 à 10% par rapport à la résine solide) permet un haut degré de réticulation ne conférant cependant pas au réseau une force comparable à celle obtenue grâce à l'addition de résines synthétiques [43].

A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais également en C2' et C6' des noyaux B de type catéchol ou pyrogallol bien que plus lentement. La Figure 8 montre l'évolution du temps de gel en fonction du pH des résines tannins-formaldéhydes (5% en masse) à 100°C [48].



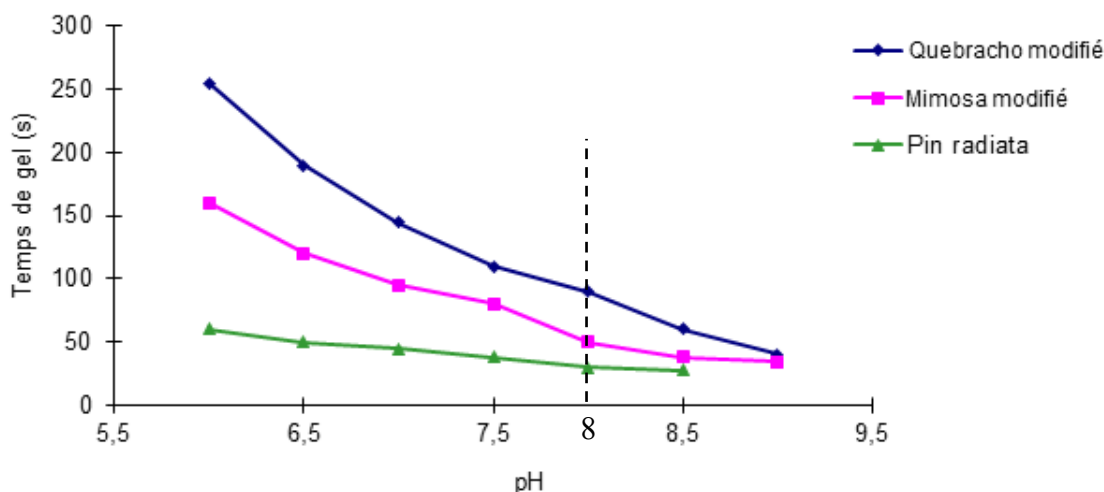


Figure 8 : Temps de gel tannins-paraformaldéhyde en fonction du pH.

On remarque que les différents tannins ne sont pas aussi réactifs avec le formaldéhyde les uns par rapport aux autres : les tannins de Pin Radiata ont des temps de gel bien plus courts que le Mimosa et le Quebracho, ce qui en fait l'espèce la plus réactive.

Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement utilisé lors de la préparation et du durcissement d'adhésifs à base de tannins. Il est normalement additionné aux tannins en solution, au pH désiré, sous la forme de formaline liquide ou sous la forme du paraformaldéhyde polymère, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin. La réaction du formaldéhyde avec les tannins peut être contrôlée par l'addition d'alcools dans le système. Par exemple, l'utilisation de méthanol conduit à la formation d'hémi-acétals quand la colle polymérise à températures élevées en diminuant la libération de formaldéhyde [3].

La recherche pour diminuer ou éliminer complètement les émissions de formaldéhyde provenant de produits colles à base de bois, a été articulée autour de deux axes principaux : (a) l'utilisation de durcisseurs qui n'émettent pas de formaldéhyde, et (b) l'auto-condensation des tannins [48].

## 2.2 Réaction avec le glyoxal

Le glyoxal présente plusieurs avantages importants sur le formaldéhyde. Sa toxicité est si basse qu'il est classé comme composé non-toxique par tous les organismes de santé. Ainsi, alors que la LD50 (dose létale médiane) du formaldéhyde est d'environ 70-140 mg/kg, les valeurs de glyoxal s'échelonnent de 3000 à 9000 mg/kg (d'après l'Organisation Mondiale de la Santé en 2004). Son caractère biodégradable fait qu'il peut être rapidement transformé par

les bactéries ou les champignons. En outre, le glyoxal n'est pas volatil, contrairement au formaldéhyde, éliminant ainsi la possibilité d'émission nocive du gaz pendant la fabrication des panneaux ou leur utilisation. Il est produit en grandes quantités et reste par conséquent aussi bon marché que le formaldéhyde. Le principal inconvénient du glyoxal est sa réactivité avec les phénols, l'urée et la mélamine qui est plus basse que celle observée avec le formaldéhyde [49].

On a comparé le temps de gel d'une solution de tannins de Pin en fonction du pH avec comme durcisseur le formaldéhyde ou le glyoxal (Figure 9). A taux de réticulation comparable, on obtient le même temps de gel pour la formulation tannin-glyoxal et tannin-formaldéhyde mais pour des plages de pH respectivement de 8-9.5 et 6-7. Cela signifie que pour des pH de l'ordre de 8-9.5, une colle à base de tannin-glyoxal devrait donner des résultats similaires à une colle à base de tannins-formaldéhyde à pH 6-7.

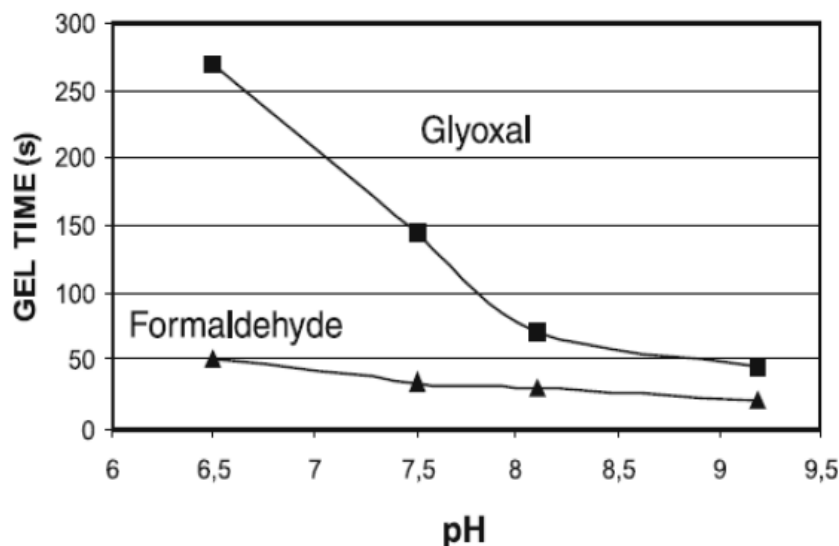


Figure 9 : Temps de gel en fonction du pH de colles à base de tannin de Pin Radiata avec 8% de paraformaldéhyde et 9% de glyoxal. [49].

Le travail réalisé par Ballerini et al. en 2005 a montré que dans les panneaux de particules fabriqués avec du tannin de Pin Radiata et du glyoxal, la cohésion interne est plus faible que celle des panneaux à base de colles tannin-paraformaldéhyde. Les émissions de formaldéhyde sont, en revanche, considérablement plus basses pour le premier système. L'utilisation de ce durcisseur peut être envisagée dans des applications pour lesquelles le formaldéhyde est interdit [41].

## 2.3 Réaction avec d'autres aldéhydes

La cinétique de réactions du formaldéhyde avec les tannins condensés de type réSORCINOL et phloroglucinol a été comparée à celle d'autres aldéhydes (acétaldéhyde, propionaldéhyde, iso-butyraldéhyde et furaldéhyde) [50]. Il ressort que la réaction sur le formaldéhyde est systématiquement plus rapide que celle observée avec les autres aldéhydes testés (Figure 10).

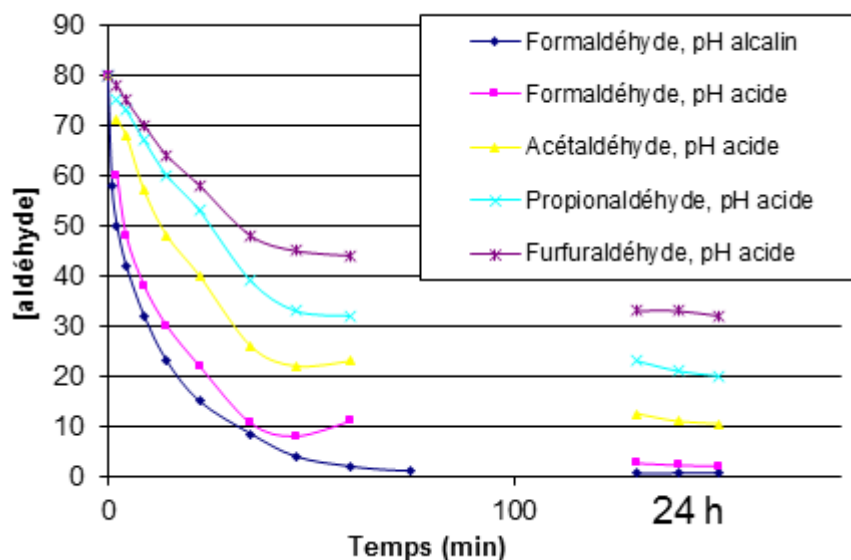


Figure 10: Représentation schématique de la consommation d'aldéhydes en présence de tanin de Mimosa.

D'autres études ont été menées avec le benzaldéhyde et le glutéraldéhyde qui sont capables de réagir eux-aussi sur les tannins mais, là aussi, avec une cinétique beaucoup plus lente.

## 2.4 Réaction avec l'hexamine

La préparation de colles phénoliques et d'hexaméthylènetétramine (plus communément « hexamine ») a déjà été étudiée de manière assez détaillée. Ces colles sont utilisées industriellement pour la production de panneaux pour des applications d'intérieur à base de tannins avec des émissions de formaldéhyde faibles voire inexistantes [12], [45], [51]. Selon Saayman, 1971, l'hexamine se décompose en formaldéhyde dès 65°C en milieu acide. Elle est instable sous ces conditions mais devient plus stable lorsque le pH augmente. Cependant, en milieu alcalin, la libération de formaldéhyde peut ne pas être aussi rapide et efficace. En effet, en milieu acide, l'hexamine (soluble dans l'eau jusqu'à 50% en masse) se

décompose en 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniaque alors qu'en milieu alcalin, seules 3 molécules de formaldéhyde sont libérées, cette libération s'accompagnant de la formation de triméthylamine [53]. Par ailleurs, les solutions d'hexamine et de tannins de Mimosa en milieu alcalin ont l'avantage d'avoir une durée de vie en pot très importante à température ambiante [45]. Néanmoins, les matériaux fabriqués à partir de ces solutions peuvent manquer de résistance et ne résistent pas à l'eau bouillante [52], contrairement à ceux formés par utilisation de formaline ou de paraformaldéhyde comme durcisseurs. Mc Lean and Gardner, 1952, et Pizzi, 1977, ont montré que la présence d'hexamine permettait l'existence de liaisons aussi solides, si ce n'est plus, que le paraformaldéhyde. Lorsque l'hexamine est incorporée à des colles naturelles ou synthétiques à prise rapide, (renfermant toutes peu de formaldéhyde), principalement à base de tannins [54], résorcinol-formaldéhyde [55], et mélamine-formaldéhyde [55], son comportement est différent [56]. Elle ne se décompose ni en formaldéhyde et en ammoniac en milieu acide ni en formaldéhyde et triméthylamine en milieu basique [51], [54], [55], [57]. Les intermédiaires amino-imines fortement réactifs issus de cette décomposition sont à l'origine de réactions avec les espèces phénoliques ou aminoplastiques présentes, sans passage par la formation de formaldéhyde [51], [54], [55], [57]. Cependant, ces réactions conduisent à la production de bases amino-imino méthylène du type  $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_2^+$  [51], [57]–[60]. Ce mécanisme de réaction est fondé sur la capacité de l'espèce réactive présente à réagir avec les bases amino-imino méthylène avant la décomposition. Selon Pichelin et al., 2006, une colle de tannins avec un pH de 10 est adaptée à la fabrication de panneaux. Cependant, un pH basique augmenterait l'absorption d'eau et donc le gonflement des panneaux fabriqués avec un système adhésif tannins-hexamine. A des pH plus faibles, la décomposition plus rapide de l'hexamine et la réactivité moins élevée du tannin conduisent à la formation de formaldéhyde sous forme de traces et à sa volatilisation sous des températures élevées lors du pressage du panneau, conduisant parfois à une diminution de cohésion du matériau.

La Figure 11 montre que le temps de durcissement d'une colle à base de tannin de Mimosa avec de l'hexamine augmente en fonction du pH [51], [56]. Ce comportement est lié au taux de décomposition de l'hexamine, qui dépend fortement du pH [56].

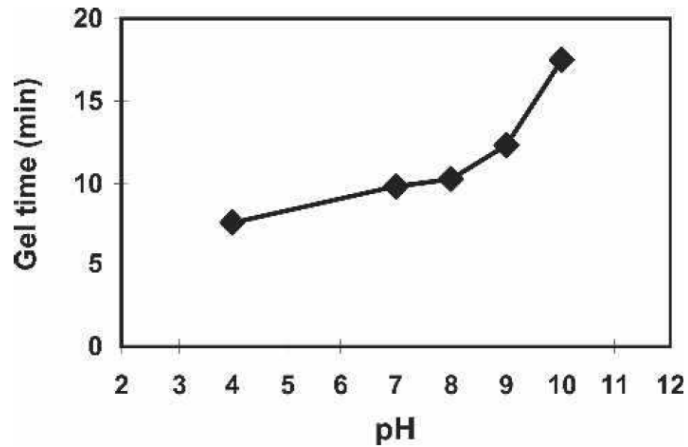


Figure 11 : Temps de gel en fonction du pH pour une colle de tannin de Mimosa avec 5% d'hexamine.

Le mécanisme de réaction de l'hexamine montre la formation de ponts benzylamine entre les molécules des tannins (Figure 12). Lors des réactions entre les tannins et l'hexamine, il est nécessaire de bien définir et prendre en compte les conditions de pH dans les processus chimiques [61].

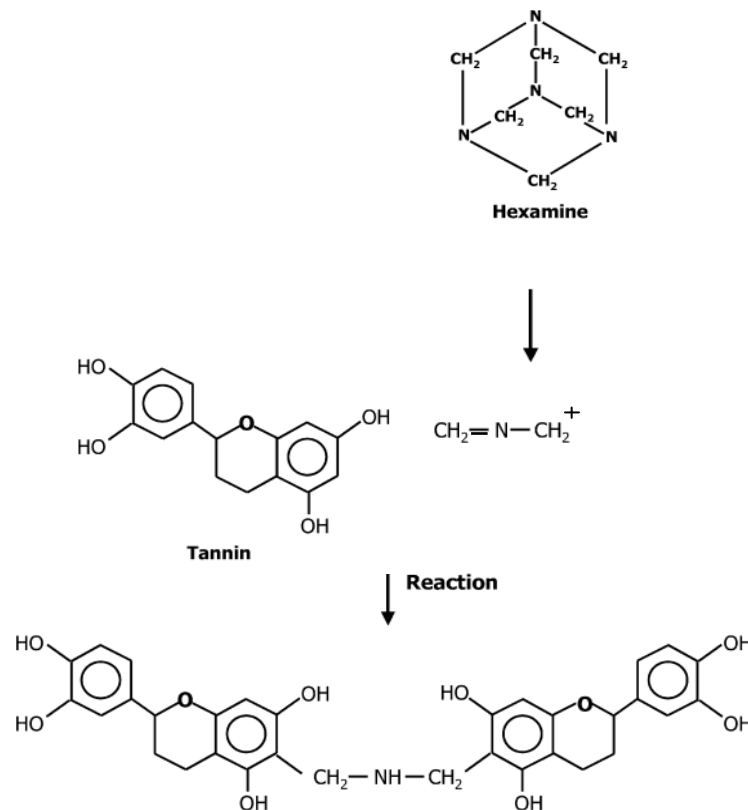


Figure 12 : Exemple de réticulation de tannin à travers de ponts benzylamine par réaction avec une base amino-imino méthylène obtenue par la décomposition d'hexamine en présence de tannins [56].

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Brecha, "Ten Reasons to Take Peak Oil Seriously," *Sustainability*, vol. 5, no. 2, pp. 664–694, Feb. 2013.
- [2] A. Pizzi, *Advanced Wood Adhesives Technology*. New York; Basel; Hong Kong: M. Dekker, 1994.
- [3] A. Pizzi and H. O. Scharfetter, "The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 1745–1761, Jun. 1978.
- [4] E. Haslam, *Plant polyphenols: vegetable tannins revisited*, Cambridge University Press, DEFRA. 1989.
- [5] L. Jurd, "The hydrolysable tannins," in *Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries*, Hillis, W. E., New York, London, 1962, pp. 229–260.
- [6] E. Kulvik, "Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives," *Adhes. Age*, vol. 19, no. 3, pp. 19–21, 1976.
- [7] E. Kulvik, "Chestnut wood tannin extract as a cure accelerator for phenol-formaldehyde wood adhesives," *Adhes. Age*, vol. 20, no. 3, pp. 33–34, 1977.
- [8] S. E. Drewes and D. G. Roux, "Condensed tannins XV – Interrelations of flavonoid components in wattle-bark extract," *Biochem. J.*, vol. 87, no. 1, pp. 167–172, 1963.
- [9] D. G. Roux and Paulus, "Condensed tannins VIII: The isolation and distribution of interrelated heartwood components of *Schinopsis* species," *Biochem. J.*, vol. 78, no. 4, pp. 785–789, 1961.
- [10] L. J. Porter, *The flavonoids*, J.B. Harborne, Ed., Chapman and Hall. London, 1988.
- [11] A. Pizzi and A. Stephanou, "A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. I. Noncolloidal performance determining rearrangements," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, no. 13, pp. 2109–2124, Mar. 1994.
- [12] A. Pizzi and A. Stephanou, "A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. II. Colloidal state reactions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, no. 13, pp. 2125–2130, Mar. 1994.
- [13] D. Thompson and A. Pizzi, "Simple <sup>13</sup>C-NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, no. 1, pp. 107–112, Jan. 1995.
- [14] D. G. Roux, D. Ferreira, H. K. L. Hundt, and E. Malan, "Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application," *Appl Polym Symp*, vol. 28, no. 1, pp. 335–353, 1975.
- [15] D. G. Roux, "Recent advances in the chemistry and chemical utilization of the natural condensed tannins," *Phytochemistry*, vol. 11, no. 4, pp. 1219–1230, Apr. 1972.
- [16] A. Pizzi, "Tannin-Based Adhesives," *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 18, no. 2, pp. 247–315, Jan. 1980.
- [17] N. Meikleham, A. Pizzi, and A. Stephanou, "Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. I. <sup>13</sup>C-NMR, <sup>29</sup>Si-NMR, X-ray, and polarimetry studies and mechanism," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 54, no. 12, pp. 1827–1845, Dec. 1994.
- [18] A. Pizzi, N. Meikleham, and A. Stephanou, "Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II. Cellulose effect and application," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, no. 6, pp. 929–933, Feb. 1995.
- [19] A. Pizzi and N. Meikleham, "Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. III. CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR of different tannins and models," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, no. 8, pp. 1265–1269, Feb. 1995.

- [20] A. Merlin and A. Pizzi, "An ESR study of the silica-induced autocondensation of polyflavonoid tannins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 6, pp. 945–952, Feb. 1996.
- [21] E. Masson, A. Merlin, and A. Pizzi, "Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. I. Modified and nonmodified tannins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 60, no. 2, pp. 263–269, Apr. 1996.
- [22] E. Masson, A. Pizzi, and A. Merlin, "Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. III. Micellar reactions vs. cellulose surface catalysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 60, no. 10, pp. 1655–1664, Jun. 1996.
- [23] E. Masson, A. Pizzi, and M. Merlin, "Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. II. Flavonoid units effects," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 64, no. 2, pp. 243–265, Apr. 1997.
- [24] R. Garcia and A. Pizzi, "Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. I. Final networks," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 70, no. 6, pp. 1083–1091, Nov. 1998.
- [25] R. Garcia and A. Pizzi, "Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. II. Polycondensation versus autocondensation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 70, no. 6, pp. 1093–1109, Nov. 1998.
- [26] S. Yin, X. Deglise, and D. Masson, "Thermomechanical Analysis of Wood/Aminoplastic Adhesives Joints Cross-Linking - UF, MUF, PMUF," *Holzforschung*, vol. 49, no. 6, pp. 575–580, Jan. 1995.
- [27] K. Hofmann and W. G. Glasser, "Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)," *Thermochim. Acta*, vol. 166, pp. 169–184, Sep. 1990.
- [28] H. R. Allcock and F. W. Lampe, *Contemporary polymer chemistry*, Prentice-Hall. New Jersey, 1990.
- [29] R. B. Seymour and C. E. Carraher, *Polymer chemistry, an introduction*, Dekker. 1992.
- [30] A. Zalacain, M. Carmona, C. Lorenzo, I. Blazquez, and G. L. Alonso, "Antiradical efficiency of different vegetable tannin extracts," *Am. Leather Chem. Assoc.*, vol. 97, no. 4, pp. 137–142, 2002.
- [31] M. Noferi, E. Masson, A. Merlin, A. Pizzi, and X. Deglise, "Antioxidant characteristics of hydrolysable and polyflavonoid tannins: An ESR kinetics study," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, no. 4, pp. 475–482, Jan. 1997.
- [32] V. Cheynier, J.-M. Souquet, E. Le Roux, S. Guyot, and J. Rigaud, "[15] Size separation of condensed tannins by normal-phase high-performance liquid chromatography," in *Methods in Enzymology*, vol. 299, Elsevier, 1999, pp. 178–184.
- [33] E. Cadahía, E. Conde, M. C. García-Vallejo, and B. F. de Simón, "Gel permeation chromatographic study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of *Eucalyptus* spp.," *Chromatographia*, vol. 42, no. 1–2, pp. 95–100, Jan. 1996.
- [34] C. S. Ku and S. P. Mun, "Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from *Pinus radiata* bark," *Wood Sci. Technol.*, vol. 41, no. 3, pp. 235–247, Mar. 2007.
- [35] D. Muralidharan, "Spectrophotometric analysis of catechins and condensed tannins using Ehrlich's reagent," *Soc. Leather Technol. Chem.*, vol. 81, no. 6, pp. 231–233, 1997.
- [36] K. Nakagawa and M. Sugita, "Spectroscopic characterisation and molecular weight of vegetable tannins," *Soc. Leather Technol. Chem. A*, vol. 83, no. 5, pp. 261–264, 1999.
- [37] L. R. Schimleck and Y. Yazaki, "Analysis of *Pinus radiata* D. Don Bark by Near Infrared Spectroscopy," *Holzforschung*, vol. 57, no. 5, Jan. 2003.

- [38] J. Soukupova, B. N. Rock, and J. Albrechtova, "Spectral characteristics of lignin and soluble phenolics in the near infrared- a comparative study," *Int. J. Remote Sens.*, vol. 23, no. 15, pp. 3039–3055, Jan. 2002.
- [39] H. Pasch, A. Pizzi, and K. Rode, "MALDI–TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins," *Polymer*, vol. 42, no. 18, pp. 7531–7539, Aug. 2001.
- [40] H. McLean and J. Gardner, "Bark extracts in adhesives," *JAF Pulp Pap. Mag Can*, vol. 53, no. 9, pp. 111–114, 1952.
- [41] G. Tondi, "Developpement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovants – Mousses rigides et produits de préservation bois," PhD Thesis, Université Henri Poincaré - Nancy 1, France, 2009.
- [42] *Handbook of adhesive technology*, 2nd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, 2003.
- [43] Z. Osman and A. Pizzi, "Comparison of gelling reaction effectiveness of procyanidin tannins for wood adhesives," *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 60, no. 5, pp. 328–328, Oct. 2002.
- [44] E. Roffael, B. Dix, and J. Okum, "Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF)," *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 58, no. 5, pp. 301–305, Dec. 2000.
- [45] A. Pizzi, "Chemistry and technology of cold- and thermosetting tannin-based exterior wood adhesives," Univ. of the Orange Free State, South Africa, 1977.
- [46] A. Pizzi and D. G. Roux, "Resorcinol/wattle flavonoids condensates for cold-setting adhesives," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 9, pp. 2717–2718, Sep. 1978.
- [47] W. E. Hillis and G. Urbach, "Reaction of polyphenols with formaldehyde," *J. Appl. Chem.*, vol. 9, no. 12, pp. 665–673, 1959.
- [48] A. Pizzi, "Tannin-based wood adhesive," in *Advanced wood adhesive technology*, M. Dekker., 1994, pp. 149–217.
- [49] A. Ballerini, A. Despres, and A. Pizzi, "Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels," *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 63, no. 6, pp. 477–478, Nov. 2005.
- [50] D. du T. Rossouw, "Reaction kinetics of phenols and tannin with aldehydes," M.Sc. Thesis, University of South Africa, Pretoria, South Africa, 1979.
- [51] F. Pichelin, C. Kamoun, and A. Pizzi, "Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives," *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 57, no. 5, pp. 305–317, Oct. 1999.
- [52] H. M. Saayman, "Leather Industries," *Res.Bull.*, Grahamstown, South Africa, 1971.
- [53] J. F. Walker, *Formaldehyde*, Reinhold Publishing Corporation. New York, 1944.
- [54] A. Pizzi and P. Tekely, "Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylenetetramine: CP–MAS <sup>13</sup>C-NMR," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, no. 12, pp. 1645–1650, Jun. 1995.
- [55] A. Pizzi and P. Tekely, "Hardening Mechanisms by Hexamethylenetetramine of Fast-Reacting Phenolic Wood Adhesives - A CP-MAS <sup>13</sup> C NMR Study," *Holzforschung*, vol. 50, no. 3, pp. 277–281, Jan. 1996.
- [56] F. Pichelin, M. Nakatani, A. Pizzi, S. Wieland, A. Despres, and S. Rigolet, "Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives," 01-May-2006.
- [57] C. Kamoun, A. Pizzi, and M. Zanetti, "Upgrading melamine-urea-formaldehyde polycondensation resins with buffering additives. I. The effect of hexamine sulfate and its limits," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 1, pp. 203–214, Oct. 2003.
- [58] C. Kamoun and A. Pizzi, "Mechanism of hexamine as a nonaldehyde polycondensation hardener, Part 1," *Holzforsch. Holzverwert.*, vol. 52, no. 1, pp. 16–19, 2000.



- [59] C. Kamoun and A. Pizzi, "Mechanism of hexamine as a nonaldehyde polycondensation hardener, Part 2: Recomposition of intermediate reactive compound," *Holzforsch. Holzverwert.*, vol. 52, no. 3, pp. 66–67, 2000.
- [60] A. Pizzi, "Phenolic and tannin adhesives for panel products," in *Contributions to Wood Adhesives Research*, Madison, WI., 1999, pp. 13–30.
- [61] C. Peña, K. Caba, A. Retegi, C. Ocando, J. Labidi, J. M. Echeverria, and I. Mondragon, "Mimosa and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 96, no. 2, pp. 515–521, Feb. 2009.



**PREMIERE PARTIE : DEVELOPPEMENT  
D'ADHESIFS A PARTIR D'HUILE OZONOLYSEE DE  
TOURNESOL ET DE TANNINS DE PIN POUR LA  
FABRICATION DE PANNEAUX DE PARTICULES DE  
BOIS**

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>35</b>
<b>1 ÉTAT DE L'ART</b> .....	<b>36</b>
1.1 LES ADHESIFS BIOSOURCES.....	36
1.2 L'OZONOLYSE DES ALCENES.....	36
1.2.1 <i>L'ozonolyse : un procédé utilisé depuis plus de 150 ans</i> .....	36
1.2.2 <i>L'utilisation de solvants</i> .....	38
1.2.3 <i>L'ozonolyse des huiles végétales</i> .....	39
1.3 L'UTILISATION D'AGENTS REDUCTEURS POUR UN MEILLEUR RENDEMENT EN ALDEHYDES .....	41
<b>2 DEMARCHE</b> .....	<b>42</b>
2.1 LE CHOIX DES TANNINS DE PIN RADIATA .....	43
2.2 LE CHOIX DE L'HUILE DE TOURNESOL.....	43
2.3 LES CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	45
2.3.1 <i>Le matériel disponible au laboratoire</i> .....	45
2.3.2 <i>L'étape de réduction des hydroperoxydes</i> .....	46
<b>3 PROCEDURES</b> .....	<b>46</b>
3.1 LE MONTAGE POUR L'OZONOLYSE DES HUILES.....	46
3.1.1 <i>Conception du montage</i> .....	46
3.1.2 <i>L'amélioration du montage ozoneur menée grâce à l'analyse visuelle des « pièges »</i> <i>d'iode</i> .....	49
3.2 ANALYSES AUTOUR DES PRODUITS OZONES .....	50
3.2.1 <i>Premières analyses par les mesures d'indices</i> .....	50
3.2.2 <i>Estimations des teneurs en aldéhydes grâce à la méthode de Henick modifiée</i> .....	51
3.2.3 <i>Autres analyses spectrométriques</i> .....	55
3.3 ANALYSES DES PRODUITS HUILES-TANNINS.....	57
3.3.1 <i>Analyse infrarouge (FTIR)</i> .....	58
3.3.2 <i>Analyse en spectrométrie de masse MALDI-TOF</i> .....	58
3.3.3 <i>Analyse <sup>13</sup>C RMN des résines</i> .....	59
3.4 FABRICATION ET TEST DE COHESION INTERNE DE PANNEAUX DE PARTICULES AVEC LES RESINES HUILE-TANNINS .	61
<b>4 RESULTATS</b> .....	<b>62</b>
4.1 ANALYSES DES HUILES MODIFIEES.....	62
4.1.1 <i>Mesures des indices d'iode et de peroxyde</i> .....	62
4.1.2 <i>Analyse de la teneur en aldéhydes grâce à la méthode de Henick modifiée</i> .....	65
4.1.3 <i>Autres analyses spectrométriques</i> .....	76
4.2 ANALYSE DES RESINES TANNINS-HUILE OZONOLYSEE REDUITE .....	79

4.2.1	Analyse FTIR.....	80
4.2.2	Analyse MALDI-TOF.....	81
4.2.3	Analyse RMN <sup>13</sup> C.....	84
4.3	FABRICATION ET TEST EN COHESION INTERNE SECHE DE PANNEAUX DE PARTICULES FAIT A PARTIR DES RESINES	
	TANNINS-HUILE OZONOLYSEE REDUITE .....	85
4.3.1	Résines à partir d'huile ozonolysée avec l'ancien montage d'ozonolyse .....	85
4.3.2	Résines à partir d'huile ozonolysée avec le nouveau montage d'ozonolyse .....	87
	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>90</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>95</b>

## INTRODUCTION

Des travaux de recherche dans le domaine des adhésifs avec la valorisation de produits d'origine biosourcée sont menés depuis plusieurs années, et ont notamment fait l'objet de plusieurs thèses à Epinal [1]–[3]. Ces travaux se sont concentrés en partie sur l'étude de composés phénoliques tels que la lignine ou certains extractibles, les tannins condensés, en vue de remplacer en tout ou en partie le phénol dans les adhésifs utilisés dans de nombreux domaines industriels du bois, dont la fabrication de panneaux de particules, contreplaqués et lamellés collés. Les colles PF (Phénol-Formaldéhyde) sont le produit d'une polymérisation entre le phénol et le formaldéhyde dans certaines conditions de température et de pH (Figure 1). Les principaux défauts de ces substances de base sont leur volatilité et leur toxicité, et également le fait qu'elles sont essentiellement issues de sources pétrolières, ce qui d'un point de vue économique (avec les prévisions d'envolée des prix du pétrole) et environnemental amène à envisager des alternatives à ces produits. La réflexion s'est ainsi portée sur le choix d'utiliser des aldéhydes moins dangereux que le formaldéhyde, et des substances similaires au phénol, moins nocives.

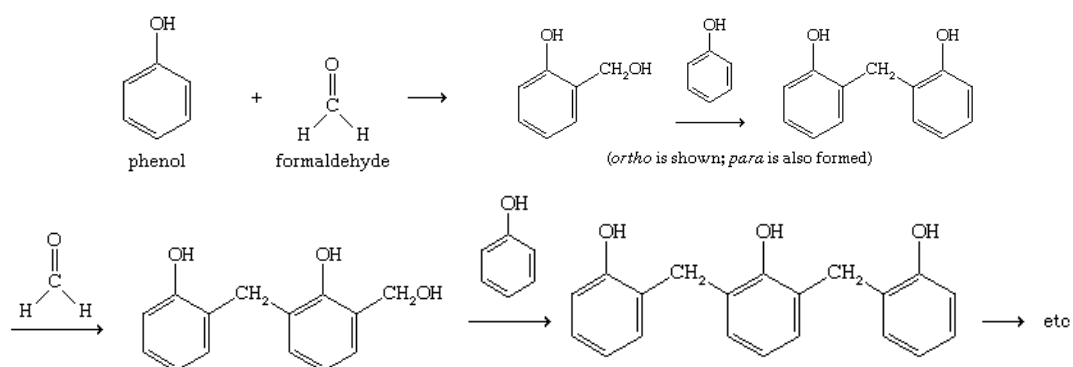


Figure 1 : Polymérisation du phénol et du formaldéhyde.

Si la limitation du phénol dans les adhésifs a été longuement étudiée, notamment par remplacement par des composés naturels tels que les tannins condensés ou des huiles de pyrolyse, le remplacement du formaldéhyde est assez problématique, car la plupart des aldéhydes sont comme lui issus de la transformation de produits pétroliers, et tout aussi volatils et nocifs. Ces espèces sont d'ailleurs toujours utilisées comme durcisseurs.

La synthèse d'aldéhydes à partir d'une bio-source telle que les huiles végétales, par un procédé entièrement propre sans production de substances toxiques, l'ozonolyse, constitue ainsi la partie-clé qui vient compléter les travaux de recherche en cours sur les adhésifs naturels.

# 1 ÉTAT DE L'ART

## 1.1 Les adhésifs biosourcés

Le terme de colles naturelles couvre n'importe quel monomère/oligomère/polymère ou pré-polymère dérivé de la nature qui durcit (en général de façon irréversible) pour former une liaison durable. Ce terme inclut les colles d'origine animale (sang, colle de poisson) et végétale (dérivés de plantes).

Les dérivés de plantes sont divisés en cinq catégories :

- Tannins
  - Hydrolysables ;
  - Condensés ;
- Lignine
  - Sulfites ;
  - Organosolve ;
- Carbohydrates
  - Amidon ;
  - Cellulose ;
  - Hémicelluloses ;
- Huiles insaturées
  - Triglycérides d'oléagineux ;
  - Coquille de noix de cajou ;
- Protéines
  - Soja ;
  - Gluten.

De nos jours, seuls les tannins et la lignine sont utilisés par l'industrie du bois et cela, en très faibles quantités. Pratiquement tous les tannins sont utilisés dans l'hémisphère sud (Afrique du Sud, Australie, et Amérique du Sud) avec comme domaine principal d'utilisation l'industrie du panneau. Actuellement, la lignine (organosolve et liqueur noire dérivée du procédé au sulfite en provenance des usines de papier) est employée comme co-réactif avec la colle PF commerciale pour ajouter une propriété spécifique à la résine. Les tannins et la lignine sont employés comme substituts phénoliques naturels dans les colles synthétiques à base de phénol/résorcinol. Quant aux colles à base de polysaccharides et de triglycérides, peu d'utilisations sont connues pour l'assemblage du bois [1].

## 1.2 L'ozonolyse des alcènes

### 1.2.1 L'ozonolyse : un procédé utilisé depuis plus de 150 ans

La réaction de l'ozone avec des composés organiques présentant des insaturations, c'est-à-dire des doubles ou des triples liaisons entre deux atomes de carbone, fut intentée par

Shönbein en 1855 en faisant buller de l'éther dans de l'eau avec de l'air chargé d'ozone: les bulles éclataient à la surface de l'eau, et un mélange d'acide carbonique, de formaldéhyde et d'acide formique fut obtenu [4].

En 1898, l'utilisation des produits issus de l'ozonolyse d'acides gras insaturés pour leurs propriétés désinfectantes fut brevetée. L'ozonolyse était encore assez mal comprise, et c'est à partir de 1901 avec les travaux de Harries [5], et de Molinari en 1903 que l'on commença à étudier la défragmentation de composés gras par ozonolyse [6]. Cependant une polémique autour des mécanismes de réaction et des produits formés entra en scène entre les deux savants. Ce n'est que vers 1925 que des premières structures pour les intermédiaires réactionnels de type peroxyde, appelés « ozonides », furent proposées par Staudinger (Figure 2) ; des mécanismes au sujet du réarrangement ont été proposés à l'époque par Criegee, Leffler et Milas.

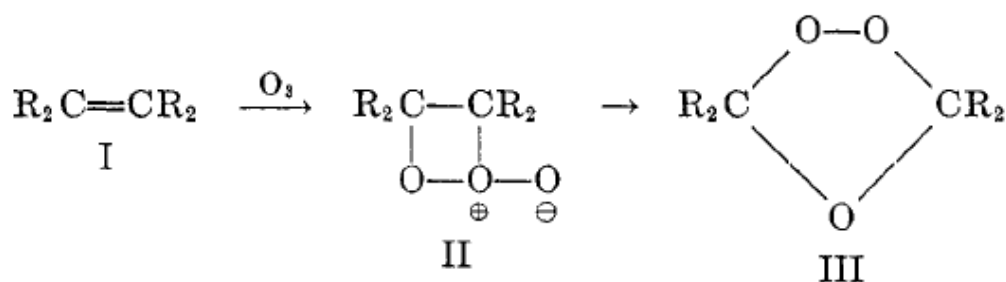


Figure 2 : Ozonides formés à partir d'un alcène (I) : un molozonide (II) instable qui se réarrange en un iso-ozonide ou zwitterion (III) plus stable.

Puis, Criegee et son équipe firent de nouveaux progrès dans les années cinquante en étudiant les réactions d'ozonolyse de diverses espèces insaturés dans différents types de solvants, ce qui les amena à établir un mécanisme global portant le nom de « mécanisme de Criegee » (Figure 3) [6], [7].



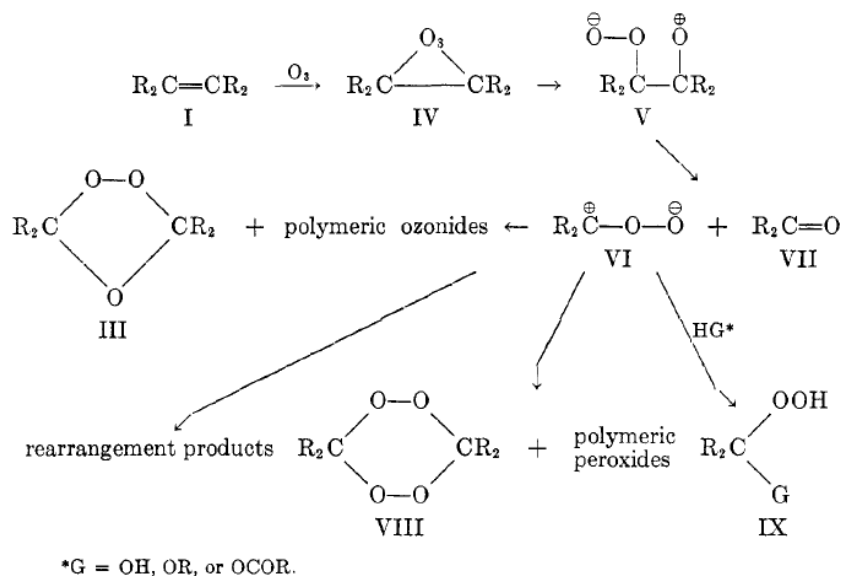


Figure 3 : Mécanisme de Criegee.

### 1.2.2 L'utilisation de solvants

Certains solvants ont une influence sur l'ozonolyse de par leur nature et leur quantité. Un solvant en excès favorise l'interaction entre le composant insaturé et l'ozone et réduit la formation de coproduits et de polymères non désirés [8].

On peut classer les solvants en deux catégories : les solvants participatifs qui réagissent avec les intermédiaires ozonides pendant l'ozonolyse, et les solvants non participatifs. Les solvants participatifs sont protiques (eau/acétone, méthanol, alcools, ...) alors que les solvants non participatifs sont aprotiques (acétate d'éthyle, alcanes, dichlorométhane, éther, acétone, chloroforme, benzène...) [7], [8]. Dans le cas de solvants participatifs tel que l'eau, qui n'est pas miscibles avec l'huile, certains types de tensioactifs tels que les catalyseurs de changements de phase [9]. De l'utilisation de ces solvants va dépendre en partie le rendement en produits d'ozonolyse souhaités, mais pas toujours des aldéhydes. En effet, l'ozonolyse produisant entre autres des oligomères et des acides carboxyliques, l'acétate d'éthyle a un intérêt limité si les produits cibles sont des aldéhydes. De même, l'utilisation de méthanol et d'éthanol réduit la quantité d'acides carboxyliques, mais provoque la formation d'esters [10]. Une étude a établi que le solvant le plus approprié pour l'ozonolyse de l'huile de canola était un mélange de solvants protiques et aprotiques (acétate d'éthyle/méthanol/éthanol) pour cumuler leurs avantages et neutraliser leurs inconvénients [10].

Cependant, le ratio entre l'huile et le solvant était de 100g pour 600mL [10], les aldéhydes restant dans la phase de l'huile avec l'acétate d'éthyle. C'est en parti pourquoi l'utilisation de solvants ne sera pas développée dans la thèse ; les paramètres d'ozonolyse étant d'autre part assez nombreux à étudier.

### 1.2.3 L'ozonolyse des huiles végétales

Les travaux de Pryde et son équipe dans les années soixante se portèrent sur l'ozonolyse de l'acide oléique en particulier dans un premier temps [11] puis sur l'huile de soja dans l'intention d'en obtenir des aldéhydes [12], [13]. Ils étudièrent pour cela l'étape de réduction des ozonides par différents agents réducteurs [14], [15]. Les analyses se faisaient par mesures chimiques et chromatographiques. C'était alors une période où l'industrie chimique des matériaux polymères était à la pointe de son développement ; l'idée de fabriquer des résines par polymérisation de ces huiles aldéhydes avec le phénol, le résorcinol ou l'urée était alors d'actualité [12]. Cependant, ces axes de recherches ne furent pas poursuivis davantage.

L'ozonation des huiles végétales a ressuscité l'intérêt depuis ces dix dernières années, dans un nouveau contexte de volonté de valorisation des matériaux agro- bio-sourcés. Ainsi, on vit émerger des études de caractérisation de l'ozonolyse d'huile de sésame [16], [17], de soja [18], [19] et de tournesol [20], utilisant des technologies d'analyses plus avancées de spectrométrie : infra-rouge, RMN, spectrométrie de masse... Des brevets ont été déposés concernant l'utilisation d'huiles végétales ozonées comme réactifs pour la fabrication de résines ou de composites [8], [21]

La Figure 4 représente l'évolution des spectres infrarouge en fonction de la durée d'exposition de l'huile à l'ozone [22]. Parmi les changements notables, on remarque la disparition progressive des pics à  $3008\text{ cm}^{-1}$  et à  $1650\text{ cm}^{-1}$  (liaisons C=C éthyléniques), l'augmentation relative du pic à  $2850\text{ cm}^{-1}$  (aldéhydes), et la mise à niveau des pics en-dessous de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (globalement représentatifs du glycérol et ses liaisons esters avec les acides gras) par rapport à ceux au-delà (globalement représentatifs des chaînes carbonées aliphatiques): cela serait dû à la séparation des chaînes carbonées au niveau des sites des doubles liaisons, ce qui rendrait ces chaînes plus « courtes » par rapport au groupe glycérol, qui, lui, ne serait pas affecté par l'ozonation.

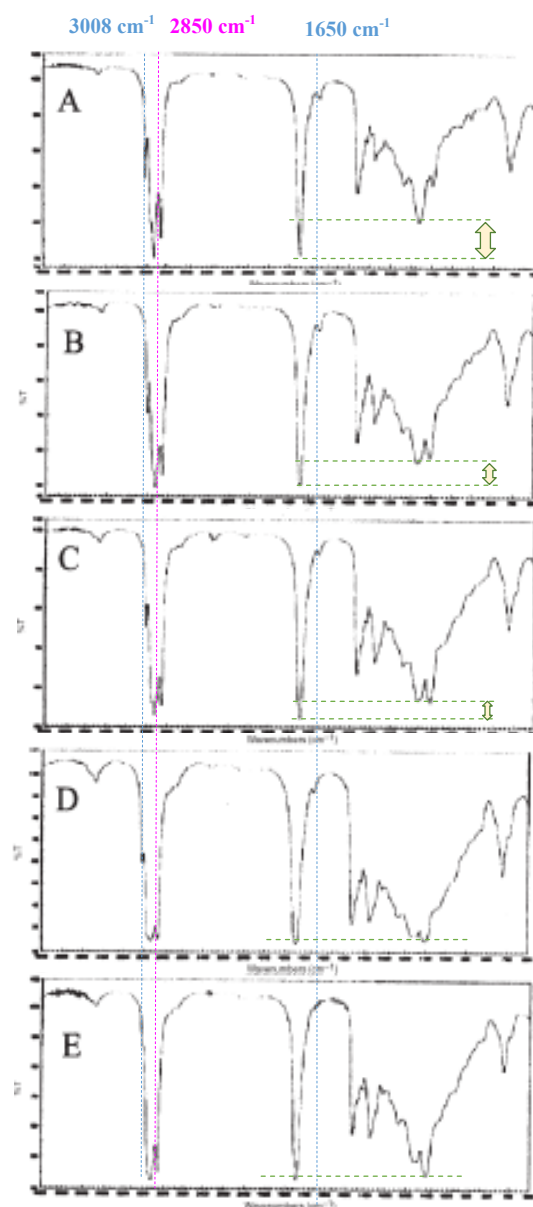


Figure 4 : Spectres infrarouge de l'huile de tournesol exposée à un flux (0,5 L/min) de mélange oxygène/ozone (33-39g/m<sup>3</sup>) : A : non ozonisé ; B : pendant 2h ; C : pendant 4h ; D : pendant 6h ; E : pendant 8h [22].

La Figure 5 les spectres RMN <sup>13</sup>C de l'huile de tournesol, avant et après exposition à l'ozone [23] ; la comparaison fait distinguer les valeurs de déplacement chimique des carbonyles formés durant l'ozonolyse : des aldéhydes et des ozonides/ hydroperoxydes.

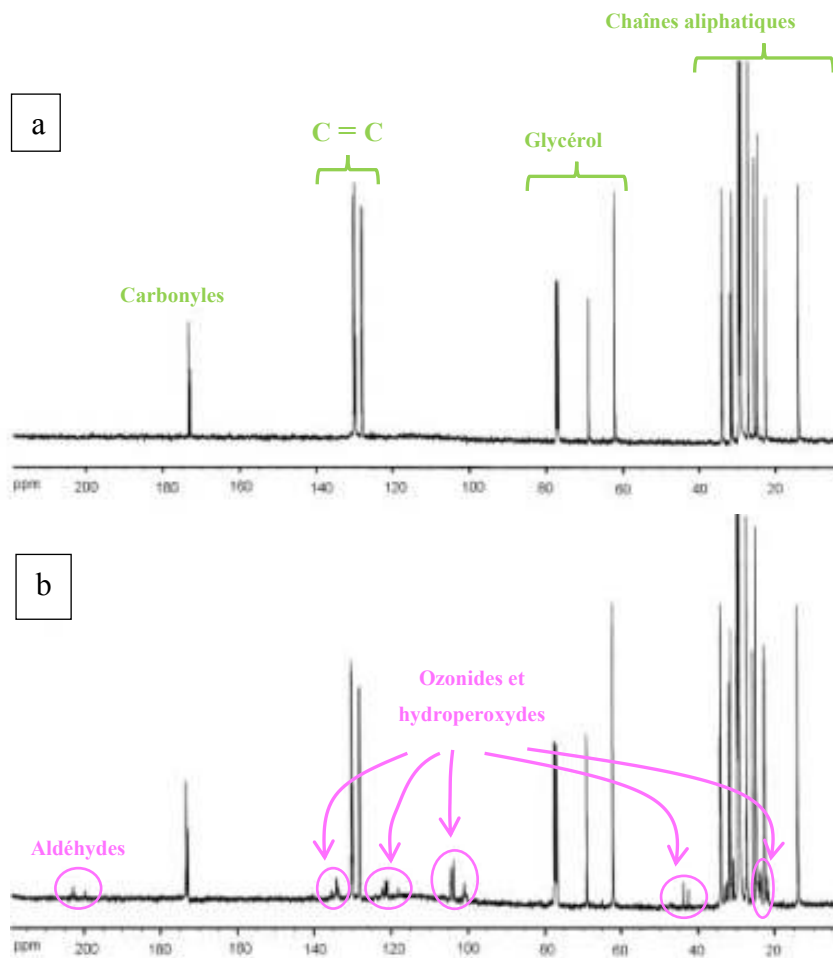


Figure 5 : a : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de l'huile de tournesol vierge ; b : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de l'huile de tournesol ozonée (79.5mg d'ozone /L) [23].

### 1.3 L'utilisation d'agents réducteurs pour un meilleur rendement en aldéhydes

Sans réduction, les ozononides peuvent évoluer en substances acides [4]; une étape de réduction est alors nécessaire pour l'obtention d'aldéhydes stables [24]. Plusieurs agents réducteurs peuvent être utilisés comme le méthyl sulfite [25], le mélange zinc/acide acétique [11], le triméthyl phosphite, le potassium ferrocyanide [26], le palladium [15], la thiourée [27] et le glucose [21].

Il existe également des solvants qui favorisent la conversion directe des alcènes en aldéhydes durant l'ozonolyse sans passer par cette étape de réduction : par exemple la triéthylamine ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) dans un mélange de dichlorométhane et de diméthyle sulfoxyde (DMSO) [28] et les N-méthylmorpholine N-oxide (NMMO) dans le dichlorométhane [29]. Cependant ces solvants organiques, déjà nuisibles comme effluents, doivent tout de même être utilisés de plusieurs équivalents molaires par rapport aux alcènes à ozonolyser.

## 2 DEMARCHE

Pour en arriver à formuler ce sujet de thèse, il a fallu partir d'un rapport d'une Action Cost co-éditée par le professeur Antonio Pizzi à propos des adhésifs appliqués au bois [30] et où il est fait mention des travaux du BioComposites Center et DuPont UK sur l'huile de coquille de noix de cajou : la dualité acide gras/noyau phénolique de cette huile en fait un matériau naturel potentiel pour la synthèse de résines et de polymères résistants à l'eau. Ces travaux furent à nouveau mentionnés dans un article de revue écrit par le Pr. Pizzi, dans un paragraphe sur les potentialités des huiles présentant des insaturations à servir de composants pour la fabrications d'adhésifs [8], [21], [31], puis dans un mémoire de thèse sur l'études des émissions de formaldéhyde des panneaux de bois [32]. L'ozonolyse puis la réduction de l'huile de coquille de noix de cajou [21] donnent lieu à la formation de fonctions aldéhydes (Figure 6) pouvant à leur tour réagir avec le noyau phénolique. Au final, il en résulte une polymérisation de ces huiles en un réseau dont les propriétés mécaniques sont comparables aux complexes collants Phénol-Formaldéhyde [31].

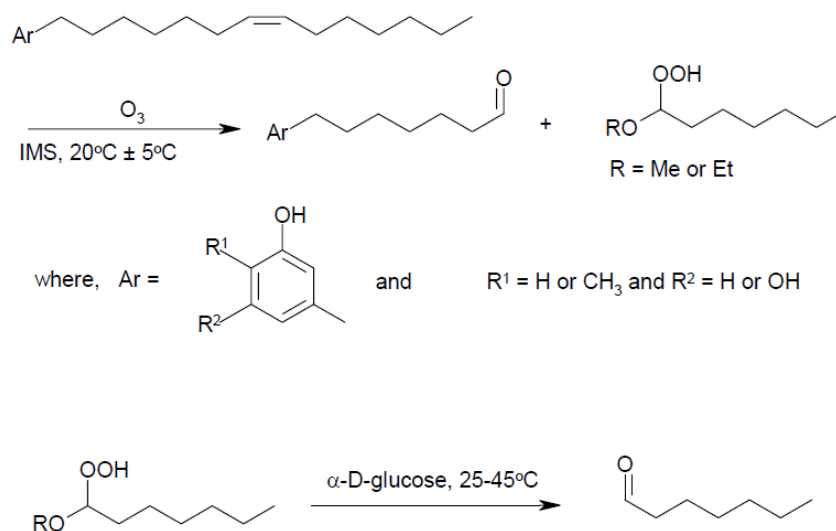


Figure 6 : Mécanisme d'ozonolyse du cardanol, espèce présente dans les huiles de noix de cajou, puis réduction avec le glucose pour former des aldéhydes.

L'idée est ainsi venue de synthétiser des résines selon le principe précédemment décrit, mais en dissociant la partie « noyau phénolique » de la partie « acide gras », afin de pouvoir intervenir sur leurs proportions. Il a donc fallu choisir une espèce phénolique d'origine naturelle et de réactivité assimilable à celle du phénol, et des acides gras contenant suffisamment d'insaturations pour potentiellement réagir avec l'ozone pour former des aldéhydes.

## **2.1 Le choix des tannins de Pin Radiata**

Au niveau des espèces susceptibles de remplacer le phénol, la résorcine (ou résorcinol) a souvent été utilisée dans de nombreuses applications industrielles; les colles RF sont d'ailleurs très utilisées dans la fabrication de lamellés collés. Il s'agit d'une substance très réactive qui ne nécessite pas de conditions de température et de pression élevées comme les PF. Cependant, l'inconvénient reste son prix élevé.

Si on se tourne alors vers les ressources renouvelables, l'alternative la mieux désignée en terme de dérivés phénoliques réside dans les tannins condensés, qui du fait de leur origine végétale sont compatibles avec la chimie du bois.

Les tannins condensés (voir paragraphe 2.1 de la partie introductive, sur les tannins), qui constituent plus de 90% de la production mondiale des tannins (actuellement de 220 000 tonnes par an); ils se sont révélés, par ailleurs, très intéressants dans la préparation d'adhésifs et de résines car les réseaux polymères formés sont denses et présentent de bonnes propriétés [31].

Nombre d'entre eux ont déjà été étudiés à des fins de fabrication d'adhésifs [33], [34] notamment les tannins de Mimosa et de Quebracho [31]; il s'est avéré cependant que ces espèces chimiques étaient peu réactives avec le formaldéhyde, ce qui ne les empêche pas d'être très utiles dans les procédés de fabrication d'autres produits. Il a été par ailleurs mis en évidence que les tannins de Pin Radiata du Chili (Diteco Company) étaient extrêmement réactifs, bien plus que le Mimosa [31], [35]; ce sont donc ces tannins qui seront étudiés, en comparaison avec la résorcine.

## **2.2 Le choix de l'huile de tournesol**

L'huile de tournesol est la 4<sup>e</sup> huile la plus produite dans le monde, derrière l'huile de soja, l'huile de palme et l'huile de colza (Figure 7) [36]. En France, l'huile de soja et l'huile de palme sont très peu représentées dans le commerce, contrairement au colza et au tournesol (source : Onidol).

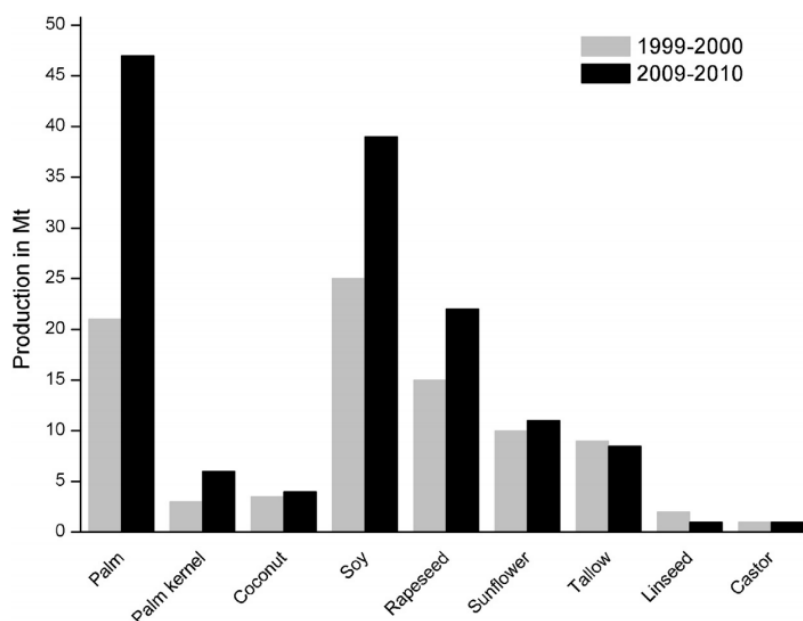


Figure 7 : Production mondiale d'huiles et de graisses entre les périodes 1999-2000 et 2009-2010 [36].

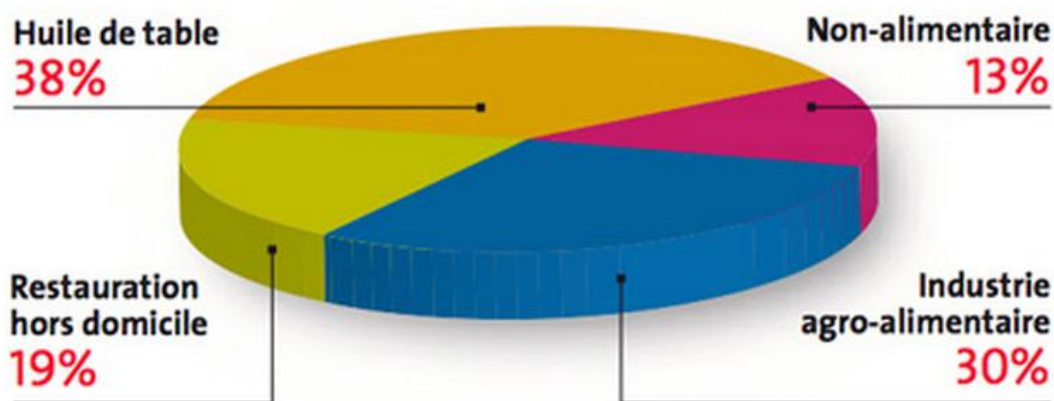
On préfère toutefois utiliser l'huile de tournesol à l'huile de colza parce qu'elle contient plus d'insaturations (doubles liaisons C=C) au niveau de ses acides gras (Tableau 1) et sera donc plus susceptible de produire une multitude d'aldéhydes par ozonolyse (Figure 9) [37], [38].

Tableau 1 : Composition en acides gras de diverses huiles végétales ; le tableau de droite représente les différentes longueurs de leur chaînes représentées dans les principaux types d'huiles ; celui de gauche représente les nombres d'insaturations aux niveaux des chaînes à 18 carbones.

Les huiles dites « nouvelles » sont issues d'organismes génétiquement modifiés pour avoir une plus grande teneur en acide oléique (18 carbone, 1 insaturation), à différencier avec les huiles dites « anciennes » qui sont issu de plantes originelles.

Oil/fat	Carbon chain							C <sub>18</sub>			
	8	10	12	14	16	18	20	0	1	2	3
Coconut oil	8	7	48	17	9	10		2	15	1	
Palm kernel oil	4	5	50	15	7	18		2	41	1	
Palm oil				2	42	56		5	15	10	
Rapeseed oil (old)					2	38	7	1	60	15	7
Rapeseed oil (new)					4	90	2	1	60	20	9
Sunflower oil (old)					6	93		4	28	61	
Sunflower oil (new)					4	93		4	84	5	
Soybean oil					8	91		4	28	53	6

Une partie non négligeable de l'huile de tournesol est par ailleurs déjà consacrée à des fins non alimentaires (Figure 8).



Source : ONIDOL – Leader en alimentation humaine

Figure 8 : Estimation des utilisations de l'huile de tournesol en France en 2010.

L'huile de tournesol non OGM contient sensiblement deux fois plus d'acides gras linoléiques (18 carbones, 2 insaturations) que d'acides gras oléiques (18 carbones, 1 insaturation), qui représentent déjà à eux deux la majorité de ses composants. Sachant que les huiles se présentent sous la forme de triglycérides [39], c'est-à-dire des esters d'acides gras avec le glycérol, on représente sur la Figure 9 l'huile de tournesol par ce qui serait à priori son composant principal [12].

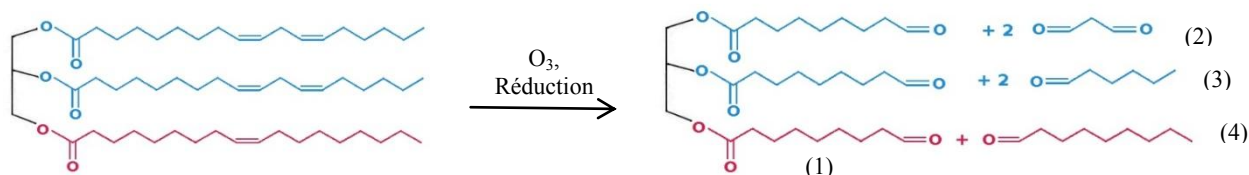


Figure 9 : Production d'huile aldéhyde (1), de malonaldéhyde (2), de caproaldéhyde (3) et de pelargonaldéhyde (4) par ozonolyse suivie d'une réduction, à partir d'un triglycéride composé de 2 acides linoléiques (en bleu) et un acide oléique (en rouge).

On émet ainsi l'hypothèse que les espèces chimiques que l'on analysera après l'ozonolyse et la réduction de l'huile seront principalement les quatre aldéhydes représentés sur la Figure 9.

## 2.3 Les conditions expérimentales

### 2.3.1 Le matériel disponible au laboratoire

Le Lermab à l'ENSTIB d'Epinal dispose d'un générateur d'ozone de marque A2Z fonctionnant avec du dioxygène pur ou de l'air comprimé. Le dioxygène pur impose l'utilisation de bombes plus ou moins encombrantes qu'il faut réapprovisionner régulièrement, alors que le laboratoire possède une alimentation en réseau d'air comprimé. Le



laboratoire de chimie est pourvu de hottes ventilées, de chambres de séchage thermostatées, de balances de précision (de 0.01g près à 0.0001g près), de presses à panneaux et d'un large équipement en matériels divers pour les manipulations et les mesures chimiques.

Au niveau des machines d'analyse, on utilise les spectromètres UV, FTIR et GCMS situé sur le site d'Epinal. Pour ce qui est de la spectroscopie RMN ( $^1\text{H}$  mais surtout  $^{13}\text{C}$ ) et la spectrométrie de masse MALDI-TOF, les mesures sont effectuées dans des laboratoires extérieurs, ou à la faculté des Sciences et Technologies des Aiguillettes à Vandœuvre-lès-Nancy.

### 2.3.2 L'étape de réduction des hydroperoxydes

Dans les travaux sur l'huile de noix de cajou l'agent réducteur qui intervient après l'étape d'ozonolyse est le glucose (Figure 6). Lors des premiers essais d'ozonolyse, les agents réducteurs méthyl sulfite ( $\text{Me}_2\text{S}$ ), Zn-Acide acétique,  $\alpha$ -D-glucose et thiourée ont été testés. Le méthyl sulfite et le zinc mélangé à l'acide acétique ont été assez rapidement écartés de l'étude. Le premier dégageait une odeur très expansive et désagréable qui ont gêné les personnes travaillant dans le laboratoire et en dehors. Le second a posé problème à cause des conditions acides, qui entravaient les analyses et laissaient un doute sur la présence des aldéhydes. Ainsi, la réduction s'est faite systématiquement avec la thiourée, puis avec le glucose, car leur utilisation est pour le moment beaucoup plus aisée que les autres, car ils restent à l'état solide, ne dégagent pas d'odeur ni d'acides, et peuvent être filtrés de l'huile ou plus simplement se décanter dedans.

## 3 PROCEDURES

### 3.1 Le montage pour l'ozonolyse des huiles

#### 3.1.1 Conception du montage

Au tout début de la thèse, le générateur d'ozone « A2Z Ozone » avait été commandé et reçu (Figure 10); la toute première chose à faire était de le sortir de son carton, s'assurer de son état et de lire la notice afin de procéder à son installation. Ce générateur est muni d'une entrée et d'une sortie (« O<sub>2</sub> IN » et « O<sub>3</sub> OUT »). L'entrée peut être alimentée par du dioxygène pur (stocké en bombonne) ou par de l'air comprimé sec (l'humidité peut endommager l'appareil). Comme le laboratoire est pourvu d'alimentations en air comprimé et que les bombonnes d'oxygène sont encombrantes et nécessitent une installation particulière (elles doivent être sanglées à un support fixe), il a été décidé d'installer le générateur à

proximité d'une alimentation d'air comprimé, et d'une fenêtre ouvrante pour évacuer l'air ambiant si celui-ci se charge en ozone. Pour mettre en contact le gaz ozoné avec l'huile, celle-ci a été placée dans un flacon laveur muni d'un disque fritté au bout de son tube plongeant afin de diviser le flux en de petites bulles et maximiser l'interaction entre l'ozone et les acides gras. Une agitation magnétique a été ajoutée afin d'homogénéiser le mélange réactionnel.

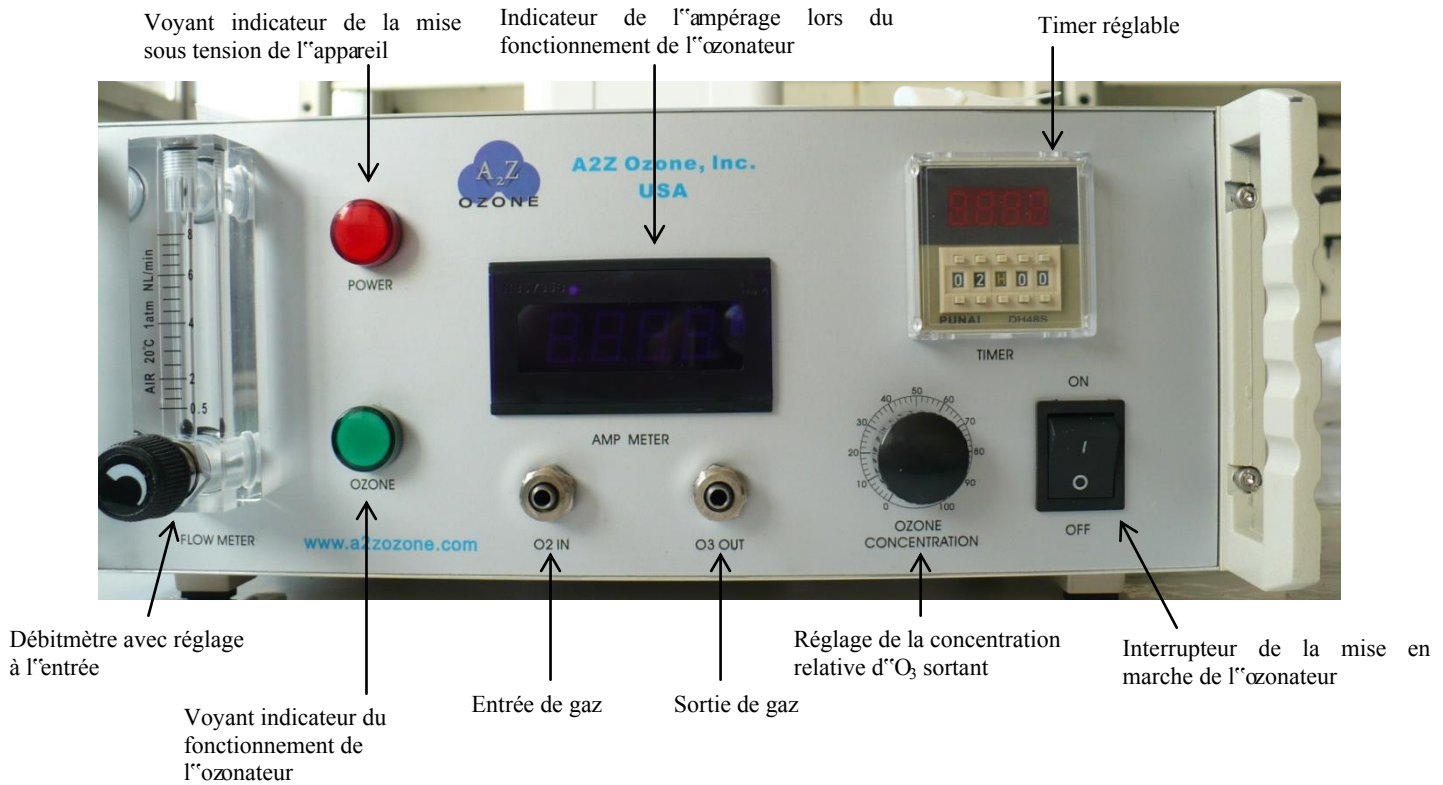
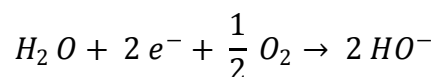
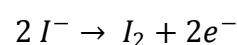
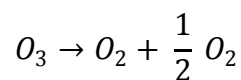


Figure 10 : Générateur d'ozone avant installation.

Afin d'éviter que de l'ozone résiduel ne se retrouve directement dans l'air ambiant, des « pièges » contenant des entités réductrices ont dû être ajoutés à la suite du flacon d'huile (Figure 11 et Figure 12). Il s'agit de solutions d'iodure de potassium ; au fur et à mesure que l'ozone résiduel s'échappe du flacon d'huile, il oxyde les ions iodures en diiode [19], [40] et est réduit en dioxygène, selon les équations ci-dessous :



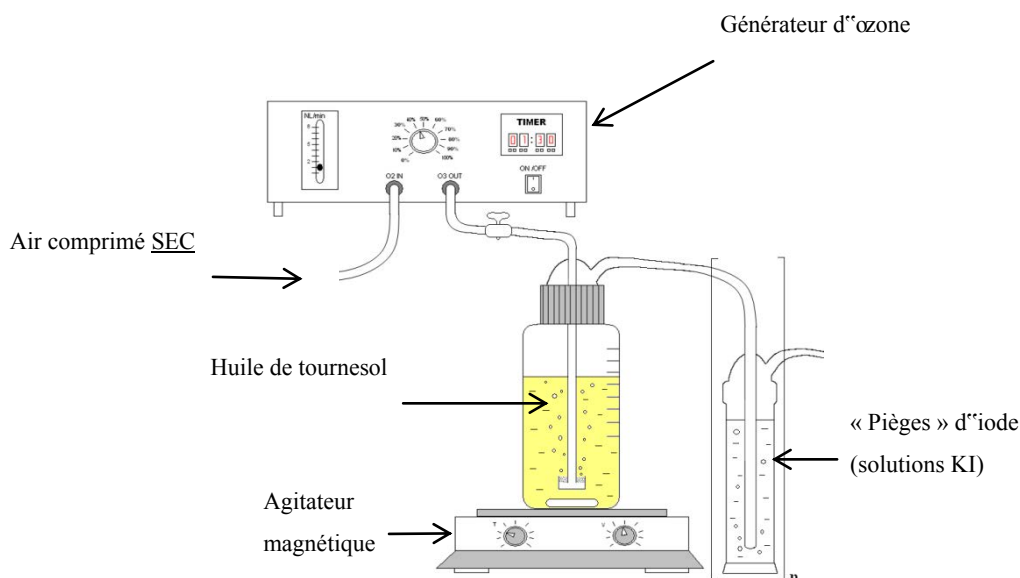
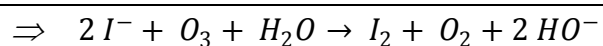


Figure 11 : Schéma prévisionnel du montage pour l'ozonolyse de l'huile de tournesol.

Le diiode étant coloré, il est possible, si besoin, d'évaluer qualitativement et quantitativement, par titrage au thiosulfate de sodium ou par spectrométrie UV, l'importance de cet ozone résiduel pendant la durée de l'expérience.

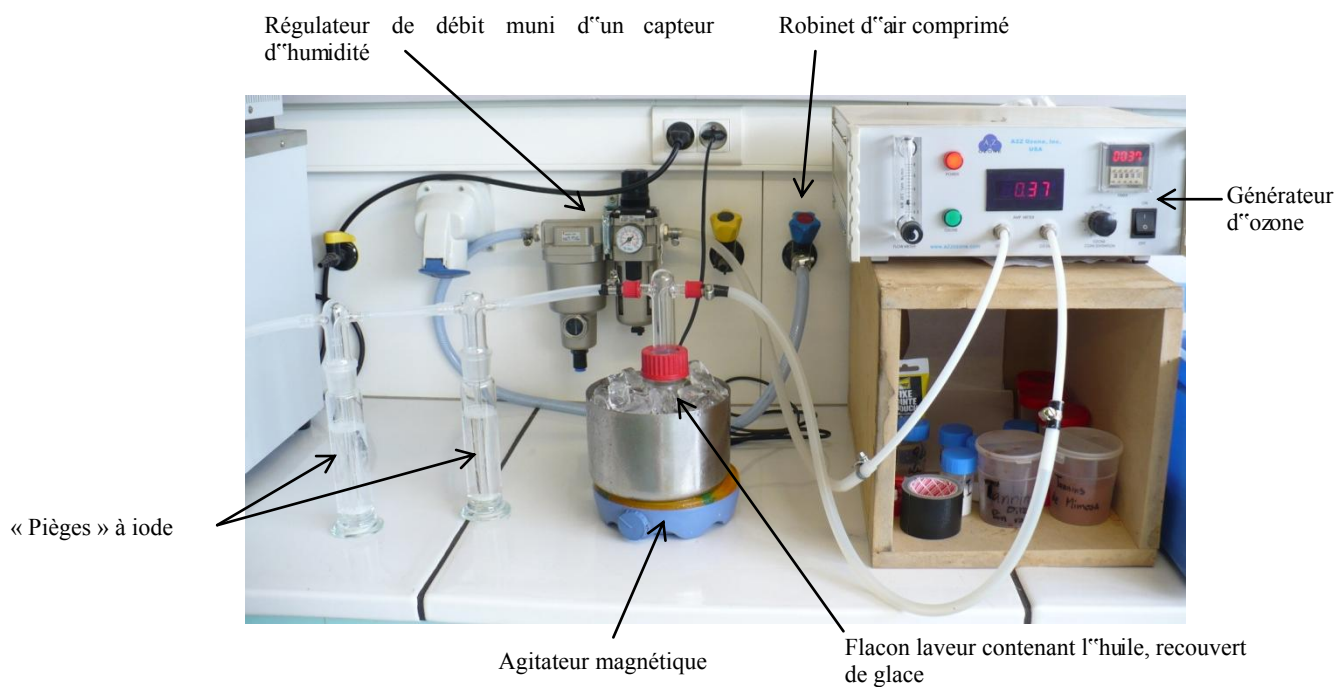


Figure 12 : Photo du montage d'ozonation de l'huile de tournesol en juin 2012.

### 3.1.2 L'amélioration du montage ozonateur menée grâce à l'analyse visuelle des « pièges » d'iode

Les premiers essais d'ozonolyse de huile de tournesol se sont fait avec 1 à 4 « pièges » à iode en série. Ils se faisaient alors à température ambiante (environ 20°C), et les tubulures qui reliaient le générateur d'ozone et les différents flacons laveurs avaient un diamètre d'environ 5mm. Les solutions d'iodure de potassium (KI) se coloraient alors très rapidement, ce qui indiquait que les pertes en ozone étaient assez importantes. Il était alors possible de déterminer leur concentration en I<sub>2</sub>, et d'ainsi évaluer ces pertes, par titrage colorimétrique au thiosulfate de sodium (avec ajout de quelques gouttes d'empois d'amidon lorsque la solution devenait quasi incolore, pour plus de précision). Cependant, l'irrégularité des résultats ne permettait pas d'interprétation correcte, car plusieurs phénomènes semblaient opérer en même temps dans la mécanique des fluides.

Une première difficulté est apparue dès le début des études ; le générateur d'ozone fuyait ; l'odeur ambiante et le jaunissement de solution d'iodure de potassium mises à proximité de la machine en attestait. Dans les premiers temps des expériences d'ozonolyse, ces pertes étant encore assez faibles, des solutions d'iodes ont été placées à l'air libre à proximité du générateur d'ozone pour limiter la pollution.

Ensuite, le débit d'air chargé ou non d'ozone devaient être adapté à environ 1 NL/min voire en-dessous, pour obtenir une circulation à peu près constante dans les différents flacons laveurs en série ; en effet, la valeur du débit, gérée à partir de la vanne située sur le débitmètre du générateur d'ozone, a deux conséquences extrêmes :

- Si le débit est trop bas, le flux n'a plus assez de charge pour parvenir au fond des tiges frittées des flacons laveurs, et la circulation s'arrête. De plus, avec la fuite (qui a été prouvée plus tard, et repérée au niveau du tunnel corona du générateur d'ozone), le flux ne reprenait pas, à moins d'augmenter ponctuellement le débit pour que la circulation reprenne, ce qui nécessitait donc une surveillance continue de l'expérience.
- Si le débit est trop fort, à partir de 2 NL/min, les turbulences provoquées dans les flacons laveurs font passer les fluides dans les tubulures (les solutions de KI en premier, qui sont expulsées dans les pièges suivants puis hors du montage), ce que perturbe entièrement les conditions d'ozonation, et favorise l'échappée de l'ozone non réagi dans le laboratoire.

Les graduations du débitmètre du générateur d'ozone n'allaient cependant pas en-dessous de 0.5NL/min, ce qui ne donnait pas une bonne précision du débit affiché.

Ainsi au bout de quelques mois, des modifications ont dû être apportées au montage, du fait du caractère non pratique des expériences qui devaient être surveillées en quasi permanence, et au vu des premiers résultats de la fabrication des panneaux de particules. Certaines pièces du montage ont donc été changées ou apportées et certains paramètres du montage réadaptés pour contribuer à un meilleur rendement de l'ozonation :

- Des tubulures de plus gros diamètre (de 5 à 9 mm à l'intérieur) ;
- De nouveaux flacons laveurs pour les solutions d'iodure de potassium munis de frittés ;
- Le nombre de flacons de solutions d'iodure de potassium limité à 2 pour ne pas réfréner le débit ;
- Un abaissement de la température de l'huile à 0°C en ajoutant des glaçons autour du flacon ;
- Changement du tunnel corona du générateur d'ozone où la fuite a fini par être détectée ;
- L'ajout d'un débitmètre analogique (0,1 à 1 NL) externe entre le générateur d'ozone et le flacon d'huile, pour un contrôle et une surveillance plus fins du débit d'air comprimé.

Les pièges à iode sont devenus de plus en plus pâles et la détermination par titrage colorimétrique devenait du coup beaucoup moins précise; mais l'objectif de limitation des pertes d'ozone (et du coup sans doute de l'efficacité de l'ozonolyse de l'huile) était alors atteint. De plus, le diamètre plus gros des tubulures, et la limitation du nombre de « pièges » d'iode à deux ont semblé apporter plus de stabilité au débit d'air comprimé, qui ne nécessitait plus de surveillance permanente. Ainsi, des ozonations plus prolongées (jusqu'à 8 heures) ont pu être réalisées.

## **3.2 Analyses autour des produits ozonés**

### **3.2.1 Premières analyses par les mesures d'indices**

La mesure de ces différents indices permet d'obtenir des informations sur la composition des huiles [41] :

- L'indice d'iode représente le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras; il est déterminé suivant la norme NF ISO 3961- T60-203.

Cet indice est donc représentatif de la quantité de doubles liaisons C=C dans un échantillon d'huile.

- L'indice de peroxyde représente l'état d'oxydation de l'huile étudiée [41]. Il est déterminé suivant la norme NF ISO 3960 - T60-220.

Cet indice est donc représentatif de la quantité de composés peroxydes et hydroperoxydes dans un échantillon d'huile.

Dans un premier temps, seul l'indice d'iode a été étudié, car il s'avère être le plus représentatif de l'état de l'ozonolyse, car il permet de constater si les doubles liaisons carbone ont été altérées.

Ensuite, l'indice de peroxyde a été mesuré sur certains échantillons pour apporter un complément d'interprétation aux résultats de l'indice d'iode.

### 3.2.2 Estimations des teneurs en aldéhydes grâce à la méthode de Henick modifiée

Pour pouvoir quantifier les aldéhydes présents dans les huiles, ozonolysées ou non, nous nous sommes inspirés d'études agro-alimentaires focalisées sur les graisses. La méthode la plus précise et la plus répandue pour la détermination des produits d'oxydation secondaires des lipides, les composés carbonylés, est la méthode de Henick [42]. Cette méthode se base sur la réaction des carbonyles avec la 2,4-DNPH en milieu acide (Figure 13).

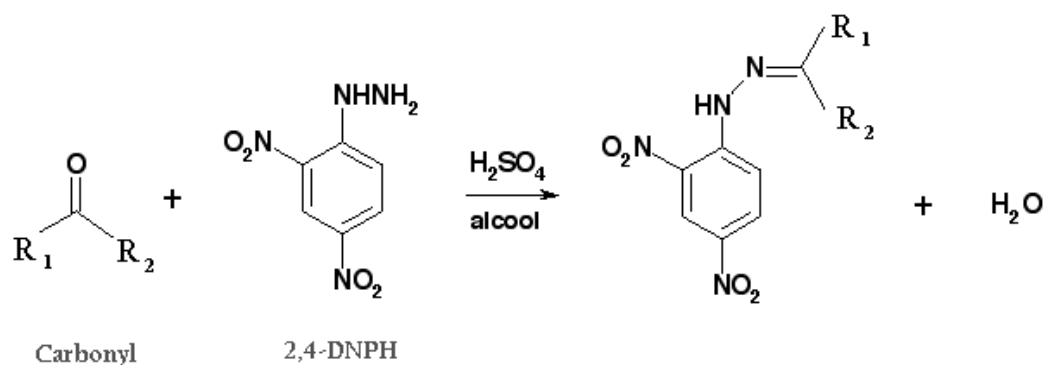


Figure 13: Réaction entre un composé carbonylé et la 2,4-DNPH.

Cette procédure a été critiquée en raison de la formation de nouveaux composés carbonylés par la décomposition des hydroperoxydes selon les conditions expérimentales

proposées [42], [43] ; dans le cadre de notre étude, cet aspect nous permet justement d'évaluer les composés carbonylés totaux contenus dans une masse d'huile, ozonolysée ou non.

La méthode est directement inspirée de celle de Henick et son équipe [44], à la différence que dans nos manipulations, le benzène, qui joue le rôle de solvant pour les huiles et les autres réactifs, est remplacé par le toluène.

Dans une fiole de 50 ml, on introduit :

- 5 ml de toluène + quelques gouttes d'huile (prise d'essai) ;
- 5 ml de solution de 2,4-dinitrophenyl hydrazine à 0.05% dans le toluène ;
- 3 ml d'acide trichloroacétique à 4.3% dans le toluène.

La publication précise que la prise d'essai ne doit contenir pas plus de  $250 \times 10^{-6}$  moles de composés carbonylés ; étant donné que l'on ignore cette teneur dans les huiles, chaque prise d'essai a été pesée sur une balance de précision à 0.0001g près.

La fiole est ensuite bouchée et placée dans un bain à 60°C, avec une agitation modérée, pendant 30 minutes, puis on la laisse reprendre la température de la salle. Une deuxième fiole de 50 ml est préparée de la même façon sans la prise d'essai (pour servir de « blanc » au spectrophotomètre UV).

Entretemps, on fabrique une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium 4%, en pesant 4g de KOH en pastilles dans une fiole de 100 ml que l'on remplit ensuite d'éthanol absolu. On bouche cette fiole et on la soumet à un léger chauffage et une agitation modérée afin de dissoudre les pastilles de KOH. Cette solution est ensuite filtrée.

On ajoute 10 ml de cette solution à la fiole contenant la prise d'essai, et à la fiole contenant le « blanc » et on les remplit d'éthanol absolu jusqu'au trait de jauge. On les bouche et on les soumet à agitation. Après 10 minutes exactement, on lit le spectre d'absorbance UV entre 500 et 380 nm (ou jusqu'à 280 nm si besoin), la solution avec prise d'essai et le « blanc » ayant été placés dans des cuves en quartz.

La 2,4-DNPH est colorée orange; en fonction du type d'aldéhyde analysé, la couleur de la solution est plus ou moins modifiée. Ainsi, c'est dans le domaine de longueur d'onde allant de l'ultraviolet au bleu-vert que l'analyse se porte. Henick avait analysé les spectres de différents mélanges de crotonaldéhyde et d'hexanaldéhyde entre 430 et 460 nm (Figure 14) et avait obtenu au niveau de l'évolution des spectres (Figure 15).

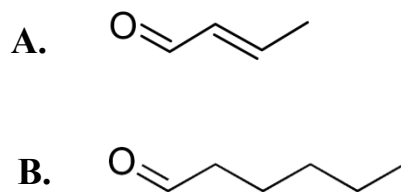


Figure 14: A : Crotonaldéhyde; B : Hexanal, hexanaldéhyde ou capronaldéhyde.

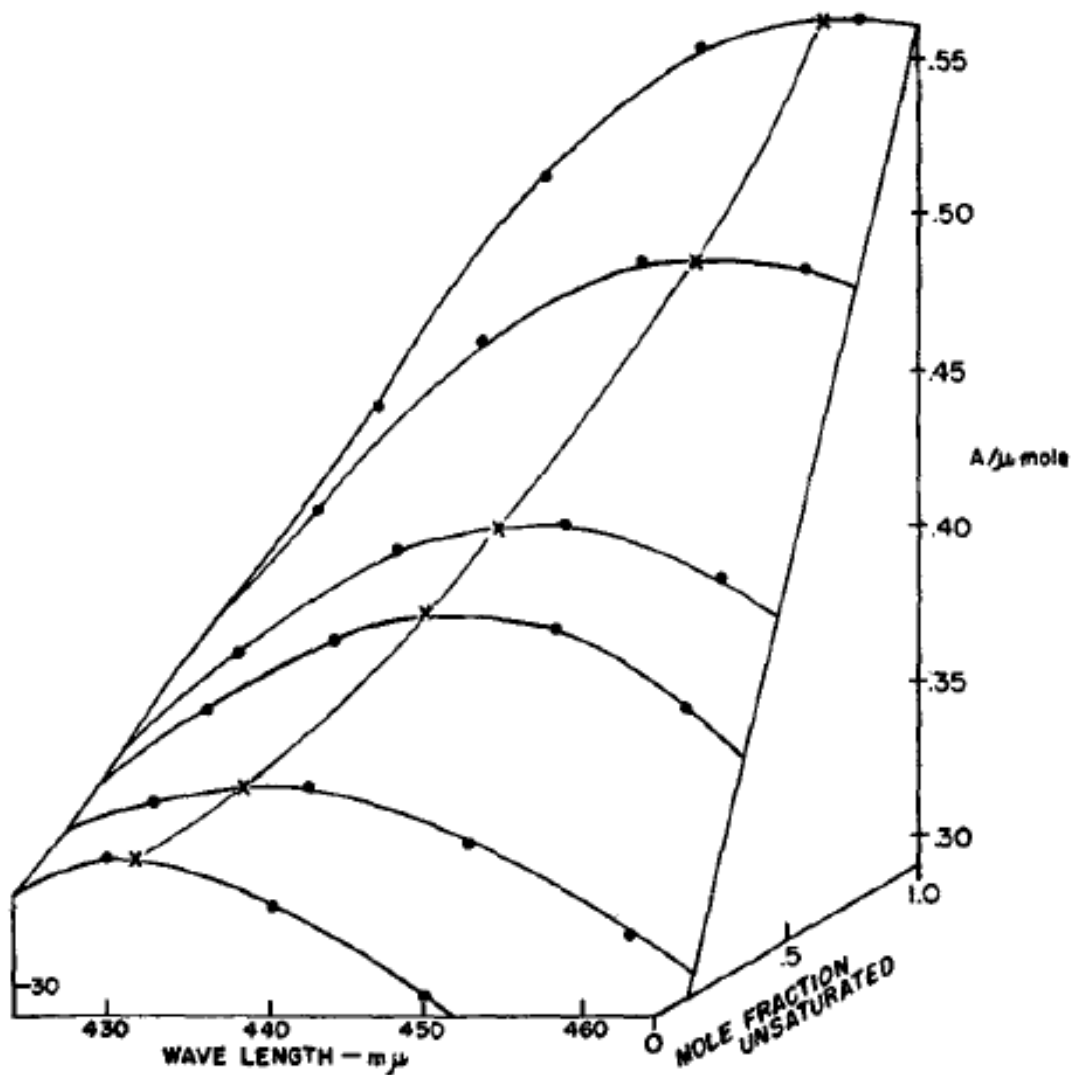


Figure 15: Evolution du spectre UV d'un mélange hexanal/crotonaldéhyde, entre 430 et 460 nm, en fonction de leur fraction molaire.

En utilisant la méthode d'analyse citée précédemment, le complexe formé par la 2,4-DNPH et les aldéhydes saturés (l'hexanal) avait un maximum d'absorbance à 432 nm et le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon_{432}$  était de 16 670 (unité non spécifiée, supposée être  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ), alors que pour le complexe 2,4-DNPH/crotonaldéhyde l'absorbance maximale était de 458 nm et  $\epsilon_{458}$  était de 28 100. Ainsi, en faisant le spectre de différentes solutions



bicomponentes hexanal/crotonaldéhyde, Henick a pu formuler des équations globales permettant, à partir d'un spectre donné dont on lit l'absorbance à 430 nm et 460 nm, de déterminer la teneur de la substance analysée en aldéhydes saturés et insaturés (unités non précisées):

$$Insaturés = \frac{3.861 A_{460} - 3.012 A_{430}}{0.854}$$

$$Saturés = 3.861 A_{460} - 2.170 Insaturés$$

On note qu'il s'agit d'équations linéaires qui représentent un modèle d'estimation sur des cas précis de mélanges. On peut donc se poser la question de la transposition de ce modèle à l'étude des huiles comprenant d'autres types d'aldéhydes (qui devraient donc avoir d'autres coefficients d'extinction molaire).

Ainsi, des tests ont d'abord été réalisés sur des aldéhydes de nature et de concentrations connues, avant d'appliquer ce protocole sur les échantillons d'huile, en utilisant un appareil Shimadzu UV-1700 Pharmapec (Figure 16)



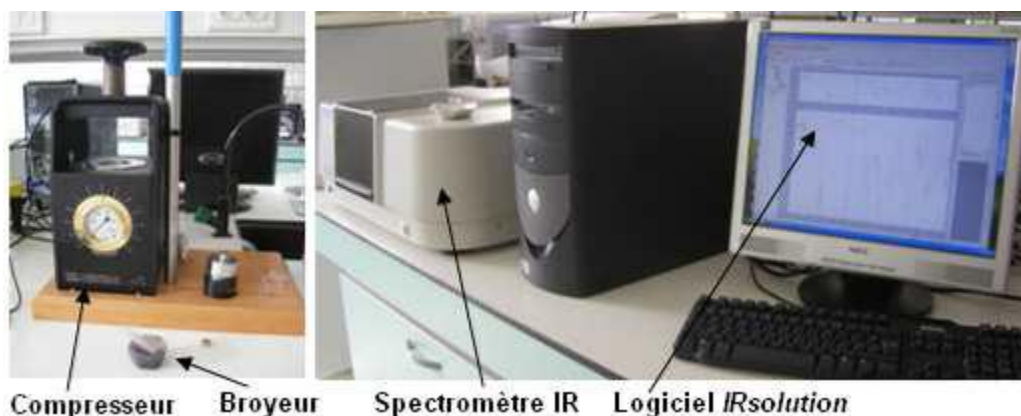
*Figure 16: Spectromètre ultraviolet.*

L'allure des spectres UV est ainsi vérifiée sur une plage de longueurs d'onde allant de 400 à 500 nm, et les absorbances maximale  $A_{\max}$  ainsi que les longueurs d'onde correspondantes  $\lambda_{\max}$  sont étudiées.

### 3.2.3 Autres analyses spectrométriques

#### 3.2.3.1 Analyse FTIR (Fourier Transform Infra-Red) des huiles

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Les mesures infrarouges se font en l'occurrence sur un spectromètre Shimadzu IRAffinity-1 au Lermab (Figure 17) en mesurant l'absorption. Cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, qui traverse une pastille de bromure de potassium contenant l'échantillon à analyser. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, le logiciel IRsolution prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption de l'échantillon à chaque longueur d'onde sur un spectre allant de 2,5 à 15,7  $\mu\text{m}$  (soit en termes de nombre d'onde de 4 000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ).



*Figure 17: A gauche, le compresseur servant à fabriquer les pastilles de bromure de potassium; à droite, le spectromètre IRAffinity-1 et son logiciel d'exploitation.*

Un spectre blanc est en fait dans un premier temps en broyant environ 0.15g de poudre de bromure de potassium à l'aide d'un petit mortier en quartz, puis en la comprimant en pastille à l'aide d'un compresseur adapté (Figure 17). Cette pastille est ensuite insérée dans le spectromètre infrarouge. Le spectre blanc est alors acquis et sert alors de référence pour la construction des spectres des échantillons suivants.

Juste après l'ozonolyse d'une huile de tournesol, une gouttelette de quelques dizaines de milligrammes est déposée sur la même pastille et le spectre infrarouge de l'huile est ensuite acquis.

### 3.2.3.2 Analyse GC-MS

La méthode GS-MS est une technique de détection qui permet de déterminer des structures moléculaires. Un système de chromatographie en phase gazeuse (GC pour « Gas Chromatography ») est couplé à un spectromètre de masse (MS pour « Mass Spectrometry »). Les échantillons injectés sous forme liquide sont chauffés à haute température pour les mettre à l'état gazeux. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium qui achemine les gaz à travers la colonne chromatographique, où les différents composés de l'échantillon se séparent selon leurs masses moléculaires qui leur confère une vitesse différente (plus la masse du composé est faible, plus il sera acheminé rapidement à travers la colonne). Ainsi, les composés de l'échantillon sortent les uns après les autres de la colonne par masse moléculaire croissante, dans un compartiment du spectromètre de masse où ils sont ionisés par bombardement électronique. Les molécules se fragmentent alors en différents ions que le spectromètre filtre et analyse à partir de ses bases de données : chaque composé pur détecté se caractérise par son temps de rétention et possède un ion majoritaire avec un rapport  $m/z$  spécifique, lequel apparaît sur le spectre de masse.

Des échantillons d'huile ozonolysées ont été préparés selon les dosages :

- 200  $\mu\text{L}$  de pyridine (solvant);
- 100  $\mu\text{L}$  de réactif : NO-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide +1% de triméthylsilyl chloride ;
- 5 à 10  $\mu\text{L}$  de prise d'essai.

Le réactif permet de fonctionnaliser les différents composés des échantillons d'huiles, afin d'être acheminés dans la colonne chromatographique sans rétention excessive.

Pour l'acquisition d'un spectre, un  $\mu\text{L}$  d'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue (nettoyée à l'hexane) dans chromatographe Perkin Elmer Instruments - modèle Clarus 500 (Figure 18), dont le four est initialement réglé à  $90^{\circ}\text{C}$  et monte de façon régulière jusqu'à  $150^{\circ}\text{C}$  pendant 8 minutes. Le chromatographe est relié à un spectromètre de masse Perkin Elmer Instruments - modèle Clarus 500.



1. *Injecteur (désorption thermique)*
2. *Porte échantillon*
3. *Bouteille d'hélium : gaz vecteur*
4. *Ligne de transfert*
5. *Colonne dans le four*
6. *Spectromètre de masse*

*Figure 18: Spectromètre GC-MS.*

### **3.3 Analyses des produits huiles-tannins**

Ces analyses ont été faites sur les premières séries échantillons d'huiles ozonolysées obtenues avec le premier type de montage ozoneur.

Les huiles ozonolysées puis réduites sont filtrées pour les séparer de l'agent réducteur, en l'occurrence la thiourée. Ces huiles sont ensuite ajoutées à une solution aqueuse de tannins de Pin Radiata (45% en masse); l'ensemble des mélanges constitués de 50% d'huile ozonée et 50% de solution de tannins et chauffée à reflux à 60°C pendant ½ h à 1h. A la fin de la réaction le mélange est laissé à refroidir ; c'est ensuite que l'on constate si on obtient une ou deux phases après décantation.

Les composés solides des résines huiles/tannins sont analysés par FTIR et <sup>13</sup>C RMN solide ; ils sont au préalable séchés dans une étuve thermostatée et ventilée à 103°C, puis broyés en poudre à l'aide d'un mortier.

### 3.3.1 Analyse infrarouge (FTIR)

Comme pour les huiles, des spectres infrarouges sur la machine Shimadzu IRAffinty-1 ont été réalisés avec des mélanges tannins-huile ozonolysée réduite préalablement séchées à 103°C et réduites en poudre dans un mortier; deux pastilles de bromure de potassium sont préparées :

- Une composée à 100% de bromure de potassium de 0,15g;
- Une composée de 0,15g de bromure de potassium et de 3 à 5 mg de poudre d'échantillon pesé grâce à une balance de précision à 0,0001g près.

Le spectre blanc est d'abord acquis avec la première pastille, puis on obtient le spectre de l'échantillon avec la seconde (voir paragraphe 3.2.3.1).

### 3.3.2 Analyse en spectrométrie de masse MALDI-TOF

L'analyse MALDI-TOF associe la méthode d'ionisation MALDI à la spectrométrie à temps de vol TOF (Figure 19).

La désorption-ionisation laser assistée par matrice (en anglais « Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation » ou MALDI) est une technique d'ionisation douce provoquée par un faisceau laser (normalement un laser à l'azote). Une matrice, généralement organique, est utilisée afin de protéger la biomolécule de la destruction par un faisceau direct et de faciliter la vaporisation et l'ionisation. Le processus de mise en équilibre des ions dans la plume plasma produite par la désorption/ionisation prend approximativement 100 ns ou moins après que la plupart des ions ait quitté la surface avec une certaine vitesse moyenne qui ne dépend pas, à ce stade, de leurs masses respectives. Il en résulte une dispersion dans le temps de départ des ions. Pour compenser cette dispersion et ainsi améliorer la résolution en masse, il a été imaginé de retarder l'extraction des ions de la source vers l'analyseur de quelques centaines de nanosecondes, voire de quelques microsecondes. Cette technique est connue sous la terminologie anglaise de « time-lag focusing » pour l'ionisation d'un gaz, et d'« extraction retardée » pour la désorption/ionisation.

La spectrométrie à temps de vol TOF (« Time Of Flight » en anglais) est une méthode de spectrométrie de masse dans laquelle les ions sont accélérés par un champ électrique de valeur connue. Il résulte de cette accélération que les ions de même charge électrique acquièrent la même énergie cinétique. La vitesse des ions, par contre dépend du rapport masse/charge. On mesure le temps mis par une particule chargée pour atteindre un détecteur

situé à une distance connue. Ce temps dépendra du rapport masse/charge de la particule considérée. Ce sont les particules les plus lourdes qui seront accélérées aux vitesses les plus basses. La détermination du rapport masse/charge découle de ce temps de vol et de la connaissance des autres paramètres expérimentaux comme la position du détecteur et la tension d'accélération.

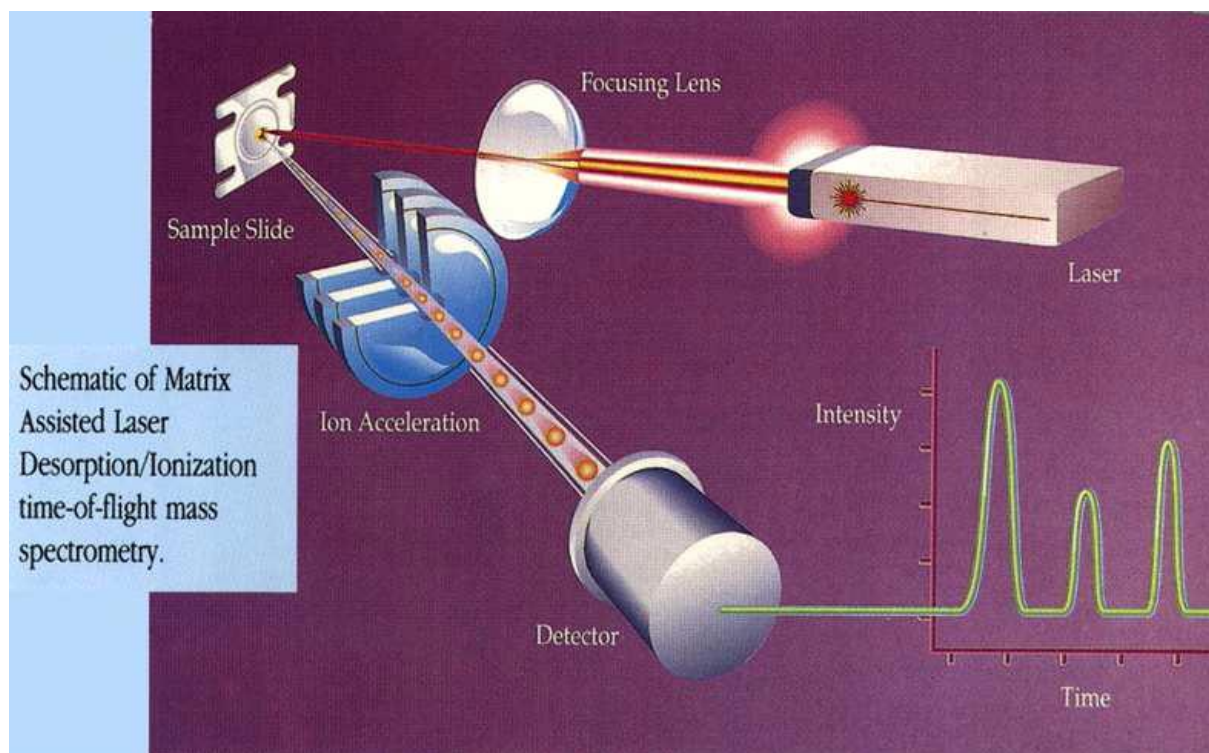


Figure 19: Principe de fonctionnement d'un spectromètre MALDI-TOF.

Les analyses MALDI-TOF ont été effectuées avec un appareil Bruker UltrafleXtreme à l'Université of Stellenbosch en Afrique du Sud, avec un procédé en mode positif linéaire de 700 à 2000 Da, sur une moyenne de 5000 scans, et l'intensité du laser est de 40%.

### 3.3.3 Analyse $^{13}\text{C}$ RMN des résines

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique externe généralement uniforme et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

La fréquence de résonance  $\nu_0$  (appelée fréquence de Larmor) est en première approximation directement proportionnelle au champ appliqué  $B_0$ :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique (ou magnétogyrique).

Le fait que chaque isotope possède un rapport gyromagnétique unique permet à la technique RMN de pouvoir être réglée sur un élément particulier, très couramment l'hydrogène  $^1\text{H}$  et le carbone  $^{13}\text{C}$ . Il suffit d'ajuster la fréquence d'excitation et d'observation sur le noyau ciblé.

La fréquence de résonance des noyaux dépend aussi de leur environnement, les spins étant en interaction avec celui-ci. Ces interactions intra- ou intermoléculaires peuvent être magnétiques comme c'est le cas pour le déplacement chimique et les couplages dipolaires ou électriques. L'interprétation et la mesure de ces interactions permettent d'avoir des informations précieuses sur :

- la nature et le nombre d'atomes voisins des noyaux étudiés,
- la liaison chimique,
- la conformation moléculaire,
- les distances interatomiques,
- la mobilité moléculaire,
- la configuration relative ou absolue de certains centres chiraux,
- etc.

Quand une molécule est placée dans le champ magnétique externe  $B_0$ , des champs magnétiques locaux sont créés par la circulation des électrons induite dans les diverses orbitales moléculaires sous l'action du champ. En effet une particule chargée se déplaçant dans un champ magnétique crée autour d'elle un champ magnétique local qui s'oppose, le plus souvent, au champ magnétique global ( $B_0$ ). Le champ réellement « ressenti » localement par les noyaux n'est donc plus exactement le champ appliqué, mais la somme de  $B_0$  et du champ magnétique créé par les électrons.

Le domaine préférentiel de la RMN haute résolution dans les solides (CP/MAS) est celui des polymères [45]. Ces composés sont le plus souvent utilisés en masse et certains d'entre eux sont insolubles dans la plupart des solvants. Dans ce dernier cas, c'est la seule technique, avec la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge, qui permet de déterminer la structure chimique d'un polymère.

Dans les études sur les tannins, la spectroscopie RMN du carbone 13,  $^{13}\text{C}$ , a permis de préciser la formule développée, la stéréochimie et dans certains cas la conformation des composés flavonoïdes étudiés [46], [47].

L'analyse  $^{13}\text{C}$  RMN solide CP/MAS est faite dans à l'IP2M à Mulhouse à l'aide d'un instrument Bruker Avance 300, avec des rotors 4 mm tournant à 10 kHz, et un temps de contact de 2 ms. Pour l'interprétation, des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de tannins Radiata (Figure 20) et l'huile de tournesol (Figure 5) sont utilisés comme éléments de comparaison. Sur le spectre des tanins, les atomes de carbone correspondants provenant de l'unité de flavonoïdes ont été identifiés [48].

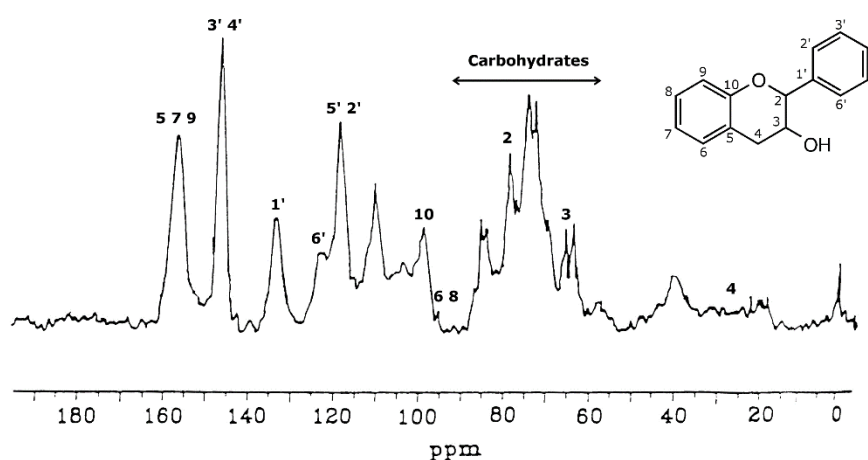


Figure 20: Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN CP/MAS des tannins de Pin Radiata.

### 3.4 Fabrication et test de cohésion interne de panneaux de particules avec les résines huile-tannins

Des panneaux de particules de dimensions  $350 \times 300 \times 14 \text{ mm}^3$  sont préparés en utilisant un mélange composé de 90% de particules de bois sec et 10% d'extrait sec de résine. La teneur en humidité des particules de bois avant l'addition de la résine a été mesurée en même temps que la teneur en matières solides de la résine quelques temps avant la fabrication, de ce fait on peut calculer les masses humides à utiliser. La pression maximale de la presse est d'environ  $25 \text{ kg/cm}^2$ , et la température des plateaux supérieur et inférieur de  $190\text{-}195 \text{ }^\circ\text{C}$  [34]. La teneur en solides de résine de bois sec est de 10%. Le temps total de pressage est de 7,5 minutes.

Des éprouvettes de  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$  sont découpées puis testées en cohésion interne sèche selon la norme NF EN 319 B51-250. Chaque éprouvette est collée sur ses deux faces à des plaquettes métalliques grâce à une colle thermoplastique (Figure 21); au moins



vingt-quatre heures après, elles sont soumises à une traction s'exerçant sur les rebords des plaquettes métalliques grâce à un dispositif montée sur une machine Instron. La vitesse d'écartement du dispositif est de 2mm/min ; la contrainte de cohésion interne  $\sigma$  est mesurée à rupture de l'éprouvette.



Figure 21: Echantillons de panneaux de particules (à gauche) destinés à être testés en cohésion interne sèche  $\sigma$  (schéma à droite)

## 4 RESULTATS

### 4.1 Analyses des huiles modifiées

#### 4.1.1 Mesures des indices d'iode et de peroxyde

Ces mesures ont été les premières à être effectuée sur les produits d'huile de tournesol ozonolysée ; ces produits étaient alors obtenus à partir du premier montage ozonateur qui présentait alors plusieurs défauts plus ou moins gérables qui ne permettait alors que des ozonations de durées pas trop longues à surveiller (jusqu'à 120 minutes).

Des mesures d'indice d'iode ont été réalisées sur plusieurs échantillons d'huile ozonolysées à une température de 0°C, avec ou sans réduction à la thiourée, sont présentés sur le diagramme suivant (Figure 22). Les huiles a été ozonolysée à 200g, avec un flux d'environ 1NL/min à 80% d'ozone (réglage de l'ozonateur).

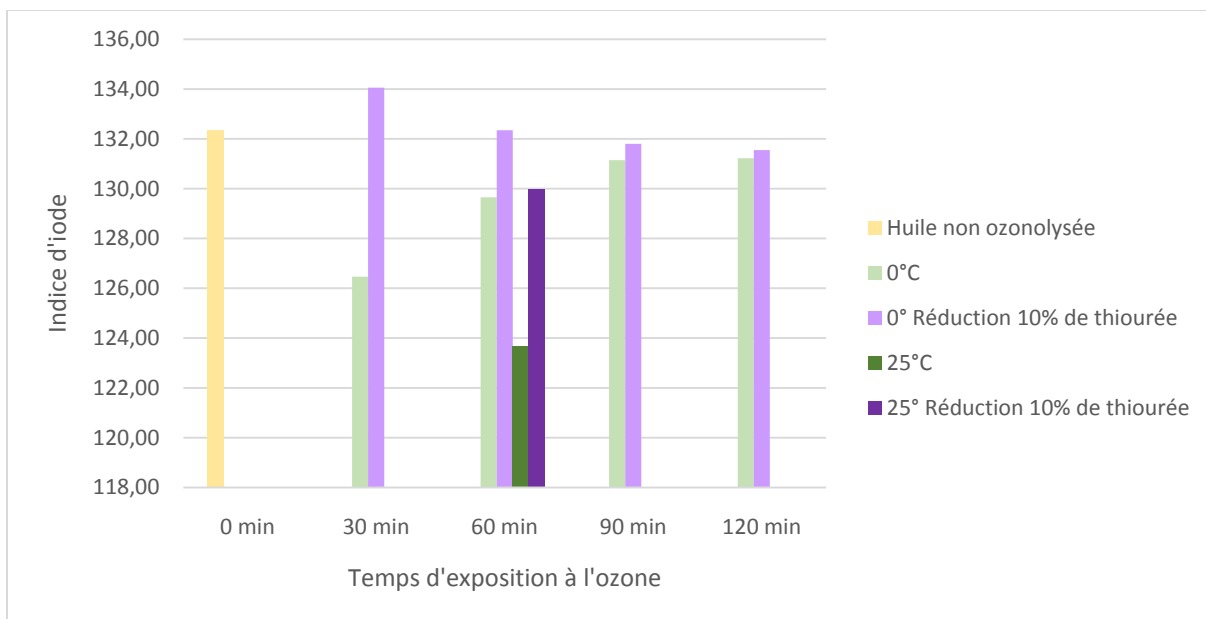


Figure 22: Indice d'iode mesuré en fonction du temps d'exposition de l'huile à l'ozone.

Sans étape de réduction, l'indice d'iode chute de 132,3 à 126,5 jusqu'à 30 minutes d'ozonation à 0°C, mais augmente progressivement vers ce qui semble un seuil à 131 au bout de 2 heures d'ozonation, comme si au fur et à mesure du temps d'exposition à l'ozone de nouvelles doubles liaisons étaient créées pour compenser celles perdues au cours des 90 premières minutes d'ozonation.

La réduction de ces mêmes échantillons d'huile avec 10% en masse de thiourée semble avoir un effet symétrique sur l'évolution de l'indice d'iode : d'abord, il augmente de 132,3 à 134 puis diminue progressivement vers une valeur de 131, comme si les 10% de thiourée compensaient la perte d'indice d'iode -et donc le nombre de doubles liaisons dans la masse d'huile- provoqué par l'ozonation seule, et le rehausserait même de par sa présence, surtout quand l'ozonolyse n'a pas duré longtemps.

Ces premiers constats permettent de déduire une hypothèse quant à la représentativité de l'indice d'iode : les doubles liaisons concernées par la mesure ne sont pas seulement celles des insaturations des chaînes carbonées des acides gras, mais également les liaisons C=O des aldéhydes qui seraient formés suite à l'action de la thiourée, et aux liaisons C=S de celle-ci lorsqu'elle est en excès par rapport au nombre d'hydroperoxydes. En effet, il se peut que sans étape de réduction par l'agent réducteur, les peroxydes ozonides soient majoritaires pendant les premières 90 minutes puis qu'un équilibre s'établisse entre les composés aldéhydes formés, comportant des doubles liaisons, et les autres intermédiaires (Figure 3), et l'ajout de la

thiourée améliore le rendement en aldéhydes. Ainsi, dans cette hypothèse, l'indice d'iode ne devrait pas diminuer comme l'on s'y attendait avec la durée de l'exposition de l'huile à l'ozone, mais au contraire augmenter si à chaque double liaison C=C deux liaisons C=O sont créées. Une mesure supplémentaire d'une huile ozonolysée pendant 270 minutes semble confirmer cela, car l'indice d'iode relevé était de 141,1.

Les conditions d'ozonation à 25°C au lieu de 0°C a été testée pour une durée de 60 min ; les indices d'iode sont plus faibles, ce qui, d'après ce qui a été dit ci-dessus, signifierait que les doubles liaisons carbone de l'huile affectés par l'ozonation n'ont pas formé beaucoup d'aldéhydes mais plus d'éléments peroxydes, d'où un indice d'iode moins élevé. Pour confirmer cette hypothèse, les indices de peroxyde ont été mesurés (Figure 23).

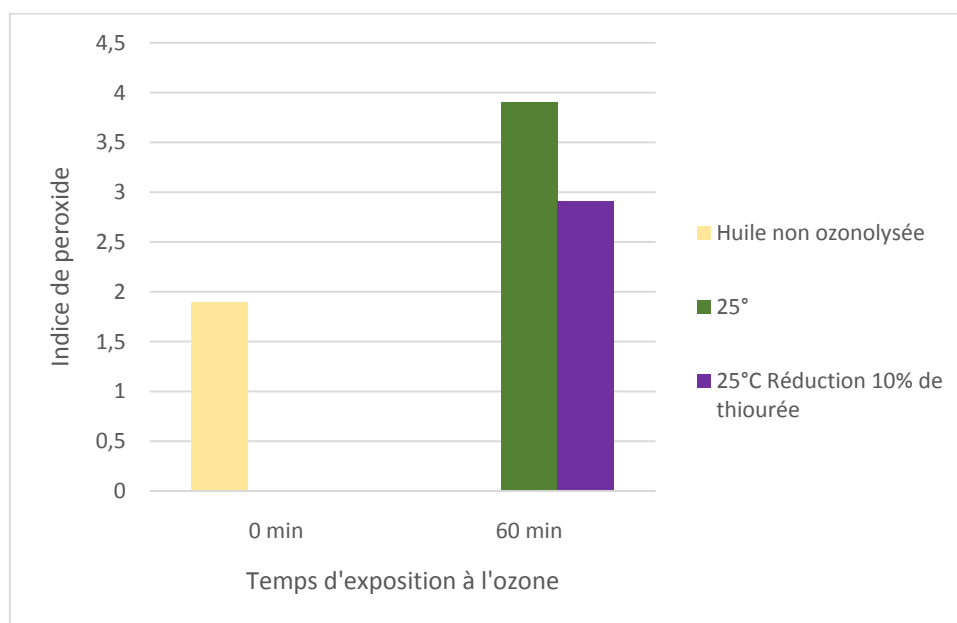


Figure 23: Indices de peroxydes entre 0 et 60 minutes d'ozonolyse, avec et sans réduction avec 10% de thiourée.

L'indice de peroxyde est plus élevé pour l'huile ozonolysée qui n'a pas subi d'étape de réduction, ce qui est cohérent. On remarque également que même après une réduction avec la thiourée, l'huile ozonolysée pendant 60 minutes contient plus d'éléments peroxydes que l'huile non ozonolysée, ce qui confirme ce qui a été dit ci-dessus.

Après ces premières conjectures, les mesures d'indices seraient à utiliser sur les mêmes échantillons d'huiles pour estimer la quantité d'aldéhydes créés par l'augmentation de l'indice d'iode, tout en mesurant la quantité relative d'intermédiaires ozonides par l'indice de peroxyde (qui justifierait d'une perte relative en indice d'iode). Un autre indice qui peut être utile à mesurer, mais dont le protocole est un peu plus compliqué, est l'indice de

saponification [16], [41] qui rend compte de la longueur des chaînes hydrocarbonées des acides gras, et qui devrait logiquement diminuer avec la durée d'exposition de l'huile à l'ozone.

Cependant, ces mesures d'indices ne rendent pas compte de la nature des aldéhydes produits. Une autre méthode d'analyse des aldéhydes a été entretemps étudiée et expérimentée ; cette méthode dite de Henick utilise la spectroscopie ultraviolette et rendrait en plus compte de l'état des insaturations de l'huile.

#### 4.1.2 Analyse de la teneur en aldéhydes grâce à la méthode de Henick modifiée

##### 4.1.2.1 Essais sur des aldéhydes identifiés

Selon les résultats de Henick et al., les mélanges de 2,4-dinitrophényle-hydrazone et d'aldéhydes insaturés (crotonaldéhyde) donnent une absorbance maximale proche de 460 nm avec un coefficient d'absorption molaire de  $28\ 100\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ , tandis que les mélanges d'aldéhydes saturés (hexanal) présentent une absorbance maximale à proximité de 430 nm avec un coefficient d'absorption molaire de  $16\ 670\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$  [44]. En conséquence, les analyses UV indiquent si les aldéhydes (inconnus) des échantillons de corps gras sont plutôt à l'état saturé ou insaturé, selon que la longueur d'onde de l'absorbance maximale est plus proche de 460 nm (globalement insaturé) ou de 430 nm (globalement saturé).

Afin de vérifier l'applicabilité de la méthode de Henick modifiée au niveau de son protocole aux huiles de tournesol ozonolysées, réduites ou non, trois aldéhydes de natures connues sont testés :

- Un aldéhyde de 6 carbones insaturé au niveau du 3<sup>e</sup> carbone (Figure 24 a.) ;
- Deux aldéhydes saturés de longueur de chaîne différente : 6 et 3 carbones (respectivement Figure 24 b. et Figure 24 c.).

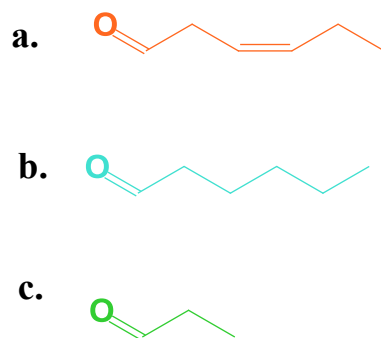


Figure 24: Les trois aldéhydes testés selon le protocole de Henick modifié: (a) le *cis*-3-hexenal; (b) l'hexanal; (c) le propanal.

L'idée est dans un premier temps de vérifier si la longueur de la chaîne a un impact sur l'aspect du spectre ultra-violet, sur la comparaison entre l'hexanal et le propanal, tant sur la valeur d'absorbance maximale  $A_{\max}$  entre 400 et 500 nm que sur la valeur de sa longueur d'onde correspondante  $\lambda_{\max}$ . Ensuite, les valeurs apportées par les spectres du *cis*-3-hexenal permettront la comparaison entre l'état saturé et insaturé des aldéhydes.

Le *cis*-3-hexenal a été choisi plutôt qu'un autre aldéhyde insaturé à cause de l'emplacement de son insaturation dans sa chaîne carbonée. En effet, après une ozonolyse incomplète suivie d'une étape de réduction des peroxydes, la scission peut ne pas avoir eu lieu au niveau de toutes les doubles liaisons C=C ; par exemple, à partir d'un acide linoléique partiellement ozonolysé, les produits de réaction donneraient des aldéhydes avec une insaturation sur le troisième carbone (Figure 25).

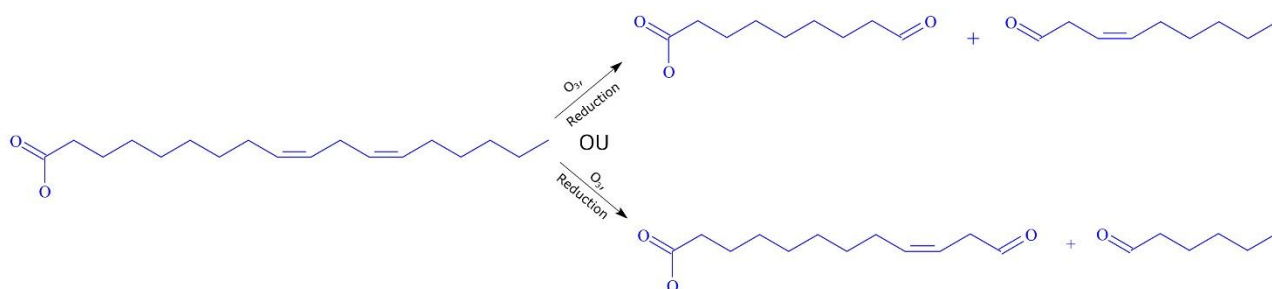


Figure 25: Aldéhydes insaturés produits à partir de l'ozonolyse inachevée de l'acide linoléique.

Les mesures sont effectuées sur plusieurs quantités de matières différentes de chacun de ces aldéhydes. Etant donné que cette méthode est censée révéler des quantités très faibles d'aldéhydes dans des liquides huileux, des dilutions des aldéhydes dans de la triacétine ont été fait de façon à avoir des quantités molaires de 0,3 à 2  $\mu\text{mol}$  par prise d'essai, calculées selon

les indications fournies par les étiquettes des produits. En effet, pour des raisons de précisions, les valeurs des prises d'essai ont été ajustées de façon à obtenir des absorbances maximales comprise entre 0,1 et 1. Dans ces conditions, les spectres ont une allure assez lisse et nette (Figure 26).

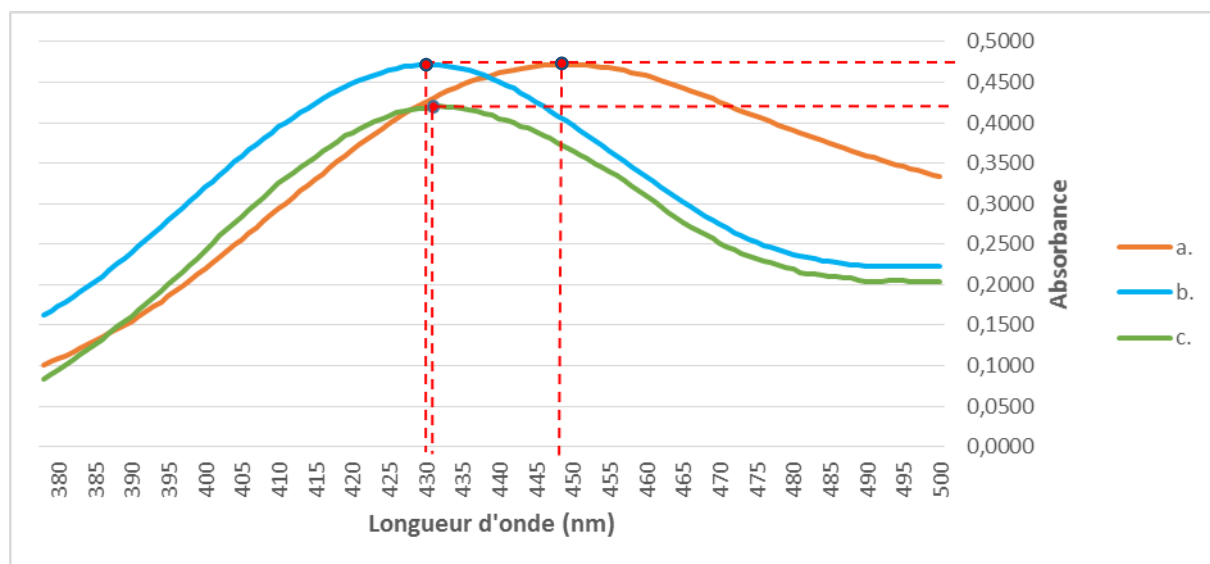


Figure 26: Allure des spectres infrarouges des aldéhydes analysés selon le protocole de Henick modifié entre 380 et 500 nm : (a) 0.975  $\mu\text{mol}$  de *cis*-3-hexenal; (b) 0.916  $\mu\text{mol}$  d'hexanal; (c) 0.896  $\mu\text{mol}$  de propanal.

Sur ces graphes, on note que les spectres UV du propanal et de l'hexanal sont très semblables et atteignent leur maximum d'absorbance à la même longueur d'onde, aux alentours de 430 nm, alors que celui du *cis*-3-hexenal dessine une courbe plus large, et son maximum d'absorbance se situe vers une longueur d'onde plutôt vers 450 nm. Le fait que cette longueur d'onde soit inférieure à 460 nm tient peut être du fait que les doubles liaisons ne soient pas conjuguées; c'était le cas du crotonaldéhyde testé par Henick, or les liaisons conjuguées ont un effet bathochrome (de fait les pigments tirant vers les rouges tels que le carotène sont des molécules avec énormément de doubles liaisons conjuguées), d'où le fait d'avoir un maximum d'absorbance à des longueurs d'ondes moins élevées chez un aldéhyde non conjugué.

Les corrélations entre les quantités de matières de prises d'essais et les absorbances maximales sont représentées sur la Figure 27. On note que cette corrélation est quasiment linéaire pour chacun des trois. De plus, la corrélation pour l'hexanal est sensiblement la même que pour le propanal, ce qui suppose que la longueur de la chaîne carbonée d'un aldéhyde n'a

pas, ou alors très peu, d'influence sur l'allure de spectre UV obtenu selon le protocole de Henick modifié.

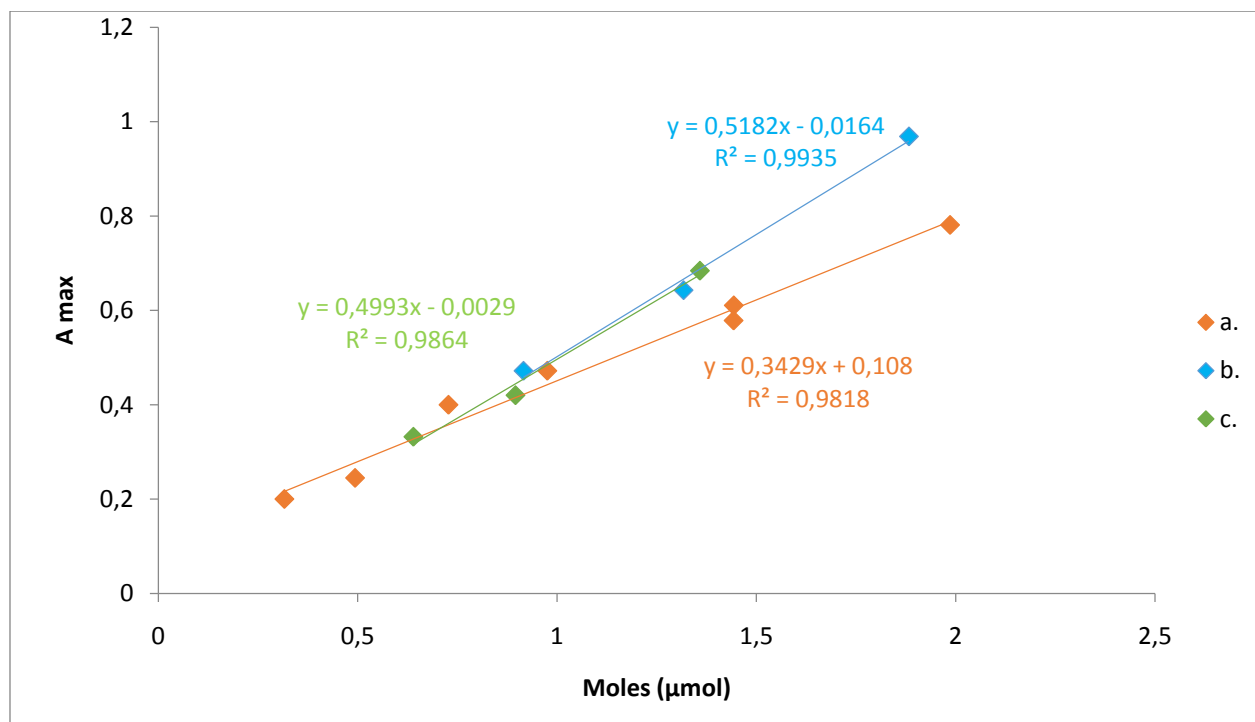


Figure 27: Corrélations entre la quantité de matière d'aldéhyde testée et l'absorbance maximale mesurée selon le protocole de Henick modifié: (a) *cis*-3-hexenal; (b) Hexanal; (c) Propanal.

La moyenne et l'écartype des longueur d'ondes correspondantes de chaque aldéhyde (pour toutes les quantités de matière de prise d'essai) sont présentés dans le Tableau 2. Ces valeurs ne varient pas de beaucoup des valeurs évoquées précédemment, à savoir 430 nm pour les aldéhydes saturés et 450 nm pour l'aldéhyde insaturé.

Tableau 2: Moyennes et écart-types de toutes les longueurs d'ondes correspondant aux absorbances maximales des spectres des trois aldéhydes testés selon le protocole de Henick modifié.

	Moyenne $\lambda_{\max}$ (nm)	Ecart-type $\lambda_{\max}$ (nm)
<b><i>cis</i>-3-hexenal</b>	<b>449</b>	<b>3,26</b>
<b>Hexanal</b>	<b>431</b>	<b>2,31</b>
<b>Propanal</b>	<b>433</b>	<b>4,16</b>

La relation de Beer-Lambert relie proportionnellement la concentration d'un composé chimique à son absorbance A à une longueur d'onde donnée  $\lambda$  :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \times \ell \times C$$

$\varepsilon_{\lambda}$  étant le coefficient d'extinction molaire spécifique au composé chimique à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\ell$  la longueur de la cuve où est analysé le composé chimique en solution (constante) et C la concentration de ce dernier. On peut également écrire cette équation sous cette forme :

$$A_{\lambda} = \frac{\varepsilon_{\lambda} \times \ell}{V} \times n_{\text{Aldéhyde}}$$

Avec V le volume de la solution préparée dans laquelle a été introduite la prise d'essai, qui est donc une valeur connue considérée constante. Ainsi, la relation entre l'absorbance et la quantité de matière de prise d'essai est bel et bien linéaire ; toutefois, pour le cis-3-hexenal, on remarque que l'équation a une ordonnée à l'origine non nulle alors que celles du propanal et de l'hexanal sont négligeables ; il se peut que la relation soit différente à des quantités infiniment faibles d'aldéhydes insaturés, mais dans le cas présent, cela n'importe pas pour pouvoir effectuer des calculs dans l'intervalle de quantité de matière considéré. Ainsi, sachant  $\ell = 1$  cm, et  $V=50$  cm<sup>3</sup>, en reprenant le coefficient directeur de chaque équation on peut en déduire le coefficient d'extinction molaire de chaque aldéhyde à sa longueur d'onde d'absorbance maximal, soit :

- 17,14 cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour le cis-3-hexenal à 449 nm ;
- 25,91 cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour l'hexanal à 431 nm ;
- 24,97 cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour le propanal à 433 nm.

#### 4.1.2.2 Etude les huiles ozonolysées

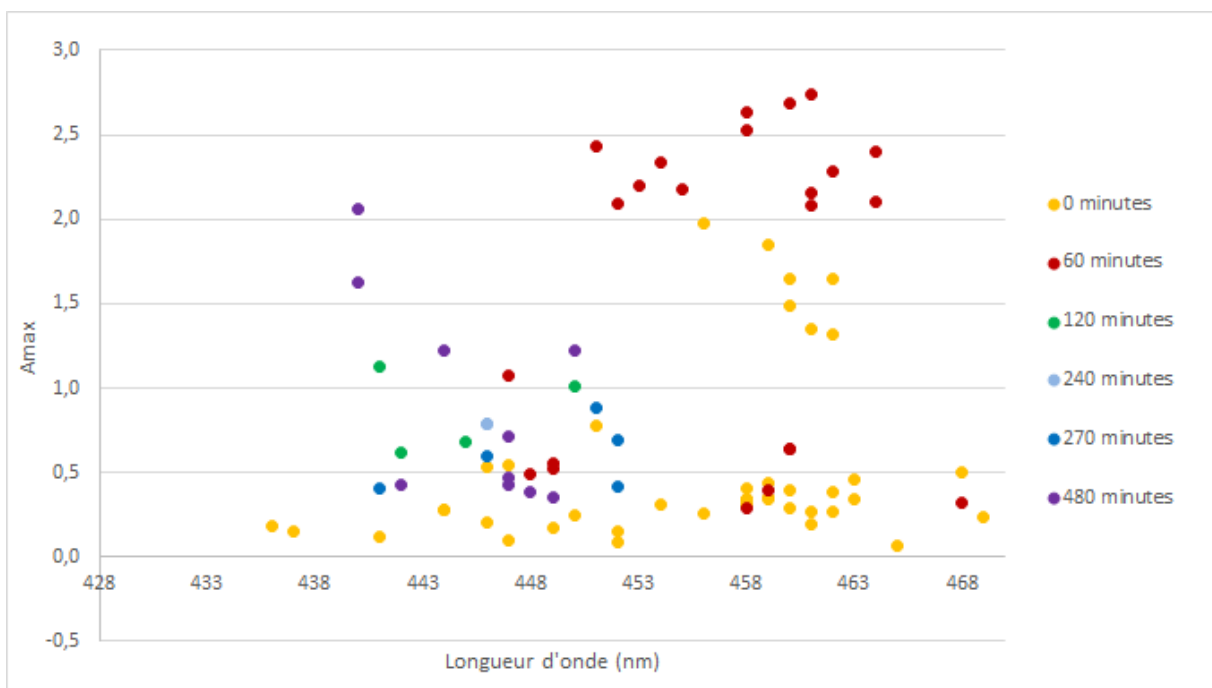
De nombreuses mesures avec la méthode de Henick modifiée ont été réalisées sur plusieurs échantillons d'huile de tournesol, en ayant fait varier plusieurs paramètres parmi les suivants :

- Le temps d'ozonation : valeurs entre 0 à 480 min ;
- Le réglage de la concentration en ozone à l'entrée de l'ozonateur : valeurs entre 50 et 100% ;
- La température pendant l'ozonation : valeurs entre 0 à 60°C ;
- L'agent réducteur : sans réduction, 10% de thiourée (par rapport à la masse d'huile), 10% de glucose.



Dans un premier temps, ces paramètres ont été réglés sans véritable plan d'expérience ; en effet, les préparations des échantillons prenaient beaucoup de temps, et l'organisation des mesures également. De plus le montage ozoneur a été amélioré entretemps pour remédier aux fuites d'ozone et aux fluctuations du débit d'air comprimé. En outre, ce genre d'analyse devait d'une part permettre d'étudier l'évolution qualitative et quantitative relative des aldéhydes produits par ozonolyse, et d'autre part d'estimer les réglages des paramètres de l'ozonolyse à privilégier pour obtenir une production optimale d'aldéhydes afin, dans un second temps, de les utiliser pour la synthèse de résine avec les tannins.

Pour plus de visibilité sur les données, toutes les mesures des échantillons d'huile ozonolysée entre 0 et 480 minutes, avec l'absorbance maximale en ordonnées et la longueur d'onde correspondante en abscisses sont représentées sur le nuage de points suivant (Figure 28).



*Figure 28: Correspondance entre absorbance maximale et longueur d'onde correspondante des échantillons d'huiles en ne prenant en compte que le paramètre de temps d'exposition à l'ozone, sans considération des masses des prises d'essais.*

Ce nuage de points, bien que manquant de beaucoup d'informations, permet de constater au moins deux faits importants :

- L'ozonolyse à 60 minutes donne des valeurs d'absorbances maximales globalement autour de 460 nm de longueur d'onde ;
- Les ozonolyses menées entre 120 et 480 minutes donnent des absorbances maximales entre 440 et 450 nm de longueur d'onde, ce qui suppose qu'un temps d'ozonolyse plus long donne des aldéhydes globalement moins insaturés, tel qu'un mélange de cis-3-hexenal et d'aldéhydes saturés (hexanal et nonanal), ce qui va dans le sens des hypothèses de départ.

L'huile non ozonolysée, dont les échantillons de plusieurs bidons différents de la même marque ont été testés à plusieurs mois d'intervalle, comporte des  $\lambda_{\max}$  allant globalement de 460 nm à 435 nm, ce qui signifie que certains échantillons testé venaient d'huile qui s'était rancie.

Cependant, n'ayant pas d'information concernant les masses de prises d'essai dans ce graphique, chaque absorbance maximale a été divisée par la masse de prise d'essai correspondante. Ainsi, la nouvelle variable  $A_{\max}/m$  (en  $g^{-1}$ ) est représentative d'une quantité de matière d'aldéhyde par unité de masse d'huile, ce qui donne plus de sens pour les analyses. Le nuage de points prend alors une autre allure (Figure 29).

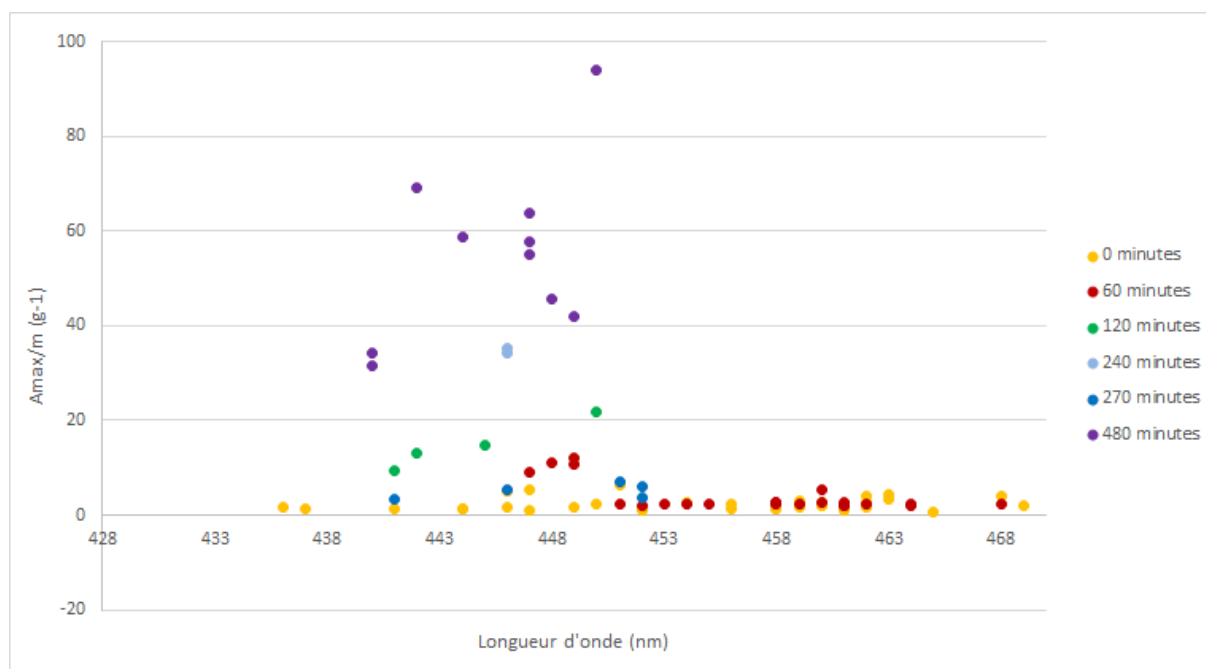


Figure 29: Correspondance entre absorbance maximale ramenée à la masse de la prise d'essai et longueur d'onde correspondante des échantillons d'huiles en ne prenant en compte que le paramètre de temps d'exposition à l'ozone.

Sur ce nuage de points apparaît clairement la corrélation entre le temps d’ozonation et la production en aldéhydes ; entre 440 et 450 nm de longueur d’onde, plus le temps d’exposition d’ozone est élevé, globalement, plus le rapport  $A_{\text{max}}/m$ , et donc la concentration d’aldéhydes dans l’huile, est élevé.

Toutefois, il manque des informations concernant les points, dont l’utilisation de l’ancien ou du nouveau montage ozoneur, la température d’ozonolyse, le type d’agent réducteur utilisé, etc. Par exemple, on remarque que les points de l’huile ozonolysée pendant 270 minutes ont un rapport  $A_{\text{max}}/m$  moins élevé que ceux des huiles ozonolysées pendant 120 et 240 minutes : après vérification, ces premiers points sont issus d’huiles ozonolysées avec l’ancien montage ozoneur alors que les seconds sont issus du nouveau. En refaisant le nuage de points en indiquant la distinction entre les deux montages (Figure 30), il semble approprié d’affirmer que changement a fait gagner en efficacité d’ozonolyse.

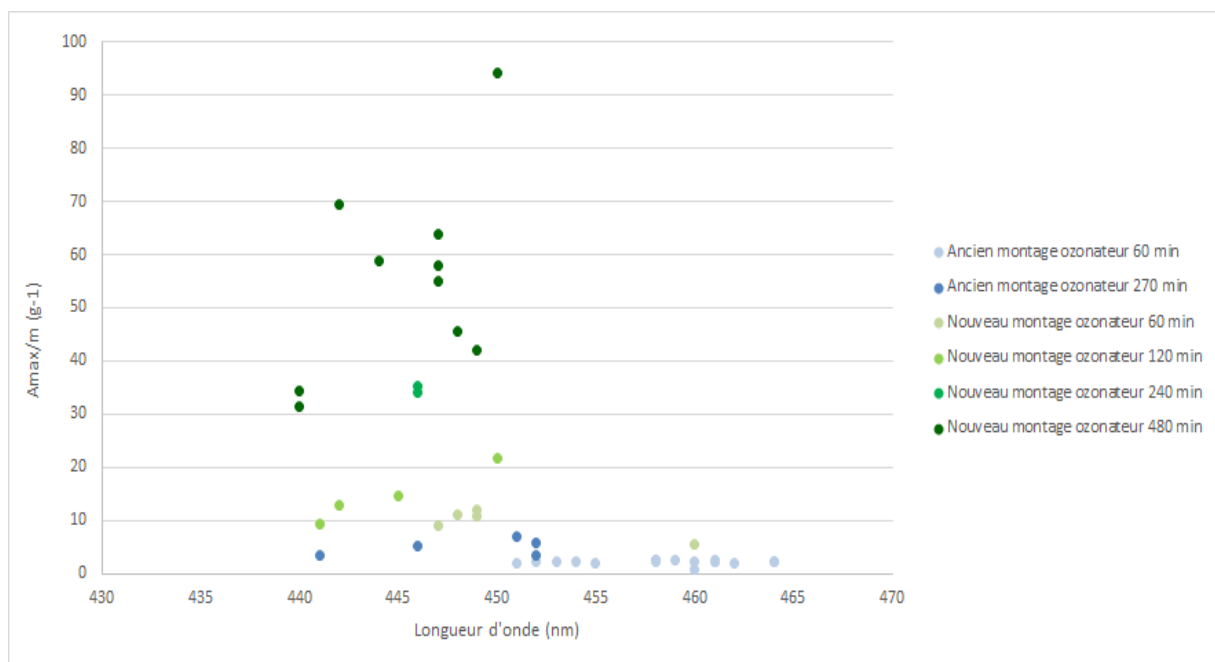


Figure 30: Correspondance entre absorbance maximale ramenée à la masse de la prise d’essai et longueur d’onde correspondante des échantillons d’huiles en tenant compte du type de montage ozoneur utilisé et du temps d’exposition à l’ozone.

Il faut cependant se situer à une certaine longueur d’onde pour pouvoir comparer ces productions quantitativement (pour que la loi de Beer-Lambert s’applique). Si on se place sur une plage de longueur d’onde réduite telle que 445nm – 450nm (Figure 31), là où il semble y avoir la plus grande diversité de valeurs et des rapports  $A_{\text{max}}/m$  parmi les plus élevés, on peut

alors tenter de distinguer les meilleurs paramètres d'ozonolyse en terme d'efficacité quantitative.

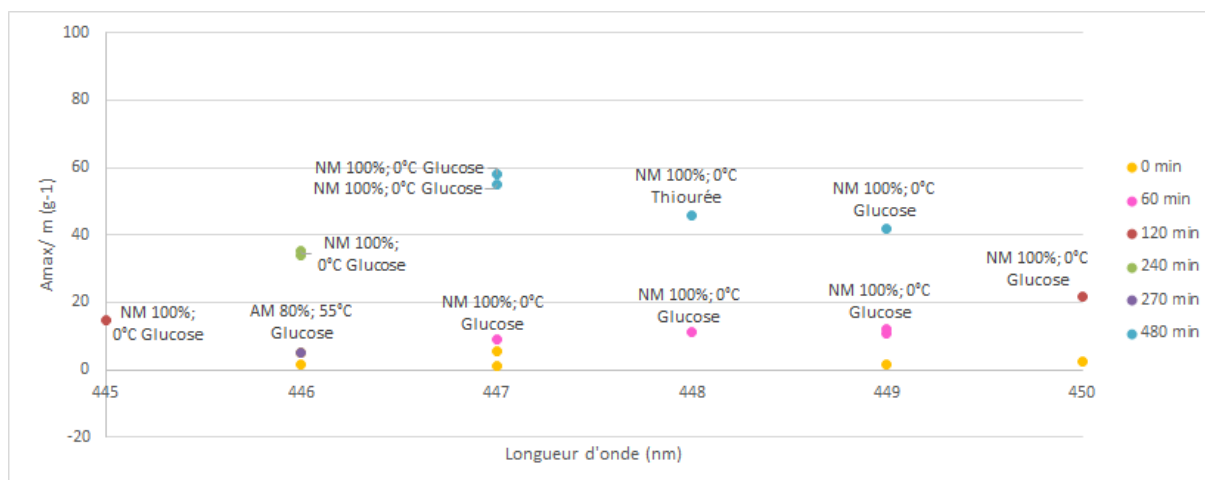


Figure 31: Correspondance entre absorbance maximale ramenée à la masse de la prise d'essai et longueur d'onde correspondante des échantillons d'huiles comprise entre 445 et 450 nm. Les étiquettes des points indiquent respectivement le type de montage utilisé (AM pour ancien montage et NM pour nouveau montage), le réglage de la concentration du flux d'ozone en %, la température d'ozonolyse et le non de l'agent réducteur utilisé.

Presque tous les points concernés ont été préparés avec les mêmes conditions d'ozonation : nouveau montage, 100% de concentration d'ozone dans le flux d'air comprimé, et 0°C de température de fonctionnement. Il apparaît que les rapports  $A_{max}/m$  sont globalement corrélés avec la durée d'exposition à l'ozone de l'huile de tournesol. Quant à la différence entre le glucose et la thiourée, le seul point correspondant à un échantillon d'huile réduit avec la thiourée sur la Figure 31 donne une valeur équivalente à celles obtenue avec une réduction au glucose à durée d'ozonation équivalente. Cela n'est toutefois pas suffisant pour établir une comparaison raisonnable.

Finalement, les mesures avec l'utilisation du glucose ayant été plus nombreuses, on décide de représenter les absorbances maximales et les longueurs d'onde correspondant mesurées le même jour à partir des spectres UV des échantillons de l'huile de tournesol d'un même bidon récemment acheté, après une exposition à l'ozone de 0, 60, 120, 240 et 480 minutes à 0°C suivie d'une réduction avec 10% de glucose.

Pour l'huile de tournesol non traitée,  $A_{max}$  se situe à une longueur d'onde  $\lambda$  proche de 460 nm, indiquant clairement qu'elle contient une très faible proportion d'aldéhydes en raison de la lente oxydation des acides insaturés.

Pour les huiles de tournesol ozonolysées et réduites, les longueurs d'ondes des  $A_{\max}$  évoluent entre 450 et 445 nm (Figure 32): il existe des aldéhydes insaturés, moins que dans l'huile non traitée, mais ce mélange d'aldéhydes n'atteint pas un degré de saturation complet (où la longueur d'onde d'absorbance maximale serait aux alentours de 430 nm).

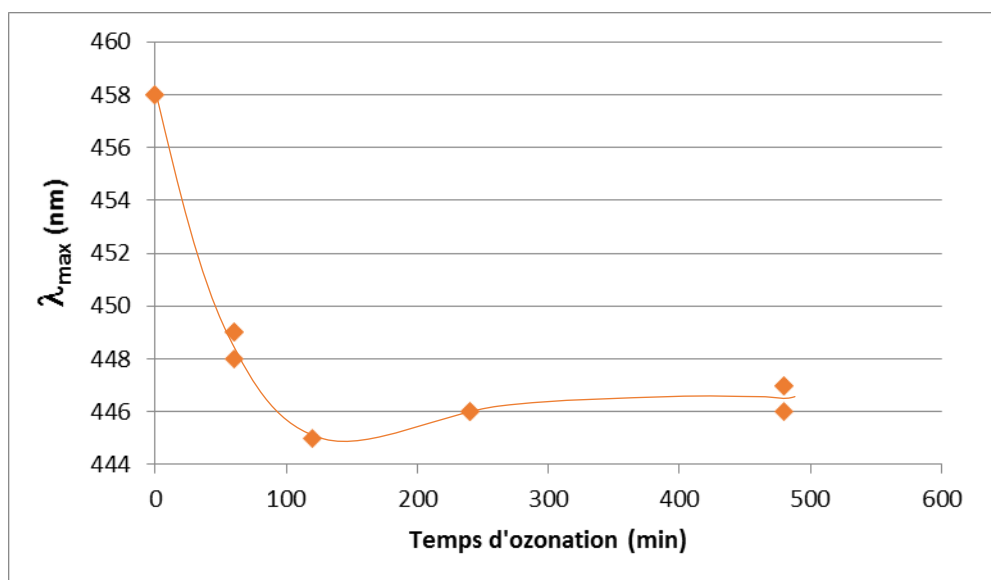


Figure 32: Evolution des longueurs d'ondes correspondant aux absorbances maximales des huiles en fonction de leur durée d'exposition à l'ozone.

En effet, dans une molécule, il semble possible que certaines doubles liaisons de carbone n'aient pas été concernées par l'ozonolyse contrairement à d'autres au sein d'une même chaîne carbonée qui se sont scindées en deux fonctions aldéhydes; par exemple, le cas de l'ozonolyse incomplète de l'acide linoléique évoquée précédemment (Figure 25). Ceci est une preuve supplémentaire que l'ozonolyse est incomplète même après plusieurs heures d'exposition à l'ozone dans les conditions expérimentales utilisées.

Cependant, il apparaît évident que de nouveaux aldéhydes sont produits après l'ozonation et de réduction, en raison des valeurs élevées des  $A_{\max}$  rapportées aux masses des prises d'essai, par rapport à celle de l'huile non traitée (Tableau 3). En outre,  $A_{\max} / m$  augmente avec le temps d'exposition à l'ozone en une évolution quasi linéaire (Figure 33).

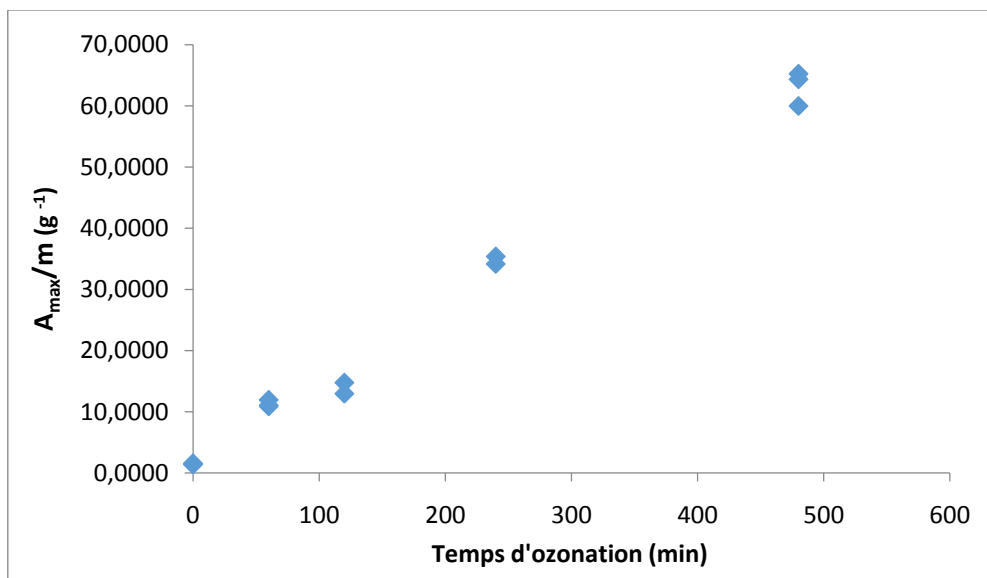


Figure 33: Variation de l'absorbance maximale par unité de masse de l'échantillon,  $A_{\max}/m$ , avec la durée d'exposition à l'ozone de l'huile de tournesol avant l'étape de réduction avec 10% de glucose. Les données des échantillons masses sont listés dans le Tableau 3.

Pour que la relation de Beer-Lambert s'applique, il faut se trouver à une même longueur d'onde. Parce que  $\lambda_{\max}$  n'est pas la même entre 0 et 240 minutes de temps d'ozonation (Figure 32), la composition du mélange d'aldéhydes évolue et le coefficient d'extinction molaire global  $\epsilon_{\max}$  également. Ainsi, une estimation quantitative de la production d'aldéhydes ne pourrait se faire sur cette durée. Cependant  $\lambda_{\max}$  est constante entre 240 et 480 minutes, ce qui laisse supposer que le coefficient d'extinction molaire global  $\epsilon_{\max}$  reste le même. Dans cette hypothèse, la réaction d'ozonolyse aurait atteint un équilibre dans la composition du mélange de produits aldéhydiques vers 240 minutes et commencerait une phase d'augmentation de la production de ce dernier. Dans ce sens, on constate alors qu'entre 240 et 480 minutes d'exposition à l'ozone, la concentration de ce mélange d'aldéhydes dans l'huile a été à peu près doublée (Tableau 3).

Tableau 3: Résultats des analyses d'absorption UV des échantillons d'huile analysés selon la méthode de Henick modifiée.

Temps d'ozonation (min)	Masse de la prise d'essai m (g)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$A_{\max}$	$A_{\max}/m$ ( $g^{-1}$ )
0	0,2108	458	0,3110	1,47
60	0,0465	449	0,5252	11,30
120	0,0469	444	0,6497	13,86
240	0,0227	446	0,7874	34,77
480	0,0070	447	0,5546	63,20

La longueur d'onde de 446-447 nm correspond à peu près à la longueur d'onde d'absorbance maximale du cis-3-hexenal (voir paragraphe précédent) ; si on considère que les aldéhydes présents dans l'huile sont des « équivalents » du cis-3-hexenal, c'est-à-dire qu'ils ont une insaturation au niveau du troisième carbone à partir de la fonction aldéhyde, comme la longueur de chaîne carbonée aurait peu d'impact sur la valeur du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\max}$  (d'après les résultats de l'hexanal et du propanal), on pourrait remonter à des valeurs de concentration en aldéhydes « équivalents cis-3-hexenal » (d'après l'équation de corrélation en Figure 27) dans les huiles ozonolysées pendant 240 et 480 minutes :

$$C_{\text{ald.éq.cis-3-hexenal}} (\mu\text{mol/g}) = \frac{A_{\max} - 0,108}{0,3429 m}$$

D'après les valeurs de  $A_{\max}$  et  $m$  (en g) du Tableau 3, on obtiendrait des concentrations de :

- 87,3  $\mu\text{mol/g}$  pour l'huile ozonolysée pendant 240 minutes ;
- 186,1  $\mu\text{mol/g}$  pour l'huile ozonolysée pendant 480 minutes.

Evidemment, ces valeurs ne sont qu'indicatives car le mélange d'aldéhydes reste inconnu : si effectivement quelques aldéhydes « équivalents cis-3-hexenal » font partie de ce mélange, le reste est probablement composé de triglycérides non affectés par l'ozonolyse, d'aldéhydes saturés (hexanal, nonanal), et de malonaldéhyde qui est un dialdéhyde à trois carbones (Figure 9) et dont on ne connaît pas les caractéristiques en spectrométrie ultraviolette. Pour avoir une idée plus précise ce mélange, d'autres types d'analyses seraient nécessaires, telles que les méthodes chromatographiques.

### 4.1.3 Autres analyses spectrométriques

#### 4.1.3.1 Analyse infra-rouge FTIR

La Figure 34 représente les spectres infrarouges de l'huile de tournesol à différents moments de l'ozonation. La principale différence notable est l'augmentation relative en absorbance des bandes inférieures à  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (globalement représentatives des liaisons du glycérol et des esters d'acides gras) par rapport à celle à  $2920 \text{ cm}^{-1}$  (globalement représentative des chaînes carbonées aliphatiques). Cela signifie que les groupes carbonyles et esters sont de plus en plus représentés, au détriment des chaînes carbonées, dans les molécules d'huiles. L'ozonolyse tend en effet à provoquer des scissions de chaînes carbonées aliphatiques au niveau des doubles liaisons [22]. Dans ce même sens, on observe que la bande

de la fonction aldéhyde à  $2850\text{ cm}^{-1}$  augmente avec le temps d'exposition à l'ozone. Cependant, la présence de bandes à  $725\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$  et  $3008\text{ cm}^{-1}$  qui sont représentatifs des doubles liaisons C=C, ce qui signifie que l'ozonolyse est incomplète dans les conditions expérimentales utilisées, même après une exposition de 2 heures. Cela semble être confirmé par la bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , qui correspondrait aux intermédiaires ozonides, qui n'augmente pas assez par rapports aux bandes du glycérol et des fonctions ester [22].

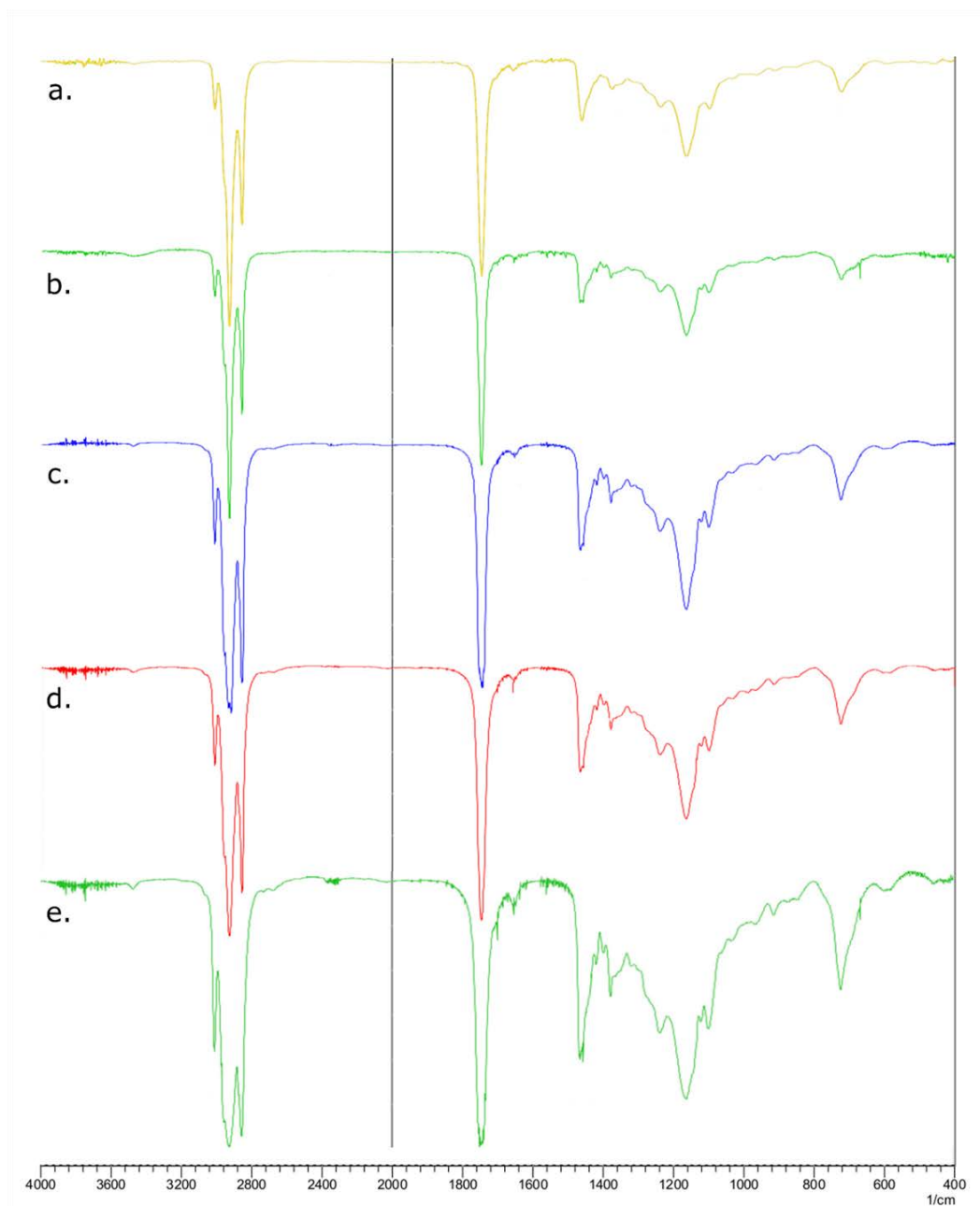


Figure 34 : Spectres infra-rouge de l'huile de tournesol: (a) sans ozonolyse; (b) après 30 minutes d'ozonolyse; (c) après 60 minutes d'ozonolyse; (d) après 90 minutes d'ozonolyse; (e) après 120 minutes d'ozonolyse.



#### 4.1.3.2 Analyse en spectroscopie de masse couplée à de la chromatographie en phase gazeuse (GC-MS)

Les spectres GC-MS d'huiles de tournesol ozonolysées pendant 0 min, 30 min et 90 min sont représentés sur la Figure 35. D'après les bases de données du logiciel de la GC-MS, les pics entre 36 et 38 minutes de temps de rétention sont des stérols qui ne sont pas censés être concernés dans l'ozonolyse. En outre, certaines molécules de bas poids moléculaire à 17,6 min, 21,4 min et 24,5 min de temps de rétention, qui sont identifiées comme des oligomères éthoxy, pourraient être d'autres composants de l'huile de tournesol ou alors des co-produits issus du réactif. Les acides insaturés susceptibles de réagir avec l'ozone ont des temps de rétention de 27,5 minutes pour l'acide oléique et de 28 minutes pour l'acide linoléique. Ces pics diminuent globalement à la durée de l'exposition à l'ozone. Les augmentations progressives et simultanées des signaux après 40 minutes, et plus précisément entre 52 et 58 minutes, peuvent suggérer que des espèces de poids moléculaire supérieur sont formées au cours de l'ozonation. Certains intermédiaires d'ozonolyse étant des oligomères d'hydroperoxydes, cette large bande à ces temps de rétention dans le spectre de 90 min d'ozonation représenterait donc différentes formes d'oligomères obtenus à partir des différents types possibles d'hydroperoxydes dérivés de l'acide oléique et linoléique. Plusieurs pics persistent entre 42 et 46 minutes de rétention, et pourraient être des chaînes insaturées à 18 carbones liées au glycérol, mais le détecteur de MS ne pouvait pas identifier ces composés avec suffisamment de certitude.

Cette analyse se révèle au final intéressante pour observer une tendance au fur et à mesure de l'exposition à l'ozone de l'huile de tournesol, mais insuffisante pour tirer des conclusions définitives quand aux produits formés. Il est probable que la colonne ait déjà été utilisée et insuffisamment nettoyée; les bandes extrêmement large dans les premières minutes des spectres, témoin de la présence d'espèces chimiques de poids moléculaire relativement faibles, rend l'interprétation des composés impossible.

Une autre initiative aurait été d'analyser les huiles en spectrométrie HPLC reliée à un spectromètre UV, à condition de disposer d'une colonne adaptée aux produits d'huiles. Or le laboratoire ne disposait pas de ce genre d'équipement qui coûte relativement cher.

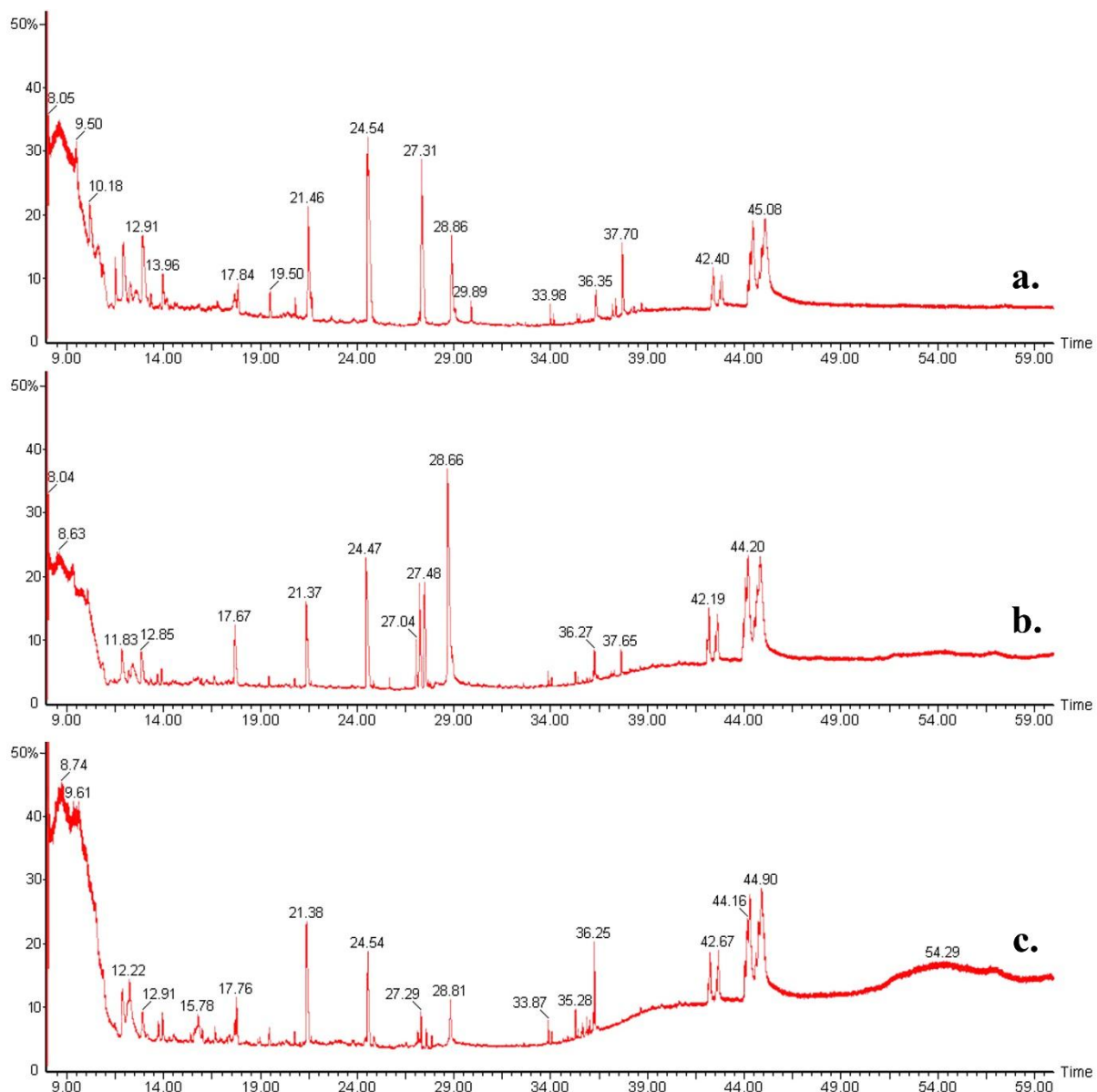


Figure 35: Spectres GC-MS de 10 à 60 minute de temps de rétention des huiles de tournesol ozonolysées: (a) 0 min; (b) 30 min; (c) 90 min.

## 4.2 Analyse des résines tannins-huile ozonolysée réduite

A l'état de poudre, les tannins sont se mélangent assez mal dans l'huile ; le résultat d'un mélange 50-50 donne une pâte assez visqueuse. Pour fluidifier la résine, et décondenser les unités flavonoïdes de tannins, ceux-ci ont été d'abord dissous dans l'eau à hauteur de 45% en masse. Ensuite une certaine quantité d'huile ozonolysée réduite a été ajoutée à hauteur de 10 à 50% du mélange. Au-dessus de 20% et en particulier vers 50%, il arrivait que ce mélange « aqueux-huileux » se stabilise en une émulsion stable dans le temps, mais il arrivait aussi qu'il finisse par se décanter en deux phases liquides (Figure 36).



*Figure 36 : Deux expériences différentes de mélange huile ozonée/ tannins : à gauche, on obtient une résine homogène, et à droite le mélange est composé de deux phases distincte.*

Cette différence tiendrait soit des conditions de mélange soit de la réaction des tannins avec les aldéhydes de l'huile de tournesol qui stabiliserait l'émulsion, malheureusement cette hypothèse n'a pas pu être démontrée, le nombre d'échantillons d'huile étant déjà assez important et la quantité de tannins de Pin Radiata limitée et épuisable.

D'autre part, les mélanges d'huile ozonolysée réduite avec les tannins en poudre ou en solution aqueuse ne sont pas adaptés à des mesures de pH. Les sondes sont en effet conçues pour des mesures en solution aqueuse par l'adsorption des ions  $H_3O^+$ , et les essais de mesure avec les résines obtenues, déjà assez visqueuses, ne donnaient pas de résultats concluants: les valeurs de pH affichées allaient et venaient entre 0 et 14 de pH (parfois en dessous et au-dessus) sans se stabiliser complètement. Ainsi, les analyses et les utilisations pour la fabrication de panneaux de particules ont été faites sans contrôle de pH.

#### 4.2.1 Analyse FTIR

Des spectres infrarouges ont été réalisés avec des mélanges solution de tannins-huile ozonolysée réduite (50%-50%) préalablement séchées à  $103^{\circ}C$  et réduites en poudre dans un mortier; tous représentaient la même allure (Figure 37) où l'on retrouve des similitudes avec les spectres des huiles, avec en plus des pics caractéristiques des liaisons aromatiques des tannins vers  $1520\text{ cm}^{-1}$  et  $1600-1620\text{ cm}^{-1}$ , et une bande large caractéristique des groupes hydroxyles présents dans les groupements phénoliques des tannins, ou des acides gras liés des huiles de tournesol.

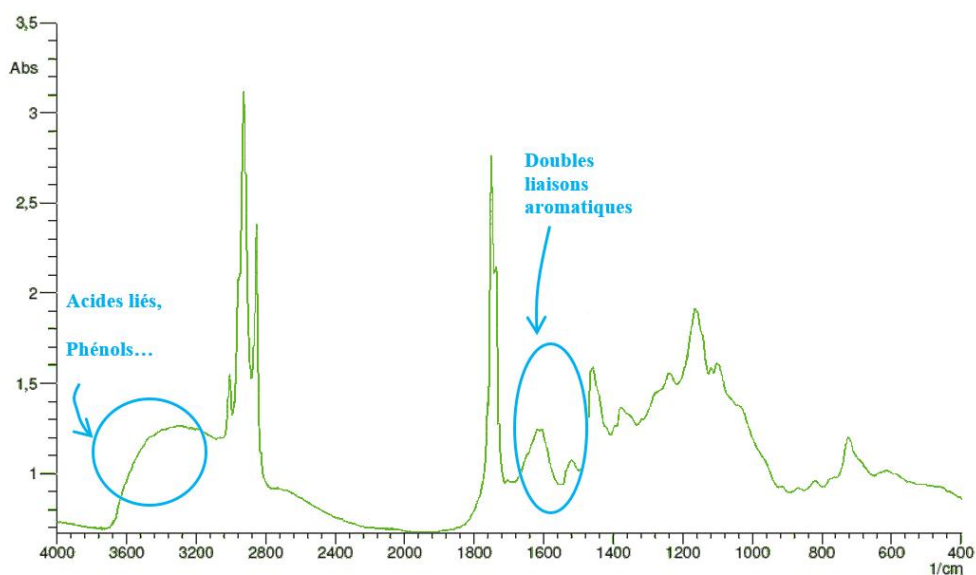
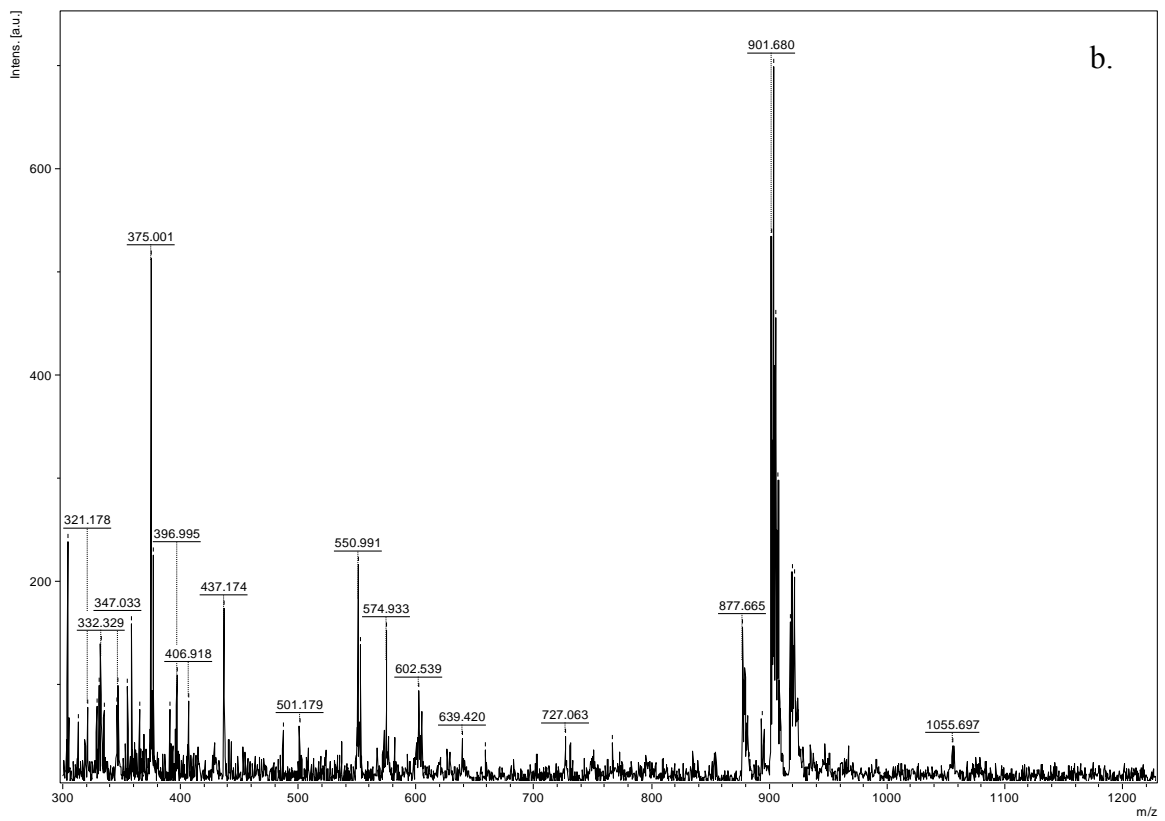
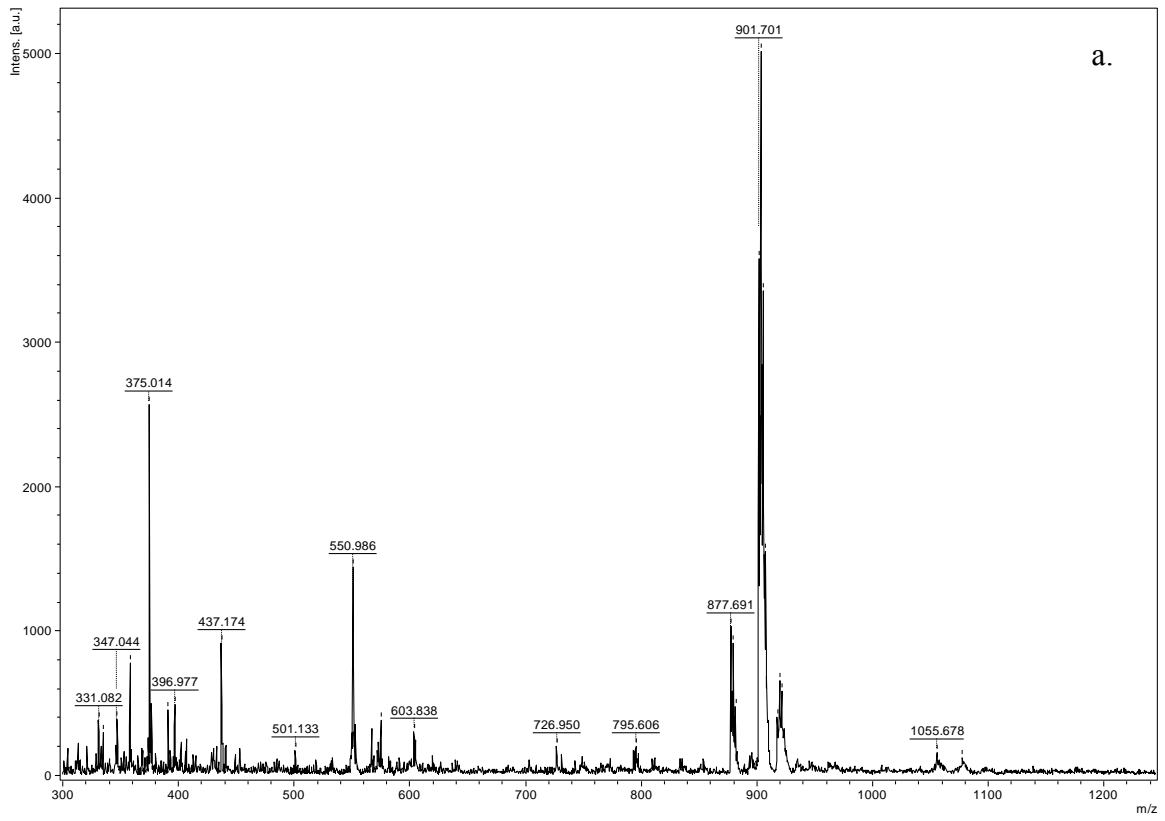


Figure 37 : Spectre infra-rouge d'une résine huile ozonolysée 90 minutes et réduite avec 10% de thiourée, puis mélangée à une solution de tannins 45% m/m, (50%-50%).

Outre ces constatations, ces analyses infrarouges n'apporte pas plus d'information sur les liaisons entre les aldéhydes des huiles et des tannins.

#### 4.2.2 Analyse MALDI-TOF

Des premiers échantillons de résines d'huiles ozonolysées réduites et de tannins de Pin Radiata, ont été analysés en spectrométrie de masse MALDI-TOF avec des temps d'exposition à l'ozone pour les huiles de 30, 60 et 90 minutes (Figure 38, respectivement a., b. et d.). Les spectres montrent les mêmes composés avec des espèces prédominante de masse moléculaires élevées autour de 900 Da, ce qui correspondrait à des triglycérides d'acide gras. Etant donné que l'analyse infrarouge a laissé supposer que les chaînes carbonées des triglycérides avaient été raccourcies par l'ozonolyse, il se peut que par réaction avec des unités flavonoïdes (entre 274 et 306 Da selon leur nature) la perte de poids moléculaire ait été plus ou moins compensée. D'autres composés majeurs à 375 Da, 550 Da et 877 Da sont également représentés dans ces trois spectres, avec très peu de variations entre eux. Toutefois, lorsque le paraformaldéhyde est ajouté à une résine dont l'huile a été ozonée pendant 60 min (Figure 38 c.), la conséquence évidente est la diminution du pic à 900 Da par rapport à plusieurs pics faibles pondérés comme 437 Da. Cela est sûrement dû à une réaction des oligomères de faible poids moléculaire telles que les unités flavonoïdes des tannins avec le formaldéhyde avec un rendement non négligeable, mais toutefois de faible degré de polymérisation ces espèces prédominantes ne vont pas au-delà de 730 Da en poids moléculaires.



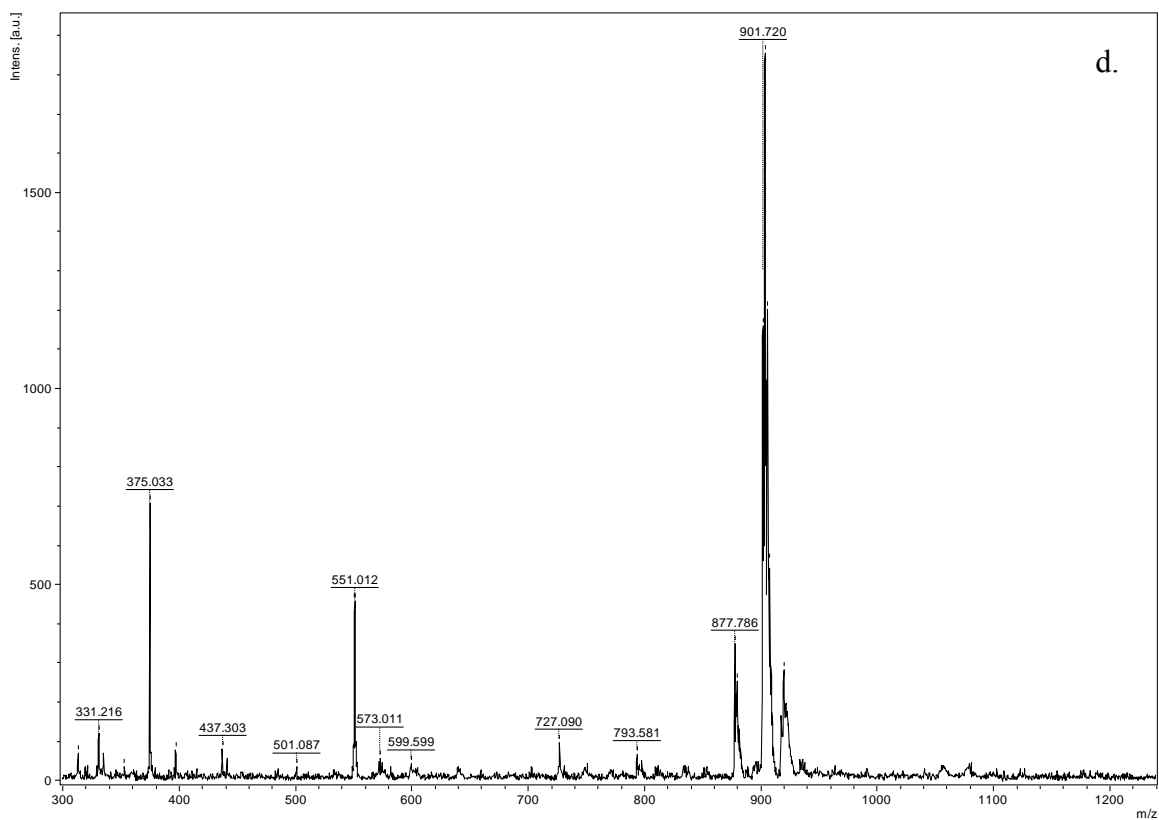
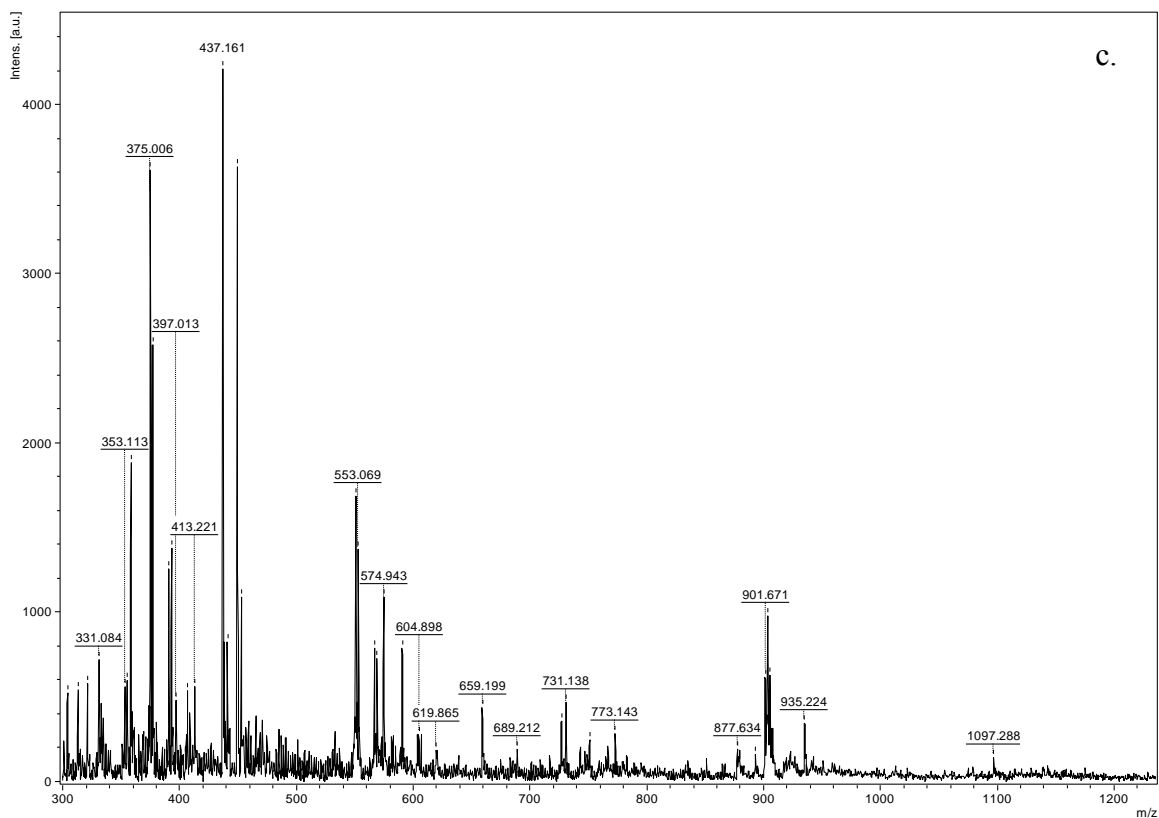


Figure 38: Spectres MALDI-TOF de résines faites de tannins de *Pin Radiata* et l'huile de tournesol ozonolysée et réduite avec 10% de glucose : (a) 30 minutes; (b) 60 minutes; (c) 60 minutes + 1% paraformaldéhyde; (d) 90 minutes.

### 4.2.3 Analyse RMN $^{13}\text{C}$

Les spectres  $^{13}\text{C}$  RMN solide CP-MAS de résines à différents temps d'exposition à l'ozone pour l'huile de tournesol sont présentés sur la Figure 39.

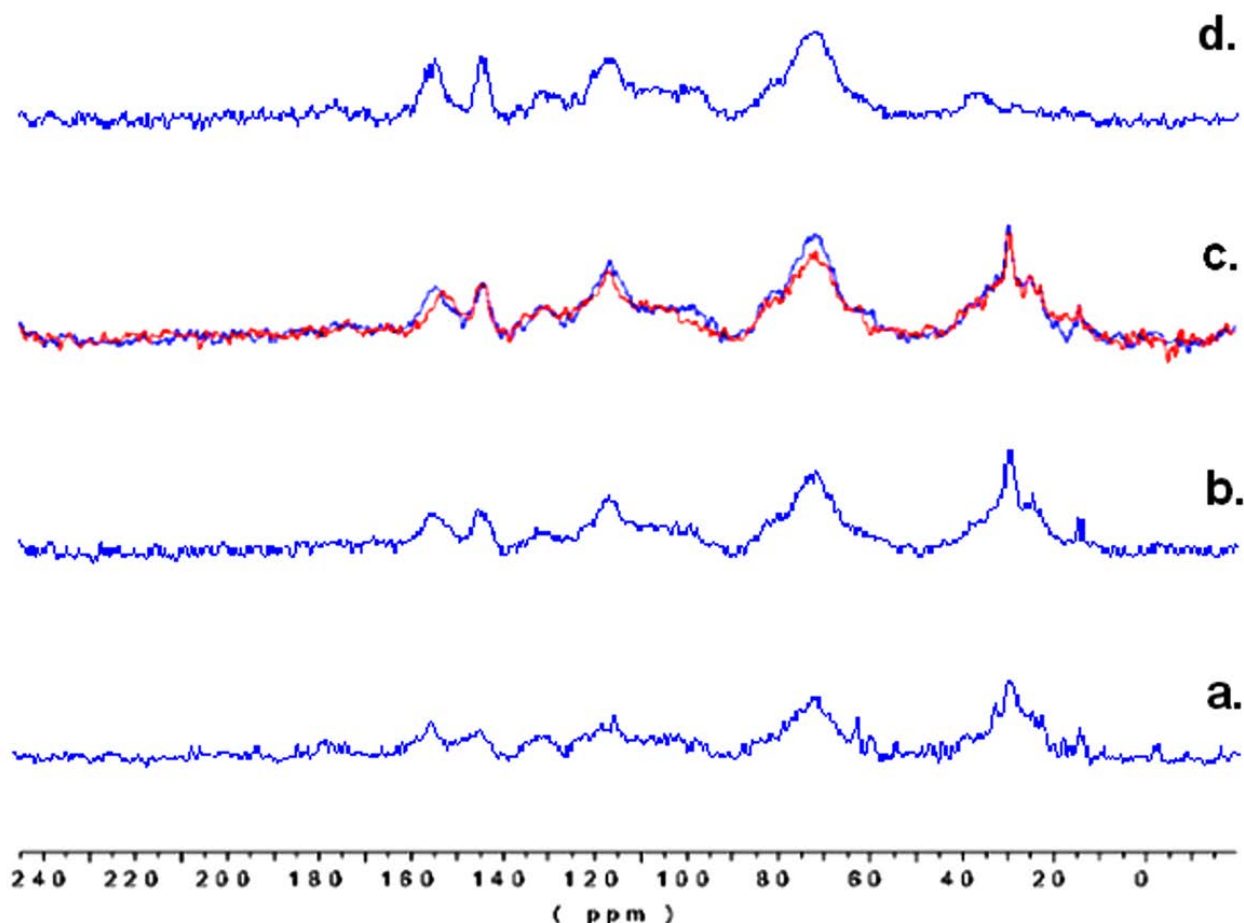


Figure 39: Spectres CPMAS  $^{13}\text{C}$  RMN de résines produites à partir de tannins et d'huile de tournesol ozonolysée réduite avec 10% de glucose: (a) 0 minutes d'ozonation; (b) 30 minutes d'ozonation; (c) 60 minutes d'ozonation; en rouge: avec l'ajout final d'1% de paraformaldéhyde; (e) de 90 minutes d'ozonation.

Dans chacun d'eux, certaines bandes sont reconnaissables comme faisant partie du spectre initial des tannins de Pin Radiata au-delà de 50 ppm: C5, C7 et C9 à 156 ppm, C3 'et C4' à 145 ppm, C1 à 131 ppm, C6 à 120 ppm, C5 'et C2 'à 115 à 117 ppm, C6, C8 et C10 entre 95 et 100 ppm, et les carbohydrates entre 60 et 90 ppm [48]. En-dessous de 50 ppm, une bande large entre 20 à 40 ppm qui appartiendrait à la partie huileuse est dominée par une autre plus étroite et plus haute en absorbance à 29 ppm, et ce pour des durées d'exposition à l'ozone des huiles allant jusqu'à 60 minutes. Cette bande disparaît à partir 90 minutes d'ozonation de l'huile; cela permet de penser que le site réactif du carbone C4 des tannins [48] serait libre, c'est-à-dire n'ayant pas réagi avec des aldéhydes des huiles ou avec d'autres unités de tannins,

tant que la durée de l'exposition à l'ozone de l'huile ne dépasse pas 60 minutes. Après 90 minutes, le site du carbone C4 semble être polymérisée avec d'autres produits chimiques, mais non pas au site C6 ou C8 dont les bandes sont encore présentes, bien que légèrement plus élevées. On remarque également que la bande de flavonoïde C3 à 67 ppm qui est présente dans le mélange des tannins avec de l'huile de tournesol non ozonolysée disparaît dans les cas où l'huile a été ozonolysée.

Les différences du spectre de la résine avec du paraformaldéhyde par rapport à celle qui n'en contient pas se traduisent par des intensités légèrement plus faibles au niveaux des sites flavonoïdes C6 et C8 entre 95 et 98 ppm, et des carbohydrates vers 67-75 ppm, ce qui supposerait que la petite quantité de formaldéhyde améliore quelque peu la polymérisation.

En conclusion, les analyses de résines précédentes ont été faites dans les premiers mois du projet, donc avec des temps d'ozonation des huiles n'excédant pas deux heures, du fait de l'instabilité du flux d'air comprimé dans le montage ozonateur (et avec des fuites d'ozone) qui nécessitait une surveillance quasi permanente. Ce montage a été révisé par la suite, mais il n'était alors plus possible de procéder à de nouvelles analyses.

Grâce aux analyses relatives aux aldéhydes grâce au protocole de Henick modifié, les paramètres ont pu être adaptés d'une manière à obtenir certaines quantités d'aldéhydes par masse d'huile (voir paragraphe 4.1.2.2) afin de synthétiser des résines avec les tannins de Pin Radiata destinées exclusivement à la fabrication de panneaux de particules.

### **4.3 Fabrication et test en cohésion interne sèche de panneaux de particules fait à partir des résines tannins-huile ozonolysée réduite**

#### **4.3.1 Résines à partir d'huile ozonolysée avec l'ancien montage d'ozonolyse**

Un panneau de particules été réalisées avec une résine avec une proportion de :

- 50% d'huile ozonolysée (200g) pendant 60 minutes à 0°C et réduites avec 10% de thiourée ;
- 50% de tannins de Pin Radiata en solution aqueuse (45% en masse), avec ou sans 1.2% de paraformaldéhyde par rapport à la masse de tannins secs.



Le pressage est réalisé dans une presse à panneaux à 190°C-195°C pendant une durée totale de 7,5 minutes.

Une fois retirés de la presse et après un temps de stabilisation à température et humidité ambiante pendant au moins 24 heures, les panneaux sont poncés et débités en éprouvettes de dimensions 50 mm × 50 mm × 14 mm qui ont ensuite été testées en cohésion interne sèche selon la norme NF EN 319 B51-250 (Figure 40).

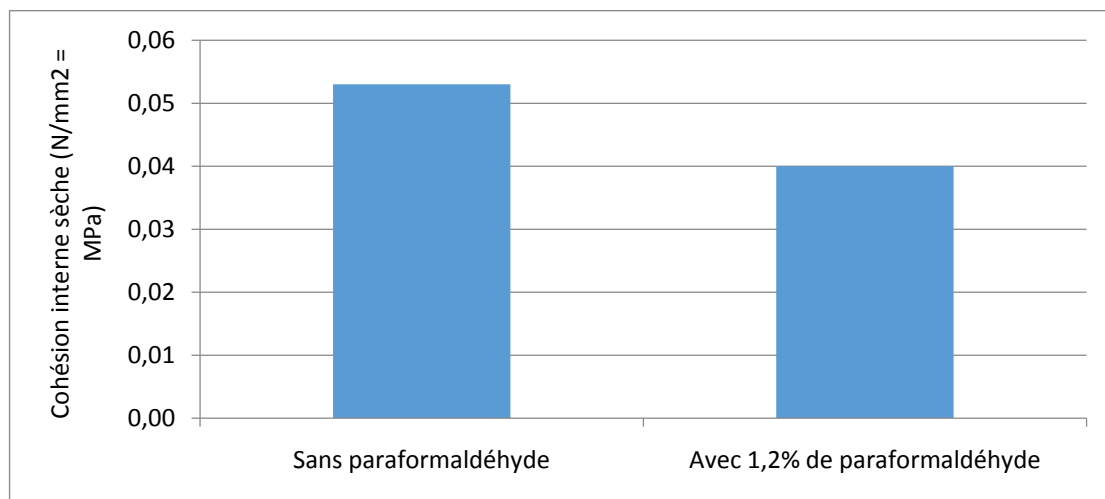


Figure 40: Cohésions internes sèches de panneaux de particules fait avec une résine de tannins et 50% d'huile ozonolysée 60 minutes et réduite avec la thiourée.

Composition de la résine	Durcisseur paraformaldéhyde	Densité moyenne des panneaux de particules (kg/m <sup>3</sup> )	Cohésion interne sèche moyenne (MPa)
50% de tannins aqueux et 50% d'huile ozonolysées 60 minutes, réduite avec de la thiourée	-	690,50	0,05 ± 0.01
	1,2%	622,18	0,04

Il apparaît que ces valeurs sont assez faibles et que l'ajout d'un peu de paraformaldéhyde en tant que durcisseur, au lieu d'améliorer la cohésion interne, semble au contraire la dégrader; cependant très peu d'éprouvettes ont pu être testées en raison d'une masse volumique moyenne également assez faible par rapport à l'objectif de 700 kg/m<sup>3</sup> (646 kg/m<sup>3</sup> pour ceux sans paraformaldéhyde, et 622 kg/m<sup>3</sup> pour ceux avec 1,2% de paraformaldéhyde). En effet, seules les éprouvettes au-delà de 670 kg/m<sup>3</sup> ont été mesurées, ce qui n'en faisait qu'une pour le panneau avec 1,2% de paraformaldéhyde ; du coup le résultat de 0,04 MPa est peu représentatif.

Toutefois, la faiblesse de ces uniques résultats impose de revoir certains paramètres de la fabrication de la résine tannins-huile. Afin d'augmenter ces résultats de cohésion interne, les efforts se sont concentré sur les modifications du montage ozoneur afin d'améliorer le rendement de l'ozonolyse de l'huile de tournesol en aldéhydes.

#### 4.3.2 Résines à partir d'huile ozonolysée avec le nouveau montage d'ozonolyse

Suite aux résultats des analyses du rendement de l'ozonolyse en aldéhydes par la méthode de Henick modifiée, le nouveau montage s'est révélé plus efficace que l'ancien et a clairement montré la corrélation entre la concentration d'aldéhydes produites et le temps d'exposition de l'huile à l'ozone (voir paragraphe 4.1.2.2). Les conditions de préparation à 0°C et de réduction avec le glucose ayant donné des résultats d'analyse plutôt satisfaisant dans une première approche, ces paramètres ont été conservés pour fabriquer des résines de composition suivante :

- 50% d'huile ozonolysée (200g) pendant 480 minutes à 0°C et réduites avec 10% de glucose ;
- 50% de tannins de Pin Radiata en solution aqueuse (45% en masse) à laquelle a été ajouté 1% de tensioactif d'huile de ricin éthoxylée pour améliorer l'émulsion avec l'huile, et avec ou sans ajout de 1.2% de paraformaldéhyde par rapport à la masse de tannins secs.

Des panneaux de particules ont été réalisés avec ces résine comme précédemment, et des échantillons de dimensions 50 mm × 50 mm × 14 mm testés en cohésion interne sèche (Figure 41, Tableau 4).

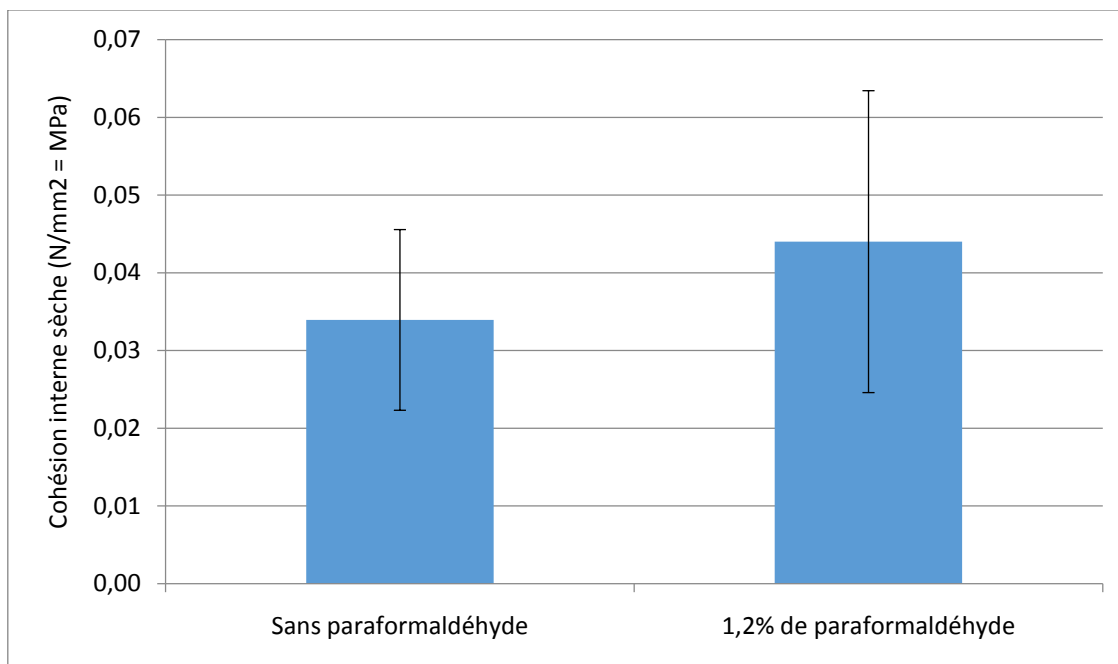


Figure 41: Cohésions internes sèches de panneaux de particules fait avec une résine de tannins et 50% d'huile ozonolysée 480 minutes et réduite avec le glucose.

Ces valeurs de cohésion interne restent extrêmement faibles, du même ordre qu'avec l'utilisation de l'ancien montage ozoneur (Figure 40), et l'ajout de paraformaldéhyde ne semble pas améliorer la cohésion interne de beaucoup. Pourtant les masses volumiques des panneaux sont ici supérieures à 700 kg/m<sup>3</sup>.

Tableau 4: Densité et cohésion interne sèche pour les différentes formulations de résines des panneaux de particules mesurés en Figure 41.

Composition de la résine	Durcisseur paraformaldéhyde	Densité moyenne des panneaux de particules (kg/m <sup>3</sup> )	Cohésion interne sèche moyenne (MPa)
50% de tannins aqueux (+1% d'huile de ricin ethoxylée) et 50% d'huile ozonolysées 480 minutes, réduite avec du glucose	-	744,72	0,03 ± 0,01
50% de tannins aqueux (+1% d'huile de ricin ethoxylée) et 50% d'huile ozonolysées 480 minutes, réduite avec du glucose	1,2%	747,85	0,04 ± 0,01

Il semble à priori que ce soit la proportion d'huile par rapport aux tannins qui soit à l'origine de la faiblesse des valeurs de cohésion ; d'autre part, l'étude de la stabilité de l'émulsion n'ayant pas encore été abordée, il apparaissait préférable d'opérer avec des solutions de tannins contenant une proportion d'huile plus faible. Celle-ci pourrait être en effet plus facilement intégrée à la résine, plus visqueuse, de manière stable.

De nouvelles expériences ont alors été menées en utilisant une proportion d'huile ozonolysée de 10% directement mélangée à la solution de tannins à l'aide d'un mixeur avant utilisation. Au-delà, le mélange avec la solution aqueuse de tannins risquait de se décanter. Les huiles de tournesol ont été ozonolysées pendant 120 et 480 minutes et réduites avec 10% m/m de glucose. Les résultats de cohésions interne sont présentés ci-dessous (Tableau 5, Figure 42), en comparaison avec une résine faite de 100% de solution de tannins à laquelle a été rajouté 5% de paraformaldéhyde (par rapport à la masse des tannins).

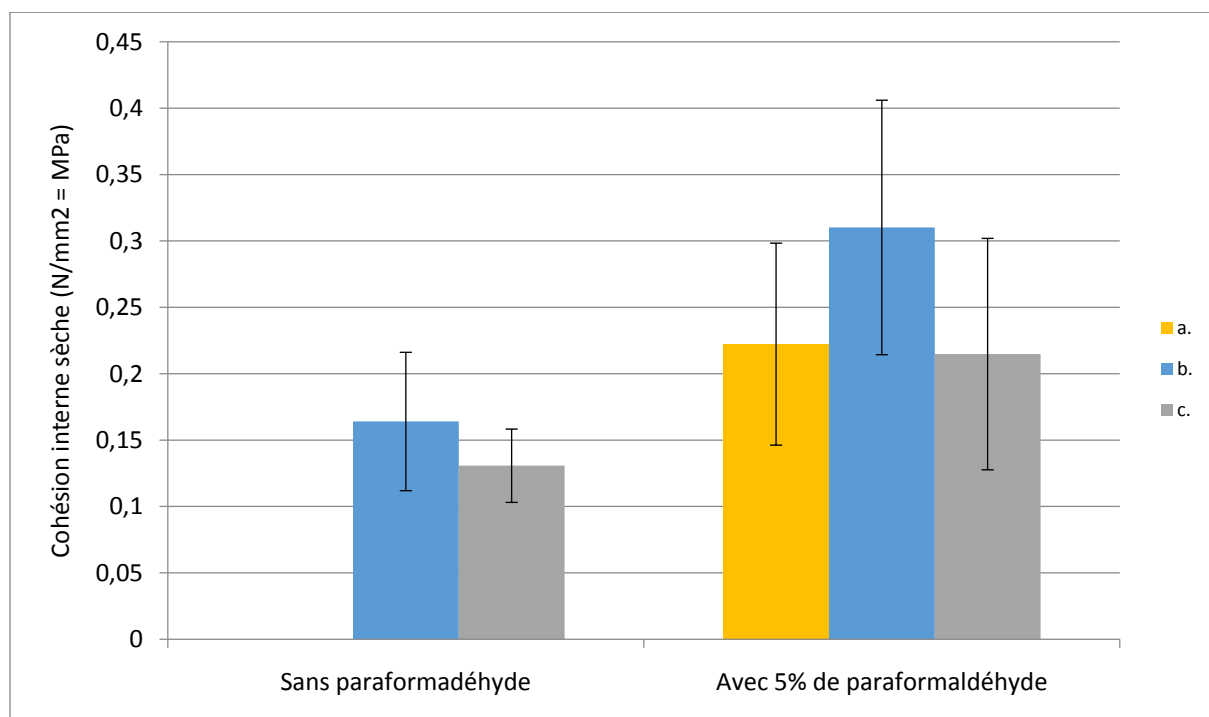


Figure 42: Cohésion interne sèche des panneaux de particules à base de résine de solution aqueuse tannins / huile de tournesol ozonisé: (a) une résine de solution tannins à 100%; (b) 90% de solution tannins et 10% d'huile ozonée pendant 480 minutes; (c) 90% de solution tannins et de 10% d'huile ozonée pendant 120 minutes.

Tableau 5: Densité et cohésion interne sèche pour les différentes formulations de résines des panneaux de particules mesurés.

Composition de la résine	Durcisseur paraformaldéhyde	Densité moyenne des panneaux de particules (kg/m <sup>3</sup> )	Cohésion interne sèche moyenne (MPa)
100% de solution de tannins	+ 0%	-	-
	+ 5%	708	0,30
90% de tannins aqueux et 10% d'huile ozonolysées 480 minutes, réduite avec du glucose	+ 0%	724	0,22
	+ 5%	736	0,41
90% de tannins aqueux et 10% d'huile ozonolysées 120 minutes, réduite avec du glucose	+ 0%	750	0,16
	+ 5%	750	0,30

Dans ces expériences, l'addition de paraformaldéhyde en tant que durcisseur améliore significativement les propriétés mécaniques des panneaux de particules, comme on pouvait s'y attendre. En outre, les résultats montrent que plus est la durée d'exposition à l'ozone de l'huile de tournesol (et donc la proportion d'aldéhydes à l'huile) est élevée, plus la contrainte de cohésion interne sèche des panneaux de particules est grande. Cependant, la plupart des résultats sont en dessous de 0,35 MPa qui est la valeur de seuil pour la conformité à la norme NF EN 319 B51-250, et ce, même avec 100% résine de tannins qui a pourtant été présenté avec de meilleurs résultats par le passé [49]; cela pourrait être dû au mélange d'essences de bois des particules dans laquelle les feuillus, prédominants, sont difficiles à encoller.

Par la suite, il s'est avéré que la presse utilisée pour fabriquer les panneaux avait également un défaut de pression/température, qui n'a pu être remédié que courant 2014, et d'autres projets étaient alors en cours à ce moment-là.

Les études sur des résines en tannins de Pin et d'huiles ozonisées ont été précédemment définies dans les brevets de Cambridge Biopolymer Ltd [50], [51], mais en utilisant de l'acide para-toluène sulfonique comme catalyseur, ce qui ne peut pas être utilisé avec des particules de bois car il provoque une hydrolyse de la cellulose et donc, à moyen et long terme une perte de performance et de cohésion interne du panneau.

## CONCLUSION

Cette première étude permet de conclure que la fabrication de résines adhésives avec des tannins de Pin Radiata et des aldéhydes issus de l'ozonolyse d'huiles de tournesol est possible. Il a cependant fallu dans un premier temps concentrer les travaux sur cette dernière ainsi que sur les analyses des produits obtenus. Ainsi un montage ozonateur a été conçu pour pouvoir faire réagir l'huile de tournesol avec un flux d'air comprimé chargé d'ozone grâce à un générateur muni d'un tunnel corona. Ce montage a dû entretemps être réadapté pour avoir un débit de gaz à peu près constant en évitant les turbulences, et pour palier éviter les fuites d'ozone dans le générateur. Les méthodes d'analyses des huiles disponibles ont pu entretemps démontrer la production d'aldéhydes par l'ozonation suivie d'une étape de réduction à l'aide d'un agent réducteur. L'analyse la plus simple qui combine à la fois l'aspect qualitatif et quantitatif des aldéhydes est la méthode dite de Henick par spectrométrie ultraviolette, qui a été légèrement modifiée au niveau de son protocole pour des raisons d'hygiène et de sécurité. Cette méthode a pu démontrer à la fois une tendance des aldéhydes produits vers l'insaturation

qui leur confère un effet hypsochrome, mais aussi une production quantitative d'aldéhydes corrélée à la durée d'ozonolyse de l'huile de tournesol.

Le mélange d'huiles ozonolysées-réduites a pu donner dans certains cas une émulsion stable qui a pu être utilisée pour la fabrication de panneaux de particules. Les premières tentatives ont donné des résultats assez faibles en cohésion interne sèche, mais des changements au niveau du montage ozoneur et de la formulation des résines ont pu améliorer ces résultats, même si les seuils d'acceptation selon les normes des panneaux de particules n'ont pas été atteints, les conditions de préparation des panneaux n'étant pas conformes au processus de fabrication normal.

Les travaux réalisés ne montrent toutefois que des résultats partiels de chacune des caractérisations, que ce soit au niveau des huiles de tournesol, que des mélanges huiles-tannins et de la fabrication de panneaux. L'étude des produits aldéhydes de l'ozonolyse des huiles végétales pourrait constituer une étude à part entière. De même le mélange et la réaction entre les huiles et les tannins est une étude qui n'a pas été plus approfondie, mais qui nécessite des procédures et des méthodes d'analyses particulières : des temps de gels et des analyses thermo-mécaniques (TMA) par exemple, selon des plans d'expériences faisant varier les paramètres de proportions tannins-eau-huile, le temps et la température de mélange réactionnel, et éventuellement le pH de la partie aqueuse, sans oublier le choix de l'agent réducteur utilisé (selon des conditions à définir). Quant à la fabrication de panneaux de particules, l'utilisation d'une certaine quantité d'huile ozonolysée suffisamment longtemps, en émulsion dans une résine aqueuse de tannins améliore les résultats de cohésions internes; néanmoins, les valeurs obtenues avec les quelques essais sur les premiers types d'adhésifs fabriqués ne sont pas à la hauteur des exigences des normes de ce genre de produits.

Ces travaux ont duré un peu plus d'un an, dans l'expectative de pouvoir les développer sur deux autres années sur un financement autre que les fonds propres du laboratoire. Entretemps, le programme de recherche Bois éco matériaux Aquitaine (BEMA) s'est développé d'avril 2008 à décembre 2011. Il a permis d'étudier de nouvelles générations de mélanges collants et de matériaux composites à partir de matières premières renouvelables produites en Aquitaine (pin maritime et maïs). Plus particulièrement, le projet Xyloforest, initié en février 2011 et dirigé depuis l'IUT des Pays de l'Adour à Mont-de-Marsan consistait à animer un réseau national de laboratoires travaillant dans le domaine des panneaux et des bio composites fabriqués à partir du bois. Ce réseau mettait à la disposition des chercheurs et

des industriels de la filière bois de nouveaux moyens pour effectuer de multiples analyses et essais dans le domaine des panneaux de bois à base de bois et de colles issues de matières premières renouvelables. Les résultats de ce programme ont été présentés début 2013 ; parmi eux une étude ACV encadrée par des règles de bonnes pratiques ISO 14040 et 14044 limitée à la production d'1 m<sup>3</sup> de panneaux de particules, de l'extraction des matières premières à la sortie d'usine. Les mélanges collants pour la fabrication des panneaux comparés au niveau de 4 impacts environnementaux sont :

- Une résine témoin Urée-Formaldéhyde E1 de type UF 383 (DARBO S.A.)
- Une résine composée de 48,5% huile de lin époxydée, 48,5% huile de soja maléinisée et 3% d'amorceur.

Les résultats sont présentés sur la Figure 43.

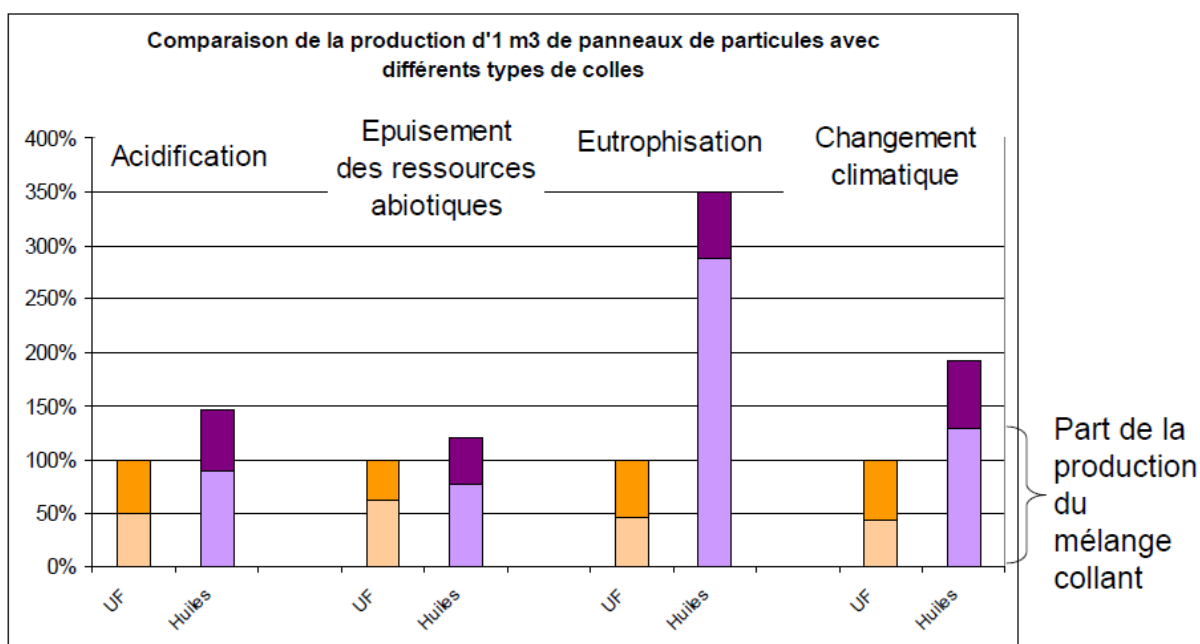


Figure 43: Comparaison des impacts environnementaux entre des résines UF et des résines à base d'huiles végétales fonctionnalisées, utilisées pour la production de panneaux de particules (projet B.E.M.A.)

La substitution de l'UF par un mélange collant à base d'huiles a donc pour conséquence une augmentation importante des impacts (de +21% à +249%) provenant essentiellement de la production du mélange collant (de 61% à 82%). D'après l'étude, les détails sur chacun des impacts concernant la résine à base d'huiles végétales sont cités ci-dessous :

- Eutrophisation : contribution venant essentiellement de la production des huiles non fonctionnalisées.
- Acidification et changement climatique : contribution significative de l'ensemble des étapes (production des huiles et fonctionnalisation des huiles).
- Epuisement des ressources : contribution majoritaire de la fonctionnalisation des huiles (maléinisation et epoxydation).

Les huiles en tant que telles produites pour la fabrication de résine auraient ainsi un mauvais bilan environnemental, surtout en ce qui concerne l'eutrophisation, c'est-à-dire l'accumulation de nutriments et d'éléments chimiques dans un milieu, ce qui constitue une forme de pollution. L'eutrophisation devient un problème écologique (et économique) quand il y a déséquilibre entre un apport (excessif) et la consommation naturelle de nutriments par l'écosystème. En l'occurrence, l'eutrophisation liée aux huiles végétales concerne les productions agricoles ; l'étude ACV a été menée au niveau des exploitations qui produisaient les huiles de lin et de soja de la seconde résine. Cependant, le bilan environnemental varie d'une exploitation agricole à une autre car les calculs dépendent de nombreux paramètres dont les pratiques d'agriculture [52].

Sur des critères généraux, la production d'huile de tournesol, en France, a un bilan environnemental relativement négatif [53] (Figure 44) ; cependant, ces chiffres seraient à comparer avec ceux des études ACV du programme BEMA pour pouvoir affirmer le mauvais bilan des résines faites à partir d'huiles végétales.



	Colza		Tournesol	
Pour 100 grammes d'huile	Huile raffinée non conditionnée	Huile raffinée conditionnée en bouteille PET d'1L	Huile raffinée non conditionnée	Huile raffinée conditionnée en bouteille PET d'1L
<b>EFFET DE SERRE*</b>				
 en grammes équivalent CO <sub>2</sub>	127	154	89	112
<b>EAU**</b>  Consommation en litres pour 100 grammes	0,8 L dont : - 0 L pour l'irrigation - 0,1 L pour le procédé de transformation de la graine 0,7 L pour la production des intrants de fabrication (gaz naturel, emballages, etc.)	1,0 L dont : - 0 L pour l'irrigation - 0,1 L pour le procédé de transformation de la graine et l'embouteillage de l'huile - 0,9 L pour la production des intrants de fabrication	1,7 L dont : - 1 L pour l'irrigation - 0,1 L pour le procédé de transformation de la graine - 0,6 L pour la production des intrants de fabrication	1,9 L dont : - 1 L pour l'irrigation - 0,1 L pour le procédé de transformation de la graine et l'embouteillage de l'huile - 0,8 L pour la production des intrants de fabrication

Figure 44: Principaux chiffres du bilan environnemental des huiles végétales de colza et de tournesol en France sur les impacts d'effet de serre et de consommation d'eau.

C'est donc principalement à cause du mauvais bilan environnemental des huiles végétales que les études de fabrication de résine tannins-huiles de tournesol n'ont pas pu être poursuivies, aucun financement n'ayant pu être obtenu sur des arguments mettant en valeur l'objectif formuler des produits plus respectueux de l'environnement que ceux déjà existants dans l'industrie.

Le sujet de cette thèse s'est donc étendue avec l'arrivée du projet Icotex sur un thème de développement plurimatériaux, présenté dans la seconde partie.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. J. Navarrete Fuentes, “Adhésifs naturels à base de tannin, tannin/lignine et lignine/gluten pour la fabrication de panneaux de bois,” Thèse de doctorat en Sciences du bois et des fibres, Nancy 1, 2011.
- [2] H. Lei, “Résines à base de matériaux naturels et synthétiques destinées aux adhésifs pour le bois,” Thèse de doctorat en Sciences du Bois, Nancy 1, 2009.
- [3] S. Wieland, “Utilisation d’adhésifs respectueux de l’environnement pour la fabrication de panneaux dérivés du bois à faible émission de formaldéhyde : caractérisation des paramètres de pressage : évaluation des propriétés des panneaux,” Thèse de doctorat en Sciences et Technologies Industrielles, Nancy 1, 2007.
- [4] L. Long, “The Ozonization Reaction,” *Chem. Rev.*, vol. 27, no. 3, pp. 437–493, Dec. 1940.
- [5] C. Harries, “Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen,” DE321567 (C), 1918.
- [6] R. Kadesch, “Ozonolysis of fatty acids and their derivatives,” *Prog. Chem. Fats Other Lipids*, vol. 6, pp. 291–312, 1963.
- [7] P. S. Bailey, “The Reactions Of Ozone With Organic Compounds,” *Chem. Rev.*, vol. 58, no. 5, pp. 925–1010, Oct. 1958.
- [8] C. G. Chappell, C. S. Fitchett, P. Fowler, M. L. Khan, N. G. Laughton, J. Tomkinson, and V. Tverezovskiy, “Ozonolyse d’huiles,” WO03050081 (A1), 08-Sep-2004.
- [9] C. E. Schiaffo and P. H. Dussault, “Ozonolysis in Solvent/Water Mixtures: Direct Conversion of Alkenes to Aldehydes and Ketones,” *J. Org. Chem.*, vol. 73, no. 12, pp. 4688–4690, Jun. 2008.
- [10] T. S. Omonov, E. Kharraz, and J. M. Curtis, “Ozonolysis of Canola Oil: A Study of Product Yields and Ozonolysis Kinetics in Different Solvent Systems,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, no. 5, pp. 689–705, Dec. 2010.
- [11] E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter, and J. C. Cowan, “The Ozonation of Methyl Oleate,” *J. Org. Chem.*, vol. 25, no. 4, pp. 618–621, Apr. 1960.
- [12] E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter, and J. C. Cowan, “Ozonization of soybean oil. The preparation and some properties of aldehyde oils,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 38, no. 7, pp. 375–379, Jul. 1961.
- [13] E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter, and J. C. Cowan, “Unsaturated aldehyde oils by the partial ozonization of soybean oil,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 497–499, Sep. 1963.
- [14] R. A. Awl and E. H. Pryde, “Reduction of methyl oleate ozonolysis products to aldehydes with activated zinc,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 43, no. 1, pp. 35–37, Jan. 1966.
- [15] E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter, and J. C. Cowan, “Selective Hydrogenation of Methyl Oleate Ozonolysis Products by Palladium in Pyridine--Methanol Solvent,” *J. Org. Chem.*, vol. 27, no. 9, pp. 3055–3059, Sep. 1962.
- [16] I. Zanardi, V. Travagli, A. Gabbrielli, L. Chiasserini, and V. Bocci, “Physico-Chemical Characterization of Sesame Oil Derivatives,” *Lipids*, vol. 43, no. 9, pp. 877–886, Aug. 2008.
- [17] A. Sega, I. Zanardi, L. Chiasserini, A. Gabbrielli, V. Bocci, and V. Travagli, “Properties of sesame oil by detailed 1H and 13C NMR assignments before and after ozonation and their correlation with iodine value, peroxide value, and viscosity measurements,” *Chem. Phys. Lipids*, vol. 163, no. 2, pp. 148–156, Feb. 2010.
- [18] D. Graiver, P. Tran, L. Patrick, K. Farminer, and R. Narayan, “Modifications of Soybean Oil Using Novel Ozone-Based Chemistry,” in *Degradable Polymers and Materials*, vol.

- 939, K. C. Khemani and C. Scholz, Eds. Washington, DC: American Chemical Society, 2006, pp. 76–100.
- [19] P. Tran, D. Graiver, and R. Narayan, “Ozone-mediated polyol synthesis from soybean oil,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 82, no. 9, pp. 653–659, Sep. 2005.
- [20] G. Martinez Tellez, O. Ledea Lozano, and M. F. Díaz Gómez, “Measurement of Peroxidic Species in Ozonized Sunflower Oil,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 28, no. 3, pp. 181–185, Jul. 2006.
- [21] M. J. Black, C. S. Fitchett, M. L. Khan, and J. Tomkinson, “Clivage Oxydant d’Huiles Insaturées et Produits Obtenus à partir de celles-ci,” EP 1198443 (A1), 24-Apr-2002.
- [22] N. U. Soriano, V. P. Migo, and M. Matsumura, “Ozonation of sunflower oil: Spectroscopic monitoring of the degree of unsaturation,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 80, no. 10, pp. 997–1001, Oct. 2003.
- [23] M. F. Díaz, J. A. Gavín Sazatornil, O. Ledea, F. Hernández, M. Alaiz, and R. Garcés, “Spectroscopic Characterization of Ozonated Sunflower Oil,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 27, no. 3, pp. 247–253, Jun. 2005.
- [24] T. Thornberry and J. P. D. Abbatt, “Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids: detailed kinetics and gas-phase product studies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 1, pp. 84–93, 2004.
- [25] J. J. Pappas, W. P. Keaveney, E. Gancher, and M. Berger, “A new and convenient method for converting olefins to aldehydes,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 7, no. 36, pp. 4273–4278, Jan. 1966.
- [26] D. J. Last, J. J. Nájera, R. Wamsley, G. Hilton, M. McGillen, C. J. Percival, and A. B. Horn, “Ozonolysis of organic compounds and mixtures in solution. Part I: Oleic, maleic, nonanoic and benzoic acids,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 1427–1440, 2009.
- [27] D. Gupta, “Thiourea, A convenient reagent for the reductive cleavage of olefin ozonolysis products,” *Tetrahedron*, vol. 38, no. 20, pp. 3013–3018, 1982.
- [28] C. Schwartz, J. Raible, K. Mott, and P. H. Dussault, “Reductive ozonolysis” via a new fragmentation of carbonyl oxides,” *Tetrahedron*, vol. 62, no. 46, pp. 10747–10752, Nov. 2006.
- [29] C. Schwartz, J. Raible, K. Mott, and P. H. Dussault, “Fragmentation of Carbonyl Oxides by N-Oxides: An Improved Approach to Alkene Ozonolysis,” *Org. Lett.*, vol. 8, no. 15, pp. 3199–3201, Jul. 2006.
- [30] M. Dunky, T. Pizzi, and M. Van Leemput, *State-of-the-art report: COST Action E13 wood adhesion and glued products. Vol.1, Working group 1, wood adhesives*. Luxembourg (LU): Office for Official Publications of the European Communities, 2003.
- [31] A. Pizzi, “Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 8, pp. 829–846, 2006.
- [32] B. Guezguez, “Compréhension des phénomènes de diffusion du formaldéhyde dans les panneaux à base de bois: utilisation dans la réduction des émissions industrielles et domestiques de composés organiques volatils,” Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, 2011.
- [33] L. Ping, N. Brosse, L. Chrusciel, P. Navarrete, and A. Pizzi, “Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 33, no. 1, pp. 253–257, 2011.
- [34] H. R. Mansouri, P. Navarrete, A. Pizzi, S. Tapin-Lingua, B. Benjelloun-Mlayah, H. Pasch, and S. Rigolet, “Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin,” *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 69, no. 2, pp. 221–229, Mar. 2010.

- [35] S. Garnier, A. Pizzi, O. C. Vorster, and L. Halasz, "Rheology of polyflavonoid tannin-formaldehyde reactions before and after gelling. II. Hardener influence and comparison of different tannins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 4, pp. 864–871, Oct. 2002.
- [36] L. Fertier, H. Koleilat, M. Stemmelen, O. Giani, C. Joly-Duhamel, V. Lapinte, and J.-J. Robin, "The use of renewable feedstock in UV-curable materials – A new age for polymers and green chemistry," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 932–962, Jun. 2013.
- [37] F. Seniha Güner, Y. Yağcı, and A. Tuncer Erciyes, "Polymers from triglyceride oils," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 633–670, Jul. 2006.
- [38] A. Behr and J. P. Gomes, "The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 112, no. 1, pp. 31–50, Jan. 2010.
- [39] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and U. S. Schubert, "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 11, p. 1788, 2007.
- [40] J. Sadowska, B. Johansson, E. Johannessen, R. Friman, L. Broniarz-Press, and J. B. Rosenholm, "Characterization of ozonated vegetable oils by spectroscopic and chromatographic methods," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 151, no. 2, pp. 85–91, Feb. 2008.
- [41] M. Ollé, "Analyse des corps gras." Techniques de l'Ingénieur, Décembre-2002.
- [42] J. I. Gray, "Measurement of lipid oxidation: A review," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 55, no. 6, pp. 539–546, Jun. 1978.
- [43] M. Collomb and M. Spahni, "Revue des méthodes de dosage des produits d'oxydation des lipides, principalement des lipides des produits laitiers," *Schweiz. Milchwirtsch. Forsch.*, vol. 25, pp. 3–24, 1996.
- [44] A. S. Henick, M. F. Benca, and J. H. Mitchell, "Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 31, no. 3, pp. 88–91, Mar. 1954.
- [45] M.-F. Grenier-Loustalot, "Caractérisation des polymères par RMN." Techniques de l'Ingénieur, 10-Oct-1996.
- [46] H. R. Mansouri and A. Pizzi, "Urea–formaldehyde–propionaldehyde physical gelation resins for improved swelling in water," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 6, pp. 5131–5136, Dec. 2006.
- [47] H. R. Mansouri, R. R. Thomas, S. Garnier, and A. Pizzi, "Fluorinated polyether additives to improve the performance of urea–formaldehyde adhesives for wood panels," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 3, pp. 1683–1688, Nov. 2007.
- [48] A. Pizzi, *Advanced Wood Adhesives Technology*. New York; Basel; Hong Kong: M. Dekker, 1994.
- [49] A. Ballerini, A. Despres, and A. Pizzi, "Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels," *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 63, no. 6, pp. 477–478, Nov. 2005.
- [50] M. Lokman Khan, J. Tomkinson, C. S. Fitchett, and M. J. Black, "Oxidative cleavage of unsaturated oils and products obtained therefrom," US6768029, 27-Jul-2004.
- [51] C. S. Fitchett, N. G. Laughton, C. G. Chappell, M. Lokman Khan, V. Tverezovskiy, J. Tomkinson, and P. Fowler, "Oil ozonolysis," US 2005/0010069 A1, 19-Jun-2003.
- [52] "Bilan environnemental - Huiles végétales - Filière courte." Institut Français des Huiles Végétales Pures, Mar-2012.
- [53] L. Badey, N. Lahitte, F. Flenet, and F. Bosque, "French environmental communication on sunflower and rapeseed oils based on life cycle assessment," *OCL*, vol. 20, no. 4, p. A401, Jul. 2013.

**DEUXIEME PARTIE : DÉVELOPPEMENT DE  
MATÉRIAUX DE MOUSSES DE TANNINS POUR LA  
FABRICATION DE COMPOSITES SANDWICH  
INTÉGRÉS DANS UNE STRUCTURE TEXTILE 3D**

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>100</b>
<b>1 LES MOUSSES : ETAT DE L'ART .....</b>	<b>102</b>
1.1 LES MOUSSES SOLIDES .....	104
1.1.1 <i>Le principe de préparation d'une mousse polymère .....</i>	<i>105</i>
1.1.2 <i>Les mousses naturelles.....</i>	<i>108</i>
1.2 LES RÈGLEMENTATIONS.....	111
<b>2 PROCEDURES.....</b>	<b>114</b>
2.1 OBJECTIFS FIXÉS PAR LE CAHIER DES CHARGES ÉTABLI PAR LA SOCIÉTÉ ICOTEX POUR LA FABRICATION DES MOUSSES EN TANT QUE MATÉRIAUX DE CŒUR .....	114
2.2 MATÉRIELS ET MÉTHODES .....	115
2.2.1 <i>Le choix des composés chimique pour développer des formulations de mousses végétales.....</i>	<i>115</i>
2.2.2 <i>La formulation de départ .....</i>	<i>122</i>
2.2.3 <i>La fabrication d'échantillons.....</i>	<i>123</i>
2.2.4 <i>Le choix du récipient pour la fabrication de mousses à petite échelle et le développement des formulations .....</i>	<i>124</i>
2.2.5 <i>Moussage dans une presse à panneaux .....</i>	<i>127</i>
2.3 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES MOUSSES DE TANNINS .....	130
2.3.1 <i>Conductivité thermique.....</i>	<i>130</i>
2.3.2 <i>Propriétés mécaniques.....</i>	<i>131</i>
2.3.3 <i>Microscopie électronique à balayage .....</i>	<i>134</i>
2.3.4 <i>Profils de densités .....</i>	<i>135</i>
<b>3 RÉSULTATS .....</b>	<b>135</b>
3.1 PREMIERS CONSTATS, ET PROBLÉMATIQUES LIÉES AU MOUSSAGE .....	136
3.1.1 <i>L'étude dynamique du phénomène de moussage.....</i>	<i>138</i>
3.1.2 <i>Compréhension des phénomènes de moussage - théorie.....</i>	<i>142</i>
3.2 DÉVELOPPEMENT DE FORMULATIONS ET RÉALISATION D'ÉCHANTILLONS À PETITE ÉCHELLE.....	146
3.2.1 <i>Fabrication d'échantillons de mousses dans le cadre de l'étude d'injection de résine moussante dans une structure fibreuse 3D : mesure de densités, de résistances à la compression et de conductivités thermiques .....</i>	<i>146</i>
3.2.2 <i>Fabrication d'échantillons de mousses dans le cadre de l'étude de mise en œuvre de panneaux de mousses aiguilletables par la suite : mesure de densités, de résistances à la compression et de conductivités thermiques .....</i>	<i>152</i>
3.2.3 <i>Problématique liée au procédé NAPCO.....</i>	<i>159</i>
3.3 DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX MOUSSES SOUS FORME DE PANNEAUX GRÂCE AU MOUSSAGE SOUS PRESSE .	162
3.3.1 <i>Fabrication de panneaux pour les tests d'aiguilletage à la machine NAPCO dans le cadre du projet Icotex .....</i>	<i>162</i>
3.3.2 <i>Etude comparative sur les formulations « standards » de Mimosa et de Quebracho ..</i>	<i>172</i>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>173</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>175</b>

## INTRODUCTION

Cette partie traite d'études réalisées dans le cadre du projet industriel Icotex débuté vers mars-avril 2013. L'objectif de ce projet est le développement de matériaux composites se présentant principalement sous forme de panneau constitué de mousse insérée en sandwich dans une structure 3D fibreuse et infusé de résine. Le procédé de pontage fibreux au sein de la mousse a été breveté sous le nom de NAPCO ; faisant intervenir une machine comprenant deux planches à aiguilles travaillant en opposé (double frappe) de part et d'autre d'une table à lamelles [1], [2], deux couches de non-tissés sont aiguilletés de part et d'autre du panneau de mousse, entraînant des ponts fibreux à l'intérieur du matériau (Figure 1).

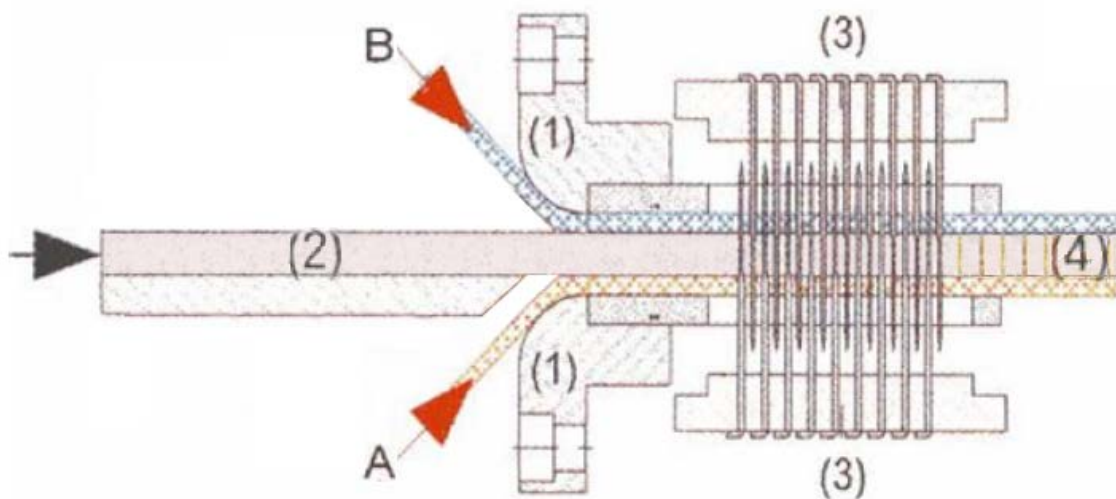


Figure 1: Machine NAPCO en coupe transversale: A et B sont deux monocouches de non-tissés pré-aiguilletés; (1) table à lamelle; (2) panneau de mousse; (3) planches à aiguilles opérant en double frappe; (4) ponts fibreux.

Ce premier composite est ensuite imbibé de résine par infusion sous vide ; celle-ci ne s'infiltrant qu'à travers les fibres de non-tissés et les ponts fibreux, pas au sein de la mousse même. D'autres études ont été amorcées pour utiliser des résines naturelles pour l'isolation des habitations, avec des mousses polyuréthanes découpées entre des mats de fibres végétales et non aiguilletées de la façon présentée sur la Figure 1 [3].

L'objectif est d'obtenir un panneau rigide dont la faible densité serait conférée par la mousse et la résistance mécanique principalement par la structure fibreuse 3D englobée de résine. Les planches à aiguilles peuvent être positionnées par rapport à la planche à aiguille de façon à obtenir des ponts fibreux perpendiculaires à la surface des panneaux ou en X [4]–[6]

de façon à améliorer les propriétés de résistance en cisaillement (procédé NWC-X). Ces structures sandwich 3D ont déjà été étudiées avec des matériaux d'origine synthétique (mousse polyuréthane, fibres de verre, résine époxy...) [7]. L'objectif du projet Icotex est donc orienté sur l'étude de développement de ces mêmes composites avec des matériaux comprenant une grande part biosourcée, qu'il s'agisse des non-tissés, des mousses ou de la résine.

Ce projet a fait intervenir conjointement :

- La société Icotex, basée à Chambley dans la Meuse, chargée du procédé Napco/NWC-X ;
- Le Centre d'Essais Textile Lorrain (Cetelor), chargé de l'étude des fibres non-tissés, de leur traitement et de leur mise en œuvre ;
- Le Lermab, chargé de la formulation des mousses et des résines ;
- L'Institut Jean Lamour (IJL), chargé de la caractérisation des mousses et des résines formulées par le Lermab, ainsi que des composites finaux : mécaniques, résistance à l'impact, morphologiques (surface, porosité, densité), thermiques et d'adsorption d'eau, ainsi que des analyses utilisant des techniques de microscopie et d'imagerie de tomographie.

L'étude des résines au Lermab a été principalement gérée par Alix Sauget dans le cadre de sa thèse sur les panneaux composites à base de fibres, soutenue en juillet 2014 [8].

La partie de cette thèse traite ainsi de la partie concernant les mousses en tant que matériaux de cœur ; deux solutions de fabrication étaient envisagées :

- L'injection de résine moussante à l'intérieur du textile 3D de fibres de non-tissés modélisé par la machine NAPCO, afin de servir de charge solide et rigide du matériau ainsi fabriqué.
- La fabrication de panneaux de mousses, sous forme de pains rigides découpables en panneaux par la suite, ou directement sous formes de panneaux prêts à l'emploi, avant leur étape d'aiguilletage dans la machine NAPCO ;

Dans un premier temps l'étude s'est portée sur des premières caractérisations de mousses à base de tannins de quebracho, à partir de formulations connues (d'après l'expérience de certains chercheurs au Lermab et à l'IJL ayant travaillé sur le sujet), et sur des conditions dans lequel allaient être fabriqués ces mousses. Des choix au niveau des



formulations ont dû être faits pas à pas pour tenter de parvenir aux objectifs du cahier des charges imposé par Icotex.

Puis, une idée originale a été développée, motivée par le besoin d'obtenir des panneaux de mousses dans le cadre du projet : le moussage dans une presse à panneaux, conventionnellement utilisée pour la fabrication de panneaux de particules ou de fibres de bois. En plus du développement de produits pour le projet Icotex, une étude des propriétés physiques et morphologique a été menée sur des formulations de base de mousses de tannins, fabriquées de cette façon.

## **1 LES MOUSSES : ETAT DE L'ART**

Les mousses sont des matériaux complexes constitués par la dispersion d'un gaz dans un milieu condensé. Selon le type de milieu condensé, les mousses peuvent être liquides ou solides. La formation des mousses est un processus que l'on observe régulièrement dans la nature quand en particulier des gaz sont mélangés mécaniquement dans un liquide. Un exemple banal est la formation d'écume à la surface des vagues dans laquelle l'air reste piégé pour quelques secondes dans l'eau.

Les mousses liquides sont des matériaux que l'on utilise quotidiennement: les mousses tensioactives telles que celles utilisées dans les détergents et autres produits ménagers, la mousse à raser, la mousse du lait, du cappuccino ou de la bière sont des exemples très pertinents pour s'apercevoir que les mousses se trouvent partout.

Les mousses solides sont plus difficiles à trouver dans la nature. En général elles sont produites à partir du dégagement d'un gaz dans un milieu liquide à haute viscosité qui durcit pendant que le gaz s'échappe.

L'intérêt de modéliser ce type de systèmes pour mieux les comprendre est né au XIXème siècle sous l'impulsion d'un mathématicien belge, Joseph Plateau qui a fait de nombreuses études sur les mousses liquides [9]. C'est grâce à lui que quatre principes fondamentaux ont été compris.

- Les surfaces des mousses sont complètement lisses;
- La courbure moyenne de chaque portion de paroi est constante;
- Les films de mousse se rencontrent toujours à trois parois et forment un angle de  $120^\circ$ ;

- Dans la troisième dimension, les cellules s'organisent toujours pour former un sommet entre quatre parois de mousse où l'angle est de  $109^{\circ}47'$ .

Les mousses qui n'ont pas cette structure ne sont pas stables et se réorganisent assez rapidement.

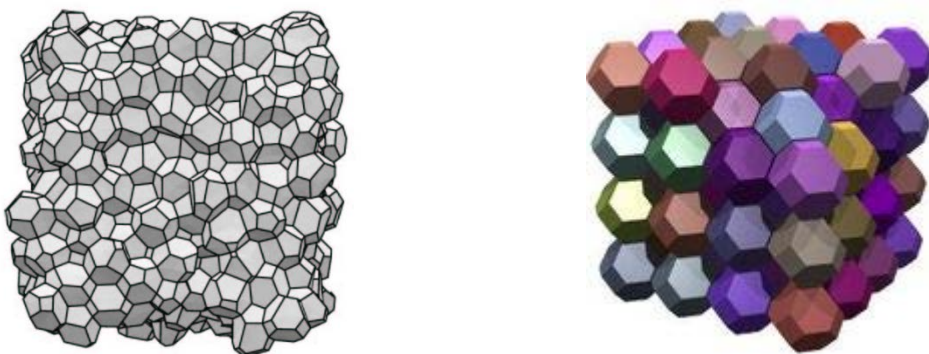
Des études sur la distribution et la forme des différentes cellules dans une structure mousseuse statique ont été menées dans les années 90 [10]. Elles ont permis de comprendre que pour une quantité de matière et un volume donnés, les cellules s'organisent selon une structure constituée par deux types de polyèdres (Figure 2).



*Figure 2: Structure tridimensionnelle d'une cellule de mousse:*

*A gauche: dodécaèdre, et à droite: tétrakaidécaèdre.*

Le volume d'une mousse est donc constitué par 75% de tétrakaidécaèdre (polyèdre formé par 12 pentagones et 2 hexagones) et par 25% de dodécaèdre (12 pentagones) comme reporté dans la Figure 3.



*Figure 3: Dispositon schématique pour une mousse:*

*A gauche :réelle, faite de 75% de tétrakaidécaèdres et avec 25% des dodécaèdres;*

*A droite: idéale, faite uniquement de tétrakaidécaèdres.*

## 1.1 Les mousses solides

Les mousses solides sont une classe de matériaux caractérisés généralement par leur légèreté et leur structure “ alvéolaire ” qui garantissent des solutions intéressantes d’un point de vue applicatif.

Elles peuvent être classées selon trois principaux critères :

- Le type de cellules (ouvertes ou fermées) :
  - . Les mousses à cellules ouvertes présentent des cellules très interconnectées par des pores et leur structure est de ce fait très perméable et légère.
  - Les mousses à cellules fermées ont une résistance beaucoup plus grande que les précédentes parce que les parois ne sont pas trouées et donc peuvent soutenir des efforts de compression plus importants. De façon générale, ce type de mousses est plus dense et donc leur prix au m<sup>3</sup> est plus élevé.
- Les propriétés physiques (élastiques ou rigides) ;
  - Les mousses élastiques ont la propriété d’être déformables tout en reprenant leur forme d’origine lorsque la contrainte qu’on leur applique disparaît. Le marché de ces mousses est dominé par les mousses polyuréthanes mais les latex et les mousses EVA sont aussi très utilisés dans des secteurs spécifiques comme les matelas et les accessoires sportifs (Figure 4).



*Figure 4: Quelques applications commerciales pour les mousses élastiques.*

- Les mousses rigides, au contraire, sont des matériaux qui ne se déforment pas et qui trouvent comme principales applications l’isolation thermique et acoustique des bâtiments (Figure 5). Les mousses rigides sont parfois utilisées comme anti-choc dans les automobiles pour leur capacité d’absorber les contraintes et l’énergie mécanique, et pour leur légèreté.



Figure 5: Quelques applications commerciales de mousses rigides.

- La nature de la matrice
  - Métal (Al, Ti...).
  - Polyuréthane ;
  - Phénolique ;
  - Autres polymères: PEI (polyetherimide), PO (polyoléfin), PET, PC, PLA, PS ... ;

### 1.1.1 Le principe de préparation d'une mousse polymère

#### 1.1.1.1 Les matériaux

Une mousse se définit de façon générale comme une dispersion de gaz dans une phase condensée qui est souvent une phase aqueuse, mais qui peut être une phase organique ou métallique, éventuellement solidifiée [11]. La préparation de mousses polymériques induit la formation de bulles de gaz dans un système liquide, suivie du grossissement et de la stabilisation de ces bulles au même moment où la viscosité du polymère liquide augmente jusqu'à solidification [12].

- **La matrice (initialement à l'état de liquide ou de résine):**
  - Monomères.
- **L'agent gonflant (ou moussant):**
  - Physique: substance qui gazéifie ( $N_2$ ,  $CO_2$ , CFC, HCFC, pentane, éther...);
  - Chimique: substances qui réagissent (souvent des substances de la matrice) pour former un gaz.

- **Les additifs:**
  - Pour améliorer le contrôle du process (dispersion des cellules, taille des cellules...);
  - Pour ajouter des propriétés supplémentaires (ignifugation, perméabilité aux liquides...).
  - Ils sont le plus souvent associés à matrice.
- **Le catalyseur :** Il enclenche le processus de moussage par accélération de la polymérisation de la matrice.

#### 1.1.1.2 Les mécanismes

Dans le cas d'un process avec un agent moussant physique, la résine (avec ou sans additifs) est mélangée à celui-ci dans un premier temps. L'agent moussant ne doit pas être miscible avec la résine afin de former des petites émulsions au sein de celle-ci, ce qui formera les cellules de la mousse une fois transformé en gaz. Ce prémélange est donc instable et la réticulation de la résine, qui formera la matrice de la mousse, doit être amorcée par le catalyseur dans un second mélange (Figure 6).

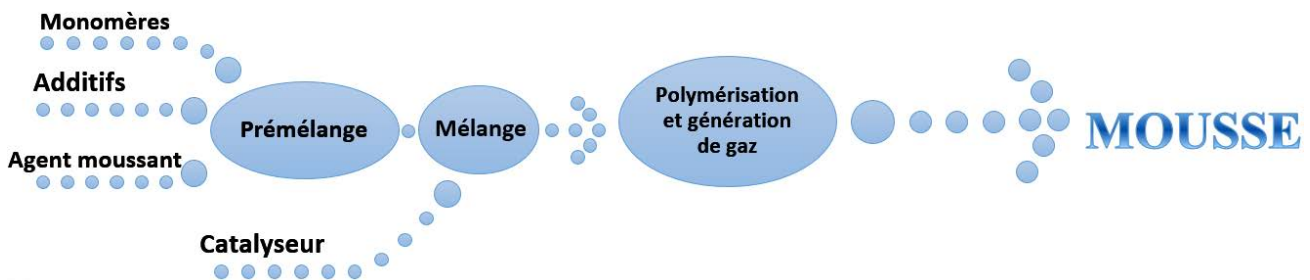


Figure 6: Processus général de fabrication d'une mousse.

Les réactions de polymérisation sont en général exothermiques : c'est donc c'est hausse de température locale induite qui fait évaporer l'agent moussant émulsionné et élargir la mousse. Entretemps, la polymérisation de la résine se poursuit jusqu'à son durcissement, qui est également accéléré par la température induite.

Il faut également tenir compte de l'environnement dans lequel se forme la mousse, notamment la température ambiante et les contraintes liées au dispositif dans lequel la mousse est amenée à s'élargir (forme du moule). Ces paramètres supplémentaires peuvent être déterminants sur les propriétés finales du matériau (forme, densité, taille des cellules...). Ainsi, une même formulation peut amener à une mousse finale de densité faible ou élevée, avec en conséquence des propriétés mécaniques et/ou thermiques bonnes ou moins bonnes, selon les conditions dans lesquelles elle s'est formée.

### 1.1.1.3 Les formulations

Les formulations sont en quelque sorte les « recettes » des mousses. Les constituants sont listés et quantifiés, en général en unités de masse. Ils peuvent être ajustés/modifiés selon les propriétés visées pour la mousse finale.

Des exemples de formulations de mousses synthétiques avec leurs caractéristiques sont exposés dans le tableau ci-dessous (Tableau 1) [12] :

*Tableau 1: Exemples de formulations de mousses synthétiques.*

Items \ Types	Phenolic Foam	Polyurethane Foam
Formulation	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resol: 100</li> <li>Catalyst: 30</li> <li>Foaming Agent: 15</li> </ul>	Component A (MDI) 100  Component B: 100
Material Temperature ( °C )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resol: 20</li> <li>Catalyst: 20</li> <li>Foaming Agent: 20</li> </ul>	Component A: 20 Component B: 20
Room Temperature ( °C )	20	20
Foaming Time		
<ul style="list-style-type: none"> <li>CT (seconds) 20</li> <li>GT (seconds) 150</li> <li>RT (seconds) 200</li> </ul>		20 85 110
Density (kg/m <sup>3</sup> )	36	28
Maximum Temperature ( °C )	96	167
Maximum Foaming Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	0.06	0.05

Dans cet exemple, on peut détailler les deux formulations présentées :

- Mousse phénolique (« Phenolic Foam »):
  - Matrice : monomères de types résol (100 parts en masse) ;
  - Agent gonflant : non spécifié, probablement un agent physique (15 parts en masse) ;
  - Additifs : aucun ;
  - Catalyseur : non spécifié, probablement une base, s'agissant de résols (30 parts en masse).
- Mousse polyuréthane (« Polyurethane Foam »):
  - Matrice : monomères de méthylène diisocyanate (MDI, 100 parts en masse) dans le composant A, et monomères de polyols dans le

composant B (100 parts en masse). La réaction produit des polymères de polyuréthanes et du CO<sub>2</sub>.

- Agent gonflant : aucun à rajouter car la réaction du composant A sur le composant B de la matrice en produit un (agent chimique): il s'agit du CO<sub>2</sub> ;
- Additifs : aucun ;
- Catalyseur : aucun car la réaction entre A et B est suffisamment rapide.

Les différents temps de moussage (Foaming Time) dont il est question sont :

- CT : « Cream Time » ou Temps d'induction ; c'est le premier événement mesuré, il se produit généralement peu de temps après le mélange lorsque les liquides mélangés commencent à prendre du volume ; la mousse se forme.
- GT : « Gel Time » ou Temps de gel ; c'est le moment où la mousse expansée commence à polymériser et durcir. A ce stade, si la mousse continue à s'expanser après le temps de gel (ie.  $GT < RT$ ) cela provoque des vergetures dans le matériau final.
- RT : « Rise Time » ou Temps de montée ; c'est à ce moment la mousse a atteint son plus grand volume ou hauteur maximale.

### 1.1.2 Les mousses naturelles

On nommera « mousses végétales » des mousses comportant des ingrédients chimiques issus de la transformation d'une biomasse végétale au sein de sa formulation. Au vu de ce qui a été expliqué dans le paragraphe 1, on peut d'ores et déjà établir un premier constat :

- Partie matrice : elle sera constituée de monomères, dont une partie au moins sera d'origine végétale, et (éventuellement) de solvant de préférence aqueux.
- Partie agent gonflant : agent physique (liquide volatile) ou chimique si celui-ci n'altère pas de façon néfaste les propriétés de la résine.
- Partie additifs : ils seront de préférence minoritaires, d'origine synthétique ou naturelle.
- Partie catalyseur : il dépendra de la réaction de polymérisation définie par la partie matrice ; il s'agira probablement d'un acide ou d'une base.

#### 1.1.2.1 Les mousses à base de protéines

Des mousses rigides et élastiques à base d'albumine ont été préparées par agitation mécanique de solutions aqueuses de protéine mélangée avec du formaldéhyde et du camphre [13]. Les mousses résultantes ont été réticulées dans un four traditionnel ou à micro-ondes. Le formaldéhyde a été utilisé comme durcisseur de la protéine et le camphre en tant que plastifiant. La conductivité thermique a été testée et jugée acceptable pour l'isolation thermique, mais ne semble pas être influencée par les variations de densité de la mousse. La microscopie électronique à balayage des différentes formulations a montré des différences dans la structure des cellules. Des formulations de teneur en eau/formaldéhyde/camphre différentes, et des temps de séchage différents ont été testées. Dans certaines conditions, les augmentations en proportion de l'eau ont rendus la mousse plus élastique, tandis que lorsque la teneur en formaldéhyde augmente, les mousses deviennent plus rigides et plus solides jusqu'à une valeur seuil. Enfin, la teneur en camphre influence fortement la résistance à la compression, l'élasticité et la plasticité de la mousse, le temps de séchage améliorent la résistance de la mousse jusqu'à 5 min au four à micro-ondes, et est sans aucun autre effet pour un temps de chauffage plus long. Seul l'ajout de glycérol a réellement donné des mousses élastiques et souples.

#### 1.1.2.2 Les mousses à base de lignine

Les lignines sont également utilisées dans les formulations de mousses polyuréthane [14]–[18]; en effet les sites en  $\alpha$  et  $\beta$  de la base phénolique des alcools sinapylque, coumarylique et coniférylique (Figure 7) peuvent être oxydées en deux fonctions alcools secondaires qui peuvent à leur tour réagir avec des isocyanates pour former des polyuréthanes.



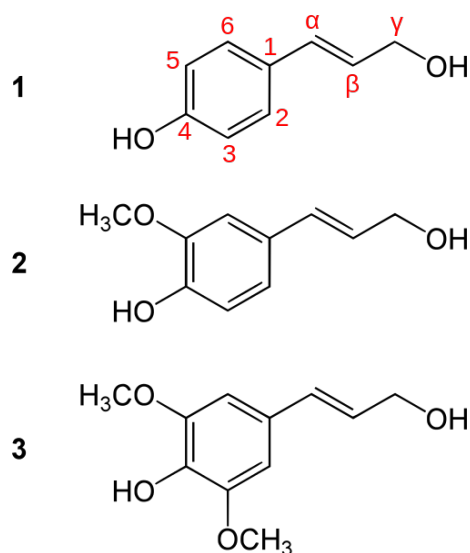
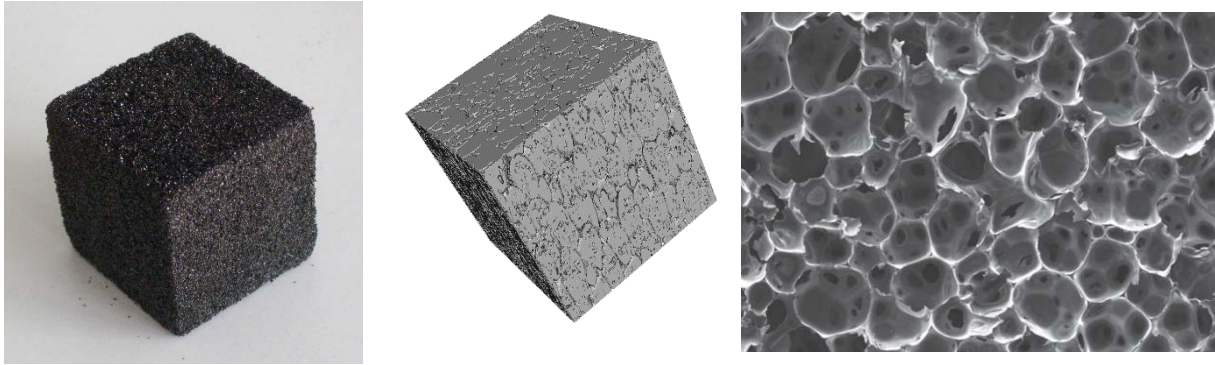


Figure 7: Unités de base de la lignine: (1) l'alcool paracoumarylique (unité H); (2) l'alcool coniférylique (unité G); l'alcool sinapylique (unité S).

### 1.1.2.3 Les mousses à base de tannins

Dans un contexte global dominé par la nécessité d'économiser les ressources fossiles, de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de limiter l'empreinte carbone des industriels, les chimistes développent des alternatives aux produits dérivés du pétrole en utilisant la biomasse comme matière première. Dans cet esprit, nouveaux solides poreux biosourcés multifonctionnels pour applications énergétiques et environnementales sont été développées.

Les mousses rigides à base de tannins (Figure 8) sont connues depuis une vingtaine d'années en tant que produits naturels résistants au feu comme les mousses phénoliques synthétiques et de leur application sous forme de mousses florales [19]. La recherche d'applications a été étendue aux mousses de carbone pour adsorption d'ions métalliques [20], [21], puis aux mousses rigides pour des applications d'isolation intérieure et extérieure des portes en bois [22] à partir des tannins de mimosa; [23]–[26].



*Figure 8: De gauche à droite, une mousse rigide à base de tannins, son image complémentaire agrandie obtenue par tomographie RX (pores en noir et parois en blanc, et un détail de sa surface observé par microscopie électronique à balayage (MEB)).*

Enfin des études complémentaires se sont portées sur leur composition même, avec d'autres tannins, pour diminuer ou substituer les éléments plus nocifs dont le formaldéhyde [27]–[29]. Des nouvelles formulations ont été développées avec incorporation d'isocyanates [30], [31] en vue de combiner les propriétés de mousses phénoliques à celles des polyuréthanes. Leurs propriétés, dans l'ensemble, sont remarquables : extrême légèreté, résistance mécanique au moins égale à celle de tout autre mousse commerciale d'origine pétrochimique, prix de revient très inférieur, infusibilité et complète ininflammabilité, conductivité thermique exceptionnellement basse. Toutes ces qualités font de ces nouveaux matériaux des concurrents sérieux, écologiques et biosourcés, des isolants thermiques actuels pour le bâtiment. Après pyrolyse, ces mêmes mousses sont converties en carbone vitreux avec la même structure, dont la résistance chimique les rend utilisables comme filtres pour métaux fondus et fluides corrosifs. Leur conductivité électrique les destine aussi à des applications comme électrodes poreuses [32].

Dans le cas des mousses rigides, pratiquement aucun produit naturel n'est proposé en substitution des produits synthétiques. Les mousses rigides de tannins représentent donc une innovation technologique à l'avant garde dans ce secteur [33].

## **1.2 Les réglementations**

Il n'existe pas de normes pour les mousses en général en raison de la très grande diversité des matériaux, de leurs spécificités et de leurs domaines d'application. Aussi les normes concernant les mousses sont classées par couple domaine d'application/polymère. Actuellement, des normes existent pour la plupart des polymères synthétiques. Quelques exemples sont cités ci-dessous (source : AFNOR) :

- Mousses pour le bâtiment :
  - NF EN 14304/IN1 Mars 2013 : Produits isolants thermiques pour l'équipement du bâtiment et les installations industrielles - Produits manufacturés en mousse élastomère flexible (FEF) – Spécification
  - NF EN 14307/IN1 Avril 2013 : Produits isolants thermiques pour l'équipement du bâtiment et les installations industrielles - Produits manufacturés en mousse de polystyrène extrudé (XPS) - Spécification
  - NF EN 14308/IN1 Mars 2013 : Produits isolants thermiques pour l'équipement du bâtiment et les installations industrielles - Produits manufacturés en mousse rigide de polyuréthane (PUR) et en mousse polyisocyanurate (PIR) – Spécification
  - NF EN 14313/IN1 Mars 2013 : Produits isolants thermiques pour l'équipement du bâtiment et les installations industrielles - Produits manufacturés en mousse de polyéthylène (PEF) - Spécification
  - NF EN 14314/IN1 Mars 2013 : Produits isolants thermiques pour l'équipement du bâtiment et les installations industrielles - Produits manufacturés en mousse phénolique (PF) - Spécification
  - NF EN 13164 Décembre 2012 : Produits isolants thermiques pour le bâtiment - Produits manufacturés en mousse de polystyrène extrudé (XPS) – Spécification
  - NF EN 13165 Décembre 2012 : Produits isolants thermiques pour le bâtiment - Produits manufacturés en mousse rigide de polyuréthane (PU) - Spécification
  - NF EN 13166 Décembre 2012 : Produits isolants thermiques pour le bâtiment - Produits manufacturés en mousse phénolique (PF) – Spécification
  - NF EN 16069 Janvier 2013 : Produits isolants thermiques pour le bâtiment - Produits manufacturés en mousse de polyéthylène (PEF) - Spécification
- Mousses pour les revêtements de sol
  - NF EN 651 Juin 2011 : Revêtements de sol résilients - Revêtements de sol à base de polychlorure de vinyle sur mousse - Spécifications

- NF EN 686 Décembre 2011 : Revêtements de sol résilients - Spécifications pour le linoléum uni et décoratif sur sous-couche en mousse
- NF EN 14521 Septembre 2004 : Revêtements de sol résilients - Spécification des revêtements de sol lisses en caoutchouc avec ou sans sous-couche en mousse et avec couche décorative
- NF EN 1816 Septembre 2010 : Revêtements de sol résilients - Spécifications des revêtements de sol homogènes et hétérogènes en caoutchouc lisse avec semelle en mousse
- Autres spécifications et applications
  - NF EN 14886 Juin 2008 : Machines pour les matières plastiques et le caoutchouc - Machines de coupe à couteau ruban pour blocs de mousse - Prescriptions de sécurité
  - NF EN ISO 5999 Octobre 2013 : Matériaux polymères alvéolaires souples - Mousse de polyuréthane pour utilisations soumises à des charges, à l'exclusion des revers de tapis - Spécifications
  - NF EN 16245-5 Juillet 2013 : Composites plastiques renforcés de fibres - Déclaration des caractéristiques des matières premières - Partie 5 : exigences particulières pour les matériaux d'âme
  - NF R99-211 Mai 1980 : Matériaux alvéolaires souples - Classification - Symbolisation - Caractéristiques - (Complété par l'ERRATUM DE SEPTEMBRE 1981)
  - NF EN 13473-3 Décembre 2001 : Renfort - Spécifications pour les tissus multi-axiaux multicouches - Partie 3 : exigences spécifiques

Jusqu'alors aucune norme ou réglementation n'existe sur des matériaux de mousse à base de polymères d'origine végétale, du fait que ceux-ci sont encore à l'état de recherche, et pas encore industrialisés.

## 2 PROCÉDURES

### 2.1 Objectifs fixés par le cahier des charges établi par la société Icotex pour la fabrication des mousses en tant que matériaux de cœur

Les propriétés des mousses souhaitées pour le projet Icotex sont classées par ordre décroissant d'importance ci-dessous; certaines contraintes sont de même niveau d'importance.

- Cellules fermées de tailles homogènes (petite), absences de bulles de grosse taille ;
- Densité : 40 à 60 kg/m<sup>3</sup> ;
- Résistance chimique à de nombreux solvants (eau,...), huiles, styrènes et aux résines thermodurcissables (polyester, époxy,...) ;
- Friabilité : faible. Limiter la friabilité est nécessaire pour limiter la présence de particules (aiguilletage) et l'usinage (découpe à façon) ;
- Tenue au feu, classification feu-fumées (M1 F1) ;
- Comportement mécanique : de bonnes propriétés mécaniques en compression, non fragile (flexibilité sans casser).
- Aspect de surface : Une surface "rugueuse" est préférable pour la fabrication d'un sandwich composite mis en œuvre par infusion. Une surface "lisse" (ou laquée) pour une application directe est préférable (surface imperméable).
- Sourcing : une fois la formulation optimale définie, il faut s'assurer de pouvoir se fournir en matière première (coût, quantité, qualité).
- Coloration : différenciation par ajout de colorant en fonction de la densité.

D'après l'expertise du Lermab et de l'Institut Jean Lamour, les principaux points problématiques, voire bloquants, constatés sont présentés ci-dessous par ordre décroissant d'importance:

- Le comportement mécanique : les mousses de tannins rigides sont en général cassantes, et leur résistance à la compression est légèrement inférieure à celle des mousses phénoliques, et très inférieure à celles des mousses polyuréthanes ou PVC. Ce point est particulièrement problématique dans le process NAPCO d'aiguilletage/entraînement.

- La friabilité des mousses finales ; les mousses de tannins sont pro-phénoliques et les mousses phénoliques sont généralement friables.
- L'aspect fermé des cellules ; il dépend surtout de la formulation et du procédé de fabrication ;
- La résistance aux produits chimiques à commencer par l'eau : les mousses de tannins ont été développées à l'origine pour l'application florale. Elles absorbent beaucoup d'eau.
- Les mousses de tannins ont une excellente tenue au feu ; cependant l'ajout d'additifs synthétiques tels que les précurseurs de polyuréthanes en grande proportion dans les formulations a tendance à amoindrir ces qualités.
- Les mousses de tannins sont noires, voire de couleur assez foncée, ce qui compromet la coloration du matériau dans sa masse par des pigments, mêmes blancs.

Le développement des formulations s'est donc dans un premier temps concentré sur les deux premiers critères prioritaires, à savoir la recherche d'une densité plutôt faible et d'une petitesse des cellules.

## **2.2 Matériels et méthodes**

### **2.2.1 Le choix des composés chimique pour développer des formulations de mousses végétales**

#### **2.2.1.1 La résine**

##### **2.2.1.1.1 Les monomères végétaux**

Les végétaux sont constitués en grande partie de polymères ; parmi les plus représentés :

- la cellulose ;
- la lignine;
- l'amidon (céréales et les légumineuses) ;
- les tannins.

La cellulose issue de la biomasse peut être dissociée en ses monomères de glucose par de lourds traitements d'hydrolyse ou par biodégradation. La synthèse de cellulose à partir de ses monomères (cellulose reconstituée) s'obtient chimiquement par le procédé viscosé, dont l'application connue est la cellophane. Cependant ce procédé a un impact environnemental

négatif et est économiquement peu compétitif par rapport au procédés des polymères polyoléfinés [34].

L'amidon est constitué de monomères de glucose également. Sa structure peut être déstructurée et transformée en bioplastique sous l'effet de la température et de la pression en présence d'eau [35], [36].

La lignine a déjà été considérée comme un substitut du phénol dans les résines PF et peut être utilisée comme charge dans les composites gommeux [37] ou encore dans des applications antioxydantes [38]. L'impact négatif de la lignine sur l'environnement est la formation de composés aromatiques cancérigènes dans le processus de dégradation thermique. Cependant la présence de ces composés dans les composites améliore leurs propriétés ignifuges. D'autres particularités très recherchées de la lignine sont son hydrophobicité et sa capacité d'interagir avec les fibres ; de telles propriétés sont requises dans certaines applications de composites de papier [39]. Son utilisation dans les mousses est assez récente : elle peut être utilisée comme polyol pour la fabrication de mousses polyuréthane [14]–[16].

Les tannins sont des métabolites secondaires des plantes, présents en certaine quantité selon les espèces. On peut distinguer deux catégories : les tannins hydrolysables et les tannins condensés. Les premiers ne sont pas adaptés à des réactions de polymérisation ; les tannins condensés en revanche sont des espèces flavonoïdes qui ont été pendant longtemps étudiés et utilisés dans les résines (voir l'état de l'art sur la réactivité des tannins dans l'annexe du rapport 6.3).

Ce sont donc ces derniers composés végétaux qui ont été sélectionnés comme constituant principal des mousses végétales.

#### 2.2.1.1.2 Les tannins

Les tannins flavonoïdes sont des espèces naturelles phénoliques extraites du bois ou de l'écorce des arbres (voir l'état de l'art sur les tannins dans la partie introductive). Certaines espèces sont plus disposées que d'autre pour permettre d'obtenir un rendement non négligeable de l'extraction par rapport à la masse de végétale exploitée. De plus, ces tannins présentent des variations chimiques d'une espèce à une autre, ce qui les différencie du point de vue de leurs réactivités notamment.

Au point de vue économique, il est essentiel d'utiliser un tannin dont la ressource est disponible, à un prix raisonnable. Du point de vue chimique, plus un tannin est réactif, plus la

réaction de polymérisation de la résine après ajout du catalyseur sera rapide. Les études sur les mousses faites avec espèces très réactives de type procyanidine, tels que les tannins de Pin Radiata et Maritime ont montré que l'expansion commençait quelques secondes juste après l'ajout du catalyseur [40], [41], ce qui ne convient pas au cahier des charge mis en œuvre par Icotex. D'autre part, le Pin Radiata n'est pas produit à échelle industrielle, et le Pin Maritime est un produit très pur et donc bien plus cher.

Au final, le choix s'est fixé sur le Quebracho, plutôt que sur le Mimosa qui est déjà très demandé dans le domaine de la tannerie des cuirs et bien plus cher.

### 2.2.1.1.3 L'alcool furfurylique

Il existe d'autres types de monomères d'origine végétale qui sont en fait des espèces chimiques transformées : les furanes obtenu par l'hydrolyse des sucres provenant de plusieurs récoltes agricoles dont celle du maïs [42], [43], et en particulier l'alcool furfurylique, issu de la réduction du furfural [44] capable de s'autocondenser rapidement en milieu acide en une réaction très exothermique [42] pour former de l'alcool polyfurfurylique (Figure 9).

L'utilisation principale de l'alcool furfurylique de nos jours est pour l'agglomération des sables de fonderie à l'aide de résines dites « no-bake », introduites sur le marché en 1958. Le polymère créé par autocondensation sous la catalyse acide possède une résistance thermique suffisante pour garantir la cohésion du sable formant le moule le temps de couler le métal. Le moule se désagrège ensuite pour récupérer la pièce d'un côté et le sable de l'autre, permettant ainsi un démoulage facile et une récupération de la matière première [45].

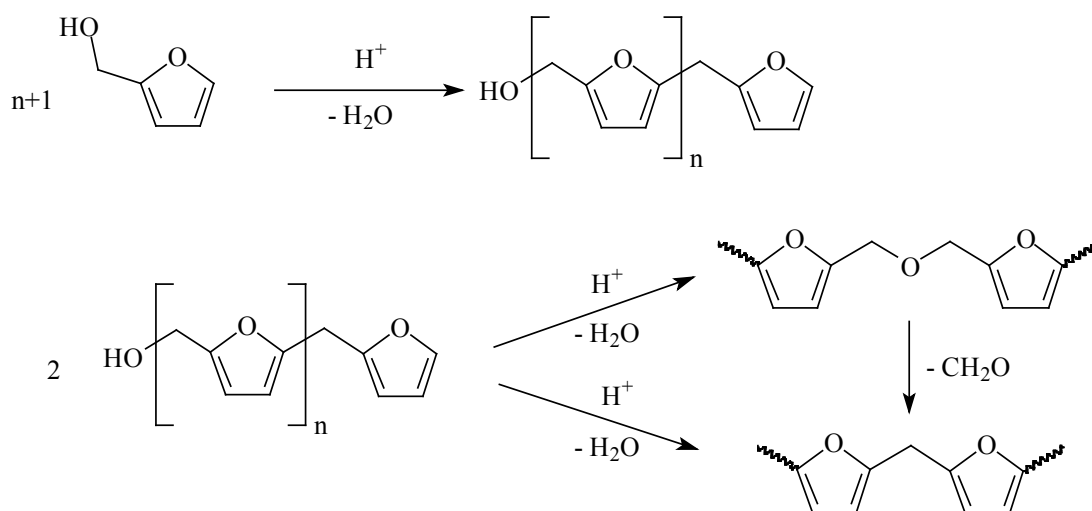


Figure 9: Réactions d'autocondensation de l'alcool furfurylique en milieu acide.



La réactivité des noyaux A et B des polyflavonoïdes avec l'alcool furfurylique est connue depuis plusieurs dizaines d'années [46]. Elle a été observée en faisant réagir en milieu acide, dans une solution d'acide acétique à 100°C, des molécules issues des tannins végétaux comme la catéchine avec l'alcool furfurylique. Après séparation et purification par HPLC, des catéchines possédant des groupements furanyles substitué en C6 et C8 ont été obtenus (Figure 10), mais avec un rendement faible de 1.5% et 4% respectivement [8], [47].

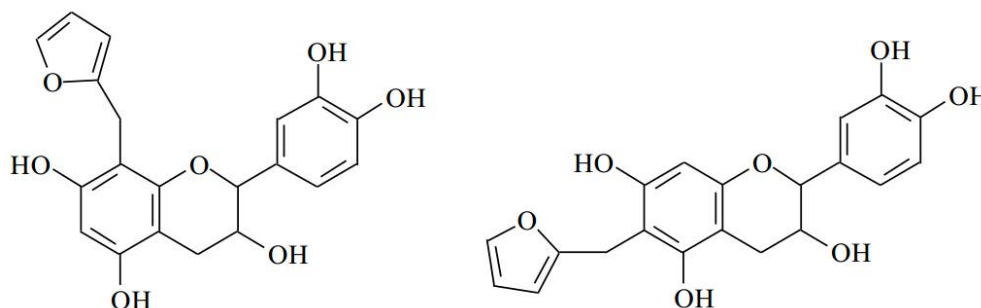


Figure 10: Alcool furfurylique substitué à une unité catéchique de tannin: en C8 à gauche et en C6 à droite.

#### 2.2.1.1.4 Les aldéhydes

Les aldéhydes, dont le formaldéhyde en particulier (voir paragraphe 2 de la partie introductive, dans l'état de l'art sur les tannins), peuvent participer à la réaction de polymérisation des tannins en tant que copolymère. Ils sont ajoutés pour accélérer la réticulation de la résine, lorsque la polymérisation entre les tannins et l'alcool furfurylique n'est pas assez rapide. Il rend en même temps la mousse un peu moins fragile.

En général, le formaldéhyde est utilisé en solution aqueuse à 37%, mais est également disponible sous forme de poudre polymérisée : le paraformaldéhyde. Il faut cependant que cette poudre se décompose d'abord en formaldéhyde au contact de l'eau pour être réactif, d'où l'utilité de l'utiliser directement en solution aqueuse. Etant volatil et toxique, il peut être substitué par des aldéhydes à plus longue chaîne, mais du coup moins réactifs [29].

#### 2.2.1.2 Le(s) solvant(s)

Les tannins en poudre servent à la fois de polymères et de charge pour la résine ; celle-ci doit avoir une viscosité raisonnable pour retenir l'agent moussant en émulsion et pour pouvoir polymériser suffisamment rapidement. Cependant une résine trop visqueuse constituée exclusivement de monomère risque de durcir trop vite et de ne pas suffisamment expander. Des solvants sont donc utilisés afin de mieux contrôler cette polymérisation.

#### 2.2.1.2.1 L'eau

L'eau est le solvant habituel des tannins. Elle permet d'apporter de la fluidité à la résine et un meilleur mélange entre les espèces hydrophiles. Elle doit être néanmoins être utilisée en une proportion pas trop importante, de façon à ce que la résine ne soit pas trop fluide afin de ne pas relâcher l'agent moussant trop rapidement et de ne pas rallonger le temps de réticulation de la résine. De plus l'eau a un pouvoir calorifique assez élevé ( $4.18 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) et absorbe donc une certaine quantité de chaleur en fonction de sa proportion pendant les mécanismes de moussage : si elle est en trop grande quantité, la température induite par la polymérisation n'atteindra pas une valeur assez élevée, et donc la résine réticulera moins vite que prévu et le gaz aura le temps de s'échapper du mélange avant son durcissement.

#### 2.2.1.2.2 L'éthylène glycol

L'éthylène glycol est le plus simple des diols, et possède des propriétés physico-chimiques particulières du fait de sa structure comprenant deux groupements hydroxyles adjacents le long de la chaîne hydrocarbonée.

C'est un liquide incolore, inodore, peu volatil et hygroscopique avec une faible viscosité ( $16,06 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Il est complètement miscible avec de nombreux solvants polaires, comme l'eau, les alcools et l'acétone, et très peu soluble dans les solvants apolaires, comme le benzène, le toluène, le dichlorométhane ou le chloroforme.

La température d'ébullition élevée de l'éthylène glycol ( $197.3^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique) et sa grande affinité pour l'eau en font un déshydratant idéal pour les hydrocarbures tels que les agents moussants comme le pentane ou le diéthyl éther.

Le principal danger de l'éthylène glycol provient de sa toxicité en cas d'ingestion.

#### 2.2.1.2.3 Le polyéthylène glycol 400

On appelle polyéthylène glycol ou PEG des polyéthers linéaires de faible masse molaire (inférieure à  $20\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) fabriqués à partir de monomères d'éthylène glycol. Leurs propriétés hydrosolubles en font des produits utilisés dans un grand nombre d'industries (médical, cosmétique, etc.).

À température ambiante, le PEG est un liquide visqueux incolore lorsqu'il a une masse moléculaire inférieure à  $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et un solide cireux lorsque sa masse moléculaire est supérieur à  $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il est soluble dans l'eau, le toluène, le dichlorométhane, l'alcool et l'acétone mais n'est pas soluble dans les hydrocarbures aliphatiques comme le pentane ou le

diéthyl éther. Cependant, le PEG permet de baisser la polarité d'une solution aqueuse, pour permettre une meilleure solubilité de produits organiques par émulsion.

Le choix s'est donc porté sur le polyéthylène glycol de masse molaire  $400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , aussi dénommé PEG 400, en tant que solvant complémentaire de l'eau.

### 2.2.1.3 L'agent moussant

Les deux agents moussants utilisés en général au Lermab et à l'IJL sont le diéthyl éther et le pentane. Ce sont des constituants liquides volatils qui s'évaporent avec la température induite par la réaction exothermique de polymérisation de la résine. Dans certaines formulations, d'autre part, l'ajout d'isocyanates, avec ou sans l'un de ces agents moussants, produit du gaz  $\text{CO}_2$  lors de la polymérisation qui participe au moussage.

#### 2.2.1.3.1 Le diéthyl éther

Le diéthyl éther ou éther diéthylique (également appelé éther éthylique ou éthoxyéthane ou oxyde de diéthyle), est un liquide limpide, incolore et très inflammable avec un point d'ébullition bas ( $34,6 \text{ }^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique) et une odeur typique. Il a été autrefois un anesthésique général, cependant ses effets secondaires très désagréables (nausées...) et sa toxicité, ainsi que le risque élevé de dépendance, ont fait qu'il n'est plus utilisé en France et dans de nombreux pays développés. Le diéthyl éther est un solvant organique encore utilisé aujourd'hui en laboratoire, car il est peu polaire assez peu coûteux. Cependant, son extrême inflammabilité et sa volatilité font qu'on lui préfère un solvant moins dangereux si cela est possible.

#### 2.2.1.3.2 Le pentane

Le pentane est un alcane linéaire de cinq carbones, de point d'ébullition très bas :  $36^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique. C'est un solvant couramment utilisé en chimie organique. Dans certains circuits frigorifiques (congélateurs  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  par exemple) du pentane peut être ajouté comme additif au fluide frigorigène.

Son utilisation comme agent moussant dans les mousses de tannins donne des cellules plus petites et plus sphériques qu'avec le diéthyl éther.

### 2.2.1.4 Le catalyseur

Le catalyseur sélectionné est un sel organique acide qui provoque la polymérisation de l'alcool furfurylique : l'acide para-toluène sulfonique (ou acide toluène-4-sulfonique). Il est

soluble dans l'eau et est utilisé en général à 65% en solution. Il est préféré à un acide minéral qui pourrait entrer en réaction avec les autres composants organiques du mélange.

#### 2.2.1.5 Les additifs

Les additifs ont pour rôle d'améliorer le contrôle du process moussant (dispersion des cellules, taille des cellules...) ou d'ajouter des propriétés supplémentaires à la mousse finale (ignifugation, perméabilité aux liquides...). Les tensioactifs interviennent sur le premier aspect et les autres additifs cités dans le second.

##### 2.2.1.5.1 Les tensioactifs

Ce sont des espèces chimiques amphiphiles, ce qui signifie que leur molécule a une dualité hydrophile et hydrophobe, ce qui permet une interface entre la résine (hydrophile) et l'agent moussant (hydrophobe). Ils sont donc utilisés en faible concentration et stabilisent l'émulsion de l'agent moussant (Figure 11).

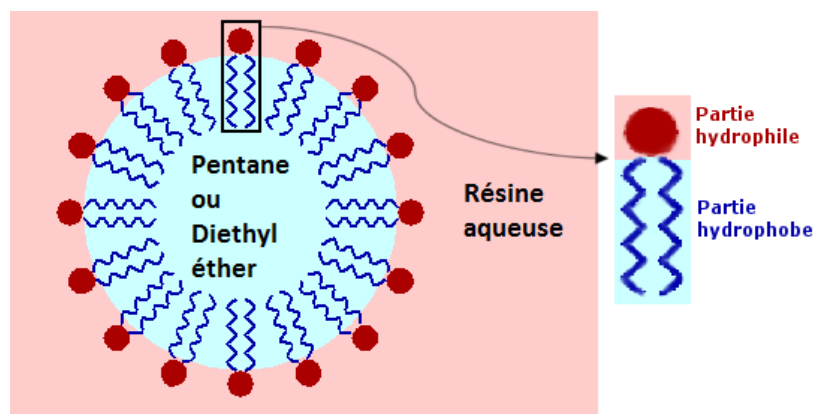


Figure 11: Emulsification de l'agent moussant (pentane ou diéthyl éther) au sein de la résine sous forme de micelles grâce à des tensioactifs.

Ils peuvent être ioniques ou non ioniques ; l'avantage de ces derniers est qu'ils sont moins susceptibles de modifier le pH du mélange, qui est déterminant pour l'amorçage de la polymérisation de la résine. Un premier tensioactif avait été testé dans les formulations, le Dowanol PNB, dont le rôle est censé diminuer la viscosité des résines. Un autre a été sélectionné ultérieurement pour favoriser l'émulsion du pentane : l'huile de ricin éthoxylée à 30-40mol.

##### 2.2.1.5.2 Des copolymères supplémentaires

D'autres réactifs biosourcés ou non peuvent être incorporés à la résine pour participer à la polymérisation ; c'est le cas des isocyanates. Leur contribution pourrait améliorer les

propriétés mécaniques, voire conférer des propriétés supplémentaires comme l'hydrophobie dans une certaine mesure.

L'huile végétale de lin ou de tournesol auxquelles on aura ajouté des agents réticulant pourraient diminuer l'aspect friable des mousses, et également apporter des propriétés hydrophobes.

Tout autre élément polymère ou précurseur d'origine végétale ou synthétique peut être testé comme additif dans le mélange, tant qu'il ne perturbe pas outre mesure les mécanismes du moussage, s'il s'avère éligible pour améliorer les propriétés intrinsèques de la mousse (propriétés mécaniques, hydrophobie, plasticité, ...).

#### 2.2.1.5.3 Des charges supplémentaires

Les charges sont en général des poudres qui ont des affinités chimiques avec la résine sans se dissoudre en elle. Elles permettent de donner un peu plus de consistance à la résine moussante, et une fois la mousse formée elles se retrouvent intégrées dans la matrice cellulaire, pouvant de par ce fait conférer certaines propriétés physiques à la mousse finale.

Dans le cadre du projet Icotex, il a été suggéré de tester des microfibrilles de cellulose de 8 microns, afin de voir si celles-ci pouvaient améliorer la résistance mécanique des mousses.

### 2.2.2 La formulation de départ

Les mousses rigides de tannin sont obtenues par polycondensation des tannins polyflavonoïdes avec l'alcool furfurylique. La formulation des mousses de tannin établie comme « standard » est présentée dans le Tableau 2 [13], [21], [23], [48].

*Tableau 2: Formulations standards de mousses tannins/furanique.*

Alcool furfurylique (g)	Eau (g)	Formaldéhyde 37% en solution aqueuse (g)	Tannins (g)	Diethyl ether ou Pentane (g)	Acide para-toluène sulfonique (pTSA) (g)
10,5	6	7,4	30	1 à 5	11

Leur procédé de préparation est comme suit: l'alcool furfurylique, le formaldéhyde puis l'eau ; les tannins sont ajoutés au mélange en deux à trois fois sous agitation mécanique (mixeur de cuisine). L'agent moussant physique, en l'occurrence du diethyl ether ou du

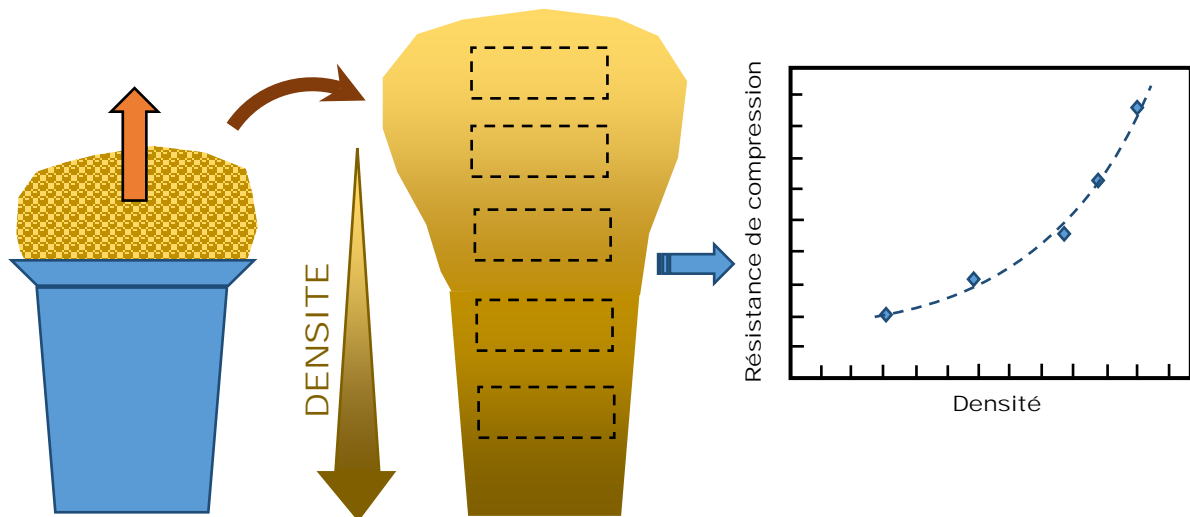
pentane, voire un mélange des deux, est ensuite ajouté, mélangé d'abord à la main avec délicatesse puis au mixeur pendant quelques secondes, on ajoute l'acide *para*-toluènesulfonique et on agite pendant 20 secondes jusqu'à formation d'une mousse. La mousse est laissée au repos pendant au moins 24h avant de faire les tests.

La nature et la quantité d'agent moussant a des conséquences notables sur les propriétés finales de la mousse, notamment sur la densité, les propriétés mécaniques et la morphologie des cellules [48]. Ces mousses rigides de tannins sont donc des matériaux constitués d'une majorité d'éléments naturels et ont un coût plutôt restreint (2€/Kg, [13]).

Cette formulation « standard » est donc prise comme point de départ pour le développement de formulations de mousses pour atteindre les objectifs du cahier des charges établi par la société Icotex.

### 2.2.3 La fabrication d'échantillons

Dans les travaux du Lermab et de l'IJL sur les formulations à base de tannins et d'alcool furfurylique entre autres, les mousses se réalisent dans des béciers (en plastique et de forme évasée pour des raisons pratiques de démoulage et de nettoyage). Les différents composants y sont ajoutés et mixés successivement jusqu'au catalyseur ; la mousse se forme en prenant de la hauteur, et en dépassant la plupart du temps la hauteur-même du bécier. Cette expansion en hauteur a pour effet la mise en place d'un gradient de densité vertical dirigé vers le bas ; cette diversité de densité est utile pour étudier les propriétés d'une formulation selon la densité (Figure 12).



*Figure 12: Formation d'une mousse dans un bécher; la mousse finale présente un gradient de densité orienté vers le bas, ce qui permet de découper plusieurs éprouvettes de masses volumiques différentes pour réaliser une étude des propriétés mécaniques du matériau en fonction de sa densité.*

Dans le cadre de ce projet, des formulations ont d'abord été testées dans le même genre de bécher pour avoir une première approche visuelle de la qualité de la formulation (moussage complet, expansion plus ou moins grande, absence de trous, homogénéité des cellules...).

Cependant, le type de produit souhaité est un matériau isotrope sous forme de panneau. L'une des premières démarches a donc été de choisir un récipient plus large que le bécher de manière à privilégier la prise de volume sur l'ensemble de la surface plutôt que sur la hauteur, en utilisant la même quantité de résine moussante.

Les échantillons sont taillés dans la mousse finale, en priorité pour les tests de résistance à la compression, de dimension 30×30×15-20 mm. Le découpage global se fait à l'aide d'un cutter ou d'un couteau, puis les surfaces sont ajustées avec du papier de verre de grain fin. Les cotes sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse numérique au centième de millimètre près, puis la mesure de la masse est faite grâce à une balance de précision au dixième de milligramme près. On obtient ainsi la masse volumique apparente de chaque échantillon.

## 2.2.4 Le choix du récipient pour la fabrication de mousses à petite échelle et le développement des formulations

### 2.2.4.1 Dans une boîte en bois rectangulaire

Les premiers essais ont été menés dans une boîte en bois dont les bords ont été recouverts de papier sulfurisé pour un meilleur démoulage (Figure 13).



*Figure 13: Boîte en bois de base 15 x 13 cm, avec les bords recouverts de papier sulfurisé.*

Cependant, comme l'industrie utilise plutôt des moules métalliques que des moules en bois, plus susceptibles de se déformer avec la chaleur et l'humidité, il a bientôt fallu opter pour un récipient de nature métallique pour la poursuite du développement des formulations. Par la suite, d'autres récipients (à partir des moyens immédiats du laboratoire) ont été utilisés pour obtenir des échantillons de mousses de taille suffisante, avec un meilleur démoulage, et dans des conditions se rapprochant de celles d'un moule industriel.

#### 2.2.4.2 Dans un cristalliseur en métal

Un autre dispositif que la boîte en bois a été le cristalliseur métallique dont les bords intérieurs ont été recouverts d'une feuille de silicone (Figure 14). La résine moussante est préparée dans un bécher à part, jusqu'à l'ajout et l'homogénéisation du catalyseur, puis est versée dans ce récipient : après expansion et durcissement, le matériau est facilement démoulé, quasiment sans perte de matière (Figure 15). De plus, le revêtement de silicone est réutilisable et facilement lavable.





*Figure 14: Pain de mousse après expansion dans le cristalliseur métallique dont les bords intérieurs ont été recouverts d'une feuille de silicone. On remarque un léger retrait radial dû à l'abaissement de température, alors que la mousse n'a pas encore tout à fait durci.*



*Figure 15: Pain de mousse après démoulage ; le silicone se détache très bien du matériau, contrairement au métal du cristalliseur, qui aurait entraîné un écorchage hasardeux de la mousse pour l'y extraire.*

La forme cylindrique du cristalliseur n'était cependant pas très adaptée pour la fabrication d'éléments de panneaux de formes plus ou moins rectangulaire; la découpe produisant beaucoup de chutes souvent non exploitables pour la fabrication de petites éprouvettes de caractérisation mécanique.

#### 2.2.4.3 Dans une boîte métallique carrée

Pour des raisons pratiques, une boîte métallique à base carrée 15 cm × 15 cm a ensuite été fabriquée, avec l'avantage de favoriser la découpe en éprouvettes carrées pour la caractérisation, tout en privilégiant la surface par rapport à l'épaisseur comme pour le

cristalliseur (contrairement à un moussage dans un bécher), permettant ainsi d'uniformiser la densité globale de la mousse. Un couvercle avec un système de blocage de l'épaisseur de la mousse a été créé en même temps que la boîte (Figure 16).



*Figure 16: Boîte métallique 15 cm X 15 cm (au centre) et son couvercle avec un système réglable d'épaisseur (à gauche), et un produit de démoulage en spray (à droite).*

Les formulations ont donc finalement été développées dans cette boîte métalliques. Cependant, même si quelques échantillons de taille d'environ 12cm × 8cm × 1 à 2 cm ont pu être préparés pour passer dans la machine d'aiguilletage NAPCO, le besoin s'est fait sentir d'opérer sur des échantillons plus larges. Il fallait donc essayer de nouveau les formulations les plus adaptées sous forme de panneaux d'épaisseur limitée.

Or, aucun patenaire industriel en mesure de fabriquer des mousses selon cette forme ne participait au projet, et le Lermab n'était pas pas équipé en moule et système de mélange-injection de plus grande échelle pour obtenir de tels produits. Il a donc fallu trouver une solution alternative.

### 2.2.5 Moussage dans une presse à panneaux

Les panneaux de particules ou de MDF sont fabriqués avec des presses hydrauliques dont la température des bords inférieur et supérieur peut être contrôlée. Dans le contexte de préparation de mousses de tannins, vu que le temps d'induction est d'environ 1 minute à température ambiante, la préparation de mousse dans une de ces presses a paru comme étant faisable.

La résine moussante est tout d'abord préparée à température ambiante en mélangeant de manière homogène les constituants de la résine, puis l'agent d'expansion (le diéthyl éther ou le pentane) pendant 10s et enfin le catalyseur pendant 20 s. Ensuite, ce mélange est immédiatement versé entre deux plaques métalliques en acier recouvertes de papier sulfurisé et séparées par des barres de métal de 13,5 ou 22 mm d'épaisseur. L'ensemble est rapidement introduit dans une presse à panneau préchauffée sur ses deux plateaux inférieur et supérieur à une température  $T_2$  (Figure 17.a).

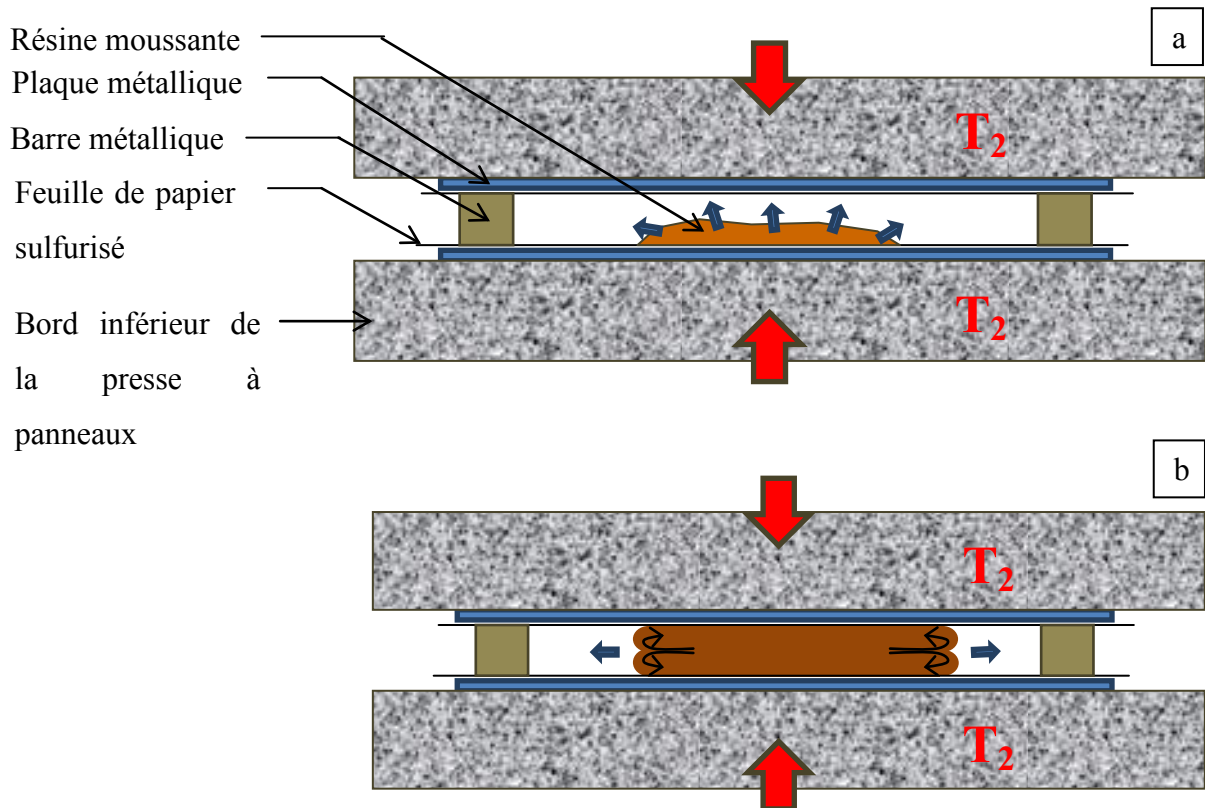


Figure 17: Croquis du procédé de fabrication de panneaux de mousse dans une presse à panneaux ouverte vue de face ; la mousse s'expande librement sur les côtés.

Une pression de 5 à 25 bars est appliquée sur les deux plateaux de sorte que la mousse n'atteint pas une épaisseur supérieure à celle imposée par les barres métalliques. Lorsque l'épaisseur désirée est rapidement atteinte, l'expansion des mousses à l'horizontale continue sur tous les côtés (Figure 17.b). La mousse ainsi formée a ensuite été laissée dans la presse pendant une certaine durée (de 10 à 120 minutes) avant d'être extrait de la presse à ouverture de la presse. Le panneau de mousse ainsi formé est en général conservé dans un endroit sec, toujours sous la contrainte de plaques ou des panneaux plans pour empêcher sa déformation pendant son séchage.

### 2.2.5.1 Fabrications de panneaux à partir d'une sélection de formulations pour les essais d'aiguilletage à la presse

Selon les résultats des caractérisations de mousses fabriquées dans la boîte métallique carrée, quelques formulations ont été sélectionnées pour être expérimentées dans une presse à panneaux.

Ces expériences ont été menées avec la presse Joos du Cetelor ; l'idée était au départ de pouvoir fabriquer ces panneaux avec la possibilité de les tester directement à l'aiguilletage à la machine NAPCO Lab-500 située à proximité, pendant que la mousse n'est pas encore durcie et cassante. Cependant cette configuration n'a finalement pas été essayée car Icotex n'envisage pas cette fabrication en série courte.

Les panneaux ont été découpés pour prélever quelques échantillons à proximité des bords pour les essais mécaniques de compression et de flexion, et une majeure partie a été conservée pour être testée à l'aiguilletage dans la machine NAPCO.

### 2.2.5.2 Fabrication de panneaux à partir de formulations « standards » de Mimosa et de Quebracho pour une étude comparative et caractérisée

L'utilisation non conventionnelle d'une presse à panneaux de particules ou de fibres de bois pour fabriquer des mousses « plates » constituait une forme d'innovation ; une étude s'est donc portée sur les formulations « standards », c'est-à-dire sans additifs ni tensioactifs, que l'on retrouve dans nombre de publications sur les mousses tannins/alcool furfurylique faites au Lermab à Epinal [22]–[24], [26], [48]. Cela a permis la rédaction d'une nouvelle publication en raccord avec ces dernières (Annexe 4).

Les formulations utilisées pour la fabrication de panneaux de mousse dans la presse sont indiquées dans le Tableau 3.

*Tableau 3: Formulations "standards" de Mimosa et de Quebracho, utilisant 3g de pentane ou de diethyl ether comme agent moussant, étudiées en fabrication de panneaux à la presse.*

N°	Tannins (g)	Alcool furfurylique (g)	Formaldéhyde (37% dans l'eau) (g)	Eau (g)	Diethyl ether (g)	Pentane (g)	Acide para toluène sulfonique (65% dans l'eau) (g)	
1.	Mimosa	30	10,5	7,4	6	3	–	11
2.	Mimosa	30	10,5	7,4	6	–	3	11

3. Quebracho	30	10,5	7,4	6	3	—	11
4. Quebracho	30	10,5	7,4	6	—	3	11

La presse utilisée est de marque Dolouets, située dans la halle de l'ENSTIB. A sa sortie de la presse, le panneau de mousse ainsi préparé n'est pas encore tout-à-fait réticulé; il peut encore se déformer par phénomène de retrait en un objet non-plan s'il est placé directement à l'air libre. Il est donc placé entre deux mats de lin non tissé, avec un panneau de MDF par-dessus, pondéré de quelques masses pas trop lourdes de façon à ne pas abimer le panneau de mousse par écrasement. Il est laissé ainsi à sécher pendant au moins 48h.

## 2.3 Méthodes de caractérisation des mousses de tannins

Comme spécifié dans la convention du projet Icotex, les mousses à base de tannins produites au sein du Lermab ont été confiées aux partenaires de l'Institut Jean Lamour sous forme d'éprouvettes d'environ 30mm × 30mm × 15mm pour être caractérisées en premier lieu en terme de propriétés mécaniques et thermiques. D'autres caractérisations, comme la microscopie électronique à balayage, ont été faites par la suite sur certaines formulations. Les méthodes de caractérisations sont ici présentées.

### 2.3.1 Conductivité thermique

Les tests de conductivité thermique ont été réalisés à l'aide de la méthode de la source plane en régime transitoire dans un analyseur de conductivité thermique Hot Disk TPS 2500 à température ambiante (Figure 18).

Concernant la mesure de la conductivité thermique, le capteur plat a été placé entre deux échantillons identiques. La conductivité thermique a été calculée à l'aide du logiciel Hot Disk 6.1. La puissance utilisée pour l'analyse était de 10 mW et le capteur était le 5501-6.403 mm.



*Figure 18: Appareil HotDisk TPS 2500 et détails de la sonde de mesure.*

La méthode est basée sur l'utilisation d'une source de chaleur plane en régime transitoire, utilisée à la fois comme une source de chaleur et comme un capteur dynamique de température. Le principe repose sur le chauffage du matériau et la mesure in situ de la température ; plus celui-ci est isolant, et plus la température locale augmente, même pour de très faibles puissances calorifiques apportées. A l'inverse, un matériau conducteur thermique nécessite de plus grandes puissances de chauffe pour provoquer une légère augmentation de température.

La sonde Hot Disk se compose d'un motif conducteur électrique qui se présente sous la forme d'une double spirale en Nickel sérigraphiée entre deux feuilles minces d'un matériau isolant (Kapton®). Les dimensions de l'échantillon, par rapport à celles du capteur, sont suffisantes afin de considérer que l'échantillon est un milieu semi-infini.

### 2.3.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux de cœur ont été mesurées à l'aide de tests de compression quasi-statique et de flexion 3 points, pour lesquels contrainte et déformation sont mesurées simultanément et en continu. Les courbes d'essais ont été enregistrées en utilisant une machine d'essai universelle Instron 5944, équipée d'un capteur de 2 kN (Figure 19).



*Figure 19: Machine d'essais universelle Instron 5944.*

#### 2.3.2.1 Résistance à la compression

La compression est effectuée en utilisant une vitesse de compression constante de 2,0 mm/min. Les échantillons ont été testés dans le sens de croissance de la mousse.

Les modules et résistances mécaniques ont été calculés à partir des courbes contrainte – déformation enregistrées dans chaque configuration d'essai. Un exemple schématique de courbe contrainte-déformation en compression d'un matériau rigide cellulaire est donné dans la Figure 20. On peut observer trois différentes parties : tout d'abord à de faibles sollicitations, une phase linéaire élastique ; suivi d'un plateau de compression, et enfin, la densification.

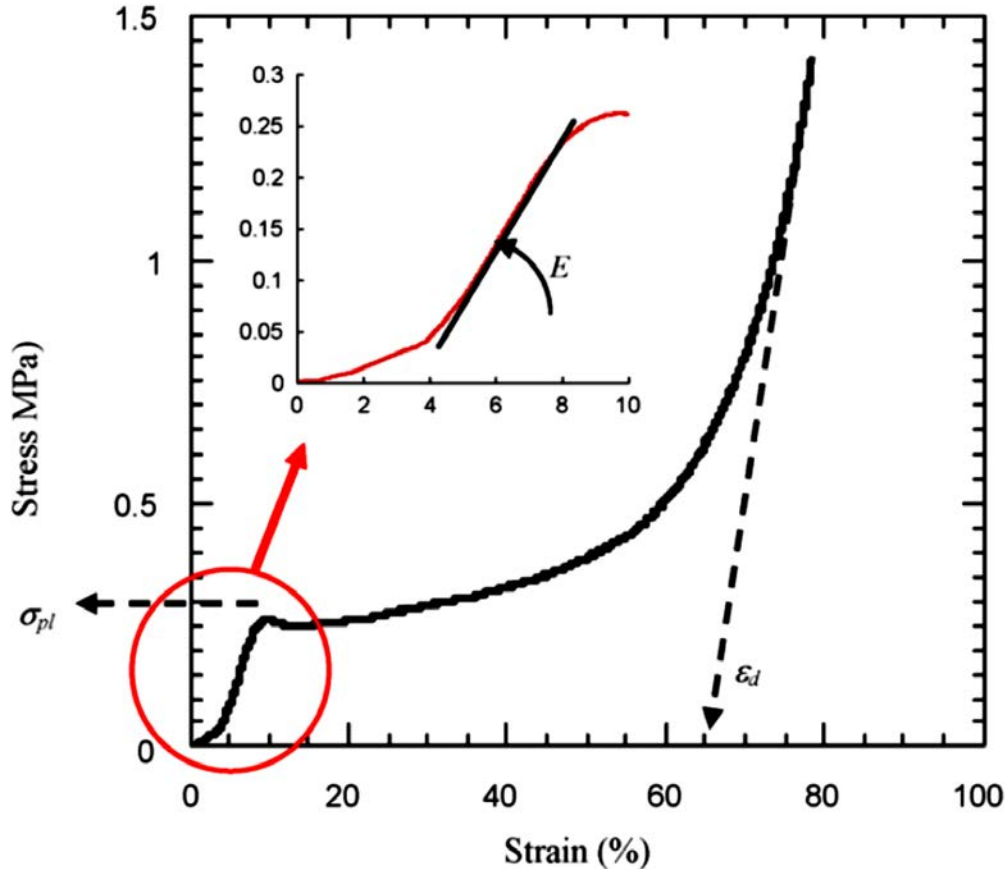


Figure 20: Exemple schématique de courbe contrainte-déformation en compression d'un des échantillons de mousse.

Le module de compression (ou aussi appelé module d'Young)  $E$ , exprimé en MPa, est défini comme la pente de la phase linéaire élastique.

Dans la seconde partie de la courbe, la contrainte maximale est parfois suivie par une diminution avant que le plateau d'écrasement ne soit atteint. Les valeurs maximales et moyennes du plateau ( $\sigma_{pl}$ ) sont données pour tous les échantillons. Dans d'autres cas le plateau présente une pente positive mais cela sans pour autant que l'on puisse identifier un maximum. La résistance en compression a été prise comme la valeur maximale du plateau, ceci pour tous les échantillons.

La déformation à la densification ( $\varepsilon_d$ ) est prise comme la déformation à l'intersection entre l'axe horizontal du graphique et le prolongement de la ligne de densification.

### 2.3.2.2 Résistance à la compression

La flexion 3 points est effectuée en utilisant aussi une vitesse de déformation constante de 2,0 mm/min, mais avec des échantillons de dimensions 80 x 30 x 10 à section



rectangulaire. Les échantillons ont été installés sur des appuis distants de 60 mm, et une force a été appliquée sur la face supérieure à distance égale des 2 appuis.

Les courbes en flexion 3 points ne sont pas similaires à celles de la Figure 20 en ce qu'elles s'arrêtent brutalement à la fin de la zone élastique (donc de la zone linéaire) par rupture fragile. La définition du module est donc identique, et la résistance à la flexion correspond simplement à la contrainte à la rupture. Les grandeurs suivantes ont alors été déterminées:

$$\text{Module de flexion, } E_f \text{ (MPa): } E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3}$$

$$\text{Résistance à la flexion, } \sigma_f \text{ (MPa): } \sigma_f = \frac{3FL}{2bd^2}$$

$$\text{Déformation à la flexion, } \varepsilon_f \text{ (sans dimension): } \varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2}$$

où F (en N) est la charge à un point de la courbe de flexion, L (en mm) est la distance entre appuis, b et d (en mm) sont la largeur et l'épaisseur de l'échantillon, respectivement, D (en mm) est la flèche maximale au centre de l'échantillon, et m (en N/mm) est la pente de la partie linéaire de la courbe de flexion.

### 2.3.3 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage FEI Quanta 600 équipé d'un détecteur à électrons secondaires a été utilisé pour obtenir des images des formulations 4, 7, 12 et 13 (Figure 21). On a choisi des grossissements de  $\times 50$  à  $\times 1000$ , et les paramètres d'observation étaient 20 kV, 3 et 11 mm pour la tension de travail, la taille du spot et distance de travail, respectivement. Avant toute observation, les échantillons ont été métallisés par évaporation avec une très fine couche de carbone.



Figure 21: Microscope électronique à balayage FEI Quanta 600.

### 2.3.4 Profils de densités

Les panneaux de mousses fabriqués à la presse avec certaines formulations ont été analysés au niveau de leur profil de densité grâce à un densitomètre Grecon DAX 5000 (Figure 22) conçu pour les mesures sur des panneaux de bois. Cette technique utilise la mesure d'absorbance des rayons X qui dépend de la densité. Cette mesure d'absorbance se fait à une vitesse allant jusqu'à 1 mm par seconde avec une source composée d'une combinaison de rayons X, dans l'épaisseur d'éprouvettes de panneaux de 40 à 51 mm de côté.



Figure 22: Densitomètre.

## 3 RÉSULTATS

Dans les travaux du Lermab et de l'Institut Jean Lamour sur le thème des mousses tannins/furaniques, les formulations de mousses étudiées ont été détaillées au niveau de leur composition chimique et de leurs étapes de préparation (ordre et conditions de mélange des

composants). Les renseignements concernant la température se faisait dans des conditions ambiantes (autour de 20°C, lorsque ce n'était pas spécifié) [23], [26], [29]–[31], [41], [48]–[51]. Cependant, il semblerait que le contrôle de la température avant, pendant, et éventuellement après le moussage ait une influence sur les propriétés du matériau final, car il résulte de phénomènes physico-chimiques intervenant plus ou moins en même temps.

### 3.1 Premiers constats, et problématiques liées au moussage

Après quelques premières expériences de fabrication de mousses, il a été constaté qu'on ne peut pas faire des mousses avec n'importe quelle formulation et dans n'importe quelles conditions. Certaines formulations n'ont jamais donné de mousses : les résines restaient à l'état liquide même après plusieurs minutes, d'autres durcissaient sans s'expanser ou alors très peu au point qu'elles formaient un matériau dense et peu cellulaire (Figure 23), et d'autres durcissaient et s'expansaient de manière tellement chaotiques que le résultat donnait des matériaux non homogènes (Figure 24 et Figure 25).



*Figure 23: La mousse de gauche contient un peu plus d'eau dans sa formulation par rapport à la mousse de droite, ce qui a absorbé la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'agent moussant. Celui-ci s'est en partie évaporé, et a formé de gros trous à la base, pris au piège, lorsque la résine a finit par solidifier, d'abord par le haut qui était à l'air libre, créant ainsi une peau épaisse et dense sur le dessus du matériau.*



*Figure 24: La mousse (formulation n°3) semble homogène dans son ensemble sauf à sa base ; l'évaporation et la dilatation de l'agent moussant s'est produit plus rapidement que la phase de gel et de solidification de la résine, là où la température est la plus élevée au début. Il en résulte un gradient de densité vertical au sein du matériau.*



*Figure 25: La mousse présente de gros trous dans l'ensemble de sa masse. La formulation ne permet pas une bonne homogénéisation de l'agent moussant au sein de la résine pendant la phase d'expansion ; il s'est alors aggloméré à différents endroits avant de s'évaporer, formant ces « poches » de gaz alors que la résine s'est mis à durcir.*

De même certaines formulations donnaient une mousse convenable dans un bécher de 250mL, mais donnaient une sorte de plaque de résine durcie lorsque la surface du récipient devenait plus importante ; l'expansion n'avait pas lieu, car la résine moussante était trop

étalée et l'agent moussant pas assez bien émulsionné ; celui-ci a donc s'évaporer plus vite avant que la résine n'ait pu durcir.

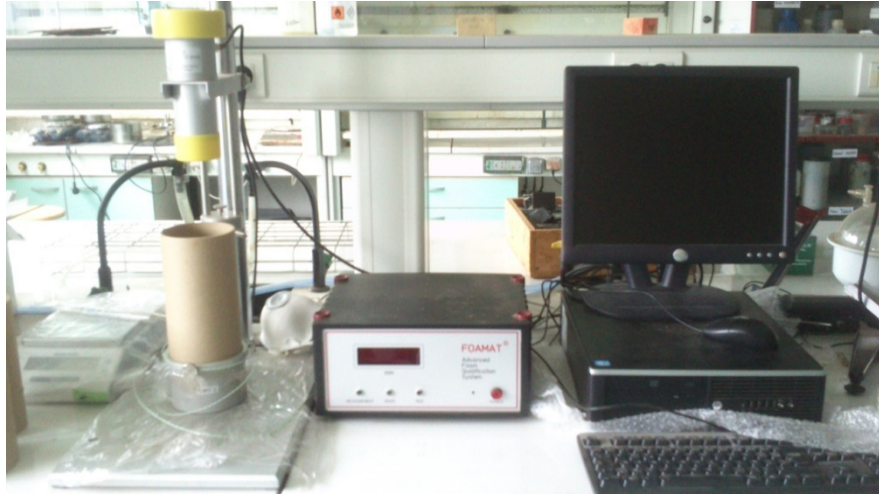
Pour mieux comprendre le contrôle du moussage, une première étude dynamique d'une formulation convenable a été effectuée.

### 3.1.1 L'étude dynamique du phénomène de moussage

La formulation n°4, dont le contexte de fabrication et les caractérisations sont développés plus loin (paragraphe 3.2), présentait dans les débuts du projet une absence quasi-totale de trous dans son ensemble, une bonne homogénéité et une masse volumique finale relativement acceptable (autour de 50-60 kg/m<sup>3</sup>).

Cette formulation a donc été étudiée de manière plus approfondie grâce à un appareil FOAMAT® (Figure 26) permettant de mesurer plusieurs paramètres pendant l'expansion de la mousse dans un cylindre en carton tels que :

- sa hauteur grâce à un système utilisant la réflexion des ultrasons depuis le haut du dispositif ;
- sa température intérieure grâce à un thermocouple placé à quelques centimètres au dessus de la base du dispositif,
- la pression générée par son expansion mesurée depuis le bas muni d'une cellule de charge grâce au dispositif breveté FPM (Foam Pressure Measurement) qui nécessite une utilisation de cylindres en cartons spécialement conçus;
- la polarisation diélectrique causée par les importants moments dipolaires des terminaisons chimiques de la résine, notamment les groupes hydroxyles. La réticulation des éléments de la résine diminue fortement cette mobilité dipolaire, permettant alors de détecter le durcissement de celle-ci. Cette mesure est effectuée par un senseur CMD (Curing Monitor Device) situé au même endroit que le détecteur de pression, à la base du dispositif.



*Figure 26: Appareil Foamat® avec son dispositif à gauche, et son système d'exploitation à droite.*

Avant l'instant  $t=0$  où la mesure a été lancée, il s'est passé environ 30 secondes à partir de l'ajout du catalyseur au mélange, le temps de mélanger l'ensemble au batteur électrique (environ 20 secondes) et de verser la résine moussante dans le dispositif (environ 10 secondes). La température environnante est de  $20,5^{\circ}\text{C}$ .

On constate plusieurs phases lors du processus de moussage (Figure 27):

- Période 1, de 0 à 85s : la hauteur de la mousse augmente très lentement jusqu'à un point d'inflexion à  $t=25-30$  secondes après lequel elle augmente subitement ;
- Période 2, de 85 à 180s : la température augmente jusqu'à sa valeur maximale de  $76^{\circ}\text{C}$  (cette valeur est bien inférieure aux températures de dégradation de la plupart des fibres naturelles, donc cette formulation pourrait convenir au procédé d'injection de mousse dans certains matelas textiles). Il n'est cependant pas possible de déterminer son évolution en-dessous de 140s, étant donné que la mousse montante aurait atteint la position du thermocouple à ce moment-là (d'où le petit pic de pression). Sous l'effet de la hausse de température, la pression commence son ascension du fait de l'évaporation de l'agent moussant émulsifié au sein de la résine. Ce qui a pour conséquence la prise de volume de la mousse et donc l'augmentation de sa hauteur jusqu'à son deuxième point d'inflexion après lequel elle finira par se stabiliser.
- Période 3, de 180 à 235s : la pression poursuit son ascension et atteint son maximum la mousse est alors encore chaude et élastique, et a atteint son

maximum de volume, ce qui veut dire que sa densité de surface est également à sa valeur maximale.

- Période 4, de 235 à 330s : la pression redescend aussi rapidement vers un certain seuil ; c'est également au bout de cette période que la polarisation diélectrique chute, ce qui signifie que la résine durcit, ce qui a pour effet de retenir la pression à une certaine valeur. Celle-ci finit par décroître progressivement du fait de l'abaissement de température.

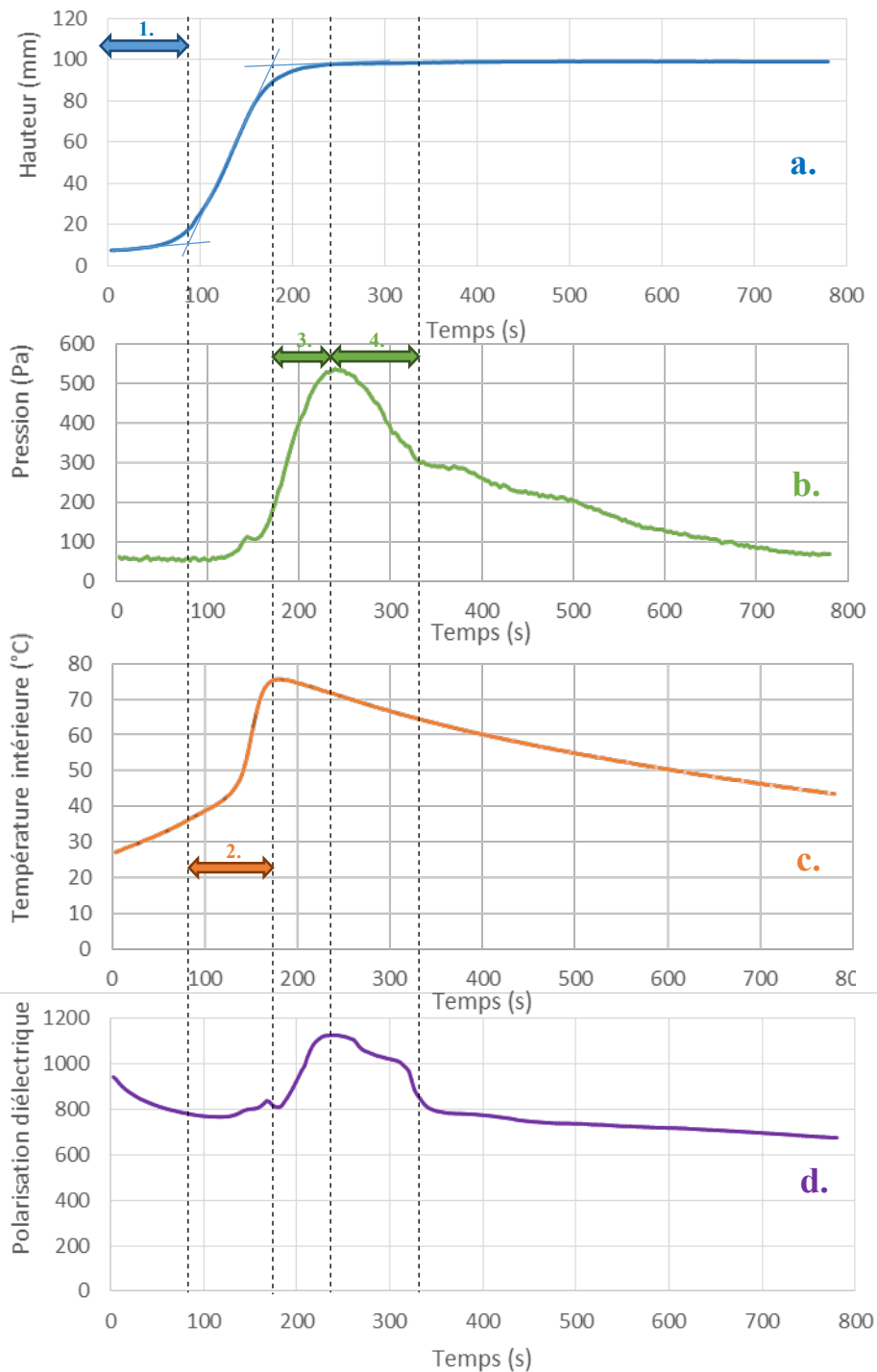


Figure 27: Courbes d'évolution des paramètres lors de l'expansion de la mousse de formulation n°4: (a) Hauteur; (b) Pression interne; (c) Température intérieure; (d) Polarisation diélectrique.

Au-delà de la période 4, la mousse se trouve alors dans une phase de stabilisation et de séchage. La hauteur finit par se stabiliser à environ  $T=400$  secondes, avec un taux d'expansion final de 13,1. Cependant, si la mousse n'est pas chauffée à partir de cette période de durcissement, la pression dans la mousse diminuera trop rapidement et le matériau risque de se rétracter avant d'avoir durci complètement. Ce qui a été le cas avec cet essai : en



hauteur, le dispositif a détecté un léger retrait de 1%. Cependant, le retrait transversal que le dispositif n'a pu mesurer est plus important, vu que les bords de la mousse ont fini par se détacher de la paroi du cylindre (cas similaire évoqué plus loin, paragraphe 2.2.4, Figure 14).

Cette étude plus approfondie donne un aperçu graphique de l'expansion d'une mousse rigide tannin/furanes. Dans d'autres études dynamiques de mousses de tannins effectuées sur le même appareil, on remarque les mêmes phénomènes se produisant en même temps, tels que le maximum de température lorsque la mousse finit de croître, les chutes simultanées de la pression et de la polarisation diélectrique [40]. Elle permet de constater en priorité que ces mousses ont un temps d'induction assez élevé (supérieur à une minute) à température ambiante d'environ 20°C. Il a été constaté de manière globale que ce temps d'induction avait tendance à se raccourcir lorsque cette température environnante augmentait.

Cependant, outre la température, les autres conditions environnementales de cette étude telles que le contenant de la mousse, en forme et en nature, ainsi que la quantité de résine moussante en termes de g/m<sup>2</sup>, ne sont pas forcément représentatifs en tous points de ce qui pourrait se produire dans un procédé industriel ou pré-industriel de panneaux de mousses.

### 3.1.2 Compréhension des phénomènes de moussage - théorie

La polymérisation de la résine accélérée par le catalyseur entraîne une exothermie du mélange ( $Q_p$ ): sa température augmente un peu au début, puis subitement (voir l'étude dynamique dans le paragraphe précédent); c'est cette hausse de température qui déclenche l'évaporation des microémulsions d'agent gonflant physique (diethyl éther ou pentane, en l'occurrence), alors que la résine n'est pas encore tout à fait gélifiée. L'exotherme dû à la polymérisation crée entretemps une différence notable de température entre la mousse en expansion et son milieu extérieur, à savoir le moule est l'air environnant : de la chaleur est dissipée depuis la mousse vers le milieu extérieur ( $Q_s$ ). Cependant, une partie de la chaleur du système est absorbée par les composants de la résine, de par leurs capacités thermiques plus ou moins élevées, principalement les solvants (l'eau, le PEG 400, l'éthylène glycol, etc.) pour augmenter en température ( $Q_c$ ). Il y a également l'agent gonflant physique (pentane ou éther) qui absorbe également de cette énergie pour son évaporation (réaction endothermique) ; celui-ci se dilate sous l'effet de la chaleur et fait prendre du volume à la mousse en formation. L'expansion de la mousse est fonction du différentiel de pression avec la pression extérieure qui tend à rester à l'équilibre tant que la résine ne durcit pas et freine la prise de volume. La pression augmente alors lorsque la résine qui commence à durcir, alors que l'agent poursuit sa

dilatation, se retrouvant pris au piège. Enfin, le milieu extérieur peut également fournir de chaleur au système moussant, ( $Q_E$ ) relatif à sa température, notamment pour maintenir l'expansion, et favoriser la réticulation une fois que le volume maximal ait été atteint (Figure 28).

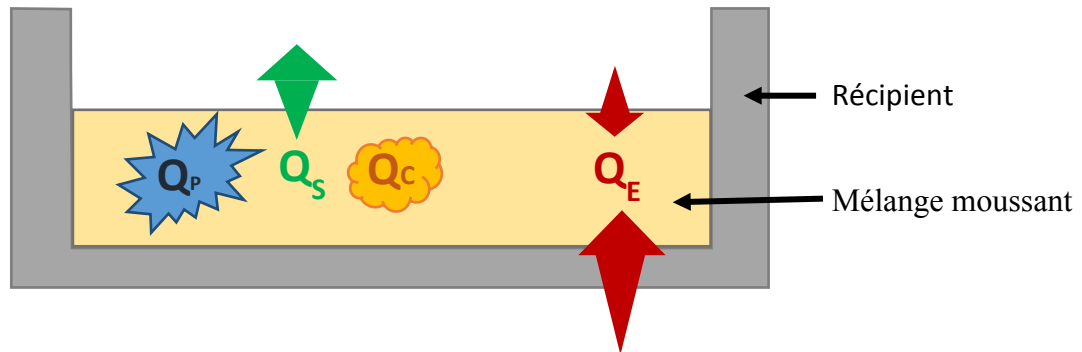


Figure 28: Les quatre flux thermiques impliqués dans le phénomène de moussage;  $Q_P$ : Chaleur produite par le mélange moussant (polymérisation);  $Q_S$ : Chaleur dégagée par la mousse;  $Q_C$ : Chaleur absorbée par le mélange moussant;  $Q_E$ : Chaleur apportée à la mousse par le système environnant.

Avec ces composantes, on peut établir la chaleur nette allant du système délimité par le système « mousse » par rapport au milieu extérieur à un instant  $t$  du moussage:

$$Q_{net} = Q_P + Q_E + Q_C + Q_S$$

$Q_{net}$  évolue dans le temps à partir du moment où le catalyseur est ajouté; on raisonne alors en flux de chaleur  $\Phi_{net}$  en W.

Dans des études sur la fabrication de mousses en polyuréthane, quatre phases distinctes ont été observées en DSC (calorimétrie différentielle à balayage, mesurant les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence, l'air par exemple): l'induction, l'expansion, la polymérisation et le mûrissement [52]. Ces quatre étapes chronologiques, dont les frontières sont plus ou moins nettes, correspondent à des évolutions microstructurales et des propriétés rhéologiques différentes (Figure 29).

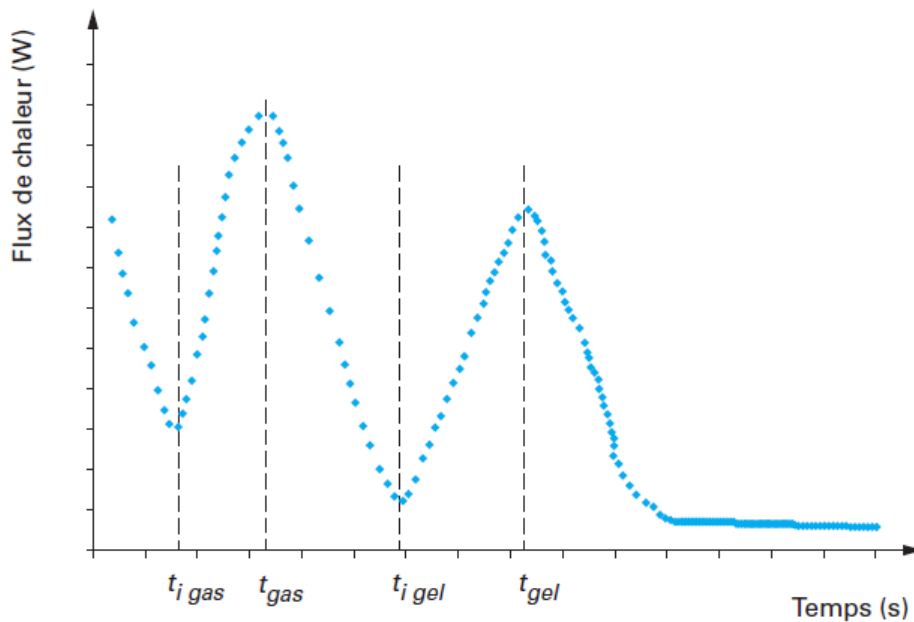


Figure 29: Mesure par DSC de la chaleur créée par les réactions chimiques de dégagement gazeux et de polymérisation. Mise en évidence de quatre temps caractéristiques du procédé [52], [53].

- De  $t=0$  à  $t_{i\ gas}$  : phase d'induction ;
- De  $t=0$  à  $t_{gas}$  : phase d'expansion ;
- De  $t=0$  à  $t_{i\ gel}$  : phase de polymérisation ;
- De  $t=0$  à  $t_{gel}$  : phase de mûrissement ;

On note que ces quatre phases décrites présentent des analogies avec les quatre périodes observées sur les courbes Foamat® de la formulation n°4 à base de tannins et d'alcool furfurylique (Figure 27).

La viscosité  $\eta$  (ou la viscoélasticité) du mélange dépend de la température, mais également du degré d'avancement des réactions chimiques, dont les temps caractéristiques sont eux-mêmes thermo-dépendants. Par ailleurs, la température elle-même dépend fortement de l'avancement des réactions (Figure 30). On est donc en présence d'un couplage fort thermo-chimio-rhéologique [52], de telle sorte que :

$$\eta = f(T, \alpha, \beta)$$

Avec :

T : température du milieu environnant du moussage,

$\alpha$  : degré d'avancement de la réaction de dégagement gazeux (due à la volatilité des agents moussants),

$\beta$  : degré d'avancement de la réaction de polymérisation.

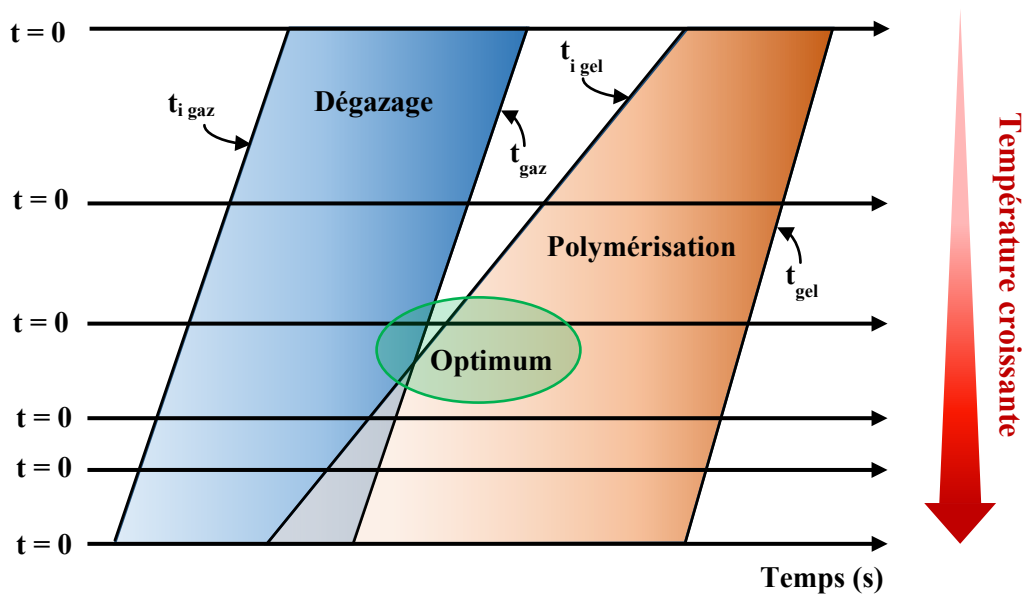


Figure 30: Mise en évidence de la chronologie thermodépendante des réactions de dégazage et de polymérisation de la résine pour la fabrication de mousses polyuréthanes [52].

Il y a donc un compromis optimal à trouver entre les éléments de la formulation et les conditions de préparation d'une mousse pour parvenir au matériau souhaité, mésoscopiquement homogène dans sa masse. D'après la Figure 30, les conditions optimales se trouveraient dans un système où la polymérisation démarre en même temps ou très peu de temps après la phase d'expansion. C'est pour cela que certaines formulations ne peuvent pas donner de matériau homogène, du moins à une température de préparation donnée :

- Soit parce que la polymérisation du système n'est amorcé bien après l'expansion, ce qui fait qu'on peut avoir une mousse qui finit par s'affaisser sur elle-même, ou bien qui présente plusieurs trous dans sa masse du fait de l'instabilité de l'émulsion de l'agent moussant, les cellules ayant ainsi finit par fusionner ;
- Soit parce que la polymérisation est trop rapide, et souvent en même temps trop exothermique, ce qui entraîne une évaporation soudaine et chaotique (parfois explosif dans certains cas) de l'agent moussant physique, formant des cellules et des trous difformes dans le matériau, la résine ayant durci très rapidement.

Bien que ces phénomènes énergétiques soient à considérer dans le développement de formulations et dans la fabrication des échantillons selon les objectifs visés, il est néanmoins

difficile d'en quantifier chacune des composantes lors de la fabrication d'une mousse en vue de sa caractérisation.

### **3.2 Développement de formulations et réalisation d'échantillons à petite échelle**

Les caractéristiques prioritaires à optimiser sont la masse volumique, à maintenir assez basse entre 40 et 60 kg/m<sup>3</sup>, et les propriétés mécaniques, à améliorer, à commencer par la résistance à la compression.

Etant donné le caractère industriel du projet Icotex, le problème s'est d'abord posé concernant la taille des échantillons, et par conséquent le récipient à utiliser pour recevoir la résine moussante avant expansion. Se sont ensuite posées les problématiques concernant les autres conditions environnementales à imposer à la mousse de façon à obtenir un matériau homogène en structure cellulaire et en densité (toujours avec l'objectif d'une masse volumique faible). Ainsi différentes formulations ont été développées à partir de la formulation standard avec 3 ou 4 grammes d'agent moussant (voir 2.2.1), selon différents objectifs qui seront développés dans cette partie.

#### **3.2.1 Fabrication d'échantillons de mousses dans le cadre de l'étude d'injection de résine moussante dans une structure fibreuse 3D : mesure de densités, de résistances à la compression et de conductivités thermiques**

La formulation n°1, « standard » utilisées dans un grand nombre de publications [22]–[24], [26], [48] ; il était donc approprié de commencer les expériences avec cette formulation. La formulation n°2 comporte un tensioactif supplémentaire, le Dowanol PNB (Tableau 4), conçu pour fluidifier la résine ; cet aspect a semblé en effet intéressant à essayer, car une résine moussante plus fluide serait susceptible de mieux s'infiltrer à travers les fibres.

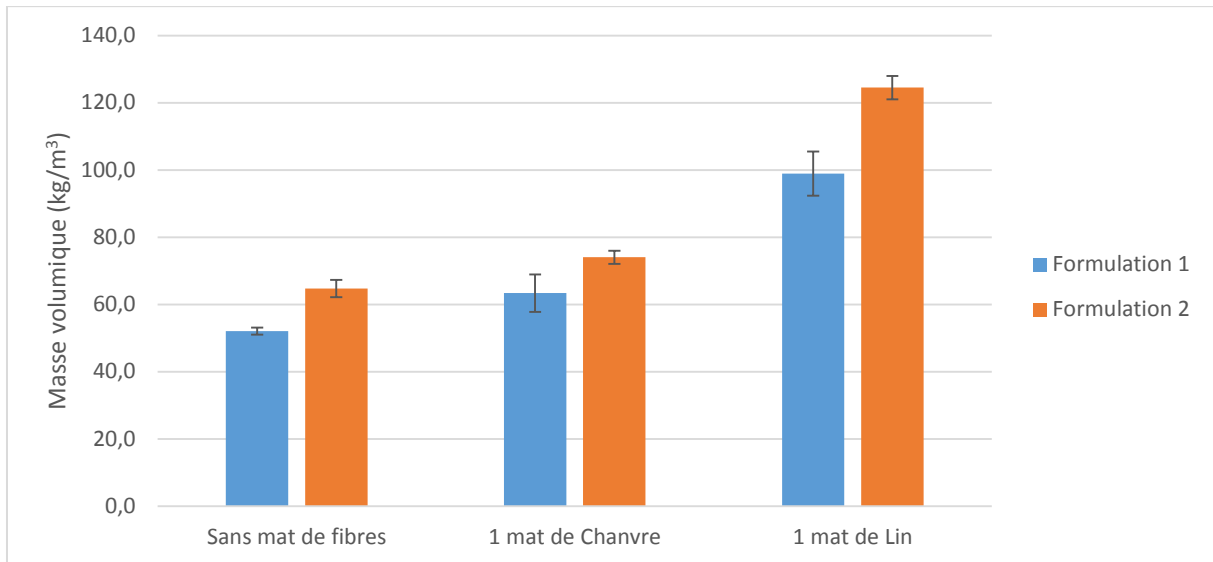
Tableau 4: Composition des formulation 1 et 2.

N° de formulation	Tannins de Quebracho	Alcool furfurylique	Formaldehyde 37%	Eau	Dowanol PNB	Diethyl ether	pTSA 65%
1	30	10,50	7,4	6		3	11
2	30	10,50	7,4	6	1,33	3	11

Dans le cadre d'une première approche dans l'étude de faisabilité du procédé d'injection de la mousse, des essais ont été réalisés au Lermab avec la formulation n°1 pour imprégner divers matelas de fibres fournis par le Cetelor: du chanvre thermolié avec du PLA (environ 27mm d'épaisseur et 430g/m<sup>2</sup>), du lin nappé thermolié avec du PLA (environ 20mm d'épaisseur et 280g/m<sup>2</sup>). La résine moussante, après ajout du catalyseur et mélange pendant 20 secondes, est directement versée dans la boîte dans laquelle un ou plusieurs mats de fibres ont été déposés de manière répartie. Tous les essais ont été réalisés sous une hotte ventilée à température ambiante entre 20 et 22°C.

Globalement, les mats de non-tissé apportent un surplus de densité à la mousse (Figure 31), le lin plus que le chanvre car celui-ci a des fibres plus grossières et plus aérées dans le mat, ce qui influence visiblement l'expansion de la mousse à travers, ce qui se répercute de ce fait sur la masse volumique.

On note également que la formulation n°2 obtient des mousses plus denses que la formulation n°1; on peut émettre l'hypothèse que l'amélioration de la fluidité de la résine par l'ajout du tensioactif Dowanol PNB a favorisé le dégagement de l'agent moussant gazéifié pendant l'expansion, rendant ainsi celle-ci moins importante, et donc un matériau final plus dense.



*Figure 31: Masse volumiques des mousses réalisées dans la boîte en bois, seules ou à travers des mats de fibres de chanvre et de lin.*

### 3.2.1.1 Résistance à la compression

Les courbes de contrainte-déformation en compression présentées ici (Figure 32) s'identifient à la courbe typique attendue pour les mousses préparées à base de tannins [22]–[24], [26], [48]. Les courbes des échantillons préparés sans fibres végétales présentent un plateau dentelé. Ce plateau dentelé reflète le mode de rupture fragile des parois des cellules de ce matériau, en raison à la fois de la fragilité intrinsèque de ce matériau et de sa friabilité. L'injection de mousse dans les fibres végétales semble avoir pour effet de réduire ce comportement ; en effet, mis à part peut-être l'échantillon de formulation n°1 avec les fibres de chanvre, les courbes de déformation ne présentent pas de plateau à proprement parler.

En général, tous les échantillons séparés avec des fibres présentent des valeurs de déformation à la densification inférieures par rapport aux échantillons préparés avec la même formulation, ce qui indique que les fibres du composites participent de manière non négligeable à la résistance en compression.

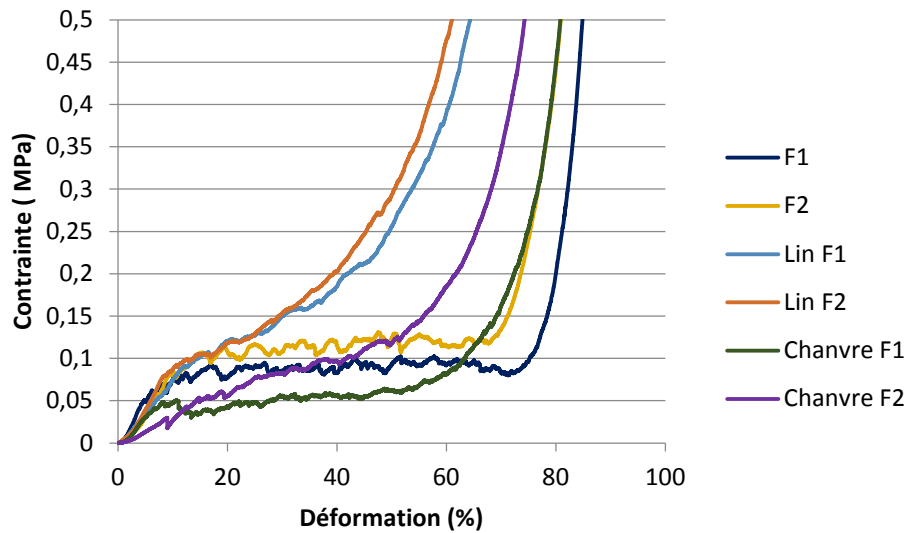


Figure 32: Courbes de déformation en compression des échantillon de mousses de formulations 1 et 2 (F1 et F2) préparés avec ou sans mats de fibres de chanvre ou de lin thermoliés.

La résistance à la compression des mousses, entre la formulation n°1 et la formulation n°2, est plus ou moins corrélée à la valeur de leurs masses volumiques ; cependant, lorsque les résines moussantes sont introduites à travers des mats de fibres naturelles, on constate que la résistance à la compression à 40% de déformation des mousses diminue dans le cas du chanvre et augmente avec le lin, par rapport aux formulations sans fibres (Figure 33). Le lin lié thermiquement avec du PLA est ainsi capable de renforcer la structure de la mousse. Ce résultat peut être attribué aux propriétés de cette fibre, notamment sa plus faible densité et épaisseur. En revanche, le chanvre semble affaiblir la structure de la mousse, peut-être à cause de sa forme plus grossière et plus dense qui aurait créé des zones de faiblesse dans la masse de la mousse.

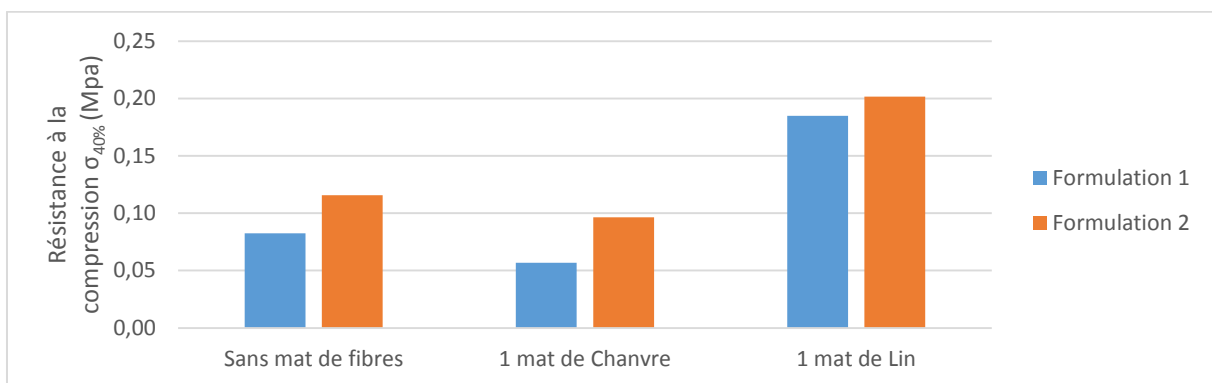


Figure 33: Résistance mécanique à la compression à 40% de déformation des mousses réalisées dans la boîte en bois, seules ou à travers des mats de fibres de chanvre et de lin.



### 3.2.1.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique des mousses présente des différences moins nivelées que pour la résistance à la compression (Figure 34). Globalement les fibres végétales n'améliorent pas les propriétés thermiques des mousses de formulation 1 et 2. La conductivité thermique semble davantage influencée par la valeur de densité de la mousse (Figure 31).

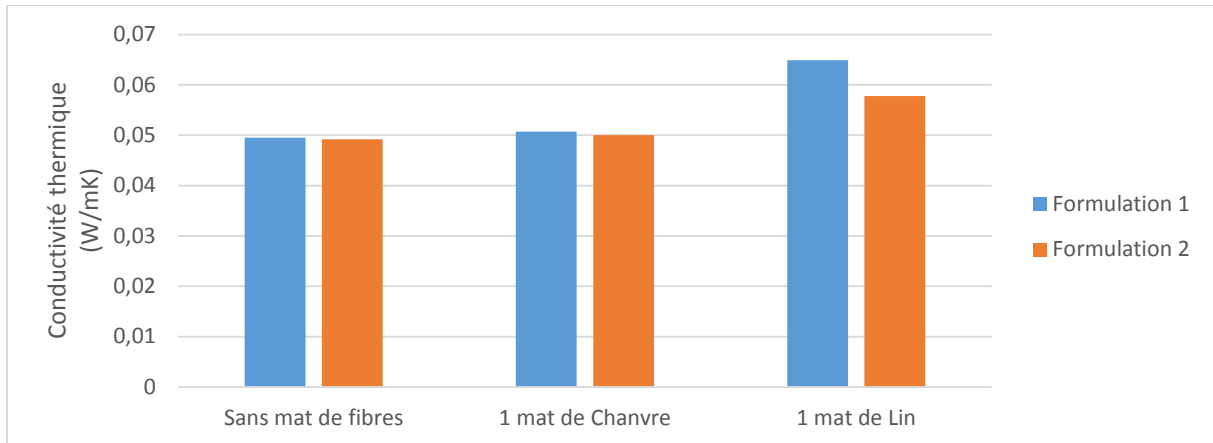


Figure 34: Conductivité thermique des mousses réalisées dans la boîte en bois, seules ou à travers des mats de fibres de chanvre et de lin.

Plus tard, des mats de coco cardé et ficelé (environ 1000g/m<sup>2</sup>) ont été testés, car ces fibres sont réputées très résistantes mécaniquement d'après le Cetelor. Cependant la résine s'introduit très mal à travers ces fibres (Figure 35); même en enlevant le ficelage (Figure 36), les fibres de coco sont entremêlées à travers la mousse, et le découpage d'éprouvettes s'est révélé quasi impossible du fait de la fragilité de la mousse vis-à-vis des fibres.



*Figure 35: Essai d'injection de résine moussante (formulation n°4) par dessus un mat de fibres de coco cardé. A gauche, la mousse en expansion durcit inégalement (la couleur brune est encore visco-élastique, la couleur noire est plus rigide). A droite, la résine s'est introduite de façon très irrégulière à travers les fibres.*



*Figure 36: Essai d'injection de résine moussante (formulation n°4) par dessus un mat de fibres de coco cardé dont on a enlevé le ficelage; les fibres ont été entraînées par l'expansion de la mousse et s'y sont entremêlé de façon plus ou moins homogène.*

Etant donné les difficultés de mise en forme en laboratoire et les résultats peu satisfaisants des premières expériences menées, l'application d'injection dans des mats de non-tissés a été abandonnée par décision du comité scientifique et de pilotage du projet Icotex, également pour des raisons budgétaires.

L'application d'aiguilletage (application traditionnelle NAPCO) pour l'intégration des mousses en tant que matériaux de cœur dans la structure 3D a donc été la seule retenue.

### 3.2.2 Fabrication d'échantillons de mousses dans le cadre de l'étude de mise en œuvre de panneaux de mousses aiguilletables par la suite : mesure de densités, de résistances à la compression et de conductivités thermiques

Dans un premier temps, les quatre premières formulations ont été testées à température ambiante dans la boîte en bois ; le passage des formulations 1 et 2 à 3 et 4 marque le choix du pentane comme agent moussant (Tableau 5). Celui-ci étant moins compatibles avec la résine que le diethyl ether, sans tensioactifs pour le mettre en émulsion, la mousse obtenue a globalement une densité plus élevée (à quantité égale d'agent moussant) et des cellules plus grosses [48]. C'est pourquoi de l'éthylène glycol et de l'huile de ricin éthoxylée ont été utilisés en petite quantité.

Tableau 5: Composition des formulation 3 et 4.

N° de formulation	Tannins de Quebracho	Alcool furfurylique	Formaldéhyde 37%	Eau	Ethylène glycol	Huile de ricin éthoxylée 40 mol ou "Cremophore EP" (g)	Pentane	pTSA 65%
3	30	10,50	7,4	6	1	0,3	3	11
4	30	10,50	7,4	6	1,33	0,66	3	11

Les mesures de densités, de résistances à la compression et de conductivités thermiques sont comparées sur les diagrammes de la Figure 37. Dans le cas de ces mousses sans injection dans des fibres, les courbes de déformation en contrainte de compression sont caractéristiques du modèle présenté en Figure 20, avec un plateau de résistance mécanique. Les valeurs de résistance en compression représentées ici sont donc les valeurs maximales des plateaux.

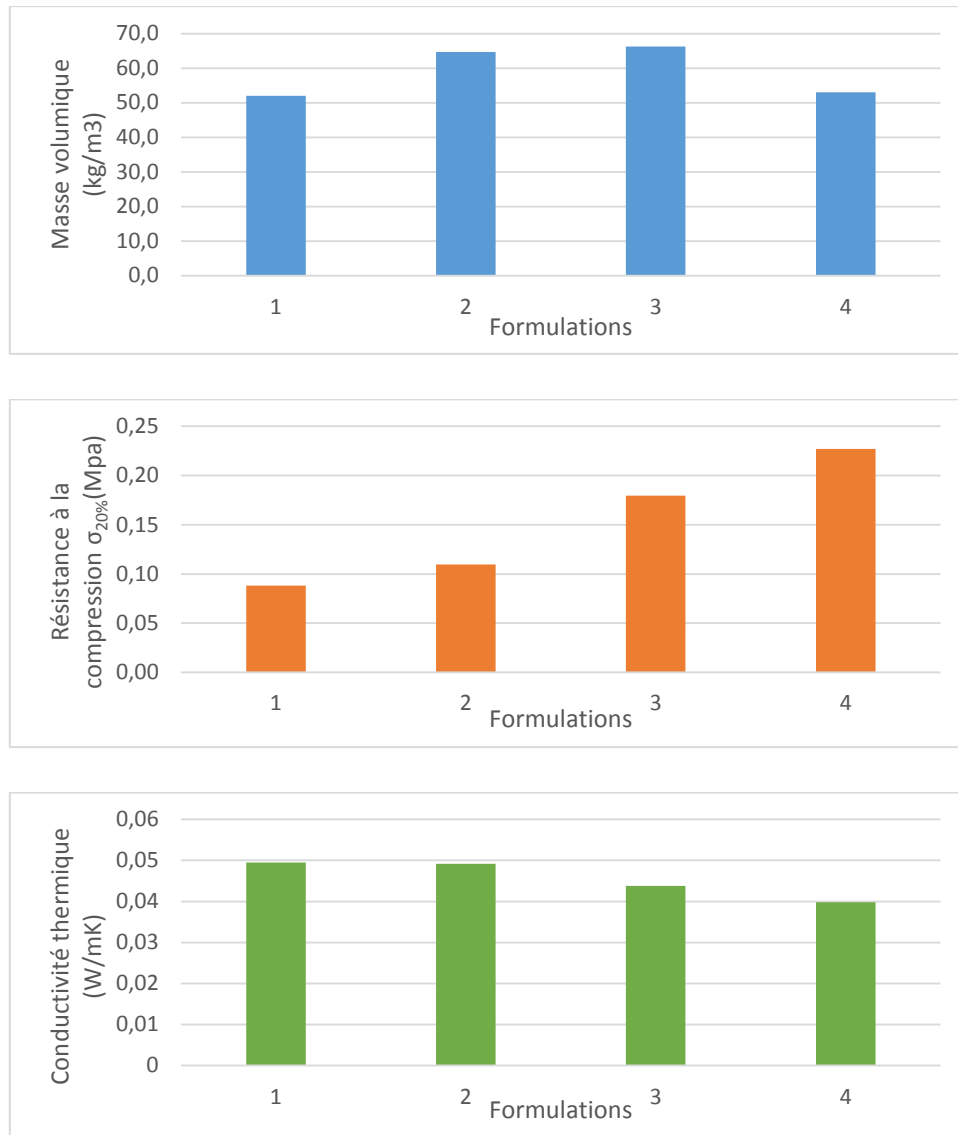


Figure 37: Densité apparente, résistance à la compression et conductivité thermique des mousses de formulations 1 à 4.

La formulation n°3 avait tendance à faire de gros trous à la base de la mousse et une partie cellulaire homogène par-dessus, contrairement à la formulation n°4 qui était entièrement homogène. Il apparaît d'ailleurs que cette dernière présente les meilleures caractéristiques comparée aux trois précédentes : une masse volumique comprise entre 40 et 60 kg/m<sup>3</sup>, une meilleure résistance à la compression et une plus faible conductivité thermique.

Ensuite, il a été constaté que ces mousses faisaient de la poussière en s'effritant légèrement sur leurs bords, comme les mousses phénoliques synthétiques. Une première formulation (n°5) a donc été testée en rajoutant de l'huile végétale insaturée de lin à laquelle on a rajouté 1% d'agent réticulant (le méthyl éthyle cétone) et 1% de catalyseur de réticulation (le naphthénate de cobalt) [54]. Les autres constituants de la formulation ont été

réajustés pour que le système puisse produire une mousse ; en effet, l'ajout de cet élément huileux rend l'expansion assez lente, et peu volumineuse, de ce fait, la quantité d'alcool furfurylique a été augmentée (Tableau 6) pour accroître l'exothermie de la polymérisation, et ainsi favoriser la dilatation de l'agent moussant.

Tableau 6: Composition des formulations 5 et 6.

N° de formulation	Tannins de Quebracho	Alcool furfurylique	Eau	Ethylène glycol	Huile de ricin ethoxylée 40 mol ou "Cremophore EP" (g)	Huile végétale +1% MEKP/CoNapht	Pentane	pTSA 65%	pTSA 65% dans éthandiol
5	30	14,00		9	1	7	4		8
6	30	14,00	2	7	1	7	4	8	

Cette formulation a produit une mousse certes moins « poussiéreuse » mais bien plus dense. Une autre formulation (n°6) a été faite en substituant l'éthylène glycol par de l'eau, ce qui a eu pour effet de diminuer de moitié la densité de la mousse (Figure 38), pour une résistance à la compression similaire et une conductivité thermique plus faible. L'eau aurait donc apporté une certaine fluidité à la résine par rapport à l'éthylène glycol ; il est également possible que la non-miscibilité de l'eau avec l'huile en présence du tensioactif aurait renforcé l'émulsion, qui aurait facilité l'expansion.

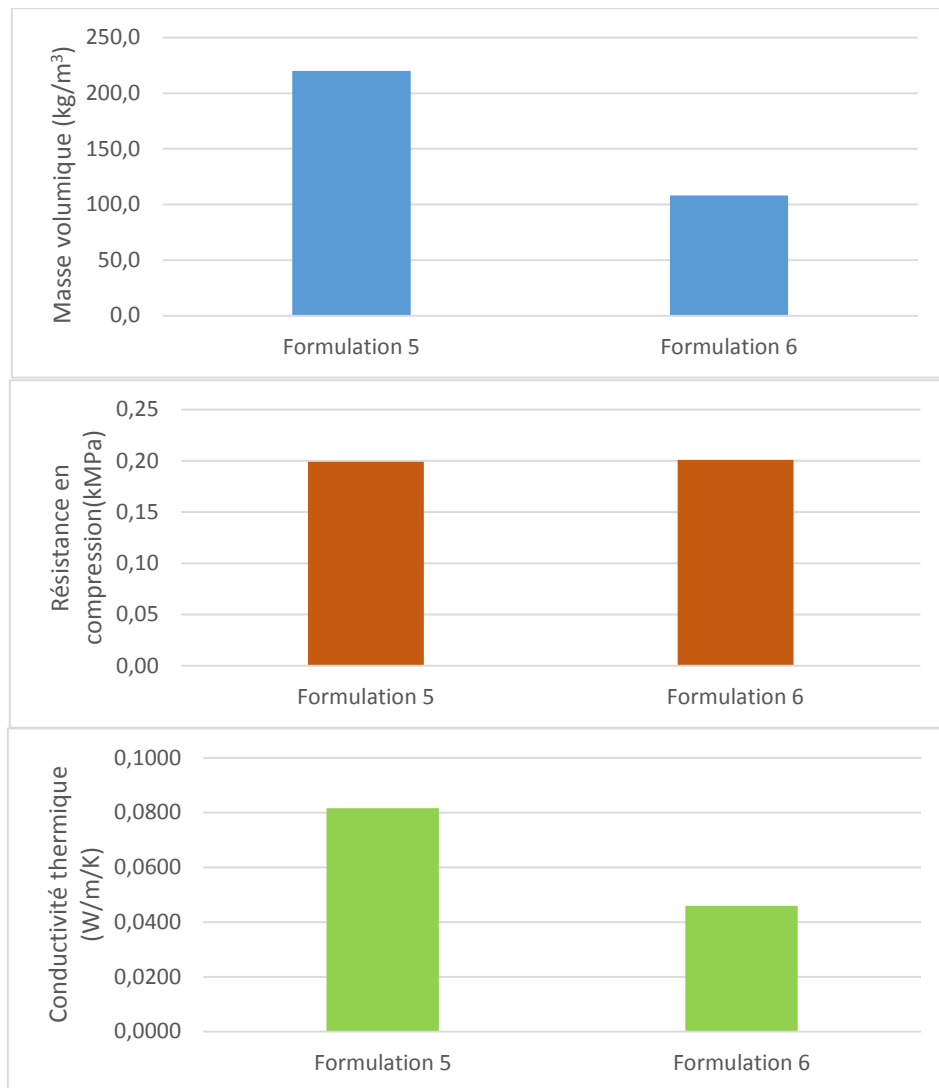


Figure 38: Densité apparente, résistance à la compression et conductivité thermique des mousses de formulations 5 et 6.

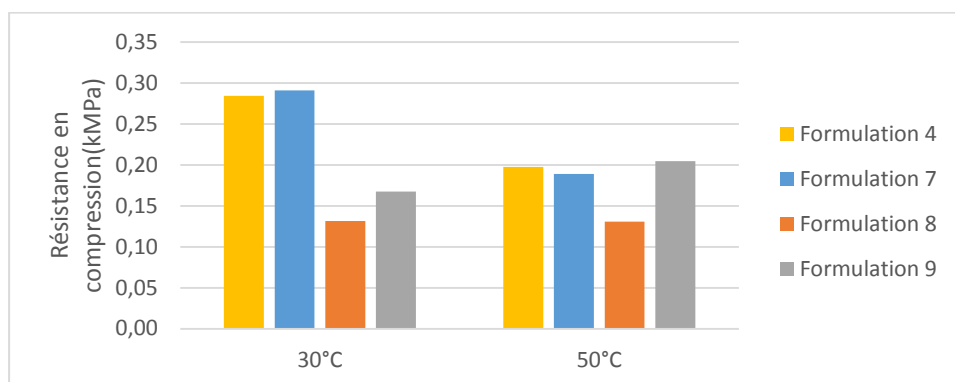
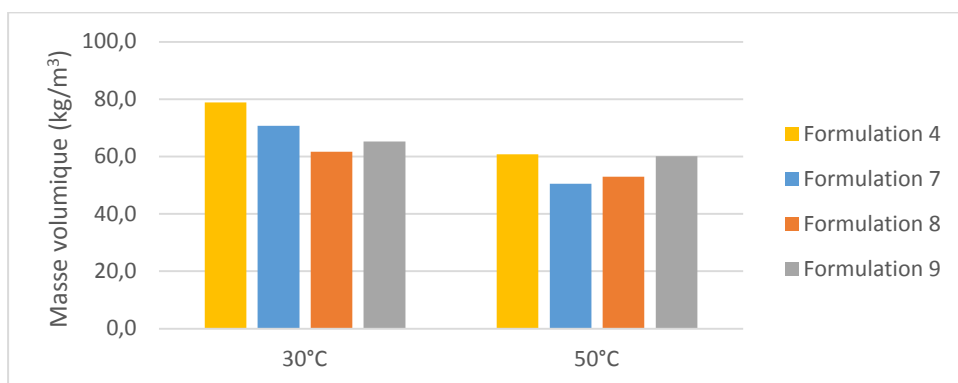
La formulation n°4 conserve un rapport de résistance à la compression vis-à-vis de sa masse volumique  $\sigma_{\max}/\rho$  supérieure ( $2,96 \times 10^9$  N.mm/g) aux formulations 5 et 6 (respectivement  $0,90 \times 10^9$  et  $1,86 \times 10^9$  N.mm/g), ce qui en fait jusqu'à présent la formulation la plus performante.

D'autres systèmes de solvants ont été explorés, toujours par rapport à la formulation n°4 en substituant l'éthylène glycol par le polyéthylène glycol 400 qui aurait un rôle plus plastifiant [40], et en variant les proportions avec l'eau (Tableau 7).

Tableau 7: Composition des formulations 7 à 9.

N° de formulation	Tannins de Quebracho	Alcool furfurylique	Formaldehyde 37%	Eau	Huile de ricin ethoxylée 40 mol ou "Cremophore EP" (g)	PEG 400	Pentane	pTSA 65%
7	30	10,50	7,4	6	0,66	3	4	11
8	30	10,50	7,4	3	0,66	6	4	11
9	30	10,50	7,4	6	0,66	6	4	11

Les formulations ont d'abord été testé à 30°C, puis les meilleures au point de vue mécanique ont été refaites à 50°C : il a été ainsi constaté que l'augmentation de température améliorerait l'expansion de la mousse et donc diminuait sa densité (Figure 39). Cette baisse de densité s'accompagne cependant d'une baisse de la résistance mécanique à la compression, mais également d'une amélioration des propriétés thermiques.



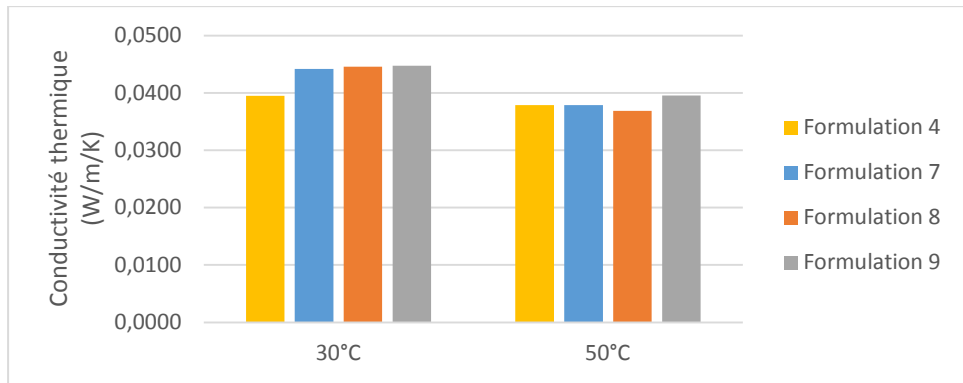


Figure 39: Densité apparente, résistance à la compression et conductivité thermique des mousses de formulations 7 à 9 préparées à 30°C et à 50°C, en comparaison avec la formulation n°4.

En considérant les rapports de la résistance de la compression par rapport à la masse volumique  $\sigma_{\max}/\rho$  (Figure 40), on constate que les mousses sont, à l'exception de la formulation n°7, un plus performantes selon ce paramètre si elles sont préparées à 50°C plutôt qu'à 30°C.

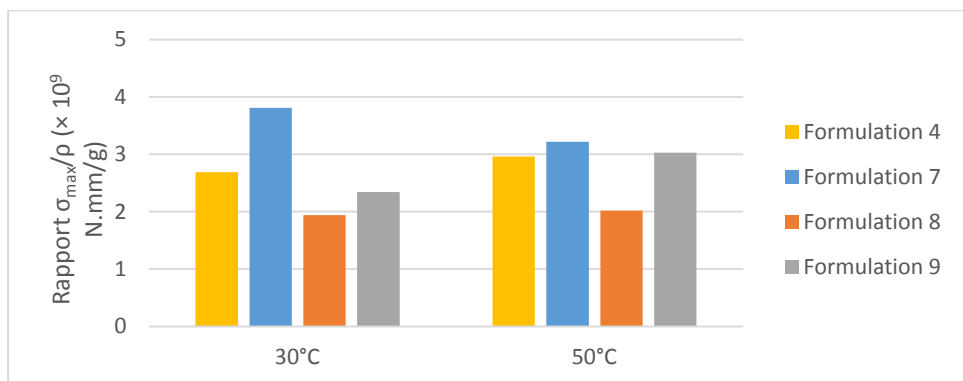


Figure 40: Rapport  $\sigma_{\max}/\rho$  des mousses de formulations 7 à 9 préparées à 30°C et à 50°C, en comparaison avec la formulation n°4.

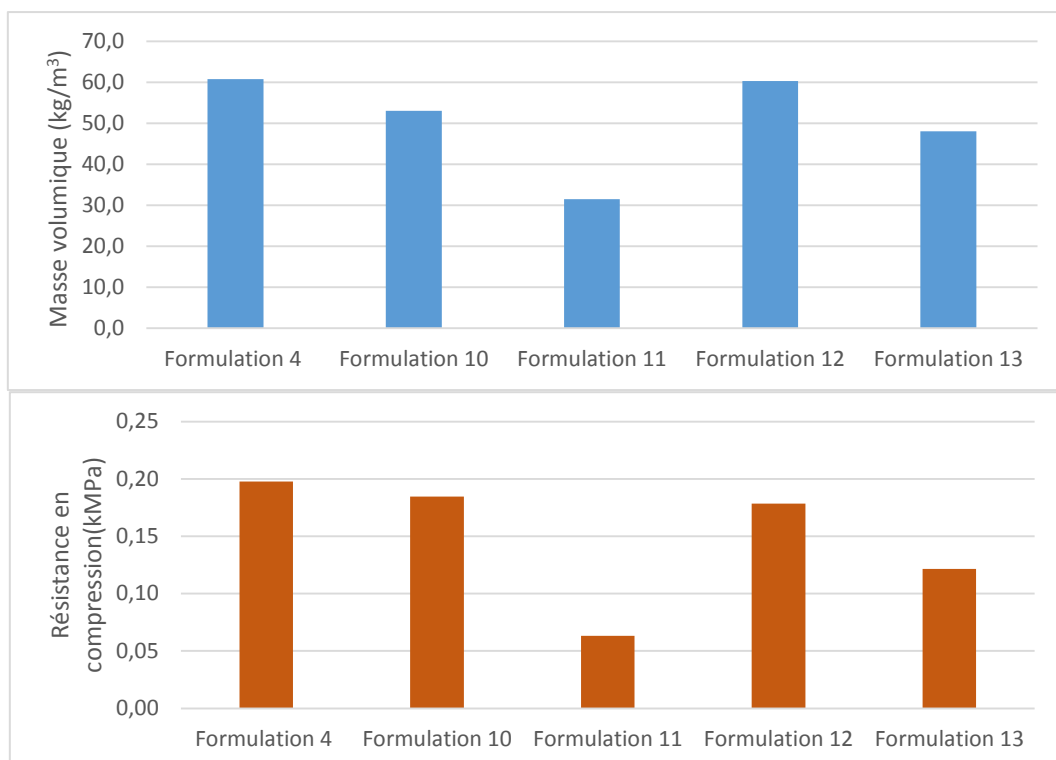
Enfin, la formulation n°4 a été reprise avec l'ajout d'additifs en relativement faible proportion comme l'alcool polyvinylique en tant que plastifiant potentiel, ainsi que l'isoprène qui est le précurseur du caoutchouc synthétique. L'huile végétale avec 1% d'agent réticulant (le méthyl éthyle cétone) et 1% de catalyseur de réticulation (le naphthénate de cobalt), comme le pMDI (paradiméthyl phényl diisocyanate polymérique) ont été testés afin d'améliorer en priorité les propriétés mécaniques des mousses finales (Tableau 8).

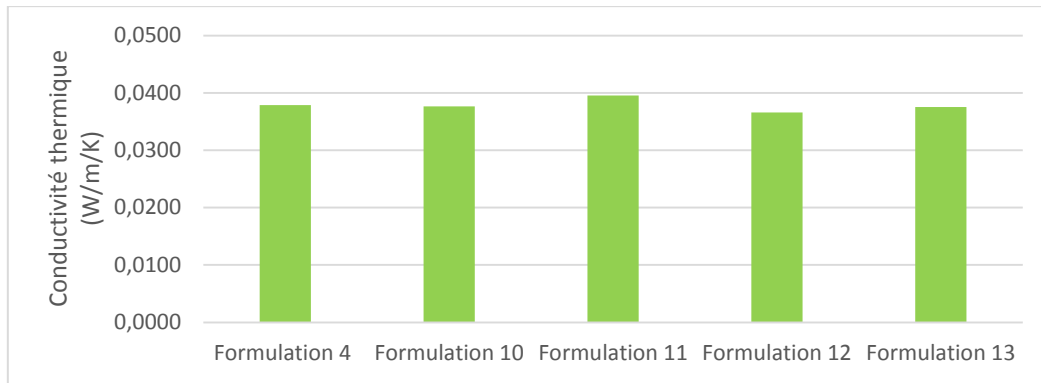


Tableau 8: Composition des formulations 10 à 13.

N° de formulation	Tannins de Quebracho	Alcool furfurylique	Formaldehyde 37%	Eau	Ethylène glycol	Huile de ricin ethoxylée 40 mol ou "Cremophore EP" (g)	Alcool polyvinylique (g)	Isoprène (g)	Huile végétale +1% MEKP/CoNapht	pMDI (g)	Pentane	pTSA 65%
10	30	10,76	7,4	6	1,33	0,66	3				3	11
11	30	10,50	7,4	6	1,33	0,66		3			3	11
12	30	10,50	7,4	6	1,33	0,66			3		3	11
13	30	10,50	7,4	6	1,33	0,66				6	3	11

A vu de ces résultats, ces modifications n'ont pas amélioré les performances mécaniques et thermiques de la formulation de base : les densités obtenues sont plus faibles, mais les performances mécaniques sont également plus faibles (Figure 41). A l'exception de la formulation n°10, toutes les autres formulations ont un rapport de performance  $\sigma_{\max}/\rho$  plus faibles que la n°4.





*Figure 41: Densité apparente, résistance à la compression et conductivité thermique des mousses de formulations 10 à 13 an comparaison avec la formulation n°4, préparées à 50°C.*

Ces études de formulations de mousses à base de tannins et d'alcool furfurylique ont permis d'obtenir en premier lieu des valeurs références sur des matériaux à peu près homogènes en densité. Des échantillons de taille à peu près raisonnable de 12 cm × 8cm de ces expériences ont été conservés pour les premiers tests d'aiguilletage par le procédé NAPCO, dans le but de fabriquer ultérieurement les composites mousses/fibres/résine envisagés dans ce projet.

### 3.2.3 Problématique liée au procédé NAPCO

Après les premiers temps de développement des formulations de mousses à petite échelle, il a fallu expérimenter la première étape de la fabrication des composites, c'est-à-dire l'aiguilletage d'échantillons de panneaux de mousses entre deux mats de non-tissés dans l'équipement NAPCO. Cette étape s'est révélée cruciale vis-à-vis des propriétés à développer chez les mousses, car celles-ci devaient subir des contraintes mécaniques dynamiques très élevées : d'une part l'aiguilletage en double frappe qui devait se produire à une certaine vitesse pour permettre la pénétration de plusieurs aiguilles (dont la terminaison n'est pas tout à fait pointue) en même temps dans la mousse, et d'autre part l'avancement assuré par des cylindres exerçant une forme d'écrasement du matériau poreux. La boîte métallique permet d'obtenir des mousses plus larges que hautes et plusieurs échantillons Les échantillons de masse volumique équivalente ont été découpés, en priorité pour la caractérisation thermique et mécanique (en compression). Puis certains d'environ 120 × 80 mm ont été faits pour être testés dans l'aiguilleteuse NAPCO Lab 500 située au Cetelor, en arrangeant leur passage en les plaçant entre deux mats de nontissés et à la suite de mousses synthétiques plus larges pour pouvoir être entraînés par les cylindres d'avance de la machine, situés à plus de 30 cm des planches à aiguilles (Figure 42).

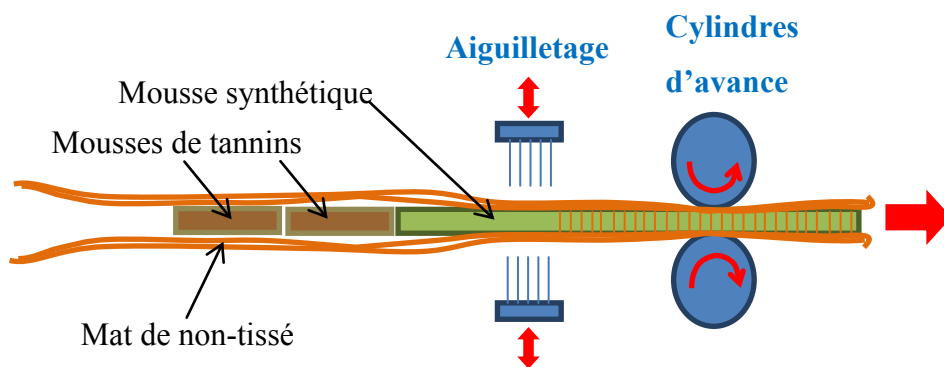


Figure 42: Schématisation de l'aiguilletage de panneaux de mousses dans la machine NAPCO.

Ces petits échantillons ne sortaient malheureusement pas de la machine en un seul morceau (Figure 43), tellement la machine avançait et aiguilletait les matériaux avec violence.

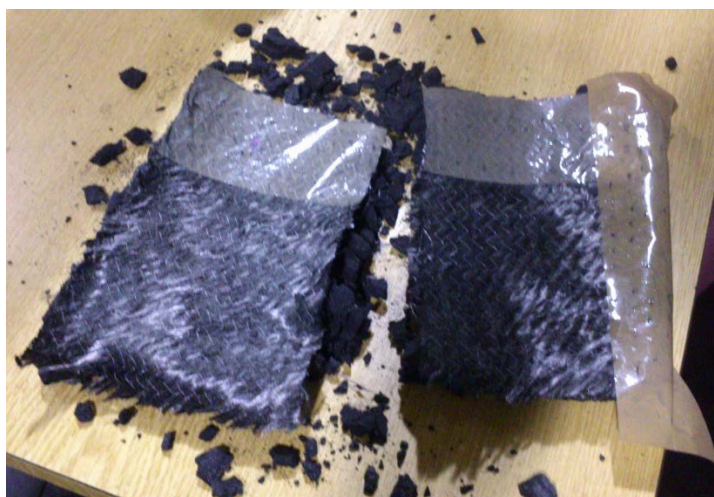








Figure 43: Mousse de tannins en morceaux entre deux mats de fibres de carbone, à la sortie de la machine NAPCO.

Cependant, l'effet lié à la taille des panneaux de mousse pouvant éventuellement apporter plus de résistance globale au matériau, il paraissait prématuré de déclarer les formulations à base de tannins et d'alcool furfuryliques inadaptée au process.

Quelques échantillons de panneaux de mousses synthétiques ont été donnés par M. Guy Le Roy de la société Icotex, et co-inventeur du procédé NAPCO, pour pouvoir établir des propriétés de références (Tableau 9).

Tableau 9: Panneaux de mousses synthétiques utilisées à titre de références.

Mousse	Épaisseur de conception	Masse volumique de conception	Fabricant	Aspect
Phénolique PH060	40 mm	60 kg/m <sup>3</sup>	SAITEC (Phenexpan)	
Polyuréthane SP060	20 mm	40 kg/m <sup>3</sup>	SAITEC (Saitpur)	
Polyuréthane AIREX C51 .60	20 mm	40 kg/m <sup>3</sup>	AIREX	
Polyuréthane KAPEX C51 .60	10 mm	60 kg/m <sup>3</sup>	AIREX	
PVC C70.75	15 mm	80 kg/m <sup>3</sup>	AIREX	
PIR 050 Polyisocyanurate	15 mm	50 kg/m <sup>3</sup>	SAITEC	

Les caractéristiques mécaniques de résistance à la compression, ainsi que la conductivité thermique sont référencées dans le Tableau 10, en comparaison avec la formulation 4 préparée à 50°C dans la boîte métallique.

Tableau 10: Caractéristiques mécaniques de compression des mousses synthétiques.

	Densité moyenne $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Module d'Young (Mpa)	Densification (%)	$\sigma_{20\%}$ (Mpa)	$\sigma_{\max}$ (Mpa)	Conductivité thermique (W/mK)	Rapport $\sigma_{\max}/\rho$ ( $\times 10^9$ N.mm/g)
Formulation n°4 (50°C)	<b>60,8 ± 2,4</b>	10,66	82,97	0,17	<b>0,20</b>	0,0379	<b>2,96</b>
Phénolique PH060	<b>58,4 ± 3,5</b>	14,81	65,33	0,43	<b>0,43</b>	0,0385	<b>7,32</b>
Polyuréthane KAPEX C51 .60	<b>60,6 ± 0,3</b>	11,14	66,48	0,46	<b>0,47</b>	0,0407	<b>7,68</b>
Polyuréthane AIREX C51 .60	<b>43,8 ± 0,4</b>	5,13	73,81	0,23	<b>0,24</b>	0,0313	<b>5,33</b>
Polyuréthane SP060	<b>60,4 ± 0,3</b>	9,24	61,73	0,57	<b>0,60</b>	0,0366	<b>9,87</b>
PIR 050	<b>48,8 ± 0,4</b>	11,11	70,65	0,36	<b>0,37</b>	0,0320	<b>7,42</b>
PVC C70.75	<b>76,7 ± 0,7</b>	22,67	28,31	1,28	<b>1,36</b>	0,0389	<b>17,35</b>

Icotex a expérimenté la création de panneaux sandwichs de mousses synthétiques intégrés dans une structure fibreuse 3D grâce au procédé d'aiguilletage NAPCO ; tous les panneaux présentés, à l'exception de la mousse phénolique, ont pu être aiguilleté sans encombre par ce processus.

### **3.3 Développement de matériaux mousses sous forme de panneaux grâce au moussage sous presse**

La principale innovation qui a pu être apportée dans ces travaux sur les études des mousses de tannins, a été le moussage sous presse, à température et épaisseur contrôlée. Cette solution a été envisagée pour répondre aux besoins du projet qui nécessitait des matériaux sous forme de panneaux.

#### **3.3.1 Fabrication de panneaux pour les tests d'aiguilletage à la machine NAPCO dans le cadre du projet Icotex**

Parmi toutes les formulations développées dans le paragraphe 3.2, celles qui ont présenté les meilleurs compromis entre densité et résistance mécanique, les formulations n°4 et n°7, ont été choisies pour être testée en fabrication dans la presse à panneaux. Les formulations n°12 et n°13, qui sont dérivées de la formulation n°4 (respectivement avec ajout d'huile végétale réticulante, et de pMDI, Tableau 8) ont également été testées à titre de comparaison.

##### **3.3.1.1 Propriétés mécaniques**

###### **3.3.1.1.1 Propriétés en compression quasi-statique**

Les courbes de contrainte-déformation en compression sont données en Figure 44. Elles sont typiques de mousses élastique – plastique (formulation n°7) ou élastiques – fragiles (formulation n°4, 12 et 13). Le comportement différent de la formulation n°7 s'explique très facilement par la présence du plastifiant PEG 400 dans sa formulation, absent dans les autres. En conséquence de quoi la mousse est moins fragile. Ses valeurs de module et de résistance à la compression (cf. Tableau 11 ci-dessous), plus faibles que celles des autres échantillons, s'expliquent en revanche par sa densité, plus faible. Cette dernière contrôle en effet les propriétés, et leur augmentation est strictement corrélée à l'augmentation de la densité.

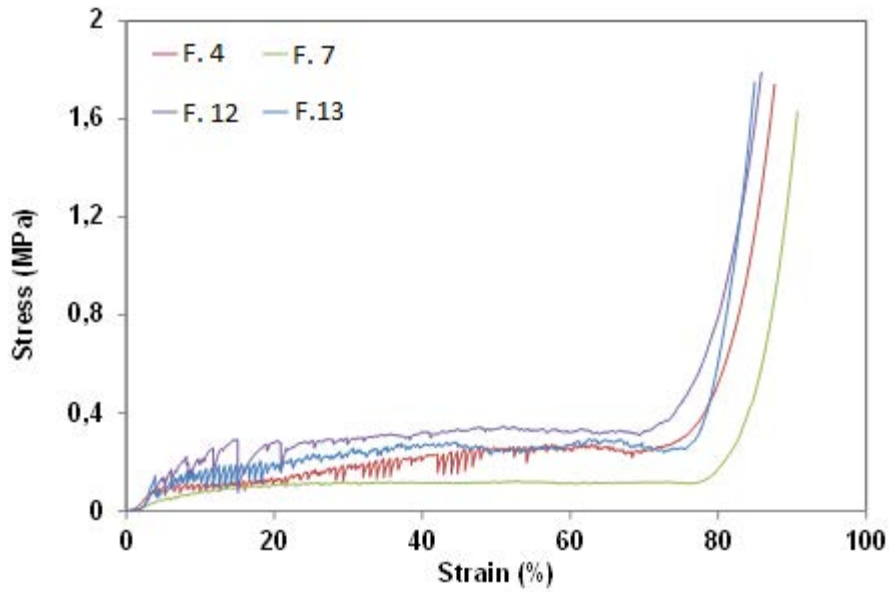
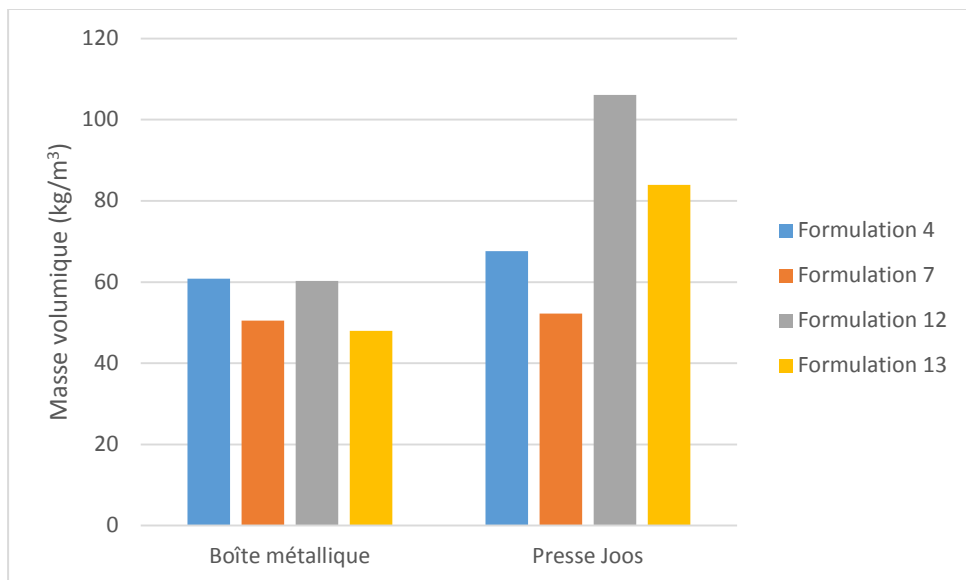


Figure 44: Courbes contrainte-déformation en compression des panneaux de mousses de formulations 4, 7, 12 et 13.

Les résultats des propriétés mécaniques des panneaux sont rassemblés dans le Tableau 11 et comparés avec ceux de formulations standard moussées en batch dans la boîte métallique 15cm × 15cm sans contrainte d'épaisseur. L'utilisation de la presse chauffante a donné des mousses de plus haute densité que leurs homologues obtenues dans la boîte, avec pour conséquence immédiate des valeurs de module et de résistance à la compression en moyenne plus élevées (Figure 45, Tableau 11).



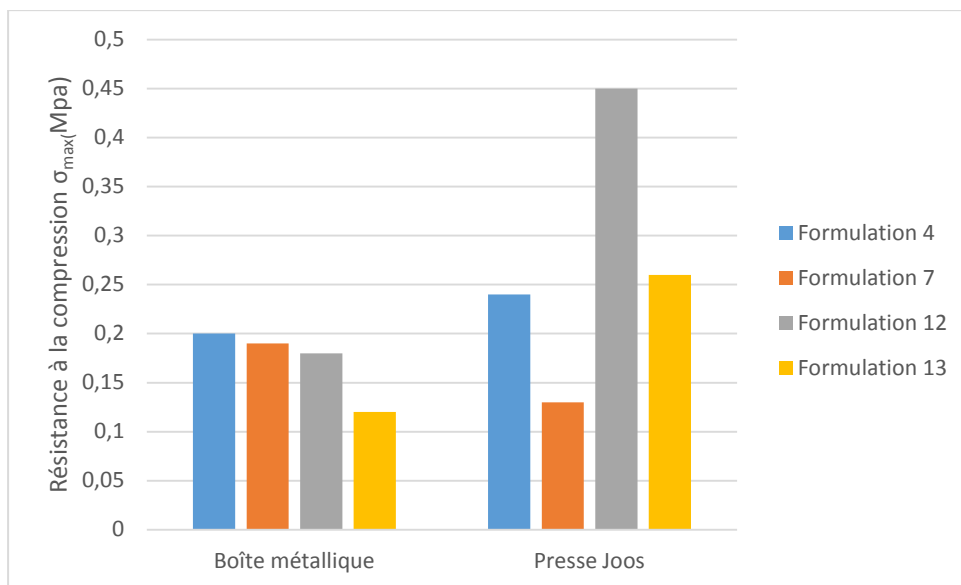


Figure 45: Densité apparente et résistance à la compression des mousses de formulations 4, 7, 12 et 13 préparées à 50°C dans la boîte métallique ou dans la presse à panneaux Joos du Cetelor.

La formulation n°7 est, à densité comparable, moins rigide que son homologue fabriquée dans la boîte métallique. Cela s’explique par le fait que la compression a fortement orienté la structure poreuse de la mousse, orientation mise en évidence par microscopie électronique à balayage (voir paragraphe 3.3.1.3). Les cellules sont en effet allongées dans le plan horizontal, donc dans le plan orthogonal à la direction de la pression appliquée, ce qui affaiblit la mousse sollicitée dans la même direction.

Tableau 11: Propriétés mécaniques en compression quasi-statique des matériaux de cœur préparés en presse chauffante.

Formulation	Lieu de moussage	Densité apparente moyenne $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Module d’Young (MPa)	Résistance maximale à la compression (MPa)	Rapport $\sigma_{\max}/\rho$ ( $\times 10^9$ N.mm/g)
4	Boîte métallique	60,8	10,66	0,20	<b>2,96</b>
4	Presse	67,6	2,369	0,24	<b>2,51</b>
7	Boîte métallique	50,5	3,97	0,19	<b>3,17</b>
7	Presse	52,2	1,887	0,13	<b>2,11</b>
12	Boîte métallique	60,3	7,35	0,18	<b>2,65</b>
12	Presse	106,1	5,712	0,45	<b>2,92</b>
13	Boîte métallique	48,0	3,51	0,12	<b>2,29</b>
13	Presse	83,9	7,188	0,26	<b>2,50</b>

Si on se réfère aux rapports entre la résistance à la compression et la masse volumique, on remarque que pour les formulations 4 et 7, la fabrication en presse diminue ce paramètre de performance, mais abaisse en même temps le module d'Young, ce qui rend les matériaux moins rigides et cassants.

Concernant les formulations 12 et 13, qui contiennent des additifs supplémentaires par rapport à la formulation n°4, le moussage en presse aboutit à des matériaux plus de 50% plus denses que ceux fabriqués dans la boîte métallique, alors que pour les formulations 4 et 7, la densité a peu varié de l'un à l'autre. Ces additifs semblent en effet apporter un surplus de viscosité à la résine, ayant pour conséquence un fluage horizontal plus difficile dans la presse au moment de l'expansion. Le volume atteint au moment du durcissement de la résine est donc plus faible, d'où une masse volumique plus importante.

### 3.3.1.1.2 Propriétés en flexion 3 points

La Figure 46 montre des courbes de contrainte-déformation en flexion d'échantillons de la formulation n°13 ; les pentes, donc les modules de flexion, sont globalement les mêmes, et la rupture se réalise entre 0,5 et 1mm.

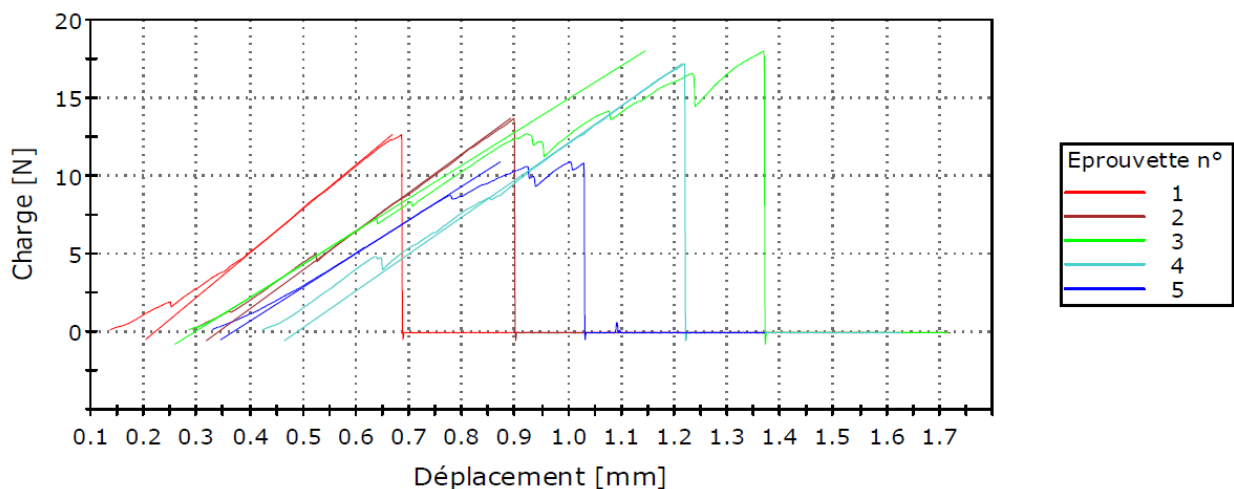


Figure 46: Courbes de contrainte-déformation en flexion des échantillons de panneau de mousse de la formulation n°13 préparé en presse chauffante (50°C, 14 mm d'épaisseur).

Les résultats moyens correspondant aux formulations 4, 7, 12 et 13 sont rassemblés en Tableau 12. Les mousses testées sont fondamentalement rigides, comme indiqué par la forme très caractéristique des courbes, indiquant une flexion élastique dans un domaine très étroit de déformation, suivi d'une rupture soudaine donc un caractère fragile. La rupture s'est produite pour les 4 échantillons testés à des déformations toujours inférieures à 3%. Les valeurs de module et de résistance à la flexion augmentent avec la densité des échantillons, qui sont tous



rigides et assez faciles à rompre. Comme attendu de par sa teneur en plastifiant, formulation n°7 est celle qui se déforme le plus facilement (module plus faible) et qui se déforme le plus (déformation à la rupture plus grande) avant de casser.

*Tableau 12: Propriétés mécaniques en flexion des matériaux de cœur préparés en presse chauffante (50°C, 14 mm d'épaisseur).*

<b>N° de formulation</b>	<b>Masse volumique (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Module de flexion (MPa)</b>	<b>Résistance à la flexion (MPa)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>
4	67,6	15,60	0,186	2.14
7	52,2	11,37	0,173	1.89
12	106,1	31,20	0,403	1.70
13	83,9	21,31	0,273	1.52

### 3.3.1.2 Conductivité thermique

Les conductivités thermiques des quatre panneaux figurent dans le Tableau 13. Leur évolution avec la densité est totalement conforme avec ce qui était attendu : elles sont corrélées. L'utilisation d'une presse chauffante par rapport à un système de moule d'une autre nature est donc sans effet sur la conductivité thermique finale.

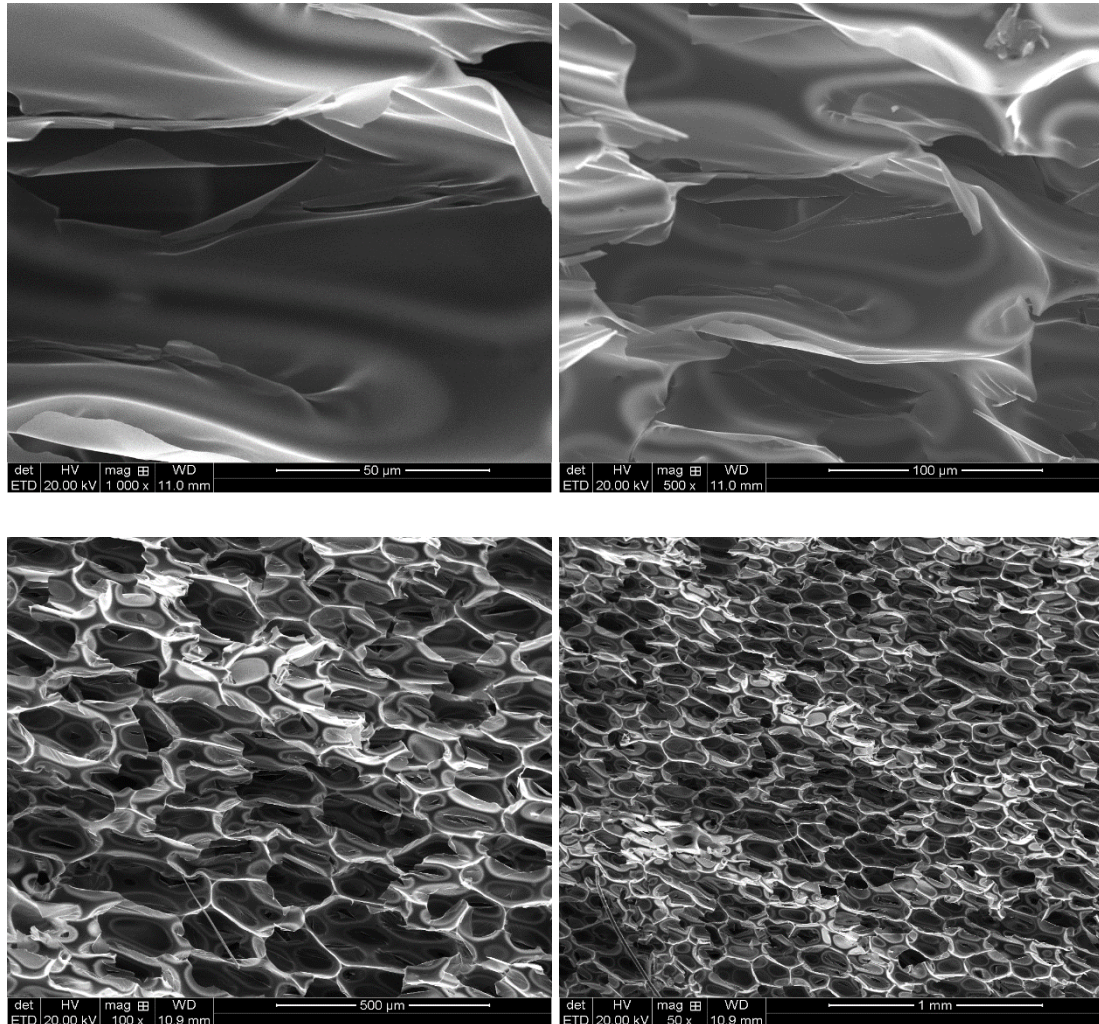
*Tableau 13: Conductivité thermique des panneau de mousse préparés en presse chauffante.*

<b>Formulation</b>	<b>Densité (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Conductivité thermique (W/m/K)</b>
4	67,6	0,0385
7	52,2	0,0350
12	106,1	0,0429
13	83,9	0,0400

### 3.3.1.3 Observations au microscope électronique à balayage

Les formulations 4, 7 et 12 ont été observées à différents grossissements, et les images sont données dans les Figure 47 à Figure 49. Toutes présentent des structures relativement, voire très homogènes, dans lesquelles les cellules individuelles sont clairement mises en évidence. Selon les cas, ces cellules sont plus ou moins connectées à leurs voisines au travers de fenêtres circulaires ou elliptiques. Néanmoins, la tendance est que la porosité est faiblement ouverte de par la présence de nombreuses membranes qui isolent plus ou moins bien les cellules les unes des autres. Il faut noter l'extrême finesse de ces membranes, expliquant probablement que certaines d'entre elles ont disparu au séchage de la mousse ou se

sont rompues. Les images de microscopie montrent en effet que de nombreuses membranes sont déchirées, et parfois absentes. Il est aussi intéressant de noter que la compression a produit l'aplatissement de cellules, à même d'expliquer l'affaiblissement de certaines propriétés mécaniques observées dans la section précédente.



*Figure 47: Images MEB de formulation n°4 à différents grossissements.*

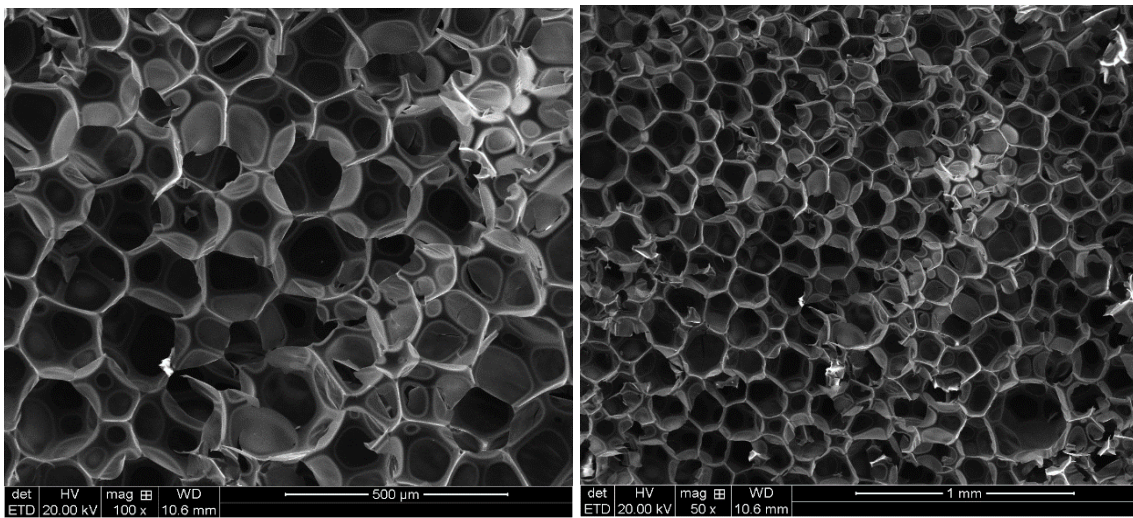
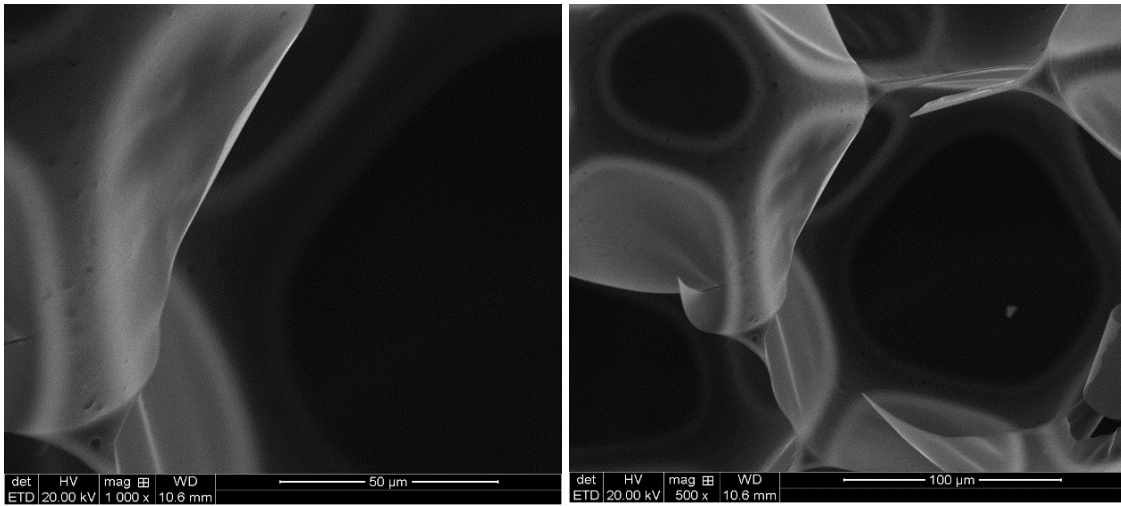
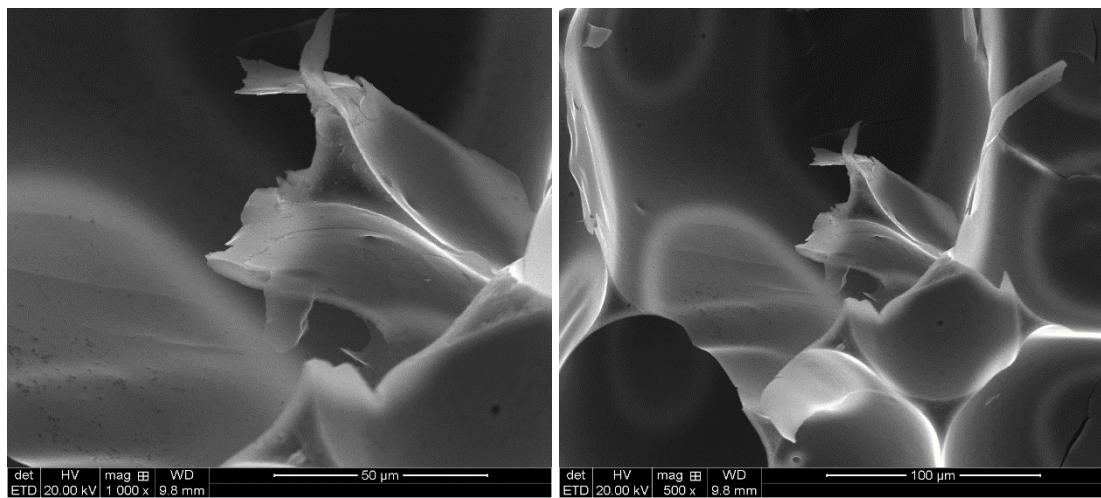
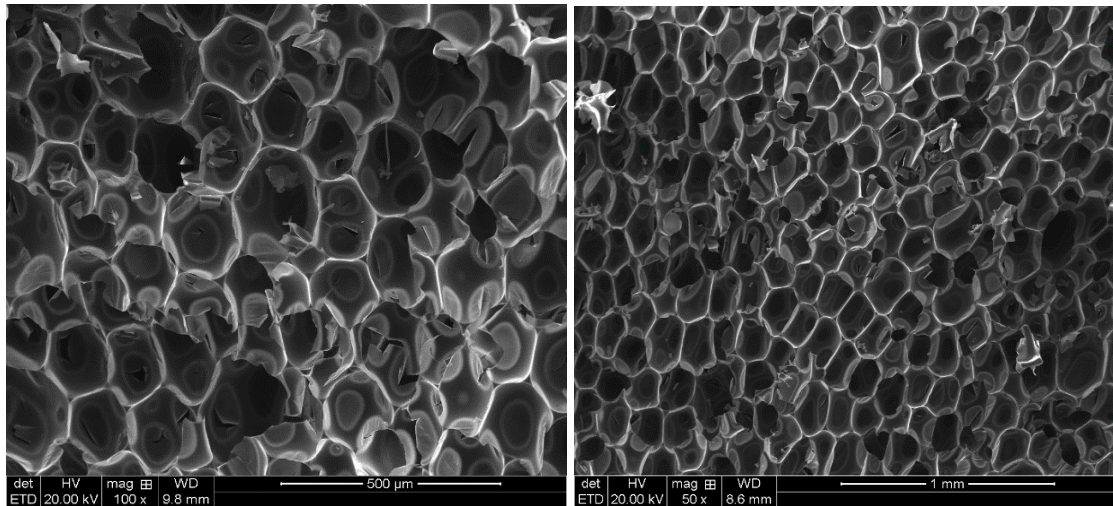


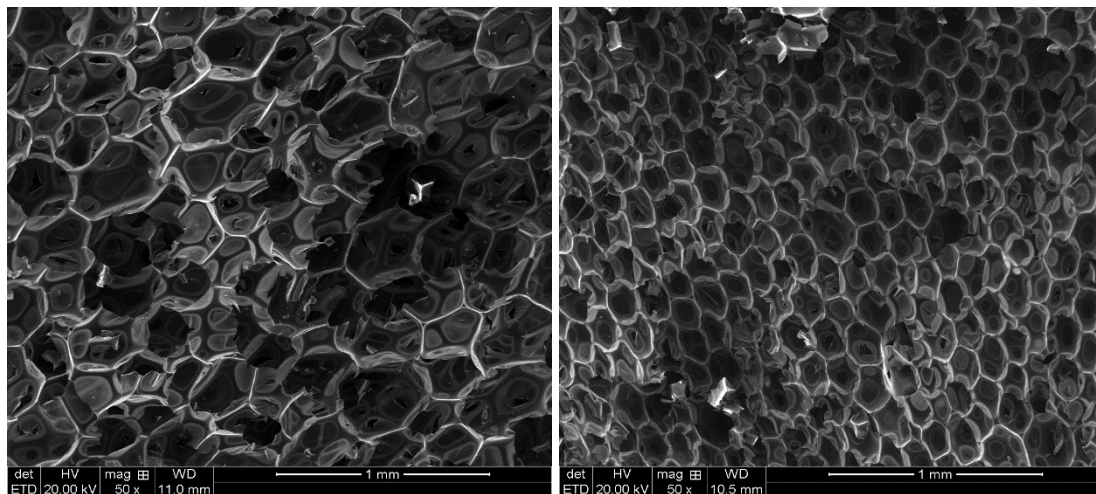
Figure 48; Images MEB de la formulation n°7 à différents grossissements.





*Figure 49: Images MEB de la formulation n°12 à différents grossissements.*

Enfin, si l'on compare la même formulation n°12 fabriquée à la presse avec la fabrication dans la boîte métallique sans contrainte d'épaisseur (Figure 50), le matériau obtenu dans la presse a une densité 1.8 fois supérieure et donc des cellules de plus faible diamètre.



*Figure 50: Comparaison entre la formulation 12 préparée dans la boîte métallique 15cm × 15cm (à gauche) et en presse à la même température de 50°C (à droite).*

#### 3.3.1.4 Profils de densité

La forme et l'orientation des cellules semblent être influencées par cette contrainte de moussage, avec éventuellement des effets sur la densité et les propriétés mécaniques du matériau. Des profils de densité ont été menés dans les épaisseurs des panneaux de formulations n°4 et n°7 (Figure 51), qui présentaient de bons rapports résistance à la compression/masse volumique, mais qui se différenciaient au niveau de la morphologie de

leurs cellules. Le premier présentait des cellules allongées dans le sens horizontal (Figure 47), et le second des cellules plutôt rondes (Figure 48).

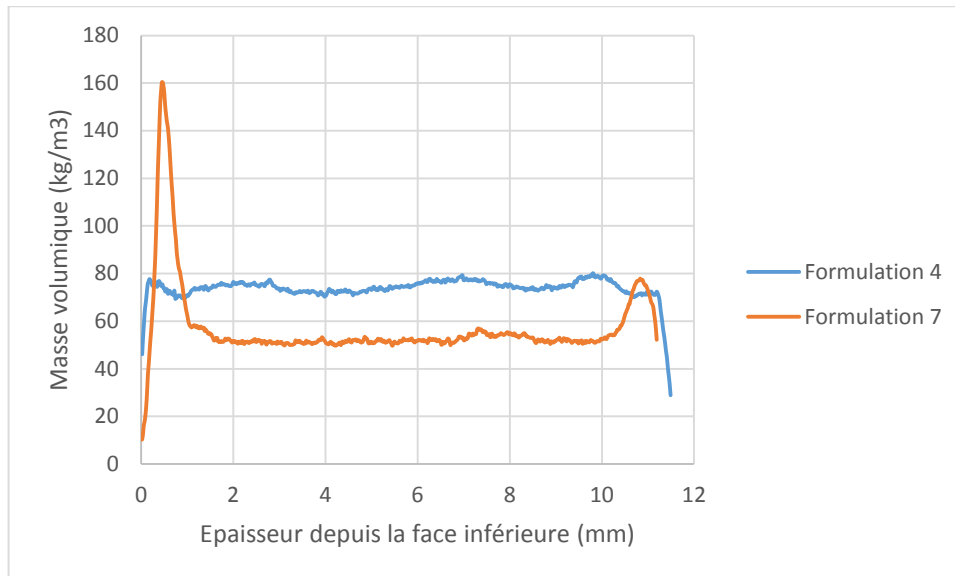


Figure 51: Profils de densité des panneaux de formulation 4 et 7 préparés à 50°C dans la presse, dans leur épaisseur.

Une différence notable apparaît : le panneau de formulation n°4 est plutôt constant en masse volumique, alors que celui de formulation n°7 présente des maxima dans les premiers millimètres sous ses deux surfaces, en particulier celle du dessous. Les clichés de MEB prises précédemment de ce dernier ont dû être prises dans la partie du milieu de l'épaisseur où la masse volumique est la plus faible ; car il est fort probable que les « peaux » plus denses soient faites de cellules plus allongées, voire écrasées. Le plateau inférieur de la presse est mis en contact avec la résine moussante que le plateau supérieur, atteint au bout d'un certain moment de la phase d'expansion. A partir de ce moment-là, la pression continue de croître dans la mousse en formation alors que la résine n'a pas encore durci, et l'expansion étant alors contrainte par la forme du lieu de moussage, celle-ci s'est opérée majoritairement dans les directions horizontales, tout en exerçant une pression résiduelle dans le sens vertical, qui se traduit par un écrasement des cellules au niveau de ses limites, c'est-à-dire les surfaces. Or, il apparaîtrait que les parois des cellules du bas soient plus épaisses que celles du haut pour expliquer cette haute valeur de densité, à cause de la migration de l'agent moussant vers le haut (et probablement favorisé par la température de 50°C), alors que la hausse plus modeste en haut serait seulement due à des cellules plus aplaties que celles du centre.

Dans la formulation n°4, cette masse volumique à peu près constante dans l'épaisseur suggérerait que cette morphologie de cellules aplaties ait été la même dans toute l'épaisseur

du panneau, ce qui signifierait que le phénomène rhéologique de réarrangement spatial homogène des cellules dans l'épaisseur (et donc de la densité) a pu se stabiliser avant que la résine n'ait commencé à durcir, ce qui n'a pas été le cas pour la formulation n°7 où la résine a durci avant. De même on ne retrouve pas la densification de la face inférieure du panneau qui serait due au dégazage, sans doute parce que l'émulsification du pentane était plus stable avec la formulation n°4.

Il apparaît donc que les formulations et les conditions de préparations soient très déterminantes dans la morphologie intérieure des panneaux (voir paragraphe 3.1.2) ; aussi, une étude a été menée indépendamment du projet Icotex, sur des formulations « standards » pour étudier ces phénomènes en une première approche avec les paramètres les plus simples (paragraphe 3.3.2).

#### 3.3.1.5 Résultats des essais d'aiguilletage NAPCO

Les éléments de panneaux obtenus par moussage dans la presse ont été découpés et insérés dans des panneaux de mousses synthétiques (PIR) plus larges et de même épaisseur, puis recouverts de mats de non-tissé sur leur face inférieure et supérieure avant d'être passés dans l'aiguilleteuse NAPCO Lab-500 du Cetelor. Les mousses ressortaient de la machine en morceaux comme dans les essais avec les échantillons faits dans la boîte métallique, ou partiellement cassées dans le meilleur des cas (Figure 52), où une grande proportion de pMDI a été ajoutée à la formulation.

Ainsi, malgré les modifications apportées aux formulations, il apparaîtrait que les mousses à base de tannins et d'alcool furfurylique ne soient pas adaptables au procédé NAPCO.



*Figure 52: Aspect d'un élément de panneau de mousse de tannins après passage dans l'aiguilleuse NAPCO, en enlevant le mat de non-tissé: le matériau est partiellement détruit.*

### 3.3.2 Etude comparative sur les formulations « standards » de Mimosa et de Quebracho

L'étude sur des fabrications « standards » de mousses de tannins sans tensioactifs dans la presse à panneaux a été menée avec des analyses de densité (apparentes et profils d'épaisseur) et des observations de morphologie cellulaire au microscope électronique à balayage, ainsi qu'avec des mesures de conductivité thermiques et de résistance à la compression.

En raison du retard de certaines mesures, ces résultats ne sont pas présentés ici car ils font l'objet d'une publication sur le point d'être soumise dans une revue internationale.

## CONCLUSION

Ces différents travaux sur les mousses à base de tannins et d'alcool furfurylique ont mis en évidence l'importance du choix de la formulation et des conditions de préparation, notamment en termes de température et de forme du lieu de moussage.

Les mousses préparées dans une boîte carrée en métal ont pu donner plusieurs échantillons de masses volumiques à peu près équivalentes, en permettant de varier plusieurs paramètres à la fois. Beaucoup de formulations et d'essais ont été menés ainsi ; de ce fait, ce chapitre présente les principaux résultats de développement pour le projet Icotex. Le comportement mécanique des mousses en compression est globalement corrélé à la valeur de la densité, mais certaines formulations présentaient des rapports densité/résistance mécanique plus importantes que d'autres, bien que ces valeurs ne restent nettement inférieures à celles de mousses synthétiques.

L'étude des rôles des tensioactifs et des plastifiants permettrait une recherche des paramètres optimales pour les propriétés visées ; cela impose toutefois une analyse des données telles que l'Analyse en Composantes Principales (ACP), dont il faut prendre en main les outils, et qui suppose plusieurs plans d'expériences avec répétition d'essais de fabrication d'échantillons, ce qui prendrait énormément de temps, compte tenu des multiples possibilités d'adaptation des formulations.

Le développement des formulations de mousses de tannins ont été orientés dans le développement de matériaux de mousse sous forme de panneaux dans afin de s'adapter aux conditions pratiques de l'aiguilletage NAPCO. Des matériaux ont ainsi été préparés par moussage dans une presse chauffante, conventionnellement utilisée pour la fabrication de panneaux à base de fibres de bois. Ces panneaux de mousses de tannins sont en définitive de très bons isolants thermiques. Leur comportement mécanique est élastique-plastique ou élastique-fragile selon les formulations. Le premier type a des valeurs de module et de résistance à la compression plus faibles mais est moins friable que le second. En flexion, la rupture a toujours lieu pour des déformations inférieures à 3%. Les matériaux obtenus en presse chauffante peuvent être homogènes, selon la formulation et les conditions environnementales, ou présenter des « peaux » plus denses sur leur face inférieure et supérieure. Enfin, d'après les observations en microscopie électronique, la porosité des mousses est dans l'ensemble plutôt fermée à défaut de l'être totalement.



Cependant, ces éléments de panneaux n'étaient pas non plus adaptés à l'aiguilletage NAPCO, et étaient complètement ou partiellement détruits.

L'axe de recherche/développement s'était concentré sur des formulations à base de tannins et d'alcool furfurylique ; or au vu des résultats, ces formulations, malgré les variations qui ont pu être apportées, ne seraient donc pas adaptées au process de fabrication de composites déjà mis en place. Pour répondre aux contraintes mécaniques dynamiques imposées par les machines d'aiguilletage NAPCO, il faudrait plutôt s'orienter sur des formulations de type polyuréthane ; de telles mousses fabriquées avec des tannins sans alcool furfurylique existent et sont même flexibles selon les composants des formulations utilisés [55]. Cependant, la principale difficulté rencontrée lors de premiers essais a été la trop grande vitesse d'induction après l'ajout de l'élément isocyanate (pMDI) ; il était alors impossible d'obtenir une mousse homogène dans un récipient plus volumineux que 100 mL, et encore moins sous forme de panneaux, avec les moyens à disposition. De plus, la grande proportion d'isocyanates de ces formulations diminue la part biosourcée du produit final, d'autant plus que ces espèces chimiques sont toxiques, très réactives et à manipuler avec précaution.

Ces dernières constatations ont ainsi été à l'origine d'une réflexion sur la fabrication de polyuréthanes à base de tannins, en utilisant des produits moins toxiques, ce qui a aboutit aux travaux présentés dans la troisième partie de cette thèse.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Vasile, L. Van Langenhove, and S. De Meulemeester, “Effect of Production Process Parameters on Different Properties of a Nonwoven Spacer Produced on a 3D Web Linker®,” *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 14, no. 4 (58), pp. 68–74, 2006.
- [2] G. Le Roy and Y. Le Roy, “DOUBLE STRIKING NEEDLE LOOM,” WO9611294 (A1), 18-Apr-1996.
- [3] M. A. Dweib, B. Hu, A. O’Donnell, H. W. Shenton, and R. P. Wool, “All natural composite sandwich beams for structural applications,” *Compos. Struct.*, vol. 63, no. 2, pp. 147–157, Feb. 2004.
- [4] G. Le Roy and G. Romigou, “PERFORATED-CORE COMPOSITE PANEL, DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SUCH A PANEL,” WO2009125124 (A2, 15-Oct-2009.
- [5] G. Le Roy, “PANEL WITH HIGH STRUCTURAL STRENGTH, AND DEVICE AND METHOD FOR MAKING SUCH PANEL,” WO2009047449 (A3), 16-Apr-2009.
- [6] G. Le Roy, “Composite panel, apparatus and process for its manufacture,” EP1686210 (B1), 06-Nov-2013.
- [7] C. Lainé, “Contribution à la modélisation du comportement mécanique de structures sandwichs 3D par homogénéisation périodique,” Université de Lille 1, 2013.
- [8] A. Sauget, “Développement de matériaux composites fibreux hautes performances à matrice bio-sourcée,” Université de Lorraine, Epinal, 2014.
- [9] J. E. Taylor, “The Structure of Singularities in Soap-Bubble-Like and Soap-Film-Like Minimal Surfaces,” *Ann. Math.*, vol. 103, no. 3, p. 489, May 1976.
- [10] D. Weaire and R. Phelan, “The physics of foam,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 8, no. 47, pp. 9519–9524, Nov. 1996.
- [11] J.-L. Salager and L. Choplin, “Mousses - Formation, formulation et propriétés.” *Techniques de l’Ingénieur*, 10-Mar-2008.
- [12] *Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture, and applications*. Park Ridge, N.J., U.S.A: Noyes Publications, 1995.
- [13] X. Li, “Mousses rigides et élastiques à base d’albumine - Préparation, caractérisation et modification,” Université de Lorraine, Epinal, 2013.
- [14] C. A. Cateto, M. F. Barreiro, C. Ottati, M. Lopretti, A. E. Rodrigues, and M. N. Belgacem, “Lignin-based rigid polyurethane foams with improved biodegradation,” *J. Cell. Plast.*, vol. 50, no. 1, pp. 81–95, Sep. 2013.
- [15] H. Hatakeyama and T. Hatakeyama, “Advances of Polyurethane Foams Derived from Lignin,” *J. Renew. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 113–123, Apr. 2013.
- [16] H. Jeong, J. Park, S. Kim, J. Lee, and N. Ahn, “Compressive viscoelastic properties of softwood kraft lignin-based flexible polyurethane foams,” *Fibers Polym.*, vol. 14, no. 8, pp. 1301–1310, Sep. 2013.
- [17] O. Faruk and M. Sain, “Continuous Extrusion Foaming of Lignin Enhanced Thermoplastic Polyurethane (TPU),” *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 7, no. 3, pp. 309–314, Jul. 2013.
- [18] H. Hatakeyama, A. Hirogaki, H. Matsumura, and T. Hatakeyama, “Glass transition temperature of polyurethane foams derived from lignin by controlled reaction rate,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 3, pp. 1075–1082, Apr. 2013.
- [19] N. E. Meikleham and A. Pizzi, “Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, no. 11, pp. 1547–1556, Sep. 1994.
- [20] G. Tondi, A. Pizzi, H. Pasch, and A. Celzard, “Structure degradation, conservation and rearrangement in the carbonisation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams – A

- MALDI-TOF investigation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 5, pp. 968–975, May 2008.
- [21] G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, and A. Celzard, “Tannin-based carbon foams,” *Carbon*, vol. 47, no. 6, pp. 1480–1492, May 2009.
- [22] G. Tondi, A. Pizzi, and R. Olives, “Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels,” *Maderas Cienc. Tecnol.*, vol. 10, no. 3, 2008.
- [23] G. Tondi and A. Pizzi, “Tannin-based rigid foams: Characterization and modification,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 29, no. 2–3, pp. 356–363, Mar. 2009.
- [24] G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi, G. Du, V. Fierro, and A. Celzard, “Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 21, pp. 5162–5169, Nov. 2009.
- [25] A. Celzard, M. C. Basso, A. Pizzi, and V. Fierro, “Mousses rigides à base de tanins de type procyanidine ou prodelpinidine et leur procede de preparation,” WO/2013/026974, 28-Feb-2013.
- [26] A. Celzard, W. Zhao, A. Pizzi, and V. Fierro, “Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 16–17, pp. 4438–4446, Jun. 2010.
- [27] M. C. Basso, “Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 378–382, Dec. 2011.
- [28] M. C. Basso, S. Giovando, A. Pizzi, A. Celzard, and V. Fierro, “Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 49, pp. 17–22, Aug. 2013.
- [29] C. Lacoste, M. C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, D. Garcia, and A. Celzard, “Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 45, pp. 401–405, Feb. 2013.
- [30] X. Li, M. C. Basso, V. Fierro, A. Pizzi, and A. Celzard, “Chemical Modification of Tannin/Furanic Rigid Foams by Isocyanates and Polyurethanes,” *Maderas Cienc. Tecnol.*, vol. 14, no. 3, pp. 257–265, 2012.
- [31] X. Li, H. A. Essawy, A. Pizzi, L. Delmotte, K. Rode, D. Nouen, V. Fierro, and A. Celzard, “Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester),” *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 12, Nov. 2012.
- [32] A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, and J. Torero, “Flammability assessment of tannin-based cellular materials,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 4, pp. 477–482, Apr. 2011.
- [33] G. Tondi, “Developpement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovants – Mousses rigides et produits de préservation bois,” PhD Thesis, Université Henri Poincaré - Nancy 1, France, 2009.
- [34] R. Narayan, “Polymeric Materials from Agricultural Feedstocks,” in *Polymers from Agricultural Coproducts*, vol. 575, M. L. Fishman, R. B. Friedman, and S. J. Huang, Eds. Washington, DC: American Chemical Society, 1994, pp. 2–28.
- [35] G. Lay, D. J. Lentz, J. Rehm, J.-P. Sachetto, J. Silbiger, R. F. Stepto, and M. Thoma, “Polymer compositions containing destructured starch - Google Brevets,” US5095054, 10-Mar-1992.
- [36] C. Bastioli, V. Bellotti, L. Del Giudice, G. Del Tredici, R. Lombi, and A. Rallis, “Articles biodégradables à base d’amidon et leur procédé de production,” WO 9010671 (A1), 20-Sep-1990.
- [37] B. Košíková, A. Gregorová, A. Osvald, and J. Krajčovičová, “Role of lignin filler in stabilization of natural rubber-based composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 2, pp. 1226–1231, Jan. 2007.

- [38] I. Šimkovic, "What could be greener than composites made from polysaccharides?," *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, no. 4, pp. 759–762, Nov. 2008.
- [39] S. Antonsson, G. Henriksson, M. Johansson, and M. E. Lindström, "Low Mw-lignin fractions together with vegetable oils as available oligomers for novel paper-coating applications as hydrophobic barrier," *Ind. Crops Prod.*, vol. 27, no. 1, pp. 98–103, Jan. 2008.
- [40] C. Lacoste, A. Pizzi, M.-C. Basso, M.-P. Laborie, and A. Celzard, "Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART I. Formulation," *Ind. Crops Prod.*, vol. 52, pp. 450–456, Jan. 2014.
- [41] C. Lacoste, M. C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard, and V. Fierro, "Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties," *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, pp. 245–250, May 2013.
- [42] A. Gandini, "Furans in polymer chemistry," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 1203–1379, 1997.
- [43] R. Aguilar, J. . Ramirez, G. Garrote, and M. Vázquez, "Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse," *J. Food Eng.*, vol. 55, no. 4, pp. 309–318, Dec. 2002.
- [44] B. M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, A. H. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju, and K. S. Rama Rao, "A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol," *Catal. Commun.*, vol. 4, no. 6, pp. 287–293, Jun. 2003.
- [45] P. Carey and M. Lott, "Sand binder systems part V - Furan no-bake," *Foundry Manag. Technol.*, vol. 123, no. 17, pp. 26–30, 1995.
- [46] L. Y. Foo and R. W. Hemingway, "Condensed Tannins: Reactions of Model Compounds with Furfuryl Alcohol and Furfuraldehyde," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 135–158, Jan. 1985.
- [47] A. Nicollin, "Développement de matériaux composites écologiques à base de résines de tannins et de renforts de fibres végétales," Université de Lorraine, Epinal, 2014.
- [48] X. Li, A. Pizzi, C. Lacoste, V. Fierro, and A. Celzard, "Physical Properties of Tannin/Furanic Resin Foamed With Different Blowing Agents," *BioResources*, vol. 8, no. 1, pp. 743–742, 2013.
- [49] A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, and J. Torero, "Flammability assessment of tannin-based cellular materials," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 4, pp. 477–482, Apr. 2011.
- [50] X. Li, M. C. Basso, F. L. Braghiroli, V. Fierro, A. Pizzi, and A. Celzard, "Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams," *Carbon*, vol. 50, no. 5, pp. 2026–2036, Apr. 2012.
- [51] X. Li, A. Pizzi, M. Cangemi, V. Fierro, and A. Celzard, "Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams," *Ind. Crops Prod.*, vol. 37, no. 1, pp. 389–393, May 2012.
- [52] J. Bikard, "Fabrication des mousses en polyuréthane." *Techniques de l'Ingénieur*, 10-Oct-2009.
- [53] R. Bouayad, J. Bikard, and J.-F. Agassant, "Compressible flow in a plate/plate rheometer: application to the experimental determination of reactive expansion's models parameters for polyurethane foam," *Int. J. Mater. Form.*, vol. 2, no. 4, pp. 243–260, Dec. 2009.
- [54] A. Pizzi, "Extended durability by the chemical fixation of unsaturated alkyd surface finishes to wood," *Holzforsch. Holzverwert.*, vol. 42, no. 6, pp. 107–109, 1990.
- [55] M. C. Basso, S. Giovando, A. Pizzi, H. Pasch, N. Pretorius, L. Delmotte, and A. Celzard, "Flexible-elastic copolymerized polyurethane-tannin foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 13, p. n/a–n/a, Jul. 2014.

**TROISIEME PARTIE : DEVELOPPEMENT DE  
POLYMERES POLYURETHANES BIOSOURCES DE  
TANNINS SELON UN PROCEDE SANS UTILISATION  
D'ISOCYANATES – ANALYSE ET APPLICATIONS  
POTENTIELLES**

# SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>181</b>
<b>2</b>	<b>ETAT DE L'ART.....</b>	<b>182</b>
2.1	LES POLYURETHANES SOUS TOUTES LES FORMES.....	182
2.1.1	<i>Les réactions de synthèse.....</i>	<i>182</i>
2.1.2	<i>Les mousses polyuréthanes.....</i>	<i>184</i>
2.2	VERS LA NON UTILISATION DES ISOCYANATES A PARTIR DE L'OLEOCHIMIE .....	185
2.3	... ET A PARTIR DE LA CHIMIE DES TANNINS ? .....	187
2.3.1	<i>Le carbonate utilisé.....</i>	<i>187</i>
2.3.2	<i>La diamine utilisée .....</i>	<i>188</i>
2.3.3	<i>Première expérience avec les tannins hydrolysables de châtaignier .....</i>	<i>188</i>
2.3.4	<i>Expériences avec des tannins condensés .....</i>	<i>190</i>
<b>3</b>	<b>PROCÉDURES .....</b>	<b>192</b>
3.1	PROCOLES .....	192
3.1.1	<i>Premières expériences à partir des tannins hydrolysables avec l'hexaméthylènediamine</i> <i>192</i>	
3.1.2	<i>Expériences avec différents tannins condensés et l'hexaméthylènediamine.....</i>	<i>192</i>
3.2	ANALYSES .....	192
3.2.1	<i>Polyuréthanes à partir des tannins hydrolysables de châtaignier .....</i>	<i>192</i>
3.2.2	<i>Polyuréthanes à partir de quatre tannins condensés.....</i>	<i>193</i>
3.3	PREMIÈRES APPLICATIONS ENVISAGEES .....	195
3.3.1	<i>L'imprégnation du bois avec les tannins de châtaignier.....</i>	<i>195</i>
3.3.2	<i>Des finitions pour les produits en bois .....</i>	<i>196</i>
3.3.3	<i>Mesure de l'angle de contact des surfaces traitées avec des gouttelettes d'eau</i>	<i>197</i>
<b>4</b>	<b>RÉSULTATS.....</b>	<b>197</b>
4.1	POLYURETHANES A PARTIR DE TANNINS HYDROLYSABLES DE CHATAIGNIER ET D'HEXAMETHYLENEDIAMINE	197
4.1.1	<i>Analyse MALDI-TOF.....</i>	<i>198</i>
4.1.2	<i>Analyse <sup>13</sup>C RMN du solide.....</i>	<i>203</i>
4.1.3	<i>Analyse infrarouge (FTIR).....</i>	<i>207</i>
4.2	POLYURETHANES A PARTIR DE TANNINS CONDENSES ET D'HEXAMETHYLENEDIAMINE .....	208
4.2.1	<i>Analyse infrarouge (FTIR).....</i>	<i>208</i>
4.2.2	<i>Analyse MALDI-TOF.....</i>	<i>210</i>
4.2.3	<i>Analyses en GPC.....</i>	<i>217</i>
4.2.4	<i>Analyse thermogravimétrique (TGA) .....</i>	<i>220</i>
4.3	ESSAIS D'APPLICATION EN IMPREGNATION DU BOIS.....	223

4.4	ESSAIS D'APPLICATION EN PRODUIT DE FINITION DU BOIS .....	224
<b>CONCLUSION</b> .....		<b>230</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....		<b>232</b>

# 1 INTRODUCTION

Après un certain temps de travaux sur les mousses de tannins, certaines gênes se sont fait ressentir. L'avantage apporté par les formulations à base de tannins et d'alcool furfurylique par rapport aux mousses synthétiques réside dans la grande part d'éléments chimiques issus du végétal et donc de sources renouvelables dans les produits finaux. Cependant, l'origine végétale ne garantit pas forcément la non-toxicité des produits pour l'homme.

L'alcool furfurylique ainsi que la solution de formaldéhyde, utilisés dans la synthèse des mousses à base de tannins sont particulièrement problématiques dans la préparation de ces dernières. Ils sont tous les deux susceptibles de provoquer le cancer et toxiques par inhalation (source INRS). Lors des manipulations en laboratoire, il n'était pas toujours possible d'opérer sous la hotte, notamment lorsqu'il fallait déplacer les mousses en expansions jusqu'à une étuve ventilée pour le contrôle de la température. De même, lors des expériences de moussage dans la presse à panneau, le mélange final devait se faire à proximité de celle-ci, à l'air libre.

Si on peut parfois se passer du formaldéhyde dans les formulations, il n'en va pas de même pour l'alcool furfurylique qui est l'élément principal déclencheur du processus de moussage. En outre, les autres éléments testés au Lermab qui peuvent réagir avec les tannins et former des mousses en se passant de l'utilisation d'alcool furfurylique sont les isocyanates, de type pMDI en l'occurrence. Les mousses ainsi obtenue sont des matériaux polyuréthanes, plus résistant mécaniquement que les mousses tannins/furannique [1]. Cependant, ces isocyanates sont d'une part issus de ressources pétrochimiques, ce qui diminue la part « verte » des mousses, et sont d'autre part également toxiques et susceptibles de provoquer le cancer (source INRS) car hautement réactifs.

Un compromis idéal serait d'arriver à obtenir un polymère qui rassemble à la fois :

- Une haute teneur en constituants d'origine végétale,
- Une synthèse dans des conditions saines pour la santé et respectueuses de l'environnement,
- Des propriétés qui se rapprochent de celles des polyuréthanes en prévision de son utilisation dans des applications telles que les mousses.

Dans un premier temps, la synthèse d'un tel polyuréthane doit d'abord être vérifiée comme étant possible avant d'envisager une utilisation dans la formulation de mousses, qui



soulève d'autres problématiques (voir paragraphe 3.1 de la deuxième partie sur le développement de matériaux de mousses de tannins).

## 2 ETAT DE L'ART

### 2.1 Les polyuréthanes sous toutes les formes

Ils sont utilisés pour les colles, les laques, les tissus, la décoration, l'industrie automobile, etc. Dans les années 1970, l'utilisation de l'uréthane pour les roues a par exemple révolutionné les sports sur roulettes (patin à roulettes, planche à roulettes). Il se trouve aussi dans certains jouets.

La littérature relative aux polyuréthanes est ainsi extrêmement abondante ; en effet, ils font partie de notre quotidien tant leur domaines d'applications est vaste, autant que leurs voies de synthèse et de mise en forme.

#### 2.1.1 Les réactions de synthèse

Les polyuréthanes sont des produits de synthèse déjà fabriqués dans les années 1940. Un polyuréthane est un polymère d'uréthane, usuellement produit à partir de la réaction entre un isocyanate et un alcool conformément à la réaction suivante (Figure 1):

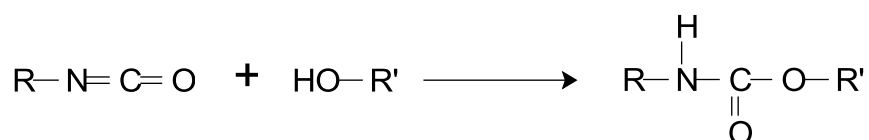
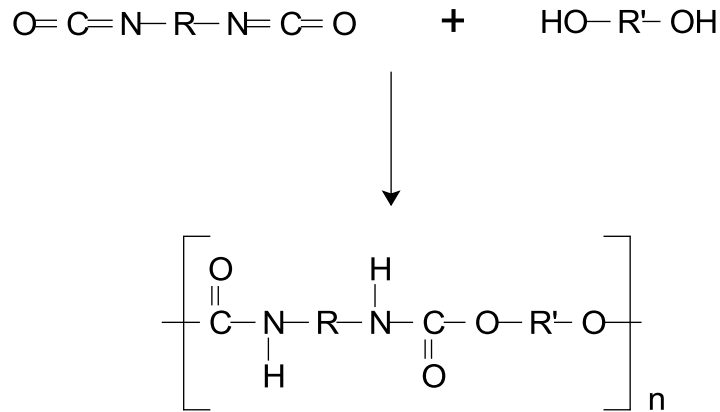


Figure 1: Réaction entre un isocyanate et un alcool formant une liaison uréthane.

Cette réaction était connue depuis plusieurs décennies lorsqu'en 1937, Otto Bayer découvrit comment en faire un plastique utilisable, exempt de polyisocyanate et polyol. Les technologies de l'uréthane ont été amenées aux États-Unis en 1953 par Jean-Pierre Abbat et Fritz Hartmann. L'essor des polyuréthanes intervint quelques années plus tard (1960) avec l'apparition des mousses rigides. Cependant, il faut attendre 1985 pour voir apparaître le marché des mousses souples.

La réaction est du type polyaddition exothermique (Figure 2). Elle s'effectue entre un groupement hydroxyle (-OH), par la présence d'un hydrogène libre et d'un groupement isocyanate (-NCO) [2]. Les réactions avec les isocyanates, amines, urée ou uréthanes

augmentent le taux de ramifications des polymères linéaires et la tenue thermique. Les vitesses de réactions sont très différentes selon des espèces chimiques utilisées, et modulables par l'utilisation de catalyseurs.



*Figure 2: Réaction de polyaddition d'un diisocyanate avec un polyol pour former un polyuréthane.*

La base de la chimie des polyuréthanes est la haute réactivité des isocyanates. Ils réagissent facilement avec tous les composés qui contiennent des atomes d'hydrogène «actif». Ceux-ci sont principalement des composés contenant des radicaux OH et NH. Lorsque le groupe isocyanate (NCO) réagit avec les alcools, les amines, les acides carboxyliques et l'eau, des liaisons uréthane, urée et amide sont formées (Figure 3). La réaction avec l'eau est importante pour la production de mousses, car, pendant la réaction, du CO<sub>2</sub> gazeux est dégagé et agit comme un agent d'expansion « chimique ».

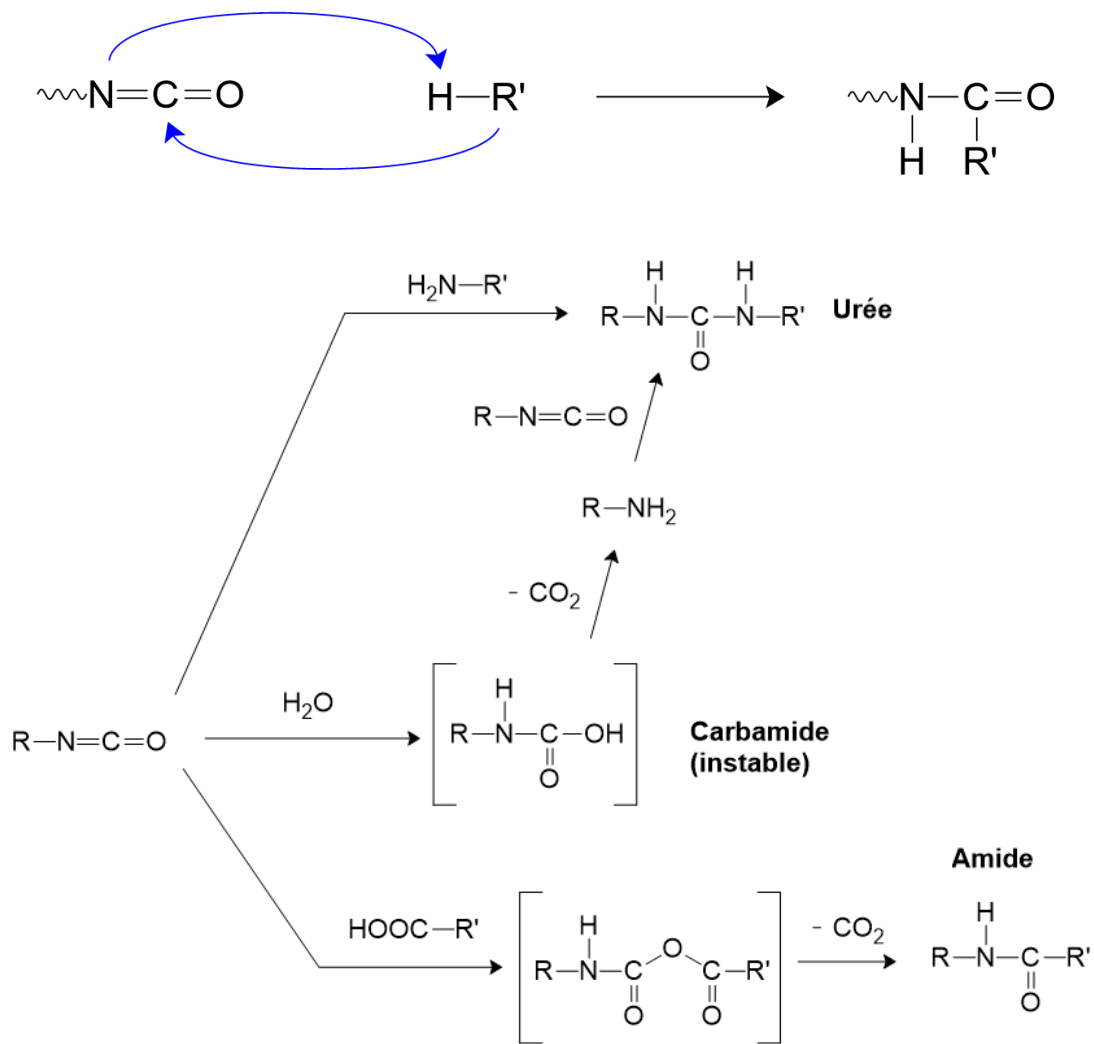


Figure 3: Equations de réactions du groupe isocyanate avec les amines, l'eau et les acides carboxyliques.

### 2.1.2 Les mousses polyuréthanes

Même si, du fait de la législation, les principaux gaz à effet de serre (notamment les chlorofluorocarbures) ont aujourd'hui été bannis de la production des mousses, l'agent d'expansion du polyuréthane reste le dioxyde de carbone. Techniquement, deux grandes voies sont utilisées pour le moussage des polymères, qu'il s'agisse de mousses rigides ou souples [2]:

- Le moussage par utilisation d'un fluide supercritique (gaz pressurisé ou gaz volatil dissout dans le mélange de réactifs au sein d'un moule fermé). Cependant ce procédé reste mieux adapté au moussage des thermoplastiques, mais peut également être utilisé pour le moussage du polyuréthane. On utilise

alors en général un système d'extrusion, le moussage étant réalisé en sortie de filière par dépression brutale du mélange ;

- Le moussage chimique par libération d'un gaz ; l'agent de moussage utilisé pour la fabrication de la mousse est soit un liquide (qui réagit avec les constituants du mélange réactionnel pour libérer un gaz formateur de cellules), soit dans de plus rares cas un solide (agent porogène physique). Dans le cas du polyuréthane, on utilise en général l'eau qui réagit avec l'isocyanate pour dégager du dioxyde de carbone responsable du moussage. Des agents d'expansion complémentaires peuvent être nécessaires, notamment pour fabriquer des mousses à faible densité. Le dichlorométhane a remplacé le fréon depuis 1995 (Accords de Montréal). Deux voies sont possibles pour la mise en œuvre par moussage chimique : la coulée et l'injection.

## **2.2 Vers la non utilisation des isocyanates à partir de l'oléochimie**

Récemment, au cours d'un travail de thèse financée par Novance, des chercheurs du Lermab de Nancy se sont orientés vers l'utilisation d'hydroxypolyuréthanes biosourcés pour des applications d'imprégnations du bois, afin d'augmenter la stabilité dimensionnelle du matériau et sa résistance à l'attaque fongique causée par la pourriture brune *Poria placenta*.

Ces hydroxypolyuréthanes seraient obtenus, non pas par la réaction classique de polyols sur des di-isocyanates mais par condensation de diamines sur des polycarbonates cycliques dérivés de glycérol tels que le carbonate de glycérol et le dicarbonate de polyglycérol. Même si les méthodes jusque-là développées n'utilisent pas exclusivement des produits d'origine végétale et peu toxiques, l'objectif était de limiter au maximum l'utilisation de produits pouvant poser des problèmes au niveau environnemental. Le carbonate de glycérol et le polyglycérol sont des produits peu toxiques issus de la filière oléochimique [3]. Des chercheurs de l'Université de Cardiff ont également mis au point une voie de synthèse du carbonate de glycérol n'utilisant que des composés d'origine naturelle : du glycérol, de l'urée et des catalyseurs minéraux [4]. Le carbonate de diméthyle utilisé pour les réactions de carbonatation est un produit décrit comme également peu toxique et respectueux de l'environnement [5]. Les diamines et les diacides utilisés au cours des synthèses sont des produits d'origine commerciale et probablement d'origine pétrochimique, mais leur synthèse pourrait également être envisagée à partir d'huiles végétales, ou d'autres molécules biosourcées tels que les terpènes, par exemple le limonène des coproduits d'agrumes [6], [7].

Dans la Figure 4, les polymères sont représentés sous forme de structures linéaires « idéales » mais il peut exister évidemment des structures ramifiées [8] ; la première étape de carbonatation du triglycérol, permet ensuite la synthèse d'hydroxypolyuréthanes par polyaddition de la diamine sur les carbonates cycliques.

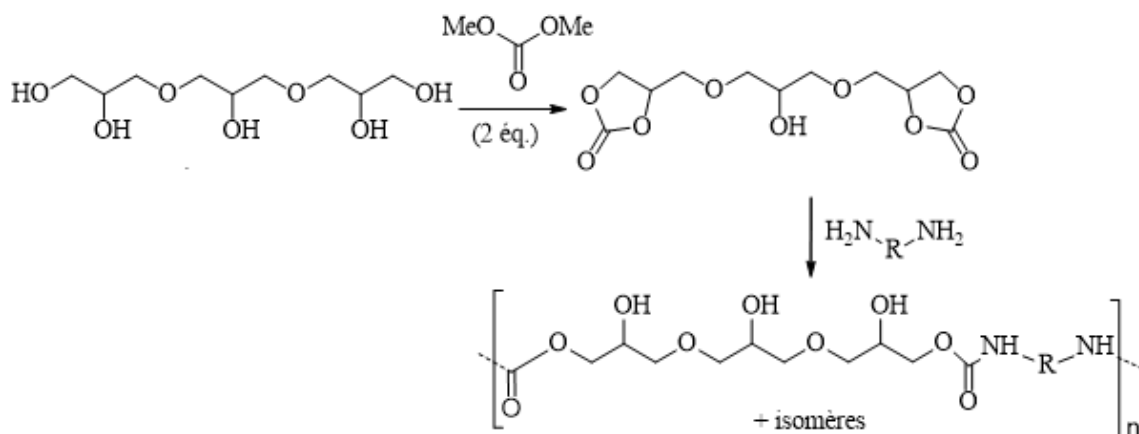


Figure 4: Le triglycérol subit une première étape de carbonatation cyclique avec le diméthyle carbonate; puis l'ouverture du cyclique par polyaddition avec la diamine aboutit à la synthèse d'hydroxypolyuréthanes.

Le dicarbonate de polyglycérol obtenu à partir du triglycérol (Figure 4) permet de développer des traitements en phase aqueuse du fait de sa solubilité dans l'eau [9].

D'un point de vue économique et industriel, le développement de produits en phase aqueuse ainsi que l'utilisation de la réaction de di- ou polycarbonates cycliques et de diamines pour synthétiser des polyuréthanes constituaient des avantages indéniables [10].

La deuxième voie de synthèse de tels polyuréthanes non-isocyanates est la polycondensation de diamines sur des molécules au moins deux fois carbonatées, ou de diols sur des molécules au moins dicarbamates (Figure 5).

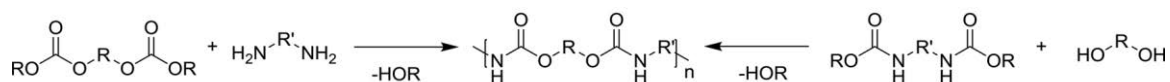


Figure 5: Polycondensation de diamine avec un dicarbonate (par la gauche) ou de diol avec un dicarbamate (par la droite) aboutissant à la synthèse de polyuréthane par polycondensation.

Dans les deux cas de figure, ces réactions font intervenir des diamines et des diols avec un réactif carbonate intermédiaire. Lorsque les réactifs sont pourvus de seulement deux fonctions identiques, cette réaction aboutit à la formation de polymères linéaires [7].

## 2.3 ... et à partir de la chimie des tannins ?

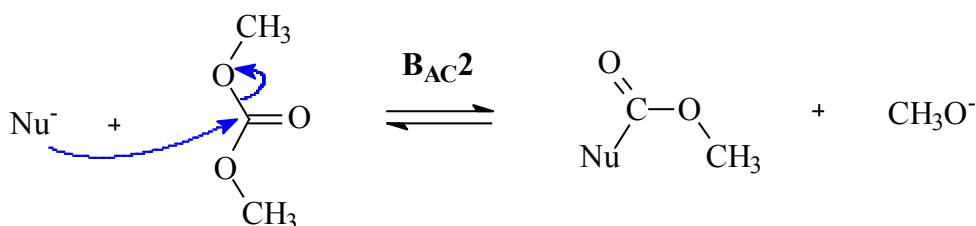
Si la carbonatation est possible sur les liaisons hydroxyles des polyols issus de la chimie des huiles, elle l'est peut-être sur les liaisons hydroxyles des tannins, bien que celles-ci ne soient évidemment pas des fonctions alcools, mais de type phénolique, avec une réactivité particulière du fait de la structure chimique complexe des tannins et de leur pureté relative. De plus, les tannins sont solubles dans l'eau ; ils pourraient donc contribuer à la synthèse de polyuréthanes hydrosolubles.

### 2.3.1 Le carbonate utilisé

Le carbonate de glycérol (4-(hydroxyméthyl)-1,3-dioxolan-2-one) aurait été un réactif intéressant à expérimenter avec les tannins, mais cela reste encore un produit cher, non disponible en quantité nécessaire aux essais envisagés. Aussi, seul le diméthyle carbonate, directement impliqué dans les réactions de carbonatation [5] et moins cher est utilisé pour les expériences.

Le diméthyle carbonate est classé comme liquide inflammable, d'une odeur semblable au méthanol, et qui n'a pas des effets irritants ou mutagènes, que ce soit par contact ou inhalation (indexation des laboratoires Merck). Par conséquent, il peut être manipulé en toute sécurité sans les précautions spéciales requises pour les halogénures méthyliques nocifs et mutagènes et le phosgène extrêmement toxique, utilisés pour la synthèse de polycarbonates.

La carboxyméthylation d'un groupe hydroxyl par le diméthyle carbonate est généralement observée à des températures avoisinant les 90°C, ce qui est proche de la température d'ébullition du diméthyle carbonate, par substitution nucléophile bimoléculaire, acyle-clivante, en catalyse basique ( $B_{AC2}$ ) [5] :



Ce genre de réaction est une relation d'équilibre, et non une réaction totale. La transesterification de composés aromatiques tels que le phénol par le diméthyle carbonate est la plupart du temps catalysée par des composés halogénés ou des acides de Lewis [11], ou par des métaux de transition en catalyse hétérogène [12], [13].

Les liaisons hydroxyles des tannins ne sont certes pas des fonctions alcools, mais de type phénolique. Toutefois, leurs propriétés chimiques sont différentes du phénol ou du résorcinol, c'est pourquoi les expériences sont d'abord menées sans catalyseur particulier.

### 2.3.2 La diamine utilisée

Pour ces premières expériences pour vérifier la faisabilité de synthèse de polyuréthane selon la voie non-isocyanate citée ci-dessus, il a été décidé de choisir une diamine de caractéristiques chimiques connues et relativement simples, sans autres fonctions susceptibles de provoquer d'autres réactions. De l'hexaméthylènediamine (1,6-hexanediamine) était disponible au Lermab, et semblait constituer un bon candidat : il s'agit en effet d'une chaîne de 6 carbones saturée avec une fonction amine à chaque terminaison, de masse moléculaire de 116,2 g/mol. Cette chaîne serait assez longue pour éviter un éventuel encombrement stérique entre les unités de tannins.

Les amines en phase aqueuse sont également des bases et le réactif utilisé contient 30% d'eau résiduelle; il est à craindre que certaines entités de tannins soient sujettes en priorité à l'autocondensation qu'aux réactions présentées précédemment, si le pH devient trop élevé. Dans ces conditions, la diamine serait également susceptible de réagir avec le diméthyle carbonate résiduel en tant que nucléophile (réaction B<sub>AC</sub>2) pour former des carbamates, mais nécessiterait pour cela des catalyseurs [5], [14].

### 2.3.3 Première expérience avec les tannins hydrolysables de châtaignier

Les tannins hydrolysables ont été les premiers à être testés, du fait de la simplicité de leur structure chimique de base : l'acide gallique.

La première étape dans la préparation de liaisons uréthane non-isocyanates est la réaction de l'acide gallique du tannin avec le diméthyle carbonate (Figure 6). Plusieurs options en ce qui concerne les principaux produits obtenus dans la réaction ont été envisagées:

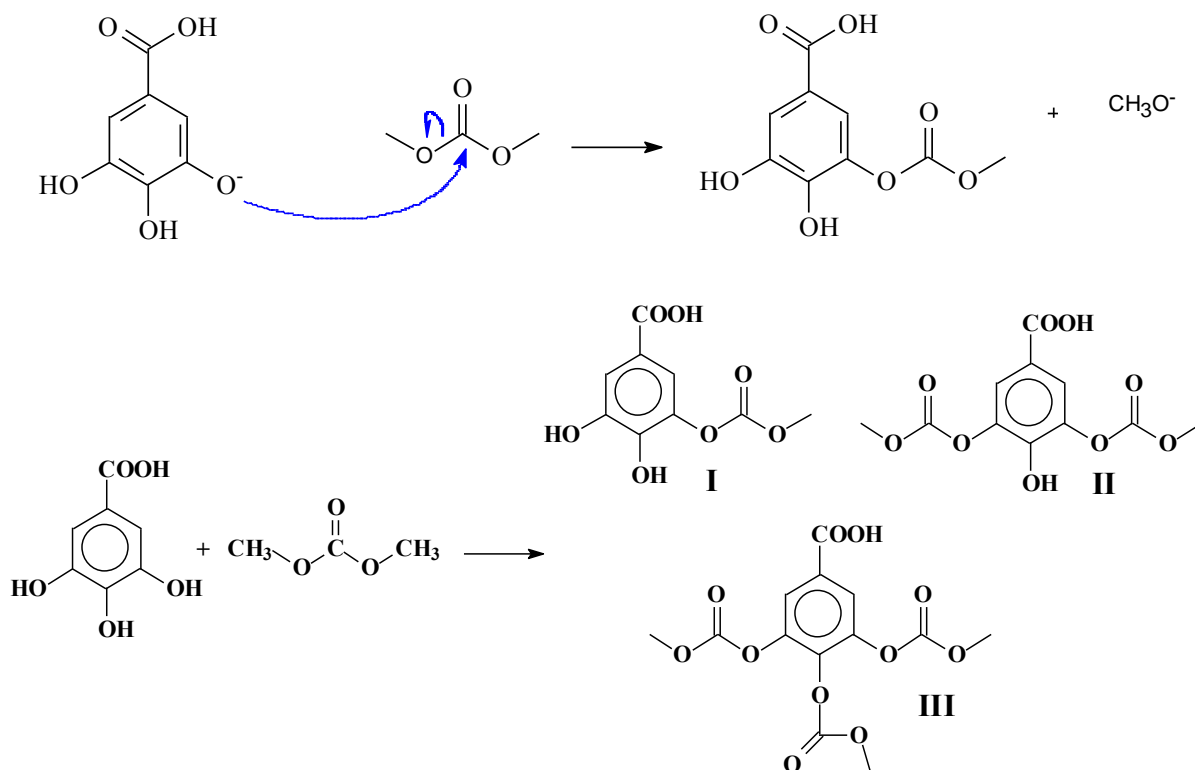


Figure 6: Réaction des acides galliques des tannins de châtaignier avec le diméthyle carbonate; produits possibles.

Les composés formés ont des masses moléculaires de 228 (I), 286 (II) et 344 (III) g / mol. La réaction produirait également du méthanol susceptible d'estérifier les fonctions acides. Il est également possible qu'une partie des carbohydrates présents dans les tannins soient également concernés par la carbonatation, car ils sont également des espèces de type polyol.

La deuxième étape est la réaction de ce mélange de composés formés dans la réaction précédente avec une diamine, en l'occurrence avec l'hexaméthylènediamine (Figure 7).



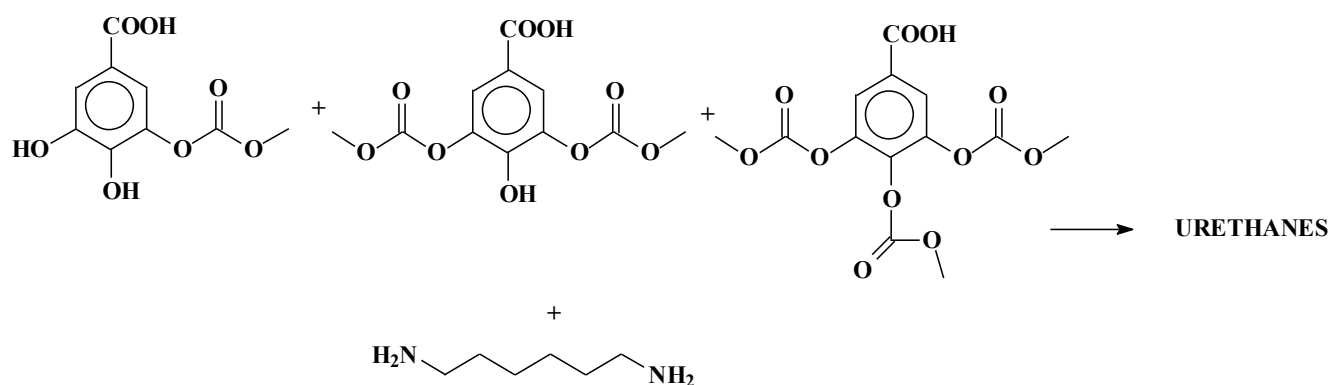


Figure 7: Réaction des tannins carbonatés avec l'hexaméthylènediamine qui conduirait à la formation d'espèces chimiques de type uréthanes.

### 2.3.4 Expériences avec des tannins condensés

De la même façon qu'avec les tannins hydrolysables, il serait envisageable de former des polyuréthanes à partir de tannins condensés, toujours en deux étapes : d'abord en faisant réagir les tannins avec le diméthyle carbonate, et ensuite avec l'hexaméthylènediamine (Figure 8).

Etant donné la disponibilité de différents types de tannins condensés au Lermab, il est intéressant de mener l'expérience sur chacun, à savoir :

- Le Mimosa (*Acacia Mearnsii*);
- Le Pin Radiata (*Pinus Radiata*) ;
- Le Quebracho (*Schinopsis lorentzii et balansae*) ;
- Le Pin Maritime (*Pinus Pinaster*).

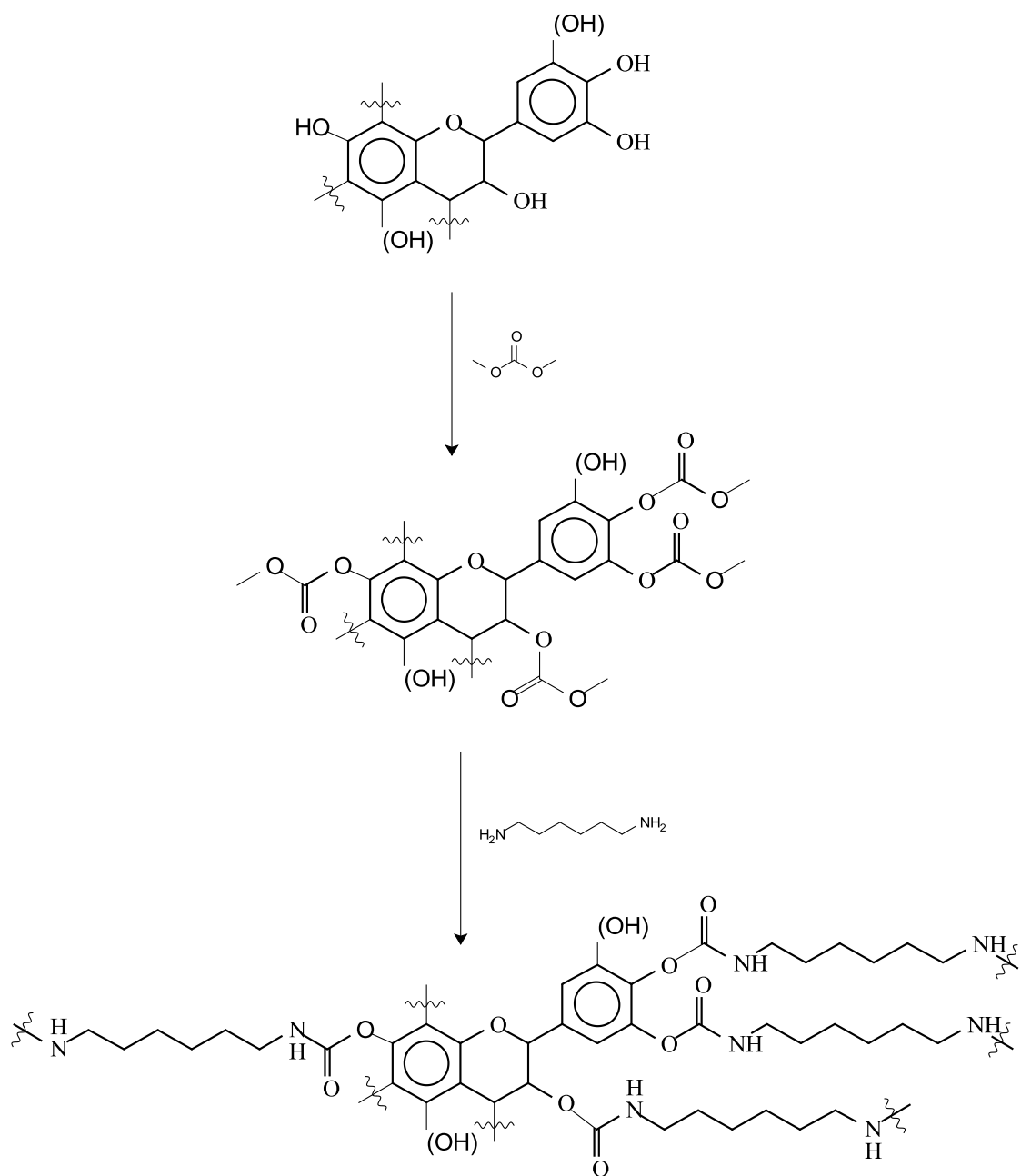


Figure 8: Réactions d'un flavonoïde en deux étapes: une carbonatation par le diméthyle carbonate suivie d'une amination avec l'hexaméthylènediamine, pour former un polyuréthane (structures présumées).

## 3 PROCÉDURES

### 3.1 Protocoles

#### 3.1.1 Premières expériences à partir des tannins hydrolysables avec l'hexaméthylènediamine

30 g de tanins de châtaignier ont été mélangés à 20,25g de diméthyle carbonate et 25 g d'eau, chauffés à reflux à 50°C pendant 40 minutes, puis refroidis à la température ambiante. Un échantillon de cette première étape a été prélevé pour mesurer un premier extrait sec. Puis 3,88g d'hexaméthylène diamine, on a ajouté à 5 g du mélange restant dans un tube à essai; un léger dégagement de chaleur s'est produit et le liquide est devenu plus visqueux, comme une pâte. Il a été placé dans une coupelle métallique et séché une nuit à 103°C. Le solide obtenu a été réduit en poudre en utilisant un mortier pour les analyses.

#### 3.1.2 Expériences avec différents tannins condensés et l'hexaméthylènediamine

Les tannins de quatre espèces, le Mimosa, le Quebracho, le Pin Radiata et le Pin Maritime, ont été utilisés et les réactions ont été effectuées à température ambiante. Vingt et un grammes de carbonate de diméthyle ont été ajoutés à dix grammes de tannins, et laissés sous agitation pendant deux heures. Ensuite, sept grammes d'hexaméthylène-diamine ont été ajoutées aux mélanges. Chaque mélange réactionnel ainsi obtenu a été séparé en deux parties. L'une a été laissée sécher à température ambiante (entre 20 et 25°C) pendant au moins 24 heures, tandis que l'autre a été placée dans une étuve à 103°C pendant 24h. Un mélange supplémentaire de carbonate de diméthyle et d'hexaméthylènediamine seuls a été préparé dans les mêmes conditions afin de servir de référence pour l'analyse MALDI-TOF.

### 3.2 Analyses

#### 3.2.1 Polyuréthanes à partir des tannins hydrolysables de châtaignier

##### 3.2.1.1 Analyse MALDI-TOF

Les échantillons destinés à l'analyse en MALDI-TOF (voir le paragraphe 3.3.2 de la première partie sur le développement de résine huile ozonolysée/tannins), ont été préparés d'abord par dissolution de 5 mg de poudre d'échantillon dans 1 ml d'une solution 50:50 v/v d'acétone/eau. Puis 10 mg de cette solution ont été ajoutés à 10µL d'une matrice d'acide 2,5-

dihydroxy-benzoïque (DHB). Les emplacements réservés aux échantillons sur la plaque d'analyse ont d'abord été recouverts de 2 $\mu$ L d'une solution à 0,1 M de NaCl à 2:1 v/v méthanol/eau, et préséchés. Ensuite, 1 $\mu$ L de la solution d'échantillon a été placé sur son emplacement dédié et la plaque a été séchée à nouveau. La substance de référence utilisée pour l'étalonnage de l'équipement est phosphore rouge.

Les spectres MALDI-TOF ont été obtenus en utilisant un spectromètre de masse Axima-Performance de Shimadzu Biotech (Kratos Analytical Shimadzu Europe, Ltd, Manchester, Royaume-Uni) en utilisant un mode de réglage de polarité positive linéaire. Les mesures ont été effectuées faisant mille profils par échantillon avec 2 coups accumulés par profil. La précision du spectre est de  $\pm$  1Da.

#### 3.2.1.2 Analyse en $^{13}\text{C}$ RMN du solide

Les mélanges de réaction de tannins de châtaignier avec le diméthyle carbonate et avec l'hexaméthylène diamine ont été analysés par spectrométrie  $^{13}\text{C}$  RMN solide CP MAS. Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre 400 MHz Bruker AVANCE avec une sonde de 4 mm, à une fréquence de 12 kHz. La durée de l'impulsion à 90° de 4,1 $\mu$ s, avec un temps de contact de 2 ms et une durée de recyclage de 4s. Les déplacements chimiques ont été déterminés par rapport à celui du tétraméthylsilane (TMS). La précision des spectres est de  $\pm$  1 ppm.

#### 3.2.1.3 Analyse infrarouge (FTIR)

Un spectre infrarouge (FTIR) du matériau final a été effectué en utilisant un appareil Shimadzu IRAffinity-1. Une pastille de bromure de potassium a servi pour le spectre de référence. Une autre pastille similaire a été préparée en mélangeant le bromure de potassium avec 5% en m/m de la poudre de l'échantillon à analyser. Le spectre a été obtenu par mesure de l'absorbance en combinant 32 profils avec une résolution de  $\pm$ 2,0.

### 3.2.2 Polyuréthanes à partir de quatre tannins condensés

#### 3.2.2.1 Analyse infrarouge (FTIR)

Pour confirmer la présence de structures uréthanes, des spectres en infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu IRAffinity-1 de la même manière qu'avec les tannins hydrolysables de châtaignier.

### 3.2.2.2 Analyse MALDI-TOF

De même, les analyses en MALDI-TOF ont été menées de la même façon qu'avec les tannins hydrolysables de châtaignier.

### 3.2.2.3 Analyses en GPC

Les échantillons ont été broyés en poudres pour être dissous dans le tétrahydrofurane ou le chloroforme, sous chaleur et agitation aux ultrasons. Certains d'entre eux ont pu être totalement dissous dans ces solvants (les matériaux à base de tannins de Quebracho préparés à température ambiante et à 103°C, et ceux à base de tannins de Mimosa et de Pin Maritime préparés à 103°C seulement), tandis que les autres non. Une chromatographie d'exclusion stérique a été réalisée avec un appareil Waters muni d'un détecteur RI (2414 Waters), équipé de trois colonnes Polymer Standards Services GPC en série (1 × GRAM analytique 30 Å, 10 µm et 2 × GRAM analytique 1000 Å, 10 µm) à 35°C. De la diméthylaniline (DMA), contenant du bromure de lithium (0,42 g.L<sup>-1</sup>), a été utilisé comme éluant à un débit de 1mL.min<sup>-1</sup>, et des solutions standards de PMMA ont été utilisées pour l'étalonnage. Les poids moléculaires et la polydispersité ont été déterminés à l'aide du logiciel Empower.

### 3.2.2.4 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Un équipement d'analyse thermogravimétrique (TA Instruments, TGA Q5000, USA, Figure 9) a été utilisé pour étudier la dégradation thermique des échantillons et leurs teneurs en cendres. Les échantillons ont été séchés à 60°C pendant 10 min avant d'être chauffés de 60 à 700°C à une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup> sous air (25 mL.min<sup>-1</sup>). Des plaques de platine à haute température ont été utilisées et la masse de chaque échantillon était d'environ 3 mg. La teneur en cendres dans les échantillons préparés a été calculée à partir de la perte de masse en % à 700°C. Cette dernière température a été choisie comme étant celle où la partie polymère des échantillons est complètement décomposée.



*Figure 9: Appareil de mesure thermogravimétrique.*

### **3.3 Premières applications envisagées**

#### **3.3.1 L'imprégnation du bois avec les tannins de châtaignier**

L'objectif de cette première expérience est d'introduire un produit de polyuréthane à base de tannins dans les pores de bois. Comme ceux-ci sont des oligomères d'une certaine viscosité, ils ne pourront pas être introduits directement. L'idée est donc de procéder en deux étapes d'imprégnation : la première avec la solution de tannins et de diméthyle carbonate, la seconde avec la diamine.

Une pièce d'épicéa de dimensions  $18\text{cm} \times 4\text{cm} \times 1,5\text{cm}$  a été plongée dans une solution de tannins de châtaignier et de diméthyle carbonate (1 : 1,6 en masse) dans un récipient lui-même placé dans un dessiccateur relié à une pompe à vide. La pompe est mise en marche 10 minutes. Puis la pièce est plongée dans un bain d'hexaméthylènediamine, et subit le même procédé.

La pièce est ensuite séchée avec du papier absorbant et placée à l'étuve à  $103^{\circ}\text{C}$  pendant au moins 24h.

### 3.3.2 Des finitions pour les produits en bois

Les essais de finitions ont été menés avec le matériau issus de la réaction des tannins condensés – Mimosa, Quebracho, Pins Radiata et Maritime (5g), avec le diméthyle carbonate (10,5g) puis avec l’hexaméthylènediamine (3,5g). Ceux-ci ont été appliqués en premier lieu à la spatule sur des éprouvettes de panneaux de MDF préalablement poncés.

Concernant les matériaux à base de tannins de Pins, les produits se présentaient sous forme de pâtes non liantes et granuleuses ; l’application ne pouvait se faire que difficilement avec une spatule, mais ne nécessitait pas d’énorme pression manuellement pour couvrir la surface de panneau de façon plus ou moins uniforme. Une feuille de silicone est alors appliquée par-dessus, et l’ensemble est retourné et posé sur une plaque chauffante à 170°C. Une masse d’environ 3kg est ensuite placée sur les deux éprouvettes de façon à maintenir une pression sur la finition en même temps que la température élevée. Les éprouvettes sont laissées ainsi pendant une heure avant de laisser la température redescendre et retirer la feuille de silicone.

Par contre avec les matériaux à base de tannins de Mimosa et de Quebracho, la réaction avec l’hexaméthylènediamine avait produit des matériaux durs mais encore ductiles ; l’application sur des panneaux MDF avec une spatule était moins aisée et n’aboutissait pas à une répartition uniforme sur la surface (Figure 10).



*Figure 10: Eprouvettes de panneaux de MDF recouvert de matériaux polyuréthanes à base de tannins (à gauche: de Mimosa, à droite: de Quebracho) appliqués difficilement à la spatule.*

Contrairement aux éprouvettes avec les matériaux à base de Pins, celles-ci nécessitent une pression plus élevée, c’est pourquoi elles sont placées avec une feuille de silicone par-dessus la “finition” dans une presse à panneaux chauffée à 170°C, avec 20 bars appliqués par les plateaux dans le sens de l’épaisseur, pendant une heure avant d’être retirées.

### 3.3.3 Mesure de l'angle de contact des surfaces traitées avec des gouttelettes d'eau

Une goutte d'eau sessile a été posée sur chaque surface de revêtement à l'aide d'une seringue. Les images ont été acquises avec un appareil d'angle de contact de EasyDrop, en utilisant le logiciel dédié Drop Shape Analysis (KRÜSS GmbH, Hambourg, Allemagne). Les angles de contact à une minute de la pose de la goutte d'eau ont été ainsi mesurés (Figure 11). La surface d'un panneau MDF non traité a été utilisée comme témoin.

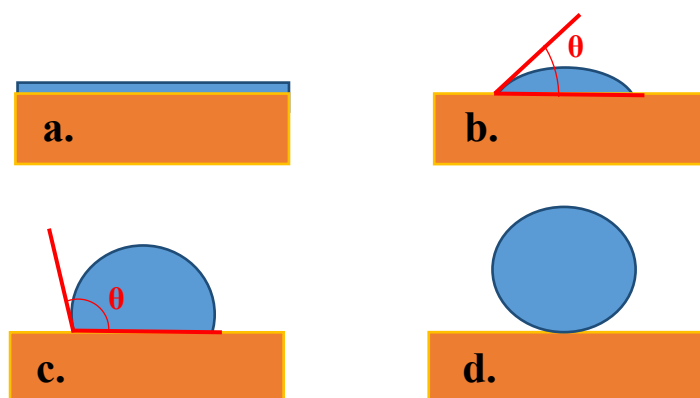


Figure 11: Mesure d'angle de contact  $\theta$  entre la tangente au bord de la goutte de liquide (ici de l'eau) et une surface plane: (a) Surface mouillante ( $\theta \approx 0^\circ$ ); (b) Mouillage partiel ( $\theta < 90^\circ$ ); (c) Liquide peu mouillant ( $\theta > 90^\circ$ ); (d) Mouillage nul.

Ces mesures permettent d'évaluer la mouillabilité des surfaces par rapport à l'eau; plus l'angle de contact est important, plus la surface est hydrophobe. En l'occurrence ces mesures d'hydrophobicité se font par comparaison de l'angle de contact entre le revêtement (ou la surface traitée) et la surface du support non traitée.

## 4 RÉSULTATS

### 4.1 Polyuréthanes à partir de tannins hydrolysables de châtaignier et d'hexaméthylènediamine

L'extrait sec de la première étape de réaction de carbonatation est d'environ 38,7%. Ce pourcentage est à peu près la proportion de tanins dans le premier mélange. En effet, l'eau et le diméthyle carbonate peuvent tous les deux s'évaporer à 103°C, et les produits éventuels, tels que I, II et III peuvent être instables à cette température et peuvent perdre leurs groupes carbonates par hydrolyse.



L'extrait sec de la deuxième étape, l'amination par l'hexaméthylènediamine, est de 50,3%. En considérant que les tannins représentent techniquement 22,4% du mélange, et d'hexaméthylène diamine 30,6%, on peut supposer que le solide final est un mélange de produits de réaction de ces deux produits chimiques, principalement.

#### 4.1.1 Analyse MALDI-TOF

Le spectre MALDI-TOF en Figure 12 indique clairement que les ponts en uréthane ont été formés comme à la suite des deux réactions décrites dans le paragraphe 2.3.3 (Figure 6).

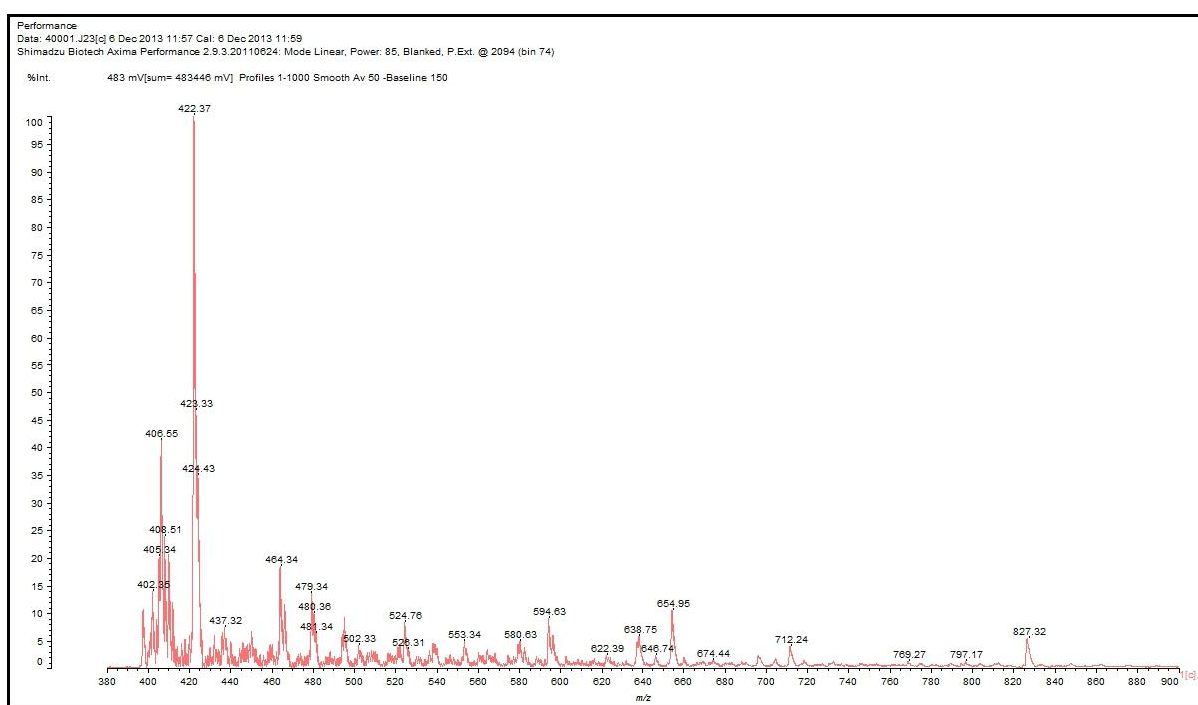
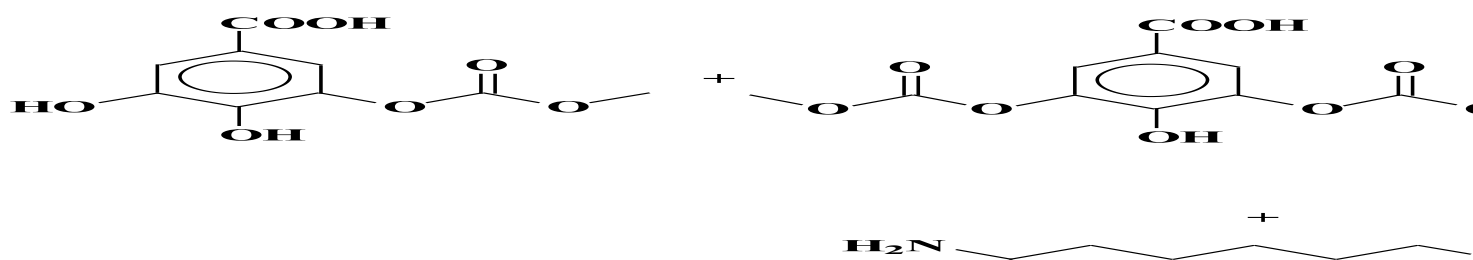


Figure 12: Spectre MALDI-TOF du produit de réaction des tannins hydrolisables de châtaignier carbonatés avec l'hexaméthylènediamine, de 380 à 900 Da.

Il est intéressant de noter que la réaction avec le carbonate de méthyle aurait pu conduire à la formation de composés cycliques de type IV (196.12 g / mol), mais pas à son

type uréthane dérivé V (360,30 Da), comme initialement été pensé également possible (Figure 13).

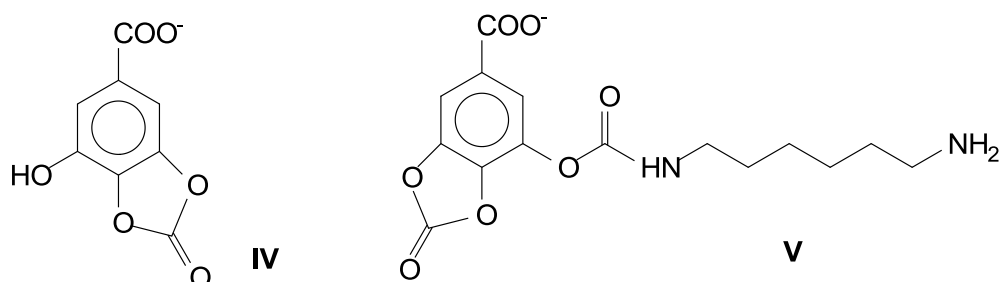


Figure 13: Formes de carbonates cycliques potentiellement obtenue par l'action du diméthyl carbonate sur l'acide gallique.

En outre, aucune bande n'a été détectée entre 271 et 397 Da dans le spectre MALDI-TOF (Figure 14). Peut-être qu'ils pourraient être impliqués dans le mécanisme de carbonatation des acides galliques, mais qu'ils ne seraient pas assez stables chimiquement pour être représentés sur le spectre, et la structure V aurait pu être le réactif qui a conduit à la formation de l'espèce dominante à 422 Da (Tableau 1).

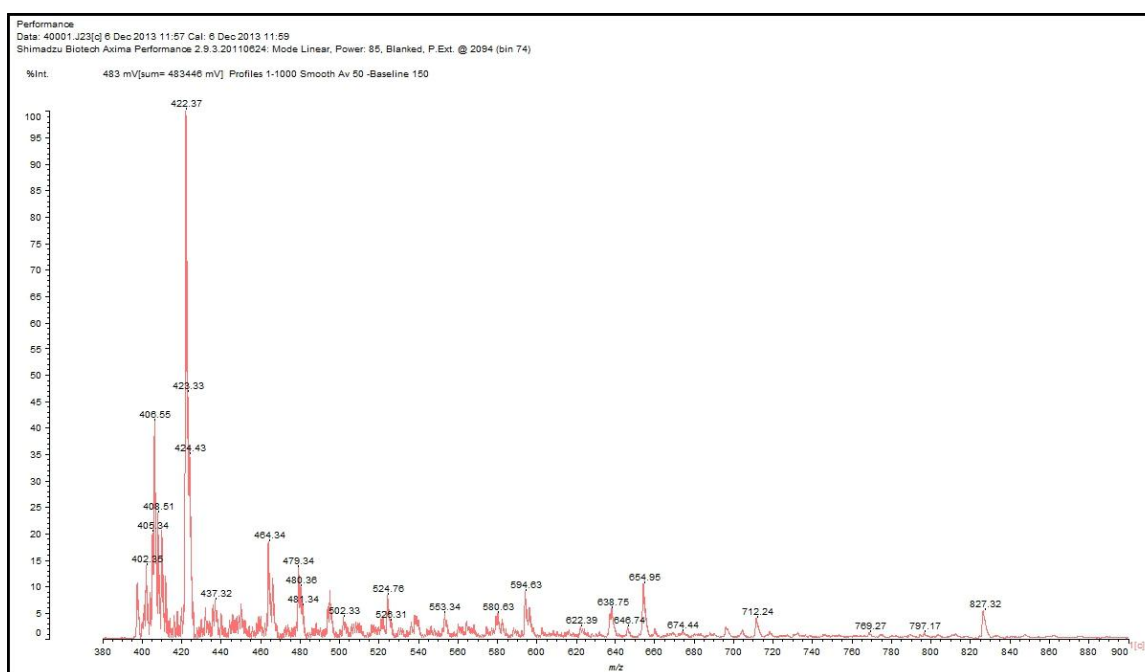


Figure 14: Spectre MALDI-TOF du produit de réaction des tannins hydrolysables de châtaignier carbonatés avec l'hexaméthylènediamine, de 100 à 420 Da.

Ce qui aurait été formé à la place sont les composés I, II et III dans lesquels les trois groupes hydroxyle de l'acide gallique ont réagi avec le diméthyle carbonate avec formation de

méthanol. Les structures chimiques probables des principaux pics du spectre MALDI-TOF sont répertoriées dans le Tableau 1. Dans cette configuration, les trois composés formés par la réaction de l'acide gallique et du diméthyle carbonate sont les seuls précurseurs possibles. Les pics des composés énumérés dans le Tableau 1 indiquent que les structures II et III sont celles qui ont été principalement formées, et en particulier la structure III, aucune structure dérivée à partir du composé I n'ayant été détectée dans le spectre.

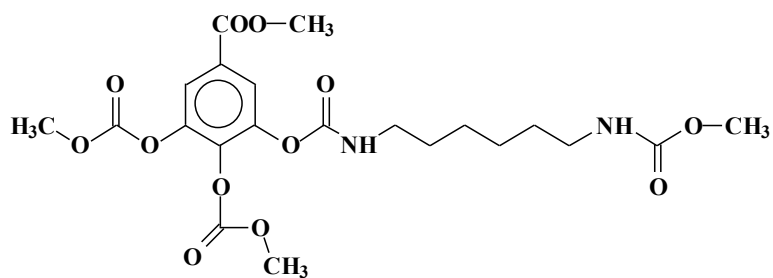
Le pic majoritaire est à 422 Da (Figure 12 et Figure 14). Cependant, les intensités des pics ne correspondent pas à l'abondance relative des composés analysés, à part sur plages relativement étroites de masses moléculaires. La relativement faible intensité des pics dans les 600-850 Da ne signifie pas que les composés qu'ils représentent sont en plus faible proportion que les composés présentant des masses moléculaires plus faibles. Leur masse moléculaire plus élevée est en fait limitée par leur fréquence de vol lors de l'utilisation de la technique MALDI. Alors que toutes les structures énumérées dans le Tableau 1 présentent des ponts uréthanes, les structures correspondant aux pics à 654 Da, 712 Da, et 827 Da sont d'un intérêt particulier : ce sont des oligomères de faibles degrés de polymérisation représentant probablement le début d'une chaîne de polyuréthane. Ainsi, ils sont la preuve de la possibilité de préparer des polyuréthanes non-isocyanate à partir d'une espèce phénolique, l'acide gallique qui est l'unité de base des tannins hydrolysables. Certains groupements ont leur terminaison carboxylique qui semble avoir été estérifiée par le méthanol résiduel; en effet celui-ci aurait été produit pendant l'étape de carbonatation. De la même manière, des groupes méthyles auraient pu quitter les terminaisons de diméthyle carbonate par hydrolyse, formant de nouveaux groupes d'acides carboxyliques.

Des ions sodium  $\text{Na}^+$  sont couramment utilisés en analyse MALDI comme c'est le cas ici ; on peut donc trouver des composés liés à un seul  $\text{Na}^+$ , mais également des composés liés à deux  $\text{Na}^+$ . C'est le cas des composés représentés par les pics à 654 Da, 712 Da et 827 Da, comme indiqué dans le Tableau 1.

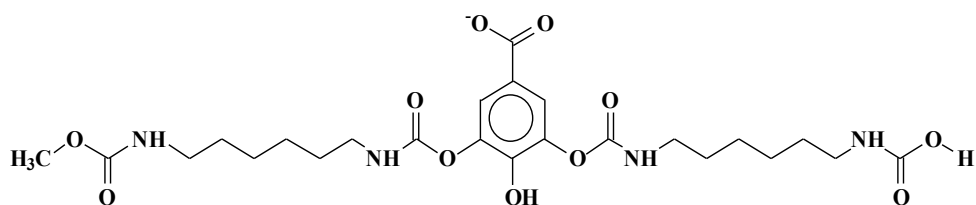
Tableau 1: Structures chimiques potentiellement formées par la réaction des tannins de châtaignier carbonatés avec l'hexaméthylènediamine, interprétées à partir du spectre MALDI-TOF (Figure 12). Chaque pic prend en considération la présence du sodium  $\text{Na}^+$  (23 Da)

Rapport Masse /Charge	Structure chimique interprétée
(+ ions $\text{Na}^+$ )	
422 Da (1x $\text{Na}^+$ )	
465 Da (1x $\text{Na}^+$ )	
480 Da (1x $\text{Na}^+$ )	
495 Da (1x $\text{Na}^+$ )	

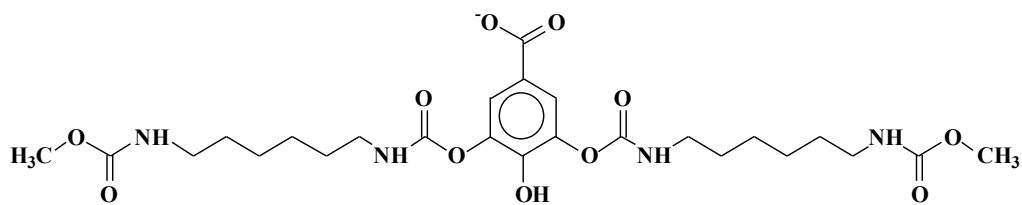
524Da  
(1xNa<sup>+</sup>)



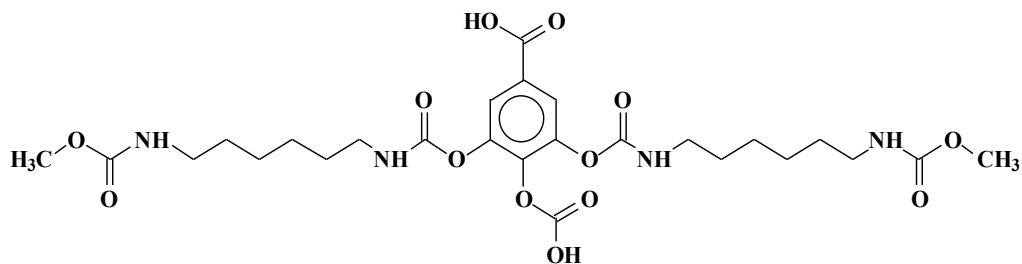
580Da  
(1xNa<sup>+</sup>)



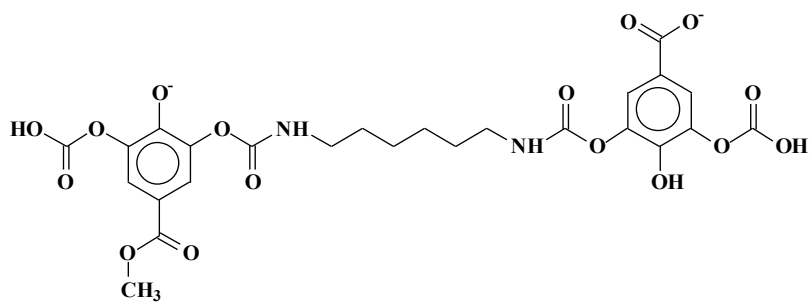
593Da  
(1xNa<sup>+</sup>)



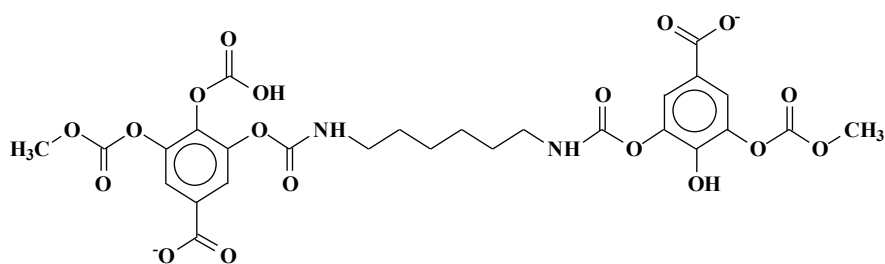
637Da  
(1xNa<sup>+</sup>)



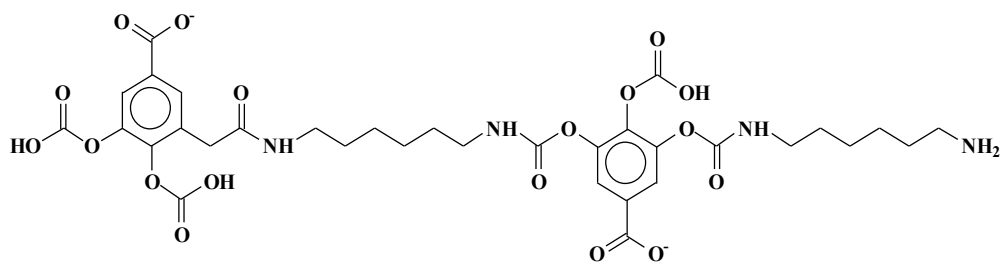
654Da  
(2xNa<sup>+</sup>)



712Da  
(2xNa<sup>+</sup>)



827Da  
(2xNa<sup>+</sup>)



#### 4.1.2 Analyse <sup>13</sup>C RMN du solide

Le spectre <sup>13</sup>C RMN solide CP MAS du produit de la réaction de l'acide gallique tannin de châtaignier carbonaté avec l'hexaméthylènediamine montre clairement la formation de liaisons uréthanes (Figure 15).

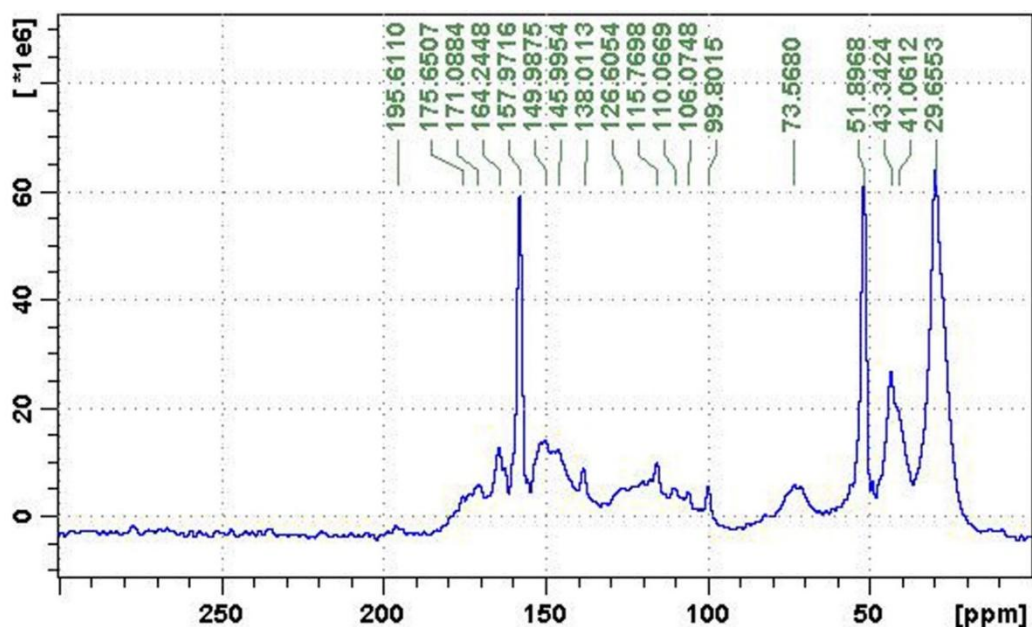
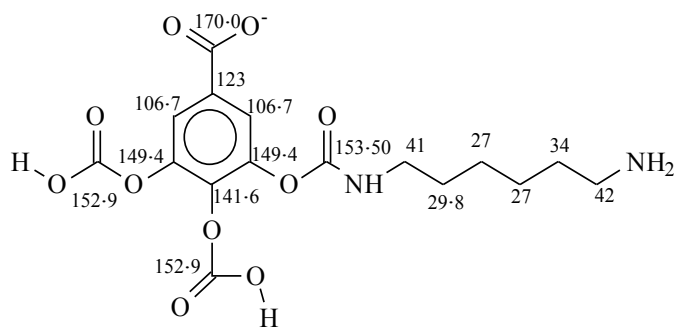
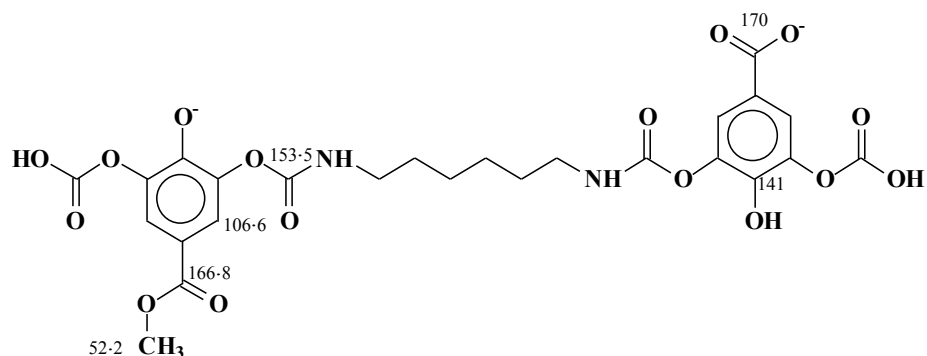


Figure 15: Spectre <sup>13</sup>C RMN CP MAS des produits de réaction des tannins hydrolysables de châtaignier carbonatés avec l'hexaméthylène diamine.

En effet, les déplacements peuvent être calculés sur les molécules des types suivants:

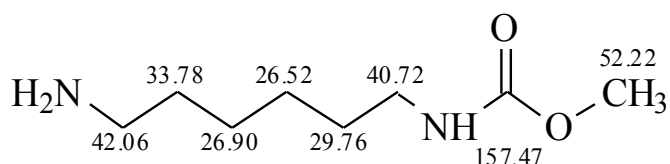




Dans la deuxième structure, les changements correspondant aux variations de la première ne sont pas indiqués.

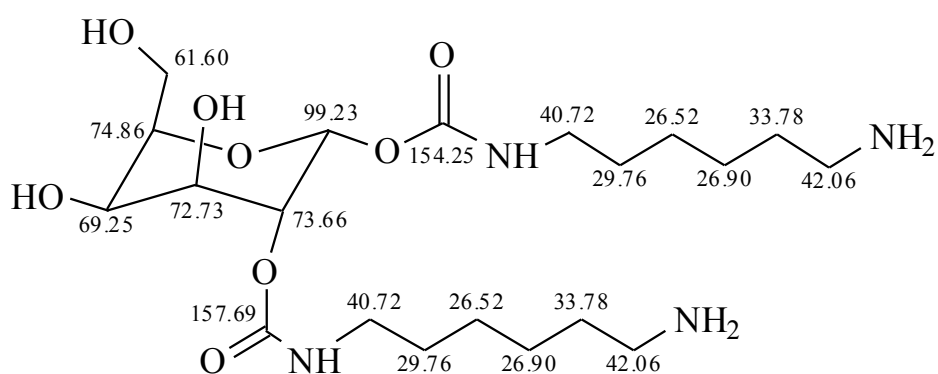
Ainsi, on interprète le spectre de la façon suivante: le pic à 171 ppm correspond à l'atome de carbone du groupe carboxylate  $\text{COO}^-$  représenté dans certaines structures chimiques du Tableau 1. Le pic à 164,2 ppm serait la valeur 166,8 ppm calculée dans la seconde structure, c'est-à-dire le carbone de la fonction acide carboxylique de l'acide gallique estérifié par du méthanol résiduel. Le pic 157,9 ppm serait le carbone des ponts uréthane dans les deux structures; une liaison carbonyle serait plutôt à 160 ppm. Le pic RMN  $^{13}\text{C}$  à 157,9 ppm est de forte intensité, et son attribution est confirmée par celui à 149,9 ppm (calculé 149,4 ppm) de l'atome de carbone aromatique lié à l'oxygène carbonaté de l'acide gallique et à celui de l'uréthane dont il est dérivé. Les pics calculés à 152,9 ppm du  $\text{C}=\text{O}$  provenant de la carbonatation de l'acide gallique sont superposés à celui de 157 ppm. Les pics à 123 ppm du carbone aromatique rattaché au groupe  $-\text{COO}^-$  de l'acide gallique sont également visibles, ainsi que ceux des carbones en ortho par rapport à ce dernier à 106 ppm (calculée 106,7 ppm). Les valeurs caractéristiques du déplacement des  $-\text{CH}_2-$  de la diamine sont toutes représentées ; 43,3 ppm (calculée 42 ppm) 41 ppm (calculée 41 ppm) et 29,7 ppm (calculée 29,8 ppm) qui serait composé de la superposition des valeurs 29,7 ppm, 27 ppm et 34 ppm en raison de sa largeur. Le pic à 51,9 ppm (calculé 52,2 ppm) serait le groupe méthyle de l'ester méthylique de l'acide gallique (voir la deuxième structure).

Le pic à 157,9 ppm pourrait d'un autre côté représenter le carbone d'un pont uréthane entre la diamine et le diméthyle carbonate résiduel, calculé à 157,5 ppm sur la structure suivante :



Ce type de carbone est également présent dans les structures chimiques de pics principaux entre 480 Da et 637 Da en MALDI-TOF (Tableau 1), qui sont des fonctions uréthanes « de bout de chaîne »: comme ce pic de 157,9 ppm est nettement plus représenté que les carbones à 153 ppm, de l'ordre de 3 à 4 fois plus sur le spectre  $^{13}\text{C}$  RMN, cela signifierait probablement que ces polyuréthanes seraient pourvus de plusieurs ramifications terminées par ces fonctions uréthanes méthylées.

Une autre possibilité pour cette valeur de 157,9 ppm en  $^{13}\text{C}$  RMN serait des liaisons uréthanes produites à partir des carbohydrates, dont on connaît l'existence de leur association aux tannins hydrolysables:



Cette fraction est calculée 464,5 Da sans ion de sodium, correspondrait à un pic dans le spectre MALDI-TOF (Figure 12) où une autre structure avec un acide gallique a été interprétée. En outre, il présente un autre carbone calculé en spectrométrie  $^{13}\text{C}$  RMN à 99,2 ppm, et un petit pic à 99,8 ppm est effectivement présent dans le spectre.

Le spectre  $^{13}\text{C}$  CP MAS des tannins de châtaignier préreagi avec du diméthyle carbonate, avant sa réaction avec l'hexaméthylènediamine, est représenté sur la Figure 16.



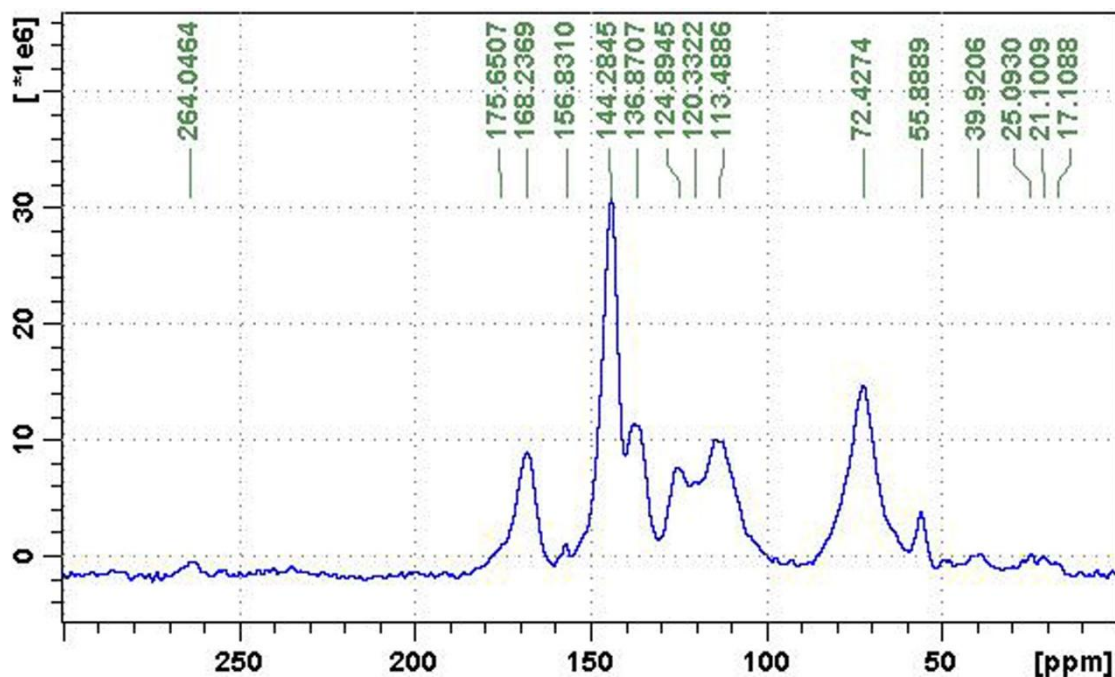
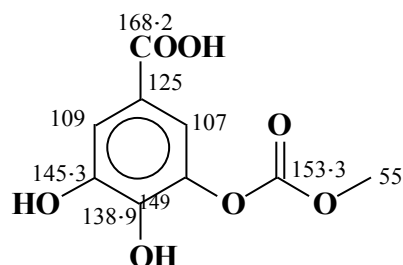


Figure 16: Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN CP MAS des produits de réaction des tannins hydrolysables de châtaignier avec le diméthyle carbonate.

Ce spectre montre que les produits principaux de la carbonatation des tannins de châtaignier avec le diméthyle carbonate sont des composés carbonatés de l'acide gallique, entre autres :



Le pic à 168,2 ppm représente sûrement le carbone de la fonction COOH de l'acide gallique. La bande vers 149 ppm, du carbone aromatique attaché à l'oxygène de la fonction hydroxyle carbonatée, est présente sur le premier spectre (Figure 15), et celles à 144,3 ppm (calculée 145,3 ppm) et à 136,9 ppm (calculée 138,9 ppm) sont les déplacements des carbones aromatiques porteurs des fonctions -OH respectivement en méta et en para du groupe COOH de l'acide gallique. Le pic à 124,9 ppm et calculé 125,0 ppm est celui du carbone aromatique lié au groupe carboxylique tandis que celui à 113,5 ppm correspondrait à ceux calculés à 107, 109 ppm de déplacement. Celui à 55 ppm appartiendrait au groupe méthyl du diméthyle carbonate mis en réaction. Le pic à 72,4 ppm serait dû aux carbohydrates présents dans les

tannins châtaignier [15]–[17] : il est déjà présent le spectre  $^{13}\text{C}$  RMN des tannins de châtaignier seuls (Figure 17) qui est très similaire à celui des tannins carbonatés (Figure 16). Ce pic diminue dans le produit final, comme montré sur la Figure 15, en raison de la diminution du matériau de tannins en proportion, en raison de la réaction avec la diamine. On note deux différences assez discrètes entre les tannins seuls et les tannins carbonatés : la présence d'un petit pic à 156,8 ppm qui serait le carbone de la fonction carbonate, et le pic vers 55,9 ppm plus important sur la Figure 16.

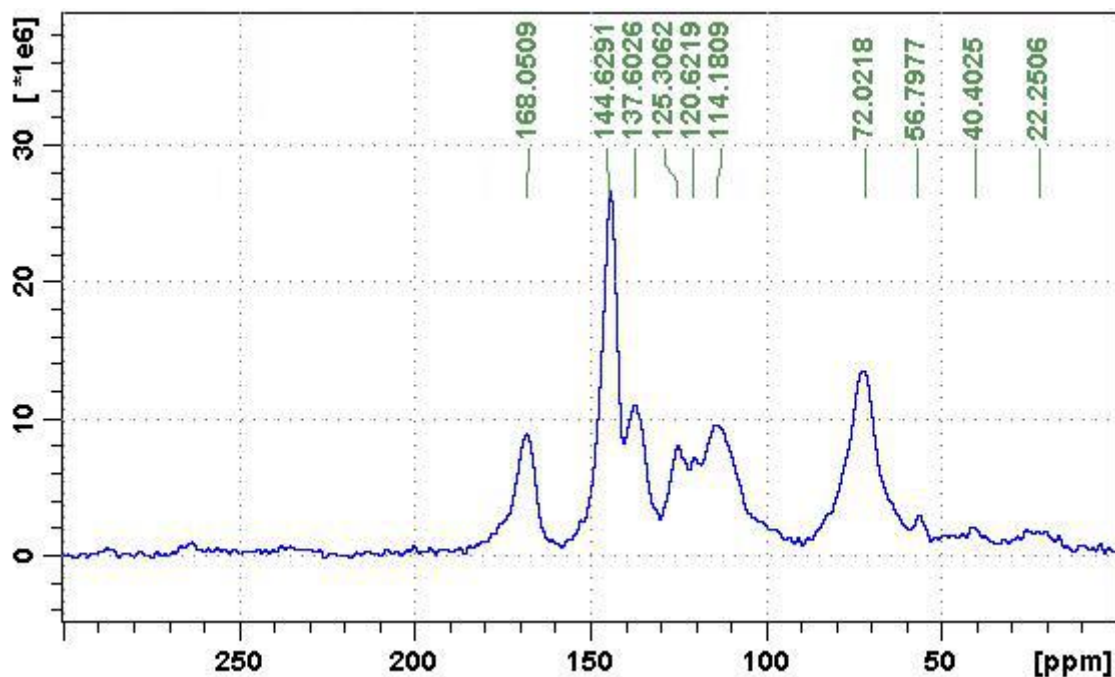


Figure 17: Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN CP MAS des tannins hydrolysables de châtaignier.

#### 4.1.3 Analyse infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR des tannins de châtaignier seuls en comparaison avec le matériau obtenu à partir des tannins de châtaignier réagis avec le diméthyle carbonate, puis l'hexaméthylènediamine et chauffé à 103°C sont représentés sur la Figure 18. Ces derniers matériaux présentent une bande principale à 1705  $\text{cm}^{-1}$ , qui est représentative d'une liaison C=O, mais pas d'un groupe carbonyle qui se situe en général entre 1740 et 1720  $\text{cm}^{-1}$ . La nature polyuréthane du matériau est ainsi confirmée avec la bande à 1537  $\text{cm}^{-1}$  qui est représentative des liaisons C-N des uréthanes ou des amides.

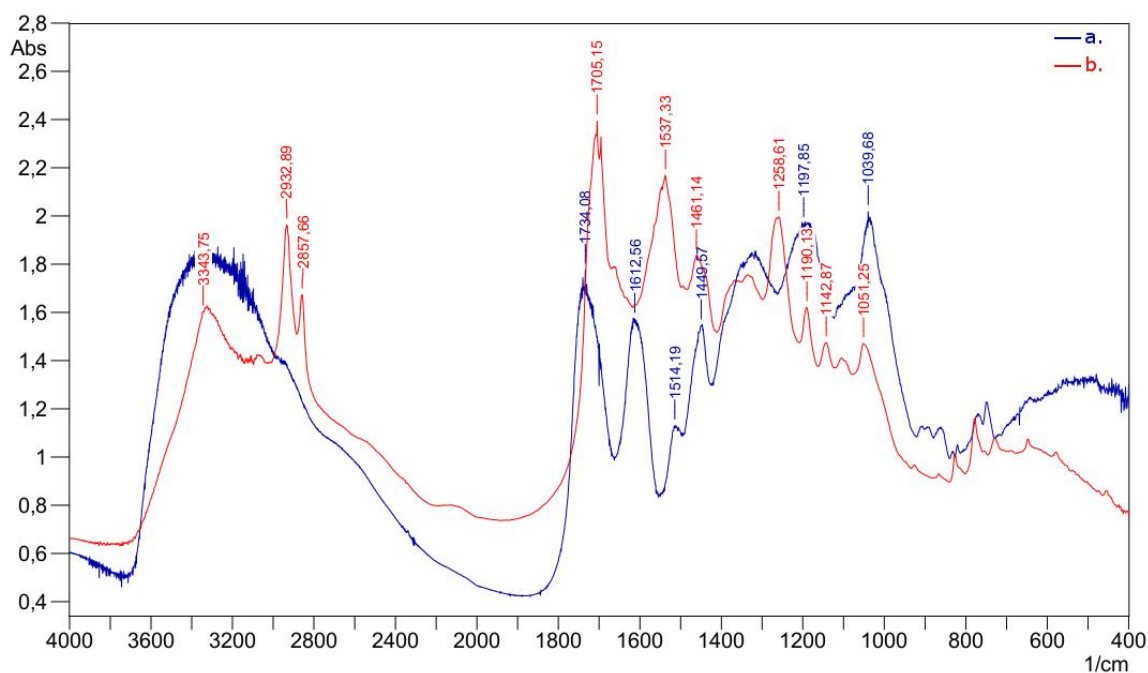


Figure 18: Spectre infrarouge: (a) des tannins de châtaignier seuls; (b) du matériau obtenu à partir des tannins de châtaignier réagis avec le diméthyl carbonate, puis l'hexaméthylènediamine, chauffé à 103°C.

## 4.2 Polyuréthanes à partir de tannins condensés et d'hexaméthylènediamine

### 4.2.1 Analyse infrarouge (FTIR)

Les spectres infra-rouge de la Figure 19 montrent les quatre produits de tannins flavonoïdes issus de la réaction de carbonatation et d'amination à température ambiante, et ceux de la Figure 20, les mêmes chauffés à 103 ° C.

Sur la Figure 19, la bande de vibration à 1690  $\text{cm}^{-1}$  caractérise la liaison C = O des amides et concerne les quatre produits de réaction de tannins. La bande à 3340  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des amines secondaires indiquent que des pré-polymères de polyuréthane ont été formés. Cependant, la bande caractéristique des uréthanes à 1537  $\text{cm}^{-1}$  est plus développée dans les produits de réaction des tannins des Pins que dans ceux de Quebracho de Mimosa. Concernant le matériau de tannins de Mimosa, les bandes caractéristiques des noyaux aromatiques à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1500  $\text{cm}^{-1}$  et 1460  $\text{cm}^{-1}$  sont dominante, ce qui signifie que les liaisons uréthanes ne sont pas assez importantes par rapport aux structures polyphénoliques des flavonoïdes. En ce qui concerne le Quebracho, en revanche, le spectre semble représenter un résultat intermédiaire de ceux des tannins de Pins et de celui des tannins de Mimosa,

présentant des absorbances plus équilibrées des bandes à  $1690\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1537\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1460\text{ cm}^{-1}$ .

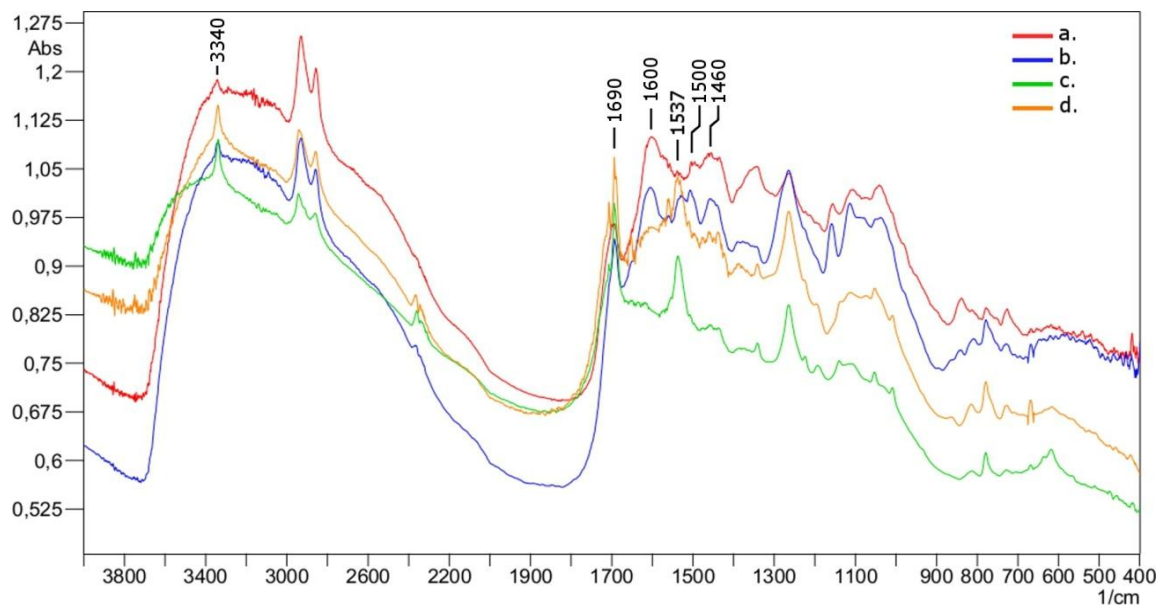


Figure 19: Spectres FTIR des quatre matériaux à base de tannins préparés à température ambiante: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Radiata; (d) Pin Maritime.

Dans la Figure 20, les produits de la réaction des quatre tannins présentent tous la même tendance; les bandes principales à  $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $1690\text{ cm}^{-1}$  et  $1537\text{ cm}^{-1}$  indique clairement la présence de liaisons uréthanes. La bande majeure à  $1265\text{ cm}^{-1}$  est représentative de l'allongement des liaisons C-N des amines.

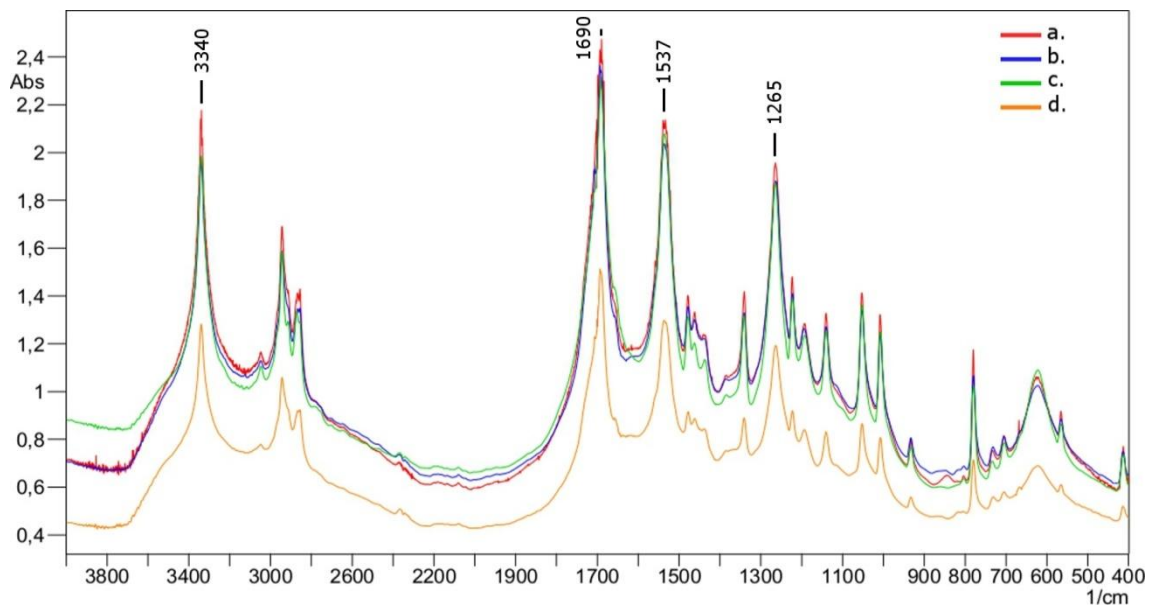
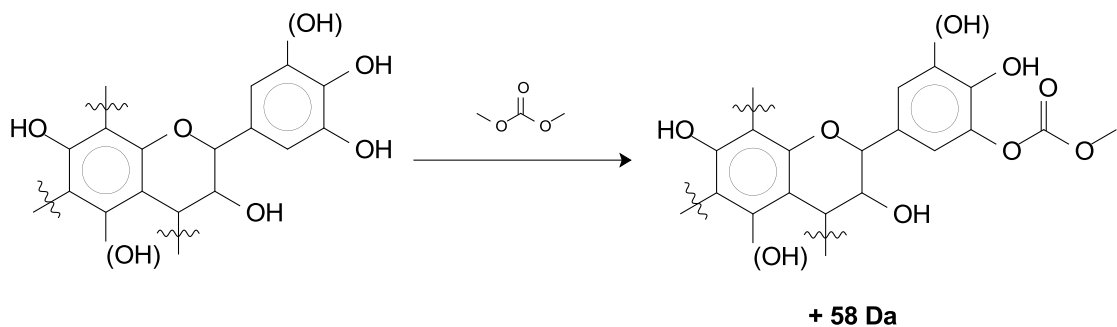


Figure 20: Spectres FTIR des quatre matériaux à base de tannins chauffés à 103°C: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Radiata; (d) Pin Maritime.

#### 4.2.2 Analyse MALDI-TOF

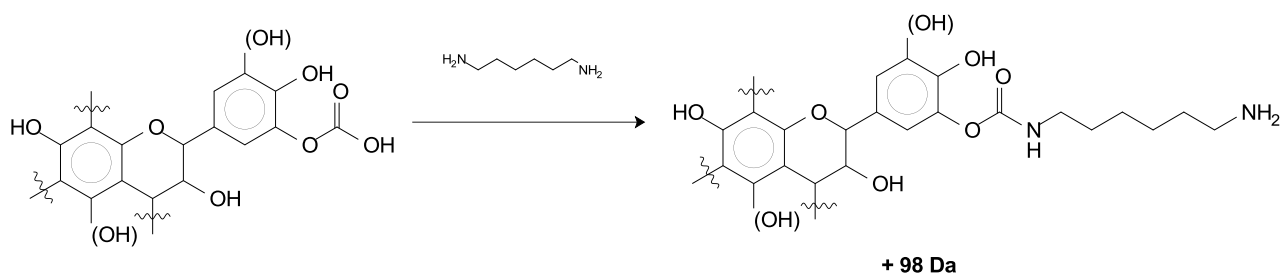
Les spectres obtenus à partir des mélanges polyuréthane des quatre extraits de tannins sont représentés dans les Figure 21 à Figure 24, en comparaison directe avec le mélange de référence de diméthyle carbonate et d'hexaméthylènediamine.

Sur la Figure 21, dans la gamme des poids moléculaires plus faibles, de 260 à 650 Da, la plupart des pics principaux des produits de réaction sont différents de ceux du mélange de référence; par conséquent, ils sont susceptibles de représenter des produits de réaction des tannins avec les autres réactifs. Les pics des flavonoïdes sont souvent présents sans un surplus de poids de 23 Da d'un ion  $\text{Na}^+$ . Les pics à 290 Da et 307 Da sont présents dans les quatre spectres; ils sont représentatifs de la catéchine et/ou de la robinétinidine ( $288,3 + 2$  hydrogènes: 290,3 Da), et la delphinidine ( $304,3 + 2$  hydrogène: 306,3 Da). Le pic à 274 Da pourrait appartenir à une unité fisetinidine ( $272,3 + 2$  hydrogènes: 290,3 Da), mais pourrait également être dû à un produit de réaction présent dans le mélange de référence de carbonate de diméthyle et hexaméthylènediamine sans tannins. A partir de ces points de départ, plusieurs séries d'intervalles de 58 Da sont observées, qui sont susceptibles d'être les résultats de carbonatations successives des groupes hydroxyles des tannins:



Bien sûr, parce que les tanins présentent 4 à 6 groupes hydroxyle sur chacune des unités de flavonoïdes, de nombreuses configurations sont possibles pour la carbonatation, puis pour leur amination subséquente.

Dans la gamme de 400 à 1700 Da (Figure 22), des pics secondaires supérieures à 800 Da sont similaires à ceux du mélange de référence, et d'autres non: certains de ceux-ci sont séparés par 272 Da et/ou 288 Da pour les spectres des matériaux de tannins Mimosa et de Quebracho, qui correspondent à des structures de fisetinidine, de catéchine et/ou de robinétinidine. On remarque également d'autres intervalles de 98 Da, qui sont susceptibles d'être les résultats de l'amination d'un groupe de tannin carbonaté avec une hexaméthylènediamine, formant alors un oligomère d'uréthane:



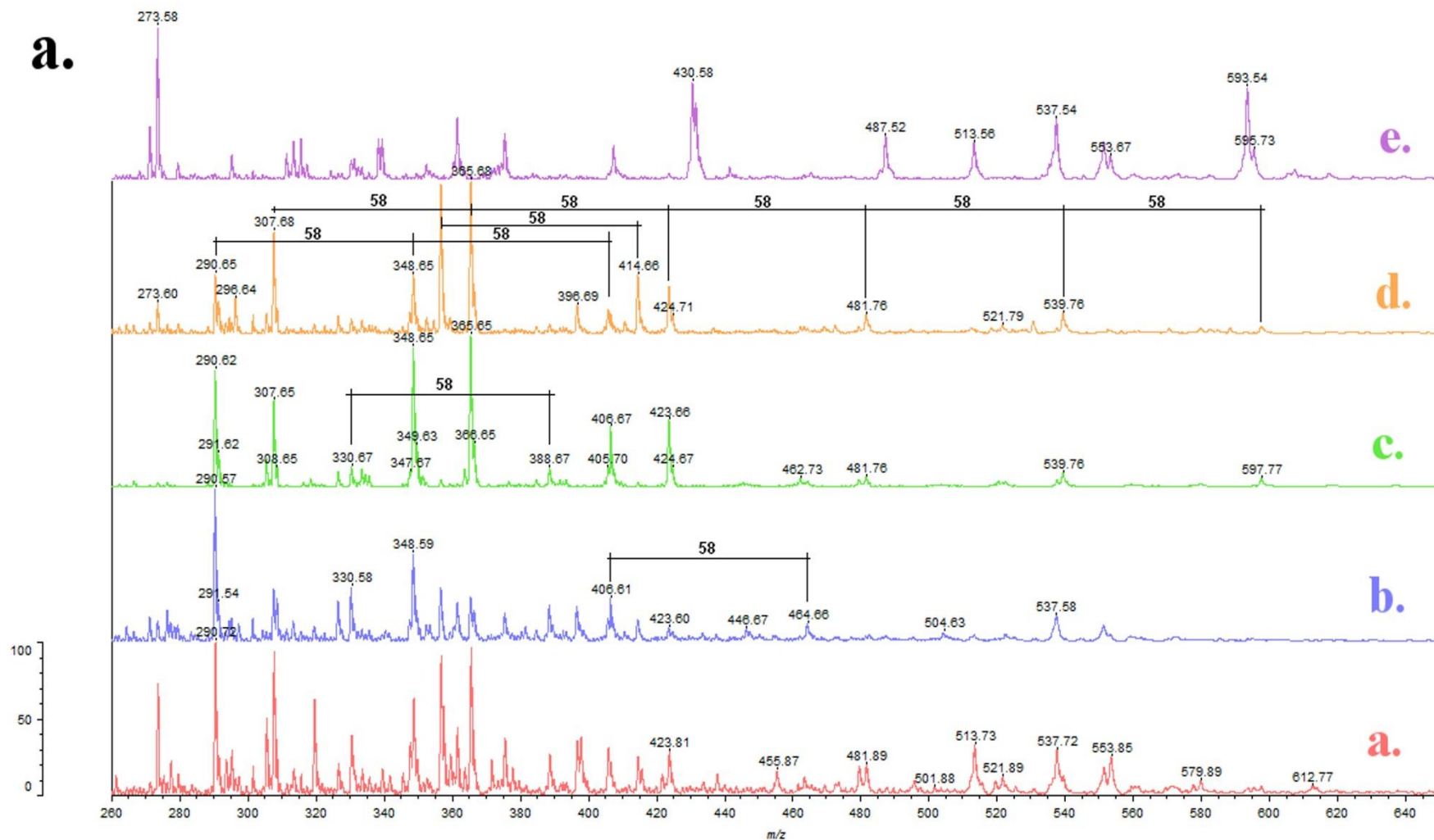


Figure 21: Spectres MALDI-TOF de mélanges de polyuréthane de tannin préparés à la température ambiante, de 260Da à 650Da: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Pin Radiata; (d) Pin Maritime; (e) mélange de diméthyle carbonate avec de l'hexaméthylènediamine.

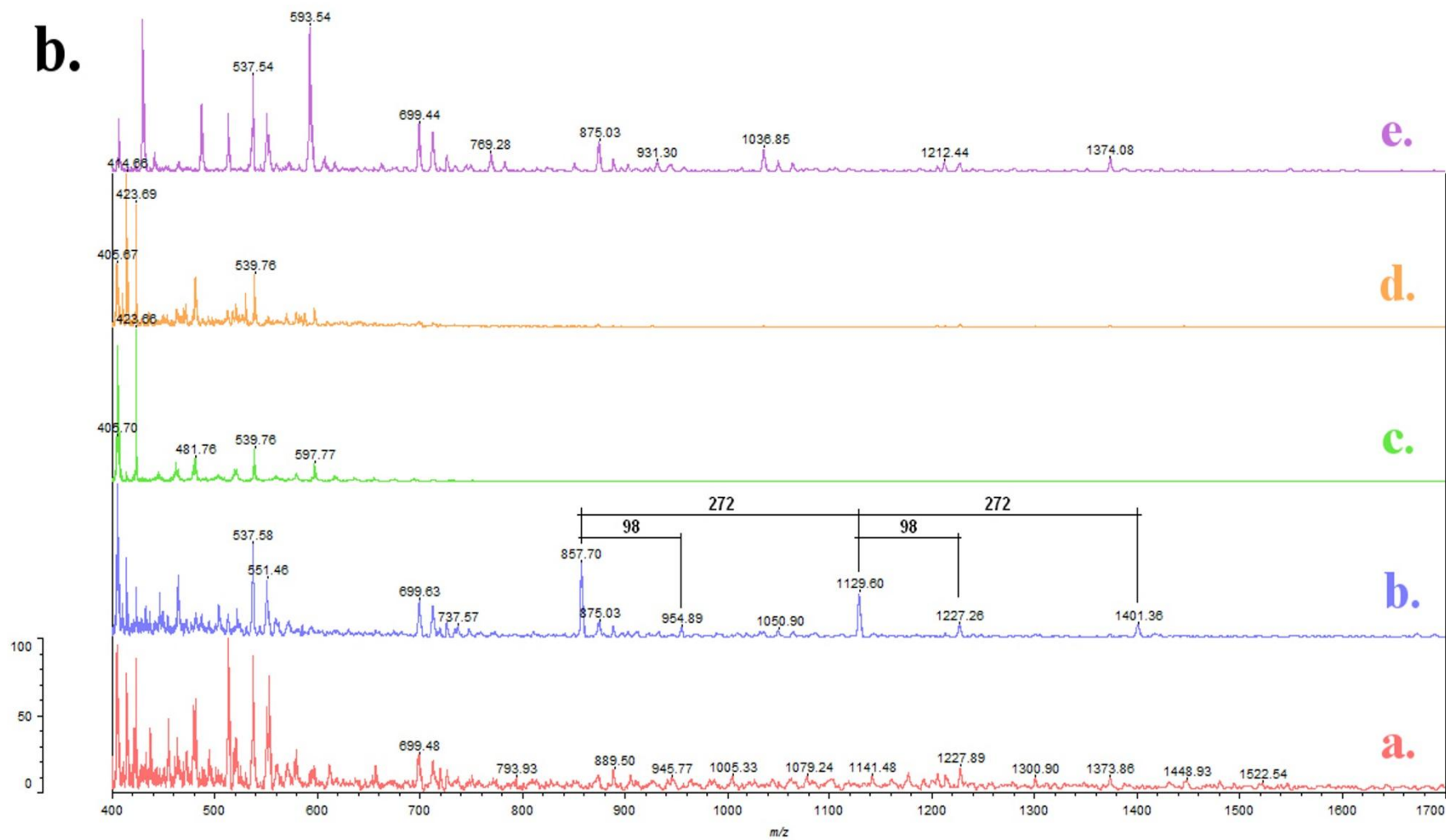


Figure 22: Spectres MALDI-TOF de mélanges de polyuréthane de tannin préparés à la température ambiante, de 400Da à 1700Da: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Pin Radiata; (d) Pin Maritime; (e) mélange de diméthyle carbonate avec de l'hexaméthylènediamine.



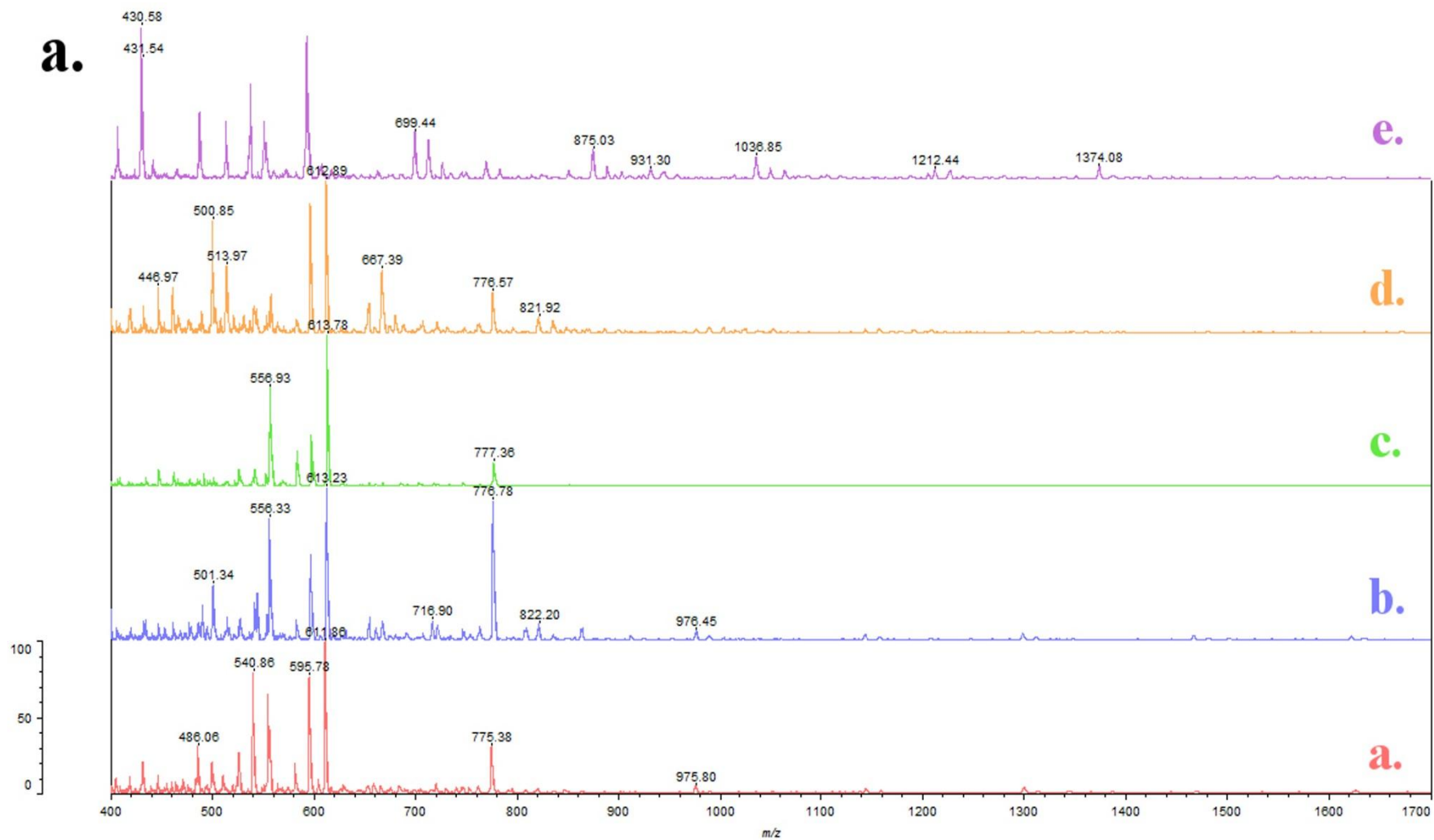


Figure 23: Spectres MALDI-TOF de mélanges de polyuréthane de tannin préparés à 103°C, de 400Da à 1700Da: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Pin Radiata; (d) Pin Maritime; (e) mélange de diméthyle carbonate avec de l'hexaméthylènediamine.

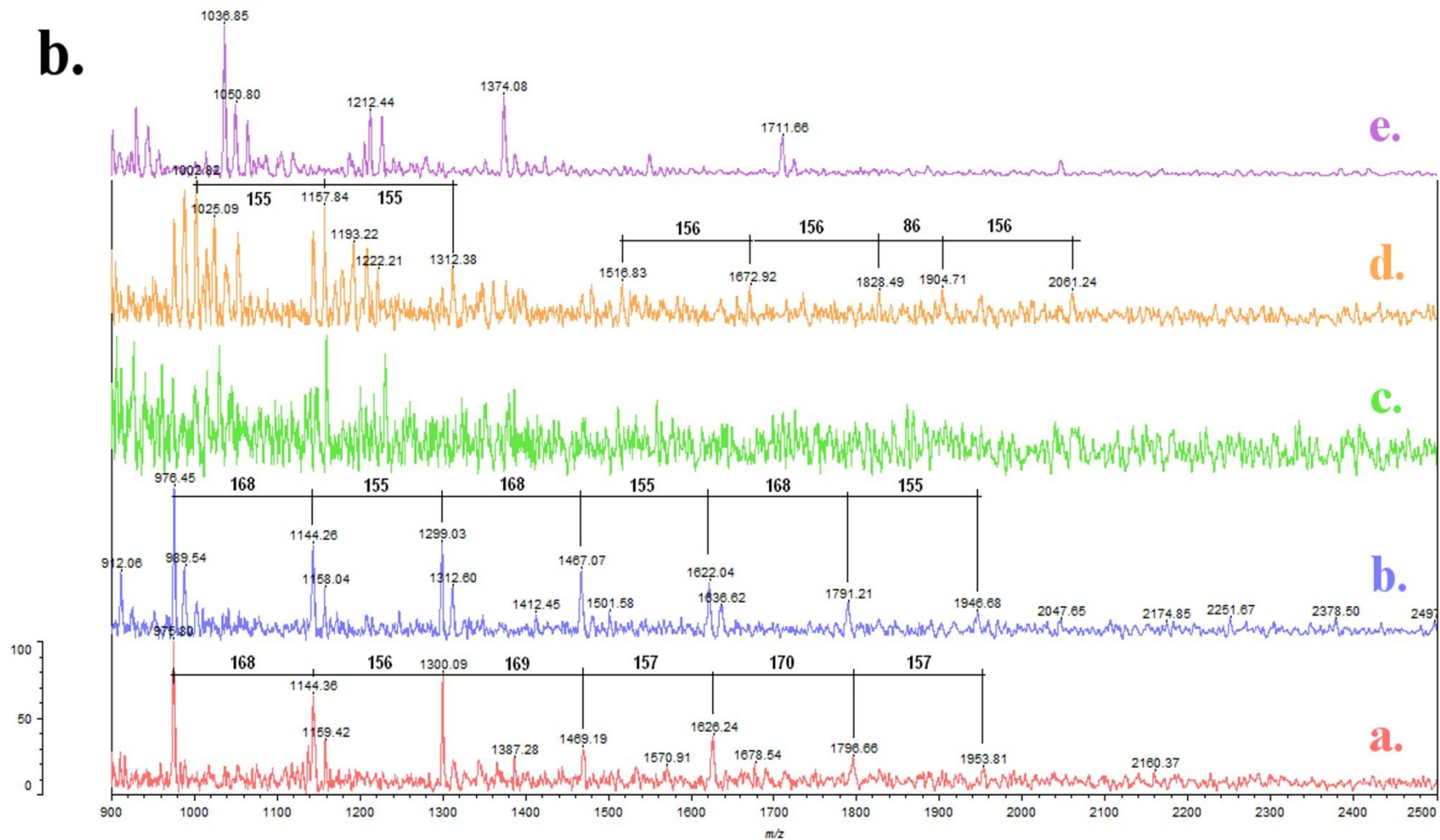
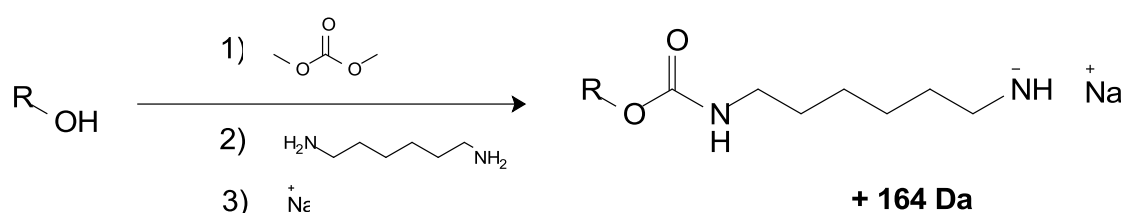
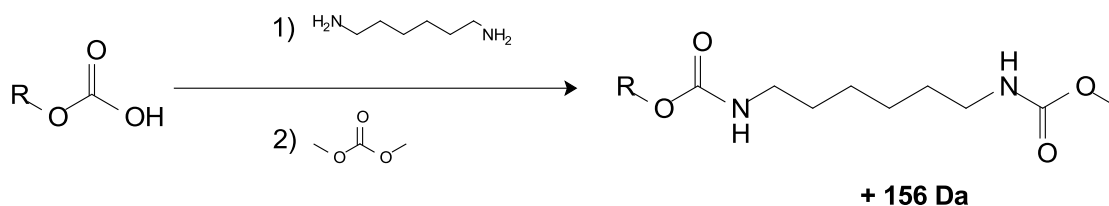


Figure 24: Spectres MALDI-TOF de mélanges de polyuréthane de tannin préparés à 103°C, de 900Da à 2500Da: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Pin Radiata; (d) Pin Maritime; (e) mélange de diméthyle carbonate avec de l'hexaméthylènediamine.

Dans les Figure 23 et Figure 24, les polyuréthanes dérivés de tannins ont été chauffés à 103°C ; par conséquent, ils sont susceptibles d'être plus polymérisé. Par conséquent, dans la plage de 400 à 2500Da, les pics de poids moléculaires supérieurs à 500 Da sont plus représentées que dans la Figure 22, mais ils sont aussi la plupart du temps différents, avec de pics dominants à 612 Da et 776 Da en commun pour les quatre matériaux à base de tannins et qui ne sont pas représentés dans le spectre du mélange de diméthyle carbonate et d'hexaméthylènediamine. Les intervalles 164 Da entre les deux peuvent être le résultat de l'addition simultanée d'une structure de l'hexaméthylènediamine à un groupe hydroxyle par une liaison uréthane, et d'un cation de sodium:

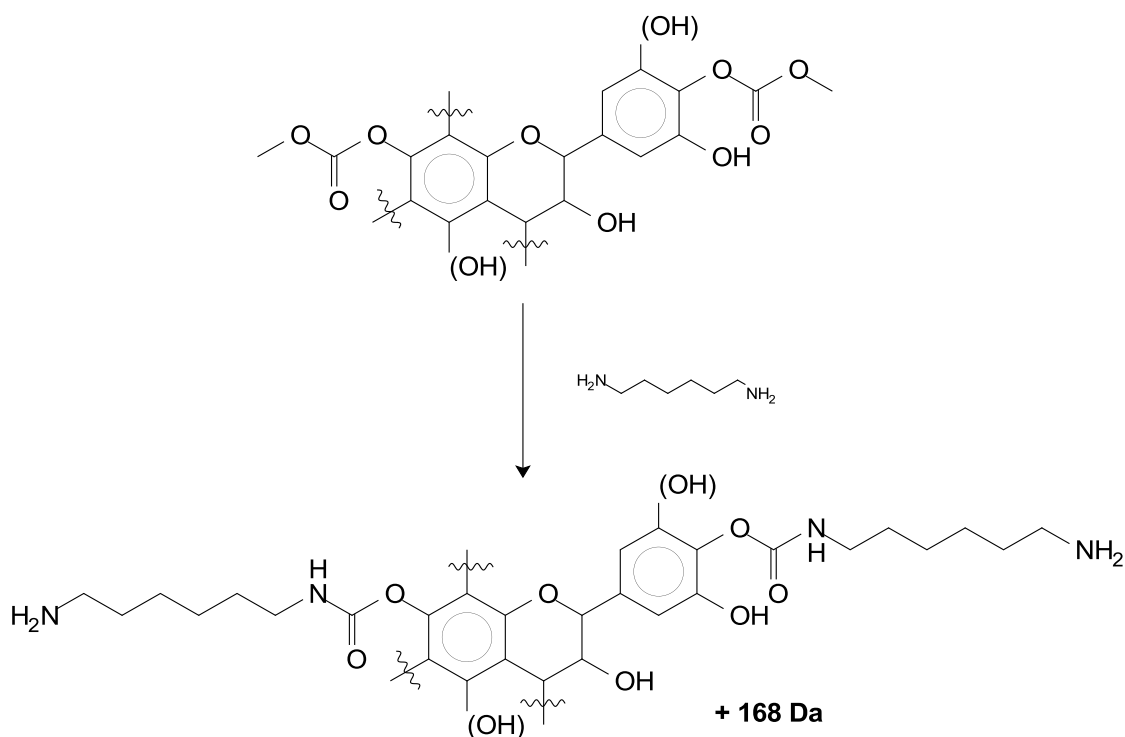


Dans les spectres des tannins de Quebracho et de Mimosa en particulier, des séries répétées d'intervalles de 156 Da et 168 Da entre les pics sont observés (Figure 24). L'intervalle 156 Da peut être dû à l'addition d'hexaméthylènediamine à une structure carbonatée en une liaison uréthane, suivi d'une nouvelle carbonatation de la terminaison -NH<sub>2</sub> en raison de la présence de diméthyle carbonate résiduel:



Cette réaction peut se produire sur chacun des groupes hydroxyles de tannins carbonatés, ce qui peut expliquer les intervalles consécutifs de 156 Da qui se produisent sur le spectre des matériaux uréthanes de tannins de Pin Maritime.

L'intervalle 168 Da peut être dû à une double amination d'une entité ayant au moins deux groupes carbonatés, par exemple:



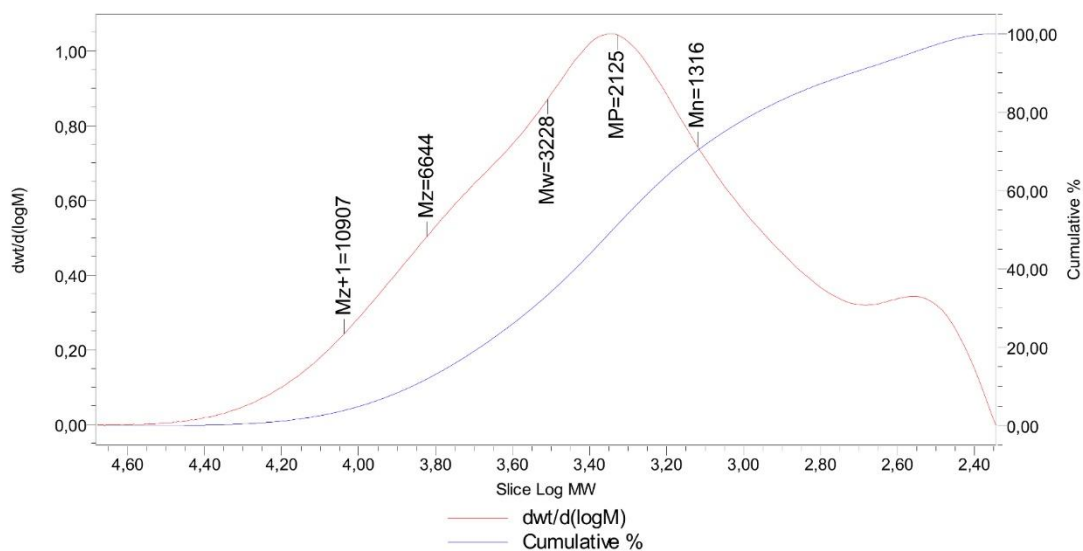
En conséquence, ces séquences répétées d'intervalles de 168 Da - 156 Da entre les pics peut être le résultat de la copolymérisation complexe de diméthyle carbonate et d'hexaméthylènediamine à partir de fractions carbonatées.

#### 4.2.3 Analyses en GPC

L'analyse MALDI-TOF est un bon outil pour déterminer la distribution des oligomères d'un matériau polymère de poids moléculaire allant jusqu'à 3000 Da tels que les matériaux oligomères uréthanes et carbonates. Toutefois, des matériaux de poids moléculaire plus élevé sont à peine visibles sur les spectres. Leur présence est souvent suspectée par l'accroissement considérable de la viscosité ou par la formation de gels ou même de solides. Les pics appartenant aux matériaux de poids moléculaire élevé peuvent être détectés sur spectres MALDI, cependant, ils sont si petits qu'ils peuvent difficilement être distingués d'un bruit. La faible intensité de ces pics peut aussi indiquer une solubilité limitée de ces fractions dans le solvant utilisé.

Ainsi, l'analyse GPC a été utilisée pour tenter de détecter/confirmer la présence de fractions de poids moléculaires supérieurs. Comme une majeure partie des échantillons n'a pu être dissoute dans les solvants, même en chauffant tout en utilisant une agitation aux ultrasons, seuls les polyuréthanes préparés à partir de tannins de Quebracho la fois à

température ambiante et à 103°C, ceux de Mimosa et de Pin Maritime chauffé à 103°C ont pu être analysés. Cela signifie probablement que la plupart des matériaux polyuréthane à base de tannins dans des polymères ont polymérisé en 3 dimensions de manière complexe, et non pas de façon linéaire, les sites réactifs des tannins étant supérieurs à deux par unité flavonoïde. Le profil GPC de matériau de Quebracho préparé à température ambiante est représenté sur la Figure 25, tandis que les autres sont représentés sur la Figure 26.

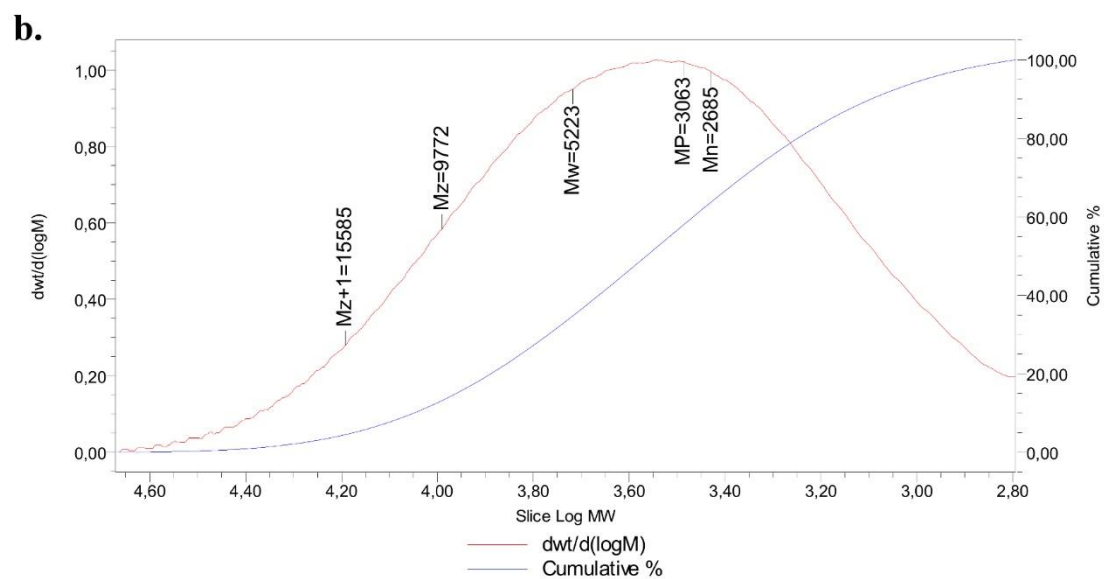
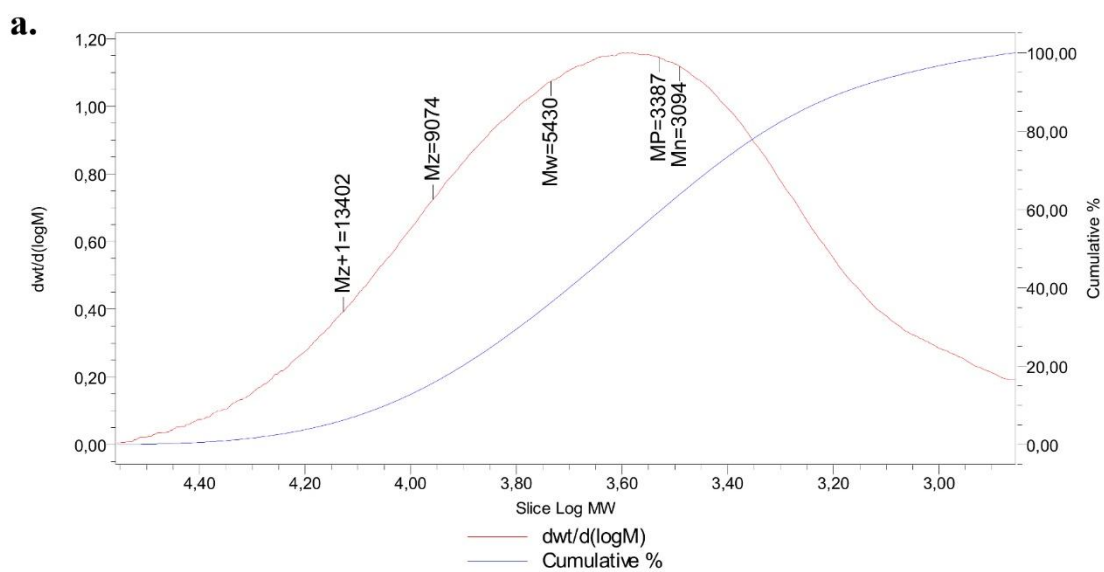


*Figure 25: Profil GPC de polyuréthane à base de tannins de Quebracho préparé à température ambiante.*

Le chromatogramme de la Figure 25 indique clairement que la moitié des espèces de polyuréthane préparé à température ambiante, présentent une masse moléculaire supérieure à 2000 Da avec une polydispersité globale de 2,45. Cela met également en évidence l'existence d'une bande non-négligeable dans la plage de poids moléculaires inférieurs (entre 2,4 et 2,7 de log  $M_w$ ); elle pourrait représenter la partie soluble de la matière observée dans les spectres MALDI-TOF entre 250 et 1000 Da.

Le profil GPC présenté sur la Figure 26 illustre le rôle important que peuvent jouer les conditions de préparation dans l'évolution de la masse moléculaire du polyuréthane résultant. En effet, il apparaît que la préparation de polyuréthane à 103°C conduit à un matériau dont la moitié des espèces ont des poids moléculaires supérieurs à 3500 Da. Dans ce cas, la polydispersité a diminué à 1,94 pour Quebracho (1,75 pour Mimosa et 1,79 pour le pin

maritime) ce qui signifie que la polymérisation se déroule de manière plus efficace à des températures élevées.



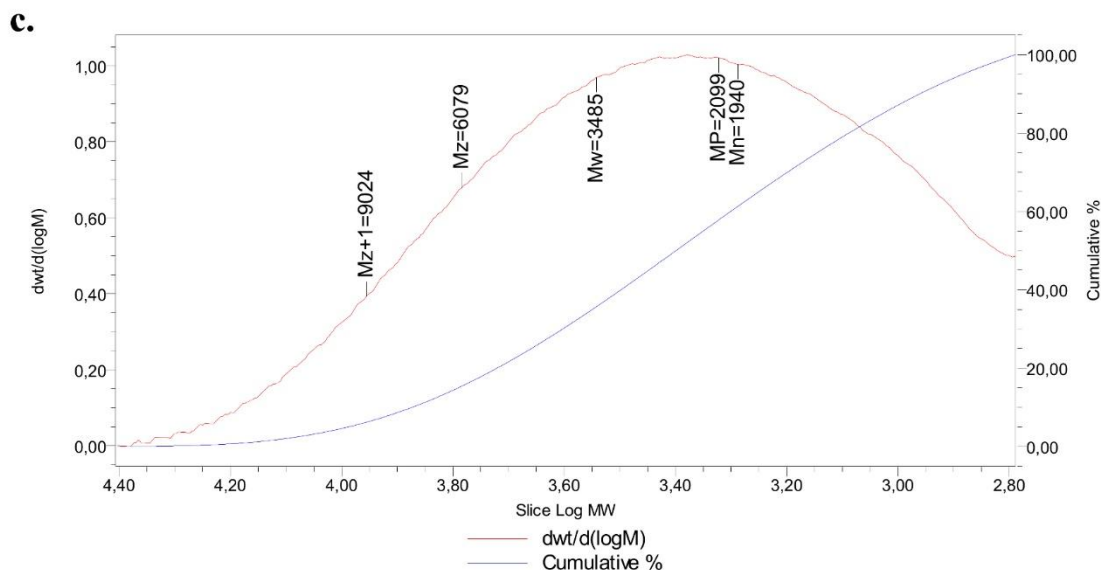


Figure 26: Profil GPC de polyuréthanes à base de tannins préparé à 103°C: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Pin Maritime.

#### 4.2.4 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Une utilisation importante des polyuréthanes réside dans les peintures et les revêtements de surface [18]. En général, la stabilité thermique des polyuréthanes dépend essentiellement du nombre de groupes aromatiques et de liaisons uréthane, en fonction de leur résistance [18]. Ainsi, l'analyse thermogravimétrique des polyuréthanes fournit des informations sur leur dégradabilité, et par conséquent leur utilisation finale potentielle. Les courbes de dégradation thermique sont présentées dans la Figure 27 et la Figure 28; les informations numériques sont listées dans le Tableau 2. Un processus de dégradation thermique en trois étapes des oligomères dérivés de tannins préparés à température ambiante a été observé dans la Figure 27. Une première dégradation se traduisant par une perte de 10% de masse se produit au point d'inflexion entre 155 et 190°C. Cela pourrait correspondre à la dégradation des liaisons uréthane. Ensuite, la dégradation est continue jusqu'à 430°C; en effet, les oligomères de polyuréthane sont plus susceptibles d'être en grande partie dans les produits de réaction préparés à température ambiante ; l'analyse MALDI-TOF a pu montrer qu'il y en avait différentes formes. Ces oligomères sont alors susceptibles de s'associer en formant des polymères, grâce à la chaleur apportée par des températures plus élevées. Par conséquent, la progression 180 et 450°C pourrait être due à la polymérisation d'une part, et à la dégradation d'autre part. Elle est suivie par une deuxième étape de dégradation distincte représentée par

l'inflexion des courbes vers 450°C. Ceci est probablement la température de dégradation thermo-oxydante de la matière organique [19].

La masse résiduelle à 700°C est comprise entre 22 et 35%, et est constituée de structures aromatiques des tannins flavonoïdes, qui ne se dégradent pas à cette température.

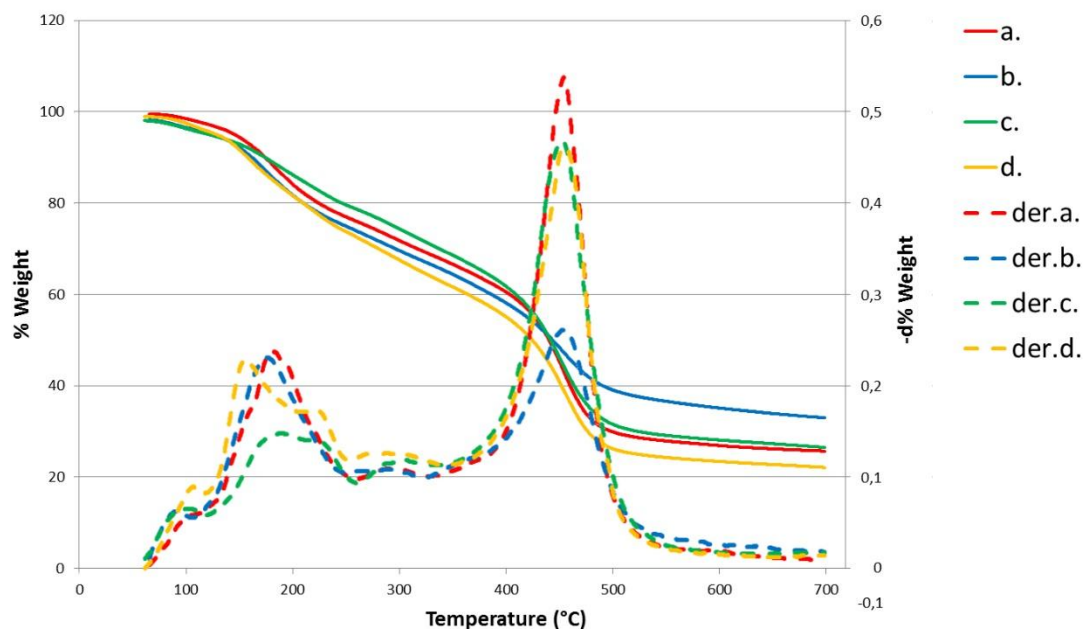


Figure 27: Courbes de dégradation thermogravimétriques et dérivée première des polyuréthanes à base de tannins préparé à la température ambiante: (a) et (der.a) Mimosa; (b) et (der.b) Quebracho; (c) et (der.c) Pin Radiata; (d) et (der.d) Pin Maritime.

Trois périodes de dégradation thermogravimétriques similaires peuvent être observées en ce qui concerne les polyuréthanes à base de tannins préparés à 103°C (Figure 28). Toutefois, le premier point d'inflexion se produit à une température plus élevée, entre 209 et 212°C (Tableau 2) et la perte de masse est ici d'environ 40 à 50%. Comme il apparaît dans les spectres FTIR, des liaisons uréthanes sont fortement représentées dans les produits de réaction chauffés à 103°C (Figure 20) par rapport à ceux obtenus à température ambiante (Figure 19). Ainsi, des liaisons uréthanes peuvent être susceptibles de représenter la plus grande partie de la masse des produits de réaction obtenus à 103°C que celles obtenues à température ambiante. Par conséquent, l'étape de dégradation notable observée à environ 210°C dans la Figure 28 est probablement due à ces teneurs plus élevées en liaisons uréthanes. Avec l'augmentation de la température à laquelle ces premiers points d'inflexion se produisent, ces liens semblent être thermiquement plus stables que ceux préparés à température ambiante.



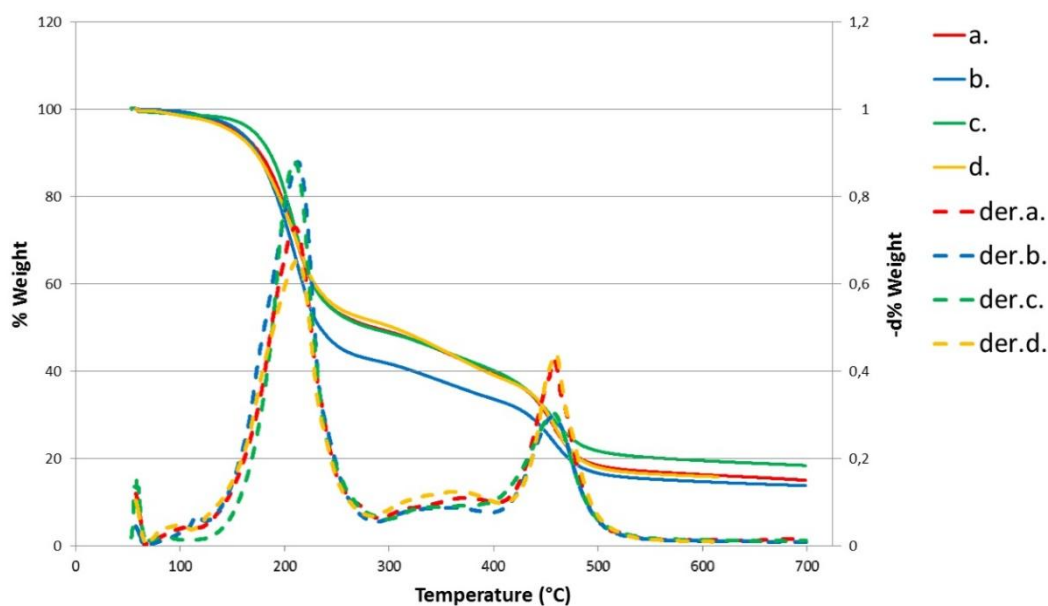


Figure 28: Courbes de dégradation thermogravimétriques et dérivée première des polyuréthanes à base de tannins préparé à la température ambiante: (a) et (der.a) Mimosa; (b) et (der.b) Quebracho; (c) et (der.c) Pin Radiata; (d) et (der.d) Pin Maritime.

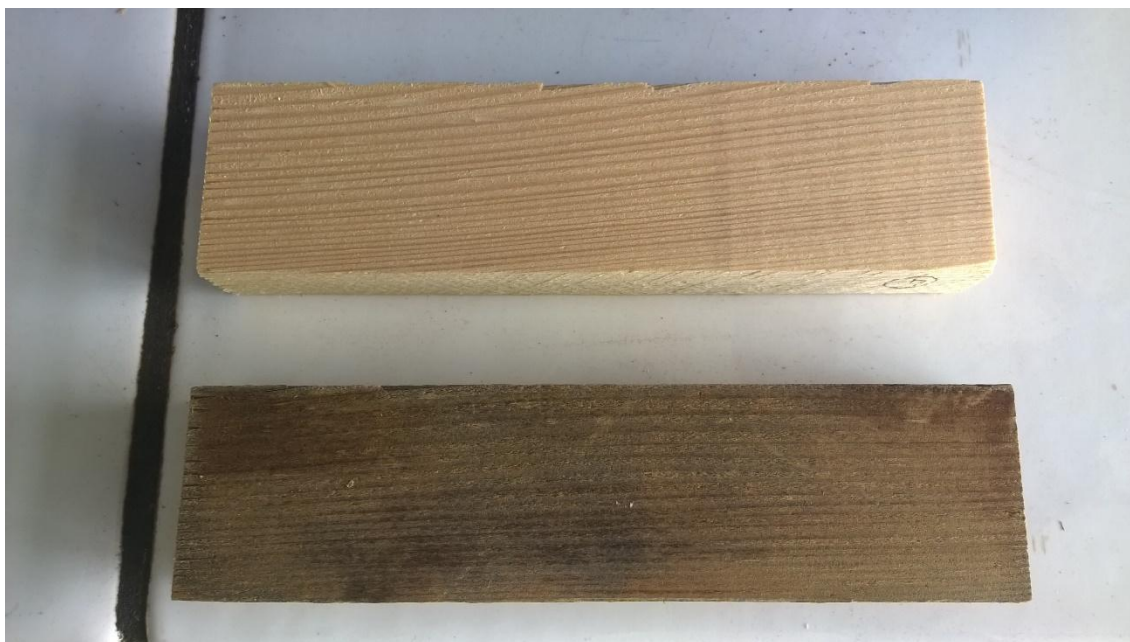
Tableau 2: Points d'inflexion et pourcentages en masse correspondants aux thermo-grammes présentés en Figure 27 et en Figure 28.

Température de préparation	Référence échantillon	1 <sup>e</sup> point d'inflexion (°C)	%Masse résiduelle 1 correspondante	2 <sup>e</sup> point d'inflexion (°C)	%Masse résiduelle 2 correspondante	%Masse résiduelle à 700°C
Température ambiante	a.	182.56	88%	454.17	43%	26%
	b.	176.09	86%	454.12	47%	33%
	c.	189.22	88%	452.8	45%	26%
	d.	155.35	90%	453.71	39%	22%
103°C	a.	209.93	71%	457.55	28%	15%
	b.	212.43	64%	456.44	24%	14%
	c.	209.26	73%	457.28	29%	18%
	d.	211.18	70%	459.27	27%	15%

### 4.3 Essais d'application en imprégnation du bois

L'éprouvette imprégnée mélange de tannins de châtaignier et de diméthyle carbonate, puis d'hexaméthylènediamine, est essuyée avec su papier absorbant et placé à l'étuve à 103°C

Séchée à pendant 24h, elle garde une couleur plus sombre dû aux tannins (Figure 29), et au bout de plusieurs jours, le traitement n'empêche apparemment pas la formation de bleuissement.



*Figure 29: En haut, une pièce d'épicéa témoin; en bas celle qui a été imprégnée de mélange de tannins de châtaignier et de diméthyle carbonate, puis d'hexaméthylènediamine.*

Vu en coupe, on observe que le produit d'imprégnation, de couleur brune due aux tannins de châtaignier, a migré modestement à travers les pores du bois aux extrémités de l'éprouvette, le traitement n'ayant pas été de grande intensité non plus (Figure 30).



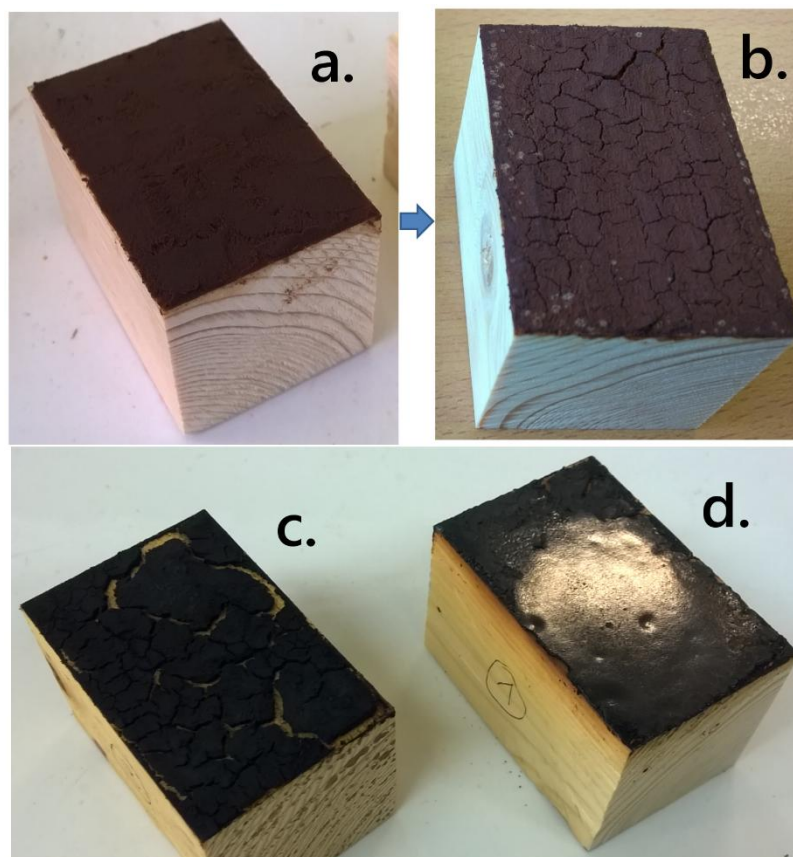
*Figure 30: Coupe transversale de la pièce d'épicéa imprégnée.*

Le traitement n'empêche pas non plus l'absorption d'eau, au contraire, il rend le matériau assez absorbant: les essais de mesure d'angle de contact ont montré que la surface de bois traité faisait étaler quasi entièrement la gouttelette d'eau déposée, alors que le bois non traité laissait un angle entre 15° et 20°. Ce caractère hydrophyle amplifié laisse penser que la synthèse de polyuréthane ne s'est pas déroulée comme dans les essais dans des béchers. En effet, il est possible que l'acidité du bois de résineux, ainsi que son pouvoir tampon n'aient pas permis l'obtention d'un pH suffisamment basique pour permettre la polycondensation en polyuréthanes des réactifs dans la partie superficielle de sa surface, lors de l'imprégnation de l'hexaméthylènediamine. Ainsi, le produit d'imprégnation serait un mélange d'espèces chimiques avec de nombreuses terminaisons hydrophiles tels que les groupes carbonates, hydroxyls et amines, qui favorise l'absorption d'eau.

Ainsi, l'application d'imprégnation n'est pour l'instant pas concluante vis-à-vis des objectifs d'hydrophobation de la surface du bois. Il y aurait cependant à essayer des traitements supplémentaires comme appliquer une solution de soude, basique, sur la surface du bois traité pour tenter de déclencher la réaction de polycondensation des réactifs en polyuréthanes et sécher l'ensemble. Cela ajouterait toutefois une troisième étape de traitement au procédé, le rendant du coup plus complexe à mettre en oeuvre dans un contexte industriel, par exemple.

#### **4.4 Essais d'application en produit de finition du bois**

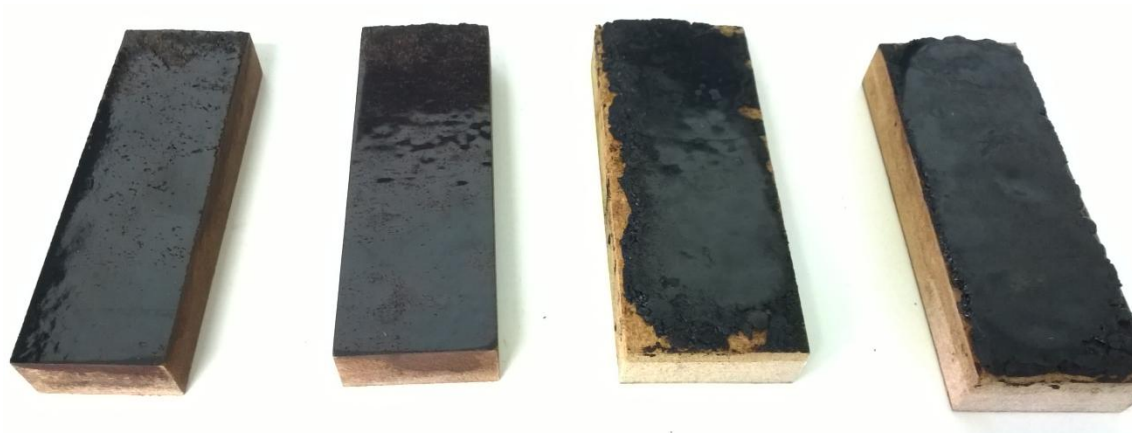
Avec les tannins de Pin Maritime (qui sont les moins difficiles à manipuler une fois réagis avec le diméthyle carbonate et l'hexaméthylènediamine), si on laisse le matériau appliqué à la spatule sur la surface du bois durcir à température ambiante sans pression, le revêtement est moins foncé, mais présente des craquelures et n'est pas très adhérent à la surface du bois. Si on le laisse durcir à 170°C dans un four sans pression, le matériau polyuréthane devient noir, mais est encore plus fissuré et encore moins adhérent au bois, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on lui exerce une pression par-dessus, sous une feuille de silicone, à la même température (Figure 31).



*Figure 31: Revêtement de polyuréthane à base de tannins de Pin Maritime: (a) après l'application sur la surface du bois avec une spatule; (b) si on laisse durcir à température ambiante; (c) si durci dans un four à 170°C sans pression; (d) si pressé à 170°C sous une feuille de silicone.*

Des polymères formant un film par enchevêtrement des chaînes moléculaire plutôt que par réticulation chimique ne peuvent former un tel film que selon un paramètre appelé “température minimale de formation de film”. Ce n'est qu'à des températures supérieures à cette dernière que des revêtements homogènes et uniformes peuvent se former. Les tannins, étant plutôt des molécules volumineuses, forment des oligomères de polyuréthane qui auraient d'une température minimale de formation de film élevée; c'est la raison pour laquelle la température doit être nécessaire pour former avec eux un revêtement uniforme pour les tests.

Lorsque les “finitions” polyuréthanes à base de tannins sont pressée sur une plaque chaude ou dans la presse, un dégazage se produit, probablement en raison de la présence d'un excès de carbonate de diméthyle qui entre en ébullition. Après une heure, sous pression à 170°C (qui est une température sous le point d'inflexion moyen de la dégradation des liaisons uréthane, Tableau 2), mais suffisamment élevée pour augmenter la vitesse de polymérisation, la surface des revêtements est plate, uniforme et brillant (Figure 32).



*Figure 32: Essais de revêtements de surface sur des morceaux de MDF avec des polyuréthanes à base de tannins; de gauche à droite: Mimosa, Quebracho, Pin Radiata, et Pin Maritime.*

Les images des gouttelettes d'eau posées sur les surfaces de ces finitions sont représentées sur la Figure 33 et les mesures des angles de contact sont indiqués dans le Tableau 3. Les angles pour les finitions polyuréthanes à base de tannins sont beaucoup plus élevés que celui pour la surface du MDF non traité. Par conséquent, ces revêtements apportent manifestement de l'hydrophobicité aux panneaux à base de fibres de bois, ce qui signifie que l'application de revêtements de surface pour ces nouveaux polyuréthanes non-isocyanates à base de tannins est concevable.

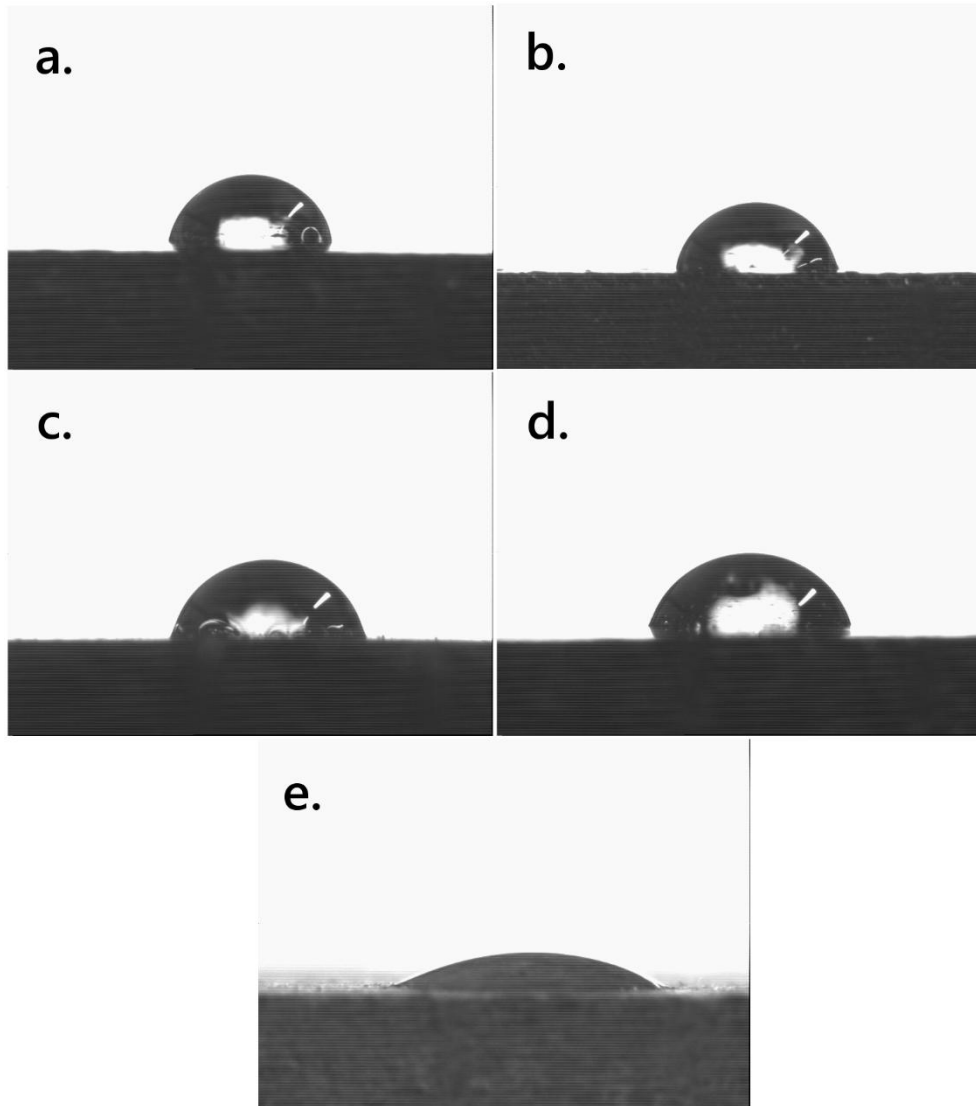


Figure 33: Position de gouttes d'eau sur les surfaces des revêtements de polyuréthane à base de tannins: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Pin Radiata; (d) Pin Maritime; (e) MDF non traité.

Tableau 3: Mesures d'angle de contact sur les surfaces de revêtement de polyuréthane à base de tannins avec une gouttelette d'eau, en comparaison avec le MDF non traité.

Revêtement polyuréthane	Angle de contact avec une gouttelette d'eau
Panneau MDF non traité	21,6°
Mimosa	81,6°
Quebracho	84,3°
Pin Radiata	70,9°
Pin Maritime	69,0°

Des essais subsidiaires ont été réalisés avec des tannins de châtaignier, suite aux essais d'imprégnation (paragraphe 0), dilués dans le diméthyle carbonate (rapport massique de 1 :1,6) et réagis avec de l'hexaméthylènediamine afin de pouvoir rendre le produit plus fluide et plus facile à répandre sur la surface du bois. L'éprouvette est laissée sécher à température ambiante (Figure 34.a.). La finition a plutôt imprégné la surface sans former de film car les cernes du bois sont visibles.

Le même produit a été testé en rajoutant 5% de pigment « Blanc Titane » (n°116 Sennelier – Max Sauer S.A.S) pour éclaircir la couleur brun foncé des tannins, et 10 % de microfibrilles de cellulose (JRS Arbocel® type UFC 100) jouant le rôle de charge. Le produit ressemble alors davantage à de la peinture à l'eau, et s'applique assez facilement sur le bois avec une spatule. L'éprouvette est laissée sécher dans les mêmes conditions que la précédente (Figure 34.b.).



*Figure 34: Essais d'application de produits de polyuréthanes à base de tannins de châtaignier en tant que finition: (a) avec une solution plus diluée dans le diméthyle carbonate; (b) avec cette même solution à laquelle on a rajouté 5% de pigments blancs et 10% de microfibrilles de cellulose.*

Les traces blanches qui apparaissent à certains endroits des surfaces de finition (Figure 34) sont probablement dues à la réaction exclusive du diméthyle carbonate et l'hexaméthylène diamine qui se sont retrouvés en surplus lors du séchage du matériau. Aux essais d'angles de contact direct, ces finitions absorbent l'eau très vite. L'éprouvette avec la finition comportant des pigments et des microfibrilles comporte la marque de la gouttelette en son centre (Figure 34.b.); cette dernière éprouvette a finalement été poncée sur la surface de sa finition, pour

devenir plus lisse et moins granuleuse au toucher, et a subit un test d'arrachement selon la norme NF EN ISO 2409 (Figure 35).



*Figure 35: Test d'arrachement de la finition faite avec le produit polyuréthane à base de tannins de châtaignier avec 5% de pigments blancs et 10 % de microfibrilles de cellulose.*

Selon la norme, la finition correspond à une résistance à l'arrachement de classe 1, où très peu de matière est enlevée par retrait brusque du sparadrap appliqué sur le quadrillage. Cette finition est donc bien adhérente au bois,



## CONCLUSION

Les travaux présentés montrent que les polyuréthanes non-isocyanate peuvent être préparés en deux étapes : d'abord par carbonatation des tannins puis en le faisant réagir avec une diamine primaire. Ces manipulations ont pu être réalisées à température ambiante.

Les expériences ont tout d'abord été menées sur les tannins hydrolysables de châtaignier, dont l'unité de base est l'acide gallique, un dérivé phénolique. La présence de liaisons uréthanes dans le matériau qui a été préalablement chauffé à 103°C a été mise en évidence principalement par analyse infrarouge, et un certain nombre d'oligomères d'uréthanes ont pu être interprétés de l'analyse des spectres MALDI-TOF. L'analyse <sup>13</sup>C RMN a permis de vérifier les hypothèses concernant ces structures chimiques.

Au vu de ces premiers résultats, d'autres essais ont été réalisés avec les tannins condensés, selon quatre différences essences pour évaluer les différences entre les unités flavonoïdes. Les produits obtenus à température ambiante au bout d'un certain temps et sont des polyuréthanes d'après l'analyse FTIR, et de manière plus certaine lorsqu'ils sont préparés à 103°C. L'analyse GPC des matériaux qui ont pu être dissous dans des solvants a d'ailleurs montré que la température élevée améliore nettement la polymérisation. Les autres échantillons de matériaux étant impossible à dissoudre, rendant l'analyse GPC non réalisable, signifie probablement qu'ils ont formé des polymères tridimensionnels, et non linéaires, donc à priori des matières thermodurcissables qui pourraient être utilisées pour la fabrication de finitions. Les oligomères de polyuréthane ont pu être analysés par spectrométrie MALDI-TOF, ce qui a permis l'interprétation de certaines structures chimiques confirmant la présence de fractions carbonatées et/ou uréthane. Enfin, l'analyse TGA a montré que ces polyuréthanes commencent à se dégrader entre 180 et 200 ° C, ce qui est assez bon pour des applications telles que des finitions en bois.

Au vu de ces résultats de caractérisations physico-chimiques, des essais de finitions plutôt sous forme de laques ont pu être réalisés en appliquant à la fois de la pression (de 5 à 20 bars selon le type de tannin utilisé) et une température élevée pour parvenir à former des films uniformes et adhérents. Les surfaces obtenues sont relativement uniformes et brillantes et apportent effectivement une protection hydrophobe aux panneaux à base de bois. D'autres recherches seraient nécessaires pour étudier de près leur mise en œuvre dans cette application : notamment leurs conditions de température et de pression pour l'obtention de

films, pour moduler également leur couleur et leur brillance, etc. Les quelques derniers essais avec les tannins de châtaignier laissent envisager de sérieuses pistes de développement à ce sujet.

Les résultats des essais d'application, tant en produits d'imprégnation qu'en finition de surface pour les produits en bois ne sont pas encore probants ; ces produits de traitement, qui pourraient ne pas avoir formé des polyuréthanes, sont pourvus de fonctions hydrophiles qu'il faut neutraliser pour ne pas nuire à la préservation du bois. Des pistes sont à poursuivre pour parvenir à obtenir des produits de traitements hydrophobes polyuréthanes qui soient applicables au bois par imprégnation.

Toutes ces études se sont réalisées avec les mêmes réactifs vis-à-vis des tannins : le diméthyle carbonate et l'hexaméthylènediamine. Il est possible que d'autres types de carbonates cycliques tels que le carbonate de glycérol puissent donner d'autres résultats avec les tannins. De même, il serait intéressant d'envisager le remplacement de l'hexaméthylène diamine par d'autres diamines ou polyamines, si possible plus respectueuses de l'environnement, voire biosourcées ; dans ce sens, il se trouve que les tannins condensés de Mimosa peuvent être fonctionnalisés en polyamines par réaction avec l'ammoniac en solution [20], ce qui serait une piste intéressante de synthèse de polyuréthanes non isocyanates presque entièrement à base de tannins.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. C. Basso, A. Pizzi, and A. Celzard, “Dynamic Foaming Behaviour of Polyurethane vs Tannin/Furanic Foams,” *J. Renew. Mater.*, vol. 1, no. -1, pp. 1–6, Jan. 2013.
- [2] J.-C. Berthier, “Polyuréthanes - PUR.” *Techniques de l’Ingénieur*, 10-Jan-2009.
- [3] J. Vandeputte, “Le glycérol « building blocks » majeur de la bioraffinerie oléagineuse,” *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, no. 1, pp. 16–21, Jan. 2012.
- [4] C. Hammond, J. A. Lopez-Sanchez, M. Hasbi Ab Rahim, N. Dimitratos, R. L. Jenkins, A. F. Carley, Q. He, C. J. Kiely, D. W. Knight, and G. J. Hutchings, “Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with gold-based catalysts,” *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 15, p. 3927, 2011.
- [5] P. Tundo and M. Selva, “The Chemistry of Dimethyl Carbonate,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 706–716, Sep. 2002.
- [6] M. Firdaus and M. A. R. Meier, “Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 2, p. 370, 2013.
- [7] H. Blattmann, M. Fleischer, M. Bähr, and R. Mülhaupt, “Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 35, no. 14, pp. 1238–1254, Jul. 2014.
- [8] G. Rokicki and A. Piotrowska, “A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols,” *Polymer*, vol. 43, no. 10, pp. 2927–2935, May 2002.
- [9] M. O. Sonnati, S. Amigoni, E. P. Taffin de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, and F. Guittard, “Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 2, p. 283, 2013.
- [10] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, and J. Dormish, “Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today’s Challenges,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, no. 36, pp. 9422–9441, Sep. 2013.
- [11] G. Illuminati, U. Romano, and R. Tesei, “Process for the preparation of aromatic carbonates,” US4182726 (A), 08-Jan-1980.
- [12] X. Zhou, X. Ge, R. Tang, T. Chen, and G. Wang, “Preparation and catalytic property of modified multi-walled carbon nanotube-supported TiO<sub>2</sub> for the transesterification of dimethyl carbonate with phenol,” *Chin. J. Catal.*, vol. 35, no. 4, pp. 481–489, Apr. 2014.
- [13] P. Cao, X. Yang, C. Tang, J. Yang, J. Yao, Y. Wang, and G. Wang, “Molybdenum Trioxide Catalyst for Transesterification of Dimethyl Carbonate and Phenyl Acetate to Diphenyl Carbonate,” *Chin. J. Catal.*, vol. 30, no. 9, pp. 853–855, Sep. 2009.
- [14] Z.-H. Fu and Y. Ono, “Synthesis of methyl N-phenyl carbamate by methoxycarbonylation of aniline with dimethyl carbonate using Pb compounds as catalysts,” *J. Mol. Catal.*, vol. 91, no. 3, pp. 399–405, Jul. 1994.
- [15] A. Pizzi, H. Pasch, K. Rode, and S. Giovando, “Polymer structure of commercial hydrolyzable tannins by matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, no. 6, pp. 3847–3859, Sep. 2009.
- [16] N. Radebe, K. Rode, A. Pizzi, S. Giovando, and H. Pasch, “MALDI-TOF-CID for the microstructure elucidation of polymeric hydrolysable tannins,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 1, pp. 97–107, Apr. 2013.
- [17] S. Giovando, A. Pizzi, H. Pasch, and N. Pretorius, “Structure and oligomers distribution of commercial Tara (*Caesalpinia spinosa*) hydrolysable tannin,” *Ligno*, vol. 9, no. 1, pp. 22–31, 2013.

- [18] H. Deka and N. Karak, "Bio-based hyperbranched polyurethane/clay nanocomposites: adhesive, mechanical, and thermal properties," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 6, pp. 973–980, Jun. 2011.
- [19] A. Patel, C. Patel, M. G. Patel, M. Patel, and A. Dighe, "Fatty acid modified polyurethane dispersion for surface coatings: Effect of fatty acid content and ionic content," *Prog. Org. Coat.*, vol. 67, no. 3, pp. 255–263, Mar. 2010.
- [20] F. Braghiroli, V. Fierro, A. Pizzi, K. Rode, W. Radke, L. Delmotte, J. Parmentier, and A. Celzard, "Reaction of condensed tannins with ammonia," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 330–335, Jan. 2013.

## CONCLUSION GENERALE

Les différents travaux menés pour développer des matériaux fonctionnels à base de tannins ont constitué un grand nombre d'expériences d'exploration dans la faisabilité de synthèse de matériaux, et qui ont pu aboutir sur des résultats intéressants. Les principaux points à retenir concernant ces trois développements sont les suivants :

- La fabrication de résines adhésives à base de tannins et d'huile ozonolysée est possible ; cette dernière remplace partiellement le formaldéhyde qui reste essentiel comme durcisseur des résines de tannins pour conférer aux panneaux de particules de bois fabriqués avec, une cohésion interne satisfaisante pour les applications visées telles que des éléments de construction ou d'ameublement. La production d'aldéhydes alternatifs grâce à l'ozonolyse et la réduction d'huile végétale doit cependant être caractérisée par des méthodes d'analyses spécifiques car leur nature constitue un mélange de variétés différentes d'espèces chimiques d'origine naturelle et complexe.
- Les mousses à base de tannins et d'alcool furfurylique fabriqués dans des récipients spécifiques de façon à obtenir des matériaux homogènes en densité et en morphologie de cellules, présentent des caractéristiques physiques, rhéologiques et mécaniques propres à leurs formulations et leurs conditions environnementales de préparation. La fabrication par moussage dans une presse, au final, aboutit à des matériaux sous formes de panneaux dont les propriétés diffèrent plus ou moins des matériaux obtenus dans un récipient, selon les formulations considérées. Cette fabrication de panneaux constitue une première innovation dans le domaine des mousses de tannins, ce qui permet d'envisager de nouvelles avancées technologiques pour leur application dans l'industrie des panneaux de mousses.
- Les tannins hydrolysables et condensés réagissent avec le diméthyle carbonate et une diamine pour former des matériaux polyuréthanes non isocyanates dans des conditions de préparation relativement simples. Ces matériaux sont solubles dans l'eau et peuvent être appliqués comme revêtement de surface de produits, notamment à base de fibres de bois.

En définitive, ces travaux ont apporté des avancées majeures dans la recherche de valorisation chimique des tannins, qui sont des espèces polyphénoliques d'origine naturelle, et

de productions relativement écologiques, et non nocives dans leur utilisation. Cette thèse a pu mettre en valeur de sérieuses pistes de recherche et développement dans le domaine des adhésifs, des mousses et des polymères biosourcés.

Beaucoup d'expériences ont été menées mais certains points ou pistes de développement n'ont pas pu être plus amplement abordés, car pour chaque matériau étudié, les paramètres sont nombreux et variables à plusieurs niveaux. Les trois sujets traités pourraient ainsi faire l'objet de trois différentes grandes études à long terme.

# ANNEXES

1 PUBLICATION: SYNTHESIS OF RESINS WITH OZONIZED SUNFLOWER OIL AND RADIATA PINE TANNINS..	237
2 PUBLICATION: POLYURETHANES FROM HYDROLYSABLE TANNINS OBTAINED WITHOUT USING ISOCYANATES.....	257
3 PUBLICATION: ISOCYANATE FREE CONDENSED TANNIN-BASED POLYURETHANES .....	276
4 PUBLICATION: TANNINS/FURANIC FOAM PANELS PREPARED IN A PARTICLEBOARD PRESS .....	306

# 1 PUBLICATION: SYNTHESIS OF RESINS WITH OZONIZED SUNFLOWER OIL AND RADIATA PINE TANNINS

## Résumé

De l'huile de tournesol a été soumise à un écoulement de l'air comprimé contenant de l'ozone pendant des périodes de temps différentes. De l' $\alpha$ -D-glucose est ajouté pour augmenter la teneur en aldéhydes par réduction des ozonides intermédiaires de la réaction d'ozonation. Ces nouvelles huiles ont été analysés par spectrométrie FTIR et GC-MS, et leur teneur relative en aldéhydes mesurée selon la méthode Henick. Elles ont ensuite été mélangées à une solution aqueuse de tannins de Pin Radiata pour former des résines, par la suite analysés en RMN  $^{13}\text{C}$  et en MALDI-TOF. Des panneaux de particules de bois ont été fabriqués en utilisant certains de ces résines en tant qu'adhésif, et leur contrainte de cohésion interne (IB) est mesurée.

**Mots-clés:** ozone, aldéhydes, huile de tournesol, tannins, résine.



# SYNTHESIS OF RESINS WITH OZONIZED SUNFLOWER OIL AND RADIATA PINE TANNINS

M.Thébault, A.Pizzi, E.Fredon

LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France

## ABSTRACT

Sunflower oil was subjected to a flow of compressed air containing ozone for different time periods.  $\alpha$ -D-Glucose is added to increase the aldehyde content by reduction of the intermediate ozonides of the ozonation reaction. These new oils were analyzed by FTIR and GC-MS spectrometry, and their relative aldehyde groups content measured by the Henick method. They were then mixed with an aqueous solution of Radiata Pine tannin to form resins, subsequently analyzed by  $^{13}\text{C}$  NMR and MALDI-TOF mass spectrometry. Wood particleboards were then made using some of these resins as the adhesive and their internal bond (IB) strength measured.

Keywords: Ozone, aldehydes, sunflower oil, tannins, resin.

## 1. Introduction

Phenol-formaldehyde (PF) and resorcinol-formaldehyde (RF) adhesives are widely used for bonding wood products [1], [2]. However, they are composed of volatile, oil-derived and toxic compounds, that being the reason why the search is on for environment-friendly alternatives to these resins.

Alternative aldehydes from biosourced materials other than formaldehyde could be used. A way to obtain non-volatile aldehydes is by ozonolysis of unsaturated carbon chains that are present in vegetable oils [3]. One aldehyde group and a peroxide group are formed by the ozone-induced C=C bond opening. By a subsequent reduction step also these peroxide groups are reduced to aldehyde groups [4], [5]. Ozonolysis has been studied on several vegetal oils as soybean and sunflower, which contain around 60% of linoleic acid (2 unsaturations) and 30% of oleic acid (1 unsaturation) esterified in triglycerides. These unsaturations (i.e. C=C carbon bonds in aliphatic chains) can react with ozone to form intermediates, "ozonides", according to Criegee mechanism [6], which can form aldehydes by reduction (Figure 1).

After ozonation, ozonides can produce carboxylic acid groups [7], thus a reduction step is necessary without delaying to obtain stable aldehyde groups. Several reducing agents may be used such as methyl sulfite [8], zinc / acetic acid [9], palladium- $\text{CaCO}_3$  [10], thiourea [11],

glucose [12]. For the present investigation glucose was chosen for its ease of use, thus avoiding the volatility and bad odour of methyl sulfide, the acid conditions required by zinc, and the relatively high cost of palladium-CaCO<sub>3</sub> systems.

Thus, the ozonolysis of sunflower oil would ideally give different aldehydes, according to the following reaction [4] (Figure 2).

Among natural polyphenolics, condensed flavonoid tannins, extracted from tree barks and wood, have been extensively studied for several years [11-16]. They are interesting because they are relatively inexpensive, they are very reactive with aldehydes, they have a low carbon footprint, and it is possible to make adhesive by reacting them with relatively low proportions of aldehydes.

Recently, work on cashew nut shell liquid (CNSL) has taken such an ozonation approach to produce aldehydes to be reacted first with the natural resorcinol moiety of CNSL [13] and as this did not appear to yield adhesives good enough to satisfy wood panel requirements, with either added resorcinol chemical or, this latter being too expensive, with a commercial flavonoid tannin such as mimosa or quebracho [1], [14], [15]. The results obtained were marginal as regards standard requirements when added resorcinol was used, and insufficient to satisfy standard requirements when commercial flavonoid tannins were used [13]. This is due to the reactivity of these aldehydes being relatively low as well as the reactive sites of the phenols used not being sufficiently reactive to overcome such a shortcoming. Thus, a more reactive phenol may overcome such a problem.

Flavonoid tannins from radiata pine (*Pinus radiata*) bark are mainly procyanidins based on a phloroglucinol A-ring and a catechol or pyrogallol B-ring (Figure 3) with the units linked C4 to C8 with average degree of the polymerization of 5-6 [1] and a limited amount of them is commercially available. The A rings C6 and C8 sites are highly reactive [1], [15]. Radiata pine tannins are considerably more reactive than other flavonoid tannins [1], and more reactive than resorcinol chemical [1], thus they should be particularly suitable for such an approach.

The purpose of this work was then to replace formaldehyde by aldehydes obtained by ozonolysis of a more commonly available oil than CNSL, namely sunflower oil, and as phenols the highly reactive tannins from Radiata pine. This meant to mix aldehydes less reactive than formaldehyde with a phenolic compound more reactive than resorcinol. It also raised the problem of mixing a hydrophobic oil phase with an aqueous one. In a first part, sunflower oil was analyzed at different step of ozonolysis by FTIR, GC-MS, and after the  $\alpha$ -D-glucose reduction step by a UV-spectrometry to analyze the aldehydes content. Following this the oil-

based aldehydes mixtures with the tannins to give homogenous resins were analyzed by Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time of Flight (MALDI-TOF) mass spectrometry and by  $^{13}\text{C}$  NMR spectrometry. Finally wood particleboards were made bonded with some of the resins obtained and tested for dry internal bond (IB) strength.

## **2. Experimental**

### **2.1. Equipment**

Commercial sunflower oil was used with a composition of 100% sunflower oil, a total fat content of 92% composed of 10% of saturated, 24% monounsaturated (including oleic acid) and 58% polyunsaturated (including linoleic and linolenic acids) fats. D(+)-Glucose anhydrous ACS reagent and 2,4-dinitrophenylhydrazine were purchased from Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts. Ethanol absolute was provided from Sigma-Aldrich Co., St-Louis, Missouri, toluene from VWR International LLC, Radnor, Pennsylvania, and Potassium hydroxide from Roth Sochiel eurl, Lauterbourg, France. Paraformaldehyde was provided from Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

Pinus radiata bark tannin extract was obtained from Diteco Ltda, Coronel, Chile. They were dissolved in 45% w/w in water.

Wood particles for making panels were provided by Egger, Rambervilliers, France. The species of wood used are a mix of softwoods, essentially Spruce and Fir, and hardwoods, essentially Beech and Oak. Their humidity was controlled at between 2% and 3%.

### **2.2. Ozonolysis and reduction**

Ozone was produced from the oxygen of a compressed air flow introduced into a 2GLAB model ozonator from A2Z Ozone Systems Inc., Louisville, Kentucky, by corona discharge. The ozone concentration is adjusted to 100% and the flow to 0.2 NL / min on average. At the outlet of the ozone generator, the flow of gas is introduced into a wash bottle containing 200 g of sunflower oil, via a class 1 sintered dip tube. The oil is subjected to continuous mechanical stirring while the ozone-laden air is released through the sintered shaft and bubbled through it. The vial is put in a temperature controlled bath to keep the temperature at 0°C. After passing through the oil, the gas flows through two washing bottles connected in series, each containing a 20 g/L potassium iodide solution: this system eliminates unreacted residual ozone by the reduction of iodide ions to iodine. These solutions are coloured. Thus, it is possible to evaluate the iodine concentration by colorimetric titration or UV spectroscopy, and the ozone content of the gas flow leaving the oil bottle.

Ozonolysis time was adjusted to 30, 60, 90 and 120 minutes for the first analysis. For further applications in particleboards, ozonolysis of oil has been set to 120, 240 and 480 minutes. The ozonized oil was then recovered: it contained peroxide and aldehyde groups. To increase the aldehyde groups content by reducing the peroxide groups, 10% w / w of glucose was mixed under stirring with the oil for 30 minutes.

### **2.3. Resin synthesis and particleboards making**

Ozonized oils were filtered to separate them from glucose. The recovered oils were added to an aqueous solution of Radiata pine tannins (45%w/w); the whole mixtures comprised 10% of ozonized oil and 90% of aqueous tannins.

Duplicate one layer laboratory particleboard of 350×300×14 mm<sup>3</sup> dimension were prepared using a mixture of 10% total solid resin and wood particles at 28 kg/cm<sup>2</sup> maximum pressure and 190–195°C press temperature [16]. The moisture content of the wood particles prior to resin addition was measured at the same time as the solid content of the resin. The resin solids content on dry wood was 10%. The total pressing time was 7.5 minutes.

Samples of 50mm × 50mm × 14mm cut from the boards were tested for dry internal bond (IB) strength.

### **2.4. Analysis**

#### **2.4.1. Infrared (FTIR) Analysis**

Liquid oils at different stages of ozonation were analyzed by Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectroscopy with a Shimadzu IRAffinity-1. A blank sample tablet made of potassium bromide from ACROS Organics was prepared for the reference spectrum. Then a drop of the test sample was put on this tablet for the sample spectrum.

#### **2.4.2. Gas chromatography-Mass spectrometry (GC-MS) analysis**

Samples must be derivatized before being injected in the GC-MS apparatus. They were washed with water with sodium sulphate using a filter. Then, they were put into vials according to dosage: 200 µL of pyridine, 100 µL of reagent NO-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide +1% trimethylsilyl chloride and 5 to 10 µL of test oil sample. The vials were then closed and placed overnight into an oven at 75°C.

One µL of a sample was then injected into a Perkin Elmer Clarus 500 model gas chromatograph, the oven of which was initially set at 90°C and temperature of which was

steadily raised to 350°C at 7.5°C/min. The carrier gas was helium with a flow of 1mL/min and the column used was an Elite 5-MS of 60m length, 250 µm of diameter and 0.25µm of phase width. The chromatograph is connected to a mass spectrometer Perkin Elmer Clarus 500 model, which analyzes the different chemicals from the column by a mass scanning from 8 to 60 minutes with a m/z ratio from 20 to 600.

#### **2.4.3. UV absorbance for aldehydes analysis**

Studies focused on agro-food fats review the analysis methods to quantify aldehydes relative content in oils [17], [18]. The most accurate and widely used one for the determination of secondary oxidation products of lipids, carbonyl compounds, is Henick's [19]. This method is based on the reaction of carbonyls with 2,4-dinitrophenylhydrazine under acid conditions and can differentiate saturated from unsaturated aldehydes. This procedure has been criticized because of the formation of new carbonyl compounds because of the decomposition of hydroperoxides under the proposed experimental conditions. In the case of this study, the purpose is to evaluate the maximal capacity for an oil to produce aldehydes, by reduction of peroxides, so this aspect does not constitute a problem. The method is directly inspired by the work of Henick & al. [19], with the difference that benzene, which acts as a solvent for oils and other reagents, is replaced by toluene. These analyses were made with a Shimadzu UV-1700 Pharmapec FTIR spectrometer.

#### **2.4.4. <sup>13</sup>C NMR analysis**

<sup>13</sup>C NMR analyses were done with a Bruker Avance 300 instrument, with 4mm rotors turning at 10 kHz, and a contact time of 2ms.

As comparative elements for interpretation, <sup>13</sup>C NMR spectra of Radiata Pine tannins (Figure 4) and sunflower oil (Figure 5) are shown. On the tannins spectrum, the corresponding carbons from the flavonoid unit have been identified [1].

For the <sup>13</sup>C NMR spectrum of sunflower oil before and after ozonization [20], the different groups of bands correspond to the different chemical functions: aliphatic carbon chains between 14 and 35 ppm, glycerol carbons between 60 and 73 ppm, unsaturated carbons in aliphatic chains at 124 and 134 ppm, and carbonates (-COO-) linked by esterification to glycerol between 172 and 173 ppm [20], [21].

After ozonolysis, the spectrum contains the same signal observed in virgin sunflower oil. However new groups of signal were found: aldehydes carbons resonating from 199 to 203 ppm,

unsaturated carbons in aliphatic chains with an ozonide ring and/or to an unsaturation and/or to a saturated carbon chain (Table 1).

#### **2.4.5. MALDI-TOF mass spectrometry**

MALDI-Tof spectroscopy analysis was performed with a Bruker UltrafleXtreme, with a linear positive mode method from 700 to 2000 Da. The average number of transients was 5000, and the laser intensity was 40%.

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Ozonized products analysis**

##### **3.1.1. Fourier Transform Infrared spectrometry (FTIR)**

Figure 6 shows the infra-red spectra of sunflower oil at different times of ozonation. The main notable difference is the relative increases of the band at 2920 cm<sup>-1</sup> (broadly representative of aliphatic carbon chains) and those below 1600 cm<sup>-1</sup> (broadly representative of glycerol and ester bonds with fatty acids). This means that straight carbons chains in the oligomers treated become proportionally lower than carbonyl and ester groups. Ozonolysis does indeed tend to make scissions of aliphatic carbon chains at double bonds sites [5]. The aldehyde group band at 2850 cm<sup>-1</sup> is increasing with ozonation time, thus ozonolysis appears to produce carbonyl groups and compounds. However, the presence of bands at 725 cm<sup>-1</sup>, 1650 cm<sup>-1</sup> and 3008 cm<sup>-1</sup> that are representative of C=C bonds means that ozonolysis is not complete under the experimental conditions used, not even after 2 hours treatment. This appears to be confirmed by the band at 1100 cm<sup>-1</sup>, correspond to ozonides, which doesn't increase enough towards glycerol representative bands [5].

##### **3.1.2. Gas chromatography-Mass spectrometry (GC-MS)**

GC-MS spectra at 0 min, 30 min and 90 min ozonation are shown in Figure 7. The Peaks between 36 and 38 minutes of retention time are sterols that are not supposed to be concerned in ozonolysis. In addition, some low molecular weight molecules at 17.6 min, 21.4 min and 24.5 min of retention time, which are identified as ethoxy oligomers, could be other components of sunflower oil. The unsaturated acids that can react with ozone have retention times of 28 minutes for linoleic acid and 27.5 minutes for oleic acid. These peaks globally decrease with the duration to ozone exposure. The simultaneous progressive increases of signals after 40 minutes and more precisely between 52 and 58 minutes may suggest that higher molecular weight species are formed during ozonation. Some ozonolysis intermediates are oligomers of

hydroperoxides, thus this wide band at such retention times in the 90 min ozonation spectrum may represent different forms of oligomers obtained from the different possible kinds of hydroperoxides derived from oleic and linoleic acid. Several peaks are still present between 42 and 46 minutes retention, and may be unsaturated 18-carbon chains linked to glycerol, but the MS detector couldn't identify with enough certainty the compounds they belonged to.

### 3.1.3. Aldehydes UV analysis

According to the results from Henick & al., mixtures of 2,4-dinitrophenyl hydrazone with unsaturated aldehydes (crotonaldehyde) give a maximal absorbance close to 460 nm with a molar absorption coefficient of  $28,100 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , whereas mixtures of saturated aldehydes (hexanal) present maximal absorbance close to 430 nm with a molar absorption coefficient of  $16,670 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [19]. As a result, UV analyses of fat samples reveal that the mixture of unknown aldehydes is rather unsaturated or saturated, as the wavelength of the maximal absorbency is closer to 460 nm (globally unsaturated) or 430 nm (globally saturated).

Maximal absorbencies and corresponding wavelengths have been measured from UV spectra of samples of sunflower oil after 0, 120, 240 and 480 min of ozonation and reduction with 10% glucose (Figure 8). To the same wavelength  $\lambda$ , absorbency is proportional to the concentration of the studied substance, according to the Beer-Lambert equation:  $A_\lambda = \epsilon_\lambda \times C \times \ell$ , where  $C$  is the concentration of the substance in the solution placed in the spectrometer,  $\lambda$  the corresponding wavelength,  $\ell$  the length of the tank, and  $\epsilon_\lambda$  the molar absorptivity of the aldehyde at  $\lambda$ .

For untreated sunflower oil,  $\lambda_{\text{max}}$  is close to 460 nm clearly indicating that it contains a very small proportion of aldehydes due to the slow oxidation of unsaturated acids. These carbonyl compounds are still unsaturated, that's why  $\lambda_{\text{max}}$  is closer to 460 nm than 430 nm. For ozonized and reduced sunflower oils,  $\lambda_{\text{max}}$  are between 445 and 450 nm (Figure 8): there are less unsaturated aldehydes than untreated oil, but the mixture of aldehydes is not entirely saturated either. Indeed, in one molecule, it seems possible that some carbon double bonds have not been affected by ozonolysis contrary to other ones that produced aldehydes terminations; for example linoleic acid (Figure 9). This is further evidence that ozonolysis is incomplete even after several hours of ozone exposure under the experimental conditions used. However, it is equally clear that new aldehydes are produced after ozonation and reduction, because of the high values of  $A_{\text{max}}$  towards samples masses, in comparison with that for untreated oil (Table 2). Moreover,  $A_{\text{max}}/m$  increases with the ozonation time in quasi linear evolution (Figure 10). Because  $\lambda_{\text{max}}$  is not the same between 0 and 240 minutes of ozonation time (Figure 8), the

mixture of aldehydes is evolving and then the global molar absorptivity  $\epsilon\lambda$ . So a quantitative estimation of the production of aldehydes cannot be done in this duration. However  $\lambda_{\max}$  is constant between 240 and 480 minutes, that let suppose that the global absorptivity  $\epsilon\lambda$  stabilized. In this hypothesis, ozonolysis reaction would have reached equilibrium in the composition of the produced mixture of aldehydes at 240 minutes and would start a phase of increasing production next. Thus, between 240 and 480 minutes of ozone exposure, the amount of this stabilized mixture has been doubled (Table 2).

## **3.2. Resins analysis**

### **3.2.1. Cross-Polarisation Magic Angle Spinning <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance (CP-MAS <sup>13</sup>C NMR) analysis**

CP-MAS <sup>13</sup>C NMR spectra of resins at different ozone exposure times for sunflower oil are presented in Figure 11.

In all of them, some bands are recognizable as part of Radiata Pine tannins spectrum above 50 ppm: C5, C7 and C9 at 156 ppm, C3' and C4' at 145 ppm, C1 at 131 ppm, C6 at 120 ppm, C5' and C2' at 115-117 ppm, C6, C8 and C10 between 95 and 100 ppm, carbohydrates between 60 and 90 ppm [1]. Below 50 ppm a large band between 20 to 40 ppm that may belong to the oil part is covered by a high one at 29 ppm until 60 minutes of ozone exposure. This high band disappears above 90 minutes of ozonation for the oil; so it enables to think it belongs to the free C4 tannin site [1] that would be free (i.e. unreacted) with oil aldehydes or other tannins units as long the duration of ozone exposure of oil does not exceed 60 minutes. After 90 minutes, this C4 seems to be polymerized with others chemicals, but not with C6 or C8 which bands are still present, although slightly higher. The flavonoid C3 band at 67 ppm that is present when sunflower oil has not been exposed to ozone disappears when it has.

Differences between spectra of resins with and without paraformaldehyde show lower intensities for the bands of the flavonoid C6 and C8 sites between 95 and 98 ppm, and carbohydrates at 67-75 ppm, implying that formaldehyde slightly and further enhances polymerization.

### **3.2.2. MALDI-TOF mass spectrometry analysis**

The same samples, except the one with non-ozonized oil, have been analyzed by MALDI-TOF MS spectrometry (Figure 12): for 30, 60 and 90 minutes of ozone exposure for oil (Figure 12a, Figure 12b and Figure 12d), the spectra show the same compounds with a predominant species



at the high mass of 900 Da. Other representative compounds at 375 Da, 550 Da and 877 Da are still represented in these three spectra, with very little variation between them. However, when paraformaldehyde is added to a resin (Figure 12c), the obvious consequence is the decrease of the 900 Da peak compared to several low-weighted peaks like 437 Da. This is due to reaction of the lower molecular weight oligomers with formaldehyde yielding higher oligomers but of lower degree of polymerization than the 900 Da species, the proportions of which then appears to decrease.

### 3.2.3. Wood particleboard panels

Samples of particleboards were tested for dry Internal Bond (IB) Strength according to NF EN 319 B51-250. Experiments were then carried out with a resin with a proportion of 10% ozonized oil/90% aqueous tannins, compared with 100% tannins resin with an addition of 5% paraformaldehyde on tannins (Figure 13, Table 3). Above 10% of oil, the mixture with the aqueous tannin solution tends to settle during heating. Sunflower oils were ozonized for 120 and 480 minutes and reduced with 10% w/w glucose.

In these experiments, the addition of paraformaldehyde as hardener significantly improves the mechanical properties of particleboards, as could be expected. Furthermore, the results show that the more is the ozone exposure duration of sunflower oil (and thus proportion of oil aldehydes), the higher is the dry IB strength of particleboards. However, most of the IB strength results are below 0.35 MPa which is the threshold value for the NF EN 319 B51-250 standard, even with 100% tannins resin which has been presented with better results [22]; this could be due to the wood particles species mix in which hard-to-bond hardwoods predominate.

Studies about resins made of Pine tannins and ozonized oils were previously set in patents by the Cambridge Biopolymers Ltd. [12], [23], but using para-toluene sulfonic acid as catalyst, which cannot be used in wood particleboards preparation as it causes extensive cellulose hydrolysis and thus medium to long term loss of performance and strength.

### Conclusion

Ozonolysis and reduction of sunflower oil, which is rich in unsaturated triglycerides, produce aldehydes by scission of carbon double bonds of oleic and linoleic acids. Reduction in aldehydes can be done by different ways;  $\alpha$ -D-glucose is one of the most simple and convenient ones. It is possible to verify qualitatively if aldehydes are rather saturated or unsaturated, and if they are broadly more numerous than in virgin oil, by Henick's analysis method. Ozonized and

reduced sunflower oil can react with Radiata Pine tannins to form resins that can be used to make particleboards that can be free or with a relatively low charge in formaldehyde.

### **Aknowledgements**

The authors wish to thank Dr Eric Masson, CrittBois, Epinal, France, about the GC-MS experiments, Dr Paola Navarrete for bringing her knowledge in formulations and her help in making particleboards. Marie-Laure Antoine and Christelle Perrin from the ENSTIB, Epinal, for supplying materials and chemicals in the laboratory and for their help in monitoring the TMA analyzer, to Dr Luc Delmotte from IS2M Mulhouse for the  $^{13}\text{C}$  NMR manipulations and to Prof. Harald Pasch and Dr Nadine Pretorius, University of Stellenbosch, South Africa for the MALDI-TOF MS spectra.

## References

- [1] A. Pizzi: *Advanced wood adhesives technology*, pp. 149-162, New York -Basel - Hong Kong, M. Dekker (1994).
- [2] M. Dunky, T. Pizzi, M. Van Leemput, European Cooperation in Scientific and Technical Research., COST Action E13 (Project)., and European Commission. Research Directorate-General., *State-of-the-art report: COST Action E13 wood adhesion and glued products*. Vol.1, Working group 1, wood adhesives. Brussels Directorate-General for Research, (2002).
- [3] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and H. J. Schäfer, *Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (17), 3854-3871 (2011).
- [4] E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter, and J. C. Cowan, "Ozonization of soybean oil. The preparation and some properties of aldehyde oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.* 38 (7), 375-379 (1961).
- [5] N. U. Soriano, V. P. Migo, and M. Matsumura, *Ozonation of sunflower oil: Spectroscopic monitoring of the degree of unsaturation*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 (10), 997-1001 (2003).
- [6] R. G. Ackman, M. E. Retson, L. R. Galloway, and F. A. Vandenhoevel, *Ozonolysis of Unsaturated Fatty Acids: I. Ozonolysis of Oleic Acid*. *Can. J. Chem.* 39 (10), 1956-1963 (1961).
- [7] L. Long, *The Ozonization Reaction*, *Chem. Rev.* 27 (3), 437-493 (1940).
- [8] J. J. Pappas, W. P. Keaveney, E. Gancher, and M. Berger, *A new and convenient method for converting olefins to aldehydes*, *Tetrahedron Lett.* 7 (36), 4273-4278 (1966).
- [9] E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter, and J. C. Cowan, *The Ozonation of Methyl Oleate*, *J. Org. Chem.* 25 (4), 618-621 (1960).
- [10] E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter, and J. C. Cowan, *Selective Hydrogenation of Methyl Oleate Ozonolysis Products by Palladium in Pyridine--Methanol Solvent*, *J. Org. Chem.*, 27 (9), 3055-3059 (1962).
- [11] D. Gupta, *Thiourea, A convenient reagent for the reductive cleavage of olefin ozonolysis products*, *Tetrahedron*, 38 (20), 3013-3018 (1982).

- [12] M. Lokman Khan, J. Tomkinson, C. S. Fitchett, and M. J. Black, Oxidative cleavage of unsaturated oils and products obtained therefrom, US Patent 676802927 assigned to Cambridge Biopolymers Limited (July 27, 2004).
- [13] B. Guezguez, Compréhension des phénomènes de diffusion du formaldéhyde dans les panneaux à base de bois: utilisation dans la réduction des émissions industrielles et domestiques de composés organiques volatils, pp. 113-121, Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Ecole Supérieure du Bois, Nantes, France, (2011).
- [14] A. Pizzi, Condensed tannins for adhesives, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (3), 359-369, (1982).
- [15] A. Pizzi and K. L. Mittal: Handbook of adhesive technology, 2nd ed., revised and expanded. pp. 574-585, 911, 916-919, New York-Basel, M. Dekker (2003).
- [16] H. R. Mansouri, P. Navarrete, A. Pizzi, S. Tapin-Lingua, B. Benjelloun-Mlayah, H. Pasch, and S. Rigolet, Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 69 (2), 221-229, (2010).
- [17] J. I. Gray, Measurement of lipid oxidation: A review, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55 (6), 539-546 (1978).
- [18] M. Collomb and M. Spahni, Revue des méthodes de dosage des produits d'oxydation des lipides, principalement des lipides des produits laitiers, *Schweiz. Milchwirtsch. Forsch.* 25, 3-24 (1996).
- [19] A. S. Henick, M. F. Benca, and J. H. Mitchell, Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 31 (3), 88-91 (1954).
- [20] M. F. Díaz, J. A. Gavín Sazatornil, O. Ledea, F. Hernández, M. Alaiz, and R. Garcés, Spectroscopic Characterization of Ozonated Sunflower Oil, *Ozone Sci. Eng.* 27 (3), 247-253 (2005).
- [21] A. Sega, I. Zanardi, L. Chiasserini, A. Gabbrielli, V. Bocci, and V. Travagli, Properties of sesame oil by detailed <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR assignments before and after ozonation and their correlation with iodine value, peroxide value, and viscosity measurements, *Chem. Phys. Lipids* 163 (2), 148-156 (2010).
- [22] A. Ballerini, A. Despres, and A. Pizzi, Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels, *Holz Als Roh- Werkst.* 63 (6), 477-478 (2005).

[23] C. S. Fitchett, N. G. Laughton, C. G. Chappell, M. Lokman Khan, V. Tverezovskiy, J. Tomkinson, and P. Fowler, Oil ozonolysis, US Patent 2005/0010069 A1 assigned to Cambridge Biopolymers Limited (June 19, 2003).

## Figures legends

Figure 1: Ozonolysis of an unsaturated carbon chain according to Criegee mechanism.

Figure 2: Ozonolysis and reduction of a soybean oil: ideal production of aldehyde oil (1), malonaldehyde (2), caproaldehyde (3) and pelargonaldehyde (4).

Figure 3: Repeated units of prodelphinidin and procyanidin flavonoid in Radiata Pine tannins.

Figure 4: <sup>13</sup>C NMR spectrum of Radiata Pine bark tannins.

Figure 5: <sup>13</sup>C NMR spectra of sunflower oil: (a) without; (b) after ozone exposure [20].

Figure 6: FTIR spectra of sunflower oil: (a) non ozonized; (b) after 30 minutes of ozone exposure; (c) after 60 minutes of ozone exposure; (d) after 90 minutes of ozone exposure; (e) after 120 minutes of ozone exposure.

Figure 7: GC-MS spectra of sunflower oil: (a) non ozonized; (b) after 30 minutes of ozone exposure; (c) after 90 minutes of ozone exposure.

Figure 8: Variation of the wavelength  $\lambda_{max}$  corresponding to the maximal absorbency, with ozone exposure duration.

Figure 9: Unsaturated aldehydes produced from uncompleted ozonolysis of linoleic acid.

Figure 10: Variation of maximal absorbency per sample mass  $A_{max}/m$  with the ozone exposure duration of sunflower oil before the reduction step with 10% glucose. Data of the samples masses are listed in Table .

Figure 11: CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra of resins made of between tannins and sunflower oil ozonized and reduced with 10% glucose: (a) 0 minutes; (b) 30 minutes; (c) 60 minutes; (d) 60 minutes with 1% paraformaldehyde; (e) 90 minutes.

Figure 12 : MALDI-TOF SM spectra of resins made of between tannins and sunflower oil ozonized and reduced with 10% glucose: (a) 30 minutes; (b) 60 minutes; (c) 60 minutes + 1% paraformaldehyde; (d) 90 minutes.

Figure 13: IB dry strength of particleboard made with resin tannins/sunflower oil ozonized: (a) 100% tannins resin; (b) 90% tannins and 10% oil ozonized for 480 minutes; (c) 90% tannins and 10% oil ozonized for 120 minutes.

## Tables legends

Table 1: <sup>13</sup>C NMR resonance data of chemical groups of sunflower oil during ozone treatment [21].

Table 2: Results of UV-absorbency analyses of test samples according to Henick's method.

Table 3: Density and dry IB strength for the different formulations of resins for particleboards.

## Figures and Table

Figure 1

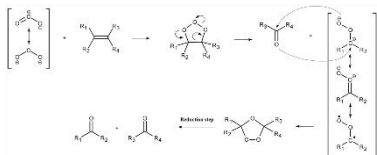


Figure 2

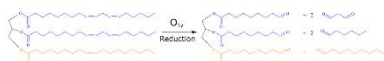


Figure 3

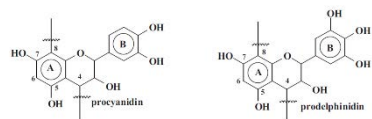


Figure 4

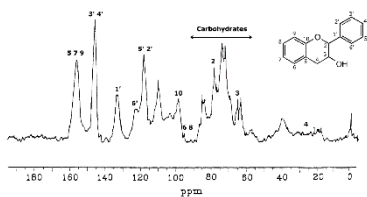


Figure 5a

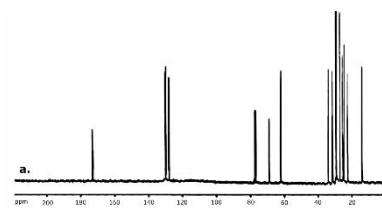


Figure 5b

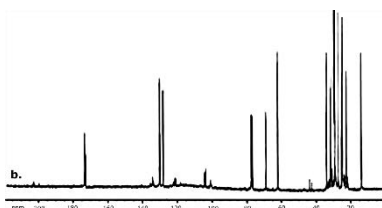




Figure 6

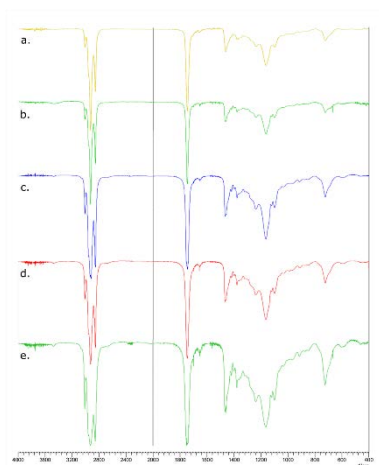


Figure 7

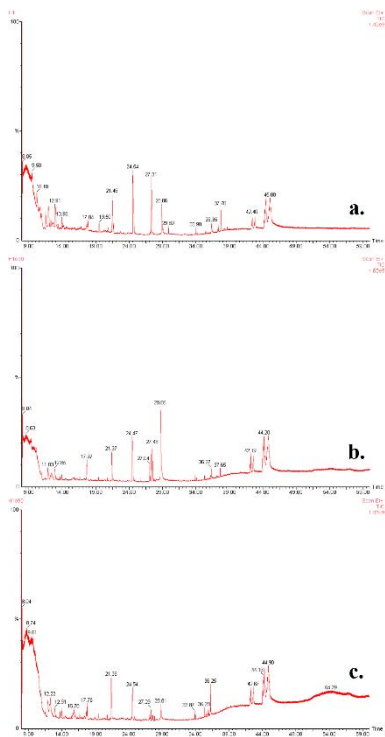


Figure 8

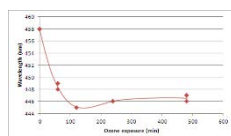


Figure 9

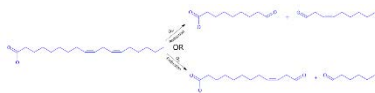


Figure 10

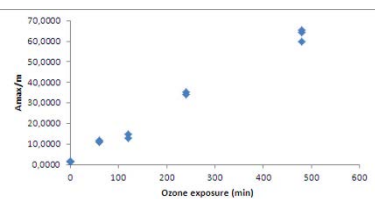


Figure 11

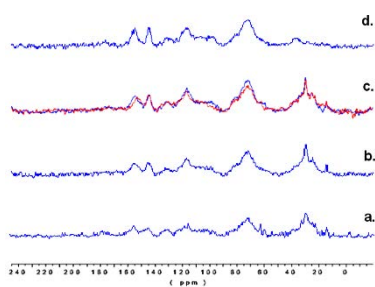


Figure 12

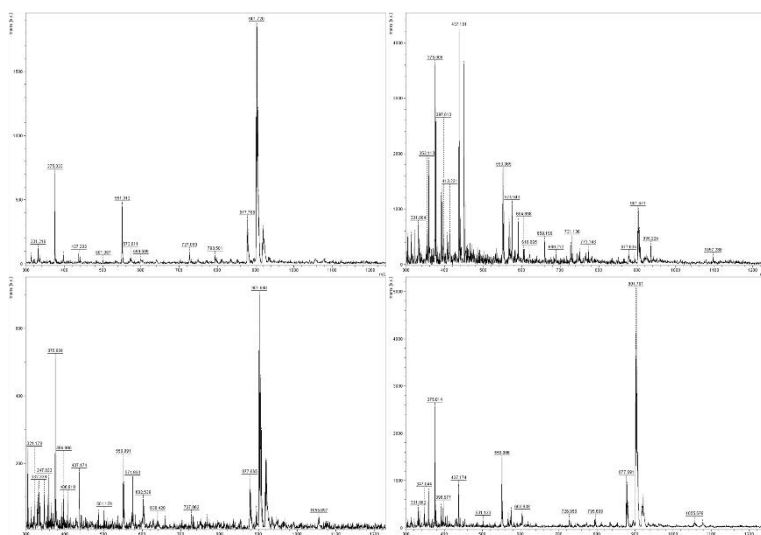


Figure 13

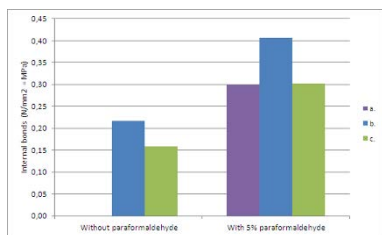


Table 1

Moiety	<sup>13</sup> C δ (ppm)
	23.3, 23.4, 23.6, 23.7, 23.8
	30.6
	35.6
	41.5
	100.2, 100.4
	103.4, 104.1, 104.3, 104.4
	120.8, 120.9, 121.2, 121.4, 133.9, 134.0, 134.2

Table 2

ID	Ozone exposure (min)	Sample mass (g)	$\lambda_{max}$ (nm)	$A_{max}$	$A_{max}/\text{sample mass (g}^{-1}\text{)}$
a.	0	0,2108	458	0,3110	1,47
b.	60	0,0465	449	0,5252	11,30
c.	120	0,0469	444	0,6497	13,86
d.	240	0,0227	446	0,7874	34,77
e.	480	0,0070	447	0,5546	63,20

Table 3

Resin composition	Hardener paraformaldehyde	Particleboards Density (kg/m <sup>3</sup> )	Particleboards IB strength (Mpa)
100% tannins	+ 0%	-	-
90% tannins and 10% oil ozonized for 480 minutes	+ 5%	708	0,30
90% tannins and 10% oil ozonized for 240 minutes	+ 0%	724	0,22
90% tannins and 10% oil ozonized for 120 minutes	+ 5%	736	0,41
90% tannins and 10% oil ozonized for 120 minutes	+ 0%	750	0,16
90% tannins and 10% oil ozonized for 120 minutes	+ 5%	750	0,30

## **2 PUBLICATION: POLYURETHANES FROM HYDROLYSABLE TANNINS OBTAINED WITHOUT USING ISOCYANATES**

### **Résumé**

Des tannins hydrolysables de châtaigniers, qui contiennent plusieurs groupes hydroxyle, sont mis en réaction avec le carbonate de diméthyle, puis avec de l'hexaméthylène diamine. Le produit séché a été analysé par MALDI-TOF, la RMN  $^{13}\text{C}$  et spectrométrie FTIR. Le spectre révèle la présence de fonctions uréthanes et leur rendement est relativement élevé. Cette synthèse des polyuréthanes est intéressante car elle ne dépend pas de l'utilisation d'isocyanates comme réactifs et utilise un matériau naturel, les tannins hydrolysables de châtaignier, comme constituant majeur.

**Mots-clés :** Tannins hydrolysables, Polyuréthanes, Uréthanes, Carbonates, spectrométrie MALDI-TOF, spectrométrie RMN  $^{13}\text{C}$ , spectrométrie FTIR.

# POLYURETHANES FROM HYDROLYSABLE TANNINS OBTAINED WITHOUT USING ISOCYANATES

M.Thébault<sup>\*a</sup>, A.Pizzi<sup>a,c\*</sup>, S.Dumarçay<sup>b</sup>, P.Gerardin<sup>b</sup>, E.Fredon<sup>a</sup>, L.Delmotte<sup>d</sup>

<sup>a</sup> LERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, 88026 Epinal Cedex, France

<sup>b</sup> LERMAB, University of Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, Boulevard des Aiguillettes, BP 70239, 54506 Vandœuvre les Nancy Cedex

<sup>c</sup> Dept. of Physics, King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

<sup>d</sup> IS2M Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS LRC 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse Cedex, France.

\* corresponding authors: [marion.thebault@univ-lorraine.fr](mailto:marion.thebault@univ-lorraine.fr); tel: +33 (0) 3 29 29 63 18 and [antonio.pizzi@univ-lorraine.fr](mailto:antonio.pizzi@univ-lorraine.fr); tel: +33 (0) 3 29 29 61 17

## ABSTRACT

Hydrolysable chestnut tannins, which contain several hydroxyl groups, were reacted with dimethyl carbonate, and then with hexamethylenediamine. The dried product was analysed in MALDI-TOF, <sup>13</sup>C NMR and FTIR spectrometry. The spectra revealed the presence of urethane functions and their yield was relatively high. This synthesis of polyurethanes is interesting because it does not depend on using isocyanates as reactants while instead utilizing a natural material, hydrolysable chestnut tannin, as their major constituent.

## KEYWORDS

Hydrolysable tannins, Polyurethanes, Urethanes, Carbonates, MALDI-TOF spectrometry, <sup>13</sup>C NMR spectrometry, FTIR spectrometry.

## 1. INTRODUCTION

Vegetable tannins have been used to tan leather either alone or accompanying other tanning agents for several thousand years. They are natural products obtained from plants and are very diffuse in the whole plant kingdom. The term natural vegetable tannins is used loosely to define two broad classes of chemical compounds of mainly phenolic nature, namely condensed or polyflavonoid tannins and hydrolysable tannins.

Condensed tannin-based resins for wood adhesives, thus phenolic-type resins derived from natural renewable materials, have been developed and are in commercial use in the southern hemisphere since the 1970s (Pizzi and Scharfetter 1978; Pizzi 1983). More recently these resins have received considerably renewed interest due to both their environment friendly, non-oil derived origin, their lower increasing cost as well as for the developments engendered on a range of different industrial applications (Pizzi 2006). Among these tannin-based rigid foams have been the focus of considerable interest as possible substitutes for polyurethane foams (Meikleham and Pizzi 1994; Tondi and Pizzi 2009). However, the existing installed industrial equipment for polyurethane foams is not adapted, in general, for tannin-based rigid foams. This has limited at present their potential application to substitute synthetic, oil-derived phenolic foams for applications such as floral foams and fire-resistant insulating foams

Polyurethanes can and have already been prepared for a variety of potential applications from polyols from renewable materials, including materials such as tannin (Peng et al. 2013; J. Ge et al. 2003; Ge and Sakai 1993, 1998) and lignin (Faruk and Sain 2013; Hatakeyama and Hatakeyama 2013; Liu et al. 2013; Wang et al. 2013). However, polymeric isocyanates need always to be used in industry to prepare polyurethanes even if in conjunction with biosourced polyols. This has already been the case with oxypropylated flavonoid tannins (García et al. 2013) as with many other natural-derived polyols.

Studies on alternate chemical routes to prepare non-isocyanate based polyurethanes do already exist, where oligomers terminated with five-membered cyclic carbonate groups are reacted with diamines to form polyhydroxyurethanes (Rokicki and Piotrowska. 2002). Researches for developing green and sustainable chemistry involved vegetable oil derived materials as renewable resources. The technological barrier to the synthesis of biobased cyclic carbonates could be overcome by the chemical transformation of

epoxidized vegetable oils or by the use of glycerine carbonate-based intermediates. Polyamines could also be produced from fatty diacids (Nohra et al. 2013).

Hydrolysable tannins, including chestnut, myrabolans, divi-divi, tara, algarobilla, valonea, oak and several other commercial tannin extracts are mixtures of simple phenols such as gallic acid and of esters of a sugar, mainly glucose, with gallic and digallic acids, such as monomeric and oligomeric pentagalloyl glucose from which the phenolic moieties are, however, easily separated. Thus, several studies (Pasch and Pizzi 2002; Pizzi et al. 2009) have identified the main constituents of the main commercial hydrolysable tannin such as chestnut tannin extract, as structures derived by either oligomerisation, or by hydrolysis of pentagalloyl glucose (Pizzi et al. 2009). The presence of gallic acid as the basic structure in hydrolysable tannins (Pasch and Pizzi 2002; Pizzi et al. 2009; Radebe et al. 2013; Giovando et al. 2013) identifies them as an ideal raw material for the preparation of non-isocyanate-mediated polyurethanes, whatever their subsequent application. Besides this kind of process, the use of tannins in the manufacture of polyurethanes can provide interesting additional performances such as antioxidant characteristics (Noferi et al. 1996).

This paper then deals with the initial development of the preparation of non-isocyanate-mediated urethanes from hydrolysable tannins.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1. EQUIPMENT**

Hydrolyzable Chestnut (*Castanea sativa*) tannin extract was provided by Silva Chimica (S.Michele Mondovi', Italy), dimethyl carbonate 99% by Acros organics (Geel, Belgium), and hexamethylenediamine tech. 70% by Aldrich Chemical Company Inc. (Milwaukee, USA).

### **2.2. PROCEDURE**

30g of Chestnut tannins were mixed with 20.25g of dimethyl carbonate and 25g of water, and heated in reflux at 50°C for 40 minutes, and cooled at the room temperature. A piece of this first step was taken to measure a first dry extract. Then 3.88g of hexamethylenediamine was added to 5g of the remaining mixture in a test tube; a slight

exotherm occurred and the liquid became more viscous like a dough. It was put in a metallic cup and dried overnight at 103°C. The obtained solid was made into powder using a mortar for analysis.

### 2.3. ANALYSIS

Samples for Matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight (MALDI-TOF) analysis were prepared first by dissolving 5mg of sample powder in 1mL of a 50:50 v/v acetone/water solution. Then 10 mg of this solution was added to 10µL of a 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB) matrix. The locations dedicated to the samples on the analysis plaque were first covered with 2µL of a NaCl solution 0.1M in 2:1 v/v methanol/water, and predried. Then 1µL of the sample solution was placed on its dedicated location and the plaque was dried again. The reference substance used for the equipment calibration was red phosphorus.

MALDI-TOF spectra were obtained using an Axima-Performance mass spectrometer from Shimadzu Biotech (Kratos Analytical Shimadzu Europe Ltd., Manchester, UK) using a linear polarity-positive tuning mode. The measurements were carried out making 1000 profiles per sample with 2 shots accumulated per profile. The ion gate was set at 400 Da. The spectrum precision is of +1Da.

The reaction mixtures of chestnut tannin extract with dimethylcarbonate and of this latter product with hexamethylene diamine were analyzed by solid state CP MAS <sup>13</sup>C NMR. Spectra were obtained on a Bruker AVANCE 400 MHz spectrometer with a 4 mm probe at a frequency of 125 kHz. The pulse duration at 90° was 4.1 µs, with a contact time of 2 ms and a recycling delay of 4s. Chemical shifts were determined relative to tetramethyl silane (TMS) used as control. The spectra were accurate to 1 ppm. The spectra were run with suppression of spinning side bands.

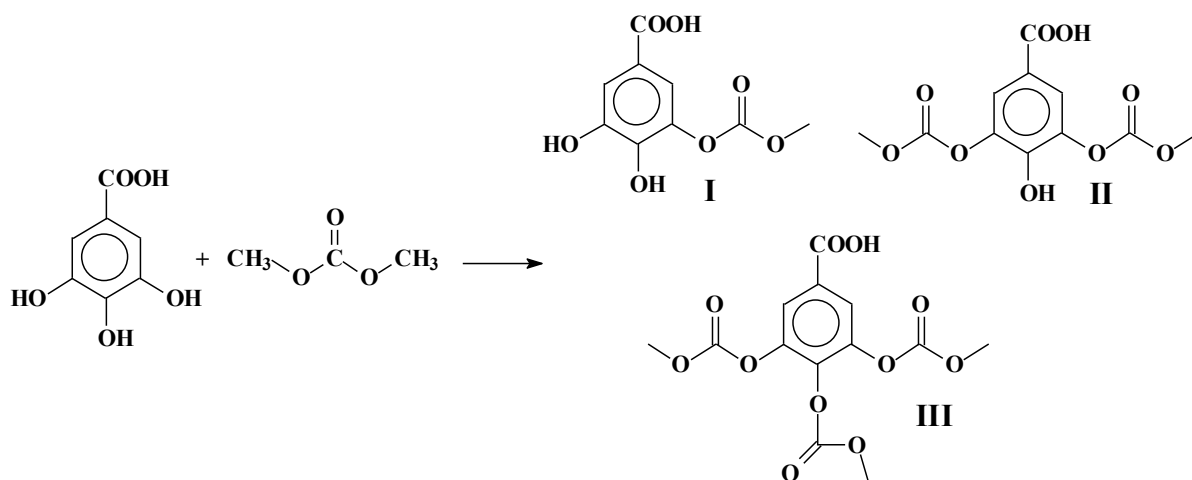
Finally, for further characterization, a Fourier Transform Infra-Red (FTIR) analysis was carried out using a Shimadzu IRAffinity-1 spectrophotometer. A blank sample tablet of potassium bromide, ACS reagent from ACROS Organics, was prepared for the reference spectrum. A similar tablet was prepared by mixing potassium bromide with 5% w/w of the sample powder to analyze. The spectrum was obtained in absorbance measurement by combining 32 scans with a resolution of 2.0.



### 3. BACKGROUND

The reactions involved in the preparation of non-isocyanate-mediated urethane linkages involve several steps. The first step is the reaction of the gallic acid of the tannin with dimethyl carbonate.

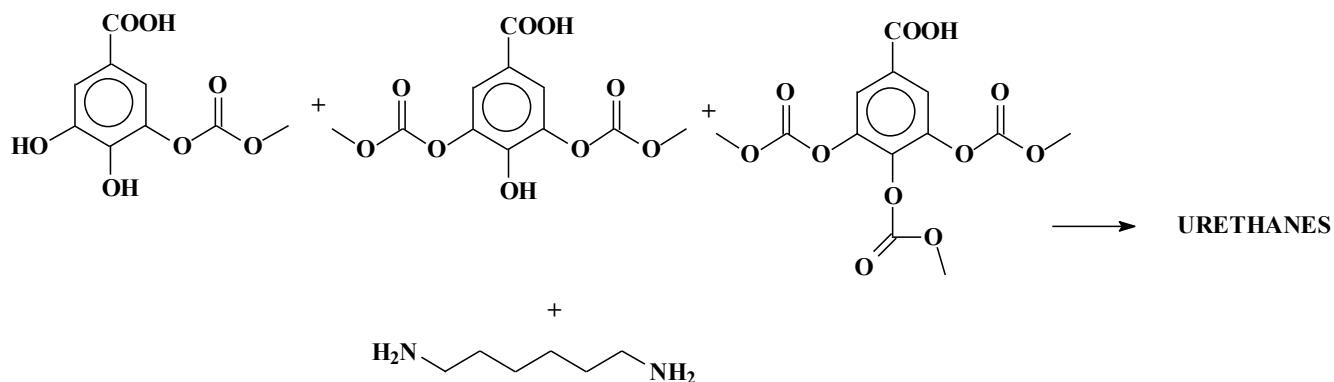
Several options exist as regards the main products obtainable in the reaction:



The compounds formed have respectively molecular masses of 228 (I), 286 (II) and 344 (III) g/mol. It is also possible that part of carbohydrates present in the tannins were also concerned by carbonation, because they are also polyol species.

The dry extract of the first reaction step was about 38.7%. This percentage is nearly the proportion of tannins in the first mixture. Indeed both water and dimethyl carbonate evaporate at 103°C, and potential products such as I, II and III may be unstable at this temperature and may lose their carbonate groups by hydrolysis.

The second step is the reaction of this mix of compounds formed in the previous reaction with a diamine, in our case with hexamethylenediamine:

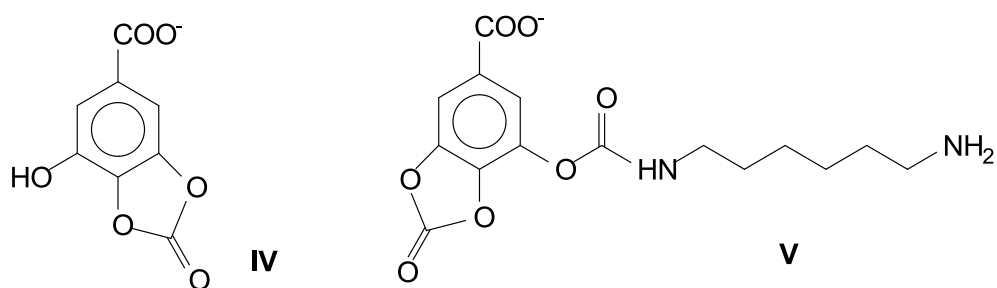


The dry extract of this second step was 50.3%. Considering that tannins represented technically 22.4% of the mixture, and hexamethylenediamine 30.6%, it can be supposed that the final solid is a mix of reaction products of these two chemicals mainly.

The compounds obtained have to be detected by MALDI-TOF, and this publication deals with the identification of the possible urethanes formed by this route by using a hydrolysable tannin, chestnut tannin, and without using an isocyanate.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

The MALDI-TOF spectrum in Fig. A.1 clearly indicates that urethane bridges have been formed as a consequence of the two reactions described as background. It is interesting that the reaction with the methyl carbonate could have led to the formation of cyclic compounds of the type IV (196.12 g/mol) but not to its urethane derivative type V (360,30 Da), as initially was thought also possible (Fig. A.2). Moreover, no significant band was detected between 271 and 397 Da in the spectrum. Maybe they could be involved in the mechanism of carbonation of gallic acids but they were not chemically stable enough to be represented in the spectrum, and structure V might have been the reagent that has led to forming the moiety at 422 Da (Table A).



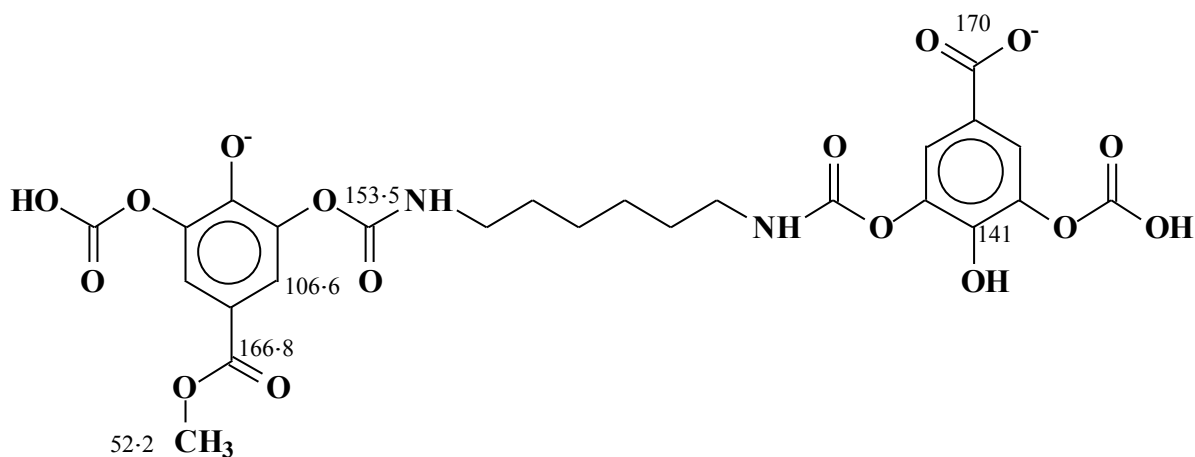
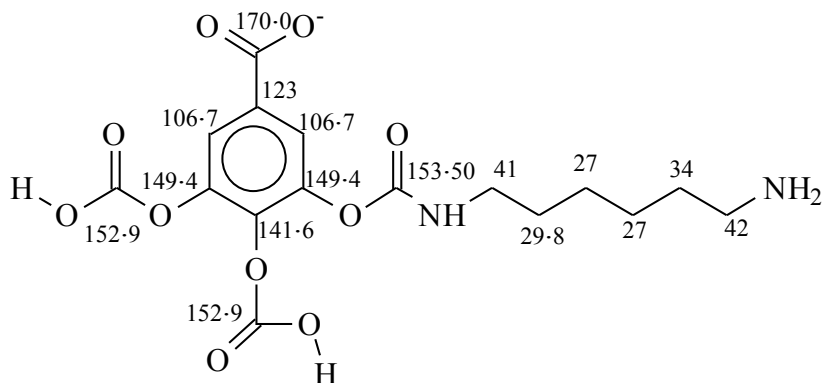
What has been formed instead are the three compounds indicated in which up to three of the hydroxyl groups of gallic acid have reacted with methyl carbonate with the elimination of methanol. That this can only be the case is shown by the type of compounds formed, observed by MALDI-TOF and the structures of which are listed in Table A. Thus, mixture of the three compounds formed by reaction of gallic acid and methyl carbonate are the only precursors possible. The peaks of the compounds listed in Table A and their structures indicate that structures II and III are the ones which are predominantly formed, and in particular structure III, as no structure derived from compound I has been detected in the spectrum.

The majority peak is at 422 Da (Fig. A.1). However, peak intensities in MALDI analysis do not correspond to the relative abundance of the compounds formed, other than in rather narrow molecular mass ranges. The relatively low intensity of the peaks in the 600 Da-850 Da range does not mean that the compounds they represent are in low proportion in relation to the compounds presenting lower molecular masses. Their higher molecular weight in fact limits more their frequency of flight when using the MALDI analysis technique. While all the structures listed in Table A present urethane bridges, the structure corresponding to the peaks at 654 Da, 712 Da and 827 Da are of particular interest. They are low oligomers probably representing the start of a polyurethane chain. Thus, they demonstrate the possibility of preparing non-isocyanate-based polyurethanes starting from the simple phenol, gallic acid which is the base unit of hydrolysable tannins. Some moieties have their carboxylic termination that seems to have been esterified by residual methanol; indeed this one was produced during the carbonation step. In the same way, methyl groups could have left the carbonate terminations by hydrolysis, resulting carboxylic acid end groups.

Frequently in MALDI analysis in which Na<sup>+</sup> enhancement of the sample has been used there are compounds linked to a single Na<sup>+</sup>, but also compounds linked to two Na<sup>+</sup>. This is the case for the compounds represented by the peaks at 654 Da 712 Da, and 827 Da, as indicated in Table A.

The CP MAS <sup>13</sup>C NMR spectrum in Fig. B of the final reaction of the carbonated gallic acid of chestnut tannin with the hexamethylenediamine clearly shows the formation of urethane bonds.

Thus the shifts can be calculated in molecules of the following types:

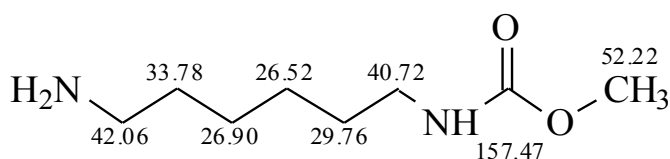


In the second structure the shifts not indicated are equal to the shifts of the first one.

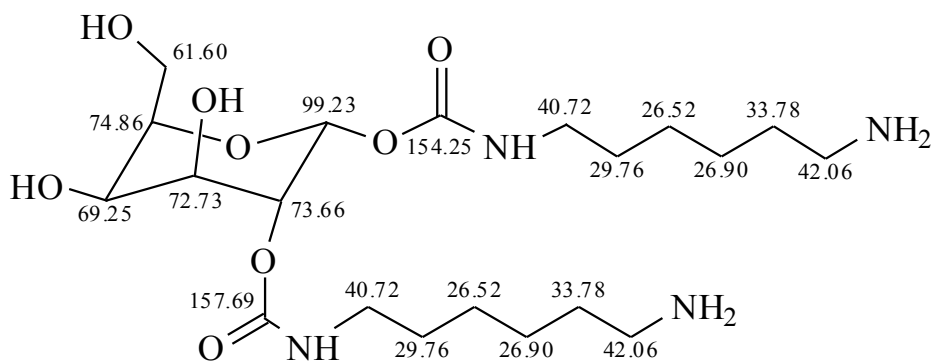
Thus, looking at the spectrum the interpretation is as follows: 171 ppm corresponds to the carbon of the carboxylate group  $\text{-COO-}$  represented in some moieties of Table A. 164.2 ppm is the 166.8 ppm calculated in the second structure; thus of a methyl ester of the carboxylic acid function of gallic acid. 157.9 ppm is the  $\text{C=O}$  of the urethane bridges in both structures of type 1 and 2; a carbonyl linkage might be rather at 160 ppm. Moreover the FTIR spectrum (Fig. C) presents a major band at  $1705\text{ cm}^{-1}$  which is more representative of a  $\text{C=O}$  linkage than a carbonyl band usually between  $1740$  and  $1720\text{ cm}^{-1}$ . It is confirmed by the  $1537\text{ cm}^{-1}$  band which is representative of urethane or amide  $\text{C-N}$  linkages. The  $^{13}\text{C}$  NMR peak at  $157.9\text{ ppm}$  is major and sharp, and its assignment is confirmed by the  $149.9\text{ ppm}$  shift (calculated  $149.4\text{ ppm}$ ) of the aromatic carbon atom linked to the carbonated O of the gallic acid and the O of the urethane

derived from it. The peaks calculated at 152.9 ppm of the C=O derived from carbonation of the gallic acid are superimposed to the 157 ppm peak. Equally visible are the peaks at 123 ppm of the (Ar)C attached to the -COO- group of gallic acid and the 106 ppm shifts (calculated 106.7 ppm) of the (Ar)C ortho to this latter. The -CH<sub>2</sub>-shifts due to the diamine are all present. Thus the 43.3 ppm (calculated 42 ppm) the 41 ppm (calculated 41 ppm) and the 29.7 ppm (calculated 29.8 ppm) which is composed of the 29.7 proper superimposed to the 27 ppm and 34 ppm hiding them due to its width. The peak at 51.9 ppm (calculated 52.2 ppm) is the methyl group of the methyl ester of gallic acid (see the second structure).

A further peak that could exist could be of the following structure calculated at 157.5 ppm, which is the carbon of an urethane bridge between the diamine and residual dimethyl carbonate, present in moieties from major peaks between 480 Da and 637 Da in Table A:



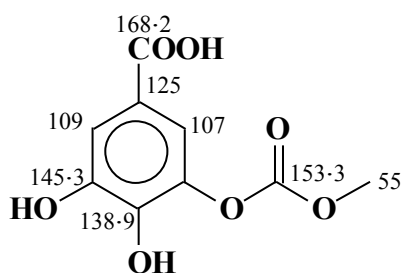
Another possible moiety that has a carbon calculated 157 ppm in <sup>13</sup>C NMR spectrometry is an urethane produced from a carbohydrate:



This moiety is calculated 464.5 Da without sodium ion, that corresponds to a peak in the MALDI-TOF spectrum in Fig. A.1 and where another moiety with a gallic acid has been interpreted. Moreover it presents another carbon calculated 99.2 ppm in <sup>13</sup>C NMR

spectrometry, and effectively a small peak at 99.8 ppm appears to be present in the spectrum.

The CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of just the gallic acid of the chestnut tannin prereacted with dimethyl carbonate, before its reaction with the hexamethylenediamine is shown in Fig. D. This spectrum shows that the main, but not exclusive, product of carbonation of chestnut tannin (gallic acid) with dimethyl carbonate is the monocarbonated compound, the other structures are present too. Thus,



The peak at 168.2 ppm is that of the -COOH of gallic acid. The 149 ppm shoulder is as the first spectrum above of the (Ar)C attached to the -O- of the carbonated -OH and the 144.3 ppm (calculated 145.3 ppm) and 136.9 ppm (calculated 138.9 ppm) are the shifts of the -OH groups respectively in meta and para to the -COOH group of gallic acid. The peak at 124.9 ppm is the calculated 125.0 ppm of the (Ar)C attached to the carboxylic group while the 113.5 ppm corresponds to the calculated 107, 109 ppm shifts. The 55 ppm belongs to the methyl group of the reacted dimethyl carbonate. The peak at 72.4 ppm is due to the carbohydrates present in the chestnut hydrolysable tannin (Pizzi et al. 2009; Radebe et al. 2013; Giovando et al. 2013). This is the case as regards the CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the chestnut tannin alone (not shown here), which is very similar to the one in Fig. D, and having this peak as big as in Fig. D. This peak decreases in the final product, as shown in Fig. B, due to the decrease of the tannin material in the final products due to coreaction with consistent proportions of diamine.

## CONCLUSION

The work presented demonstrates that non-isocyanate based polyurethanes can be prepared by carbonating hydrolysable chestnut tannin, the base unit of which is the

simple phenol gallic acid, and reacting it with a primary diamine. A number of urethane oligomers were detected by MALDI-TOF and CP MAS <sup>13</sup>C NMR analysis.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The second author thanks the research funds of King Abdulaziz University (KAU), under grant No (6-130-1434-HiCi).

## **REFERENCES**

- Faruk, O., Sain, M. 2013. Continuous Extrusion Foaming of Lignin Enhanced Thermoplastic Polyurethane (TPU). *J. Biobased Mater. Bio.* 7 (3), 309-314.
- García, D.E., Glasser, W.G., Pizzi, A., Osorio-Madrado, A., Laborie. M.-P. 2013. Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark. *Ind. Crop. Prod.* 49, 730-739.
- Ge, J.-J, Sakai, K. 1993. Compressive Properties and Biodegradabilities of Polyurethane Foams Derived from Condensed Tannins. *Mokusai Gakkaishi* 39 (7), 801-806.
- Ge, J.-J, Sakai, K. 1998. Decomposition of polyurethane foams derived from condensed tannin II: Hydrolysis and aminolysis of polyurethane foams. *J. Wood Sci.* 44 (2), 103-105.
- Ge, J.-J, Shi, X., Cai, M., Wu, R., Wang, M. 2003. A novel biodegradable antimicrobial PU foam from wattle tannin. *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (10), 2756-2763.
- Giovando, S., Pizzi, A. Pasch, H., Pretorius, N. 2013. Structure and oligomers distribution of commercial Tara (*Caesalpinia spinosa*) hydrolysable tannin. *Pro Ligno* 9 (1), 22-31.
- Hatakeyama, H., Hatakeyama, T. 2013. Advances of Polyurethane Foams Derived from Lignin. *J. Renew. Mater.* 1 (2), 113-123.
- Liu, J., Liu, H.-F., Deng, L., Liao, B., Guo, Q.-X. 2013. Improving aging resistance and mechanical properties of waterborne polyurethanes modified by lignin amines. *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (3), 1736-1742.

- Meikleham, N. E., Pizzi, A. 1994. Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (11), 1547-1556.
- Noferi, M., Masson, E., Merlin, A., Pizzi, A., Deglise, X. 1997. Antioxidant Characteristics of Hydrolysable and Polyflavonoid Tannins: An ESR Kinetics Study. *J. Appl. Polym. Sci.* 63 (4), 475–82.
- Nohra, B., Candy, L., Blanco, J.-F., Guerin, C., Raoul, Y., Mouloungui, Z. 2013. From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* 46 (10), 3771-3792.
- Pasch, H., Pizzi, A. 2002. Considerations on the macromolecular structure of chestnut ellagitannins by matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2), 429-437.
- Peng, Y., Zheng, Z., Sun, P., Wang, X., Zhang, T. 2013. Synthesis and characterization of polyphenol-based polyurethane. *New J. Chem.* 37 (3), 729-734.
- Pizzi, A. 1983. *Wood adhesive chemistry and technology*. Marcel Dekker, Vol. 1, New York.
- Pizzi, A. 2006. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *J. Adhes. Sci. Technol.* 20 (8), 829-846.
- Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Giovando, S. 2009. Polymer structure of commercial hydrolyzable tannins by matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (6), 3847-3859.
- Pizzi, A., Scharfetter, H.O. 1978. The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood. *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (6), 1745-1761.
- Radebe, N., Rode, K., Pizzi, A., Giovando, S., Pasch, H. 2013. MALDI-TOF-CID for the microstructure elucidation of polymeric hydrolysable tannins. *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (1), 97-107.
- Rokicki, G., Piotrowska, A. 2002. A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols. *Polymer* 43 (10), 2927-2935.



Tondi, G., Pizzi, A. 2009. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. *Ind. Crop. Prod.* 29 (2-3), 356-363.

Wang, Z., Xu, S., Hu, W.-P, Xie, Y.-J. 2013. Fractionation of the Biopolyols from Lignocellulosic Biomass for the Production of Rigid Foams. *BioEnerg. Res.* 6 (3), 896-902.

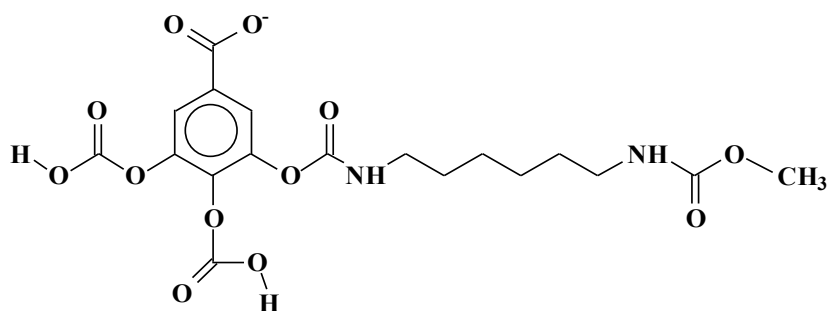
## TABLES

Table A. Structures formed by reaction 2 observed from the MALDI-TOF spectrum in Fig. A.1. Each peak is taking in consideration the Na<sup>+</sup> (+23 Da)

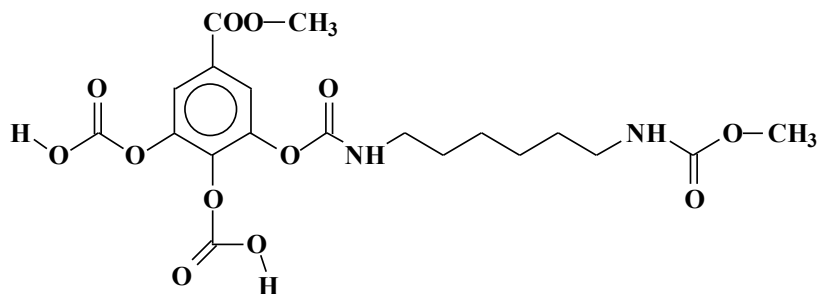
Mass /Charge	Moiety
(+ Na <sup>+</sup> number)	
422 Da (1xNa <sup>+</sup> )	
465Da (1xNa <sup>+</sup> )	

---

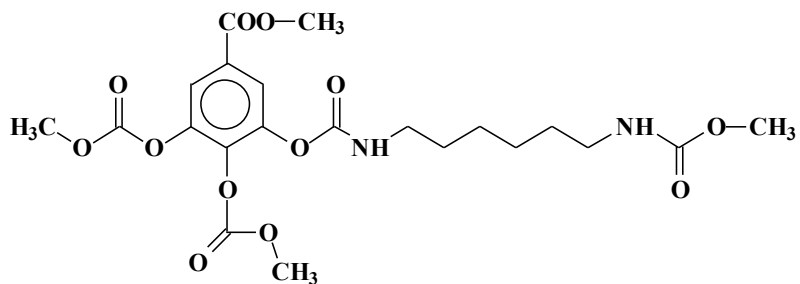
480Da (1xNa<sup>+</sup>)



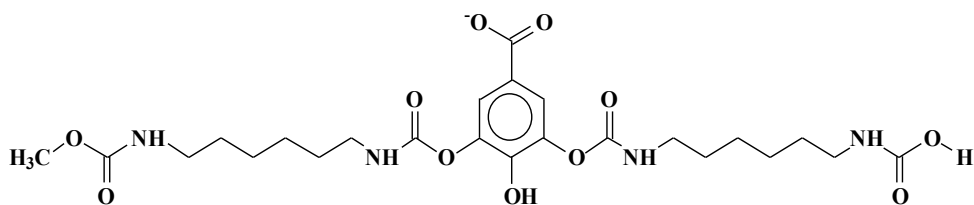
495Da (1xNa<sup>+</sup>)



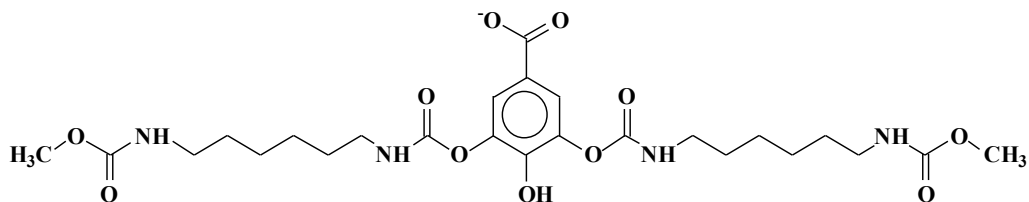
524Da (1xNa<sup>+</sup>)



580Da (1xNa<sup>+</sup>)

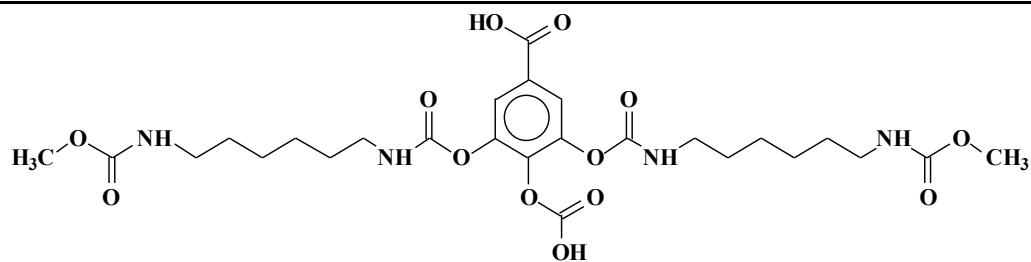


593Da (1xNa<sup>+</sup>)

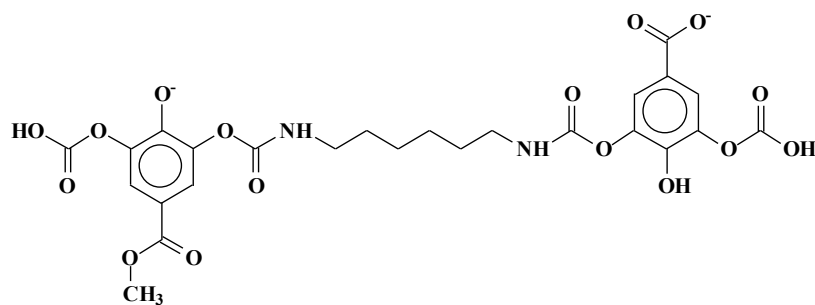


---

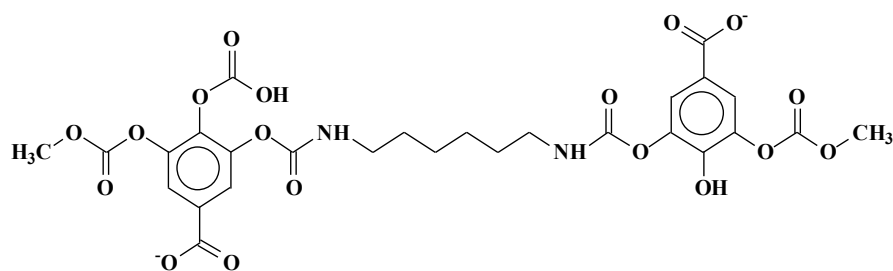
637Da (1xNa<sup>+</sup>)



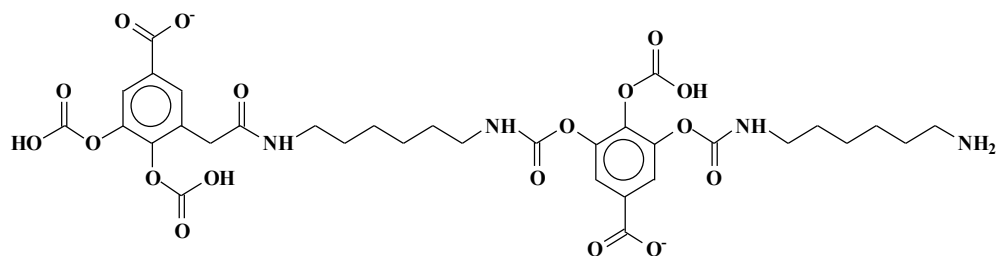
654Da (2xNa<sup>+</sup>)



712Da (2xNa<sup>+</sup>)



827Da (2xNa<sup>+</sup>)



---

## FIGURES CAPTIONS

Fig. A.1. MALDI-TOF Spectrum of the reaction products of carbonated hydrolysable chestnut tannin with hexamethylenediamine, 380 to 900 Da.

Fig. A.2. MALDI-TOF Spectrum of the reaction products of carbonated hydrolysable chestnut tannin with hexamethylenediamine, 100 to 420 Da.

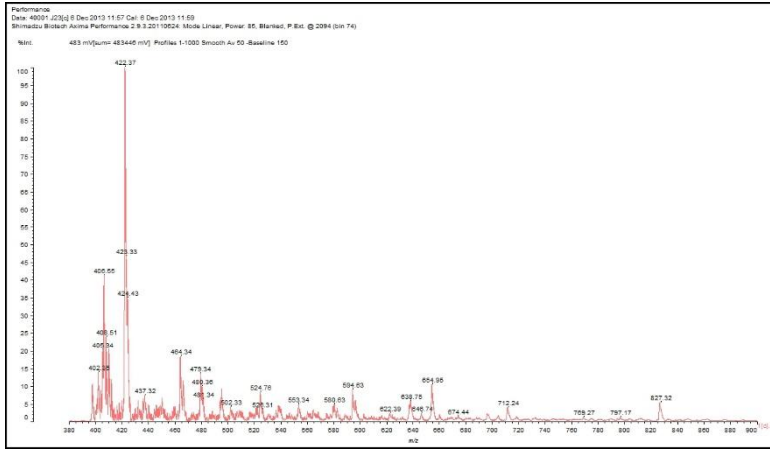
Fig. B. CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the reaction products of carbonated hydrolysable chestnut tannin with hexamethylenediamine.

Fig. C. FTIR spectrum of the reaction products of carbonated hydrolysable chestnut tannin with hexamethylenediamine.

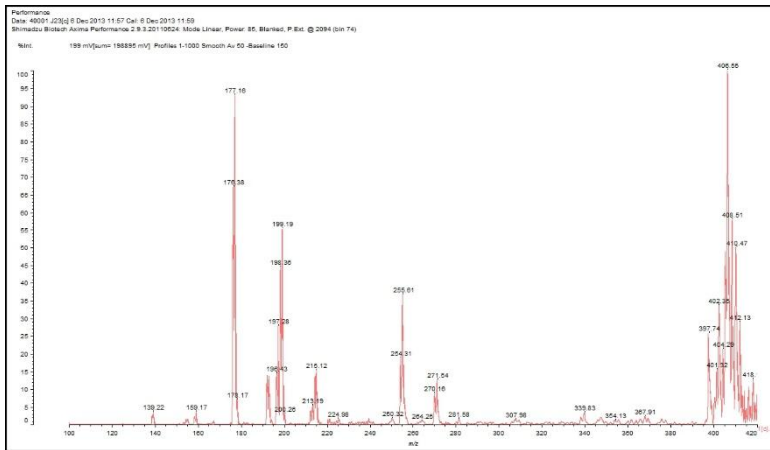
Fig. D. CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the reaction products of hydrolysable chestnut tannin with dimethyl carbonate to yield carbonated gallic acid moieties.

# FIGURES

## Figure A1



## Figure A2



## Figure B

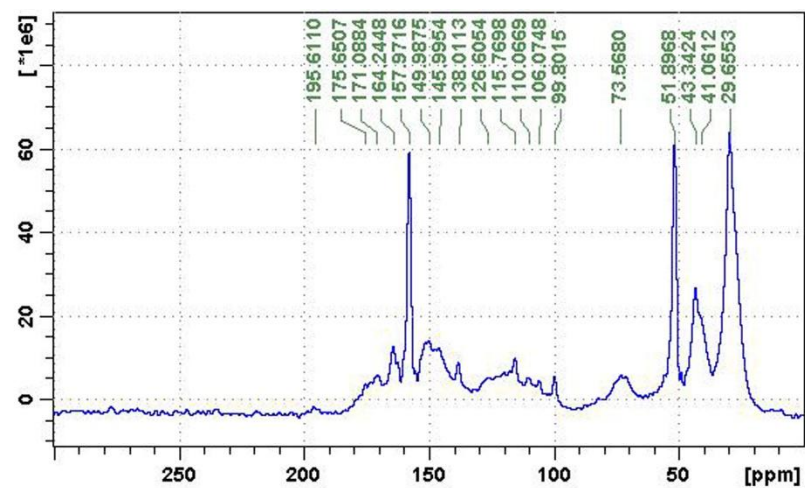


Figure C

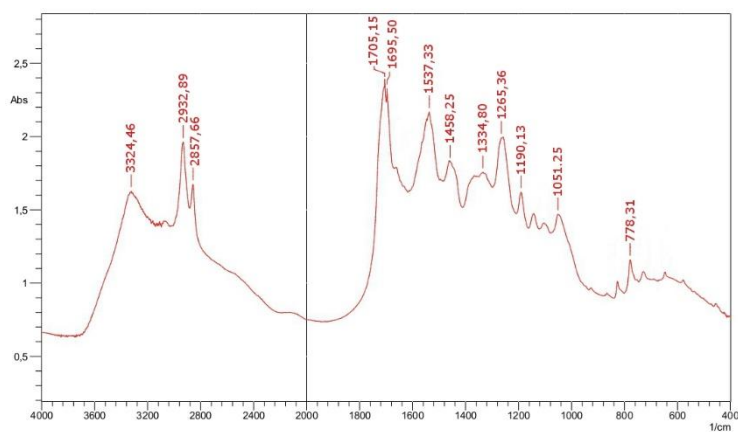
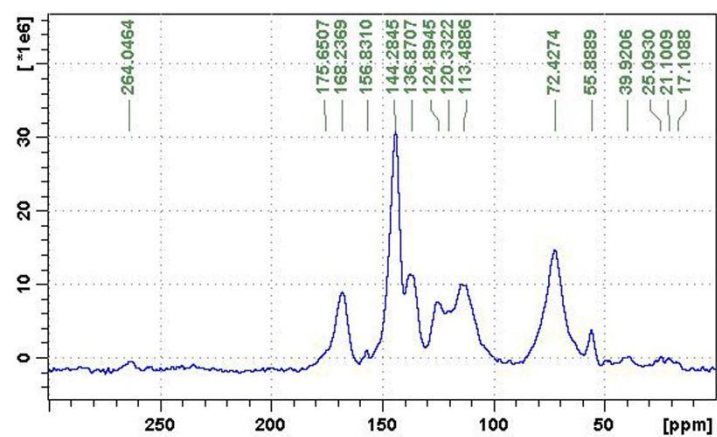


Figure D



### 3 PUBLICATION: ISOCYANATE FREE CONDENSED TANNIN-BASED POLYURETHANES

#### Résumé

Des tannins condensés flavonoïdes d'écorces de Pin Maritime (*Pinus pinaster*), de Mimosa (*Acacia mearnsii*) et de Pin Radiata (*Pinus Radiata*), et de bois de Quebracho (*Schinopsis lorentzii* et *balansae*), ont d'abord mélangés à du carbonate de diméthyle. Ensuite de l'hexaméthylènediamine a ajoutée à ces mélanges pour former des liaisons uréthane. Les matériaux obtenus ont été analysés par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), en spectrométrie de masse MALDI-TOF (matrix assisted laser desorption ionization time of flight), en chromatographie par perméation de gel (GPC), et en analyse thermogravimétrique (TGA). Ces analyses ont indiqué que les produits obtenus sont bien des polyuréthanes. Les premiers tests d'applications de revêtement de surface de panneaux de bois MDF ont été effectués dans des conditions de température et de pression plus élevées, et l'angle de contact des revêtements ainsi préparés a été mesuré.

**Mots-clés :** Tannins flavonoïdes; polyuréthanes; FTIR; MALDI-TOF, GPC; TGA, Revêtement.

*Soumise pour publication dans la revue spéciale dédiée aux résines du European Polymer Journal le 30 juillet 2014, corrigée et soumise à nouveau le 22 octobre 2014. Acceptée définitivement le 28 octobre pour publication.*

## ISOCYANATE FREE CONDENSED TANNIN-BASED POLYURETHANES

M.Thébault<sup>\*a</sup>, A.Pizzi<sup>a,b\*</sup>, H.A. Essawy<sup>c</sup>, A. Barhoum<sup>d</sup>, G. Van Assche<sup>d</sup>.

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

<sup>b</sup> Dept. of Physics, King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

<sup>c</sup> Polymers and Pigments Department, National Research Center, Dokki 12311, Cairo, Egypt.

<sup>d</sup> Department of Materials and Chemistry (MACH), Vrije Universiteit Brussel (VUB), Brussels, Belgium.

\* corresponding authors: [marion.thebault@univ-lorraine.fr](mailto:marion.thebault@univ-lorraine.fr); [marion.thebault.974@gmail.com](mailto:marion.thebault.974@gmail.com); tel: +33 (0) 3 29 29 63 18 and [antonio.pizzi@univ-lorraine.fr](mailto:antonio.pizzi@univ-lorraine.fr); tel: +33 (0) 3 29 29 61 17

### Abstract

Condensed flavonoid tannins from Maritime Pine (*Pinus Pinaster*), Mimosa (*Acacia Mearnsii*), and Radiata Pine barks, and Quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *balansae*) wood, were first reacted with dimethyl carbonate. Then hexamethylenediamine was added to these mixtures to form urethane linkages. The resulting materials were analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, matrix assisted laser desorption ionization time of flight (MALDI-TOF) mass spectrometry, gel permeation chromatography (GPC), and thermogravimetric analysis (TGA). Finally the resulting analysis indicated that the products obtained are polyurethanes. Initial wood coating applications tests were carried out under conditions of higher temperature and some pressure, and the contact angle of the surface coatings so prepared was measured.

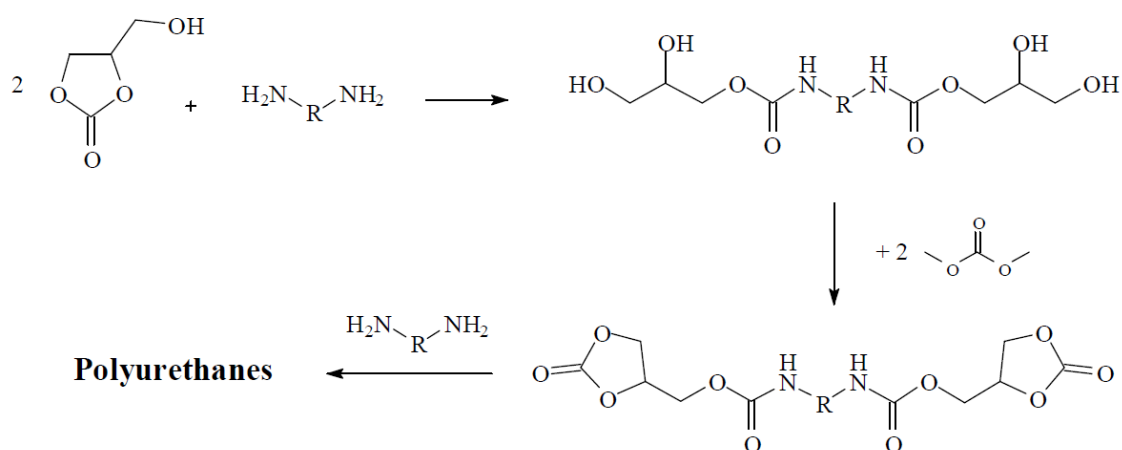
### KEYWORDS

Flavonoid tannins; Polyurethanes; FTIR; MALDI-TOF, GPC; TGA; Coatings.

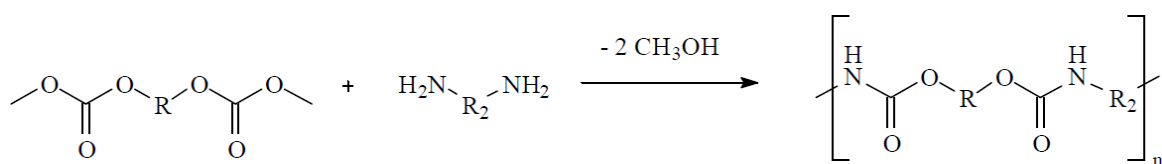


## 1. Introduction

Polyurethanes can be prepared for a variety of applications from polyols from many renewable materials, such as tannin [1]–[6] and lignin [7]–[10]. These biosourced polyols are reacted with polymeric isocyanates to prepare polyurethanes. This has already been the case with oxypropylated flavonoid tannins [11] as well as with many other natural-derived polyols. Alternate chemical routes to prepare non-isocyanate based polyurethanes, hydroxypolyurethanes, do already exist [12], which are obtained, not by the conventional reaction of polyols on diisocyanates, but by polyaddition of diamines on cyclic polycarbonates [13], such as derivatives of glycerol carbonate and polyethylene glycol dicarbonate [14], [15]:

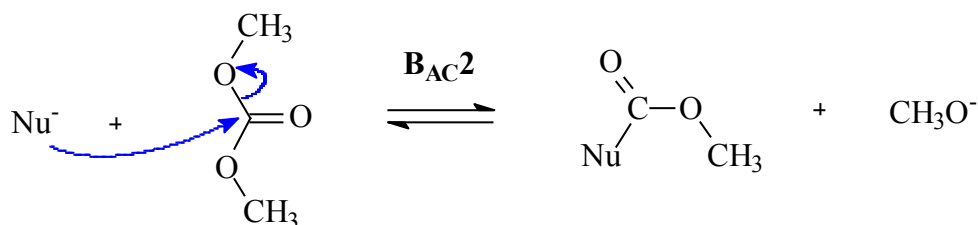


They can also be prepared by polycondensation of diamines with carbonated molecules [16]:



In this way, dimethyl carbonate is a good reagent and solvent that can be used for the first step of carbonation. Indeed, it is classified as a flammable liquid with an odor similar to methanol, which has not irritating or mutagenic effects, either by contact or inhalation (indexing from Merck). Therefore, it can be safely handled without special precautions required for harmful and mutagenic methyl halides and poisonous phosgene used for the synthesis of polycarbonates.

Carboxymethylation of hydroxyl groups by dimethyl carbonate group is generally observed at temperatures around 90°C, which is close to the boiling point of dimethyl carbonate, by bimolecular nucleophilic substitution, acyl-cleaving, in basic catalysis (BAC2) [17]:



With phenol, the transesterification of dimethyl carbonate is generally carried out in a liquid phase using homogeneous catalysts such as organic Sn, Ti, Al, Fe compounds and so on [18]–[20], which let think that carbonation of hydroxyl groups of phenolic structures of tannins is possible.

Recent such polyurethanes involved vegetal oil derived materials as renewable resources [21], [22]. However, the environmental balance of vegetable oils for use in resins has been shown to be unfavourable, while tannin derived resins have been shown to present a favourable environmental balance (CTBA, Project BEMA, 2012, Mont de Marsan, Aquitaine France). More recently, a study on preparing polyurethanes without isocyanates based on hydrolysable tannins (*Castanea sativa*) was done [14]. These tannins, mostly composed of gallic acids and its derivatives, were prepared using dimethyl carbonate and hexamethylenediamine. In this paper, the same procedure to form polyurethane linkages is applied to flavonoid tannins which present however a greater number of hydroxyl groups. They are first analyzed by FTIR and MALDI-TOF spectrometry to determine the presence of urethane structure, the distribution of the oligomers formed and their level of condensation. Then by GPC to further evaluate their level of polymerization at the higher molecular weights, and finally by TGA to study the physical degradation of the polymers obtained. To complete this study, coating applications tests were carried out on Medium Density Fiberboards (MDF) pieces under conditions of higher temperature and some pressure, and the contact angle of the surface coatings so prepared was measured.

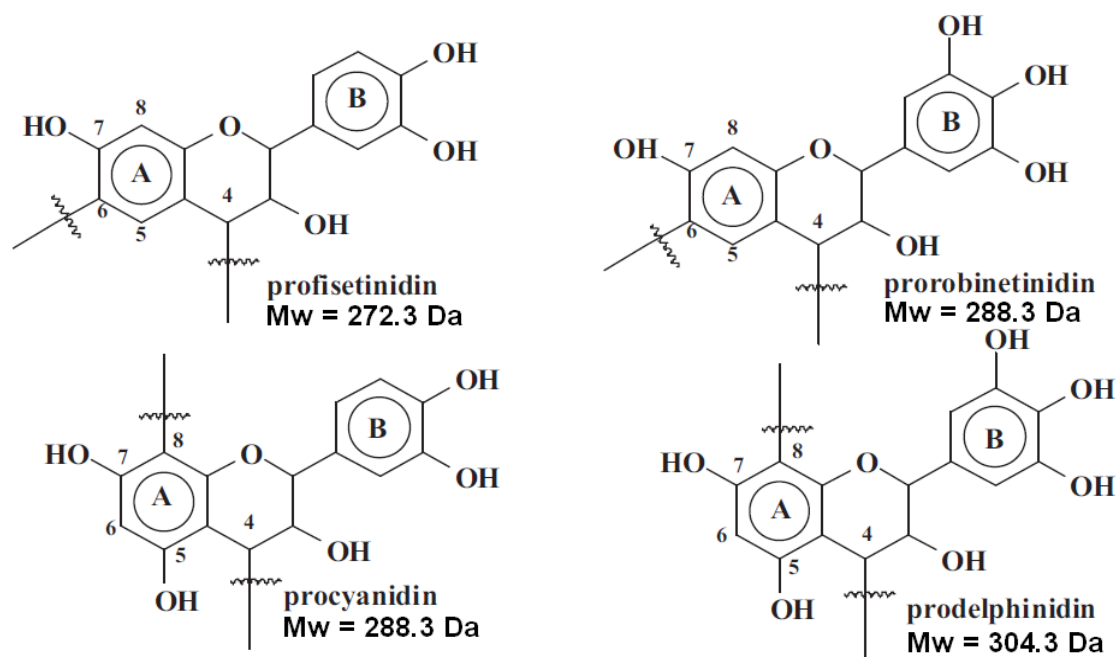
This present work is a first approach to demonstrate that the use of tannins instead of polyols can be implemented from reaction with dimethyl carbonate and a diamine. On the other hand, the different tannins extracts presented –Mimosa, Quebracho, Radiata and Maritime Pines, are not produced in the same amounts in the world. The present production of flavonoid type tannins is about 250 thousand tons/year, but the bark of trees rich in flavonoids, raisin skins waste from wine production and other sources indicate a possible potential of tannin extracts in millions of tons.

## **2. Experimental**

### **2.1. Equipment**

Purified Maritime Pine (*Pinus Pinaster*) bark extract, where the majority of the carbohydrates of the extract were eliminated in a second organic solvent extraction, were provided by DRT (Dax, France). Quebracho ([Schinopsis lorentzii](#) and *balansae*) wood, Mimosa (*Acacia mearnsii* formerly *mollissima* de Wildt) bark, and Radiata Pine (*Pinus Radiata*) bark extracts were provided by Silva Chimica (S.Michele Mondovi', Italy).

Maritime and Radiata Pines tannins both present a majority of procyanidin and prodelfinidin flavonoid structures; whereas Quebracho tannin's major components are profisetinidin, and Mimosa tannin's prorobinetinidin (Fig. 1).



*Fig. 1: The four main structures of flavonoid tannins.*

Dimethyl carbonate 99% was purchased at Acros organics (Geel, Belgium), and hexamethylenediamine tech. 70% at Aldrich Chemical Company Inc. (Milwaukee, USA).

## 2.2. Procedure

Tannins from four tree species were considered and reactions were conducted at ambient temperature. Dimethyl carbonate was used there both as a solvent (to obtain fluid material with tannins extract, between 45 and 50% w/w of powder) and a reactant. Then, twenty-one grams were added to ten grams of tannin extracts powders and mixed under mechanical stirring for two hours. Afterward, seven grams of hexamethylenediamine were added to the mixtures, in order to have a stoichiometry higher than tannin flavonoid units. This addition generates a fast exothermic hardening of some substances in Mimosa and Quebracho solutions, so as the solutions became clear liquids with dark solids remaining in. On the contrary, Pines tannins in dimethyl carbonate reacted more slowly with the diamine until forming a kind of paste with a slight exotherm. Each reaction mixture so obtained was separated into two parts. One was left to harden at ambient temperature (between 20 and 25°C) for at least 24h, while the other was placed in an oven at 103°C for 24h. An additional mixture of dimethyl

carbonate and hexamethylenediamine alone was prepared under the same conditions as a reference for MALDI-TOF analysis.

The material was tested for a coating application on the surface of Medium Density Fiberboards (MDF). The fresh pastes were first spread over the surfaces with a spatula, around 3-4 kg/m<sup>2</sup>, for the materials weren't adherent. Then the pine tannin based resins on the sample surfaces were covered with a silicone sheets and the MDF and placed on a hot platen at 170°C, the silicone sheet at the bottom, with 3 kilograms of weight over them to apply pressure, and let for one hour before cooling the platen temperature. For Mimosa and Quebracho samples, because the materials were already rather hard but still ductile, the pressure needed to be higher, that's why they were covered with silicone sheets and placed into a press heated at 170°C, with a pressure of 20 bars for one hour before pulling the samples out.

### **2.3. Analysis**

#### **FTIR**

To confirm the presence of urethane structures, a Fourier Transform Infra-Red (FTIR) analysis was carried out using a Shimadzu IRAffinity-1 spectrophotometer. A blank sample tablet of potassium bromide, ACS reagent from ACROS Organics, was prepared for the reference spectrum. A similar tablet was prepared by mixing potassium bromide with 5% w/w of the sample powder to analyze. The spectrum was obtained in absorbance measurement by combining 32 scans with a resolution of 2.0.

#### **MALDI-TOF analysis**

Samples for Matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight (MALDI-TOF) analysis were prepared first dissolving 5mg of sample powder in 1mL of a 50:50 v/v acetone/water solution. Then 2μL of this solution is added to 2μL of a 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB) matrix. The locations dedicated to the samples on the analysis plaque were first covered with 2μL of a NaCl solution 0.1M in 2:1 v/v methanol/water, and predried. Then 1μL of the sample solution was placed on its dedicated location and the plaque is dried again. MALDI-TOF spectra were obtained using an Axima-Performance mass spectrometer from Shimadzu Biotech (Kratos Analytical Shimadzu

Europe Ltd., Manchester, UK) using a linear polarity-positive tuning mode. The measurements were carried out making 1000 profiles per sample with 2 shots accumulated per profile. The spectrum precision is of  $\pm 1$ Da.

### **GPC analysis**

The samples powders were tried to be dissolved in tetrahydrofuran or chloroform, with heat and ultrasound stirring. Some of them were totally dissolved, while the others didn't. Size exclusion chromatography was performed on a Waters instrument with a RI detector (2414 Waters), equipped with three Polymer Standards Services GPC serial columns (1  $\times$  GRAM Analytical 30 Å, 10  $\mu$ m and 2  $\times$  GRAM Analytical 1000 Å, 10  $\mu$ m) at 35 °C. DMA, containing LiBr (0.42 g L<sup>-1</sup>), was used as eluent at a flow rate of 1 mL.min<sup>-1</sup>, and PMMA standards were used for calibration. Molecular weight and dispersity were determined using Empower software.

### **TGA analysis**

Thermogravimetric analysis equipment (TA Instruments, TGA Q5000, USA) was employed to examine the thermal degradation of the samples and ash content. The samples were dried isothermally at 60°C for 10 min before heating from 60 to 700°C at a heating rate of 10°C.min<sup>-1</sup> under air atmosphere (25 mL.min<sup>-1</sup>). High temperature platinum pans were used and sample mass was approximately 3 mg. The ash content in the prepared samples was calculated from the mass loss % for samples at 700°C. The temperature of 700°C is chosen as at that temperature the polymeric part of the samples completely decomposed.

### **Contact angle measures on coatings**

A sessile water drop was put on each coating surface using a syringe. Images were acquired with an EasyDrop contact angle apparatus, using the Drop Shape Analysis software (KRÜSS GmbH, Hamburg, Germany). Contact angles at one minute from the water drop laying was measured. Untreated MDF surface was used as a control.

### 3. Results and discussion

The rapid reaction of Mimosa and Quebracho's mixtures with hexamethylenediamine, resulting in a liquid and a solid phase, may be partly due to the reaction of autocondensation of tannin extracts because of the high pH value brought by the 30% of remainder water with the diamine product. The measured pH measured in the liquid phase was actually of 12-13. On the other hand, materials obtained with Radiata and Maritime Pines did not react so fast, whereas they are supposed to be much more reactive in autocondensation at high pH values than Mimosa or Quebracho.

#### 3.1 FTIR analysis

The infra-red spectra in Fig. 2 show the four tannin-derived products for the reaction at ambient temperature and in Fig. 3 for those heated at 103°C.

In Fig. 2, the 1690  $\text{cm}^{-1}$  stretching vibration band of the C=O double bond of amides concerns all the four tannin reaction products and the 3340  $\text{cm}^{-1}$  stretching band of secondary amides indicates that polyurethane prepolymers have been formed. However, the urethane characteristic band at 1537  $\text{cm}^{-1}$ , is more developed in the two Pine tannins reaction products than in Quebracho's. For Mimosa tannin instead, the characteristic bands of aromatic nuclei at 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1500  $\text{cm}^{-1}$ , and 1460  $\text{cm}^{-1}$  are more dominant, meaning that urethane bonds are not significant enough compared to flavonoids polyphenolic structures. Quebracho's seems to yield a result intermediate between that of Pine tannins and Mimosa tannin, presenting more equilibrated absorbances of the bands at 1690  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1537  $\text{cm}^{-1}$ , 1500  $\text{cm}^{-1}$  and 1460  $\text{cm}^{-1}$ , in its spectrum.

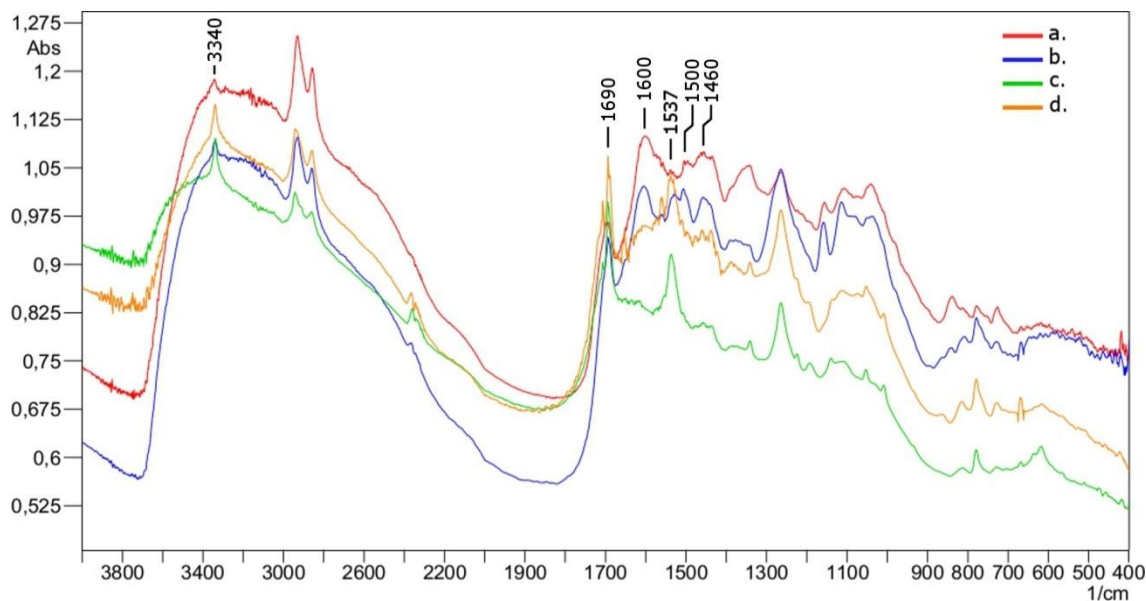


Fig. 2: FTIR spectra of the four tannins materials prepared at ambient temperature: (a) *Mimosa*; (b) *Quebracho*; (c) *Radiata Pine*; (d) *Maritime Pine*.

In Fig. 3, all the four tannins reaction products present the same trend; major bands at  $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $1690\text{ cm}^{-1}$  and  $1537\text{ cm}^{-1}$  clearly indicates the presence of urethane bonds. The major band at  $1265\text{ cm}^{-1}$  is representative of amines C-N elongation.

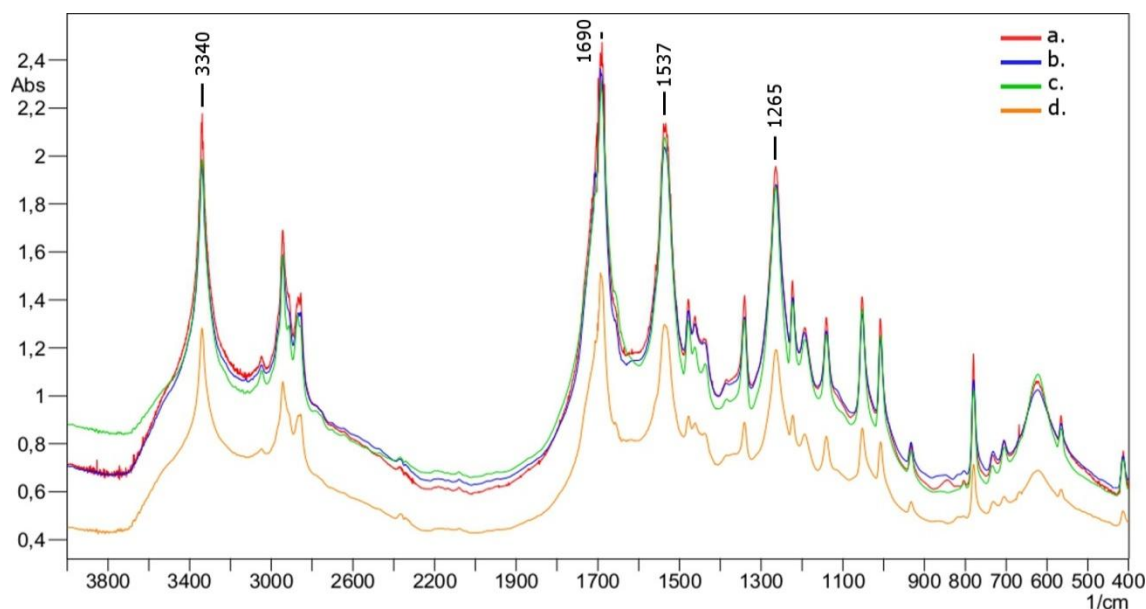


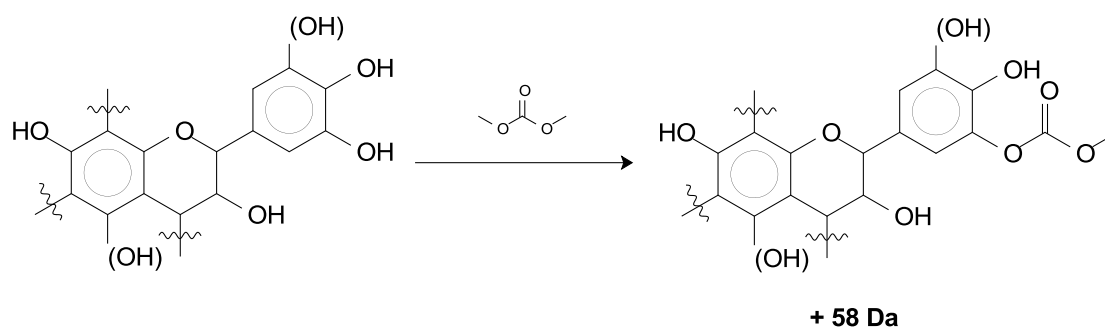
Fig. 3: FTIR spectra of the four tannins materials heated at  $103^{\circ}\text{C}$ : (a) *Mimosa*; (b) *Quebracho*; (c) *Radiata Pine*; (d) *Maritime Pine*.



### 3.2 MALDI-TOF analysis

The spectra obtained from the polyurethane mixtures of the four tannin extracts are shown in Fig. 4 and 5.

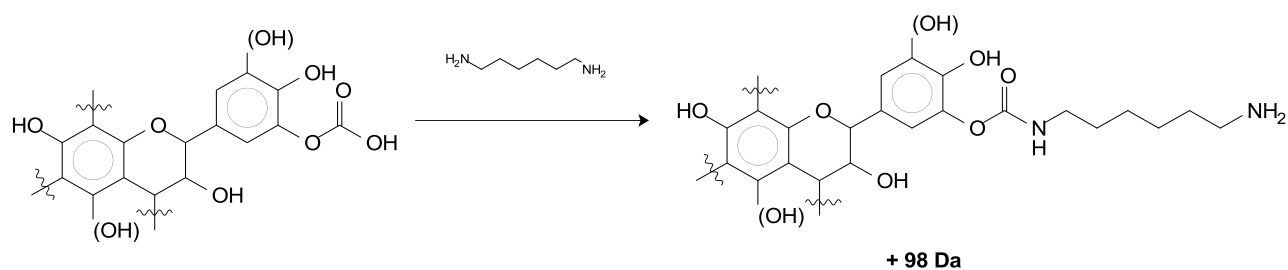
In Fig. 4.a, tannins derived polyurethanes prepared at ambient temperature are shown in direct comparison with the reference mixture of dimethyl carbonate and hexamethylenediamine. In the lower molecular weights range, from 260 to 650 Da (Fig. 4.a), most of the reaction products major peaks are different from those of the reference mixture; therefore they are likely to represent products from reaction of tannins with the other reagents (i.e. carbonates and hexamethylenediamine). The flavonoid peaks at the lower molecular weights in MALDI-TOF are often present without the 23 Da of Na<sup>+</sup>. The peaks at 290 Da and 307 Da are present in the four spectra. they are representative of catechin and/or robinetinidin (288.3 +2 hydrogens: 290.3 Da), and delphinidin (304.3+ 2 hydrogens: 306.3Da). The peak at 274 Da could belong to fisetinidin (272.3 +2 hydrogens: 274.3 Da), but could also be due to a reaction product present in the reference mixture of dimethyl carbonate and hexamethylenediamine without tannins. From these bases, several series with a repeating increment of 58 Da are observed, which are likely to be the results of carbonation of tannins hydroxyl groups:



Some of the major peaks interpreted moieties are shown in supporting information. Of course, because tannins present 4 to 6 hydroxyl groups on each flavonoid units, many configurations are possible for their carbonation and then for their subsequent amination.

In the range from 400 to 1700 Da (Fig. 4.b), some minor peaks above 800 Da are similar to those of the reference mixture, and others not: some of these ones are

separated by 272 Da and/or 288 Da in Mimosa and Quebracho spectra, which correspond to fisetinidin, catechin and/or robinetinidin structures. Some other intervals of 98 Da can be noted, which are likely to be the results of amination of a tannin carbonated hydroxyl group with hexamethylenediamine, resulting a urethane oligomer:



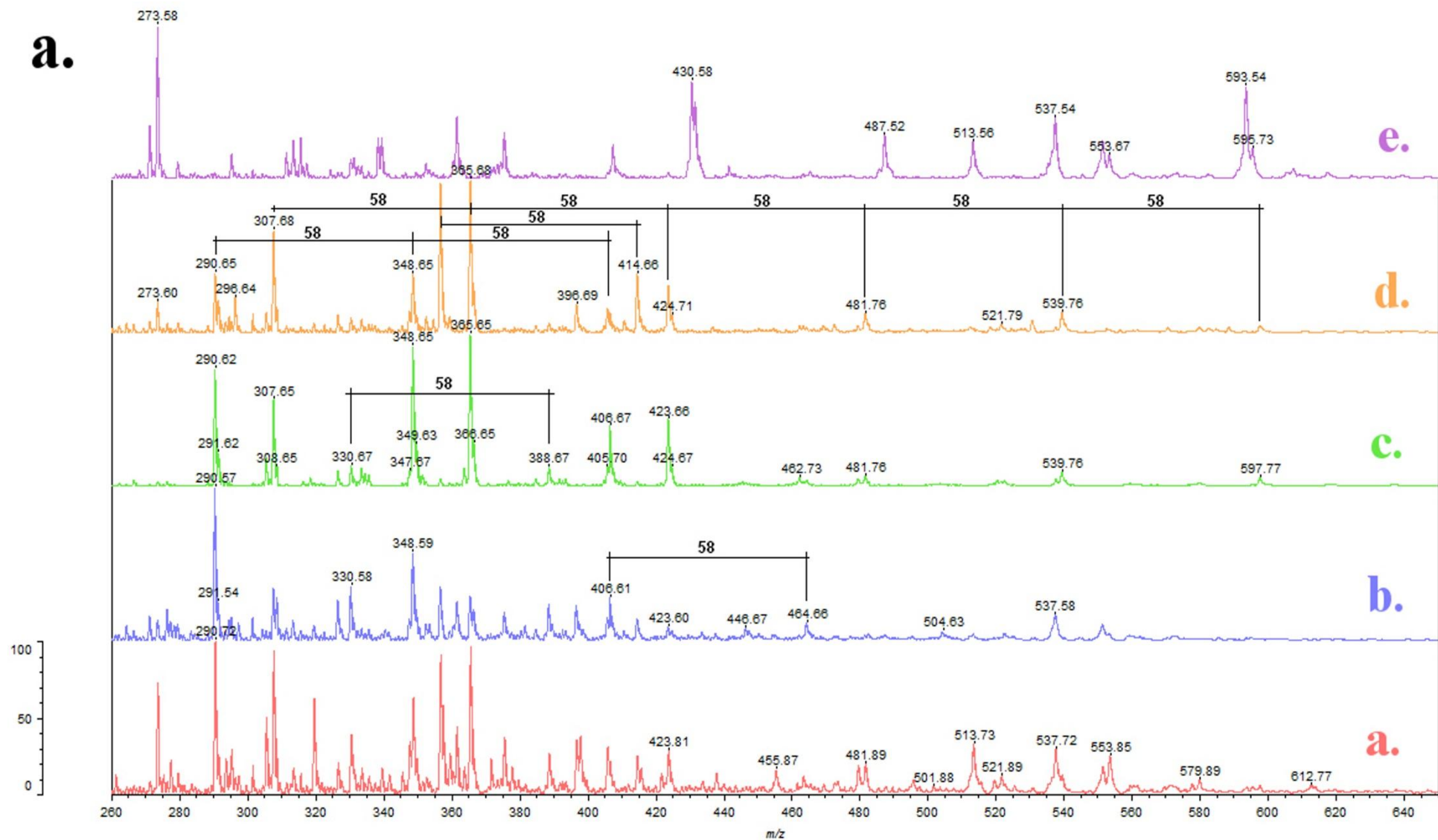


Fig. 4a: MALDI-TOF spectra of tannin polyurethane mixtures prepared at ambient temperature, range 260Da to 650Da. (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Radiata Pine; (d) Maritime Pine; (e) Mixture of dimethyl carbonate with hexamethylenediamine.

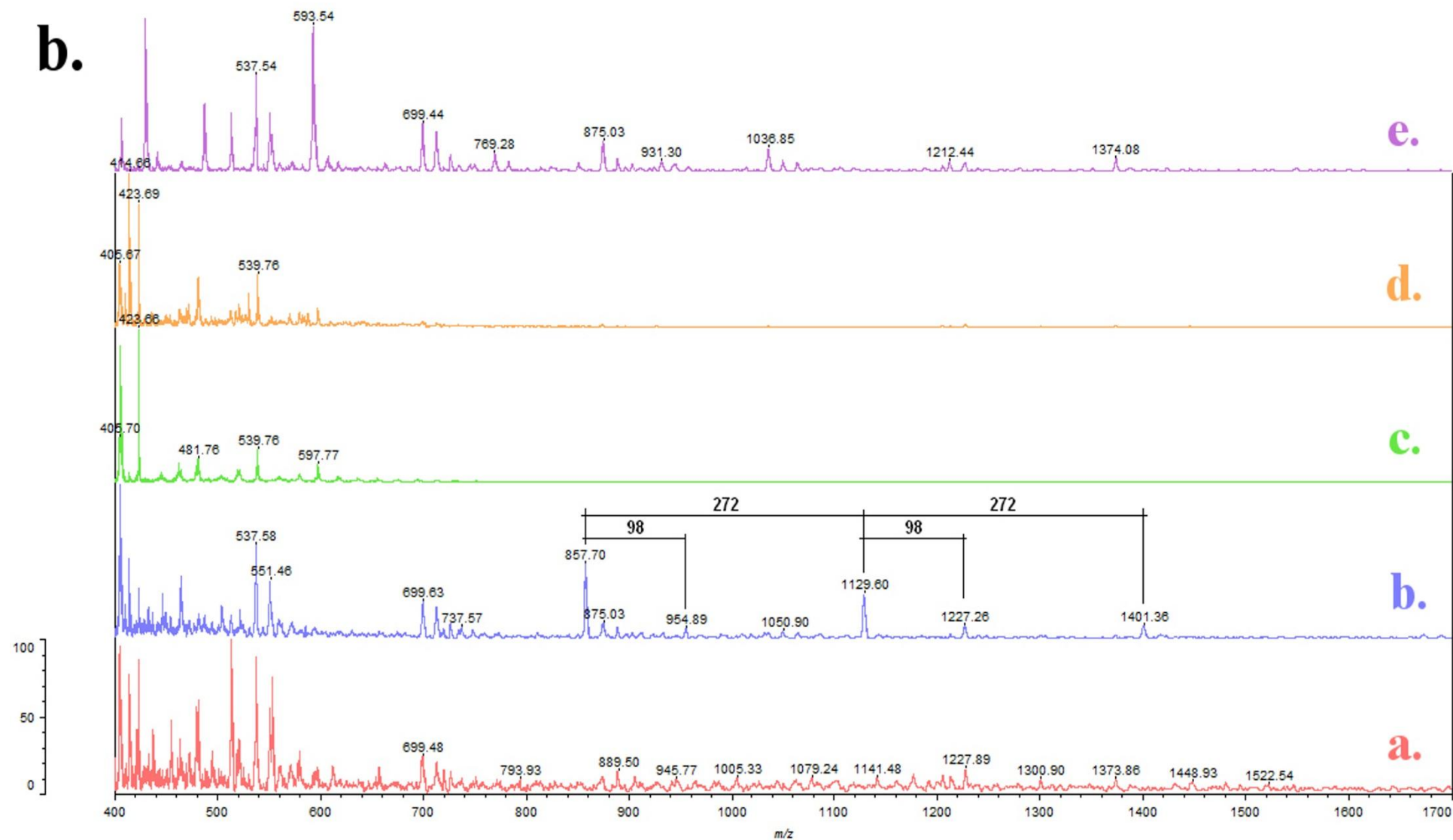


Fig. 4b: MALDI-TOF spectra of tannin polyurethane mixtures prepared at ambient temperature, range 400Da to 1700Da. (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Radiata Pine; (d) Maritime Pine; (e) Mixture of dimethyl carbonate with hexamethylenediamine.

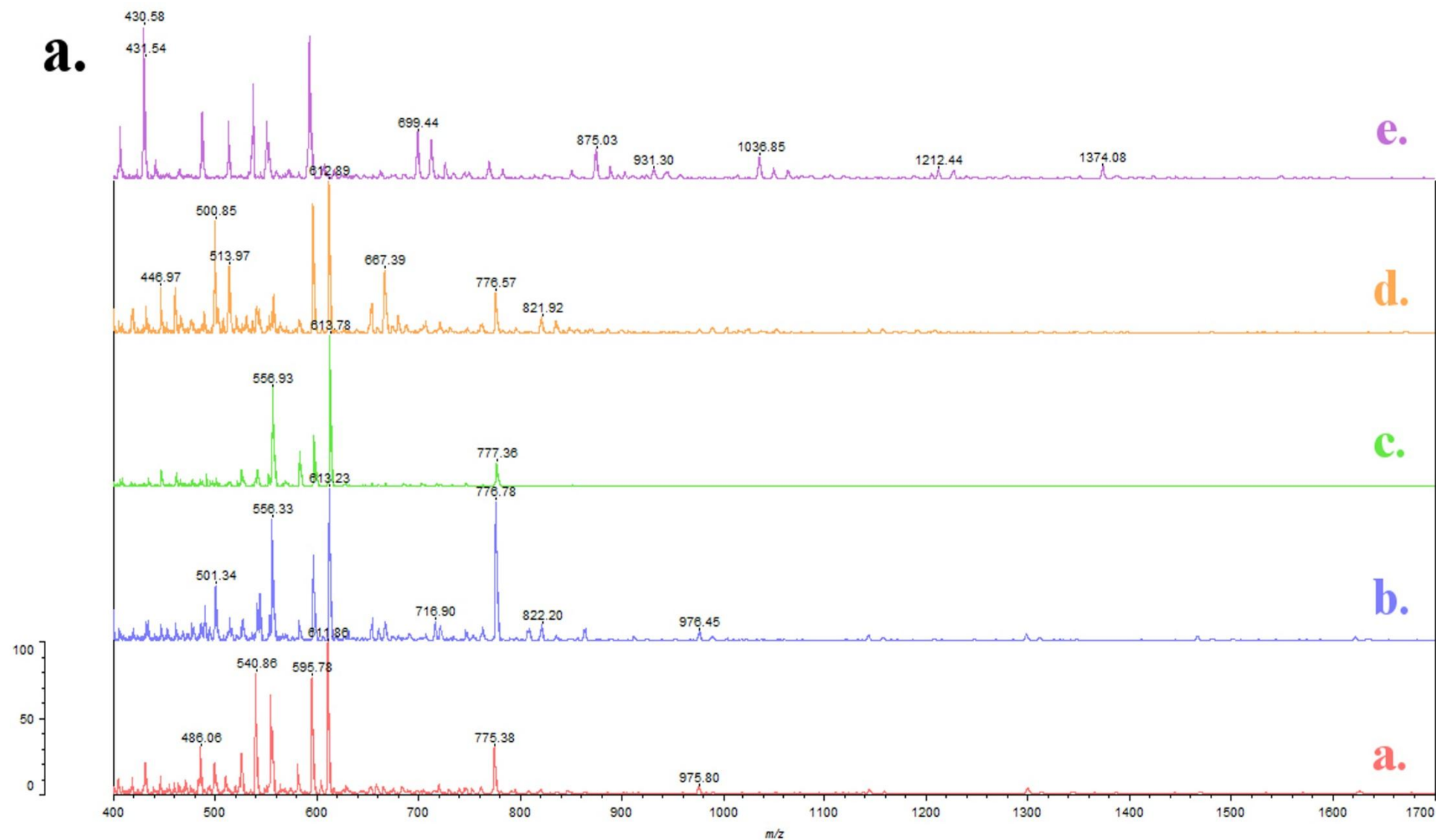


Fig. 5a: MALDI-TOF spectra of tannin polyurethane mixtures heated at 103°C, range 400Da to 1700Da. (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Radiata Pine; (d) Maritime Pine; (e) Mixture of dimethyl carbonate with hexamethylenediamine.

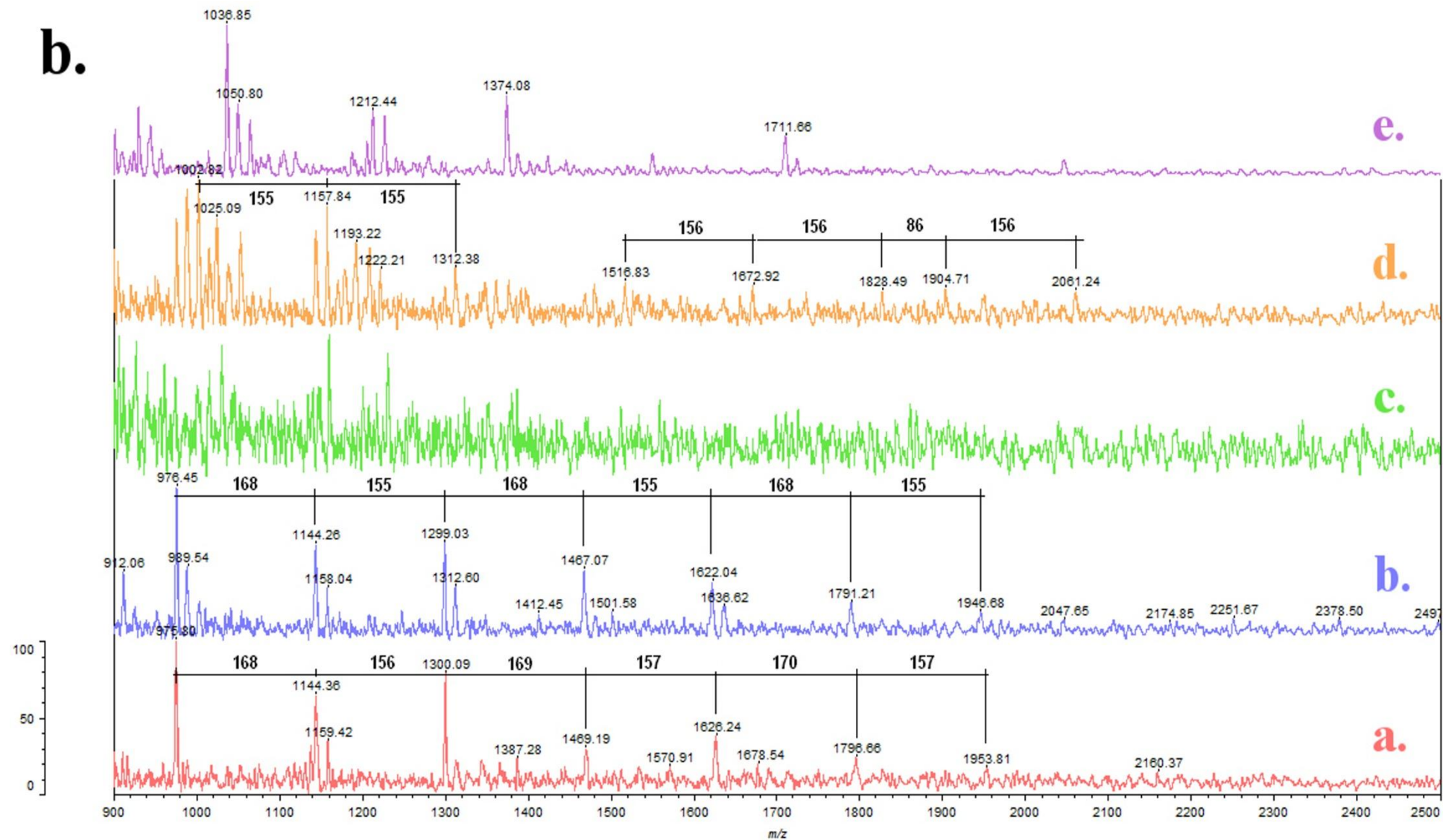
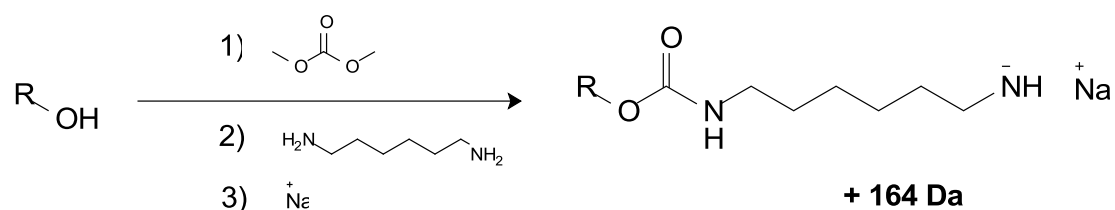
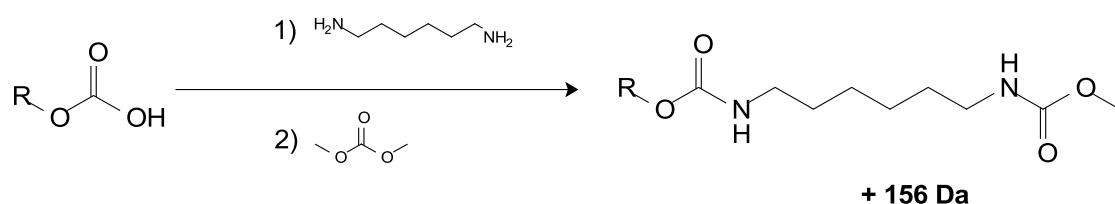


Fig. 5b: MALDI-TOF spectra of tannin polyurethane mixtures heated at 103°C, range 900Da to 2500Da. (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Radiata Pine; (d) Maritime Pine; (e) Mixture of dimethyl carbonate with hexamethylenediamine.

In Fig. 5, the tannin-derived polyurethanes were heated at 103°C, therefore they are likely to be more polymerized. As a result, in the range 400 to 2500Da, the peaks of molecular weights above 500 Da are more represented than in Fig. 4.b, although they are also mostly different, with major peaks at 612 Da and 776 Da in common for the four tannin-based materials and not represented in the spectrum of the mixture of dimethyl carbonate and hexamethylenediamine. The 164 Da intervals between the two can be the simultaneous addition of a hexamethylenediamine structure to a hydroxyl group by a urethane bond, and a sodium cation:

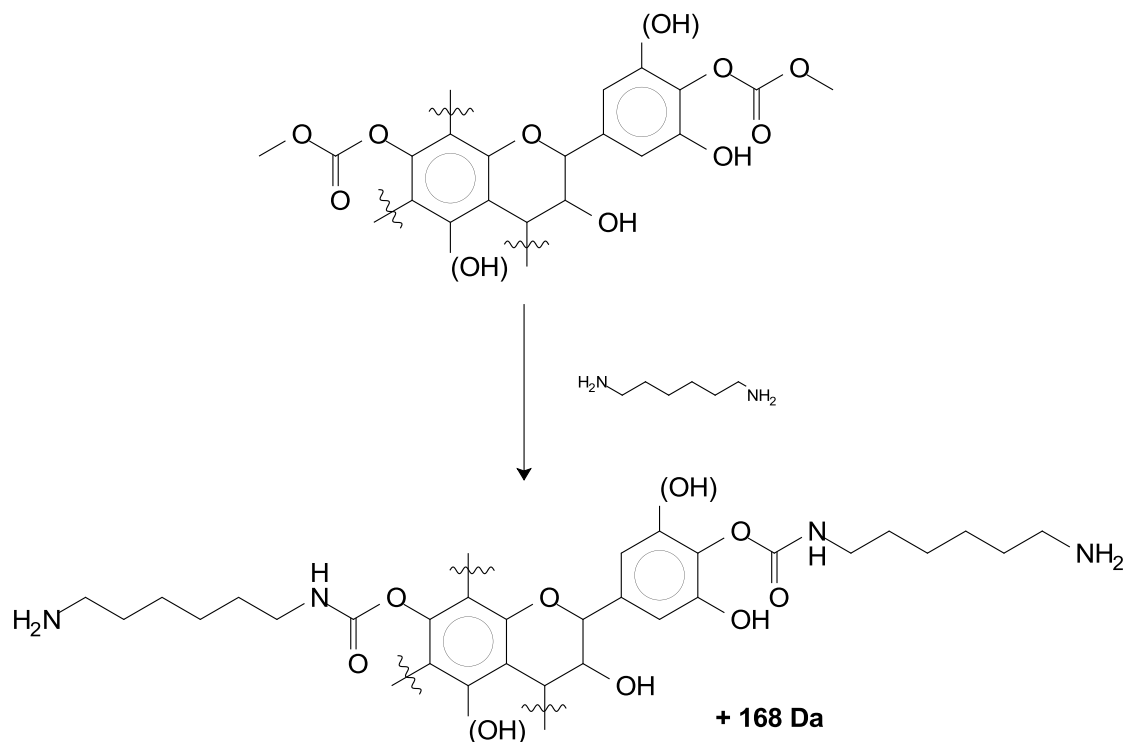


In Quebracho and Mimosa tannin derived spectra in particular, series with repeating intervals between peaks of 156 Da and 168 Da are observed. The 156 Da interval can be due to the addition of hexamethylenediamine to a carbonated structure by a urethane bond, following by a further carbonatation of terminal -NH<sub>2</sub> due to residual dimethyl carbonate:



This reaction can occur on each of the tannin carbonated hydroxyl groups, which can explain the consecutive 156 Da intervals that occur in Maritime Pine urethane spectra (Fig. 5.b).

The 168 Da interval can be due to a double amination of an entity with at least two carbonated hydroxyl groups, for instance:



As a result these repeating sequence of 168 Da – 156 Da intervals between peaks may be the result of complex copolymerization of dimethyl carbonate and hexamethylenediamine from carbonated moieties.

### 3.3 GPC analysis

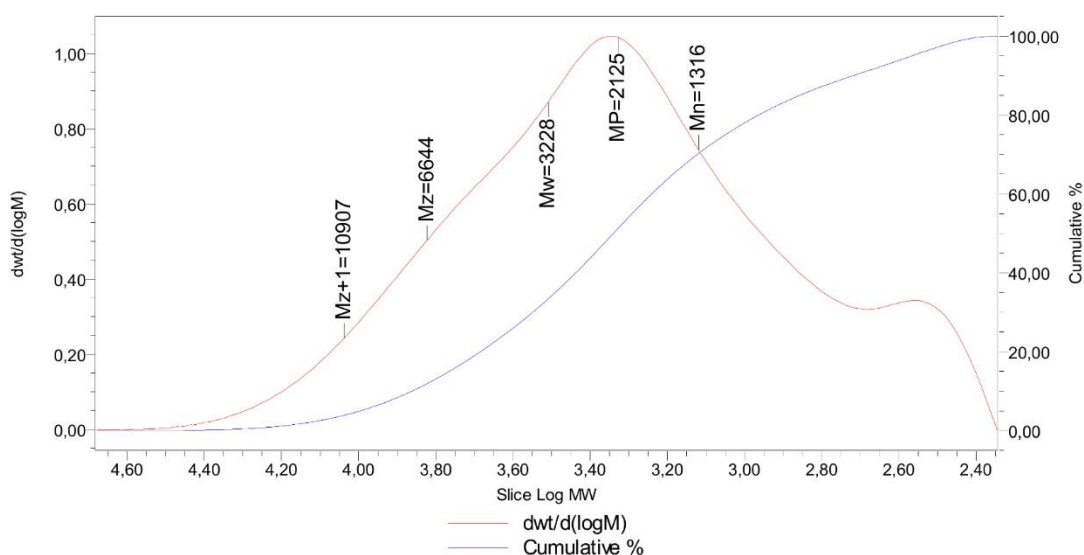
MALDI-TOF is a good tool to identify the oligomer distribution of polymer material with a molecular weight of up to 3000 Da such as carbonated and urethane oligomers materials. However, materials with molecular weight higher than these are hardly visible in the spectra. Their presence is often shown by the considerable increase in viscosity or the formation of gels or even solids. Peaks belonging to high molecular weight material can often be detected in their MALDI spectra. However, they are so small that can hardly be distinguished from a noise. The low intensity of these peaks indicates either limited solubility of these fractions in the appropriate solvent.

Thus, GPC has been used additionally to detect/confirm the higher molecular weight fractions. As only a small proportion of the samples could be dissolved in the solvents even under heating while employing ultrasound technique, only Quebracho polyurethanes prepared both at ambient temperature and at 103°C, Mimosa and



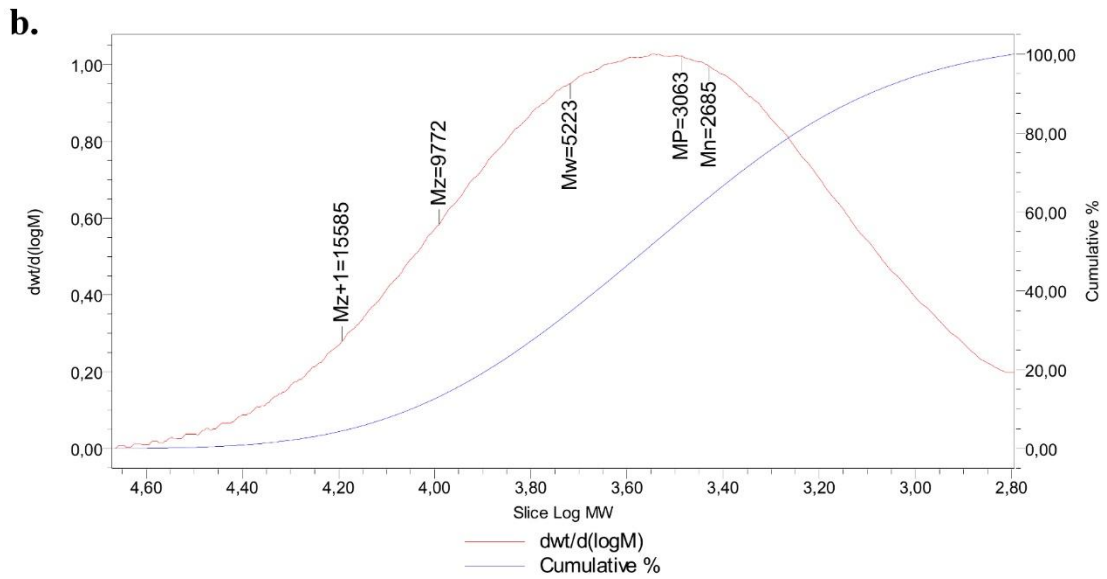
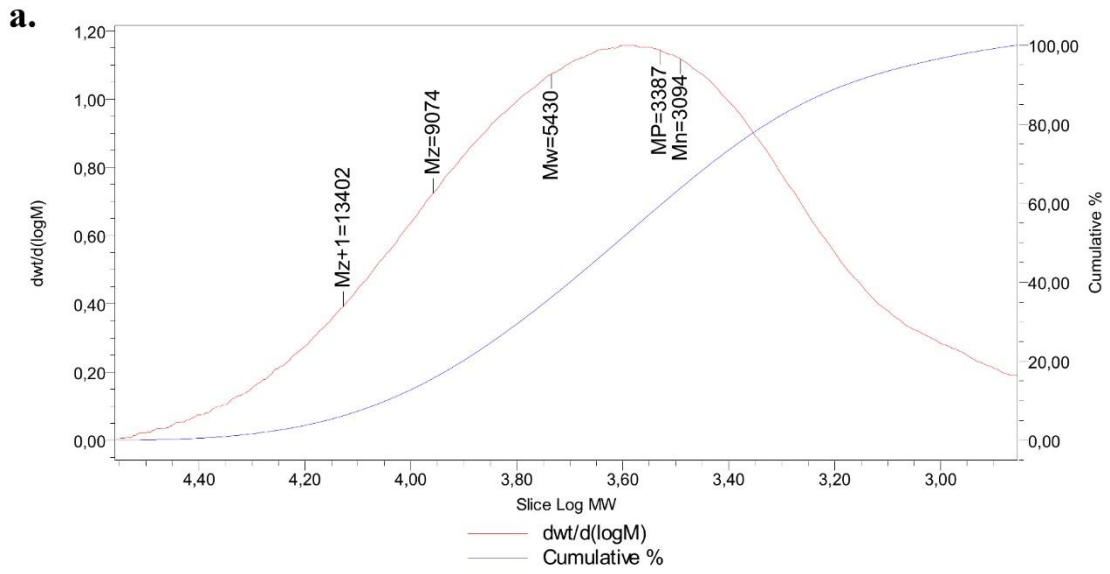
Maritime Pine heated at 103°C could be analyzed. This probably means that most of the tannins-based polyurethane materials cured into 3-dimensional cross-linked complex polymers. GPC profile of Quebracho material prepared at ambient temperature is shown in Fig. 6, while the others are presented in Fig. 7.

The gel permeation chromatogram in Fig. 6 clearly illustrates that half the species of the polyurethane prepared at ambient temperature exhibit molecular weight above 2000 Da with overall polydispersity of 2.45. This highlights the existence of a non-negligible shoulder at the lower molecular weight range; it may represent the soluble part of the material observed in the MALDI-TOF spectra between 250 and 1000 Da.



*Fig. 6: GPC profile of Quebracho tannin-based polyurethane prepared at ambient temperature.*

The GPC profile presented in Fig. 7 indicates the significant role that can be played by the preparation conditions in enhancing the molecular weight of the resulting polyurethane. It is obvious that preparing the polyurethane at 103°C led to half the species possessing molecular weights above 3500 Da. In this case the polydispersity declined to 1.94 for Quebracho (1.75 for Mimosa and 1.79 for Maritime Pine) meaning that polymerization proceeded more efficiently at higher temperatures.



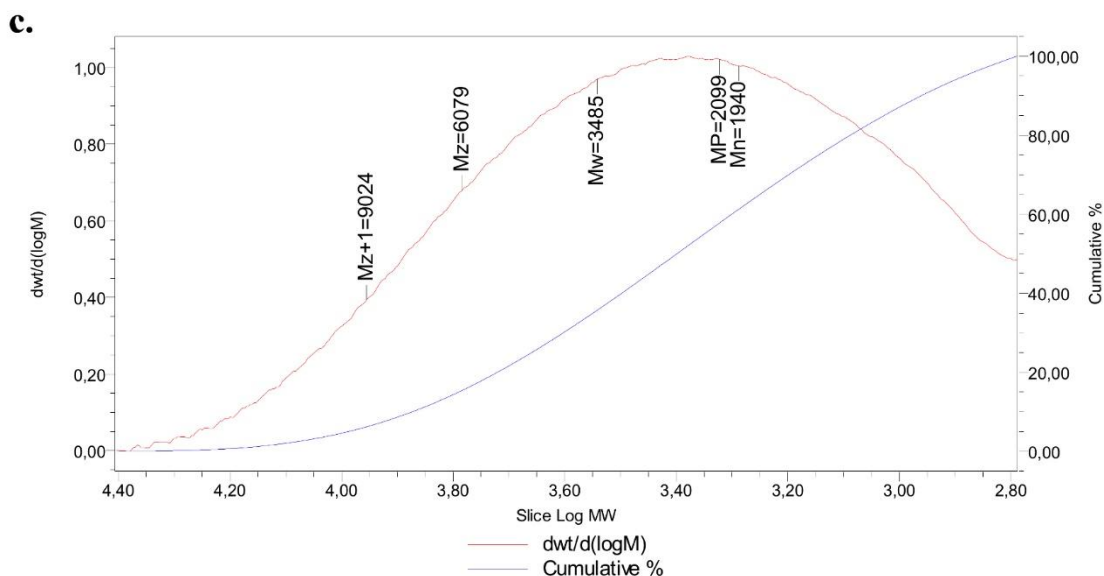
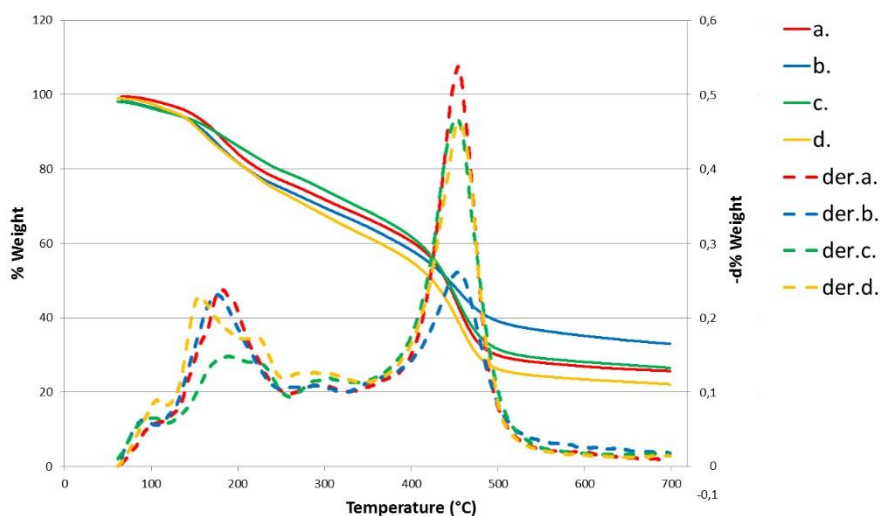


Fig. 7: GPC profile of tannin-based polyurethane heated at 103°C: (a) Mimosa; (b) Quebracho; (c) Maritime Pine.

### 3.4 TGA analysis

A significant use of polyurethanes is in paints and surface coatings [24], [25]. Generally the thermal stability of polyurethanes depends mainly on the number of aromatic moieties and urethane linkages, as these can withstand [24]. Thus, the thermogravimetric analysis of polyurethanes provides information about their degradability and consequently their end use. The corresponding thermal degradation traces are shown in Figs. Fig. 8 and Fig. 9. Additional information is presented in Table I. A three-step thermal degradation process of the tannin-derived oligomers prepared at ambient temperature was observed in Fig. 8. A 10% loss first degradation step occurs at the inflection point between 155 and 190°C. This may correspond to the degradation of urethane linkages. Next, the degradation was continuous up to 430°C; indeed, polyurethane oligomers are more likely to be in major part in the reaction products prepared at ambient temperature. MALDI-TOF could show their various form. They are then likely to polymerize thanks to the heat at the higher temperature. As a result, the progression of the reaction between 180 and 450°C could be due both by polymerization on the one hand, and degradation on the other hand. This is followed at 450°C by a distinct degradation step shown by the inflection at almost 450°C. This is most likely the temperature of thermo-oxidative degradation of organic material [26].

The residual weight at 700°C is between 22 and 35%, and belongs to the aromatic structures of flavonoid tannins.



*Fig. 8: Thermogravimetric degradation curves and first derivative of tannin-based polyurethane prepared at ambient temperature: (a) and (der.a) Mimosa; (b) and (der.b) Quebracho; (c) and (der.c) Radiata Pine; (d) and (der.d) Maritime Pine.*

A similar three-step degradation thermogram can be observed for the tannins polyurethanes prepared at 103°C (Fig. 9). However the first inflexion point occurs at higher temperature, between 209 and 212°C (Table I) and the weight loss is here around 40-50%. As it appeared in the FTIR spectra, urethane linkages were much represented in reaction products heated at 103°C (Fig. 3) compared to those obtained at ambient temperature (Fig. 2). Thus urethane bonds might be likely to represent the major part of the mass of the reaction products obtained at 103°C differently from the ambient temperature reaction products. As a result, the marked degradation step observed at around 210°C in Fig. 9 is probably due to these higher contents in urethanes bonds. And with the increase in temperature at which these first inflexion points occur, these linkages appear to be thermally more stable than those prepared at ambient temperature.

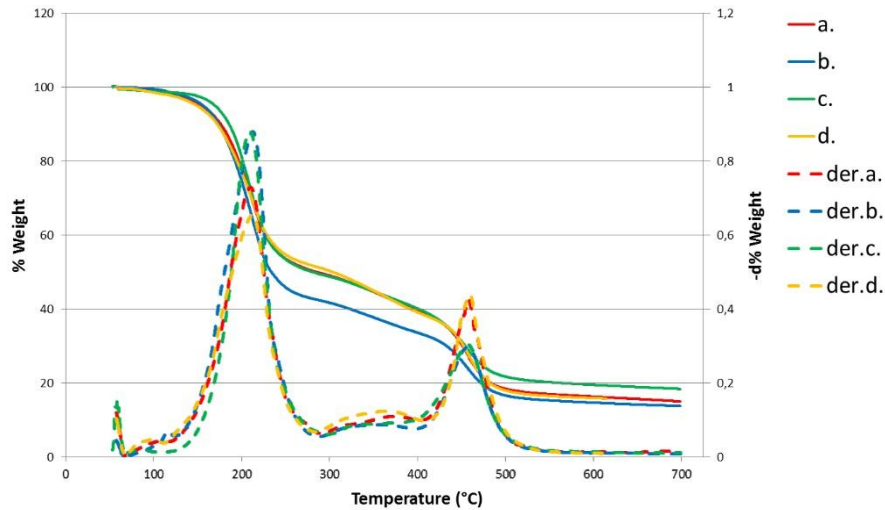


Fig. 9: Thermogravimetric degradation curves and first derivative of tannin-based polyurethane heated at 103°C: (a) and (der.a) Mimosa; (b) and (der.b) Quebracho; (c) and (der.c) Radiata Pine; (d) and (der.d) Maritime Pine.

Table I: Inflexion points and corresponding weight percentages in thermo-grams presented in Fig.8 and Fig. 9.

Curing temperature	Sample reference	1 <sup>st</sup> inflexion point (°C)	Corresponding % weight 1	2 <sup>nd</sup> inflexion point (°C)	Corresponding % weight 2	Residual %weight at 700°C
Ambient temperature	a.	182.56	88%	454.17	43%	26%
	b.	176.09	86%	454.12	47%	33%
	c.	189.22	88%	452.8	45%	26%
	d.	155.35	90%	453.71	39%	22%
103°C	a.	209.93	71%	457.55	28%	15%
	b.	212.43	64%	456.44	24%	14%
	c.	209.26	73%	457.28	29%	18%
	d.	211.18	70%	459.27	27%	15%

### 3.5 Surface coating application: contact angle measures with water

If left to harden at ambient temperature without pressure, the coating is less dark-colored, but is cracked and not really adherent to the wood surface. If it is hardened at 170°C in an oven without pressure on it, the polyurethane materials becomes black, but is more cracked and not adherent at all, which doesn't happen when it is pressed at the same temperature with a silicone sheet over it (Fig. 10).

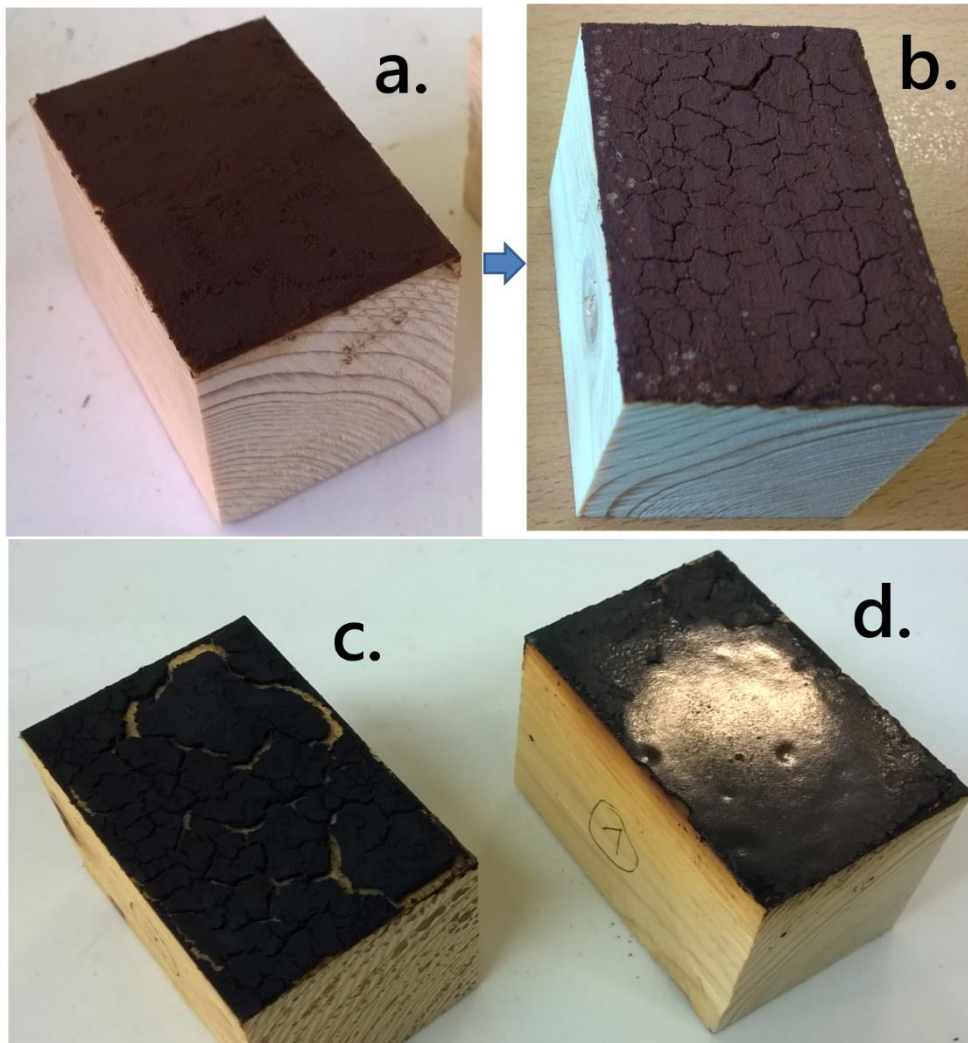


Fig. 10: Maritime Pine tannin-based polyurethane coating: (a) after application on wood surface with a spatula; (b) if left to harden at ambient temperature; (c) if harden in an oven at 170°C without pressure; (d) if pressed at 170°C with a silicone sheet.

Polymers forming a finished film by chains entanglement rather than chemical cross-linking can only form such film according to a parameter called the minimum filming temperature. Only at temperatures higher than this film-forming temperature a uniform homogeneous coatings can form. The tannins being rather bulky molecules form polyurethane oligomers that need a high minimum filming temperature, that is why temperature had to be needed to form with them a uniform coating for testing.

While being pressed on a hot platen or in the press, a degassing occurred in all the MDF samples coated with tannin-based materials, probably due to the presence of an excess

of dimethyl carbonate boiling off. After one hour pressed at 170°C, which is a temperature under the average inflexion point of the degradation of urethane linkages but high enough to enhance the polymerization rate, the surface of the coatings is flat, uniform and bright (Fig. 11).

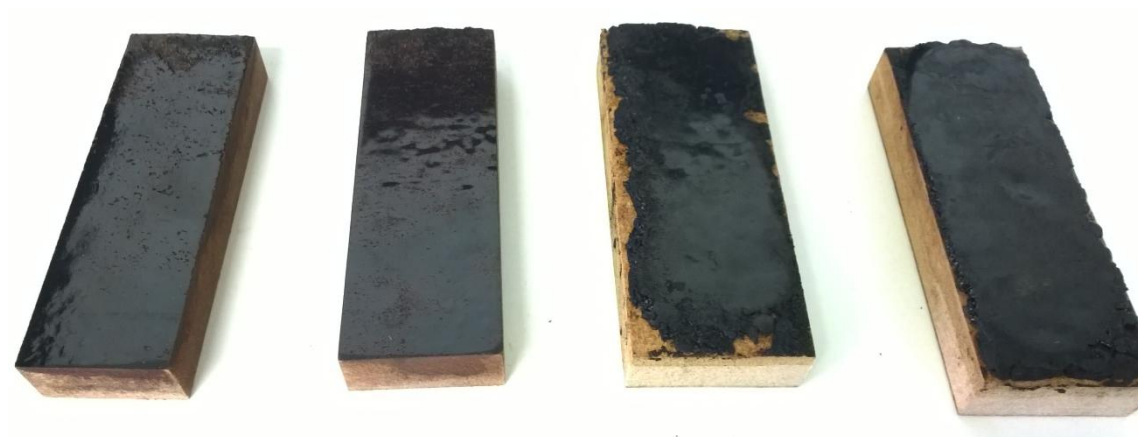


Fig. 11: Coatings tests on MDF pieces with tannin-based polyurethane, from left to right: Mimosa, Quebracho, Radiata Pine, and Maritime Pine.

Water drops forms upon these surfaces are shown on Fig. 12 and contact angles measurements are listed in Table II. These angles are much higher than the one of untreated MDF surface. As a result, these coatings obviously bring hydrophobicity to wood fiber-based panels, which means that the application of coatings of such new non-isocyanate tannin-based polyurethanes is conceivable.

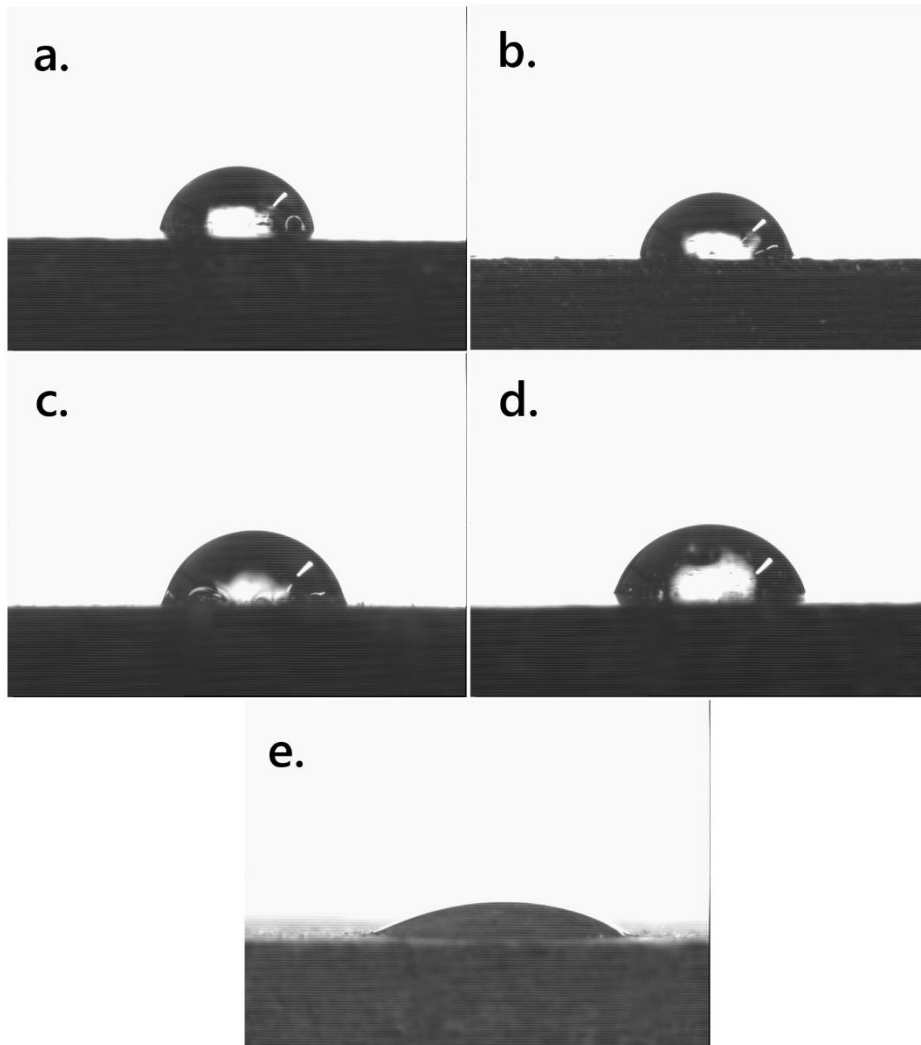


Fig. 12: Water drop position on tannin-based polyurethane coatings surfaces: (a) *Mimosa*; (b) *Quebracho*; (c) *Radiata Pine*; (d) *Maritime Pine*; (e) *Untreated MDF*.

Table II: Contact angle measurements with water drops on the tannin-based polyurethane coating surfaces, in comparison with untreated MDF.

Coating sample	Contact angle with water
Untreated MDF	21.6°
Mimosa tannin-based polyurethane	81.6°
<u>Quebracho</u> tannin-based polyurethane	84.3°
<u>Radiata Pine</u> tannin-based polyurethane	70.9°
Maritime Pine tannin-based polyurethane	69.0°



## **Conclusion**

As a result the products obtained with the four tannins after heating are definitely polyurethanes, referring the FTIR analysis. Most of them are impossible to dissolve, that made GPC analysis impossible to do for some of the samples; that means they cured and formed three-dimensional polymeric cross-linkages in part of their mass. However, a certain part of their mass containing oligomers polyurethane could be dissolved to be analyzed by MALDI-TOF spectrometry, that enable to make interpretations confirming the presence of carbonated and/or urethane moieties. Finally, TGA analyses showed that these polyurethanes begin to degrade between 180 and 200°C, which is good enough for applications such as wood finishes. As an application example, coatings on the wood surface of MDF panel samples were applied at a temperature of 170°C under moderate pressure to ensure that the minimum filming temperature was reached, thus achieving good hydrophobicity properties of the surfaces so treated.

## **Acknowledgments**

The second author thanks the research funds of King Abdulaziz University (KAU), under grant No (6-130-1434-HiCi).

The LERMAB is supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE).

## **References**

- [1] Y. Peng, Z. Zheng, P. Sun, X. Wang, and T. Zhang, "Synthesis and characterization of polyphenol-based polyurethane," *New J. Chem.*, vol. 37, no. 3, pp. 729–734, 2013.
- [2] J. Ge, X. Shi, M. Cai, R. Wu, and M. Wang, "A novel biodegradable antimicrobial PU foam from wattle tannin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 10, pp. 2756–2763, Dec. 2003.

- [3] J.-J. Ge and K. Sakai, "Decomposition of polyurethane foams derived from condensed tannin II: Hydrolysis and aminolysis of polyurethane foams," *J. Wood Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 103–105, Apr. 1998.
- [4] J.-J. Ge and K. Sakai, "Compressive Properties and Biodegradabilities of Polyurethane Foams Derived from Condensed Tannins," *Mokusai Gakkaishi*, vol. 39, no. 7, pp. 801–806, 1993.
- [5] A. Pizzi, "Tannin-based polyurethane adhesives," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 6, pp. 1889–1891, Mar. 1979.
- [6] M. C. Basso, S. Giovando, A. Pizzi, H. Pasch, N. Pretorius, L. Delmotte, and A. Celzard, "Flexible-elastic copolymerized polyurethane-tannin foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 13, p. n/a–n/a, Jul. 2014.
- [7] O. Faruk and M. Sain, "Continuous Extrusion Foaming of Lignin Enhanced Thermoplastic Polyurethane (TPU)," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 7, no. 3, pp. 309–314, Jul. 2013.
- [8] H. Hatakeyama and T. Hatakeyama, "Advances of Polyurethane Foams Derived from Lignin," *J. Renew. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 113–123, Apr. 2013.
- [9] J. Liu, H.-F. Liu, L. Deng, B. Liao, and Q.-X. Guo, "Improving aging resistance and mechanical properties of waterborne polyurethanes modified by lignin amines," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 3, pp. 1736–1742, Nov. 2013.
- [10] Z. Wang, S. Xu, W. Hu, and Y. Xie, "Fractionation of the Biopolyols from Lignocellulosic Biomass for the Production of Rigid Foams," *BioEnergy Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 896–902, Mar. 2013.
- [11] D. E. García, W. G. Glasser, A. Pizzi, A. Osorio-Madrado, and M.-P. Laborie, "Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark," *Ind. Crops Prod.*, vol. 49, pp. 730–739, Aug. 2013.
- [12] G. Rokicki and A. Piotrowska, "A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols," *Polymer*, vol. 43, no. 10, pp. 2927–2935, May 2002.

- [13] V. Besse, F. Camara, C. Voirin, R. Auvergne, S. Caillol, and B. Boutevin, "Synthesis and applications of unsaturated cyclocarbonates," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 17, p. 4545, 2013.
- [14] L. Annunziata, A. K. Diallo, S. Fouquay, G. Michaud, F. Simon, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, and S. M. Guillaume, " $\alpha,\omega$ -Di(glycerol carbonate) telechelic polyesters and polyolefins as precursors to polyhydroxyurethanes: an isocyanate-free approach," *Green Chem.*, vol. 16, no. 4, p. 1947, 2014.
- [15] F. Camara, S. Benyahya, V. Besse, G. Boutevin, R. Auvergne, B. Boutevin, and S. Caillol, "Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes," *Eur. Polym. J.*, vol. 55, pp. 17–26, Jun. 2014.
- [16] H. Blattmann, M. Fleischer, M. Bähr, and R. Mülhaupt, "Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 35, no. 14, pp. 1238–1254, Jul. 2014.
- [17] P. Tundo and M. Selva, "The Chemistry of Dimethyl Carbonate," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 706–716, Sep. 2002.
- [18] T. Chen, H. Han, J. Yao, and G. Wang, "The transesterification of dimethyl carbonate and phenol catalyzed by 12-molybdophosphoric salts," *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 9, pp. 1361–1365, Sep. 2007.
- [19] P. Cao, X. Yang, C. Tang, J. Yang, J. Yao, Y. Wang, and G. Wang, "Molybdenum Trioxide Catalyst for Transesterification of Dimethyl Carbonate and Phenyl Acetate to Diphenyl Carbonate," *Chin. J. Catal.*, vol. 30, no. 9, pp. 853–855, Sep. 2009.
- [20] X. Zhou, X. Ge, R. Tang, T. Chen, and G. Wang, "Preparation and catalytic property of modified multi-walled carbon nanotube-supported TiO<sub>2</sub> for the transesterification of dimethyl carbonate with phenol," *Chin. J. Catal.*, vol. 35, no. 4, pp. 481–489, Apr. 2014.

- [21] B. Nohra, L. Candy, J.-F. Blanco, C. Guerin, Y. Raoul, and Z. Mouloungui, "From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes," *Macromolecules*, vol. 46, no. 10, pp. 3771–3792, May 2013.
- [22] M. Desroches, S. Benyahya, V. Besse, R. Auvergne, B. Boutevin, and S. Caillol, "Synthesis of bio-based building blocks from vegetable oils: A platform chemicals approach," *Lipid Technol.*, vol. 26, no. 2, pp. 35–38, Feb. 2014.
- [23] M. Thébault, A. Pizzi, S. Dumarçay, P. Gerardin, E. Fredon, and L. Delmotte, "Polyurethanes from hydrolysable tannins obtained without using isocyanates," *Ind. Crops Prod.*, vol. 59, pp. 329–336, Aug. 2014.
- [24] H. Deka and N. Karak, "Bio-based hyperbranched polyurethane/clay nanocomposites: adhesive, mechanical, and thermal properties," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 6, pp. 973–980, Jun. 2011.
- [25] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, and F. Ganachaud, "On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 1, pp. 80–118, Jan. 2013.
- [26] A. Patel, C. Patel, M. G. Patel, M. Patel, and A. Dighe, "Fatty acid modified polyurethane dispersion for surface coatings: Effect of fatty acid content and ionic content," *Prog. Org. Coat.*, vol. 67, no. 3, pp. 255–263, Mar. 2010.

#### **4 PUBLICATION: TANNINS/FURANIC FOAM PANELS PREPARED IN A PARTICLEBOARD PRESS**

##### **Résumé**

Les mousses tannins/furaniques sont en général étudiées en caractérisant leurs propriétés (thermiques, mécaniques, structurelles ...) en fonction de leur formulation et leurs densités. Ce travail étudie les mêmes formulations « standards », c'est-à-dire sans additif en plus que les réactifs de la résine, dans le but d'obtenir des matériaux fonctionnels de densité plus homogène, et en tenant compte des conditions de fabrication. Les panneaux de mousses tannins/furaniques sont préparés dans une presse normalement utilisée pour la fabrication de contreplaqués ou de panneaux de particules de bois. La résine moussante est mélangée manuellement et mécaniquement puis y est insérée quelques secondes après l'ajout du catalyseur. La presse a été conditionnée afin de maintenir une température spécifique sur ses plaques supérieure et inférieure, les deux séparées d'une épaisseur choisie. Des extraits de tannins de Mimosa et de Quebracho sont testés dans les formulations de mousse standard, en utilisant du diéthyl ether ou du pentane comme agent gonflant, et en variant le réglage de la température et de l'épaisseur de la presse. La densité est analysée, en particulier les profils de densité dans l'épaisseur des panneaux, illustrés par des images en microscope électronique à balayage (MEB). D'autres caractérisations telles que la conductivité thermique et les propriétés mécaniques de résistance à la compression, sont mesurées.

Mot-clés : Mousse; Tannins; Alcool furfurylique; Panneaux; Presse; Profils de densité.

*Publication en cours de corrections et de modifications dues aux résultats tardifs, pour soumission dans la revue Industrial Crops and Products.*

## RESUME

Les tannins sont des extraits chimiques présentant une alternative naturelle aux produits chimiques de type phénol ou résorcinol issus du pétrole. Ils sont déjà utilisés industriellement pour la synthèse d'adhésifs utilisés pour la fabrication de produits à base de bois tels que les panneaux de particules et les contreplaqués, mais généralement en utilisant toujours du formaldéhyde comme durcisseur pour améliorer leur pouvoir collant. Les premiers types de produits développés dans cette thèse sont des résines adhésives pour fabriquer des panneaux de particules, synthétisées à partir de tannins de Pin Radiata et d'autres aldéhydes moins nocifs obtenus en faisant réagir de l'huile de tournesol avec de l'ozone puis avec agent réducteur. L'étude s'est portée sur les conditions de l'ozonolyse, dont les paramètres étaient nombreux, et sur les analyses des huiles obtenues, puis sur la synthèse de résines à partir de solutions de tannins. Certaines de ces résines ont été utilisées pour fabriquer des panneaux de particules qui ont été testés en cohésion interne sèche. Puis le sujet s'est orienté vers le développement de mousses rigides à base de tannins et d'alcool furfurylique dans le cadre d'un projet industriel multi-matériaux. Plusieurs formulations ont été testées pour atteindre les objectifs d'un cahier des charges, dont la finalité était d'obtenir en premier lieu des panneaux de mousse homogènes de basse densité avec de bonnes propriétés mécaniques. L'innovation apportée a été de produire ces mousses dans une presse à panneaux. Enfin, une nouvelle façon de fabriquer des polymères polyuréthanes à base de tannins a été testée en utilisant des produits chimiques moins nocifs en remplacement des isocyanates habituellement utilisés dans l'industrie. La synthèse s'est fait d'abord par une étape de carbonatation des groupes hydroxyles des tannins, puis par une réaction avec l'hexaméthylènediamine. Les analyses spectrométriques ont montré que les produits obtenus possèdent bel et bien des liaisons uréthanes. L'étude débouché sur l'exploration de l'utilisation de tannins réagis avec de l'ammoniac pour le remplacement de l'hexaméthylènediamine afin d'obtenir de nouveaux polyuréthanes « non isocyanates » avec encore plus de produits biosourcés et plus respectueux de l'environnement.

## ABSTRACT

Tannins are chemical extracts which represent a natural alternative to chemicals as phenol or resorcinol which are from oil resources. They are already used industrially for the synthesis of adhesives used for the manufacture of wood-based products such as particleboards and plywood, but generally always used with formaldehyde as a hardener to improve their mechanical strengths. The first products developed in this thesis are adhesive resins for the manufacture of particleboards, synthesized from Radiata Pine tannins and less hazardous aldehydes obtained by reacting sunflower oil with ozone then with a reducing agent. The study has focus first on the conditions of the ozonolysis, whose parameters are numerous, and the analysis of the oils obtained, then on the synthesis of resins with solutions of tannins. Some of these resins have been used to manufacture particleboards that have been tested in dry internal bond strength. Then the subject has been oriented toward the development of rigid tannin/furanic-based foams as part of an industrial multi-material project. Several formulations have been tested to achieve the objectives of a specification, whose first purpose is to obtain foam panels homogeneous, low in density and with good mechanical properties. The innovation has been to make these foams in a particleboard press. Finally, a new route to manufacture tannin-based polyurethane polymers has been tested by using less hazardous chemicals in replacement of isocyanates, conventionally used in the industry. The synthesis is made by a first carbonatation step of tannins hydroxyl groups and then by a reaction with hexamethylenediamine. Spectrometric analyzes have shown that the products obtained do have urethane linkages. The study led to the exploration of the use of tannins reacted with ammonia to replace hexamethylenediamine to obtain new "non isocyanates" polyurethanes with more bio-based and environment-friendly chemicals.