



**HAL**  
open science

## Mousses rigides de tannins de type procyanidine : formulation et caractérisation

Clément Lacoste

► **To cite this version:**

Clément Lacoste. Mousses rigides de tannins de type procyanidine: formulation et caractérisation. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT: 2014LORR0259 . tel-01751288

**HAL Id: tel-01751288**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751288v1>**

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>



# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :  
**Docteur de l'Université de Lorraine**

**Spécialité** : Sciences du Bois et des Fibres

Présentée par

**Clément LACOSTE**

---

**Mousses rigides de tannins de type  
procyanidine : formulation et caractérisation**

---

Soutenue publiquement le 16 décembre 2014 à Epinal devant le jury composé de :

Mr Luc Averous  
Mr Frédéric Pichelin

Professeur, Université de Strasbourg  
Professeur, Bern University of Applied  
Sciences

Rapporteur  
Rapporteur

Mr Antonio Pizzi

Professeur, Université de Lorraine, King  
Abdulaziz University

Directeur de thèse

Mme Marie-Pierre Laborie  
Mr André Merlin

Professeur, Albert-Ludwigs University  
Professeur, Université de Lorraine

Co-directeur de thèse  
Invité



# REMERCIEMENTS

---

Je remercie mes encadrants, Marie-Pierre Laborie et Antonio Pizzi pour leurs conseils avisés et leurs encouragements. Tony, c'était un immense plaisir d'avoir travaillé avec toi, tu es un scientifique hors pair. Ton enthousiasme a toujours été une grande motivation et je te remercie pour la grande confiance que tu m'as accordée.

Je remercie Alain Celzard, Vanessa Fierro, Marie-France Thevenon, et Bertrand Charrier pour leur accompagnement scientifique. Je remercie les membres du projet BIOFOAMBARK pour cette collaboration enrichissante ainsi que le personnel de l'ENSTIB pour l'aide fournie au cours de ma thèse.

Je remercie mes collègues de laboratoire. Je remercie Cécilia Basso pour m'avoir tellement appris sur les mousses, j'ai apprécié les échanges qu'on a eus au laboratoire. Flavia, Gisele, Xinjun, Luda, Marie-Christine, Xiaojan, Alix, Ummi, Marion, je n'oublierai pas tous ces bons moments passés ensemble à Epinal en votre excellente compagnie.

Je remercie particulièrement mes amis proches pour leur soutien si important dans toutes les situations. Pierre-Marie, tu sais à quel point je t'apprécie. Cha, Amel, Anaïs, Flo, Vinou (une belle bande d'aventuriers), merci pour ces moments incroyables et inoubliables depuis de nombreuses années... Alex, Anthony, Keff, Polop, Marion, Vianvi, Anne, Vincent, Jade, Claire, votre compagnie est si précieuse et tellement enrichissante.

Je remercie enfin ma famille pour tout l'amour qu'ils m'ont manifestés et d'avoir toujours respecté mes choix. Un grand merci particulièrement à mes parents pour m'avoir encouragé et soutenu tout au long de mes années d'études. Merci à Caro, Séb, Elliott et Gabin pour les moments de bonheur partagés ensemble.

*« labor improbus omnia vincit »*



# SOMMAIRE

---

REMERCIEMENTS .....	3
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>5</b>
LISTE DES FIGURES.....	7
LISTE DES TABLEAUX.....	8
LISTE DES PUBLICATIONS .....	9
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>11</b>
<b>PARTIE 1. ETAT DE L'ART ET NOTIONS FONDAMENTALES</b> .....	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE</b> .....	<b>16</b>
I. ENERGIE, RESSOURCES ET ENVIRONNEMENT .....	16
II. LA BIOMASSE .....	17
I. 1. <i>Définition et cycle du carbone</i> .....	17
I. 2. <i>Une énergie renouvelable en plein essor</i> .....	18
I. 3. <i>Le bois</i> .....	18
I. 4. <i>L'écorce, un matériau à fort potentiel</i> .....	21
<b>CHAPITRE 2 : LES PRÉCURSEURS DES MOUSSES DE TANNINS</b> .....	<b>24</b>
I. LES TANNINS .....	24
I. 1. <i>Rôle naturel</i> .....	24
I. 2. <i>Extraction</i> .....	24
I.3. <i>Classification</i> .....	25
I.3.1. Les tannins hydrolysables .....	25
I.3.2. Les tannins condensés.....	26
A. Réactivité des tannins condensés vis-à-vis des aldéhydes .....	29
B. Réactivité des tannins vis-à-vis du formaldéhyde .....	30
C. L'autocondensation des tannins .....	32
D. Réactivité des tannins vis-à-vis de l'héxamine .....	35
E. Réactivité des tannins vis-à-vis d'autres aldéhydes.....	38
I. 4. <i>Nouvelles applications pour les tannins condensés</i> .....	42
II. L'ALCOOL FURFURYLIQUE .....	43
II.1. <i>Caractéristiques physico-chimiques</i> .....	43
II.2. <i>Production de l'alcool furfurylique</i> .....	43
II.3. <i>Réactivité de l'alcool furfurylique</i> .....	44
II.3.1. L'autocondensation .....	44
II.3.2. Réactivité vis-à-vis du formaldéhyde.....	45
II.3.3. Réactivité avec les tannins .....	45
III. LES TENSIOACTIFS.....	46
III.1. <i>Définition</i> .....	46
III.2. <i>Classification des tensioactifs</i> .....	46
III.4. <i>Propriétés et domaines d'utilisation</i> .....	47
<b>CHAPITRE 3 : GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLIDES CELLULAIRES</b> .....	<b>49</b>
I. IMPORTANCE INDUSTRIELLE .....	49
II. DÉFINITION .....	49
III. LA FORMATION DES MOUSSES .....	50
I. 1. <i>Etapes de formation des mousses rigides</i> .....	50
I. 2. <i>Les méthodes de fabrication des mousses polymères rigides</i> .....	52
I. 3. <i>Stabilité des bulles de gaz</i> .....	53
I. 4. <i>Stabilité des parois</i> .....	54
I.4.1. Viscosité.....	54
I.4.2. Surfactants .....	54
IV. ORGANISATION STRUCTURELLE DES CELLULES .....	55
V. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MOUSSES DE POLYMÈRES RIGIDES .....	56

V. 1. Définitions .....	56
V.2. Propriétés intrinsèques des polymères .....	57
VI. MOUSSES THERMODURCISSABLES .....	58
VI.1. Les mousses isocyanates.....	59
VI.1.1.Composés chimiques intervenant dans la préparation des mousses isocyanates .....	59
VI.1.2. Les mousses polyuréthanes rigides.....	61
VII. LES MOUSSES PHÉNOLIQUES .....	63
VIII. LES MOUSSES DE TANNINS.....	64
VIII.1. Principe de formulation.....	65
VIII.2. Propriétés et applications .....	65
VIII.2.1. Résistance au feu .....	65
VIII.2.2. Microstructure .....	66
VIII.2.3. Les mousses de tannins comme isolant thermique .....	68
VIII.2.4. Les mousses de tannins comme adsorbants.....	70
VIII.2.5. Les mousses de tannins comme mousses florales.....	70
IX. LES MOUSSES DE CARBONES .....	71
X. COMPARATIF DES MOUSSES .....	72
<b>PARTIE 2. RÉSULTATS.....</b>	<b>76</b>
1. ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE TANNINS FLAVONOÏDES DE NERÉ (PARKIA BIGLOBOSA) LIÉS À DE LONGUES CHAÎNES DE SUCRES: INFLUENCE DU PROCÉDÉ D'EXTRACTION .....	78
2. ÉTUDE DES RÉSINES PHÉNOLIQUES PRÉPARÉES AVEC DES TANNINS D'ÉCORCE DE PIN MARITIME ET DES ALDÉHYDES NATURELS ENCOMBRÉS.....	90
3. PROPRIÉTÉS DES MOUSSES DE TANNINS AVEC DIFFÉRENTS AGENTS MOUSSANTS.....	112
4. DÉVELOPPEMENT ET CARACTÉRISATION DE MOUSSES À BASE DE TANNINS DE PIN RADIATA. ....	123
5. SUBSTITUTION DU FORMALDÉHYDE DANS LES MOUSSES DE TANNINS DE PIN PAR D'AUTRES ALDÉHYDES. ....	138
6. DÉVELOPPEMENT DE FORMULATION POUR MOUSSES DE TANNINS DE PIN MARITIME.....	149
7. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS DES MOUSSES DE TANNINS DE PIN MARITIME ET MODÈLE DE PRÉDICTION DE LA CONDUCTIVITÉ.....	167
8. CARATÉRISTIQUES D'ABSORPTION ACOUSTIQUES DE MOUSSES DE TANNINS BIOSOURCÉES .....	181
9. DÉVELOPPEMENT DE MOUSSES RIGIDES À PARTIR DE TANNINS D'ÉPICÉA. ....	193
10. DÉVELOPPEMENT DE MOUSSES NATURELLES ALBUMINE/TANNIN. ....	216
<b>RESULTATS COMPLEMENTAIRES.....</b>	<b>232</b>
1. ESSAI DE RÉSISTANCE À L'EXPOSITION D'UNE FLAMME .....	232
1.1 Protocole .....	232
1.2 Résultats.....	232
2. ESSAIS DE DURABILITÉS DES MOUSSES DE TANNINS FACE AUX TERMITES .....	234
2.1 Protocole expérimental .....	234
2.1.1 Echantillons de mousses de tannins .....	234
2.1.2 Dispositifs de tests pour les termites.....	235
1. 5. Résultats.....	236
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>238</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>243</b>
<b>APPENDICE .....</b>	<b>244</b>
DÉVELOPPEMENT ET ANALYSE DE FILMS FLEXIBLES ET DE LAQUES DÉRIVÉS DE TANNINS .....	245
<b>REFERENCES .....</b>	<b>263</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>275</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>275</b>



# LISTE DES FIGURES

---

FIGURE 1 : ENERGIES PRIMAIRES CONSOMMÉES DANS LE MONDE (IEA, 2012) .....	16
FIGURE 2 : PROCÉDÉS DE CONVERSION THERMO-CHIMIQUE DU BOIS .....	20
FIGURE 3 : LES VOIES DE CONVERSIONS CHIMIQUES DE L'ARBRE .....	21
FIGURE 4 : ANATOMIE DE L'ARBRE ET DE L'ÉCORCE .....	22
FIGURE 5 : PORCÉDÉ TYPIQUE D'EXTRACTION DE TANNINS .....	24
FIGURE 6 : PRINCIPAUX COMPOSANTS DES TANNINS HYDROLYSABLES .....	25
FIGURE 7 : REPRÉSENTATION D'UNE UNITÉ FLAVONOÏDE ET DE SA NUMÉROTATION .....	26
FIGURE 8 : REPRÉSENTATION DES SITES RÉACTIFS DES FLAVONOÏDES PAR BROMATION .....	28
FIGURE 9 : SITES D'ATTAQUE DU FORMALDÉHYDE SUR DES FLAVONOÏDES DU TYPE (A) RÉSORCINOL ET (B) PHLOROGLUCINOL .....	30
FIGURE 10 : RÉACTION ENTRE LA CATÉCHINE ET LE FORMALDÉHYDE .....	31
FIGURE 11 : DÉGRADATION DES TANNINS EN CATÉCHINE ET ANTHOCYANIDINE (PIZZI, 1983).....	32
FIGURE 12: AUTOCONDENSATION ACIDE PAR HYDROLYSE DES HÉTÉROCYCLES.....	33
FIGURE 13 : AUTOCONDENSATION ALCALINE: RUPTURE DE LA LIAISON INTERFLAVONOÏDE ET AUTOCONDENSATION FINALE. EXEMPLES POUR LES TANNINS DE PIN ET DE NOIX DE PECAN (PIZZI ET AL., 1993).....	34
FIGURE 14 : RÉARRANGEMENT CATÉCHINIQUE (NAVARRETE, 2011).....	35
FIGURE 15 : RÉTICULATION DES TANNINS PAR PONTS BENZYLAMINE AVEC L'HÉXAMINE DÉCOMPOSÉE (PICHELIN ET AL., 1999).....	37
FIGURE 16 : REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA CONSOMMATION D'ALDÉHYDES EN PRÉSENCE DE TANNIN DE MIMOSA .....	40
FIGURE 17 : TEMPS DE GEL DE RÉSINE TANNIN-PARAFORMALDÉHYDE EN FONCTION DU PH (PIZZI, 1994) .....	41
FIGURE 18 : REPRÉSENTATION QUALITATIVE DE LA RÉACTIVITÉ DES PHÉNOLS VIS-À-VIS DU FORMALDÉHYDE ET DES ESPÈCES GÉNÉRÉES À PARTIR DU FORMALDÉHYDE (PLOMLEY, 1966) .....	42
FIGURE 19: PRODUITS DE LA RÉACTION DE L'ALCOOL FURFURYLIQUE SUR LA CATÉCHINE DE RENDENEMENT .....	45
FIGURE 20 : ÉVOLUTION DU COMPORTEMENT DES TENSIOACTIFS EN SOLUTION .....	46
FIGURE 21 : DÉNOMINATION DES SYSTÈMES BIPHASIQUES POUR CHAQUE ÉTAT DE LA MATIÈRE (BANHART, 2001).....	50
FIGURE 22 : REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES ÉTAPES SUCCESSIVES D'ÉVAPORATION ET DE POLYMÉRISATION LORS DE LA FORMATION D'UNE MOUSSE CELLULAIRE.....	52
FIGURE 23 : EFFET D'UN SURFACTANT IONIQUE SUR L'ÉPAISSEUR DU FILM ENTRE DEUX BULLES.....	55
FIGURE 24 : LES INTERFACES LORS DU MOUSSAGE.....	56
FIGURE 25 : PROCESSUS DE PRÉPARATION DES MOUSSES THERMODURCISSABLES .....	58
FIGURE 26: MÉTHODES DE FORMATION DE MOUSSES À BASE D'ISOCYANATES .....	59
FIGURE 27 : LES POLYISOCYANATES UTILISÉS POUR LA FABRICATION DE MOUSSES .....	60
FIGURE 28 : LES RÉACTIONS LORS DU MOUSSAGE DE POLYURÉTHANE .....	62
FIGURE 29 : FORMATION DE RÉSINE PF DE TYPE NOVOLAC.....	64
FIGURE 30 : CLICHÉS AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYGE D'UNE MOUSSE DE TANNIN DE PIN DE MASSE VOLUMIQUE 0,039 G.CM <sup>-3</sup> .....	67
FIGURE 31: A. SECTION ET B. TOMOGRAPHIE 3D D'UNE MOUSSE DE TANNIN DE MIMOSA DE MASSE VOLUMIQUE 0,0928 G.CM <sup>-3</sup> (TONDI, 2009A).....	67
FIGURE 32 : TOPOLOGIE PAR TOMOGRAPHIE D'UNE MOUSSE DE TANNINS DE MIMOSA A. STANDARD ; B. SANS FORMALDÉHYDE; C. SANS FORMALDÉHYDE ET SANS SOLVANT VOLATILE [BASSO ET AL, 2013].....	68
FIGURE 33 : CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES ISOLANTS POUR LE BÂTIMENT.....	69
FIGURE 34 : SANDWICH DE MOUSSES DE TANNINS DE MIMOSA AVEC A. DES PANNEAUX DE FIBRES DE LIN ET B. DES PANNEAUX DE CONTREPLAQUÉS .....	69
FIGURE 35 : ABSORPTION DE MOUSSES DE TANNINS DE MIMOSA PLONGÉES DANS DIFFÉRENTS LIQUIDES EN FONCTION DU TEMPS (TONDI ET AL., 2009D).....	70
FIGURE 36 : MOUSSES COMMERCIALES PHÉNOLIQUES ET MOUSSES FLORALES À BASE DE TANNINS .....	71
FIGURE 37 : PLAGE DE PROPRIÉTÉS DES MOUSSES ET DES SOLIDES QUI LA COMPOSENT (GIBSON ET ASHBY, 1997) : (A) DENSITÉ (B) MODULE D'YOUNG (C) RÉSISTANCE À LA COMPRESSION (D) CONDUCTIVITÉ THERMIQUE.....	73

# *LISTE DES TABLEAUX*

---

TABLEAU 1 : ESTIMATION DES RÉSERVES MONDIALES D'ÉNERGIES FOSSILES (IEA, 2012).....	17
TABLEAU 2 : FRACTION DES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS DU BOIS ET DE L'ÉCORCE, HARKIN ET ROW (1971)	22
TABLEAU 3 : VALEURS TYPIQUES DE TROIS TANNINS COMMERCIAUX D'APRÈS PIZZI (1994) .....	26
TABLEAU 4 : NOMENCLATURE DES FLAVONOÏDES SUIVANT LE TYPE D'ANNEAU .....	27
TABLEAU 5 : PROPRIÉTÉS DE POLYMÈRES SOLIDES (GIBSON ET ASHBY, 1997) .....	57
TABLEAU 6 : CARACTÉRISTIQUES DE MOUSSAGE DE MOUSSES TYPIQUES PHÉNOLIQUE ET POLYURÉTHANE.	62

# LISTE DES PUBLICATIONS

---

S. Drovou, A. Pizzi, **C. Lacoste**, J. Zhang. *Flavonoïd tannins linked to long carbohydrate chains – Maldi ToF analysis of the tannin extract of the african locust bean*. Ind. Crops and Prod., submitted.

D.E. Garcia, W.G. Glasser, A. Pizzi, **C. Lacoste**, M.P. Laborie. *Polyphenolic resins prepared with maritime pine bark tannin and natural bulky-aldehydes*. Ind. Crops and Prod. Vol 62 (2014), p. 84-93.

X. Li, A. Pizzi, **C. Lacoste**, V. Fierro, A. Celzard. *Physical properties of tannin/furanic resin foamed with different blowing agents*. Bioress. 8 (2013), p. 743-752.

**C. Lacoste**, M. C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard, V. Fierro. *Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties*. Ind. Crops Prod., Vol 43 (2013), p. 245-250.

**C. Lacoste**, M.C. Basso, A. Pizzi, D. Garcia, M.-P. Laborie. *Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde*. Ind Crops and Prod., Vol 45 (2013), p. 401-405.

**C. Lacoste**, A. Pizzi, M. C. Basso, M.-P. Laborie, A. Celzard. *Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART I, Formulations*. Ind. Crops and Prod., Vol 52 (2014), p. 450-456.

**C. Lacoste**, A. Pizzi, M. C. Basso, M.-P. Laborie, A. Celzard. *Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART II, Physical properties*. Ind. Crops and Prod., Vol 61 (2014), p. 531-536.

**C. Lacoste**, M. C. Basso, A. Pizzi, A. Celzard, E. Ella Ebang, N. Gallon, B. Charrier. *Pine (P. pinaster) and Quebracho (S. lorentzii) tannin-based foams as green acoustic absorbers*. Ind. Crops and Prod., submitted.

**C. Lacoste**, M. Čop, K. Kemppainen, S. Giovando, A. Pizzi, Marie-Pierre Laborie, A. Celzard. *Condensed tannin extracts from Norway spruce (P. abies) for bioresourced foams*. Ind. Crops and Prod., submitted.

**C. Lacoste**, M. C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard. *Natural albumin-tannin cellular foams*. Ind. Crops and Prod., submitted.

M. C. Basso, **C. Lacoste**, A. Pizzi, E. Fredon, L. Delmotte, A. Celzard. *MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR analysis of flexible films and lacquers derived from tannin*. Ind. Crops and Prod., Vol 61 (2014), p. 352-360.



# INTRODUCTION

---

Le poids de la pollution induite par l'Homme sur la planète n'a jamais été aussi fort. Depuis l'âge de l'industrialisation, le développement économique et social constitue une demande continue et croissante en énergie. Cette énergie consommée dans le monde est issue à plus de 80% de l'énergie fossile. Le pétrole, le gaz, et le charbon constituent les principales ressources primaires exploitées pour les besoins énergétiques mondiaux. Or, les énergies fossiles sont limitées. A partir de nos connaissances des réserves planétaires et en se basant sur des modèles de prédictions de la consommation mondiale, l'intégralité du pétrole et du gaz devrait être consommée au cours de ce siècle et le charbon devrait être disponible pour encore 200 ans. Ce compte à rebours génère des pressions politiques, économiques et environnementales extrêmes. L'ICPP (« Intergovernmental Panel on Climate Change ») a reconnu que l'augmentation des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est imputable à la consommation des énergies fossiles par l'Homme.

Une volonté politique forte a permis l'essor progressif des énergies renouvelables et des produits plus respectueux de l'environnement et/ou d'origine naturelle. Parmi elles, la biomasse représente de loin la plus grande part avec plus de 60% de la production d'énergies renouvelables. Si la valorisation énergétique de la biomasse connaît un fort développement, certains co-produits comme les écorces, contiennent un fort taux de cendres qui limite leur utilisation. En revanche ces produits, économiques et d'origine naturelle, représentent une source de composés chimiques à forte valeur ajoutée.

Les études montrent que le secteur le plus consommateur d'énergie est celui du bâtiment, devant le secteur des transports. Une quantité considérable d'énergie est dépensée inutilement à cause d'une isolation peu performante. Ce constat a permis l'établissement de nouvelles réglementations concernant les performances énergétiques des bâtiments. Une isolation performante est elle-même synonyme de matériaux isolants performants, qui sont les garants du confort et des diminutions des pertes d'énergie. Sur le marché, il existe une multitude d'isolants thermiques plus ou moins performants, d'origine naturelle ou non, et avec des prix variés. Pour garder une ligne de conduite mettant le cap sur la préservation des ressources et la diminution de l'impact environnemental, le caractère naturel des isolants doit être mis en avant. Cependant la performance actuelle des isolants d'origine naturelle est moins efficace que celle des matériaux issus de la pétrochimie.

C'est dans ce contexte qu'une innovation technologique a été réalisée dans les années 90 par le Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (« LERMAB »). Un procédé nouveau, à partir de produits biosourcés à plus de 90%, a permis de synthétiser des isolants très performants. Ces mousses solides, obtenues par polymérisation, sont constituées à plus de 60% en masse de tannins condensés, des extractibles issus d'écorce de bois. Dans les travaux précédents, les mousses solides ont été synthétisées à partir de tannins extraits de mimosa ou de quebracho, deux espèces peu présentes en Europe.

Les travaux de cette thèse sont réalisés dans le cadre du projet « BIOFOAMBARK », une collaboration regroupant 4 universités européennes, 2 centres de recherche et un industriel. L'objectif du projet est la valorisation des écorces, desquelles les tannins sont extraits, en mousses solides. De l'étude de marché, à la conversion des mousses en bioénergie en fin de vie, en passant par l'extraction de tannins et la technologie de mise œuvre des mousses, c'est tout un programme qui est mis en place pour étudier la faisabilité économique, technique, ainsi que la mesure de l'impact environnemental des mousses de tannins via des analyses du cycle de vie. Les conifères comme le pin ou l'épicéa sont très utilisés par la filière bois européenne mais leurs écorces sont très peu valorisées alors qu'elles constituent une source de tannins condensés importante. Or, la nature chimique de ces tannins est différente de celle des tannins de mimosa et quebracho évoqués précédemment.

C'est donc le développement et la caractérisation des propriétés de nouveaux matériaux à base de tannins condensés dits « procyanidines » extraits d'écorce de pin et d'épicéa qui font l'objet de cette thèse.

Cette thèse s'organise en deux parties :

- La **première partie** se compose elle-même de 3 chapitres.

Le **chapitre 1** décrit le contexte économique et l'intérêt du développement des matériaux d'origine naturel dans la conjoncture actuelle.

Le **chapitre 2** présente de façon détaillée les précurseurs majeurs utilisés pour la réalisation de mousses de tannins, que sont les tannins, l'alcool furfurylique, et les tensioactifs.

Le **chapitre 3** regroupe une étude bibliographique des mousses solides, leurs fabrications et leurs propriétés remarquables. Ce chapitre se concentre sur les mousses solides polymériques, en particulier les mousses dérivées des tannins.

- La **seconde partie** s'organise autour des résultats obtenus sous forme de publications scientifiques.

Des résultats majeurs concernant la méthode d'extraction des tannins et la réactivité des tannins procyanidines sont reportés. Ensuite, les méthodes d'élaboration et les caractérisations des mousses de tannins de type procyanidine sont données (Pin radiata, Pin maritime, Epicéa). Des nouvelles mousses solides à base de tannin et de protéine, complètement naturelle, sont également présentées dans cette partie.





# **PARTIE 1.**

## **Etat de l'art et notions fondamentales**

# CHAPITRE 1 : CONTEXTE

---

## I. Energie, ressources et environnement

Le développement rapide socio-économique de pays émergents a eu pour conséquence une augmentation de la demande en énergie et en ressources. L'énergie primaire se définit comme l'énergie disponible directement dans l'environnement et qui ne nécessite pas de transformation. Elle peut être classée en trois familles principales :

- Les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon)
- L'énergie nucléaire
- Les énergies renouvelables (solaire, éolien, hydroélectrique, géothermique et biomasse)

Jusqu'à présent, l'énergie fossile constitue la principale énergie primaire consommée, à plus de 80%, comme l'illustre la Figure 1 :

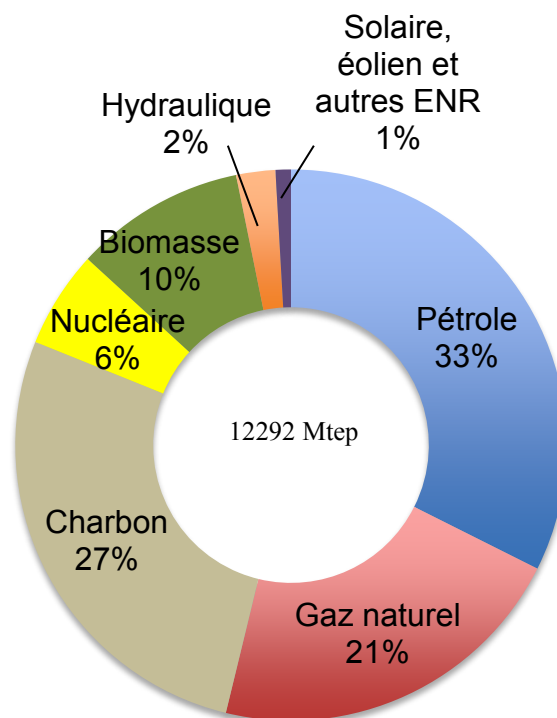


Figure 1 : Energies primaires consommées dans le monde (IEA, 2012)

Les gisements sont inégalement répartis sur la planète, avec plus de 70% du pétrole et 40% des réserves de gaz naturel situés au Moyen-Orient. Une inégalité qui crée des tensions considérables dans cette partie du monde.

De plus, les énergies fossiles sont limitées en quantité. Selon l'estimation de l'International Energy Agency [IEA, 2012] l'essentiel des réserves connues seront consommées d'ici la fin du 21<sup>ème</sup> siècle (Tableau 1). La découverte de nouveaux gisements pourrait retarder cette échéance, mais cela n'exclut pas le fait que l'énergie fossile est limitée.

*Tableau 1 : Estimation des réserves mondiales d'énergies fossiles (IEA, 2012)*

Type de ressource	Réserves prouvées (GTep)	Consommation mondiale en 2010 (GTep)	Ressource/Production (Années)
<i>Pétrole</i>	140	4.0	≈ 35
<i>Gaz naturel</i>	160	2.6	≈ 60
<i>Charbon</i>	600	3.4	≈ 180

Le besoin de réduire notre dépendance aux énergies fossiles est donc avéré. La communauté scientifique se tourne massivement vers le développement de nouvelles technologies et de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement. Il faut d'une part limiter la consommation d'énergie fossile, et d'autre part développer des systèmes à bilan carbone neutre grâce aux énergies renouvelables, notamment avec la biomasse.

## **II. La biomasse**

### **I. 1. Définition et cycle du carbone**

La biomasse se définit comme l'ensemble de la matière organique végétale ou animale. L'énergie de la biomasse végétale puise sa source dans l'énergie solaire via le processus de photosynthèse qui convertit le CO<sub>2</sub> en O<sub>2</sub>. Tout le carbone contenu dans la matière provient du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. Lorsque la biomasse est utilisée comme source d'énergie ou qu'elle se décompose, le carbone est alors libéré de nouveau. Si la biomasse est utilisée au même taux que son accroissement, un équilibre neutre en carbone est atteint. Utiliser la biomasse, en s'assurant que sa production est excédentaire par rapport aux usages, c'est réduire l'effet de serre. C'est pourquoi il est considérablement avantageux de l'utiliser en tant que matériaux ou comme énergie alternative.

## I. 2. Une énergie renouvelable en plein essor

Par rapport aux énergies fossiles, les énergies renouvelables sont liées en principe à des sources inépuisables comme le soleil, le vent, la marée, l'énergie hydraulique, la géothermie, la biomasse, les déchets. Leur exploitation est accompagnée d'une émission minimale de déchets et de polluants contrairement au cas des énergies fossiles. En fonction de la finalité et/ou de la nature de l'énergie obtenue à partir de la source (chaleur, électricité, carburant liquide, combustible gazeux), on distingue actuellement neuf types d'énergies renouvelables, à savoir :

- le solaire photovoltaïque
- le solaire thermique
- l'hydraulique
- l'éolien
- la géothermie
- le bois énergie
- les biocarburants
- le biogaz
- la valorisation énergétique des déchets

En Europe, la consommation d'énergie renouvelable est de 81,3 Mtep hors déchets sur une consommation en énergie primaire de 1 460 Mtep. Cela représente 5,6 % de l'énergie brute consommée [*Deglise et Donnot, 2010*].

Parmi les énergies renouvelables, c'est l'énergie issue de la biomasse qui représente de loin la part la plus importante avec 60% de la consommation. L'énergie issue de la biomasse est essentiellement thermique. La proportion d'énergie électrique obtenue à partir de la biomasse est faible vis-à-vis des autres énergies renouvelables mais elle est en progression et devrait rivaliser à hauteur de la production d'électricité d'origine hydraulique.

## I. 3. Le bois

Le bois est un tissu végétal qui assure le rôle de conduction de la sève brute des racines jusqu'aux feuilles et le soutien mécanique de la plante. Comme toutes les matières organiques naturelles, il est biodégradable.

Le bois est composé de trois polymères principaux que sont la cellulose, les hémicelluloses, et la lignine. La cellulose est la matière organique la plus abondante sur Terre. C'est un polymère linéaire dont l'élément de base est le cellobiose, constitués de deux glucoses cycliques  $\beta$ , dont l'un est tourné à  $180^\circ$  par rapport à l'autre. Son degré

de polymérisation dans le bois atteint 5000 à 10000 qui se présente sous forme de structures supramoléculaires appelées également microfibrilles. Elle représente 40 à 60% de la masse de matière sèche. Les hémicelluloses également des polysaccharides (pentoses ou hexoses) mais de plus faibles masses molaires que la cellulose et ces sont des polymères ramifiés. Elles représentent 10 à 30% de la masse de matière sèche. La lignine est la deuxième molécule organique la plus abondante sur Terre. Elle rigidifie la paroi cellulaire et c'est grâce à elle que des records de taille du monde vivant sont atteints par des végétaux terrestres. C'est un polymère tridimensionnel amorphe de nature phénolique. Les feuillus contiennent environ 25% de lignine et les résineux 30%. En plus de ces éléments, le bois peut contenir 5 à 30% d'extractibles et des composés minéraux, en particulier du calcium, sodium, potassium et aussi de la silice. Les bois de zones tempérées ont un taux de cendre entre 0,2 et 0,5%, alors que les bois de zones tropicales ont un taux généralement plus élevé [Trouy-Triboulot et Triboulot, 2012; Deglise et Donnot, 2004].

L'analyse élémentaire révèle que le bois est composé de 50% de carbone, 43% d'oxygène, 6% d'hydrogène et 1% d'azote par rapport à la masse anhydre.

L'utilisation du bois comme source d'énergie renouvelable n'est qu'une des possibilités de conversion thermo-chimique de la biomasse (Figure 2).

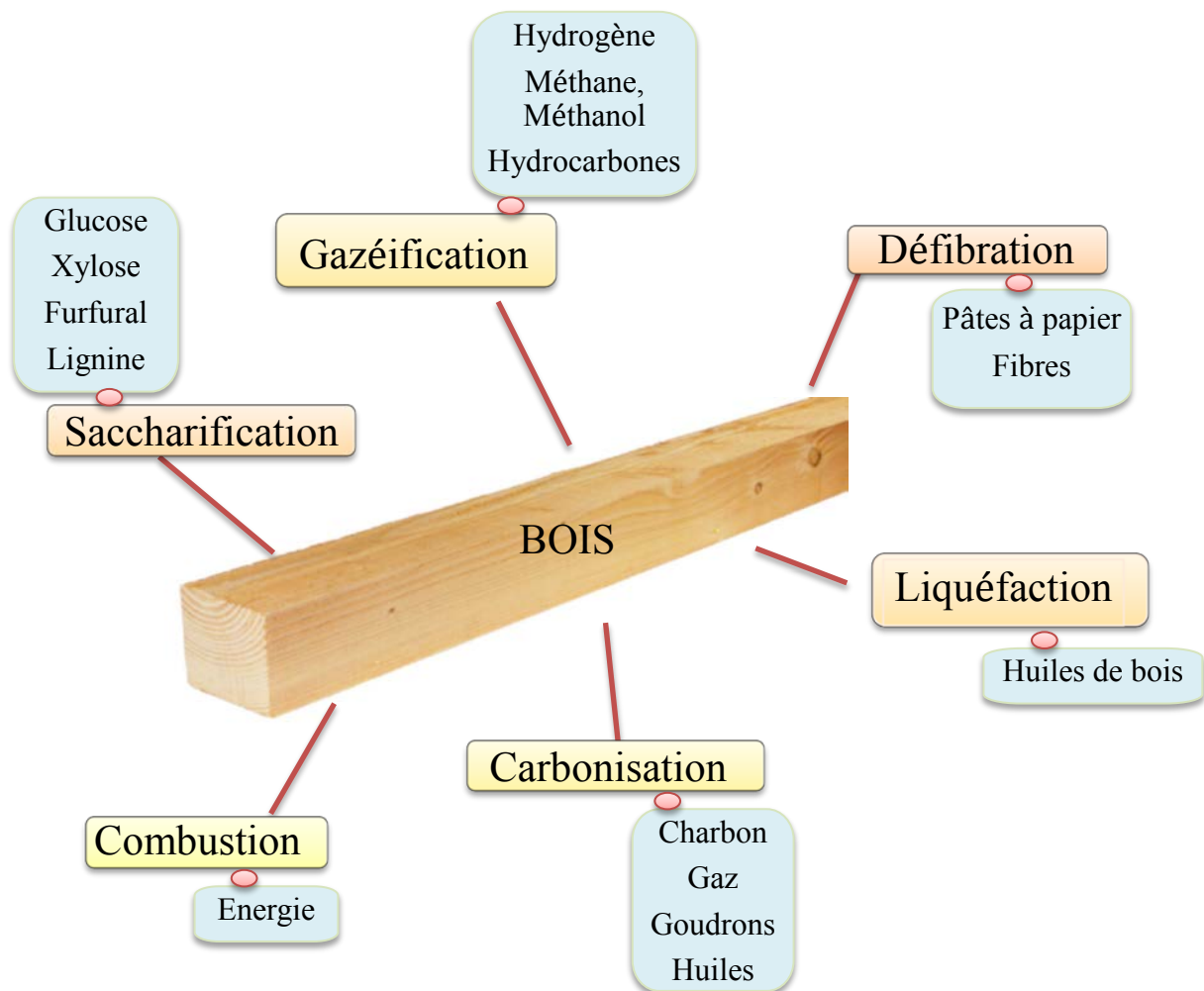


Figure 2 : Procédés de conversion thermo-chimique du bois

En marge de l'exploitation énergétique du bois et de ses co-produits (sciures, copeaux, branchage, écorces), l'industrie de la chimie a su tirer profit en parallèle des molécules présentes naturellement dans l'arbre (Figure 3).

Certains sous-produits de l'industrie du bois comme les écorces sont brûlés pour la production de chaleur par les industriels alors qu'ils pourraient servir de source de composés chimiques à plus forte valeur ajoutée. D'autant plus qu'après extraction, les résidus pourraient encore servir de combustibles.

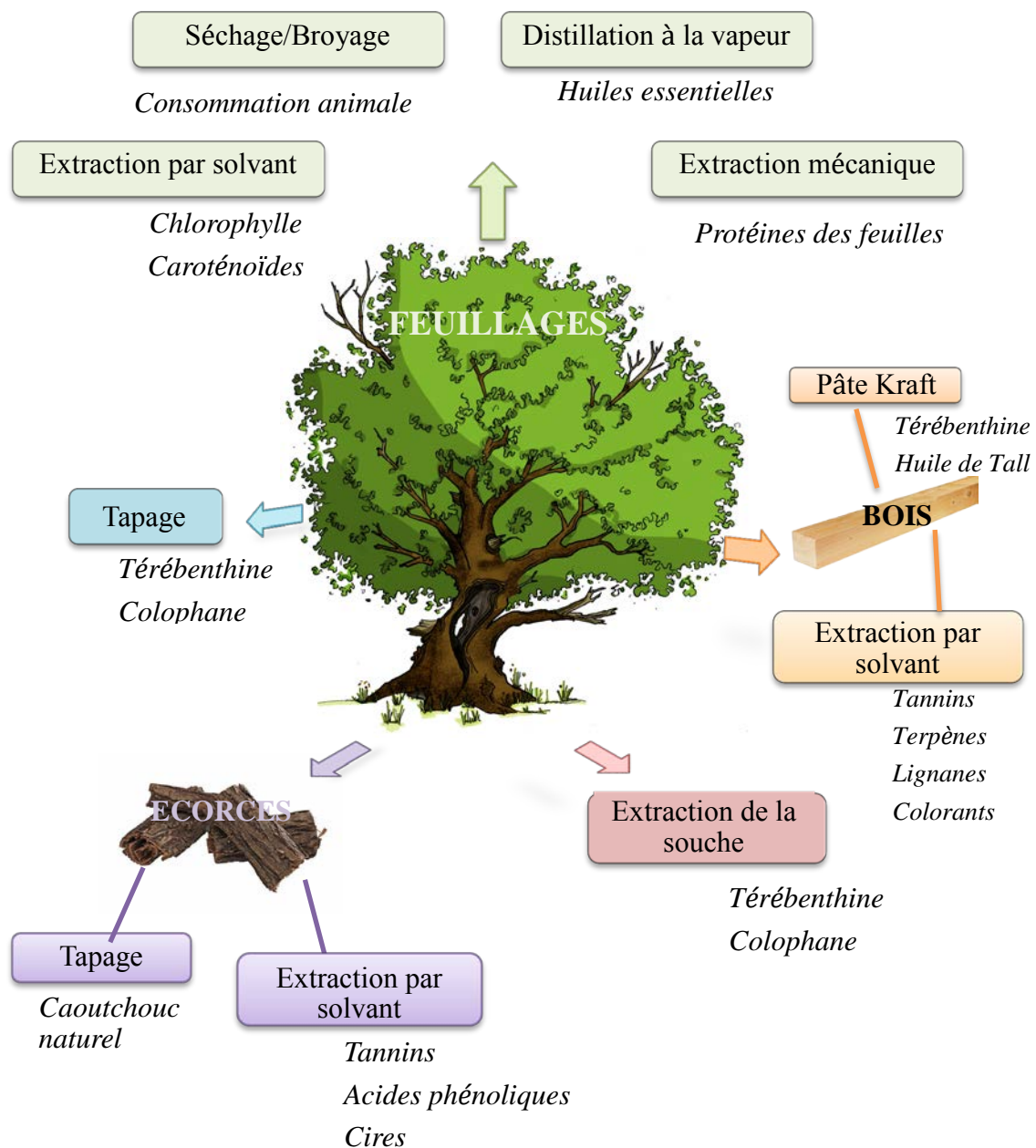


Figure 3 : Les voies de conversions chimiques de l'arbre

#### I. 4. L'écorce, un matériau à fort potentiel

Sur le plan anatomique, l'écorce est la partie externe des arbres. Comme illustré sur la Figure 4, l'écorce représente les tissus situés à la périphérie du cambium. Les cellules de l'écorce sont capables de se diviser pour assurer l'élargissement de l'arbre sans discontinuité. On distingue l'écorce interne, le « liber » de l'écorce externe, le « périderme ». L'écorce interne est formée principalement de phloème secondaire et constitue la partie vivante de l'écorce alors que l'écorce externe n'est plus active. L'écorce externe est subdivisée en 3 couches : le phelloderme, le phellogène, et le suber

(ou liège). Bien que leurs caractéristiques anatomiques soient différentes, la séparation de l'écorce interne et externe serait très coûteuse et d'un intérêt limité.

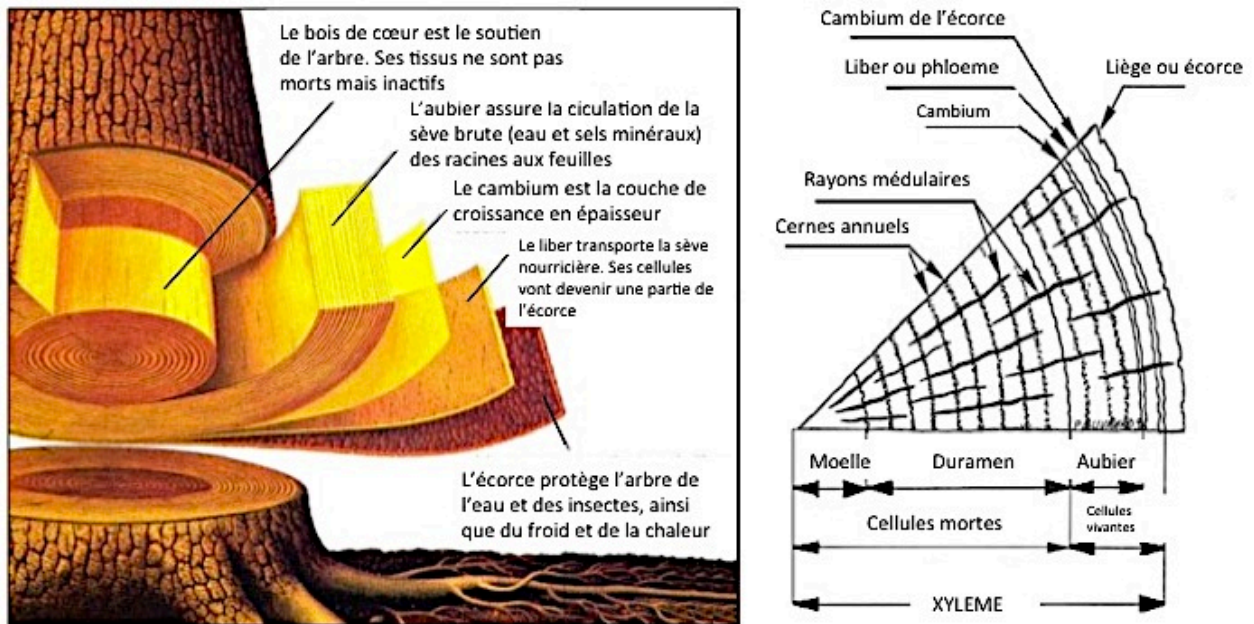


Figure 4 : Anatomie de l'arbre et de l'écorce

L'écorce est essentiellement formée par les mêmes constituants que le bois : cellulose, hémicellulose, polymères phénoliques comme les tannins et la lignine, pectines et polyesters réticulés. Mais leurs proportions diffèrent de celles du bois (Tableau 2).

Tableau 2 : Fraction des différents constituants du bois et de l'écorce, Harkin et Row (1971)

		Holocellulose (%)	Lignine (%)	Extractibles (%)	Cendres (%)
Résineux	Bois	66-72	25-30	2-9	0,2-0,6
	Ecorce	30-48	40-55	2-25	Jusque 20%
Feuillus	Bois	74-80	18-25	2-5	0,2-0,6
	Ecorce	32-45	40-50	5-10	Jusque 20%

L'écorce étant la couche externe de l'arbre, elle contient naturellement plus d'extractibles qui assure un rôle protecteur [Robbins et al., 1987]. Mais on peut également trouver des composants de faible masse moléculaire de nature phénolique, des acides gras, et des résines [Hon et Shiraishi, 2001]. La composition de l'écorce varie suivant le type de bois (feuillus, résineux), la partie de l'arbre (racine, branche, tronc), les contraintes mécaniques du terrain, de la zone géographique, du climat et du sol.

L'écorce représente 13 à 21% du volume total sur masse sèche d'une grume [Harkin et Row, 1971]. Actuellement, elle est peu valorisée et simplement brûlée pour la production de chaleur dans les scieries ou les papeteries, ou bien utilisée comme paillis en horticulture. Comparé à d'autres combustibles, le pouvoir calorifique des écorces est



inférieur au fuel et au charbon, mais meilleur que celui du bois [Feng et al. 2013]. Pourtant, la combustion des écorces n'est pas plus avantageuse que le bois car elles contiennent un fort taux de cendres, avec pour certaines essences, une quantité importante de silice qui favorise la formation de mâchefer et accélère l'encrassement des chaudières.

L'écorce est déjà utilisée en médecine, en teinture, pour les épices ou l'encens, pour l'exploitation du liège, mais ces marchés ne représentent pas une demande importante compte tenu de la disponibilité de la ressource. Sa valorisation est un encore un challenge aujourd'hui, mais des découvertes scientifiques récentes ont permis d'envisager de nouvelles applications. Des auteurs comme Muszynski et al. [1994] ont fabriqué des panneaux de particules à base d'écorce, mais leurs propriétés mécaniques étant inférieures aux panneaux de particules de bois, seules 30% des particules ont pu être substituées par des particules d'écorces pour respecter les normes en vigueur. Une autre innovation a montré la possibilité de les utiliser comme absorbants de polluants [Vasquez et al., 2007 ; Dalahmeh et al., 2012]. Mais la valorisation des écorces comme source de composés chimiques semble être la voie la plus prometteuse grâce à l'abondance d'extractibles présents naturellement. Les tannins étant les principaux, ils sont détaillés dans la section suivante.

Il existe par ailleurs d'autres procédés de conversion thermo-chimique pour les écorces :

- La **liquéfaction** : recherchée au Japon dans les années 70s, elle se destine à la fabrication de résine thermodurcissable (phénolique, époxy, polyuréthane, et polyester) [Raquez et al., 2010] ;
- La **phénolyse** : c'est un procédé de liquéfaction dans le phénol par catalyse acide (acide sulfonique et phosphorique principalement) sous une température de 80°C à 150°C. Ce procédé semble particulièrement adapté pour la lignine [Feng et al. 2013]. La phénolyse est employée pour la fabrication de résine phénol-formaldéhyde (PF) ;
- La **liquéfaction solvolytique** : elle s'opère dans des conditions différentes de la phénolyse car on utilise des solvants à faible température d'ébullition (eau, méthanol, éthanol) dans des conditions sub- ou supercritiques à 250-350°C. Les bio-huiles résultant de la liquéfaction de la biomasse ont montré un bon potentiel pour la synthèse de mousses polyuréthanes [Hartman, 1977 ; Zhao et al., 2010b] ;
- La **pyrolyse** : elle se réalise sous gaz inerte et à des températures situées entre 400 et 1000°C pour obtenir un « char », des gaz, et des huiles de pyrolyse. Ces huiles peuvent être employée pour la fabrication de résines PF [Amen-Chen, 2001].

# CHAPITRE 2 : Les précurseurs des mousses de tannins

---

Pour la synthèse de nouveaux matériaux au cours de cette thèse, différents composants ont été utilisés. Cette section détaille leurs origines, leurs propriétés et leurs utilisations industrielles pour souligner l'avantage économique qu'ils représentent.

## I. Les tannins

### I. 1. Rôle naturel

Les tannins sont des composés carbonés de nature phénolique présents naturellement dans les végétaux. Ils jouent un rôle de défense contre les insectes et les champignons car ils sont difficilement assimilables par ces organismes [Robbins et al., 1987]. Les tannins sont répartis en différentes proportions dans la plante mais ils sont présents dans tout le cytoplasme des cellules végétales [Haslam, 1989].

Dans les arbres, ils se trouvent en général majoritairement dans l'écorce, mais cela varie suivant les essences. Ils sont considérés comme le quatrième composant de la biomasse après la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [Hernes et Hedges, 2000].

### I. 2. Extraction

L'extraction des tannins est un procédé qui consiste à dissoudre l'extrait tannique dans un solvant, généralement de l'eau, et par un système de concentration, obtenir une solution de concentration finale avoisinant 50%. Ils peuvent être commercialisés sous cette forme ou bien comme une poudre composée de plus de 90% de tannins, après déshydratation via un atomiseur. Le schéma de la Figure 5 est représentatif du procédé d'extraction des tannins.



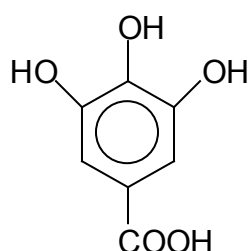
Figure 5 : Procédé typique d'extraction de tannins

### I.3. Classification

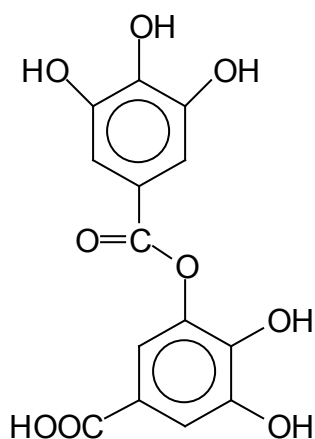
Les tannins sont communément divisés en deux familles suivant leurs compositions chimiques : les tannins hydrolysables et les tannins condensés. Le type de tannins ne dépend que du végétal duquel ils sont extraits.

#### I.3.1. Les tannins hydrolysables

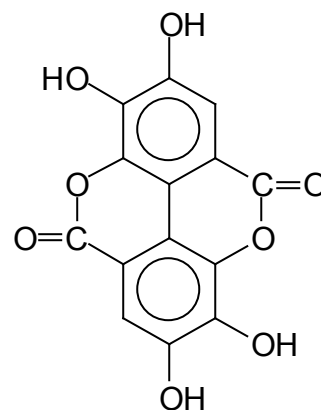
Les tannins hydrolysables tirent leur nom de leur facilité à s'hydrolyser en présence d'un acide ou d'une base [Carretero et al., 2000]. Ce sont des combinaisons de composés phénoliques simples tels que l'acide gallique, l'acide digallique et l'acide ellagique, et de monosaccharides principalement du glucose.



Acide gallique



Acide digallique



Acide ellagique

Figure 6 : Principaux composants des tannins hydrolysables

Ils sont connus depuis l'antiquité pour leur capacité à transformer les peaux en cuir grâce à leur capacité d'astringence avec les protéines. Industriellement, on utilise principalement les tannins de châtaignier et de tara [Pizzi, 1994].

Les tannins hydrolysables sont disponibles en grande quantité mais peu valorisés. Des recherches sont en cours pour trouver de nouvelles applications, comme la substitution partielle du phénol dans la composition des colles, mais leur faible réactivité avec le formaldéhyde et leurs petites structures moléculaires limitent cette utilisation. En revanche, ils peuvent se substituer aux isocyanates dans la fabrication de mousses polyuréthanes [Thébault et al., 2014] ou servir de précurseur dans les résines époxy [Aouf et al., 2014].

## 1.3.2. Les tannins condensés

### 1.3.2.1. Composition et classification

Les tannins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes. Présentant différents degrés de polymérisation, ils sont associés à leurs précurseurs : catéchines (flavanes-3-ols), leucoanthocyanes (flavanes-3,4-diols) [Drewes et Roux, 1963 ; Roux et Paulus, 1961] et à des carbohydrates dont la plus ou moins grande proportion influence la viscosité et la réactivité du tannin (Tableau 3).

Tableau 3 : Valeurs typiques de trois tannins commerciaux d'après Pizzi (1994)

Type de tannins	PIN	NOIX DE PECAN	MIMOSA
Contenu phénolique (%)	±80	±87	±80
Degré de polymérisation	6-8	8-10	4-5
pH	±4,8	±5,6	±4,2
Contenu en gomme carbohydrate hydrocolloïde (%)	5-8	0	3-6
Contenu en sucre simple (%)	3-5	6,9	3-5
Viscosité, solution aqueuse à 40% et 25°C (cP)	230	520	150
Temps de gel à 100°C et à pH 5,3 (s)	55	40	557

Comme le montre le schéma en Figure 7, il est possible d'obtenir deux types d'anneau A et deux types d'anneau B :

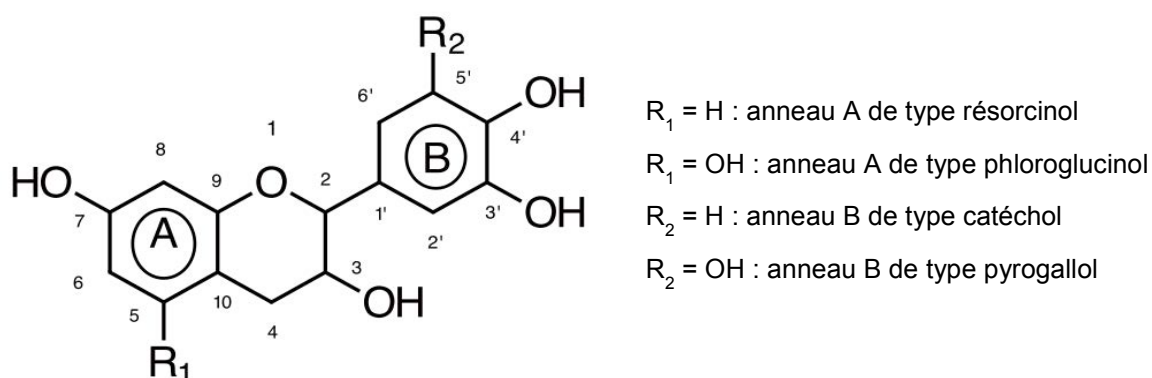


Figure 7 : Représentation d'une unité flavonoïde et de sa numérotation

A partir de ces différents types d'anneaux, il a été défini une nomenclature des polyflavonoïdes comme indiquée dans le Tableau 4 [Porter, 1988].

Tableau 4 : nomenclature des flavonoïdes suivant le type d'anneau

Type de l'anneau A	Type de l'anneau B	Flavonoïde	Polyflavonoïde
phloroglucinol	pyrogallol	gallocatéchine	prodelphinidine
phloroglucinol	catéchol	catéchine	procyanidine
résorcinol	pyrogallol	robinetinidol	prorobinetinidine
résorcinol	catéchol	fisetinidol	profisetinidine

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 proportion de phloroglucinol par rapport au résorcinol permet de déterminer la réactivité du tannin vis-à-vis des aldéhydes et de présager la qualité du réseau d'enchevêtrement. Pour le type d'anneau B, la proportion de noyaux pyrogallol par rapport aux noyaux catéchol influe sur l'ouverture de l'hétérocycle pyranique et détermine le type de réarrangement à envisager pour la structure suivant les conditions de pH [Pizzi et Stephanou, 1994a,b].

La technique d'analyse RMN au C<sup>13</sup> 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 [Thompson et Pizzi, 1995].

D'après Roux et al. [1975], 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. [Roux, 1972 ; Roux et al, 1975 et 1976 ; Pizzi, 1980].

Les tannins condensés sont majoritairement extraits des écorces de mimosa (*Acacia mearnsii*), de quebracho (*Schinopsis lorentzii*), de pin (*Pinus radiata*, *Pinus pinaster*) et de tsuga [Pizzi, 1994].

### 1.3.2.1. Techniques d'analyses

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 [Cheynier et al., 1999], par chromatographie à perméation de gel [Cadahía et al., 1996]. La spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet [Muralidharan, 1997] permet d'identifier globalement la famille d'un tannin alors que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de définir un tannin donné [Nakagawa et Sugita, 1999]. 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 [Donkin et Pearce, 1995].

Ces dernières années, une technique innovante a été développée. La spectrométrie de masse par source MALDI (« Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation ») couplée à un analyseur à temps de vol ToF (« Time of Flight ») permet d'évaluer le poids moléculaire des fragments polymères. L'introduction de cette technique dans l'investigation des tannins [Pasch et al., 2001] a permis une meilleure connaissance des enchaînements des flavonoïdes dans les polymères tanniques.

### 1.3.2.3. Réactivité des tannins condensés

La relative accessibilité et/ou réactivité des flavonoïdes a été étudiée grâce à la bromation sélective dans la pyridine de modèles des familles du phloroglucinol et du résorcinol. On peut alors observer la bromation préférentielle de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine en C8 [Roux et al., 1975], et c'est uniquement lorsque ce site est occupé que la substitution commence en C6. Le noyau B n'est pas réactif à moins qu'il n'y ait un excès de réactif de bromation: on observe alors un faible degré de substitution en C6'. La séquence de bromation de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine (8>6>>6') est présentée sur la Figure 8 A.

Cependant, pour le résorcinol équivalent, la (-)-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient 6>8>>6' comme montre la Figure 8 B.

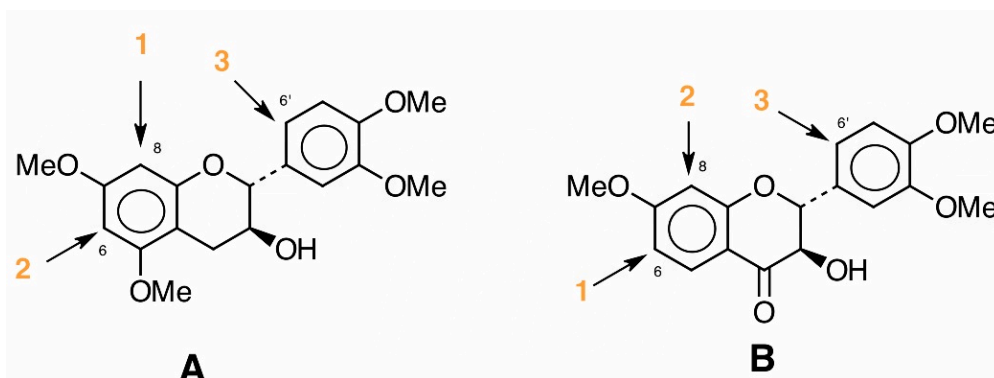


Figure 8 : Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation

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.

#### A. Réactivité des tannins condensés vis-à-vis des aldéhydes

Les tannins étant de nature phénolique, ils réagissent de la même manière que les phénols, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. L'augmentation de l'alcalinité du milieu augmente la nucléophilie du phénol, tout spécialement vers pH=8 où des ions phénates sont formés. Les sites nucléophiles présents sur le noyau A de n'importe quel flavonoïde tendent à être plus réactifs que ceux du noyau B. Ceci est dû aux groupements vicinaux hydroxyles qui provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A.

Dans les molécules de tannins condensés, seul subsiste un site hautement réactif, l'autre étant engagé dans une liaison interflavonoïde. Les flavonoïdes à noyaux A de type résorcinol (tannins de Mimosa) montrent une réactivité vis-à-vis du formaldéhyde comparable, ou légèrement inférieure, à celle du résorcinol [Rossouw *et al*, 1980 ; Pizzi, 1978]. 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 ( $\approx 10$ ) [Roux *et al*, 1975]. Parfois, les noyaux B de type catéchol sont réactifs à température plus élevée [Osman and Pizzi, 2002]. 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 [Pizzi, 1978].

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

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

### B. Réactivité des tannins vis-à-vis du formaldéhyde.

Si l'on considère la dépendance de la réaction tannins-formaldéhyde vis-à-vis du pH, il est généralement reconnu que la réaction des tannins de Mimosa avec le formaldéhyde est plus lente entre 4.0 et 4.5 et, pour les tannins de Pin, entre 3.3 et 3.9. La quantité de formaldéhyde réagissant avec ces tannins, dans ces domaines de pH, est naturellement la plus faible [Plomley, 1966]. 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.

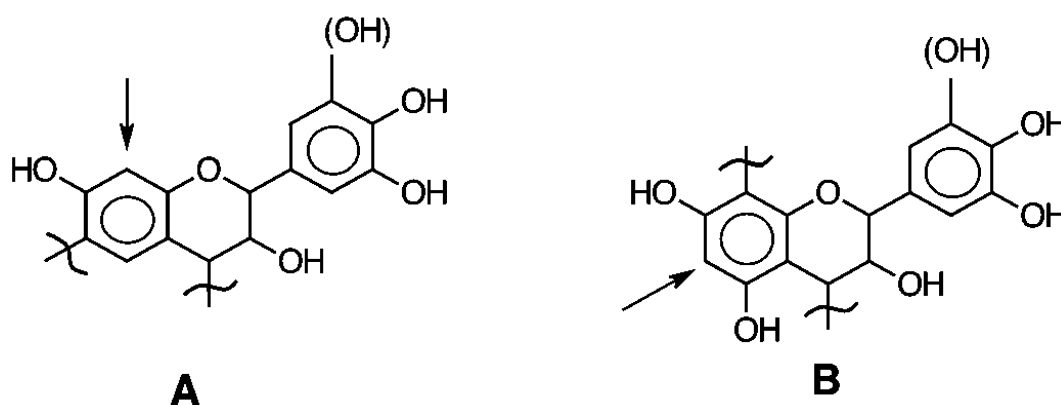


Figure 9 : Sites d'attaque du formaldéhyde sur des flavonoïdes du type (A) résorcinol et (B) phloroglucinol

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 à 37% ou sous la forme du paraformaldéhyde polymère, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin.



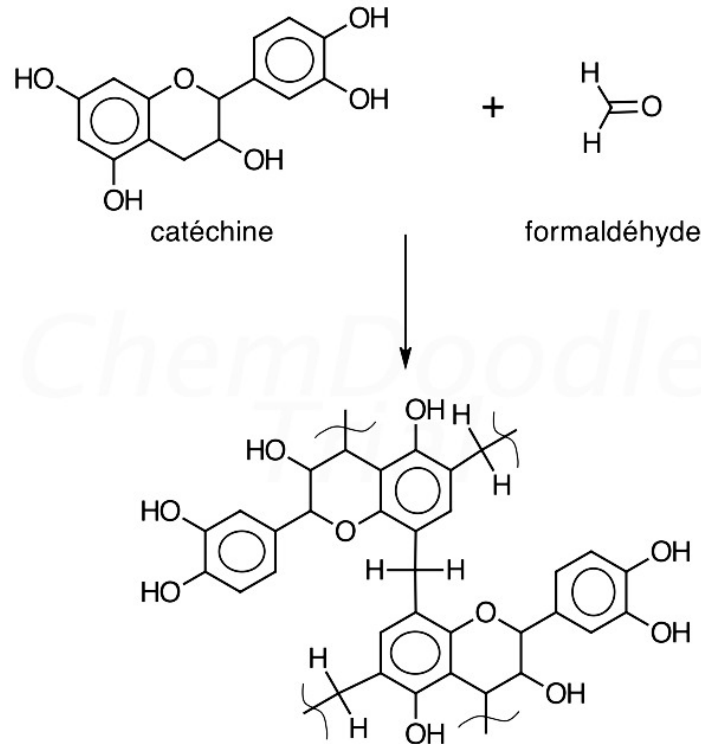


Figure 10 : Réaction entre la catéchine et le formaldéhyde

Il suffit d'un faible degré de condensation avec le formaldéhyde pour que la taille et la configuration des molécules de tannins leur imposent l'immobilité, ceci à un point tel que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir un pont de type méthylène [Roux *et al*, 1975]. Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où les faiblesses et les fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tannins-formaldéhyde.

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 de pH 4.5 à pH 5.5 [Hillis *et Urbach*, 1959]. Ainsi l'utilisation d'une petite quantité d'acétate de zinc (5 à 10% par rapport à la résine solide) permet un haut degré de réticulation ne conférant cependant pas au réseau une force comparable à celle obtenue grâce à l'addition de résines synthétiques [Osman *and Pizzi*, 2002].

La réaction entre les tannins condensés et le formaldéhyde est systématiquement plus rapide qu'avec tous les autres aldéhydes testés. Cependant, sa forte toxicité pousse les scientifiques à développer de nouvelles formulations comprenant peu ou pas de formaldéhyde. C'est pourquoi d'autres solutions comme l'emploi d'hexaméthylènetétramine, d'autres aldéhydes, ou encore l'autocondensation des tannins ont été envisagés.

### C. L'autocondensation des tannins

Les polyflanoïdes sont capables de réagir entre eux via des réactions radicalaires d'autocondensation conduisant à la formation et au durcissement d'un réseau d'enchevêtrement en présence de bases ou d'acides faibles de Lewis [Meikleham *et al.*, 1994 ; Pizzi *et al.*, 1995 ; Pizzi et Meikleham, 1995 ; Merlin et Pizzi, 1996 ; Masson *et al.*, 1996a,b ; Masson *et al.*, 1997]. 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 [Garcia et Pizzi, 1998a, 1998b] et a permis de conclure qu'il se forme, au début, un polymère linéaire jusqu'à un seuil critique à partir duquel un réseau enchevêtré se forme. A chaud, et en présence d'acides minéraux forts, les tannins sont susceptibles de réagir de deux manières différentes. Une des réactions dégrade les polymères et mène à la formation de catéchine et d'anthocyanidines comme l'illustre le biflavanoïde typique de la Figure 11.

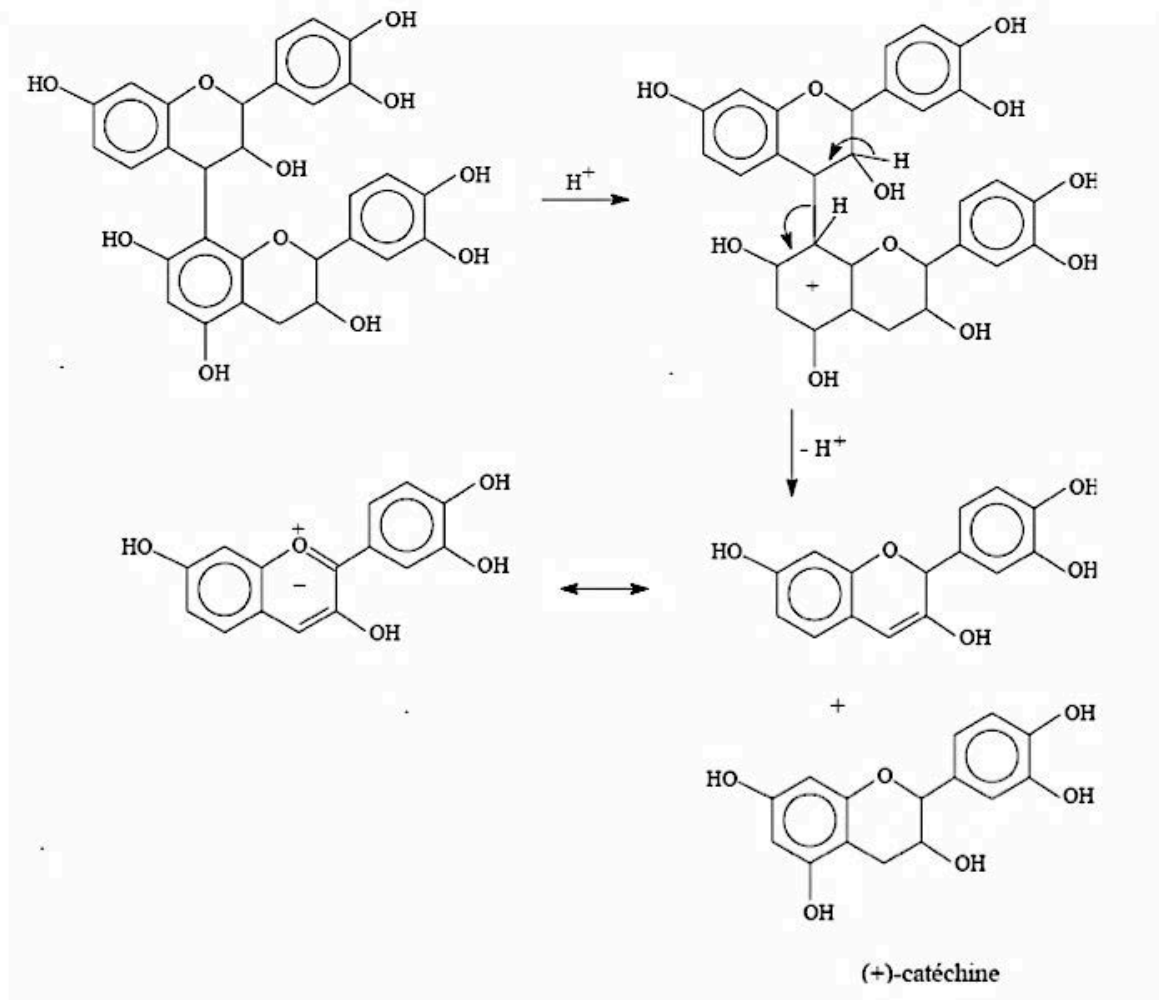


Figure 11 : Dégradation des tannins en catéchine et anthocyanidine (Pizzi, 1983)

La deuxième réaction est une condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther) [Roux *et al.* 1975]. Les ions p-hydroxybenzylcarbonium (Figure 12) créés se condensent alors avec les sites nucléophiles d'autres unités de tannin pour former les phlobaphènes.

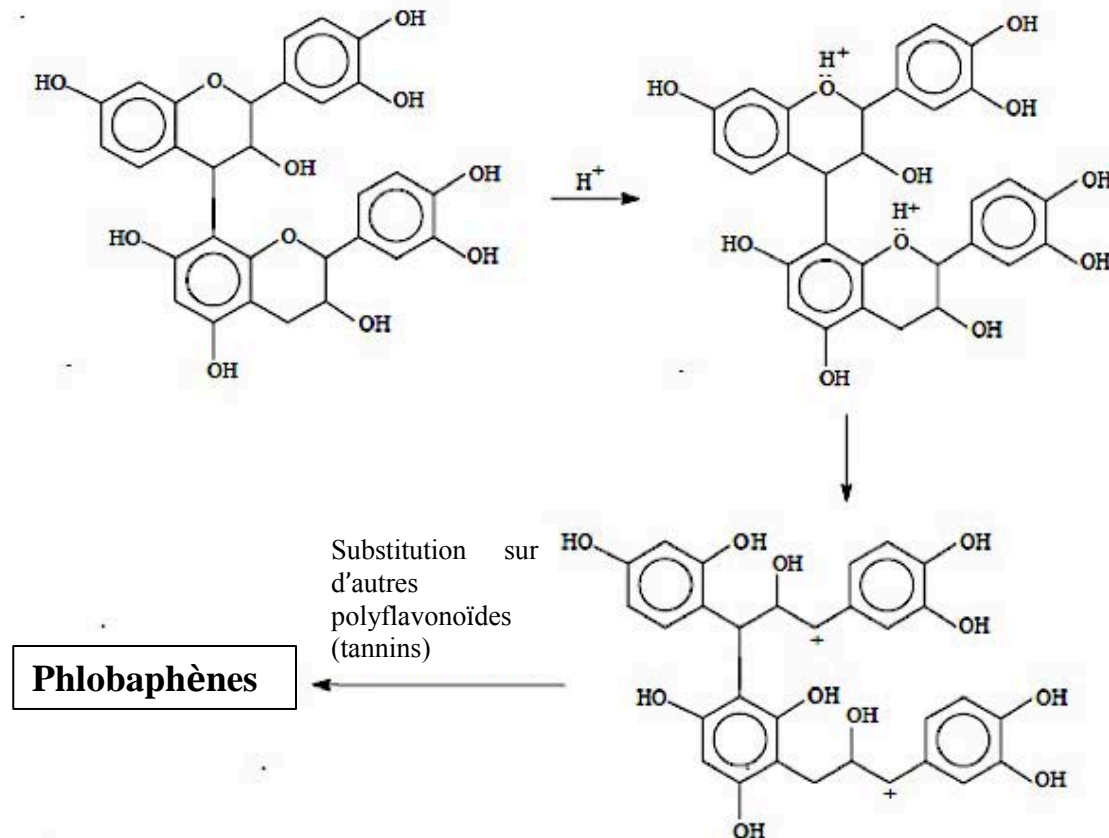


Figure 12: Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles

En milieu alcalin, les tannins sont également susceptibles de réagir de deux manières différentes. La première réaction (Figure 13) est la rupture de la liaison interflavanoïde 4-8. Cette réaction intervient dans les tannins de pin et de noix de Pécan, mais pas (ou très peu) dans le tannin de Mimosa [Pizzi *et al.*, 1993]. Le carbocation formé peut mener à une autocondensation « alcaline ».

La seconde réaction (Figure 14) est une autocondensation partielle due à l'augmentation de réactivité provoquée par l'ouverture de l'hétérocycle [Navarrete, 2011] qui est clairement visible lors des études menées sur la catéchine monomère.

Les réactions d'autocondensation caractéristiques des tannins polyflavonoïdes ont été utilisées à partir de 1994 pour la préparation de colles polycondensées durcies en absence d'aldéhydes [Meikleham *et al.* 1994]. La réaction d'autocondensation se base sur l'ouverture, dans des conditions alcalines et/ou acides, de la liaison O1-C2 du

flavonoïde et la condensation ultérieure du site réactif C2 avec les sites libérés d'une unité flavonoïde sur une autre chaîne de tannin [Meikleham *et al.* 1994, Pizzi *et Stephanou*, 1993; Pizzi *et Maikleham*, 1995; Garcia *et Pizzi*, 1998 a,b].

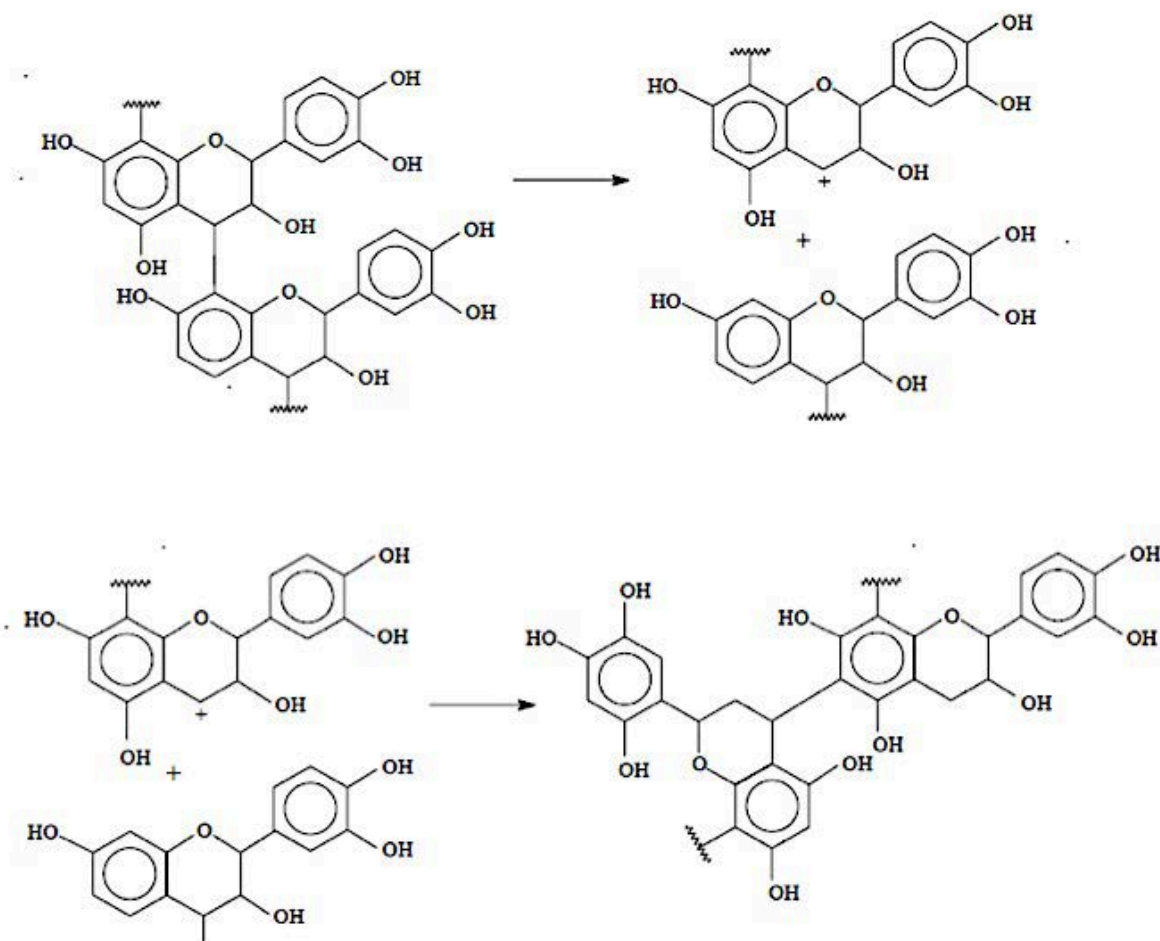


Figure 13 : Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavonoïde et autocondensation finale. Exemples pour les tannins de pin et de noix de pecan (Pizzi *et al.*, 1993)

L'autocondensation induite aussi est menée à bien en employant des acides de Lewis faibles, silice et acide silicique [Merlin *et Pizzi* 1996, Masson *et al.* 1996]. Un mécanisme ionique et radical existe pour cette réaction pour tous les tannins polyflavonoïdes [Meikleham *et al.* 1994; Merlin *et Pizzi* 1996; Masson *et al.* 1996; Pizzi, 1994].

La différence dans la cinétique de réaction dépend de la structure du tannin [Masson *et al.* 1997]. Cette réaction peut permettre un accroissement considérable de la viscosité, mais il n'y a pas de gélification [Pizzi *et Stephanou* 1993] sauf en présence d'un catalyseur comme la silice ou une surface lignocellulosique [Pizzi, 1993].

Selon Garcia *et Pizzi* [1998a], quelques coréactifs, tel que le paraformaldéhyde, semblent renforcer l'autocondensation des tannins en contribuant à la réticulation finale.

D'autres coréactifs, comme l'héxamine, semblent amplifier la formation du réseau final par synergie entre les deux mécanismes de condensation pour les tannins qui réagissent lentement. Au contraire, pour les tannins qui réagissent plus rapidement comme les tannins de type procyanidine, l'héxamine ne montre pas d'interférence avec le mécanisme d'autocondensation.

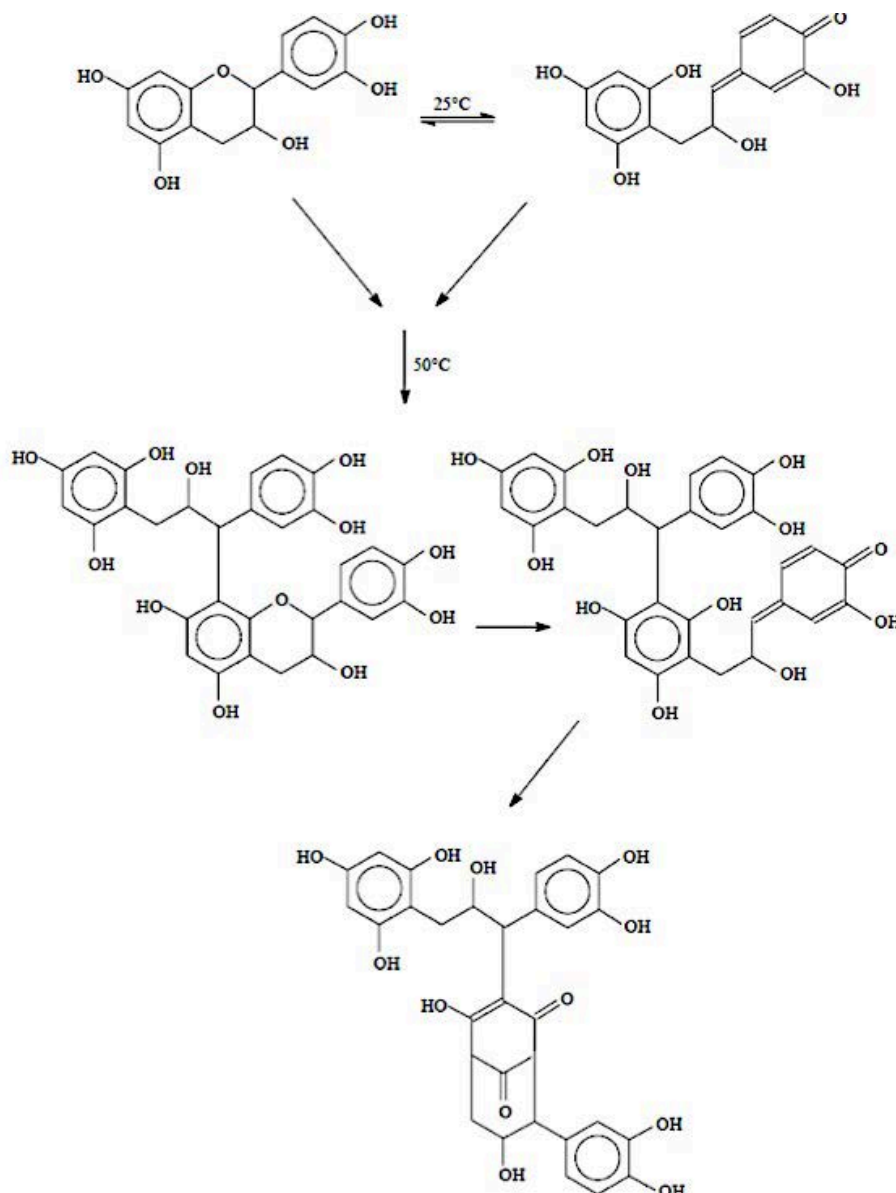


Figure 14 : Réarrangement catéchique (Navarrete, 2011)

#### D. Réactivité des tannins vis-à-vis de l'héxamine.

La préparation de colles phénoliques et d'hexaméthylènetétramine (communément appelée héxamine) a déjà été étudiée de manière assez détaillée. Ces colles sont utilisées industriellement pour la production de panneaux de type intérieur à base de

tannins avec des émissions de formaldéhyde faibles voire inexistantes. [Pizzi, 1977; 1999; Pizzi et Stephanou, 1994; Pichelin et al. 1999].

Selon Saayman [1971], l'héxamine se décompose en formaldéhyde dès 65°C en milieu acide. Elle est instable sous ces conditions mais devient plus stable lorsque le pH augmente. La libération de formaldéhyde reste cependant plus lente à pH basique ce qui influence fortement la vitesse de durcissement des résines. En milieu acide, l'héxamine se décompose en 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniaque alors qu'en milieu alcalin, seules 3 molécules de formaldéhyde sont libérées, cette libération s'accompagnant de la formation de triméthylamine [Walker, 1964].

Lorsque l'héxamine est incorporée à des colles naturelles ou synthétiques à prise rapide contenant peu de formaldéhyde, comme les colles à base de tannins, son comportement est différent [Pichelin et al. 2006]. Elle ne se décompose ni en formaldéhyde et en ammoniac en milieu acide, et ni en formaldéhyde et triméthylamine en milieu basique [Pizzi et Tekely 1995, 1996; Pichelin et al. 1999; Kamoun et al. 2003]. Les intermédiaires amino-immines fortement réactifs issus de cette décomposition sont à l'origine de réactions avec les espèces phénoliques ou aminoplastiques présentes, sans passage par la formation de formaldéhyde [Pizzi and Tekely 1995, 1996; Pichelin et al. 1999; Kamoun et al. 2003]. Cependant, ces réactions conduisent à la production de bases amino- imino métilène du type  $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_2^+$  [Pichelin et al., 1999; Pizzi, 1999; Kamoun et Pizzi 2000 a,b]. 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.

Le mécanisme de réaction avec les tannins (Figure 15) montre la formation de ponts benzylamine entre les molécules de tannins [Pichelin et al., 1999].

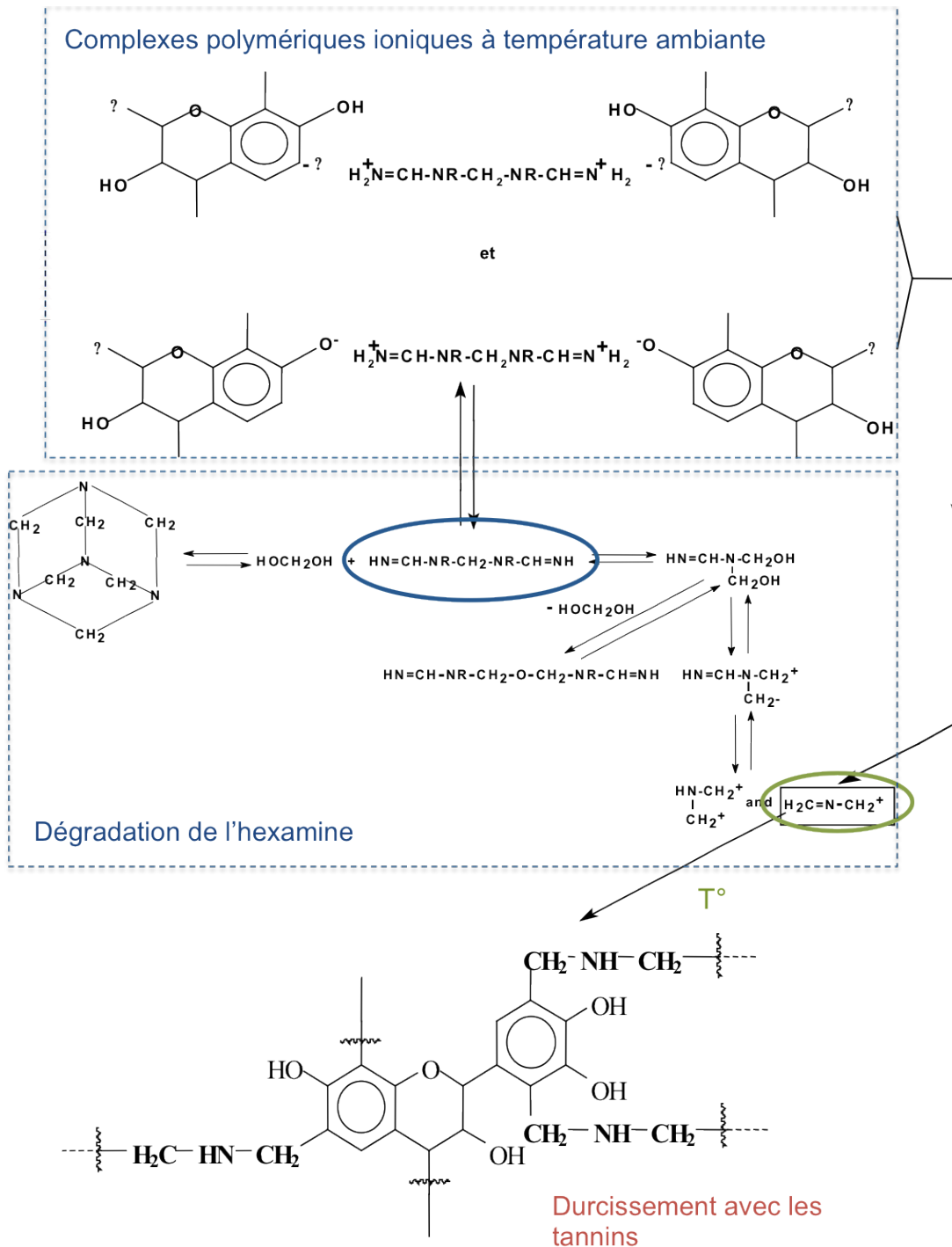


Figure 15 : Réticulation des tannins par ponts benzylamine avec l'hexamine décomposée  
(Pichelin et al., 1999)

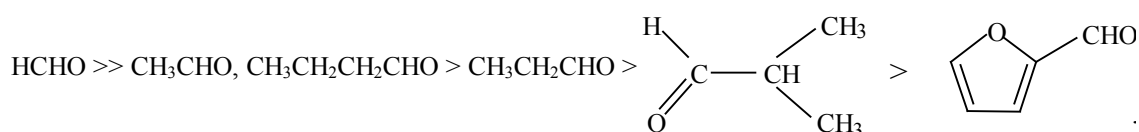
Quelques auteurs [Pizzi, 1977; McLean et Gardner, 1952] ont montré que la présence d'hexamine permettait l'existence de liaisons au moins aussi solides qu'avec le paraformaldéhyde.

## E. Réactivité des tannins vis-à-vis d'autres aldéhydes.

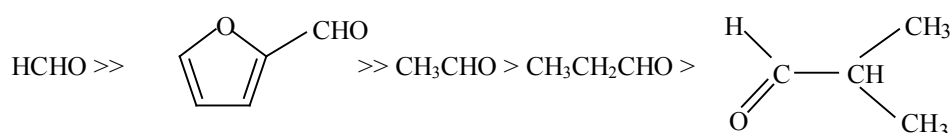
Si l'on ne perd pas de vue le fait que les sites réactifs sont parfois trop éloignés les uns des autres pour permettre l'établissement de ponts de type méthylène, et ainsi la création d'un réseau optimum, d'autres aldéhydes, mais cette fois-ci à caractère bifonctionnel, peuvent être utilisés comme substitués du formaldéhyde. Parmi eux, l'un des plus fréquemment employés est le furaldéhyde. Bien qu'il réagisse lentement avec les phénols [Plomley, 1966], le furaldéhyde se révèle être, lorsqu'il est utilisé conjointement avec le formaldéhyde, un agent de réticulation efficace et un excellent plastifiant pour les adhésifs à base de tannins [Pizzi, 1978].

Les cinétiques de réaction du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde, de l'iso-butyraldéhyde et du furaldéhyde avec les tannins condensés de type résorcinol et phloroglucinol ont été étudiées [Rossouw, 1979].

Des différences notables ont été observées dans les vitesses de réaction des tannins de type résorcinol et phloroglucinol avec divers aldéhydes. Dans le cas des tannins de type phloroglucinol, les vitesses de réaction se classent ainsi:



Pour les flavanoïdes de type résorcinol, l'échelle de réactivité est la suivante:



Entre ces deux échelles de réactivité, la plus grande différence est la position du furaldéhyde. Si sa réactivité vis-à-vis des réactifs phénoliques et des flavonoïdes possédant un noyau A de type résorcinol est importante, elle est fortement limitée par des problèmes d'encombrement stérique dans le cas des flavonoïdes ayant un noyau A de type phloroglucinol [Rossouw, 1979]. Dans le cas des flavonoïdes de type résorcinol, l'attaque de l'aldéhyde a lieu en C8, site considérablement moins encombré stériquement que le site C6 des flavonoïdes de type phloroglucinol.



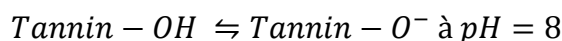
Le glutaraldéhyde réagit quant à lui avec les tannins en formant un précipité beaucoup plus lentement que le formaldéhyde. Les tannins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde et le glyoxal. Les travaux de Ballerini [2005] ont montré que des résines à base de tannins de pin radiata peuvent être réalisées en utilisant le glyoxal comme durcisseur à la place du formaldéhyde. Il en résulte que les panneaux de bois utilisant cette résine ont une cohésion interne plus faible, mais des rejets en formaldéhyde nuls.

#### 1.3.2.4. Cinétique en milieu alcalin

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

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

avec:



A des pH supérieurs à 8.2, la réactivité est essentiellement due aux tannates formés. Le premier terme de l'équation (1) devient négligeable. A l'inverse, à des pH inférieurs à 7.9, c'est le deuxième terme qui s'efface. En conséquence, l'équation (1) peut-être subdivisée en deux équations (2) et (3), en fonction du pH:

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

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

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

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

La Figure 16 nous donne un aperçu de la cinétique de consommation du formaldéhyde en présence de tannins de Mimosa. La partie initiale de la courbe est la somme des équations (1) et (4). La partie terminale correspond à la seule équation (4). Dans l'équation (1), les termes dépendant de la concentration en tannins hydroxyméthylés, obtenus après l'attaque initiale du formaldéhyde, peuvent être négligés au niveau des unités flavonoïdes, aucun autre site n'étant libre sur le noyau A pour une attaque du formaldéhyde. Cette approximation ne peut plus être faite pour un flavonoïde polymère, bien que les tannins de type résorcinol et phloroglucinol soient trop instables et réactifs

pour permettre une réaction avec le formaldéhyde, via une condensation avec un autre noyau A [Pizzi, 1977].

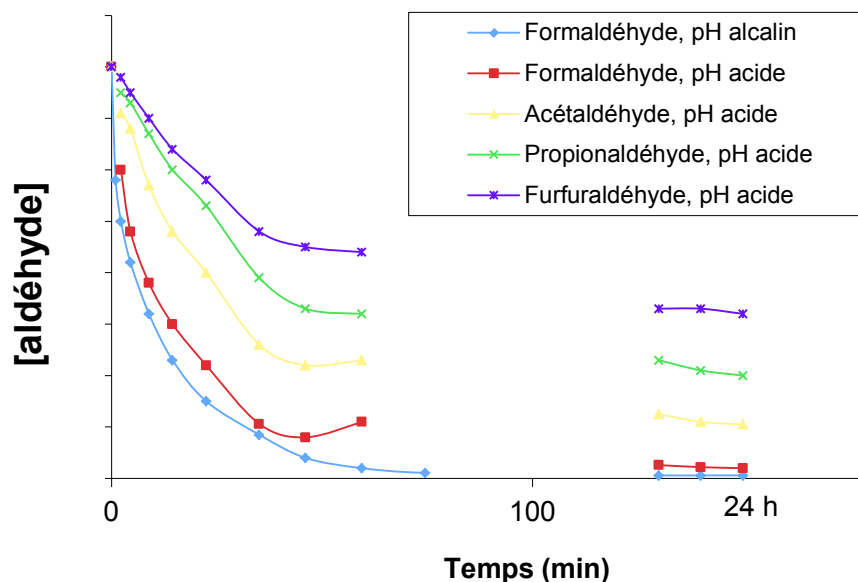


Figure 16 : Représentation schématique de la consommation d'aldéhydes en présence de tannin de Mimosa

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

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

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

### 1.3.2.5. Cinétique en milieu acide

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

Dans le cas du formaldéhyde, on détermine la cinétique de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} = & k_1 [\text{HCHO}] [\text{tannin-OH}] + k_2 [\text{CH}_2\text{OH}^+] + \\ & k_3 [\text{HCHO}] [\text{tannin-O} \text{H}^+_2] + k_4 [\text{CH}_2\text{OH}^+] [\text{tannin-OH}^+_2] + \end{aligned} \quad (6)$$

$$k_5[\text{HCHO}_{\text{libéré}}] + [\text{HCHO}] \sum_{n1} k_{n1} [(-\text{CH}_2\text{-tannin-})_{n1}] +$$

$$[\text{CH}_2\text{OH}^+] \sum_{n2} k_{n2} [(-\text{CH}_2\text{-tannin-})_{n2}]$$

A partir de la Figure 17 (pour les pH acides), il est possible d'évaluer la contribution du coefficient  $k_5$ . La forme de la courbe met en évidence le fait que le formaldéhyde est libéré plus qu'il n'est consommé. En combinant les termes en  $k_1$  et  $k_2$  et en négligeant les termes en  $k_3$ ,  $k_4$  et  $k_{n2}$ , pour un pH entre pH 5 et 6, l'équation (6) à pH moyennement acide peut alors s'exprimer ainsi:

$$\text{Vitesse} = k_1 [\text{HCHO}] [\text{tannin}] + k_5 [\text{HCHO}_{\text{libéré}}] + [\text{CH}_2\text{OH}^+] \sum_{n2} k_{n2} [(-\text{CH}_2\text{-tannin-})_{n2}] \quad (7)$$

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

Les valeurs de  $k_1$  pour un rapport flavonoïdes de Mimosa:Formaldéhyde de 1:1 à un pH de 9 sont supérieures à celles obtenues à un pH de 4.9, ce qui indique que la réaction est plus rapide à pH élevé. En conséquence, il est possible de corréler les constantes cinétiques et le temps de gel.

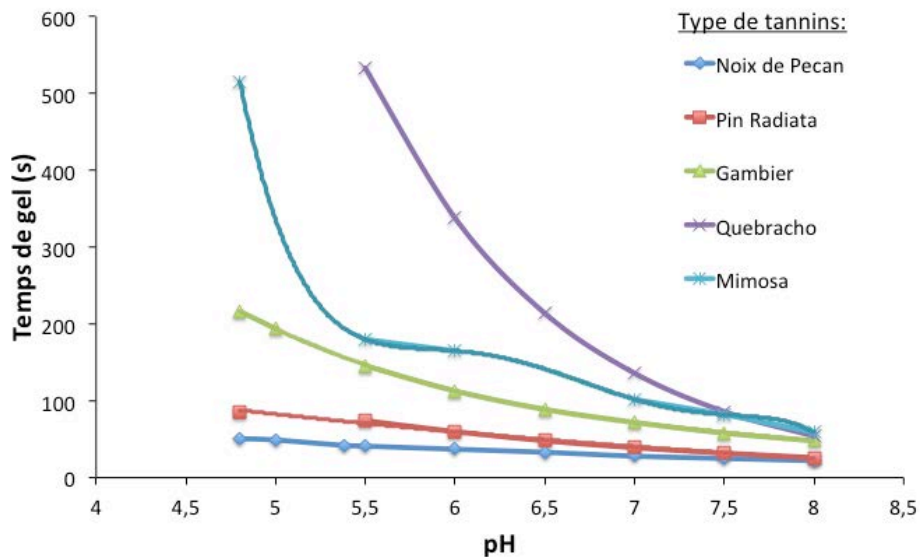


Figure 17 : Temps de gel de résine tannin-paraformaldéhyde en fonction du pH (Pizzi, 1994)

Une courbe représente la réactivité vis-à-vis des phénols des différentes espèces chimiques formées à partir du formaldéhyde comme montre en Figure 18. L'autre courbe représente la réactivité des différentes espèces phénoliques vis-à-vis du formaldéhyde.

La troisième courbe est la résultante des deux premières et peut être comparée à la courbe des temps de gel expérimentaux en Figure 17. La Figure 18 est uniquement qualitative.

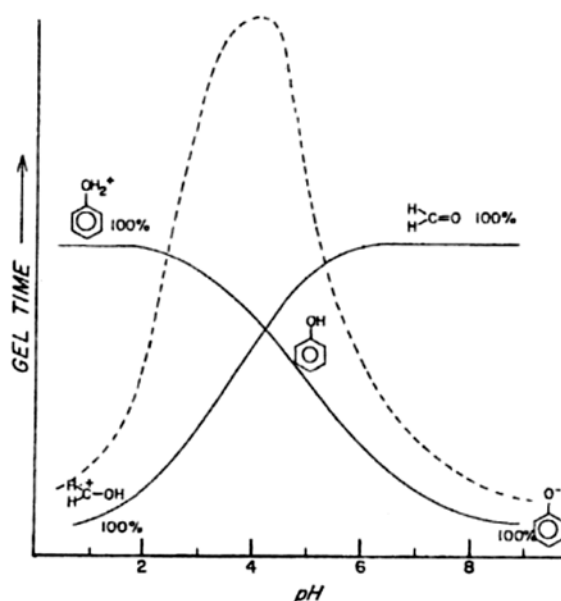


Figure 18 : Représentation qualitative de la réactivité des phénols vis-à-vis du formaldéhyde et des espèces générées à partir du formaldéhyde (Plomley, 1966)

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

$$k = k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad (8)$$

Cependant, les vitesses de réaction variant fortement en fonction du pH et du type de tannin, l'analyse des produits des réactions résorcinol/formaldéhyde et phloroglucinol/formaldéhyde n'a montré aucune différence entre les produits obtenus en milieu acide et ceux obtenus en milieu alcalin [Roux *et al.*, 1975].

#### I. 4. Nouvelles applications pour les tannins condensés

Les tannins condensés représentent 90% des tannins commercialisés. Ils ont été employés avec un grand succès dans les adhésifs pour le bois, le carton ou les différents types de panneaux dérivés du bois (Pizzi, 1994, 2006, 2009 ; Navarrete, 2013 ; Yazaki et Collins, 1994).

Des études montrent que les tannins condensés peuvent être employés comme agent anti-corrosif dans les peintures [Matamala et al., 2000].

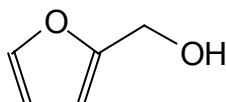
La mise en évidence de leurs bienfaits sur la santé humaine a fait l'objet de nombreuses études. Le rôle des polyphénols dans la prévention de cancer et des maladies cardiovasculaires a été identifié [Duthie et al., 2000] et ils sont utilisés comme anti-radicalaire ou anti-oxidant [Hagerman et al., 1998] et dans la fabrication de nourriture animale [Jerez et al., 2006]. L'étude du « paradoxe français » est un bon exemple : les français sont les plus gros consommateurs de vin au monde et pourtant, la mortalité due aux maladies cardiovasculaires est la plus faible d'Europe. Certains chercheurs comme Corder et al. [2006] désignent les tannins comme « responsables » et montrent les effets bénéfiques des tannins sur ces maladies.

## II. L'alcool furfurylique

### II.1. Caractéristiques physico-chimiques

L'alcool furfurylique est un produit liquide à température ambiante, transparent et incolore ou jaune clair selon l'état de conservation du produit. Ce produit est considéré nocif par inhalation, ingestion et contact avec la peau selon la directive européenne 2001/60/CEE.

Ce composé organique présente des caractéristiques aromatiques et alcooliques.



Les caractéristiques physico-chimiques les plus importantes de l'alcool furfurylique sont sa forte solubilité dans l'eau et dans les alcools de bas poids moléculaire et sa grande réactivité chimique dans le cadre d'oxydations et de polymérisations.

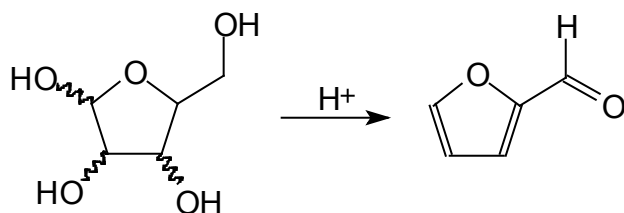
Ce produit est utilisé principalement dans la chimie des résines, des peintures, des matériaux synthétiques et surtout dans les fonderies.

### II.2. Production de l'alcool furfurylique

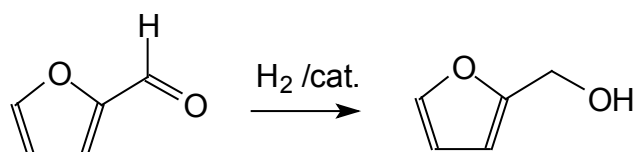
L'alcool furfurylique est produit industriellement à partir de produits agricoles comme la sciure, le blé ou le maïs et donc est considéré comme un produit d'origine naturelle. Plusieurs procédés et produits de départ sont décrits dans la littérature pour la production du furfural [Sproull et al., 1986 ; Pessoa Jr et al., 1997].

L'alcool furfurylique d'origine agricole est obtenu principalement à partir de deux réactions:

### 1) Hydrolyse des pentosanes des hémicelluloses :



### 2) Hydrogénation catalytique à haute pression du furfural:

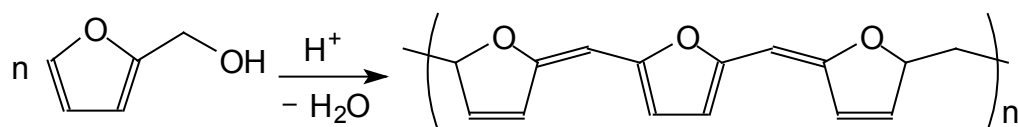


Les catalyseurs sont constitués généralement par des métaux. Des études récentes ont montré l'efficacité des mélanges Co-Mo et B [Chen *et al.*, 2002] et Cu-MgO [Nagaraja *et al.*, 2002].

## II.3. Réactivité de l'alcool furfurylique.

### II.3.1. L'autocondensation

L'alcool furfurylique est aussi bien connu pour subir une réaction d'autocondensation très exothermique en milieu acide selon la réaction suivante :



Une fois l'énergie d'activation de la réaction atteinte, le processus s'auto-entretient et l'alcool furfurylique se transforme très rapidement en poly-alcool furfurylique.

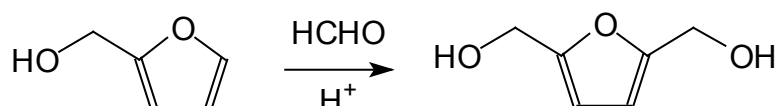
Pour comprendre le mécanisme de polymérisation de l'alcool furfurylique, des études par spectrométries UV, FTIR et RMN ont été réalisées sur des polymères furaniques préparés dans un solvant et sous atmosphère d'azote [Bertarione *et al.*, 2008; Bertarione *et al.*, 2009; Choura *et al.*, 1996; González *et al.*, 2002a; González *et al.*, 2002b; Oliva-Teles *et al.*, 2005].

La réaction de polycondensation conduit à des polymères linéaires, ramifiés et même à des structures tridimensionnelles selon les conditions de catalyse appliquées. Le procédé de polymérisation en milieu acide est supposé comporter deux étapes: la croissance linéaire des chaînes suivie de leurs réticulations.

Des études menées sur ces matériaux ont révélé une excellente résistance à la chaleur, en plus d'être ininflammable, ce qui leur permet d'être employés aujourd'hui dans les fonderies. De plus, leur bonne résistance à la corrosion leur permet également d'être utilisés dans les vernis.

### II.3.2. Réactivité vis-à-vis du formaldéhyde

L'alcool furfurylique peut être transformé en 2,5-bis(hydroxyméthyl)furan par réaction avec le formaldéhyde en milieu acide [Gandini et Belgacem, 1997]:



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

### II.3.3. Réactivité avec les tannins

La réactivité de l'alcool furfurylique avec les tannins a été étudiée en utilisant dans un premier temps des unités flavonoïdes pures [Foo et Hemingway, 1985]. Pour cela, la catéchine et l'alcool furfurylique ont été placés dans des conditions favorisant l'autocondensation, c'est-à-dire à pH très acide avec l'emploi d'acide acétique, et à une température de 100°C. Après séparation et purification par chromatographie en phase liquide à haute performance « HPLC », deux flavonoïdes substitués par des groupements furanyles en position 6 et 8 ont été obtenus. L'un avec un rendement de 4% (Figure 19 A) et le second avec un rendement de 1,5% (Figure 19 B).

Le plus faible encombrement stérique en position 8 se traduit par une plus grande proportion à former le composé A de la Figure 19, mais ces rendements obtenus montrent que les tannins sont faiblement liés à l'alcool furfurylique dans ces conditions.

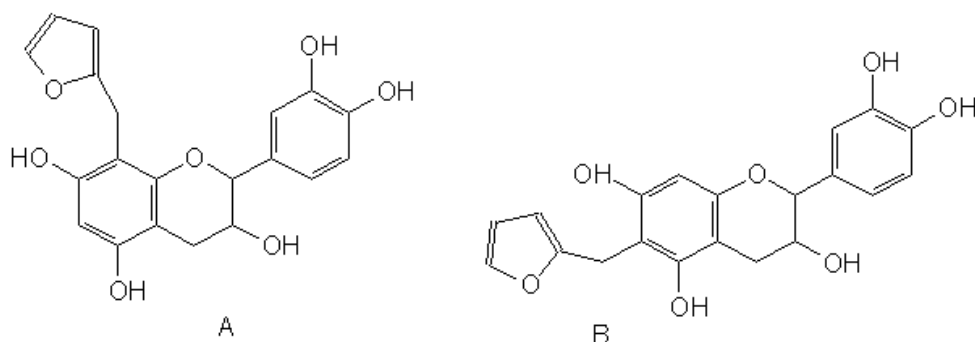


Figure 19: Produits de la réaction de l'alcool furfurylique sur la catéchine de rendement A - 4% et B- 1,5%

### III. Les tensioactifs

#### III.1. Définition

Les molécules tensioactives sont aussi appelées agents de surface ou encore surfactifs du terme anglais « **surfactant** », abréviation de « SURFace ACTive AgeNT ». Ils peuvent être originaires de substances naturelles ou synthétiques. Ces molécules sont amphiphiles (amphi : les 2, philos : aimant) car elles sont constituées d'une partie hydrophile qui présente une affinité pour les solvants polaires comme l'eau, et une partie hydrophobe qui aura une meilleure affinité pour les solvants apolaires [Larpen, 1995].

La partie hydrophile qui comporte généralement des hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre, l'azote ou encore le phosphore, est aussi appelée tête polaire. La zone apolaire, le plus souvent hydrocarbonée, est désignée par le terme de queue hydrophobe.

Du fait de cette double affinité, ces molécules vont s'adsorber aux interfaces liquide-gaz, liquide-solide ou liquide-liquide, pour former un film interfacial (liquide/liquide) ou superficiel (liquide/gaz). Ceci va entraîner l'abaissement de la tension superficielle.

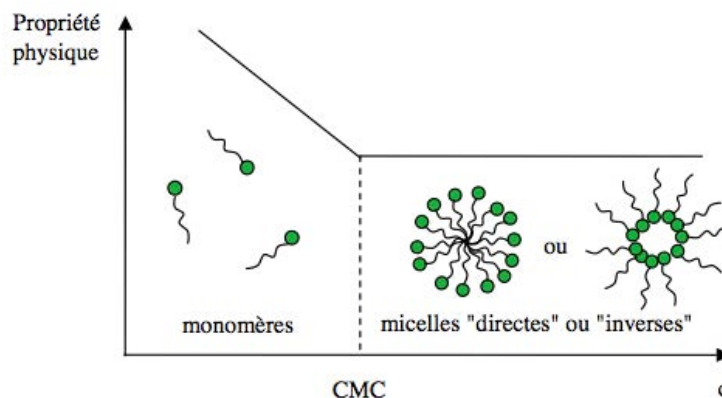


Figure 20 : Evolution du comportement des tensioactifs en solution

Au-delà d'une certaine concentration appelée « Concentration Agrégative Critique » ou CAC, ces molécules s'organisent en agrégats qui correspondent souvent à des micelles, on parle alors de « Concentration Micellaire Critique » ou CMC. Dans l'eau, les micelles peuvent être directes ou inverses suivant l'orientation de leurs têtes, orientées vers l'extérieur ou l'intérieur respectivement (Figure 20).

#### III.2. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés suivant la nature de leur tête polaire. Sont ainsi distingués :



**Les tensioactifs anioniques** qui s'ionisent dans l'eau pour donner un anion organique. Ce sont les plus utilisés, ils correspondent la plupart du temps à des carboxylates, à des sulfonates ou à des sulfates. Leur activité est limitée aux milieux basiques. Ils peuvent être associés à un cation minéral ou organique [*Pezron et al., 1996 ; Wu et Schork, 2001*] ;

**Les tensioactifs cationiques** qui s'ionisent dans l'eau pour donner un cation organique. Ce sont principalement des sels d'ammoniums quaternaires, très souvent associés à un chlorure. Ils peuvent présenter des propriétés anti-microbiennes [*Le Perche, 1994*] ;

**Les tensioactifs zwitterioniques** qui possèdent à la fois une charge négative et une charge positive. Ils sont compatibles avec tous les autres tensioactifs et s'utilisent à tous les pH [*Larpen, 1995*] ;

**Les tensioactifs non ioniques** qui ne présentent aucune charge lorsqu'ils sont dans un solvant polaire tel que l'eau, et ce, quelque soit le pH. Ce dernier point constitue l'intérêt le plus important de ce type de composés. Ils sont compatibles avec les autres types de tensioactifs et sont donc souvent utilisés en association. Les têtes polaires les plus fréquemment rencontrées comportent des fonctions éther, alcool, carbonyle ou amide. Par exemple des éthers obtenus par éthoxylation d'acides gras ou de dérivés de sucres ou de polyols. [*Hellsten 1986 ; Host et Rocher, 2001*].

Les tensioactifs peuvent également être classés par rapport à leur partie hydrophobe. Sont ainsi distingués : les tensioactifs hydrogénés ; les surfactifs lipidiques (plusieurs chaînes hydrophobes) ; les composés mésogènes (segment central rigide) ; les tensioactifs perfluorés ; les tensioactifs siliconés.

### III.4. Propriétés et domaines d'utilisation

Les tensioactifs constituent l'une des grandes familles d'auxiliaires chimiques. Ils sont largement utilisés dans l'industrie pour leurs multiples propriétés. Ils peuvent être mis à profit dans la teinture des fibres ou la polymérisation en émulsion avec leur pouvoir **solubilisant** [*Sobisch, 1994*]. Certains tensioactifs ont la capacité de former rapidement des couches interfaciales et superficielles, assez résistantes. Ils sont utilisés pour leur pouvoir **moussant** [*Jakobs et al., 2005*]. A l'opposé ils peuvent aussi être **anti-moussants** [*Wang et al., 2006*]. Leur pouvoir **émulsionnant** qui leur permet de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible. Les applications des émulsions sont très nombreuses, notamment en cosmétique [*Lorinc, 1974; Kim et al., 2000*].

Cette liste de propriétés n'est pas exhaustive, les agents de surface peuvent également avoir un pouvoir mouillant, dispersant, détergeant, antistatique, épaississant, lubrifiant..., ce qui explique l'extrême diversité de leurs applications [*Koumbi Mounanga, 2008*]. Ils sont largement employés par l'industrie chimique, textile, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, pétrolière, des plastiques, peintures, papeteries, et dans le secteur des minerais [*Lange, 1999*].

# CHAPITRE 3 : Généralités sur les solides cellulaires

---

Les mousses sont des systèmes présents dans la vie quotidienne mais leur comportement est bien souvent complexe suivant leur nature fluide ou rigide, leur structure ordonnée ou désordonnée. Une mousse se définit comme la dispersion d'un gaz dans une phase condensée liquide ou solidifiée. Leur fort contenu en gaz en font des systèmes de très faibles masses volumiques. La géométrie des cellules (ouvertes/fermées, taille, forme) influencent énormément les propriétés des mousses. Des cellules fermées sont par exemple plus adaptées à l'isolation thermique tandis que des cellules ouvertes sont meilleures pour l'isolation phonique. Bien que la résistance mécanique soit fortement proportionnelle à la densité, c'est cette dernière qui détermine bien souvent l'utilisation finale de la mousse.

Le sujet de cette thèse s'arrête sur les mousses rigides, qui sont présentées dans la section ci-dessous. La formation, la stabilisation et les lois physiques décrivant les propriétés des mousses sont des notions importantes à maîtriser d'un point de vue pratique pour l'élaboration des matériaux développés au cours de cette thèse.

## I. Importance industrielle

Les mousses sont présentes dans de nombreux produits et principalement commercialisées dans le conditionnement pour le transport et en tant que matériaux isolants (thermique, électrique, ou acoustique). On exploite leurs propriétés spécifiques pour certaines applications très spécialisées comme la décontamination (nucléaire, eaux polluées) ou la confection de navettes spatiales. Leur poids économique est conséquent. Par exemple, pour le seul secteur de l'isolation, le marché mondial se chiffre en milliards d'euros.

## II. Définition

Au sens strict, le terme de mousse désigne la dispersion d'un gaz dans un liquide. Si elle est dispersée dans un solide, on parle de mousse solide. La Figure 21 permet de distinguer les définitions associées pour chaque système diphasique comprenant une phase de la matière dispersée dans une seconde.

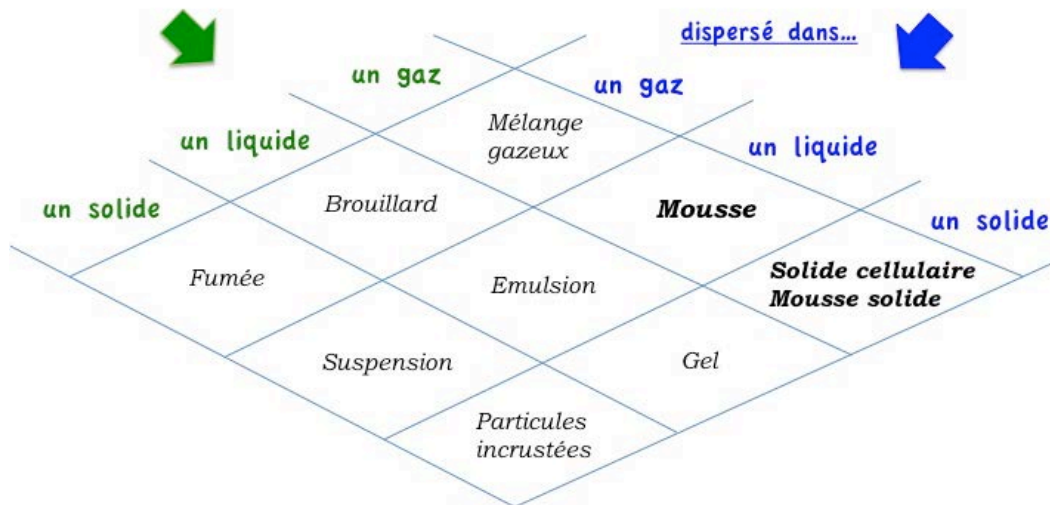


Figure 21 : Dénomination des systèmes biphasiques pour chaque état de la matière (Banhart, 2001)

La mousse solide est un cas particulier de solide cellulaire. Ce qui distingue une mousse solide d'un solide cellulaire, réside dans la formation du matériau. Pour obtenir une mousse solide, il faut passer par l'obtention d'une mousse liquide, qui donnera un type de morphologie spécifique imposé par la minimisation de l'énergie de surface. En revanche, les solides cellulaires ne sont pas nécessairement fait à partir d'un état liquide, et peuvent donc avoir tout type de morphologie. Par exemple, on peut fabriquer un mousse métallique par frittage d'une poudre [Banhart, 2001].

De plus, pour être qualifiée de mousse, Gibson et Ashby [1997] précisent qu'elles doivent avoir une masse volumique inférieure à  $0,3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Autrement, il s'agit plutôt d'un solide avec des pores isolés.

### III. La formation des mousses

#### I. 1. Etapes de formation des mousses rigides

Lors de leur formation, les mousses sont soumises aux forces de gravité, de capillarités et de déplacement du fluide qui la compose, lesquels dépendent de variables physico-chimiques comme la viscosité, la proportion gaz-liquide, la température, la pression, la tension superficielle, la rhéologie interfaciale, l'adsorption de surfactifs, etc.

Pour passer d'un système comprenant un gaz dispersé dans un liquide et aboutir à une mousse rigide, quatre étapes se distinguent :

1. **L'induction** - durant les premiers instants, le mélange est peu visqueux, la réaction de polymérisation s'amorce et quelques bulles isolées se forment.

2. **L'expansion** - à partir d'un seuil d'activation, la proportion de gaz devient significative et de nombreuses bulles se forment dû au dégagement de l'agent moussant, entraînant l'expansion verticale de la mousse avec des bulles séparées par des films minces encore liquides.
3. **La polymérisation** - les chaînes macromoléculaires réticulent pour former un réseau tridimensionnel autour des bulles. Cette étape est critique pour la stabilité de la mousse rigide future. En effet, si celle-ci intervient trop tôt, la microstructure cellulaire n'a pas le temps de se développer pour former une mousse et se rigidifie trop rapidement. En revanche, si elle débute trop tard, la structure risque la coalescence, c'est-à-dire l'effondrement de la structure. Les films minces étant soumis au drainage gravitaire et l'augmentation de la pression de l'agent moussant entraînent la rupture des films. Il faut donc trouver un optimum pour que ces mécanismes soient concomitants.
4. **Le mûrissement** - une fois la mousse formée et stabilisée mécaniquement, le point de gel du polymère est dépassé, mais la polymérisation n'est pas encore complètement terminée. La mousse va ensuite sécher et le gaz d'expansion continue de se diffuser dans le matériau. Il est possible que certaines bulles plus fines s'assemblent pour former de plus grandes bulles, plus stables. Ce phénomène se nomme le mûrissement d'Oswald.

Toute la difficulté réside dans le réglage des cinétiques du dégazage et de la polymérisation pour obtenir un optimum entre l'expansion et le durcissement comme l'illustre la Figure 22 (chemin 2). Si le gaz s'évapore trop vite, la structure collapse avant de durcir (chemin 3). En revanche, si le durcissement est trop rapide, il n'y a pas de formation de cellules et on obtient une résine solide (chemin 1). Sur cette figure,  $t_{i,gaz}$  représente le temps à partir duquel le gaz commence à s'évaporer jusqu'à  $t_{gaz}$ , et  $t_{i,gel}$  correspond au temps où la polymérisation débute et prend fin à  $t_{gel}$ .

Les temps de réactions dépendent de la pression, de la température, et des énergies d'activation des constituants [Bikard, 2009]. Lors de leur fabrication, les mousses se développent dans des moules dont l'inertie thermique et la rugosité peuvent influencer l'expansion et également l'épaisseur de la peau qui se forme tout autour de la mousse. Les mousses sont parfois commercialisées avec leur peau ou, après usinage, sans peau.

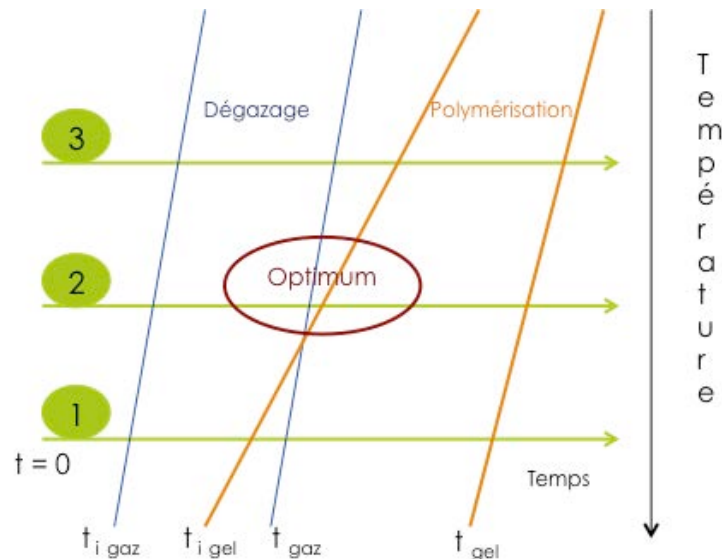


Figure 22 : Représentation schématique des étapes successives d'évaporation et de polymérisation lors de la formation d'une mousse cellulaire

## I. 2. Les méthodes de fabrication des mousses polymères rigides

La fabrication de mousses de polymères peut être réalisée par méthode mécanique, physique ou encore chimique :

- Décomposition thermique d'agents gonflants chimiques (azote, CO<sub>2</sub>, mélange de gaz) par chauffage ou par exothermie de la réaction ;
- Agitation mécanique des gaz dans un système polymère (fondu, solution ou suspension) qui durcit soit par action d'un catalyseur ou par chauffage (ou les 2) piégeant ainsi les bulles dans la matrice polymère ;
- Volatilisation d'un solvant à faible température d'ébullition (ex : fluorocarbones, méthylène chloride, pentane, éthers) par exothermie de la réaction ou chauffage ;
- Volatilisation de gaz produits durant la réaction exothermique de polymérisation (ex : isocyanate réagit avec l'eau pour former du dioxyde de carbone) ;
- Expansion d'un gaz dissous dans la masse d'un polymère par réduction de la pression du système (ex : CO<sub>2</sub>) ;
- Incorporation de microsphères creuses dans la masse d'un polymère (verre creux ou perles de plastique creuses) ;
- Expansion de perles remplies de gaz par chauffage externe ou par exothermie de la réaction (ex : perles de polystyrène dans un système polyuréthane ou une résine époxy)

Les techniques de productions des mousses sont autant diversifiées : production en bloc, par moulage, extrusion, etc. Depuis le protocole de Montréal en 1995, les CFCs ne sont plus autorisés pour l'utilisation comme agents gonflants car leur rôle dans la destruction de la couche d'ozone a été identifié.

### I. 3. Stabilité des bulles de gaz

Les facteurs qui affectent la stabilité et l'expansion des bulles dans une mousse aqueuse ont été largement étudiés par De Vries [*Landrock et al., 1995*]. Pour disperser un volume donné de gaz dans un volume donné de liquide, il faut augmenter l'énergie libre du système donné par :

$$\Delta F = \gamma \cdot A \quad (9)$$

Où  $\gamma$  est la tension de surface et  $A$  l'aire totale de l'interface gaz-liquide.

Si la tension de surface du liquide est faible, par l'ajout d'un surfactant (ex : silicone) ou par chauffage externe, l'énergie libre augmente avec la diminution de la dispersion du gaz et aide au développement de fines cellules correspondant à une aire totale de l'interface faible.

La théorie classique donne la pression du gaz dans une bulle sphérique de rayon  $R$  avec :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (10)$$

Cette relation indique que dans de plus petites cellules, la pression du gaz est plus intense. La différence de pression entre deux cellules de rayon  $R_1$  et  $R_2$  ( $R_2 > R_1$ ) est donnée par :

$$\Delta p = 2\gamma \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (11)$$

Dans un système liquide, la diffusion de gaz se produit des cellules de faibles rayons vers les cellules de plus forts rayons. Il apparaît donc que l'ajout d'un surfactant abaissant la tension surfacique du liquide réduit la pression entre les cellules de différents rayons et renforce la stabilité des bulles permettant d'obtenir des cellules de plus petites tailles.

Un autre facteur affecte la stabilité d'une bulle de gaz : la température. Une augmentation de la température réduit la tension de surface et la viscosité, réduisant ainsi l'épaisseur du film et pouvant provoquer sa rupture.

Dans la formation de mousses polymères, ces relations décrites sont applicables, au moins dans le cas où le polymère est encore liquide.

## I. 4. Stabilité des parois

### I.4.1. Viscosité

L'effet appelé « drainage » complique la formation de la mousse car la phase liquide est drainée dans les parois vers le bas par gravité et capillarité tandis que les bulles de gaz se déplacent vers le haut. Cette action peut être contrôlée par la viscosité du liquide. Ce phénomène est particulièrement important lors des premières réactions exothermiques, lorsque la polymérisation et le moussage se produisent simultanément.

Un équilibre entre viscosité et évolution du gaz pour obtenir une mousse stable et le plus grand volume de mousse possible. Une viscosité trop élevée aura le même résultat qu'une polymérisation trop rapide, i.e. qu'un faible volume de mousse sera obtenu. Alors que si la viscosité est trop faible, la stabilisation sera difficile et pourra conduire à l'effondrement de la mousse.

La viscosité peut être contrôlée par un certains nombres de facteurs comme :

- Type et concentration en catalyseur
- Type et concentration en surfactant
- Présence d'un agent de nucléation (pas toujours nécessaire)
- Contrôle de l'exothermie
- Agent moussant (mousses thermoplastiques)
- Viscosité du monomère ou des oligomères de pré-polymérisations (mousses thermodurcissables)

### I.4.2. Surfactants

Le théorème de Gibbs nous apprend que la tension de surface est dépendante du type et de la quantité du soluté absorbé, tel que :

$$d\gamma = \Sigma \Gamma d\mu \quad (12)$$

Avec  $\Gamma$  l'excès de surface d'un composant de potentiel chimique  $\mu$ .

Cette relation explique la résistance à l'augmentation de l'aire interfaciale ou du raccourcissement de l'épaisseur de la membrane de la cellule, d'autant que plus elle est fine, plus elle est rompue facilement.



Quand une membrane croît et que la concentration en surfactant à l'interface diminue, il existe deux mécanismes pour restaurer la concentration en surfactant à la surface. Le premier, l'effet « *Marangoni* », réfère au fait que le flux de surface peut tirer sur les couches inférieures, donc migrer vers une aire de plus faible tension, restaurant ainsi l'épaisseur du film. C'est également une source d'élasticité ou de résilience du film. Le second mécanisme, l'effet « *Gibbs* », où la déficience est comblée par diffusion de l'intérieur, la tension de surface est affaiblie pour obtenir un niveau acceptable. Pour optimiser la stabilisation d'une mousse, il faut obtenir une concentration en surfactant optimale autant qu'un taux de diffusion optimal.

L'effet de la « double couche électrique », i.e. de l'orientation de la charge électrique de chaque film à la surface due à l'utilisation de surfactants ioniques est généralement plus important pour les mousses aqueuses que pour les mousses de polymères organiques.

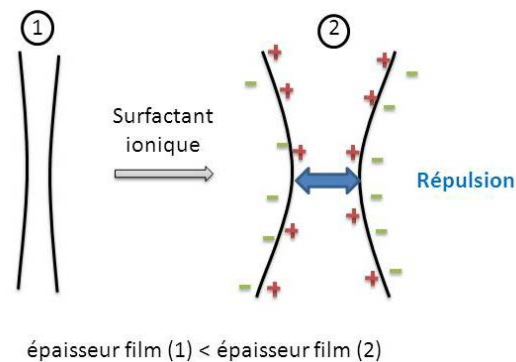


Figure 23 : Effet d'un surfactant ionique sur l'épaisseur du film entre deux bulles

L'effet de stabilité se produit du fait de la répulsion des charges électriques quand les deux surfaces se rapprochent, limitant ainsi le rétrécissement de l'épaisseur du film entre les bulles.

#### IV. Organisation structurale des cellules

J. Plateau en 1873 fut l'un des pionniers dans la description de la structure des mousses en trois dimensions. Il a identifié la forme des cellules comme rhombic dodecahedron. Puis pendant près d'un siècle, on a pensé que l'arrangement qui minimise l'aire de surface par unité de volume était le tetrakaidecahedron de Kelvin. Grâce aux moyens informatisés actuels, on a pu trouver une configuration plus performante encore constituée de 2 dodecahedron pentagonal et 6 cellules de 14 faces (12 pentagonales et 2 hexagonales).

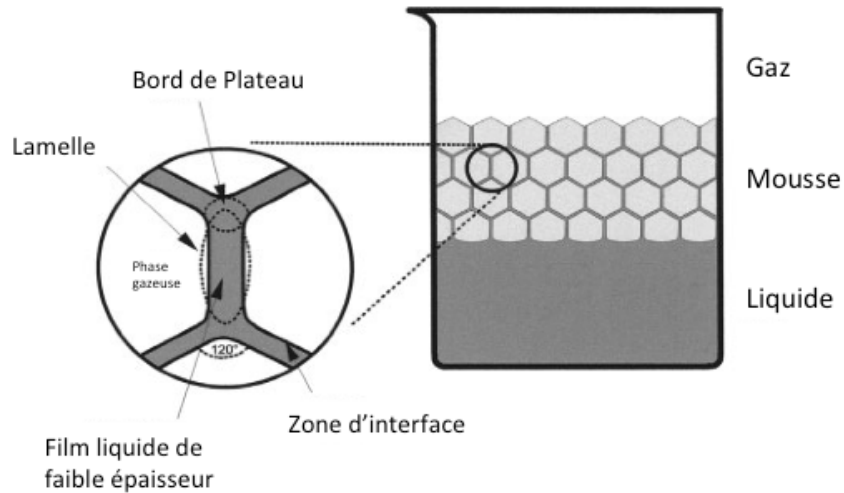


Figure 24 : Les interfaces lors du moussage

Mais la minimisation de l'aire de surface n'est pas le seul paramètre à gouverner l'arrangement des cellules. Lors de la formation de la mousse, la fraction de volume de solide dans les bordures des cellules est également un paramètre important. La connectivité est un paramètre plus difficile à déterminer. Si la tension de surface est la force dominante, 4 bords se forment à  $109.4^\circ$  à chaque vertex, et les faces se rencontrent à  $120^\circ$  à chaque bord (Figure 24). Les mousses métalliques, céramiques et en verre sont ainsi. En revanche, il y a beaucoup plus de variations pour les mousses naturelles [Gibson et Ashby, 1997].

## V. Propriétés physiques des mousses de polymères rigides

Les propriétés macroscopiques des mousses dépendent directement de leurs structures cellulaires : densité, tailles des pores et des films, connectivité ainsi que des propriétés intrinsèques du solide et du gaz qui les composent.

### V. 1. Définitions

La **masse volumique**  $\rho^*$  se définit comme le rapport de la masse sur un volume par l'équation :

$$\rho^* = \frac{\text{masse}}{\text{volume}} \quad (13)$$

On utilise également parfois la **densité relative**  $\rho_r$ , qui correspond à la densité de la mousse  $\rho^*$ , divisée par la densité du solide qui la compose  $\rho_s$ .

$$\rho_r = \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (14)$$

La **porosité**  $\theta$  se définit comme le rapport de volume de « vide » par rapport au volume du solide qui compose la mousse de masse volumique réelle  $\rho_s$ . Elle est calculée suivant l'équation 15 et peut également s'exprimer en pourcentage.

$$\theta = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (15)$$

## V.2. Propriétés intrinsèques des polymères

Les propriétés des polymères qui forment le réseau d'une mousse conditionnent certaines propriétés mécaniques, thermiques et électriques des mousses elles-mêmes. Concernant les mousses de matrice polymère, il est important de connaître la température de transition vitreuse  $T_g$  qui caractérise le passage de l'état solide à l'état liquide visqueux ou caoutchouteux. En dessous de cette température, les composants amorphes sont vitreux. Les mousses faites ainsi sont rigides. Au-delà de la température de transition vitreuse, les polymères sont visco-élastiques ou élastomères et peuvent alors subir de larges déformations. Cela aboutit à des mousses flexibles. La plupart des polymères ont une  $T_g$  située entre 0-100°C (Tableau 5). Elle augmente avec le poids moléculaire et de degré de polymérisation. Le Tableau 5 donne quelques valeurs pour les polymères commerciaux.

Tableau 5 : Propriétés de polymères solides (Gibson et Ashby, 1997)

POLYMERE	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Température de transition vitreuse T <sub>g</sub> (K)	Expansion thermique (W/m/K)	Conductivité thermique (W/m/K)	Chaleur spécifique (J/kg/K)	Module d'Young à 20°C (GN/m <sup>2</sup> )
Cellulose	1,5	-	-	-	-	25
Epoxy	1,25-1,7	400	55-90	0,2-0,5	1700-2000	5-10
Caoutchouc	0,9	-	-	-	-	0,0026
Lignine	1,4	-	-	-	-	2
Polyester	1,25-1,4	340	80-90	0,2-0,25	1200-1900	2-3,5
Polypropylène	0,9	253	70-110	0,2	1900	1,2-1,7
Polyuréthane rigide	1,2	200-250	150-165	0,28-0,3	1700	1,6
Polyuréthane flexible	1,2	290-300	70-100	0,28-0,3	1650	0,0045
Polychlorure de vinyle	1,4	290-300	50-60	0,12-0-18	1400	2,4-3,0
Protéine	1,2-1,4	-	-	-	-	-

## VI. Mousses thermodurcissables

Les mousses thermodurcissables sont définies comme n'ayant pas les propriétés des mousses thermoplastiques. Cela inclue les mousses polymères réticulant et les mousses de polymères linéaires ne possédant pas les propriétés des thermoplastiques (carbodiimide et polyimide). Ces mousses ne fondent pas et se transforment en charbon par chauffage. Le principe de préparation est le suivant suit le processus de la Figure 25:

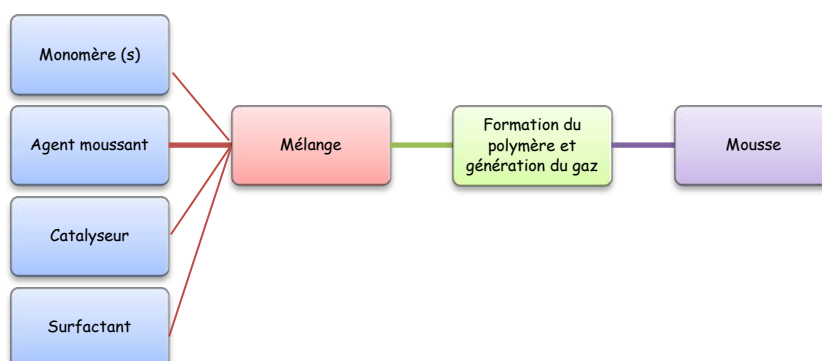


Figure 25 : Processus de préparation des mousses thermodurcissables

Théoriquement, tous les polymères thermodurcissables peuvent former des mousses. Le tableau ci-dessous montre la classification des polymères thermodurcissables :

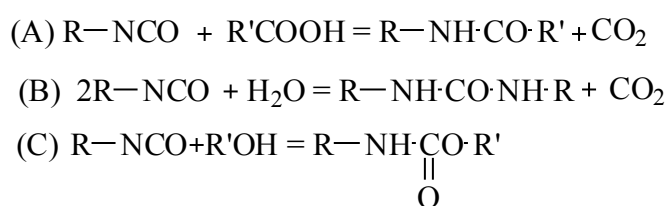
Mousses	Réactions	Propriétés
<b>polyuréthane</b>	Polyaddition	flexible et rigide
<b>Polyisocyanurate</b>	cyclotrimérisation	rigide
<b>polyamide</b>	polycondensation	flexible et rigide
<b>polyimide</b>	polycondensation	semi-rigide
<b>pyranyl</b>	polymérisation radicalaire	rigide
<b>polyurée</b>	polyaddition	flexible et rigide
<b>Epoxy</b>	polymérisation avec ouverture de cycle	rigide
<b>phénolique</b>	polycondensation	rigide
<b>urée-formaldéhyde</b>	polycondensation	rigide
<b>polycarbodiimide</b>	polycondensation	rigide
<b>polyoxazolidone</b>	polyaddition avec ouverture du noyau	semi-rigide
<b>polyester insaturé (ou ester de vinyle)</b>	polymérisation radicalaire	rigide
<b>Caoutchouc (naturel et synthétique)</b>	vulcanisation	flexible
<b>viscose</b>	régénération de la cellulose	flexible
<b>alcool de polyvinyle</b>	formation théorique	flexible

Les mousses polyisocyanurates, polyuréés et phénoliques ont rapidement percé et les mousses polyuréthanes occupe aujourd'hui la première place du marché.

## VI.1. Les mousses isocyanates

Les polyisocyanates sont très réactifs et produisent une grande variété de polymères comme des fibres, des résines, des élastomères, des mousses, des enduits et des adhésifs par la réaction de polyaddition, polycondensation ou polymérisation pas-à-pas. Le nylon 66, par exemple, a été inventé par W. Carothers de E.I. du Pont de Nemours au milieu des années 30. Cette invention a été un stimulus pour les chimistes du monde entier. Par exemple, les polyuréthanes ont été étudiés indépendamment en Allemagne, au Japon et aux Etats-Unis.

La première méthode pour faire des mousses basées sur des isocyanates a été la réaction d'un carboxyle terminal d'un polyester avec un diisocyanate organique (toluène diisocyanate ou TDI). Les réactions simultanées résultant de la formation de dioxyde de carbone et de polyamide forment des plastiques cellulaires. Les mousses obtenues furent des polyamides et non des polyuréthanes comme le montre la réaction A (Figure 26). Ils ont été inventés par Hoechstlen et Dorste en 1941. Le premier brevet pour une mousse polyuréthane a été déposé par Zaunbrecher et Barth en 1942 . Cette méthode implique des réactions simultanées et compétitives comprenant la formation de polyuréthane (réaction d'un diisocyanate organique avec une terminaison hydroxyle d'un polyester) et la génération d'un gaz (réaction du diisocyanate avec l'eau pour former du dioxyde de carbone et un polyuréé). Ces réactions sont représentées dans les modèles B et C (Figure 26).



*Figure 26: Méthodes de formation de mousses à base d'isocyanates*

Les deux méthodes peuvent être reconnues comme une nouvelle combinaison de la génération d'un gaz connu et la réaction de formation d'un polymère connu. A partir de là, une grande variété de mousses à base d'isocyanate a été développée. Les mousses à base d'isocyanate comprennent les mousses polyuréthanes, polyisocyanurates, polyuréés, lpolycarbodiimides et polyoxasolidones.

### VI.1.1. Composés chimiques intervenant dans la préparation des mousses isocyanates

La majeure partie des composés pour produire des mousses à base d'isocyanates sont : des polyisocyanates, des polyols, des catalyseurs, des agents moussants, des tensio-actifs et des retardateurs de flamme [Landrock et al., 1995].

**Polyisocyanates.** Composés principalement aromatiques ou bien quelques polyisocyanates aliphatiques ou alkyles. Le TDI est souvent utilisée pour les mousses flexibles. Le MDI pur est utilisé pour les élastomères et les revêtements. Les isocyanates polymériques (MDI polymérique) sont largement utilisés pour les mousses uréthanes rigides et isocyanurates, et en partie pour des mousses flexibles ou semi-rigides (Figure 27).

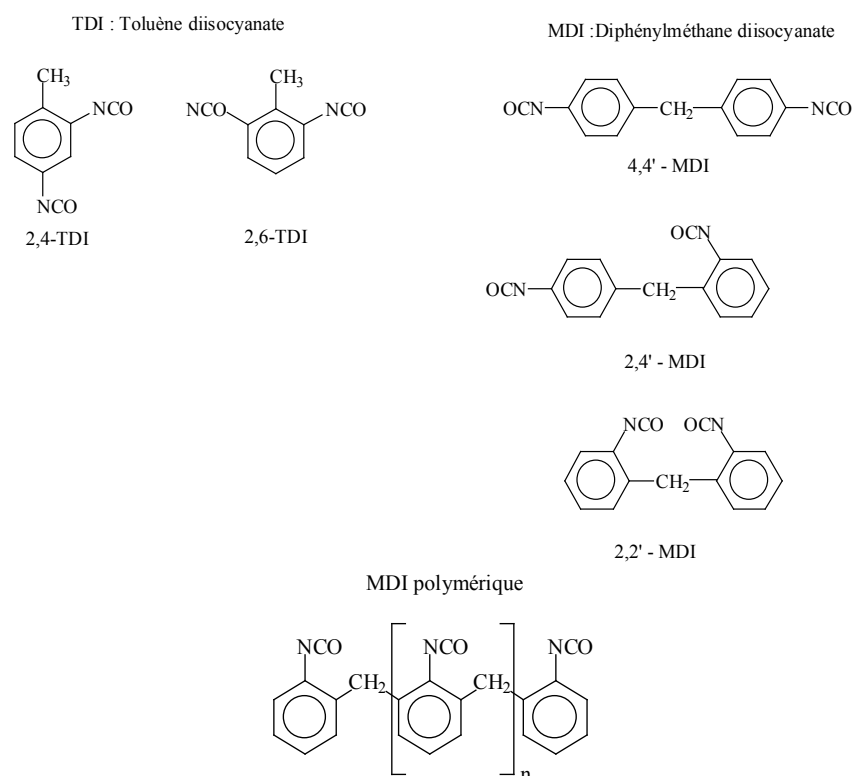


Figure 27 : Les polyisocyanates utilisés pour la fabrication de mousses

**Polyols.** Pour les mousses uréthanes ce sont des oligomères ou des composés polymériques ayant au moins deux groupes hydroxyles. Cela comprend les polyols polyéther, polyester, polyoléfine avec terminaux hydroxyles et les huiles végétales contenant des hydroxyles.

**Agents moussants.** Pour la préparation des mousses thermodurcissables, on utilise les agents gonflants physiques (fluorés, non-fluorés), chimiques (eau), ou une combinaison des deux.

**Catalyseurs.** Etain, amines tertiaires aliphatiques, aromatiques et alicycliques, amines hétérocycliques + catalyseurs de cyclotrimérisation.

**Surfactants.** C'est un composant majeur pour les mousses PU car ils jouent un rôle important pour obtenir la structure cellulaire désirée : cellules fines ou grossières, cellules ouvertes ou fermées. La structure cellulaire détermine les propriétés de la mousse. Ce sont habituellement des silicones. Ces tensio-actifs sont généralement des copolymères de poly-diméthyl-siloxane  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n$ , des chaînes oxyakylènes, comme les chaînes d'oxyde polyéthylène  $(\text{EO})_n$  et des chaînes d'oxyde polypropylène  $(\text{PO})_n$ . Ils peuvent être linéaires, branchés ou réticulés. Leurs rôles sont multiples : émulsifiants, stabilisateurs et contrôle de la taille des cellules.

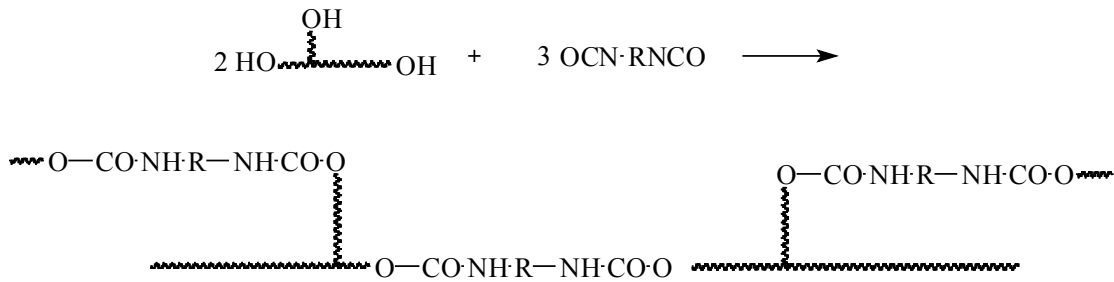
**Retardateurs de flamme.** Parmi les mousses à base d'isocyanate, les mousses PU rigides ou flexibles sont inflammables. Des normes strictes règlent leurs applications commerciales. Les problèmes rencontrés incluent l'atténuation de l'ignition, la propagation de la surface de flamme, l'évolution des fumées, l'endurance au feu et la toxicité des fumées. Les autres mousses à base d'isocyanates ont de bonnes propriétés de résistance au feu.

La combustion est un mécanisme radicalaire, donc les retardateurs de flamme employés sont des halogènes inhibiteurs de radicaux avec pour ordre d'efficacité :  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Les composés phosphoriques agissent comme des charbons et inhibe la génération de gaz inflammables. La combinaison des deux est recommandée.

### VI.1.2. Les mousses polyuréthanes rigides

Les mousses polyuréthanes rigides (PUR) sont préparées par la réaction d'un polyisocyanate avec un polyol en présence d'un agent gonflant, d'un tensio-actif et d'un catalyseur sans apport de chaleur externe [Landrock et al., 1995].

a) Formation de polyuréthane



b) Génération de CO<sub>2</sub>

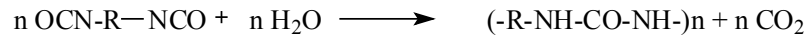


Figure 28 : Les réactions lors du moussage de polyuréthane

Lors du moussage, le polyuréthane se forme simultanément avec la formation de gaz ( Figure 28). Les mousses PU peuvent être préparées par procédé direct, demi-prépolymérisation, ou prépolymérisation. Les composants sont mélangés à températures ambiantes. On définit les termes techniques suivants :

- Temps de crème : temps entre le début de mélange et le début de l'expansion
- Temps de gel : temps entre le début du mélange et la gélification
- Temps d'expansion : temps entre le début du mélange et la fin de l'expansion
- Temps de « tack-free » : temps entre le début du mélange et l'état non-durcit

Généralement, le temps de crème est ajusté entre 10 et 30 secondes et le temps d'expansion entre 60 à 120 secondes (Tableau 6).

Tableau 6 : Caractéristiques de moussage de mousses typiques phénolique et polyuréthane

	Phénolique	Polyuréthane
Température (°C)	20	20
Temps de crème (s)	20	20
Temps de gel	150	85
Temps de montée (s)	200	110
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	0,036	0,028
Température maximale (°C)	96	167



Les mousses PUR sont dures (haut taux de chargement/densité), et ont très peu de flexibilité. Elles montrent une déformation permanente après compression. A l'opposé des mousses flexibles, elles ont une structure chimique fortement réticulée et un haut pourcentage de cellules fermées (> 90%).

Presque toutes les propriétés dépendent de la densité suivant la relation suivante :

$$P = A d^n \text{ ou } \log P = \log A + n \log(d)$$

Avec **P** la propriété, **d** la densité apparente et **A** et **n** des constantes avec en général  $1 < n < 2$  ; et **A** est une constante qui dépend des propriétés de la mousse et de la température.

## VII. Les mousses phénoliques

Les résines phénoliques sont issues de la polycondensation de la réaction entre le phénol et les aldéhydes. Elles sont apparues vers 1910 aux Etats-Unis, au Japon et en Europe. Les mousses phénoliques ont été utilisées pendant la seconde guerre mondiale par l'Allemagne pour remplacer le balsa, un bois de très faible densité, pour l'aéronautique [Landrock et al., 1995].

Les mousses phénoliques sont divisées en deux catégories : l'une est de type Novolac, l'autre de type résol. Les mousses de type Novolac sont constituées d'un réseau linéaire avec des ponts méthylènes, issus de la réaction du phénol et du formaldéhyde en présence d'un catalyseur acide (Figure 29). Dans le cas des mousses de type résol, le formaldéhyde et le phénol réagissent préalablement en présence d'un catalyseur alcalin. Les positions de réaction des aldéhydes sur le noyau aromatique du phénol, sont les positions 2, 4 et 6.

Le procédé de production des mousses phénoliques est similaire aux mousses PUR. Le formaldéhyde est souvent employé, avec un ratio Phénol/Formaldéhyde (P:F) généralement entre 1:1 et 3:1. Les conditions de fabrication et les propriétés du résol sont les deux paramètres déterminant les propriétés finales des mousses phénoliques. Chaque fabricant a ses propres procédés. Dans certains cas, les fabricants utilisent des acides inorganiques (acide phosphorique) ou organique (acide phénolsulphonique). Comme l'acide va déterminer l'acidité finale de la mousse, les acides organiques sont préférés pour minimiser la corrosion du métal au contact des mousses.

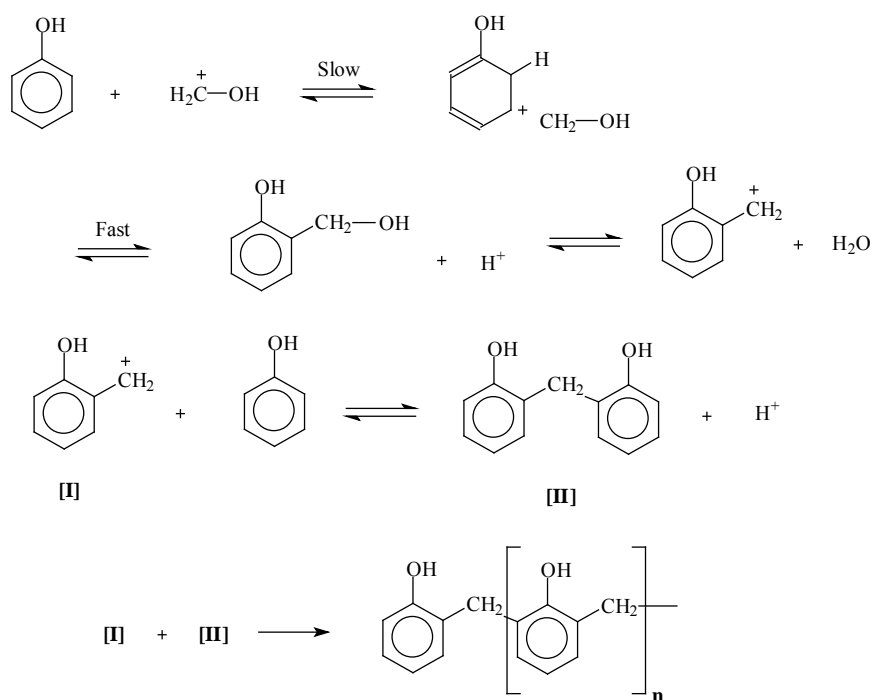


Figure 29 : Formation de résine PF de type Novolac

Les huiles siliconées peuvent être utilisées comme surfactant comme pour les mousses polyuréthanes, mais ce sont généralement des huiles non-siliconées qui sont utilisées dans la fabrication des mousses phénoliques. Les huiles non-siliconées sont des surfactants non-ioniques, qui sont des polymères d'huile de ricin, d'acide lanolinique, et des composés variés d'alkylène oxide. On utilise des agents moussants volatiles ou décomposables. Les mousses phénoliques sont connues pour avoir une grande rigidité, et donc aussi très friables. Certains additifs comme l'alcool de polyvinyle ou l'alcool furfurylique peuvent être ajoutés pour augmenter légèrement l'élasticité de la mousse. Pour certaines applications, il est nécessaire d'ajouter des retardateurs de flamme, généralement des acides boriques.

Les mousses phénoliques sont des matériaux intéressants de par leur haute résistance à la chaleur et au feu, leurs propriétés sont généralement excellentes mais leur production lente et leur fiabilité sont des points faibles importants.

## VIII. Les mousses de tannins

Les mousses de tannins ont été développées dans les années 90 par Pizzi et Meikleham [1994] qui ont été les premiers à utiliser une résine tannin-formaldéhyde. Le moussage physique est assuré par l'autocondensation de l'alcool furfurylique, qui fournit la chaleur nécessaire à l'évaporation d'un solvant à faible température d'ébullition, l'éther diéthylique. Suite à cette innovation, les mousses de tannins ont été un sujet de recherche prometteur car elles s'imposent comme de sérieuses concurrentes aux mousses d'origine synthétique.

## VIII.1. Principe de formulation

Les mousses de tannins sont développées suivant le processus de moussage physique. Plusieurs réactions simultanées se produisent : l'autocondensation de l'alcool furfurylique qui dégage la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'agent moussant, l'éther diéthylique, dont la température d'ébullition à pression atmosphérique est de 34,6°C. L'autocondensation des tannins intervient également avec la réaction entre les tannins et l'alcool furfurylique via les mécanismes décrits précédemment. De plus, l'ajout du formaldéhyde permet le durcissement du polymère en formation lors du moussage, permettant une meilleure résistance mécanique de la mousse.

Depuis la formulation initiale, d'autres formulations de mousses de tannins ont été développées. L'ajout de pMDI en réagissant avec l'eau, a permis de faire des mousses de tannins sans solvant par moussage chimique [Basso et al., 2013a] ou par forte agitation mécanique grâce à un surfactant non ionique [Szcurek et al., 2013a,b, 2014]. Les surfactants semblent également grandement influencer les propriétés des mousses de tannins [Basso et al., 2013b]. Il est également possible de formuler des mousses de tannins à des pH alcalins [Pizzi et Meikleham, 1994 ; Basso et al., 2014a]. D'autres modifications ont été réalisées pour changer les propriétés mécaniques des mousses, soit par renfort avec l'ajout de pMDI [Li et al., 2012a], de nanotubes [Li et al., 2013], ou encore avec des polymères hyperbranchés [Li et al., 2012b] ; soit au contraire pour obtenir des mousses de tannins flexibles [Li et al., 2012c ; Basso et al., 2014b].

## VIII.2. Propriétés et applications

### VIII.2.1. Résistance au feu

L'avantage majeur des mousses de tannins, en dehors du fait qu'elles soient d'origine biosourcée, est leur résistance exceptionnelle au feu [Pizzi et Meikleham, 1994]. Les mousses phénoliques ont de bonnes performances au feu, mais cela nécessite l'ajout de retardateur de flamme. En revanche, les mousses de tannins ont des performances supérieures aux phénoliques, et cela sans ajout d'acide borique ou phosphorique, des retardateurs de flamme largement utilisés pour les autres types de mousses [Celzard et al., 2011]. Les mousses de tannins ont un temps d'ignition extrêmement long. Tondi et al. [2009d] ont mesuré que pour un flux de chaleur de 50 kW/m<sup>2</sup>, correspondant au flux dégagé lors d'un violent incendie, le temps d'ignition est supérieur à 100s pour les mousses de tannins, ce qui démontre leur haute capacité à retarder l'inflammation. A titre comparatif, le temps d'extinction de mousses phénoliques commerciales a été estimé à 6s [Aquad et al., 2007].

Cette résistance exceptionnelle au feu est attribuée à la capacité des tannins à former un « char », c'est-à-dire un solide carboné stable. De plus, lorsque la mousse est exposée à un fort flux de chaleur, sa perte de masse est minimale, ce qui explique une faible inflammabilité. Enfin, les mousses de tannins ont une forte capacité d'auto-extinction lorsque que l'on éloigne la source de chaleur, la flamme n'est pas entretenue.

### VIII.2.2. Microstructure

Une large gamme de masse volumique peut être produite pour les mousses de tannins. La masse volumique des mousses dépend du procédé et du type de moussage. Comme pour tout type de mousses, les paramètres intrinsèques de la résine comme la viscosité, la réactivité des composants (type de tannins, proportions de groupements hydroxyles réactifs, ratio molaires tannin/durcisseur, cinétique de polymérisation, agents tensio-actifs), et le pH, ainsi que les paramètres externes comme la vitesse d'agitation, température de chauffage, et le type de moule vont influencer la masse volumique finale de la mousse. La masse volumique est un paramètre fondamental pour les mousses de tannins car les propriétés des mousses solides sont fonction de leur masse volumique. Toute chose étant égale par ailleurs, la masse volumique est inversement proportionnelle à la quantité d'agent moussant  $\rho = \frac{1}{\text{masse agent moussant}}$ . En revanche, il est plus difficile de contrôler la masse volumique avec la quantité d'alcool furfurylique [Zhao et al., 2010a]. En effet, l'autocondensation de l'alcool furfurylique est un paramètre difficilement maîtrisable.

Les mousses standard de tannins de mimosa ont une masse volumique moyenne de 0,055-0,075 g.cm<sup>-3</sup> [Tondi et al., 2009d ; Tondi et Pizzi, 2009 ; Zhao et al., 2010a], mais avec le développement de nouvelles formulations, il est possible de produire des mousses de tannin de très faibles masses volumiques, au voisinage de 0,030 g.cm<sup>-3</sup> [Basso et al., 2011].

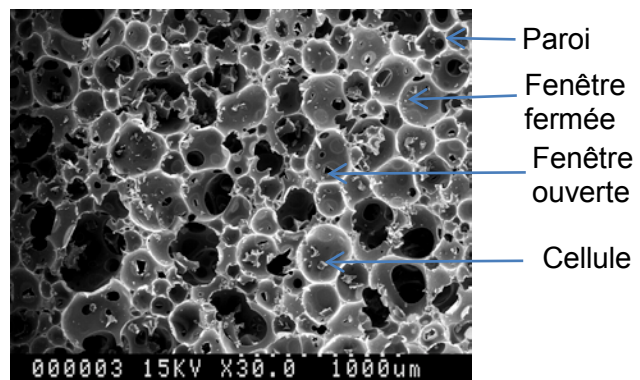
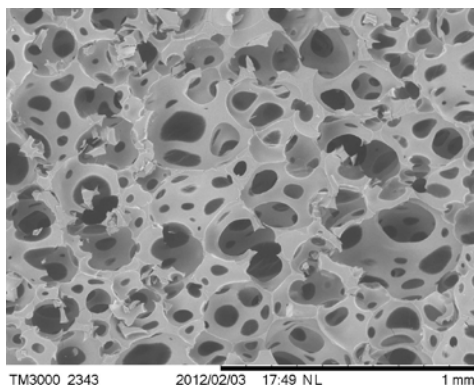


Figure 30 : Clichés au microscope électronique à balayage d'une mousse de tannin de pin de masse volumique  $0,039 \text{ g.cm}^{-3}$

L'imagerie par microscope électronique à balayage permet d'observer la structure des mousses et de déterminer la taille moyenne des cellules, fenêtres et des arrêtes. Il est souvent utile d'avoir recourt à plusieurs techniques d'imagerie afin de modéliser les différents phénomènes observés, sachant qu'il n'existe pas de technique unique capable de nous fournir toutes les informations sur la morphologie d'une microstructure.

Depuis quelques années, il est possible de reconstituer des images (3D) en utilisant des techniques plus performantes et plus évoluées telles que : stéréoscopie, microscopie optique confocale, la micro-tomographie X, IRM, tomographie FIB, microscopie RX cohérents. Parmi ces techniques, la micro-tomographie a été employée pour mesurer la porosité totale, la porosité fermée, la granulométrie et la tortuosité des mousses de tannins [Tondi et al., 2009a].

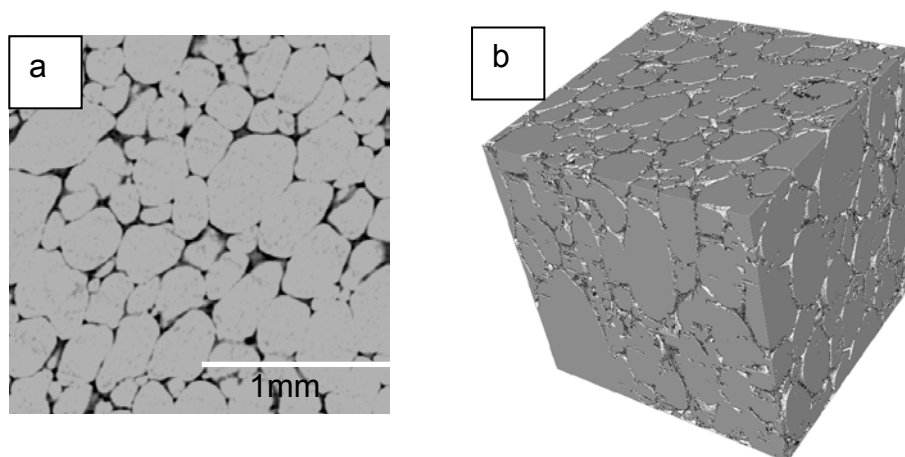
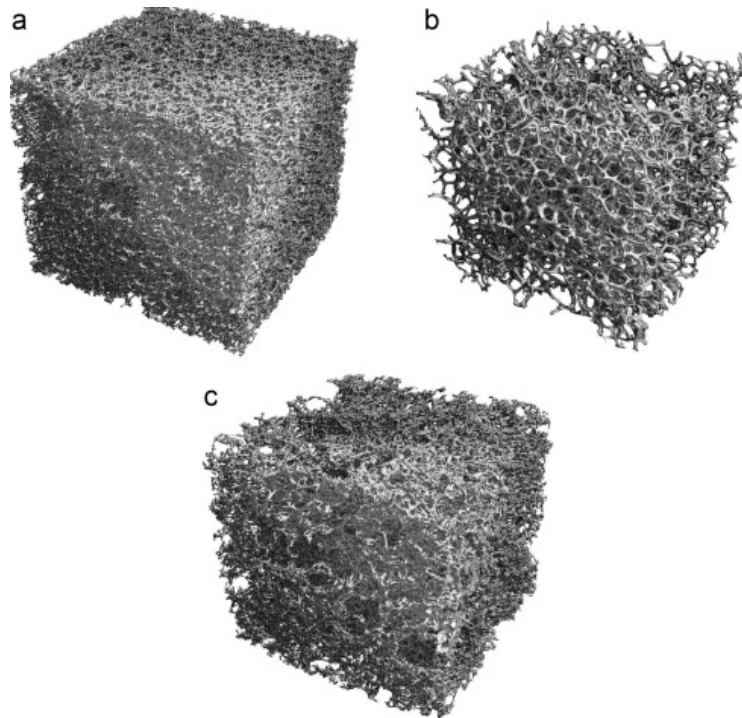


Figure 31: a. Section et b. Tomographie 3D d'une mousse de tannin de mimosa de masse volumique  $0,0928 \text{ g.cm}^{-3}$  (Tondi, 2009a)

Les mousses de tannins sont formées sur le principe d'expansion dans la direction inverse de la gravité, l'expansion en largeur étant limitée par le moule. Il faut donc considérer que si la croissance de la mousse est rapide, des cellules ovoïdales peuvent alors se former, entraînant une faible anisotropie des propriétés [Zhao et al., 2010a]. La tomographie a permis également de mettre en évidence l'effet du durcisseur et du solvant sur la structure finale de la mousse (Figure 32).



*Figure 32 : Topologie par tomographie d'une mousse de tannins de mimosa a. Standard ; b. Sans formaldéhyde; c. Sans formaldéhyde et sans solvant volatile [Basso et al, 2013]*

### VIII.2.3. Les mousses de tannins comme isolant thermique

Les mousses de tannins sont considérées comme d'excellents isolants. Elles peuvent être employées directement à l'intérieur de panneaux en bois pour la construction sans que leur caractère acide affecte le bois [Tondi et al., 2008a]. Elles possèdent de très faibles conductivités thermiques, comparables aux mousses d'origine synthétique, et de bonnes propriétés mécaniques (Figure 33).

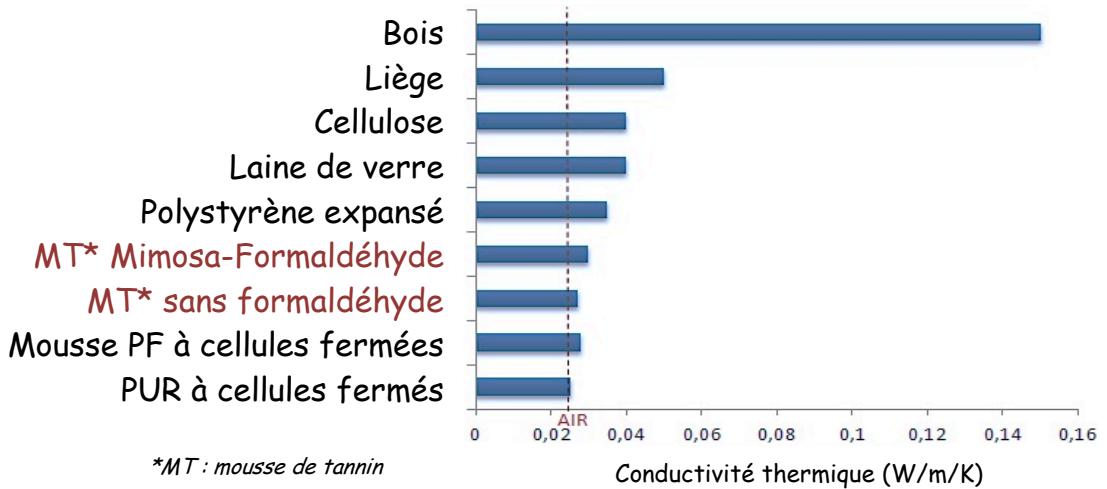
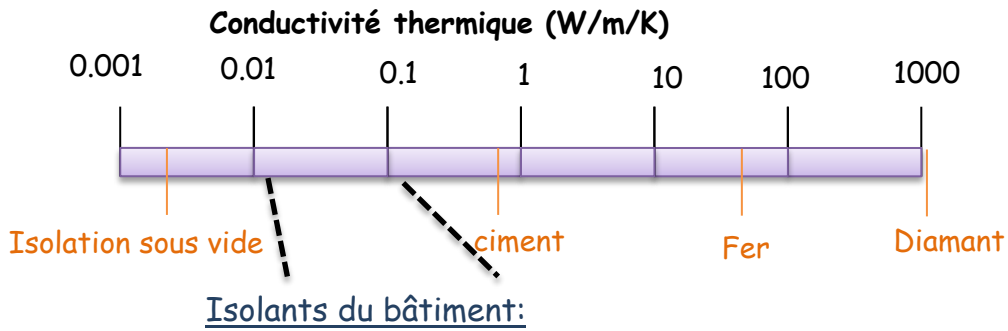


Figure 33 : Conductivité thermique des isolants pour le bâtiment

Des panneaux sandwich avec des mousses à base de tannins de mimosa ont été réalisés par Zhou et al. [2013]. Des panneaux contreplaqués ou à base de fibres de lin ont été utilisés (Figure 34). Leurs propriétés mécaniques ont été testées et révèlent qu'elles dépendent essentiellement des propriétés de la mousse de tannin. La résine TRF (tannin-résorcinol-formaldéhyde) employée pour lier les mousses aux panneaux s'est révélée performante.



Figure 34 : Sandwich de mousses de tannins de mimosa avec a. des panneaux de fibres de lin et b. des panneaux de contreplaqués

#### VIII.2.4. Les mousses de tannins comme adsorbants

Les mousses de tannins peuvent également être employées pour dépolluer les eaux usées car ce sont des matériaux poreux multifonctionnels qui sont capables d'adsorber des ions métalliques de cuivre ou de plomb. Le type de tannin semble peut influencer la capacité d'adsorption mais la structure cellulaire (masses volumiques) semble en revanche très significative [Tondi et al., 2009c]. Ces matériaux ont une grande capacité d'adsorption des polluants anioniques et cationiques comme le bleu de méthylène ou les produits pharmaceutiques, avec des propriétés comparables aux adsorbants commerciaux [Sanchez-Martin et al., 2009 ; 2011 ; 2013a ; J. Beltrán-Heredia et al., 2011]. L'effet est d'autant plus marqué que la quantité d'alcool furfurylique est minimale [Sanchez-Martin et al., 2013b].

#### VIII.2.5. Les mousses de tannins comme mousses florales

Les mousses de tannins et phénoliques en général, possèdent une très bonne affinité avec l'eau et les solvants polaires [Tondi et al., 2009d].

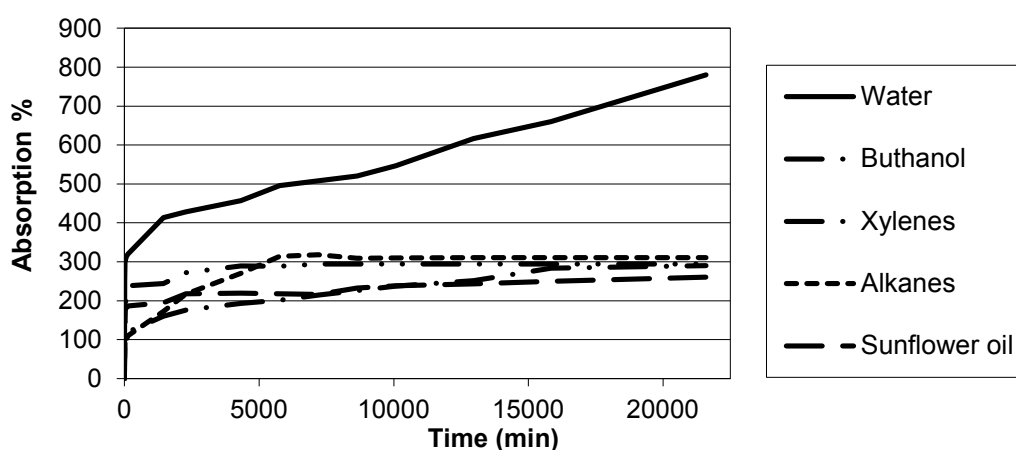


Figure 35 : Absorption de mousses de tannins de mimosa plongées dans différents liquides en fonction du temps (Tondi et al., 2009d)

Il est possible de réaliser des mousses sans solvant, sans formaldéhyde, à porosité complètement ouverte et en utilisant des catalyseurs alcalins pour réaliser des mousses florales [Basso et al., 2013a]. En effet, il faut veiller à ce que les mousses ne soient pas trop acides pour ne pas oxyder les fleurs piquées.





Figure 36 : Mousses commerciales phénoliques et mousses florales à base de tannins

## IX. Les mousses de carbones

Différents types de matériaux carbonés ultralégers ont été synthétisés dans les dernières années. Les mousses de carbone sont produites par carbonisation sous atmosphère inerte (sans oxygène) de mousses organiques déjà élaborées [Tondi, 2009b].

Les mousses de carbone sont caractérisées principalement par une structure cellulaire similaire à celle des éponges et par une très faible densité (inférieure à  $0,8 \text{ g/cm}^3$ ) [Chen et al., 2006]. Les propriétés physiques notamment la résistance thermique et la surface spécifique élevées ainsi qu'une bonne résistance à la compression font de ce matériau la solution idéale pour des applications telles que les électrodes poreuses, les supports de catalyseur et les panneaux d'isolation thermique.

Quand la composition chimique des mousses contient beaucoup d'oxygène, le produit carboné est vitreux (RVC : reticulated vitreous carbon). Ce type de produit ne peut pas être "graphitisé" et la connexion des pores forme un réseau. Généralement ces mousses ont une très grande porosité, une très haute perméabilité et une bonne résistance mécanique.

La pyrolyse des composés organiques se produit à des températures avoisinant les  $1000^\circ\text{C}$ . C'est un processus complexe dans lequel interviennent différentes réactions chimiques faisant intervenir des radicaux libres. Toutes ces réactions se passent plus ou moins dans le même intervalle de températures et donc il est difficile de prévoir a priori quelle sera l'arrangement moléculaire. Dans le cas des résines thermodurcissables comme les phénoliques et les furfuryliques il n'y a pas de ramollissement et donc le carbone produit ne pourra pas présenter une structure complètement organisée comme celle du graphite [Tondi et al., 2008b].

Des mousses préparées à base de tannin ont été pyrolysées pour obtenir des mousses de carbone vitreux. Ceci a permis d'obtenir des matériaux de très faibles masses volumiques, de haute porosité (> 96%) et de faibles surface spécifiques (< 1m<sup>2</sup>/g). La perte de masse a été enregistrée à plus de 54% [Tondi et al., 2009b].

Ces mousses de carbone possède une résistance mécanique supérieures aux mousses de tannins, qui est deux fois supérieure pour des mousses de masse volumique > 0,100 g.cm<sup>-3</sup>. En outre, leurs modules d'élasticité seraient de 4 à 6 fois supérieurs aux mousses de tannins alors que les parois cellulaires sont de dimensions plus fines [Zhao et al, 2010a].

La conductivité thermique des mousses de carbone à base de tannins par exemple, est de 0,044 W/m.K dans la direction de croissance de la mousse et de 0,035 W/m.K. dans la direction orthogonale. Ces valeurs sont typiquement de l'ordre de celles reportées dans la littérature pour des carbones vitreux (RVC). Les essais de conductivité électrique des mousses de carbone à base de tannins montrent qu'elles présentent des conductivités bien plus élevées que les autres mousses RVC. Leur conductivité électrique reste néanmoins en deçà de celle des mousses de graphite [Tondi et al., 2009b]. Les mousses de carbone ont de meilleures résistances à la chaleur que les mousses de tannins, avec des coefficients d'expansion très faibles (1,8-2,2 ppm/K), une résistance au feu considérable (30 secondes nécessaires à percer une paroi de 2 cm d'épaisseur avec une flamme oxygène-acétylène à 2750- 3050°C) mesurés par Tondi et al. [2009d].

Leur conductivité radiative est différente des mousses de tannins non-carbonisées car elles se comportent comme des corps « gris » tandis que pour les mousses de tannins, cela dépend de la longueur d'onde appliquée. La carbonisation n'entraîne pas de modification de la masse volumique, mais la taille des cellules est réduite [Celzard et al., 2012].

Les mousses de carbone dérivées des mousses de tannins sont très économiques pourraient remplacer les carbones vitreux commerciaux qui sont actuellement produits à partir de ressources plus chères et non renouvelables en utilisant les mousses de tannins comme précurseur.

## **X. Comparatif des mousses**

La grande plage de propriétés couverte par les mousses permet des applications qui ne peuvent pas être remplie facilement par les solides denses qui les composent :

- Les faibles densités permettent de fabriquer des structures légères à composantes rigides ;
- La faible conductivité thermique permet une isolation fiable et économique ;

- o La faible rigidité rend les mousses attractives pour les applications d'absorption d'énergie.

La Figure 37 regroupe les propriétés des mousses et des solides qui les composent.

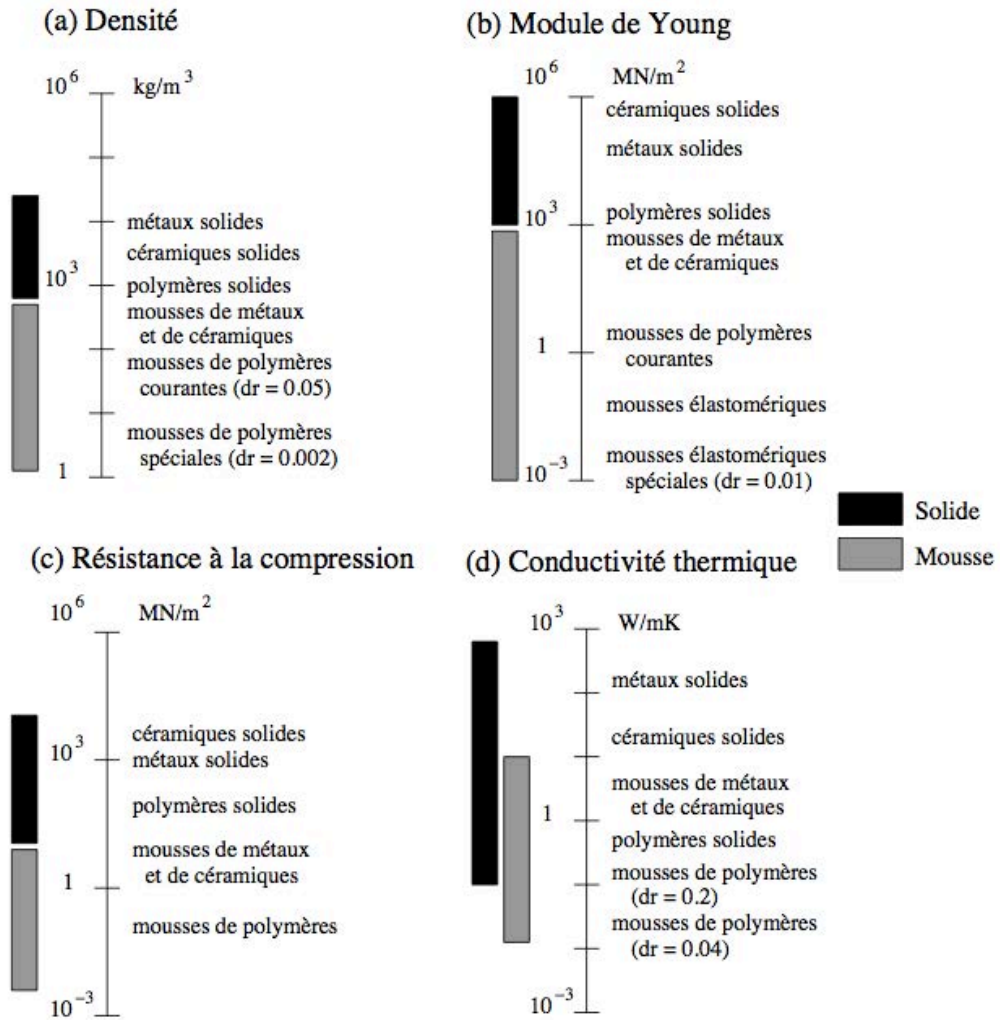


Figure 37 : Plage de propriétés des mousses et des solides qui la composent (Gibson et Ashby, 1997) : (a) densité (b) module d'Young (c) Résistance à la compression (d) conductivité thermique





# PARTIE 2.

## Résultats

Dans cette partie, les résultats obtenus sont présentés au travers des différentes publications scientifiques. Chacune d'entre elles comporte une introduction présentant la problématique de l'étude, les équipements et les méthodes employés, puis les résultats sont donnés et commentés. Les références sont reportées pour chaque publication. Cette partie s'organise selon le plan suivant :

- Etude de la réactivité des tannins de type procyanidine et mise en évidence du rôle de la méthode d'extraction sur le contenu des extraits de tannins
- 1) *Flavonoïd tannins linked to long carbohydrate chains – Maldi Tof analysis of the tannin extract of the african locust bean*
- 2) *Polyphenolic resins prepared with maritime pine bark tannin and natural bulky-aldehydes*
- Formulation des mousses de tannins de type procyanidine et caractérisation des propriétés (conductivité thermique, résistance mécanique, microstructure, absorption acoustique)
- 3) *Physical properties of tannin/furanic resin foamed with different blowing agents*
- 4) *Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties*
- 5) *Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde*
- 6) *Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART I, Formulations*
- 7) *Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART II, Physical properties*
- 8) *Pine (P. pinaster) and Quebracho (S. lorentzii) tannin-based foams as green acoustic absorbers*
- 9) *Condensed tannin extracts from Norway spruce (P. abies) for bioresourced foams*
- Formulation et caractérisation d'un nouveau type de mousse rigide à base de produit naturel : tannins/protéine
- 10) *Natural albumin-tannin cellular foams*

Enfin, la dernière section regroupe deux tests complémentaires qui n'ont pas fait l'objet d'une publication : le test de résistance d'exposition à une flamme et un test de résistance vis-à-vis des termites.

## 1. Etude de la structure de tannins flavonoïdes de Neré (*Parkia biglobosa*) liés à de longues chaînes de sucres: influence du procédé d'extraction

---

Les recherches qui ont abouti aux applications actuelles des tannins condensés (résines, mousses, gels) ont été menées sur des tannins extraits de façon industrielle. Ces tannins contiennent un certain pourcentage de sucres résiduels (de 4% à 8%). Dans ce travail, l'objectif a été de montrer que la méthode d'extraction des tannins condensés amène une différence dans le pourcentage tannique extrait. Les tannins de l'arbre de Neré (*Parkia biglobosa*) ou Caroubier africain ont été extraits de deux différentes manières : (i) par une méthode de macération artisanale et (ii) par une extraction de type industrielle en présence de bisulfite.

Des analyses par MALDI-ToF ont permis d'analyser la structure chimique des extraits obtenus et a permis de montrer que les composés obtenus sont différents dans les deux cas. La plupart des oligomères polyphénoliques sont présents dans le cas de l'extraction de type commercial, tandis que pour la technique de macération artisanale la présence insolite de longues chaînes de sucres résiduelles attachées aux flavonoïdes a été obtenue. L'analyse MALDI ToF a montré des oligomères de courts flavonoïdes liés aux chaînes présentant jusqu'à 22 résidus de sucre. Quelques stilbènes ont aussi été remarqués dans les extraits.

En plus de permettre l'identification des flavonoïdes constituant ces tannins condensés de Neré, cette étude révèle des résultats qui seront exploités dans cette thèse concernant la méthode d'extraction et le contenu phénolique obtenu. En effet, les recherches menées sur les formulations de mousses à partir de tannins condensés révéleront que le moussage est intimement lié à la réactivité des tannins donc, a fortiori, à leur contenu phénolique.

**Mots clés :** Flavonoïde tannin, condensé tannin-carbohydrates linkages, African locust bean, MALDI-TOF, long carbohydrate chains



## **Intitulé de la publication : “Flavonoïd tannins linked to long carbohydrate chains – Malditof analysis of the tannin extract of the african locust bean”**

*Industrial Crops and Products, 2015, Volume 67, Pages 25-32.*

*Auteurs : S. Drovou, A.Pizzi, C. Lacoste, J. Zhang*

### **ABSTRACT**

Néré (*Parkia biglobosa*) or african locust bean tree tannins have been extracted in two different ways: (i) by an artisanal maceration method and (ii) by a commercial-like extraction in presence of bisulfite. The type of oligomers obtained in the two cases were rather different. Mostly polyphenolic oligomers are present in the case of the commercial like extraction, while for the artisanal maceration technique the unusual presence of long carbohydrate residues attached to the flavonoids were obtained. MALDI ToF analysis showed short flavonoid oligomers linked to chains presenting up to 22 carbohydrate residues. Some stilbenes were also noticed in the extracts.

### **1. INTRODUCTION**

Condensed flavonoid tannins have been receiving considerable research attention in the last decades for the variety of very diverse applications for which environment friendly biosourced polymeric materials can be prepared (Pizzi 1980; Meikleham and Pizzi 1994; Oo et al. 2009, Tondi et al 2009a,b; Nouailhas et al., 2011; Celzard et al., 2012; Kuzhir et al., 2012; Abdullah et al., 2013; Amaral-Labat et al., 2013; Li et al., 2013; Thebault et al., 2014; Basso et al., 2014). For these applications commercial, industrially extracted condensed flavonoid tannins are used. In general commercial flavonoid tannin extracts contain between 4% and 8% of fragments of oligomeric carbohydrates. These carbohydrates are oligomer fragments distinct and separate from the polyphenolic portion of the extract.

However, structures with one or even two carbohydrate residues linked to the C3 site of flavonoids are also known (Davis and Broadbelt 2004; Stevenson et al., 2010; Kachlicki et al., 2008; Ucar et al., 2013; Abdalla et al., 2014). In the case of hydrolysable tannin, it has been recently shown that the main structure of the tannin in situ before extraction and after industrial extraction differs greatly (Pasch and Pizzi 2002, Pizzi et al 2009). The hydrolysable tannin in situ consisting of long pentagalloylglucose chains that are easily shortened and rearrange on industrial extraction.

The presence of carbohydrate residues sometime attached to the C3 of some flavonoids, the presence of loose carbohydrate oligomers in some industrial extracts, may appear to indicate that extensive linkages of flavonoids to polymeric carbohydrates, most likely hemicellulose, is the most likely structure under which at least condensed flavonoid tannins may exist in situ in nature.

Néré (*Parkia biglobosa*) or african locust bean tree is a relatively abundant species in central Africa that has the potential for commercial exploitation for the extraction of tannins from its pods. Its traditional local use by local populations for food and pharmaceutical applications indicate that it has for example the making of being a potential source of compounds used in the management of bacterial infections. It was as a consequence of an artisanal local extraction at ambient temperature that a fundamental difference was observed between this tannin and the tannin obtained from the same material but by an industrial-type extraction.

## **2. EXPERIMENTAL**

### ***Extraction techniques***

The shells of the pods of African locust bean tree (*Parkia biglobosa*) were ground mechanically to a fine powder from which the extraction of the tannin was done. Two extraction techniques were used to obtain the tannin extract: (i) the powder was left in water at ambient temperature for 5 days without any additive added. The suspension was then filtered and the liquid obtained concentrated by cooking in the open air without any temperature control. The extract obtained was a dark liquid solution of 50% solids content and of high viscosity (ii) an industrial-like extraction as follows: the pod shells powder was placed in a beaker and water in a weight proportion powder : water 1:5 was added. In the water had been pre-dissolved 2% sodium bisulphite and 0.5% sodium bicarbonate based on the weight of the powder to be extracted. The extraction was then done for 2 hours under continuous mechanical stirring at a temperature of 70°-74°C. The mixture was the filtered and the tanninrecovered by spray-drying with a laboratory spray drier (Büchi B-290 mini spray drier), inlet temperature 169°C outlet temperature 70°C.

### ***MALDI-ToF analysis***

The samples of tannin were dissolved in water/acetone for analysis (Merck, supplied by VWR, France) (4 mg/ml, 50/50 volume), and the solutions were mixed with the matrix solution (10 mg/ml in acetone). The matrix, which facilitates the deposition of the sample in the instrument, was 2,5-dihydroxy benzoic acid (LaserBio labs, France). Calibration was done with red phosphorous (LaserBio labs, France). For the enhancement of ion

formation, a concentrated solution of sodium chloride (NaCl) (Carlo Erba Reactifs (SDS), France) was added to the matrix (10 mg/ml in distilled water). The sample and the matrix solutions were mixed as 3 parts of the matrix solution, 3 parts of the sample solution, 1 part NaCl solution, and 0.5 to 1  $\mu\text{L}$  of the resulting mix was placed on the MALDI target. The dry droplet sample preparation method was used (Karas and Hillenkamp 1988). After evaporation of the solvent, the MALDI target was introduced into the spectrometer. Each peak value in the resulting positive mode spectrum shown in Figs. 1 and 2a,b and Tables 1 and 2 must be subtracted of 23 Da, this being the molecular weight of the  $\text{Na}^+$  included as NaCl in the matrix and attached to the oligomers, to obtain the molecular weight of the chemical species of the peak.

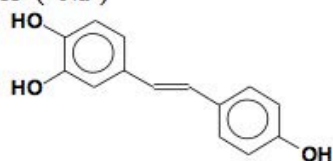
The MALDI-TOF spectra were recorded on a AXIMA Performance instrument (Shimadzu Scientific Instruments; Manchester, UK). The irradiation source was a pulsed nitrogen laser with 3-ns intervals at a wavelength of 337 nm. The measurements were carried out using the following conditions: polarity-positive, flight path-linear, mass-high (20-kV accelerating voltage), and 100 to 150 pulses per spectrum. The delayed extraction technique was used to apply delay times of 200 to 800 ns.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

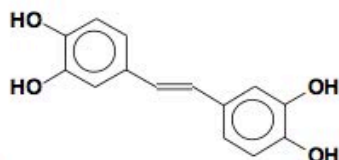
In Tables 1 and 2 is shown the interpretation of the oligomers distribution and oligomers types determined by MALDI-ToF analysis corresponding to Figs. 1 and 2a,b. As can be observed from comparing Figs. 1 and 2a,b the spectra of the tannin extracts of the pods of Neré obtained by the industrial type extraction at 70°C with the aid of sodium bisulphite and sodium bicarbonate and by just extraction by maceration in water at ambient temperature have a very different aspect. In the case of Figure 1 the flavonoid oligomer of higher molecular weight is a fisetinidin dimer, indicating that a great proportion of this tannin is formed by monomers and dimers, thus is mainly composed of low molecular weight oligomers. Stilbenes are present and more interestingly a delphinidin monomer to which is attached a carbohydrate dimer at 701 Da. This is already an indication that flavonoids to which some carbohydrate residues are linked are found in this tannin, and that the majority of the polyphenols are of low molecular weight.

**Table 1. Semi industrial type extraction**

215 Da , stilbene triprotoné. =  $212 + 3H^+ (+Na^+)$



231 Da, Stilbene with an -OH more also triprotonated (+Na<sup>+</sup>)



271.5 -273.5 Da, fisetinidin without Na<sup>+</sup>

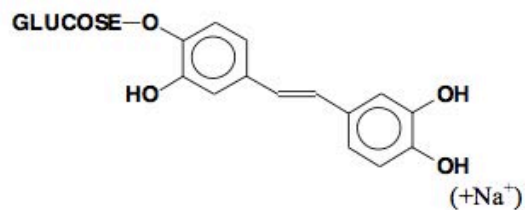
297 Da, fisetinidin (+Na<sup>+</sup>)

314.6 Da, robinetinidin and catechin (+Na<sup>+</sup>)

329.5 Da, delphinidin (+Na<sup>+</sup>)

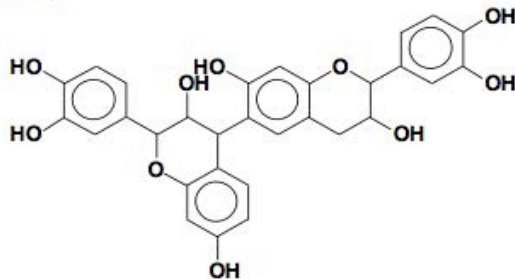
369.7 Da, glucose dimer triprotonated ( without Na<sup>+</sup>)

393.7 Da, ou glucose dimer triprotonated ( + Na<sup>+</sup>), ou

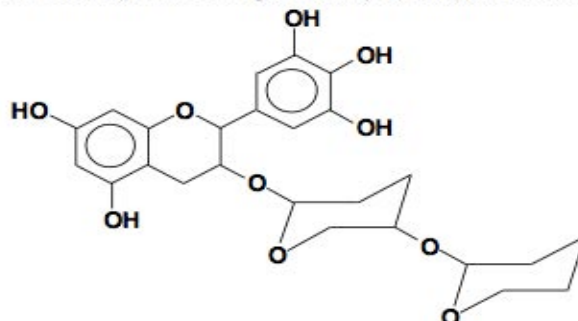


553.99 Da, =  $569.9 - 1x-OH$

569.9 Da, fisetinidin dimer (+Na<sup>+</sup>)



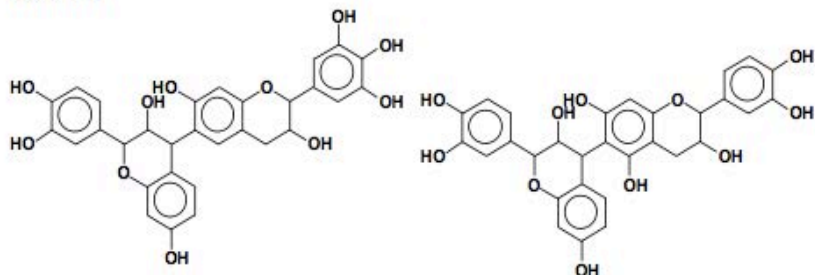
701.9 Da, delphinidin +glucose dimer (or other sugar dimer) (+Na<sup>+</sup>), schematic representation



**Table 2.** Extraction through maceration at ambient temperature.

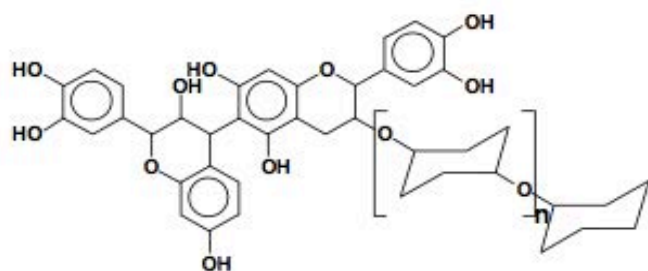
557.4 Da = 588.4 – 1xOH = protonated fisetinidin dimmer -1x-OH

588.4 Da, it is one of the two molecules herewith, protonated =fisetinidin-robinetinidin or fisetinidin-catechin



Small 601-602 Da peak = 588 + 1x –OH = 2x(robinetinidin) or catechin-robinetinidin, or 2x(catechin) This peak has no carbohydrate chains attached.

The peaks at 774 Da, 960 Da, 1146 Da, 1332 Da, 1517 Da, 1703 Da, 1887 Da, 2073Da, 2261, 2445, 2632, 2817, 3003, 3191, 3375, 3561, 3747, 3933, 4119, 4303, 4491, 4677, 4863 Da are a series of peaks of the following compound structure where “n” is respectively equal at 0, 1, 2, 3 , 4, 5, 6 and 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, and 22 with indications of even longer chains.. Schematic representation as follows:

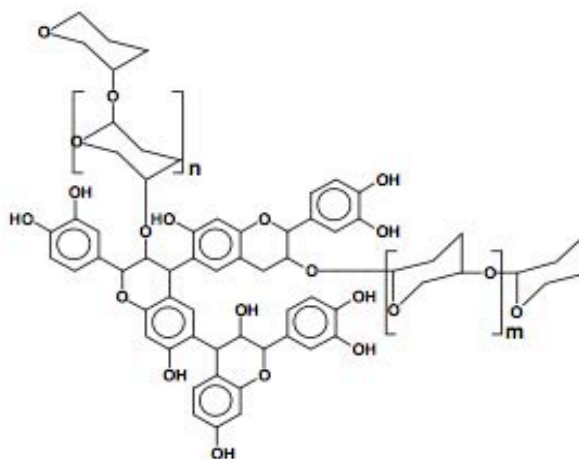
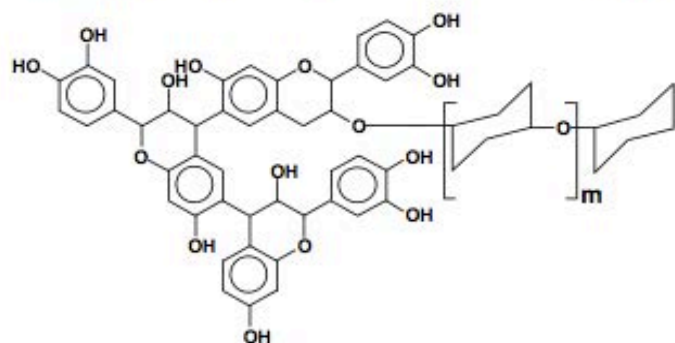


836- 841 Da, = fisetinidin trimer

And the series of the fisetinidin trimer with the sugars attached:

1022, 1208, 1394, 1580, 1766, 1954, 2138, 2324, 2510, 2696, 2881, 3068, 3254, 3440 (3438), 3626, 3812, 3998, 4184, 4370, 4556 (4552), 4742 (4735), 4928 (4927). With  $m=0-21$ , thus with up to 22 sugars attached or to one, or to two or to three C3 sites. Thus  $m=0-21$  or  $m+n=0-20$

= fisetinidin trimer-(O-Glu)<sub>m</sub>-O-Glu. Schematic representation as follows:

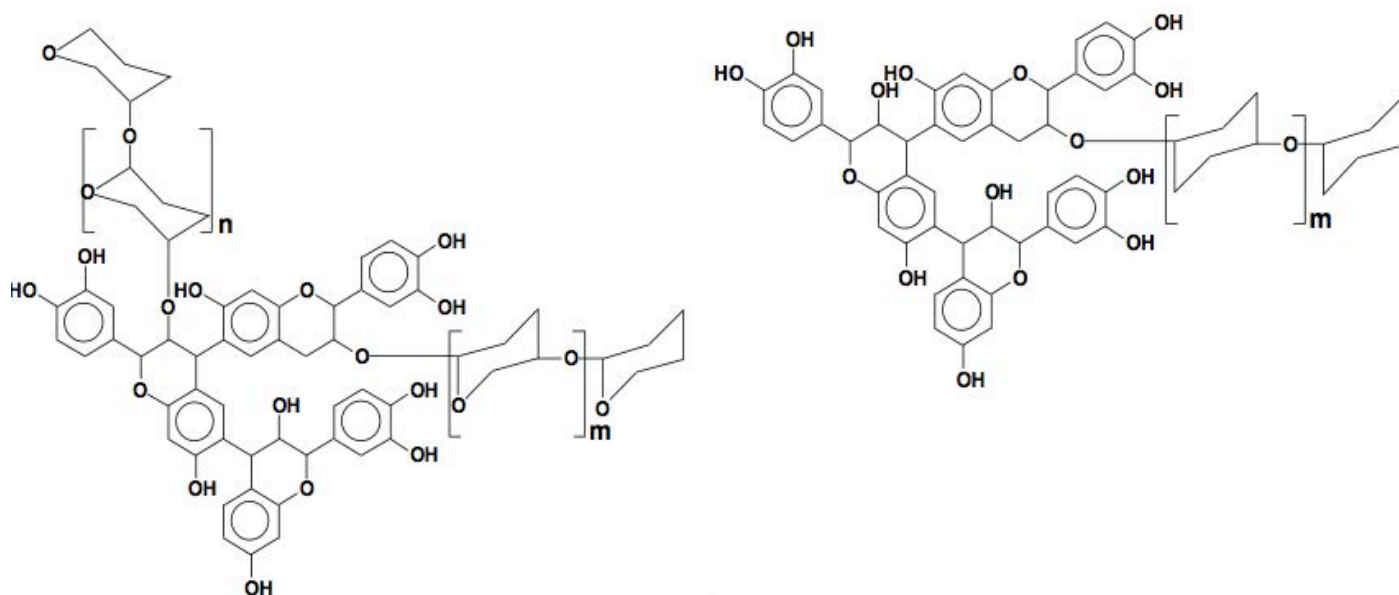


In Figs. 2a,b a triprotonated fisetinidin-catechin dimer at 588.4 Da and a small proportion of a second dimer at 601 Da, that could namely be either a two robinetinidins dimer or be a catechin-robinetinidin dimer or most likely a two catechins dimer are present. These two dimers do not present any carbohydrates attached to them. Conversely, a series of fisetinidin- catechin dimers to which are attached chains of between 1 and 22 carbohydrate residues are present. These are the peaks at 774 Da, 960 Da, 1146 Da, 1332 Da, 1517 Da, 1703 Da, 1887 Da, 2073Da, 2261 Da, 2445 Da, 2632 Da, 2817 Da, 3003 Da, 3191 Da, 3375 Da, 3561 Da, 3747 Da, 3933 Da, 4119 Da, 4303 Da, 4491 Da,

4677 Da, 4863 Da. The carbohydrate chain can be a single one attached to the C3 of just one of the flavonoid units of the dimer. It could also be that two chains are present, each attached to one of the two available C3 sites of the two flavonoid units of the dimer. In this latter case the two chains can be of different length with the total carbohydrate residues composing the two of them corresponding to the molecular weights corresponding to the peaks observed in the spectra.

In Figs. 2a,b a fisetinidin trimer at 836 Da can also be observed which is the start of a series of oligomers based on this trimer to which are linked a progressively increasing number of carbohydrate residues. The oligomers to which are linked one or more carbohydrate chains are those represented by the peaks at 1022 Da, 1208 Da, 1394 Da, 1580 Da, 1766 Da, 1954 Da, 2138 Da 2324 Da, 2510 Da, 2696 Da, 2881 Da, 3068 Da, 3254 Da, 3440 (3438 Da), 3626 Da, 3812 Da, 3998 Da, 4184 Da, 437 Da, 4556 Da(4552 Da ), 4742 Da (4735 Da), 4928 Da (4927 Da). This series of oligomers are formed by an addition of an increasing number of up to 22 carbohydrate residues linked either as a single chain to one of the flavonoid units C3 site or by respectively 2 or 3 carbohydrate chains linked to two or all of the three flavonoid C3 sites.

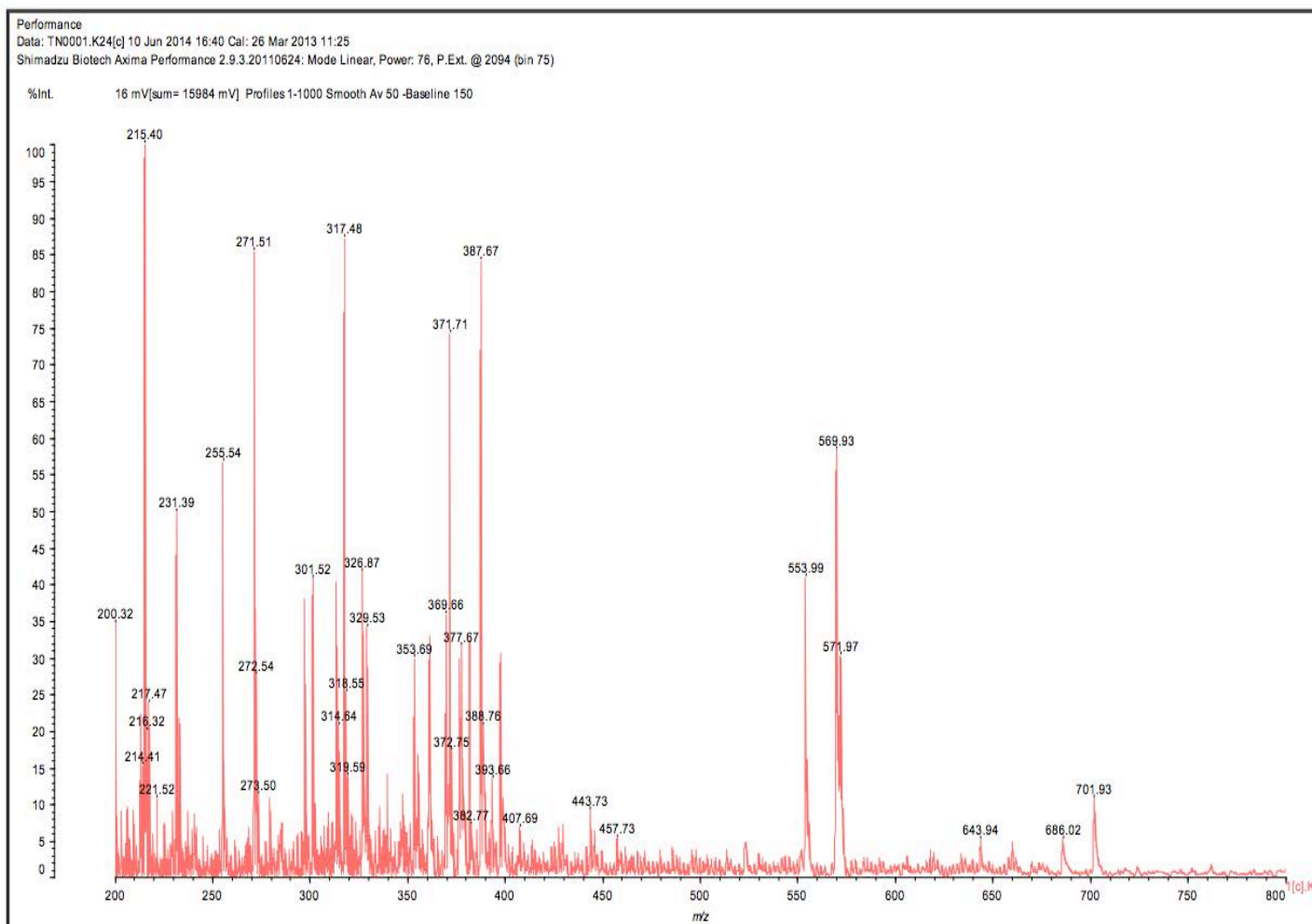
Thus structures of the types



are present where either a single or multiple flavonoid chains are linked to the tannin oligomer.

MALDI spectra at even higher Da were done, and these show a multitude of small peaks occurring at the same regular intervals as noticed in Figs. 2a,b indicating that the number of carbohydrate residues of the chains attached to the flavonoids is even higher than what has been able to calculate in Table 1. These are not reported in Table 1 simply

because the calibration of the MALDI equipment had been done up to 3000 Da (with red phosphorous) and thus, notwithstanding that the indication of even longer carbohydrate chains is clear it was better not to trust the Da values obtained at these very high molecular weight.

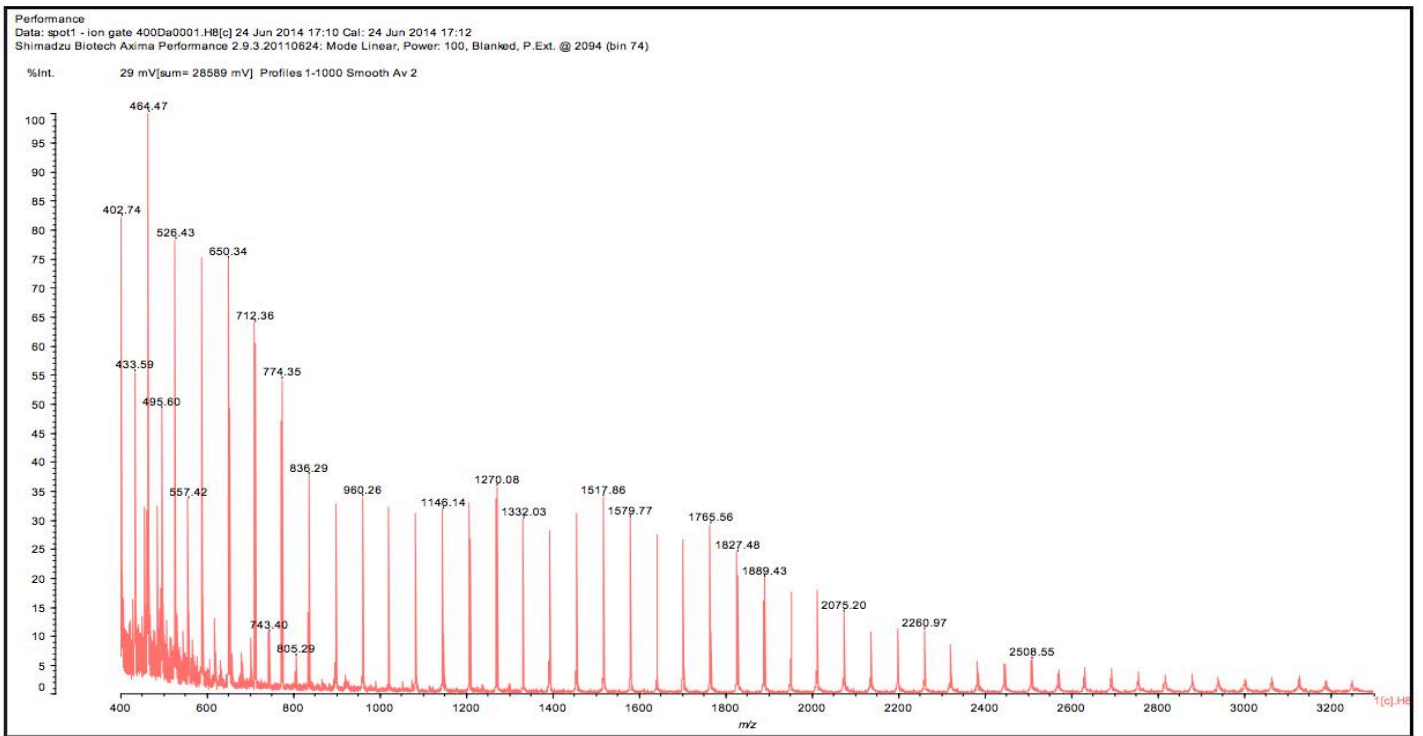


**Figure 1.** MALDI-ToF spectrum of African locust bean tannin extracted by semiindustrial methods, 200 Da - 800 Da range

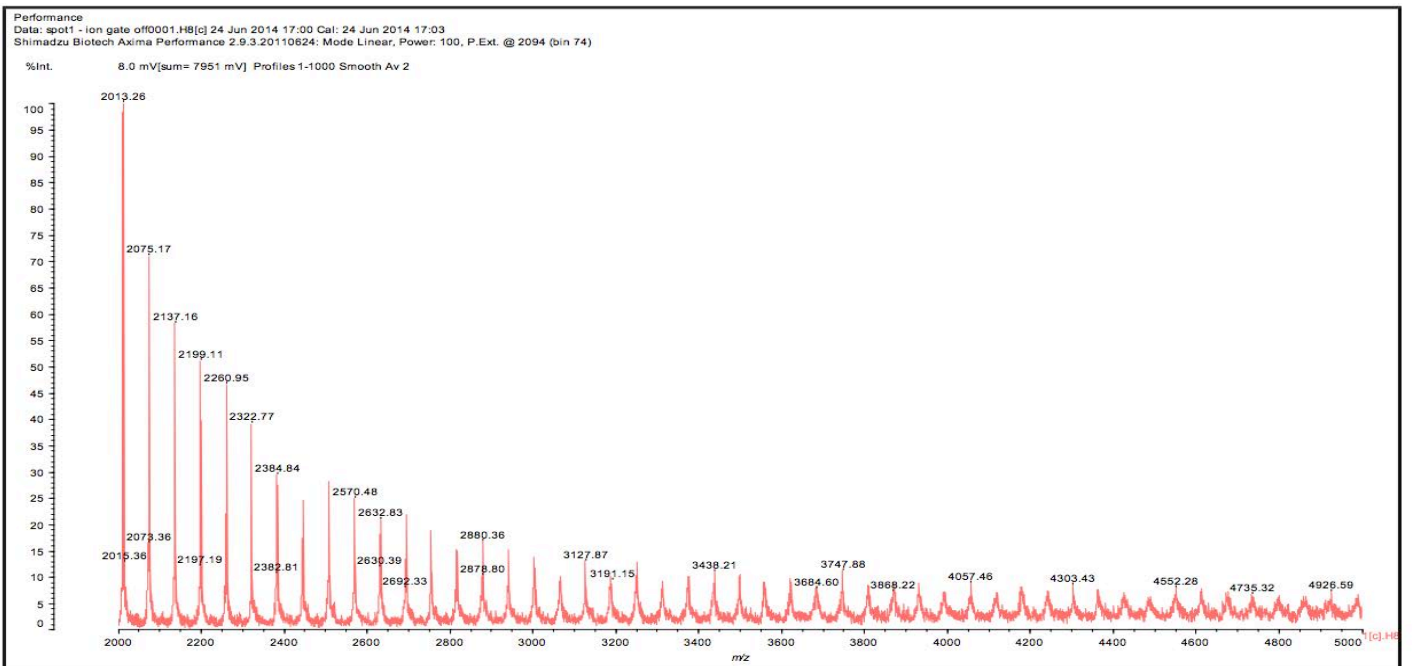
Reported analysis indicates the presence of lactose, glucose, galactose, fructose and maltose (Alabi et al 2005) and it is one or more of these sugar residues that are most likely to constitute the carbohydrate chains observed linked to the flavonoid oligomers. The indications are then that in this tannin the flavonoids are linked in nature to long hemicellulose chains, an unusual insight in the structure of flavonoid compounds *in situ* that is not reproduced in industrial type extractions.



(a)



(b)



**Figure 2.** MALDI-ToF spectra of African locust bean tannin extracted at ambient temperature by artisanal maceration method: (a) 400-3200 Da range; (b) 2000-5000 Da range.

## 4. CONCLUSIONS

Extraction of the tannins of Neré (*Parkia biglobosa*) or african locust bean tree in two different ways namely, by an artisanal maceration method and by a commercial-like extraction in presence of bisulfite have shown rather different oligomer structures being obtained. MALDI-TOF analysis showed mostly polyphenolic oligomers present in the case of the commercial-like extraction, while for the artisanal maceration technique the presence of long carbohydrate chains, up to 22 residues long, attached to the flavonoids were obtained. This appears to indicate that extensive linkages of flavonoids to polymeric carbohydrates, most likely hemicellulose, is the most likely structure under which at least some condensed flavonoid tannins may exist *in situ* in nature.

## REFERENCES

- Abdalla, S., Pizzi, A., Ayed, N., Charrier, F., Bahabry, F., Ganash, A., 2014. MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR analysis of Tunisian *Zyzyphus jubjuba* root bark tannins, *Ind.Crops Prod.*, 59, 277-281
- Abdullah, U.H., Pizzi, A., Zhou, X., Rode, K., Delmotte, L., Mansouri, H.R., 2013. Mimosa tannin resins for impregnated paper overlays, *Eur.J.Wood Prods.*, 71, 153-162.
- Alabi, D.A., Akinsulire, O.R., Sanyaoulu, M.A., 2005. Qualitative determination of chemical and nutritional composition of *Parkia biglobosa* (Jacq.) Benth, *African J.Biotech.*, 4, 812- 815.
- Amaral-Labat, G., Zollfrank, C., Ortona, A., Pusterla, S., Pizzi, A., Fierro, V., Celzard, A., 2013. Structure and oxidation resistance of microcellular Si-SiC foams derived from natural resins, *Ceramics Int.*, 39, 1841-1851.
- Balaban Ucar, M., Ucar, G., Pizzi, A., Gonultas, O., 2013. Characterisation of *Pinus brutia* bark tannin by MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR, *Ind.Crops Prod.*, 49, 697-704.
- Basso, M.C., Giovando, S., Pizzi, A., Pasch, H., Pretorius, N., Delmotte, L., Celzard, A. 2014. Flexible-Elastic copolymerized polyurethane-tannin foams, *J.Appl.Polym.Sci.*, 131(13), DOI 10.1002/app.40499.
- Celzard, A., Tondi, G., Lacroix, D., Jea,del, G., Monod, B., Fierro, V., Pizzi, A., 2012. Radiative properties of tannin-based, glasslike, carbon foams, *Carbon*, 50, 4102-4113.
- Davis, B.D., Brodbelt, J.S., 2004. Determination of the glycosylation site of flavonoid monoglucosides by metal complexation and tandem mass spectrometry, *J.American Soc.Mass Spectrom.*, 15, 1287-1299.
- Kachlicki, P., Einhorn, J., Muth, D., Kerhoas, L., Stobiecki, M., 2008. Evaluation of glycosylation and malonylation patterns in flavonoid glycosides during LC/MS/MS metabolite profiling. *J Mass Spectrom.*, 43, 572-586.
- Karas, M., Hillenkamp, F., 1998. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 Daltons. *Anal.Chem*, 60, 2299–2301.
- Kuzhir, P.P., Padubskaya, A.G., Shuba, M., Maksimenko, S., Celzard, A., Fierro, V., Amaral- .Labat, G., Pizzi, A., Makutkevic, J., Valusis, V., Banys, J., Bistarelli, S., Mastrucci, M., Micciulla, F., Sacco, I., Bellucci, S., 2012. Electromagnetic shielding

- efficiency in Ka- band: carbon foam versus epoxy/CNT composites, *J.Nanophotonics*, 6(1), id. 061715(18), doi: 10.1117/1.JNP.6.061715.
- Li, X., Nicollin, A., Pizzi, A., Zhou, X., Sauget, A., Delmotte, L., 2013. Natural tannin/furanic thermosetting moulding plastics, *RSC (Royal Chemical Society) Advances*, 3: 17732- 17740.
- Meikleham, N., Pizzi, A., 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams, *J.Appl.Polymer Sci.*, 53, 1547-1556.
- Nouailhas, H., Aouf, C., Le Guerneve, C., Caillol, S., Boutevin, B., Fulcrand, H., 2011. Synthesis and properties of biobased epoxy resins. part 1. Glycidylation of flavonoids by epichlorohydrin, *J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem.*, 49, 2261-2270.
- Oo, C.W., Kassim, M.J., Pizzi, A., 2009. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II) , *Ind.Crops Prod.*, 30, 152-161.
- Pasch, H., Pizzi, A., 2002. On the macromolecular structure of chestnut ellagitannins by MALDI-TOF mass spectrometry, *J.Appl.Polyme.Sci.*, 85(2): 429 - 437.
- Pizzi, A., 1980. Tannin-based adhesives: a review, *J.Macromol.Sci., Reviews in Macromol.Chem.*, C18 (2), 247-294.
- Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Giovando, S., 2009. Polymer structure of commercial hydrolysable tannins by MALDI-TOF mass spectrometry, *J.Appl.Polym.Sci.*, 113 (6): 3847-3859.
- Stevenson, P.C., Nyirenda, S.P., Veitch, N.C., 2010. Highly glycosylated flavonoids from the pods of *Bobgunnia madagascarensis*, *Tetrahedron Letters*, 51, 4727-4730
- Thebault, M., Pizzi, A., Dularcey, S., Gerardin, P., Fredon, E., Delmotte, L., 2014. Polyurethanes from hydrolydsable tannins obtained without using isocyanates, *Ind.Crops Prod.*, 59, 329-336.
- Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin based rigid foams: characterisation and modification, *Ind.Crops Prod.*, 29, 356-363.
- Tondi, G., Fierro, V., Pizzi A., Celzards A., 2009. Tannin-based carbon foams, *Carbon*, 47, 1480-1492.

## 2. Etude des résines phénoliques préparées avec des tannins d'écorce de pin maritime et des aldéhydes naturels encombrés.

---

Des résines à base de tannins ont été préparées pour la première fois par polycondensation en catalyse acide de tannins condensés d'écorce de pin maritime (*Pinus pinaster*) et de plusieurs aldéhydes combinés en différents ratios molaires. Le test préliminaire du temps de gel pour estimer la réactivité des aldéhydes a été utilisé. Les résines ont été caractérisées en terme de structure chimique (analyse élémentaire et spectroscopie de masse  $^{13}\text{C-NMR}$ ) et de propriétés physiques (masse volumique apparente, absorption d'eau), thermiques ( $T_d(\text{TGA})$ ,  $T_g(\text{DSC})$ ), et de durabilité (résistance aux produits chimiques et au feu). L'analyse des temps de gel a montré une différence significative en réactivité selon l'affinité électrophile de l'aldéhyde. La teneur en aldéhyde et l'ajout de catalyseurs (HCl et NaOH) affectent radicalement le processus de gélification. Le formaldéhyde montre la formation de gel la plus rapide.

Cependant, avec des agents de réticulation moins réactifs (dialdéhydes et aldéhydes de chaîne insaturée  $\alpha\beta$ ) les résines ont montré une meilleure résistance chimique et thermique. Les résines préparées avec le glyoxal, le furfural et le cinnamaldéhyde ont montré les meilleurs résultats. La condensation par catalyse acide des tannins *P. Pinaster* et des aldéhydes naturels comme composés renouvelables produit des résines thermodurcissables avec de grands potentiels pour l'ingénierie des biopolymères.

Ces résultats s'avèrent fondamentales pour la compréhension de la formation du réseau tridimensionnel lors de la formation de mousses rigides et pour interpréter les relations de structure/propriétés des mousses de tannins.

**Mots clés:** polycondensation, maritime pine bark, phenolic resins, aldehydes

## **Intitulé de la publication: “Polyphenolic resins prepared with maritime pine bark tannin and natural bulky-aldehydes”**

***Industrial Crops and Products, 2014, Volume 62, pages 84-93***

***Auteurs: D.E. García, W.G. Glasser, A. Pizzi, C. Lacoste, M.-P. Laborie***

### **ABSTRACT**

Tannin-based resins were prepared for the first time by acid-catalyzed polycondensation of maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.) bark condensed tannin (CTs) and several aldehydes (A) combined at different molar ratio (CTs:A, 1.0:0.5; 1.0:1.0; 1.0:1.5). The gel time preliminary test to estimate the aldehydes reactivity was used. The resins were characterized in term of chemical structure (elemental analysis and CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy) and physico- (bulk density, water absorption), thermal- ( $T_d$ (TGA),  $T_g$ (DSC)) and durability- (chemical and fire resistance) properties. The gel time analysis showed a significative difference in reactivity according to the aldehyde electrophilicity. Aldehyde content and catalysts (HCl and NaOH) addition affects dramatically the gelation process. Formaldehyde shows the faster gel formation. However, with less reactive crosslinker (di- and  $\alpha\beta$ unsaturated-chain- aldehydes) resins exhibited better thermal and chemical resistance. Resins prepared with glyoxal, furfural and cinnamaldehyde exhibited the best results. Acid-catalyzed condensation of *P. pinaster* tannin and natural aldehydes as renewable chemicals produce thermosetting resins with high potentialities for biopolymer engineering.

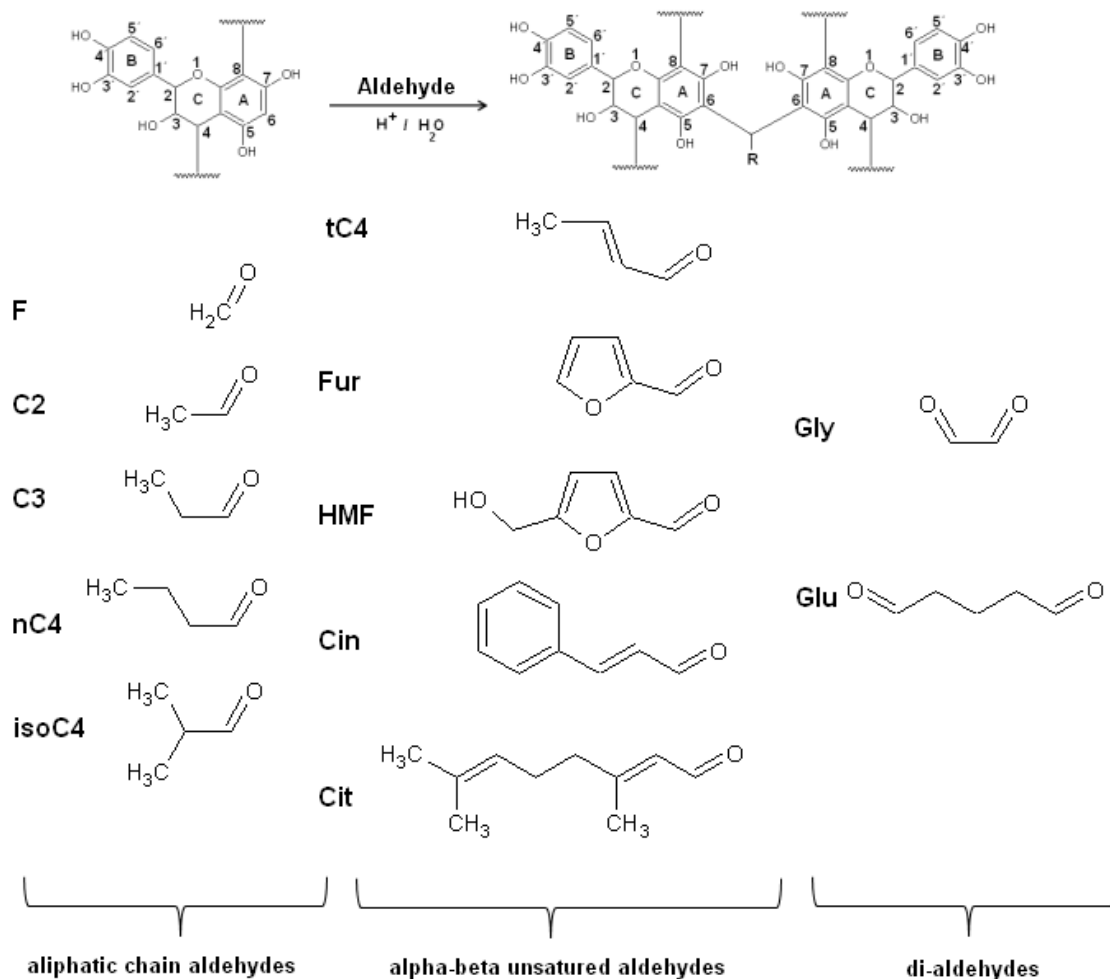
### **ABBREVIATIONS**

Acetaldehyde (C<sub>2</sub>); aldehyde (A); Citral (Cit); condensed tannins (CTs); cross-polarization (CP); degradation temperature ( $T_d$ ); dry weight loss (DWL); elemental analysis (EA); flaming combustion average ( $t_{n5}$ ); flaming combustion time ( $t_{\Sigma}$ ); Formaldehyde (F); Furfural (Fur); gel time (GT); glass transition temperature ( $T_g$ ); Glutaraldehyde (Glu); Glutaraldehyde (Glu); Glyoxal (Gly); Hydroxymethylfurfural (HMF); *iso*-butyraldehyde1 (*i*C<sub>4</sub>); magic angle spinning (MAS); *n*-butyraldehyde (*n*C<sub>4</sub>); N,N dimethyl formamide (DMF); polydispersity index (PDI); propionaldehyde (C<sub>3</sub>); tetrahydrofuran (THF); *trans*-cinnamaldehyde (Cin); *trans*-crotonaldehyde (*t*C<sub>4</sub>); water absorption capacity (WA).

## 1. INTRODUCTION

The environmental issues associated with a petroleum-based economy is urging material scientists to substitute oil-based materials with renewable sourced compounds (Gardziella *et al.*, 2000). Lignocellulosic biomass contains up to 30-40% polyphenols in the form of lignin and tannin (Zhu *et al.*, 2011), providing wide opportunities for substituting phenol and phenol-based polymers with bio-based polyphenols. For condensed tannins (CTs) such opportunities were first explored by Pizzi 's group in the 1980's with the synthesis of tannin-based phenolic resins (Pizzi, 1980). In particular, tannin from common softwood species in Europe such as maritime pine (*Pinus pinaster* (Ait.)) and radiata pine (*Pinus radiata* (Don.)) can be easily extracted with hot water from the abundant bark byproduct already available within the forest products industry. These highly reactive oligomers are interesting candidates to substitute for phenol in the preparation of phenolic resins.

Novolac resins, the acid-catalyzed polycondensation product of phenol and formaldehyde (F) in molar excess of phenol, display rather linear topology as a result of phenol hydroxymethylation followed by condensation of hydroxymethylphenols into methylene or oxymethylene bridges. The latter linkage, less common in novolacs is prone to thermal decomposition and therefore releases F, now classified as carcinogenic, during the product lifetime (Binetti *et al.*, 2006). In the CTs, multiple reaction sites are available for hydroxymethylation (aldehyde reaction), although it is believed to mainly occur on the C6 position of the A-ring C<sub>15</sub> flavonoid unit, leading to C6→C6 methylene bridges (Fig. 1). Such polymer systems are therefore less likely to emit toxic F, as already demonstrated (Zhang *et al.*, 2007) although alternative to the toxic F are highly desirable.



**Fig. 1.** Schematic acid-catalyzed polycondensation reaction of *P. pinaster* bark tannin with aldehydes. Note: Methylene bridge as full linkage between C<sub>15</sub> flavonid unit was considered.

Following this bakelite chemistry, lignin/tannin-based phenolic resins have been successfully prepared for several decades whereby typically 20-30% lignin/tannin can replace phenol without impairing resin properties (Wang *et al.*, 2009). Recently aldehydes, other than the F have been explored for the synthesis of phenolic polymers (Dongre *et al.*, 1985; Opresnik *et al.*, 1988; Wang *et al.*, 2010). Glutaraldehyde (Glu) and glyoxal (Gly) are for example now established ingredients for the preparation of phenolic foams with pine tannin (Lacoste *et al.*, 2013). Aside the health concerns associated with F, the search for alternative aldehydes for polymer formation with pine bark tannin is further justified by the extreme reactivity of the latter with F, preventing any control of the polycondensation kinetics and resulting network structure. Previous kinetic studies for the reaction of short-chain aliphatic aldehydes and furfural (Fur) with tannin corroborate the potential to tailor kinetics of network formation (Rossouw *et al.*, 1980).

In this work we explore the potential of aldehydes (including natural) for acid-based polymerization with pine tannin for the synthesis of bio-based novolac resins. The impact of aldehyde structural features including chain length, functionality, degree of insaturation and conjugation on polycondensation with CTs is assessed systematically on polymer network formation and resulting thermal and physicochemical properties. Structure/property relationships are established for these bio-based resins.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Chemicals

Commercial maritime pine (*P. pinaster*) bark tannin, supplied by DRT (Dérivés Résiniques et Terpéniques) from Dax, France, was used. Pine tannin are slightly branched polymers of C-4→C-8 linked C<sub>15</sub> flavonoid units (Pizzi and Stephanou, 1993), presenting a large polydispersity (PDI: 28 ±0.9) with number average trimers and tetramers and weight average hexamers. They are, soluble in ethanol, methanol and acetone aqueous solutions and highly reactive with F (García *et al.*, 2013; 2014). *P. pinaster* bark tannin was stored under dried conditions over silica gel in a vacuum desiccator before use.

Twelve aldehydes were considered for polycondensation with tannin (Table 1), pertaining to short-chain-, αβunsaturated chain- and di- aldehyde groups. All aldehydes were stored in a refrigerator (5 °C) to prevent volatilization and oxidation prior to use.

**Table 1.** Aldehyde used as crosslinker during the acid-catalized polycondensation reaction with *P. pinaster* tannin.

#C	Common name	IUPAC name	Aqueous concentration (%)	Abreviation used
1	Formaldehyde <sup>1</sup>	Methanal	37	F
2	Acetaldehyde <sup>1</sup>	Ethanal	≥99	C <sub>2</sub>
3	Propionaldehyde <sup>1</sup>	Propanal	97	C <sub>3</sub>
4	n-butyraldehyde <sup>1</sup>	Butanal	≥98	nC <sub>4</sub>
4	iso-butyraldehyde <sup>1</sup>	2-methylpropanal	≥98	isoC <sub>4</sub>
4	trans-crotonaldehyde <sup>1</sup>	(2E)-but-2-enal	≥99	tC <sub>4</sub>
5	Furfural <sup>2</sup>	Furan-2-carbaldehyde	≥98	Fur
6	Hydroxymethylfurfural <sup>2</sup>	5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde	≥99	HMF
9	trans-	(2E)-3-phenylprop-2-enal	≥98	Cin



10	cinnamaldehyde <sup>2</sup> Citral <sup>2</sup>	3,7-dimethylocta-2,6-dienal ( <i>E/Z</i> isomers mixture)	≥98	Cit
2	Glyoxal <sup>3</sup>	Ethane-1,2-dione	~40	Gly
5	Glutaraldehyde <sup>3</sup>	Pentane-1,5-dial	25	Glu

#C: carbon-atom number, <sup>1</sup>alkyl-chain-aldehydes, <sup>2</sup>αβunsaturated-chain-aldehydes, <sup>3</sup>di-aldehydes

## 2.2. Gel time estimation (aldehyde reactivity)

Gel time was used as a rough estimate of tannin reactivity towards aldehydes (Fig. 1) following standard method (BS 27(82835a), 1980) over the pH range of 0.5-10.0. Briefly, *P. pinaster* tannin aqueous solutions (0.32 molL<sup>-1</sup>, 45 % (w/v)) were placed into a glass test tube and aldehydes aqueous solutions were added to establish T:A molar ratios of 1:0.5, 1.0:1.0, 1.0:1.5, 1.0:2.0. A weight average molecular weight of 1250gmol<sup>-1</sup> was used to establish the T:A ratio (García *et al.*, 2014). Standardized solutions of HCl (5 % (v/v)) or NaOH (10 % (w/v)) were added to adjust the pH value from 0.5 to 10 with intervals of 0.5 units using a calibrated pHmeter (Sartorius, PB-11, Germany). Gel time was also assessed at the natural pH of the tannins (3.5 ±0.2) without catalyst.

A wire spring was placed in the test tube and the sample extract solution was gently mixed at room temperature (~23 °C) for ten seconds. The test tube was then placed in a boiling water bath (boiling point: 96 °C). The wire spring was gently moved up and down in the tube, and the gel time was recorded when the spring could no longer move freely in the test tube (Pizzi and Stephanou, 1993). The pH dependency of gel time was calculated from the initial slope of gel time vs. pH (0.5-3.5) and used as indicator of aldehyde reactivity in s(pH<sup>-1</sup>) as per a method proposed by Pizzi (1994).

## 2.3. Synthesis of tannin-aldehydes resins

Novolac resins were prepared in triplicates with molar ratios (CTs:A, 1.0:0.5, 1.0:1.0, 1.0:1.5) in a triple-neck round bottom flask equipped with a magnetic stirrer, dropping funnel and condenser and placed in an oil bath.

In a typical synthesis run 80 g (64 mmol) of *P. pinaster* tannin was dissolved in 200 mL of HCL 1N aqueous solution during 10min using an oil bath preheated at 40 °C. The reactor was heated up to 90 °C, at which point the aldehyde was added dropwise to establish specific molar ratio, while maintaining a reaction volume of 250 mL. The polycondensation reaction was performed during 1 h under constant pH (2.50) and subsequently quenched in an ice bath.

The reddish-dark-brown stage-B resin was immediately placed into glass molds for quenching during 20 min and stored at room temperature during 24 h. Molds in different dimensions were used depending on the physico-chemical characterization to be performed at this stage (bulk density, chemical resistance or flammability test). Finally it was cured in an oven at 90 °C during 12 h and stored over silica gel in a vacuum desiccator before use. The C-stage resin appeared as a bubble-free hard solid, which was further used for characterization in the form of laminates or powder. The powdered sample (particle size  $\leq 100 \mu\text{m}$ ) was used for elemental analysis (EA), NMR, water absorption test and thermal properties. Laminates were utilized for the chemical and fire resistance test. Density was determined on both powder and laminate specimens.

## **2.4. Structural characterization**

### *2.4.1. Elemental analysis*

The C-stage powdered resin was washed twice with ethanol (70 % aqueous solution (v/v)) under stirring during 72 h at room temperature to remove potentially unreacted aldehyde and tannin and then oven-dried (60 °C) during 48 h. Elemental analysis was performed in a Vario EL (Bj. 1999, GmbH, Germany) instrument. Total oxidation of the samples ( $10 \pm 2\text{mg}$ ) was conducted at 1150 °C.

### *2.4.2. CP/MAS $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy*

Cross-polarization (CP) magic angle spinning (MAS) experiments were performed on a Bruker DRX-500 MHz spectrometer using a 4mm WVT probe operating at 125MHz for  $^{13}\text{C}$  nuclei. Cured powder resin samples were placed in a zirconium oxide rotor, sealed with a Kel-f cap. Adamantane was utilized for establishing the Hartmann–Hahn match. The CP experiment used a mixing-time of 1.5ms, spinning frequency of 10kHz and recycle delay of 2 s.

## 2.5. Physicochemical characterization

### 2.5.1. Physical properties

#### 2.5.1.1. Bulk density

Apparent density was determined according to ISO 60 (1977) for powdered resin (Method A) and by ASTM D792-08 (2008) for laminates (40 length x 30 width x 10 mm thickness).

Briefly, (i) the powdered sample was poured through a funnel into a measuring cylinder of 100 mL, the excess was removed with a straightedge and mass was recorded. Similarly (ii) the mass of cured laminates were determined in air and then immersed in deionized water, its apparent mass upon immersion was determined, and its specific density calculated according to the Eq. (1):

$$\text{Density } (D) \quad (1)$$

Where  $a$  is the laminate mass in air,  $b$  the weight of the displaced water by the laminate and  $0.9976 \text{ g mL}^{-1}$  the deionized water density at  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 2.5.1.2. Water absorption

The water absorption capacity (WA) of dried powdered resins (C-stage) was determined by common methods for plastics (ISO 62, 2008). Samples ( $4 \pm 0.2\text{g}$ ) were (i) immersed in 50 mL of distilled water at room temperature for 24 h (Method A). In the same condition samples were (ii) periodically removed and weighted each time until apparent saturation (Method B). The saturation was defined when the samples reached constant mass (accuracy of 0.1 mg).

### 2.5.2. Durability

#### 2.5.2.1. Chemical resistance

Chemical resistance was evaluated following the standard method for plastics (ASTM D 543-9, 2001). Cured laminates (15 length x 5 width x 3mm thickness, nominal surface:  $2.7 \pm 0.3\text{cm}^2$ ) were immersed under stirring in 100 mL of HCl 37 % (12N), HCl (1N), NaOH (1N) and NaCl (1N) during 24 h at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Solvent resistance was tested at room temperature in the same conditions, using carbon tetrachloride,

toluene, diethyl ether, tetrahydrofuran (THF), acetone, ethyl acetate, N,N dimethyl formamide (DMF) and ethanol, all from Sigma Aldrich, and water. In addition, a mixture of ethanol:water (3:1) was used at 80 °C.

The percentage of dry weight loss (DWL) was calculated according to the Eq. (2).

(2)

CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy was used to monitor chemical changes after alkaline treatment in the supernatant. To that aim the alkaline-supernatant (10 mL) was suspended in 15 mL of absolute ethanol (Sigma Aldrich) and centrifuged during 10 min at 5 °C. The sediment washed twice with 5 mL of distilled water and freeze-dried during 48 h. Catechinic acid (6-(3,4-dihydroxyphenyl)-7-hydroxy-2,4,9-bicyclo[3.3.1]nonatrione)/diaryl 2-propanol mixture was synthesized according to Navarrete *et al.* (2011). The alkaline-degradation products of *P. pinaster* tannin was used as reference for NMR assignment.

#### 2.5.2.2. Fire resistance (flame rating)

The flammability tests were carried out by the UL 94 (levels: V-0, V-1, V-2) vertical flame rating methodology (Gardziella *et al.*, 2000). Specimens (30 length x 10 mm width) were subjected to a flame for 10 s, and then removed until the flame extinguished. The time for extinguishment was recorded with a stopwatch. The flame test was repeated twice. Two sets of five specimens were tested with thickness of either 5 or 10 mm (nominal surfaces:  $10 \pm 0.2$  or  $14 \pm 0.4\text{cm}^2$ , respectively). The flaming combustion ( $t_{5n}$ ) was defined as the cumulative burning time after flame application on five replicates. Total flaming combustion ( $t_{\Sigma}$ ) was defined as the cumulative burning time on for specimens in both thicknesses.

#### 2.5.3. Thermal properties

##### 2.5.3.1. Thermal stability (TGA)

Thermogravimetric analysis was performed on a Pyris 1 TGA instrument (Perkin-Elmer, Germany). Approximately  $6 \pm 2\text{mg}$  of cured resins were heated at  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$  to 600 °C under  $20\text{mLmin}^{-1}$   $\text{N}_2$  flow. The degradation temperature ( $T_d$ ) was determined from the temperature peak obtained in the 1st derivative curve.

### 2.5.3.2. Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC analysis was performed on a Perkin-Elmer DSC-8500 instrument. Cured resin samples ( $7 \pm 3$ mg) were sealed in high pressure steel pans and heated from 50 to 160 °C at  $20^\circ\text{Cmin}^{-1}$  under  $20 \text{ mLmin}^{-1}$   $\text{N}_2$ -flow. The sample was then cooled back to 50 °C at  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , and heated again from 50 to 250 °C. The resin glass transition temperature ( $T_g$ ) was taken as the mid-point in the  $C_p$  step on the 2nd heating cycle.

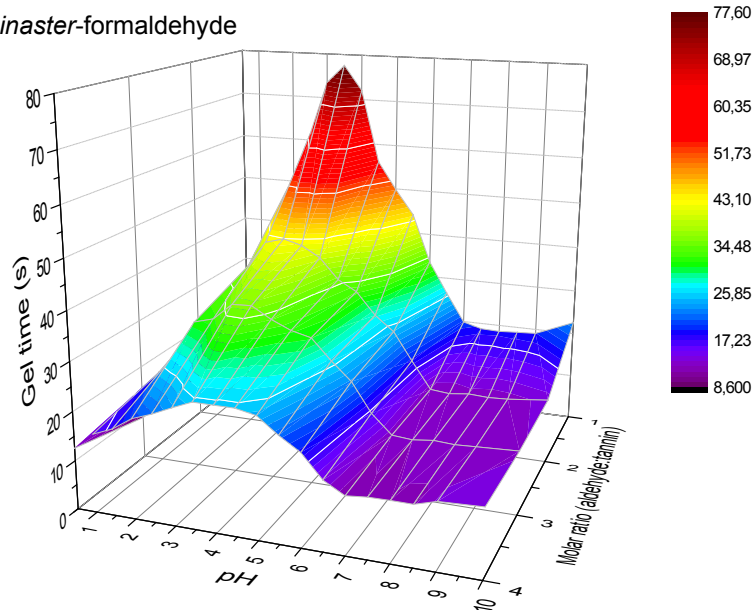
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. *P. pinaster* tannin-aldehydes gelation

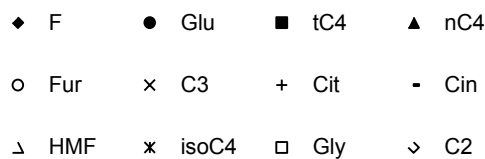
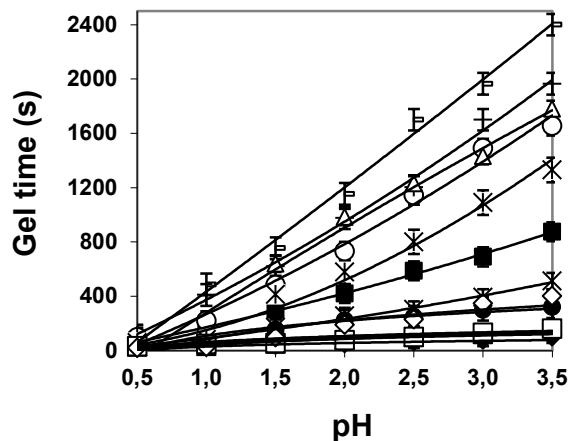
The pH dependency of CTs/A gelation time is typical of phenolic systems, whereby gel formation is catalyzed by basic and very acidic conditions and is slowest at natural pH (Fig. 2a) (Meikleham and Pizzi, 1994). In contrast to gelation in phenol, mimosa or quebracho tannins with F (on the order of a minutes), the gel time in the tannin-aldehyde system is extremely short, on the order of seconds (Fig. 2b). Shorter gel time is ascribed to the large nucleophilicity of pine CTs (Pizzi, 1994).

CTs gel fastest with F and di-aldehydes increasing chain length appears to retard gelation presumably due to the stabilizing effect of the bulky chain during the acid-catalysis (Fig. 2b). Noticeably, the catalytic power of acids on the tannin-aldehyde gelation significantly increases with aldehyde chain length (Fig. 2c). Similarly gelation is more easily catalyzed (sensitive to pH variation) for monofunctional aldehydes than for difunctional ones. In other words, while gelation takes longer for long chain length aldehyde and tannin compared to F,  $\text{H}^+$  catalysis is much more efficient for those systems, so that one can more easily tailor reactivity and gel time with pH in bulky aldehydes.

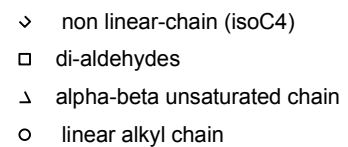
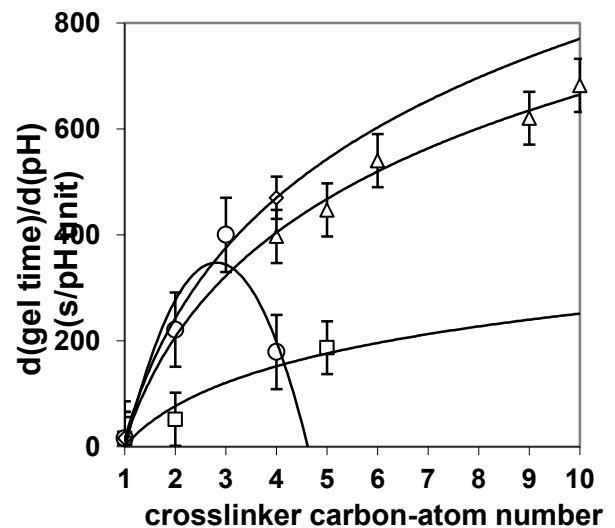
*P. pinaster*-formaldehyde



(a)



(b)



(c)

**Fig. 2.** Reactivity of *P. pinaster* tannin-aldehydes at 96°C. (a) Gelation surface of tannin-F system. (b1) Gel time during acid catalysis (T:A, 1.0:0.5). (c) catalytic power of H<sup>+</sup> on gelation as a function of aldehyde alkyl-chain length (T:A, 1.0:0.5). (n=5)

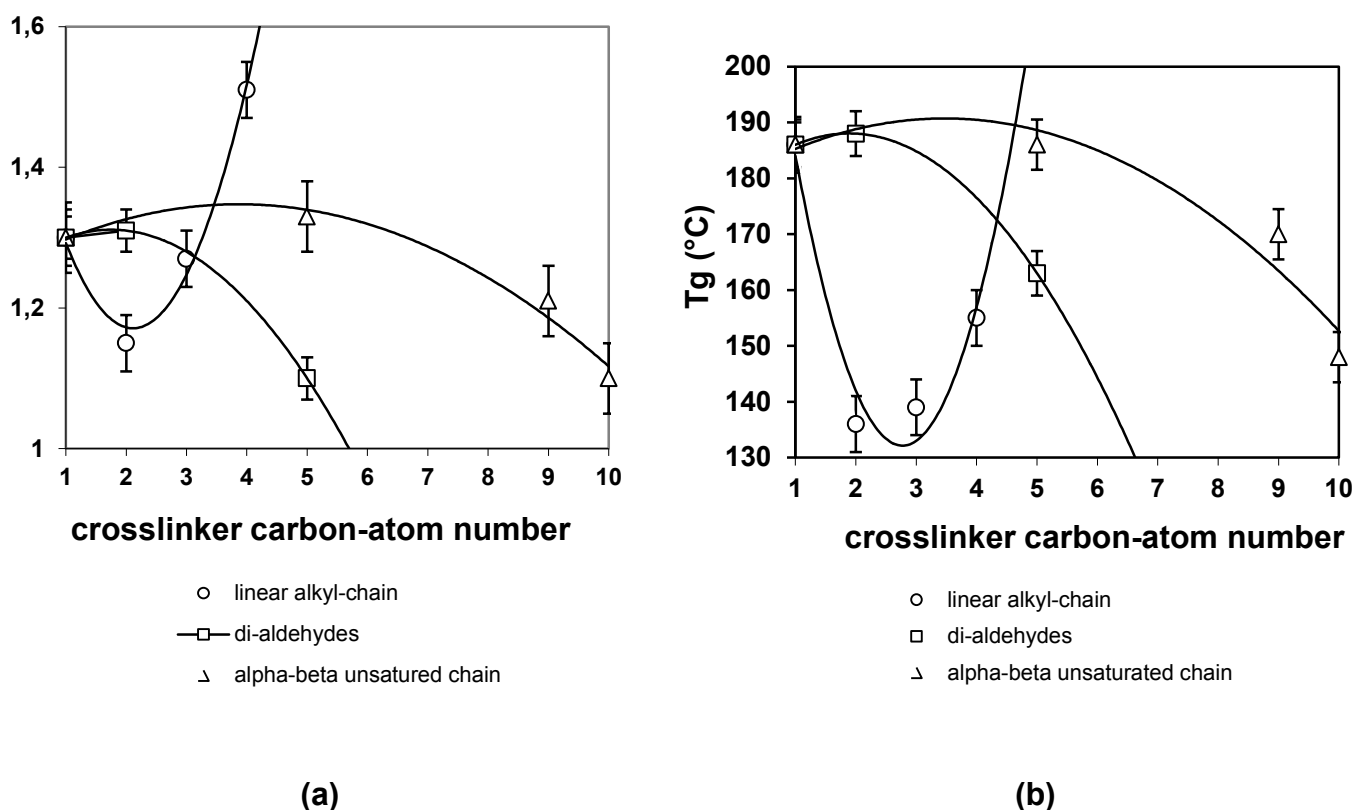
The faster gelation of *nC*<sub>4</sub> (180s) is surprising compared with the shorter-chain homologues (see Fig. 2b,c). This atypical reactivity was reported previously in kinetic studies and was attributed empirically to solubility factors (Rossouw *et al.*, 1980).

However, the gel time obtained in our study with two additional four-member aldehydes (*tC*<sub>4</sub> (874s) and *isoC*<sub>4</sub> (1330s)) containing different alkyl-chain configuration point out the aligned as well as the saturation of the chain as the most probable factors related to the fast gelation of *nC*<sub>4</sub> with *P. pinaster* tannin.

### 3.2. Structural/morphological characterization of the cured resin

#### 3.2.1. Bulk density

Prior to evaluating morphological properties of the C-stage resins, bulk density was measured. Negligible differences between the used methods were noticed. The bulk density values are in the range reported for amorphous polymers (0.8-1.8gcm<sup>-3</sup>) (Kholodovych and Welsh, 2007). However, values are higher than traditional phenolic resins (0.3-0.8gcm<sup>-3</sup>) presumably as a result of the higher functionality/possible crosslinking sites of the polyflavonoid oligomers, compared to phenol/resorcinol novolac resins (Gardziela *et al.*, 2000). The bulk density of the powdered C-stage resin was conditioned by the aldehyde alkyl-chain and structure (Fig. 3a).



**Fig. 3.** (a) Bulk density of *P. pinaster* tannin-aldehyde C-stage resins as a function of aldehyde chain length and structure (CTs:A, 1.0:0.5) for laminate samples. (n=3). (b) *T<sub>g</sub>* behavior of *P. pinaster* CTs-aldehyde resins (second cycle) heated at 20°Cmin<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub>-flow (T:A, 1.0:0.5). Note: *T<sub>g</sub>*(*P. pinaster* tannin): 134.6 ± 5.2°C.

When  $\alpha\beta$ unsaturated-chain- and di- aldehydes were used, density decreased with chain length in accordance with the expected trend (van Krevelen and Hoftyzer, 1969). The opposite trend is however observed for the linear alkyl- monofunctional aldehydes, whereby density increases with chain length. With longer alkyl chains substituting and condensing of CTs, the packing ability of the polymer is not compromised so that mass increases without similar volume increase. This behavior seems to describe a close-packed structure when the alkyl-chain becomes bigger.

### 3.2.2. Water absorption (WA)

The water absorption in polyphenolic resins mainly depends on cross-link density and the interaction between water molecules and -OH group from phenolics and methylol functionalities provided by the curing reaction in network chains. Factors such as the free volume, the network structure and the development of microdamage also must be considered. The tannin resins prepared in this study with aldehyde content between 0.5 to 1.5 moles to tannin (1.0 mol) appear highly waterproof, exhibiting negligible values of water absorption during 24 h (WA:  $1.4 \pm 0.2\%$ ), even after 360 h of prolonged exposure (WA:  $2.8 \pm 0.6\%$ ).

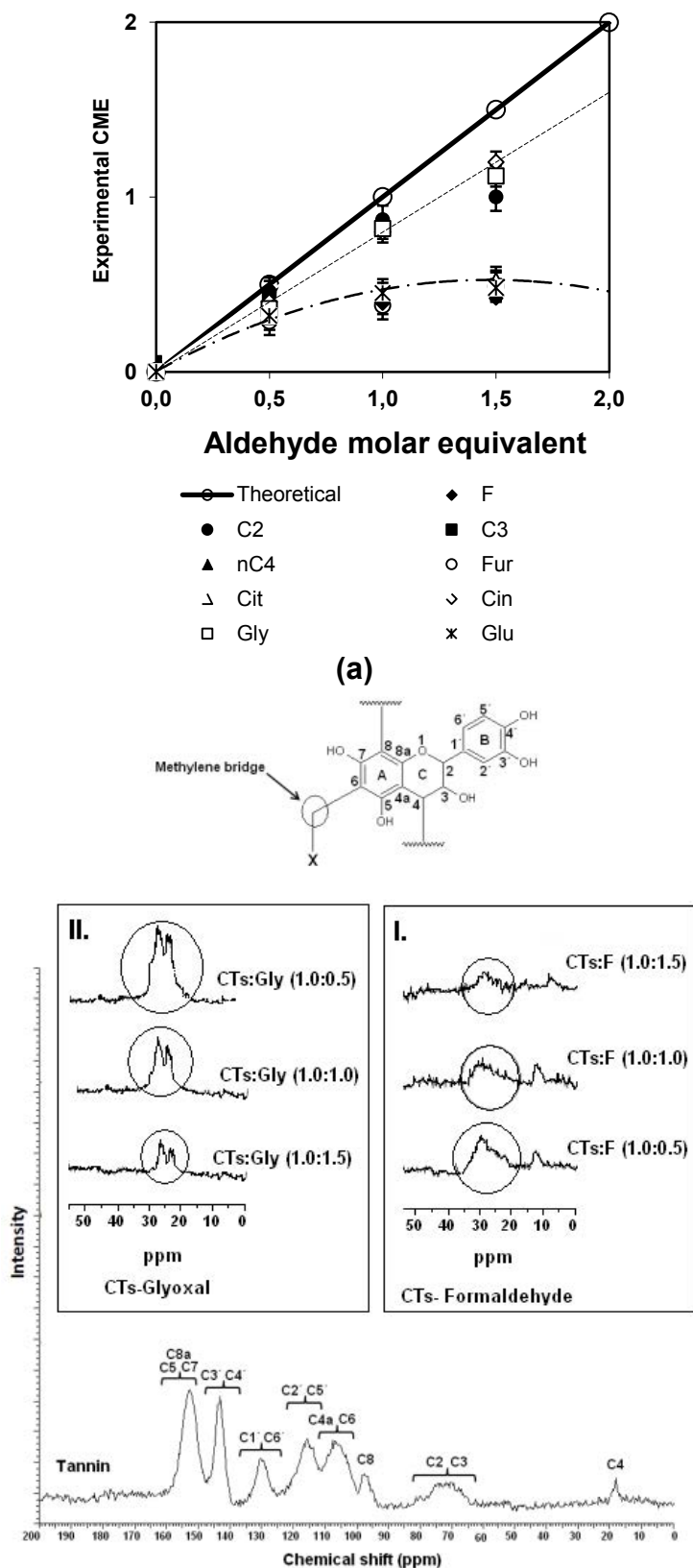
### 3.2.3. Evidence of reaction efficiency

#### 3.2.3.1. Elemental analysis

Changes in elemental composition of hydrocarbon pre- and polymers are expected upon grafting, polymerization and modification of cross-link density (Mark, 2007). For known reaction molar ratio, comparing the theoretical product composition (assuming 100% reaction efficiency) to the actual elemental composition reveals the reaction efficiency (García *et al.*, 2014). In Fig. 4a, the experimental carbon molar equivalent increases with aldehyde molar ratio in the original resin formulation, but at a lower rate than expected.

This is especially visible for F, C<sub>3</sub>, nC<sub>4</sub>, Cit, Fur and Glu, the loss of reactivity of these aldehydes towards tannin with ratios higher than 1:1. For resins synthesized with C<sub>2</sub>, Cin and Gly (Fig. 4a) a linear relationship is found between the experimental carbon molar equivalent and starting aldehyde molar ratio with less severe loss of reaction efficiency at high aldehyde content. Evidently, with aldehyde contents higher than CTs:A of 1:1, the aldehyde is not integrated in the reaction product.





**Fig. 4.** Evidence of differences in reaction efficiency. (a) Relationship between elemental composition of powdered C-stage *P. pinaster* resins in terms of Carbon molar equivalent and

added aldehyde content. (b) CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of *P. pinaster* tannin and the corresponding methylene bridge region of (I.) CTs-F, (II.) CTs-Gly resins.

### 3.2.3.2. CP/MAS $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy

The CP/MAS spectra of *P. pinaster* tannin and of corresponding tannin-F and tannin-Gly cured resins are shown in Fig. 4b and assignments made based on literature (Asakura and Ando, 1998) as: 153.2 (C5, C7 C8a), 144.2 (C3', C4'), 130.1 (C1', C6'), 116.8 (C5'), 114.5 (C2'), 106.0 (C4a, C6), 97.0 (C8), 74.5 (C2, C3 broad) and 18.0 (C4).

The same signals were observed for the resins with the addition of the broad methylene carbon ( $\delta$ : 20-38ppm) indicative of condensation between hydroxymethyl tannins into methylene bridge.

Methylol functionalities as Ar-*ortho*-CH<sub>2</sub>OH ( $\delta$ : 58-60ppm) are not observed as expected (Holopainen *et al.*, 1997; Kricheldorf *et al.*, 2004). In addition, the methylene signal intensity decreases with F (Fig. 4(I)) and increase with Gly content in formulation (Fig. 4(II)). This corroborates the expectation that above 1:0.5 molar ratio, excess F is not incorporated in the resin. This is expected for acid-catalyzed phenolic resin, normally prepared in excess of phenol.

Accordingly to the evolution of the methylene bridge two groups are considered. C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>-, Glu- and Cit- based resins spectra shows decreasing methylene bridge signal intensity at the highest aldehyde content in formulation (F- type behavior), whereas C<sub>2</sub>-, Fur- and Cin- exhibited and inverse trend (Gly- type behavior). This suggests that with these aldehydes condensation is more efficient also at higher molar ratio. Whether the aldehyde is roughly grafted or truly bridging flavonoid sites, can not be ascertained for this spectra data alone.

## 3.3. Evidence of network formation

### 3.3.1. Sol/gel fraction estimation

Network formation can however only be ascertained chemically if the resin becomes insoluble; to evaluate the extent of network formation in the C-stage resin, sol/gel fraction were measured in eight different solvents.

Prolonged immersion at room temperature in eight organic solvents reveals negligible solubilization values ( $\leq 2 \pm 0.3\%$ ). However, when resins were immersed in ethanol: water (3:1) at 80 °C during 24 h the sol/gel fraction increased to  $10.1 \pm 0.7\%$ . With such sol/gel fraction, it is clear that the resins consist of network or highly branched condensation material, since tannin themselves are highly soluble in ethanol and water as well as in ethanolic aqueous solutions (García *et al.*, 2014).

### 3.3.2. DSC analysis

The  $T_g$  values reflect the rigidity of an amorphous polymer and impact mechanical and dimensional properties (Mark, 2007). Substantial  $T_g$  changes were observed according to the molar ratios and aldehyde-type (Fig. 3b).

All resins have a higher  $T_g$  than the pure tannin demonstrate build up of rigidity and network.

The  $T_g$  shows different behaviors according to the bulky-chain. Increasing the chain length from F- to C<sub>2</sub>- results in a drastic change in  $T_g$ ; this could be a sign that with C<sub>2</sub> graft occurs instead crosslinking. However, the linear-chain pendant attached to the polymer backbone raises the  $T_g$  from C<sub>2</sub>- to nC<sub>4</sub>- as a typical effect for pendant group to a polymer backbone.

Changes in  $\Delta T_g$  can be explained considering differentiated aliphatic bulky chain-chain interactions, conditioned by the molar ratios between reactants (van Krevelen and te Nijenhuis, 2009).

When  $\alpha\beta$ unsaturated-chain- and di- aldehydes are used as crosslinkers  $T_g$  also decreases with chain length.  $T_g$  changes in aldehydes containing aromatic rings may be associated to the proximity to the polymer backbone of the furanic pendant in Fur, compared to the relatively distanced benzenic-ring in Cin, which introduce lower degree of steric hindrance.

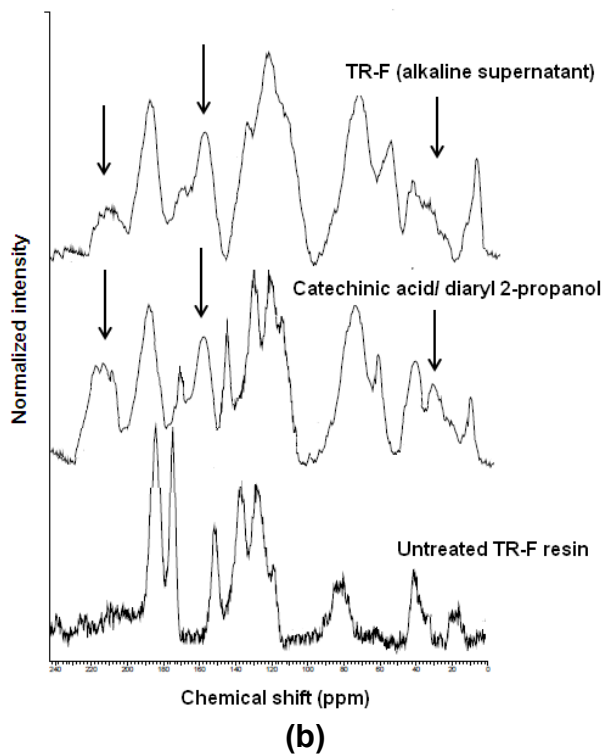
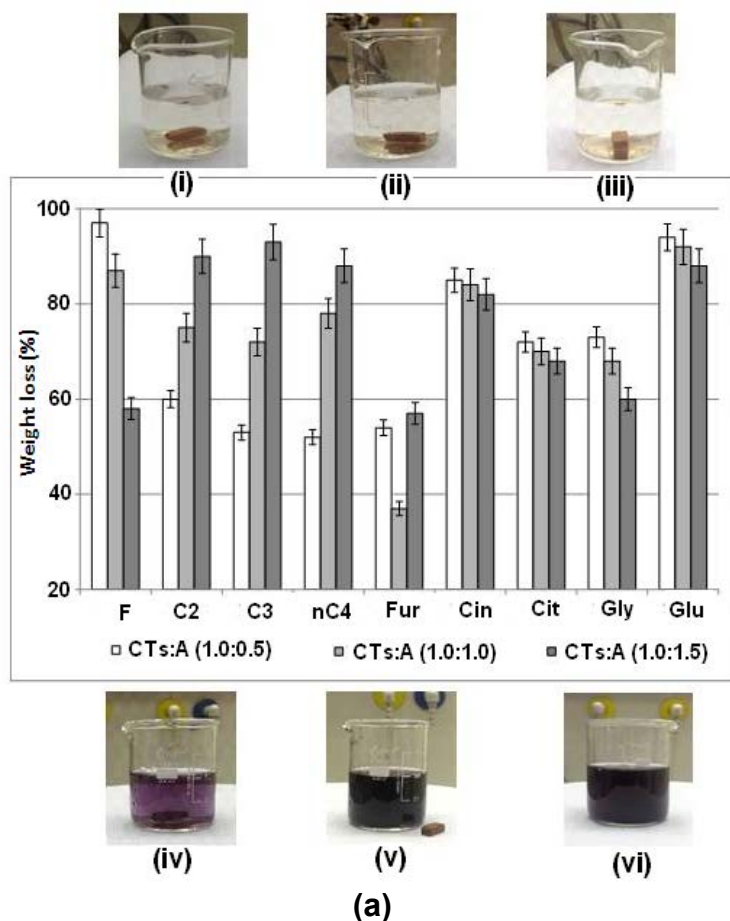
## 3.4. Resin Durability

### 3.4.1. Chemical resistance

Electrolytic exposure of resins to NaCl (1N) also resulted in negligible degradation (DWL  $\leq 2 \pm 0.3\%$ ) (Fig. 5a(i)). The acid treatments (HCl, 1 and 12N) of laminates shows a non-selective degradation at 40 °C (DWL:  $20 \pm 7\%$ ), except when F was used (DWL<sub>CTs-F</sub>:  $38 \pm 4\%$ ). In addition, the acid-degradation values were not influenced by molar ratios.

However, significant alkaline degradation (NaOH, 1N) of resins occurs and appears to vary with the molar ratio and nature of the aldehyde (Fig. 5a (main chart)).

Prepared resins with alkyl chain- and di- aldehydes crosslinker were less influenced by the molar ratio regarding alkaline degradation. However the higher degradability of F-derived resins at specific tannin-F ratio (1:0.5) is unexpected considering the highest methylene bridge signal on the CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR spectrum (see Fig. 4b(I)). This inverse behavior regarding molar ratio could be explaining considering apparent higher stress-linkage during the network formation.



**Fig. 5.** (a) Chemical degradability of *P. pinaster* tannin-aldehyde laminated resins after 24 h of alkaline (NaOH, 1N) exposure at 40 °C. Insert chemical treatment based in DWL: (i) (NaCl (1N), D <1.5%wt), (ii) (Ethanol, <2%wt), (iv) (DMF, D <1.7%wt), (v) (HCl (1N), D <40%wt), (vi) (HCl (12N), D <40%wt), (f) (NaOH (1N), D >90%wt). (b) CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR

characterization of alkaline-solubilized supernatant fraction (CTs:F, 1.0:0.5) after chemical immersion of *P. pinaster*-F resin. DWL: dry weight loss. Note: weight loss of tannin as control: 100%

The high degradation values of CTs-A resins may be explained by the well-known degradation and solubilization of tannates in alkali. Under alkaline conditions, the C<sub>15</sub> flavonoid unit opens up (into diaryl 2-propanol and catechinic acid) via C-ring cleavages and A-ring aromaticity loss. These products enhance the solubilization of the polycondensates into NaOH (Meikleham *et al.*, 1994; Hashida and Ohara, 2002). The occurrence of these chemical cleavages in the tannin resins is confirmed by CP/MAS NMR detection of specific diagnostic signals at  $\delta$ : 200, 176,  $\delta$ : 163 and  $\delta$ : 20-50ppm (Fig. 10) which evidence the loss of the C<sub>15</sub> integrity (Navarrete *et al.*, 2011).

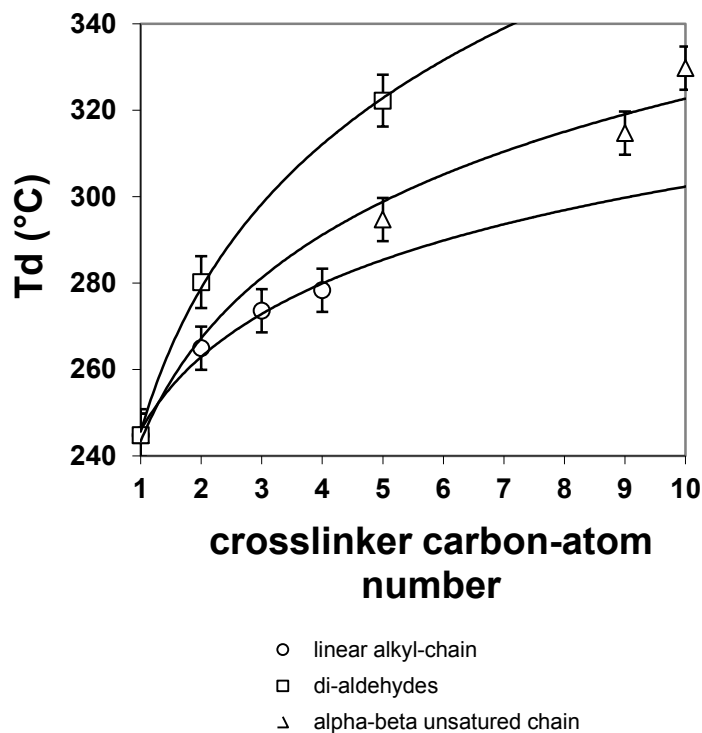
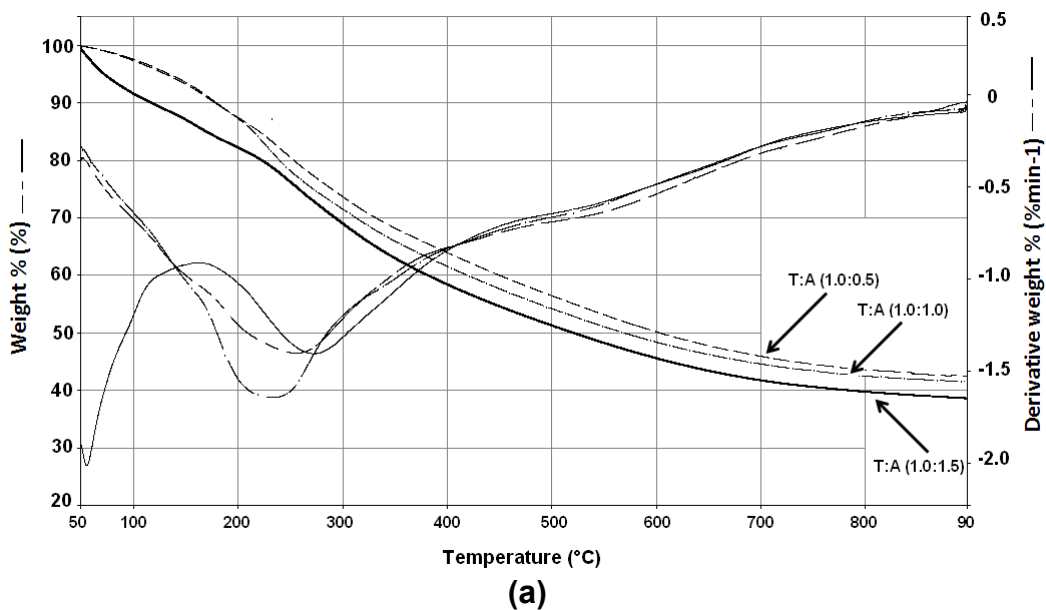
#### 3.4.2. Fire resistance

The fire rating vertical test attested to a low level of flammability, with all tested resins being classified within the V-0 group, characterized by flaming combustion for less than 10s ( $t_{n5}$ : 4  $\pm$ 2s) after either test flame application. Total flaming combustion time did not exceed 50s ( $t_{\Sigma}$ : 21  $\pm$ 9s) and total flaming particles or glowing combustion were always extremely short ( $t$ : 2  $\pm$ 0.7s) after removal of the test flame.

However, prepared resins with Glu ( $t_{\Sigma}$ : 22  $\pm$ 2s), Cit ( $t_{\Sigma}$ : 25  $\pm$ 1s) and Cin ( $t_{\Sigma}$ : 30  $\pm$ 3s) show significant increase of flammability in comparison to the others. The higher proportion of carbon and hydrogen of these specific aldehydes apparently enhances the resin flammability.

#### 3.4.3. Thermal stability (TGA)

The thermal decomposition of tannin-F resins shows a gradual degradation process ascribed to postcuring (60-200°C), thermal re-forming (200-240°C) and ring-stripping (>240°C) (Learmonth and Searle, 1969) and resulting in a highly pyrolysed residue (Fig. 6a).  $T_d$  exhibited a strong positive relationship with the aldehyde alkyl-chain length (Fig. 6b) longer aldehydes result in higher thermal stability. At equivalent chain length, tannin resins prepared with  $\alpha\beta$ unsaturated-chain- and di- aldehydes showed greater thermal stability over linear alkyl aldehydes.



**Fig. 6.** Thermal behavior of *P. pinaster* tannin-aldehyde resins using a heat rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ . (a) Thermogram of T-F resins. (b)  $T_d$  according to the crosslinker alkyl-chain (T:A, 1.0:0.5).

This thermo-protective effect of the bulky-chain can be explained considering the conjugated insaturation in Fur, Cit and Cin that favors multiple cross-link points as well as high thermal stability (Opresnik *et al.*, 1988). On the other hand, di-aldehydes (Gly

and Glu) may be leads polycondensation by two electrophilic reactive sites resulting in an apparent high cross-linked network typical in bifunctional crosslinker (Pielichowski and Njuguna, 2005). The higher  $T_d$  of CTs-Gly compared to CTs-Glu may be explained based on the differenced reactivity conditioned by the spacing between both carbonyl groups.

#### **4. CONCLUSIONS**

A strong structure-property relationship in polyflavonoid-aldehydes novolac resins was established. Chemical structure of crosslinker plays a critical role in acid-catalyzed polycondensation. Less reactive aldehydes than F promotes highly performance resins. The crosslinker bulky-site dictates a high differentiation in terms of physicochemical properties. TR-A prepared with glyoxal, furfural and cinnamaldehyde show significative thermal and durability properties to be used as thermosetting biopolymer in material engineering.

#### **ACKNOWLEDGMENTS**

The authors would like to thank to WoodWisdom-Net Research Program and ERA-NET Bioenergy for the support under the Project entitled “Bark Valorization into Insulating Foams and Bioenergy” (BIOFOAMBARK). The Project is funded by the Federal Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection through the Agency for Renewable Resources in Germany. The financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft for a Mercator Gast Professur to W.G. Glasser is acknowledged with gratitude. The authors would like to thank Mrs. Elke Stibal, Mrs. Anayancy Osorio-Madrazo and Mr. Alfred Hasenhind for their technical assistance and support.

#### **REFERENCES**

- Asakura, T., Ando, I. 1998. Solid State NMR of Polymers, Volume 84 (Studies in Physical and Theoretical Chemistry) Elsevier editorial. 999p.
- ASTM D 543-9. 2001. Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents. 7p.
- ASTM D792-08, 2008. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. 6p.
- Binetti, R., Costamagna F.M., Marcello, I. 2006. Development of carcinogenicity classifications and evaluations: the case of formaldehyde. Ann Ist super sanità. 42, 132-143.
- BS 2782 Part 8 (Method 835 A). 1980. Determination of gelation time of phenolic resins using a hot plate.

- Dongre, R.N., Ponrathnam, S., Nadkarni, V.M. 1985. Phenol-crotonaldehyde resins. 1. Synthesis and characterization of acid-catalyzed resins. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24, 561-565.
- García, D.E., Glasser, W.G., Pizzi, A., Osorio-Madrado, A., Laborie, M.-P. 2013a. Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark. *Ind. Crop Prod.* 49, 730-739.
- García, D.E., Glasser, W.G., Pizzi, A., Osorio-Madrado, A., Laborie, M.-P. 2014. Synthesis and physico-chemical properties of hydroxypropyl tannins from maritime pine bark (*Pinus pinaster* Ait.). *Holzforschung*, 68, 411-418.
- Gardziella, A. L.A. Pilato, A. Knop. 2000. *Phenolic Resins Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. 2<sup>nd</sup> edition. 560pp.
- Hashida, K., Ohara, S. 2002. Formation of novel catechinic acid stereoisomer from base-catalyzed reactions of (+)-catechin. *J. Wood Chem. Technol.* 22, 11-23.
- Holopainen, T., Alvila, L., Rainio, J., Pakkanen, T.T. 1997. Phenol-formaldehyde resin resins studied by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and differential scanning calorimetry. *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 1183-1193.
- ISO 60. 1977. *Plastics-Determination of apparent density of material that can be poured from a specified funnel* 10p.
- ISO 62. 2008. *Plastics. Determination of water absorption*. 5p.
- Kholodovych, V. and Welsh, W.J. 2007. Densities of Amorphous and Crystalline Polymers. In: *Physical Properties of Polymers Handbook second edition* (Ed. James E. Mark) 1096pp.
- Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., Swift, G. 2004. *Handbook of Polymer Synthesis: Second Edition (Plastics Engineering)*. Boca de Ratón, FL. CRC Press p. 984
- Lacoste, C., Basso, M.C., Pizzi, A., Laborie, M.-P., García, D.E., Celzard, A. 2013. Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde. *Ind. Crop Prod.* 45, 401-405.
- Learmonth, G.S. and Searle, D.P. 1969. Thermal degradation of phenolic resins. V. *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 437-443.
- Mark, J.E. 2007. *Physical Properties of Polymers Handbook second edition*. 1096pp.
- Meikleham, N.E., Pizzi, A. 1994. Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53: 1547-1556.
- Navarrete, P., A. Pizzi, A., Bertaud, S. Rigolet. 2011. Condensed tannin reactivity inhibition by internal rearrangements: detection by CP-MAS <sup>13</sup>C NMR Maderas. *Ciencia y tecnología* 13, 59-68.
- Opresnik, M., Šebenik, A., Žigon, M., Osredkar, U. 1988. Synthesis and characterization of resins from 4-ethylphenol and cinnamaldehyde. *Macromol. Mat. Eng.* 160, 155-162.
- Pielichowski, K., Njuguna, J. 2005. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology. 306 p.
- Pizzi, A, 1980. Tannin-based adhesives. *J. Macromol. Sci. Chem. Ed.* C18(2), 247-315.
- Pizzi A. 1994. *Advanced wood technology*. New York: Marcel Dekker 289 p.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1993. A Comparative C<sup>13</sup> NMR Study of Polyflavonoid Tannin Extracts for Phenolic Polycondensates. *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 2105-2113.
- Rossouw, D. du T., Pizzi, A., McGillivray, G. 1980. The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tannins with aldehydes. *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 3323-3343.



- van Krevelen, D.W., Hoftyzer, P.J. 1969. Prediction of polymer densities J. Applied Polym. Sci. 13, 871-881.
- van Krevelen, D.W., te Nijenhuis, K. 2009. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. Elsevier Ltd. 1030pp.
- Wang, M., Leitch, M., Xu, C. 2009. Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. Eur. Polym. J. 45, 3380-3388.
- Wang, M., Yua, Z., Cheng, S., Leitch, M., Xu, C. 2010. Synthesis of novolac-type phenolic resins using glucose as the substitute for formaldehyde. J. Appl. Polym. Sci. 118, 1191-1197.
- Zhang, Y., Luo, X., Wang, X., Qian, K, Zhao, R. 2007. Influence of temperature on formaldehyde emission parameters of dry building materials. Atmospheric Environment 41, 3203-3216.
- Zhu, J.Y., Zhang, X., Pan, J. 2011. Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Fibers from Forest Biomass. American Chemical Society Symposium Serie Vol. 1067. 526 pp.

### *3. Propriétés des mousses de tannins avec différents agents moussants*

---

Des mousses rigides tannins/furaniques basées sur des matières premières d'origine naturelle ont un bon potentiel pour remplacer les mousses de polyuréthane ou phénoliques dans certaines applications. Jusqu'à présent, la technique majeure de formulation des mousses à base de tannins est basée sur le moussage physique, c'est-à-dire que les pores sont créés par évaporation d'un agent dit « moussant ». L'éther diéthylique (DE) est historiquement l'agent moussant utilisé. Dans cette étude, on a comparé l'effet du pentane, un agent moussant similaire, utilisé par l'industrie, et de coût plus faible. Pour cela, des mousses ont été préparées avec soit du DE, soit du pentane, soit un mélange des deux.

L'utilisation du pentane permet d'étendre significativement les masses volumiques des mousses tannins/furaniques jusqu'à  $180 \text{ kg/m}^3$  pour une même quantité d'agent moussant introduite. La masse volumique des mousses de DE et de pentane sont de  $30 \sim 80 \text{ kg/m}^3$  et  $120 \sim 180 \text{ kg/m}^3$ , respectivement. Des mousses de masses volumiques intermédiaires ( $80 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ ) peuvent être préparées par le mélange DE/pentane (1 :1). La taille des cellules de mousses de pentane est plus grande que celle des mousses de DE pour des masses volumiques comparables. Les conductivités thermiques minimales pour les mousses de DE et de pentane sont par conséquent, différentes. Leurs mesures ont été déterminées pour la première fois, et le moyen de diminuer cette conductivité est suggéré dans la discussion. De plus, les résultats mécaniques ont aussi été déterminés et indiquent que la taille des cellules ne joue pas de rôle significatif dans la résistance en compression de ces mousses.

Ces résultats ont été observés sur des mousses préparées avec des tannins de mimosa et restent applicables dans le cas des mousses de tannins de procyanidines, comme on le montrera au fil de la caractérisation des propriétés de cet autre type de mousses dans d'autres publications.

**Mots clés** : Tannin furanic rigid foam, Different blowing agent, Cell size, Thermal conductivity; Mechanical property.

## **Intitulé de la publication: “Physical properties of tannin/furanic resin foamed by different blowing agent”**

***Bioresources, 2013, Volume 8, Issue 1, pages 743-752***

***Auteurs: X. Li, C. Lacoste, A. Pizzi, V. Fierro, A. Celzard***

### **ABSTRACT**

Tannin/furanic rigid foam based on raw materials of natural origin could be used instead of polyurethane and phenolic foams in many future applications. In this study, diethyl ether (DE), pentane and the mixture of pentane and DE were used to get tannin/furanic foams with different microstructures. It was found that the density of organic tannin/furanic foam could significantly extend the range of bulk densities up to 180 kg/m<sup>3</sup> by using pentane as the blowing agent. The density of DE and pentane foams is 30 ~ 80kg/m<sup>3</sup> and 120 ~ 180kg/m<sup>3</sup>, respectively. Foams with density of 80 ~ 120kg/m<sup>3</sup> can be prepared by the mixture of DE and pentane. The cell size of the pentane foams was found to be larger than that of DE foams with comparable density. Both DE and pentane foams present a sudden increase in mean cell size when the relative density decreases. Thermal conductivity and mechanical properties were determined for the two foam types at the same density but different cell size. The minimum thermal conductivities for DE and pentane foams were determined for the first time, and the way to lower the thermal conductivity of such foam is suggested. Additionally, mechanical results indicate that cell size does not play a role in these foams compressive strength.

### **1. INTRODUCTION**

Foams based on metals, ceramics, PU, PF, polyolefin, etc., are commercial materials of increasing interest. However, new tannin/furanic rigid foams have shown to present the following advantages: low cost, about 95% of the constituent raw material are from renewable sources, high thermal insulation, good mechanical properties and excellent fire resistance (Meikleham and Pizzi, 1994; Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2009; Celzard et al., 2010). Moreover, their high carbon yield makes it to be an excellent precursor candidate for cellular vitreous carbon (Tondi et al., 2009).

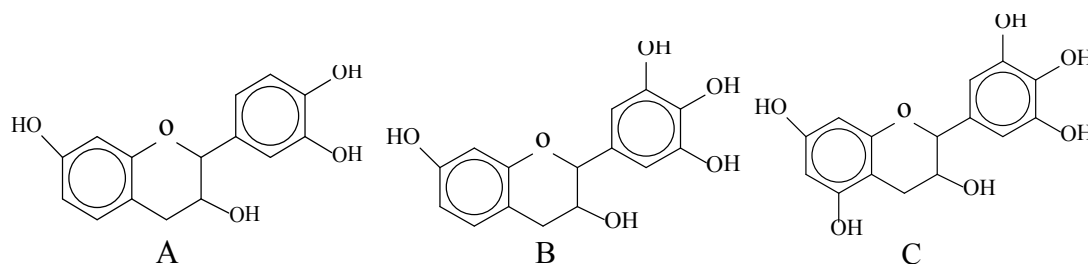
For foam material, the microstructure is of utmost important for its properties and applications. Recent work has shown that pMDI (polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate) can be used to modify the cell structure of tannin/furanic foams (Li et al., 2012). However, pMDI is expensive and difficult to disperse. Until now, all of the works about tannin/furanic foam were conducted with diethyl ether as blowing agent. When the

density of foam is higher than  $80 \text{ kg/m}^3$ , it becomes difficult to control the density by the proportion of diethyl ether. Especially when density was higher than  $160 \text{ kg/m}^3$ , the foams were always flawed (Zhao W., et al., 2010). Pentane has been widely used in PF foams as it is available at low cost and presents low toxicity. Considering that pentane is not soluble before foaming (differently from DE), it will bring some difference in foam microstructure affecting foam performance. Thus, diethyl ether, pentane and mixtures of the two were all used as blowing agents. Density, cell size, thermal conductivity and mechanical properties were also measured. Thermal conductivity is a very important parameter for foams used in thermal insulation, hence the relationship of thermal conductivity and microstructure was also investigated.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Chemicals

Commercial mimosa tannin (*Acaia mearnsii*, de Wild) was supplied by the company SilvaChimica, which is predominantly composed of prorobinetinidins and contains more than 80% oligomers of A, B and C flavonoid units (Pasch et al., 2001), as is represented in Figure 1.



**Figure 1.** Mimosa tannin flavonoid unit

### 2.2. Formulation and Preparation

The formulation of the foams is given in Table 1. Water, furfuryl alcohol, formaldehyde, blowing agent and tannin were firstly mixed together under strong agitation. After that para-toluene-4-sulphonic acid were added under violent stirring for 20 s, and the foaming began after a short induction time. Black foam was thus obtained within few minutes. The foams were left in a constant temperature and humidity room for 3 days. Diethyl ether, pentane and the mixture of diethyl ether: pentane=1:1(w/w) were all used as blowing agent. The corresponding foams are called DE foam, pentane foam and DEP foam.

**Table 1 : Formulation of tannin/furanic foams with different blowing agent**

Component	Amount (g)
Water	6
Furfuryl alcohol	10.5
Formaldehyde (37% water solution)	7.4
Blowing agent	1 ~10
Tannin	30
Para-toluene-4-sulphonic acid (65% solution)	11

## 2.3. Measurement

### 2.3.1. Bulk density and mechanical test

The samples were cut in to 30×30×15 mm<sup>3</sup> specimens and the bulk density is defined as the weight of the bulk divided by its volume. The compression was tested with an Instron 4467 universal testing machine equipped with a 30 kN head at a constant load rate of 2.0 mm·min<sup>-1</sup>.

### 2.3.2. Scanning Electron Microscope

The samples were put into freezer under the temperature of -40 °C and then cut to 5 × 5 × 4 mm<sup>3</sup> for observation in a Hitachi S 4800 Scanning Electron Microscope (SEM) with a magnification of ×20.

### 2.3.3. Thermal conductivity

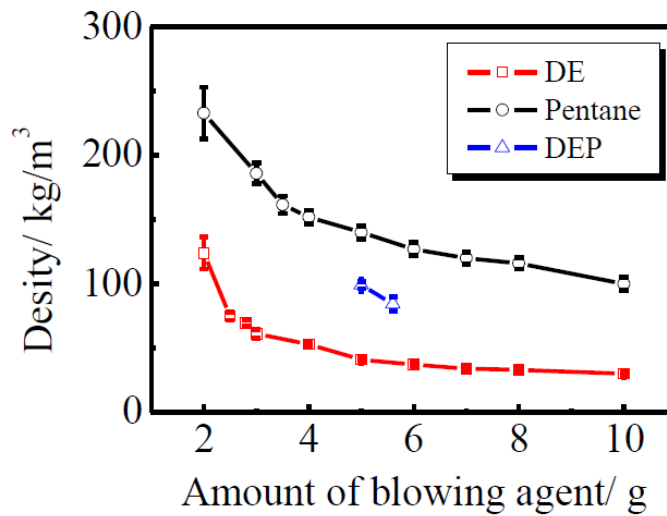
The samples were cut to 100 × 50 × 30 mm<sup>3</sup> and put into vacuum oven for 1 day to drive away any possible blowing agent in the foam. The thermal conductivity was measured by the Thermal conductivimeter FP2C (NeoTim) at room temperature with a sensor of 13.6 Ω □□power of 0.04 W and testing time of 180 s.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Density and SEM

The single most important structural characteristic of any foam is its relative density  $\rho_r$ , which is defined as  $\rho_r = \rho^* / \rho_s$ , where  $\rho^*$  is the bulk density and  $\rho_s$  is the skeleton density (sometimes is also called true density). Skeleton density  $\rho_s$  has been found to be 1,580 kg/m<sup>3</sup> (Celzard, et al., 2010). As it is expected, an increase in blowing agent always lowers the density of the foam, as shown is Figure 2. The error bars in Figure 2 indicate that it is more reliable and better repeatable to produce the foams with a density of 30 ~ 80 kg/m<sup>3</sup> by diethyl ether and to produce the foams with density of 120 ~ 180 kg/m<sup>3</sup> by

pentane. Foams with density in the 80 ~ 120 kg/m<sup>3</sup> range can then be produced by the mixture of DE and pentane.



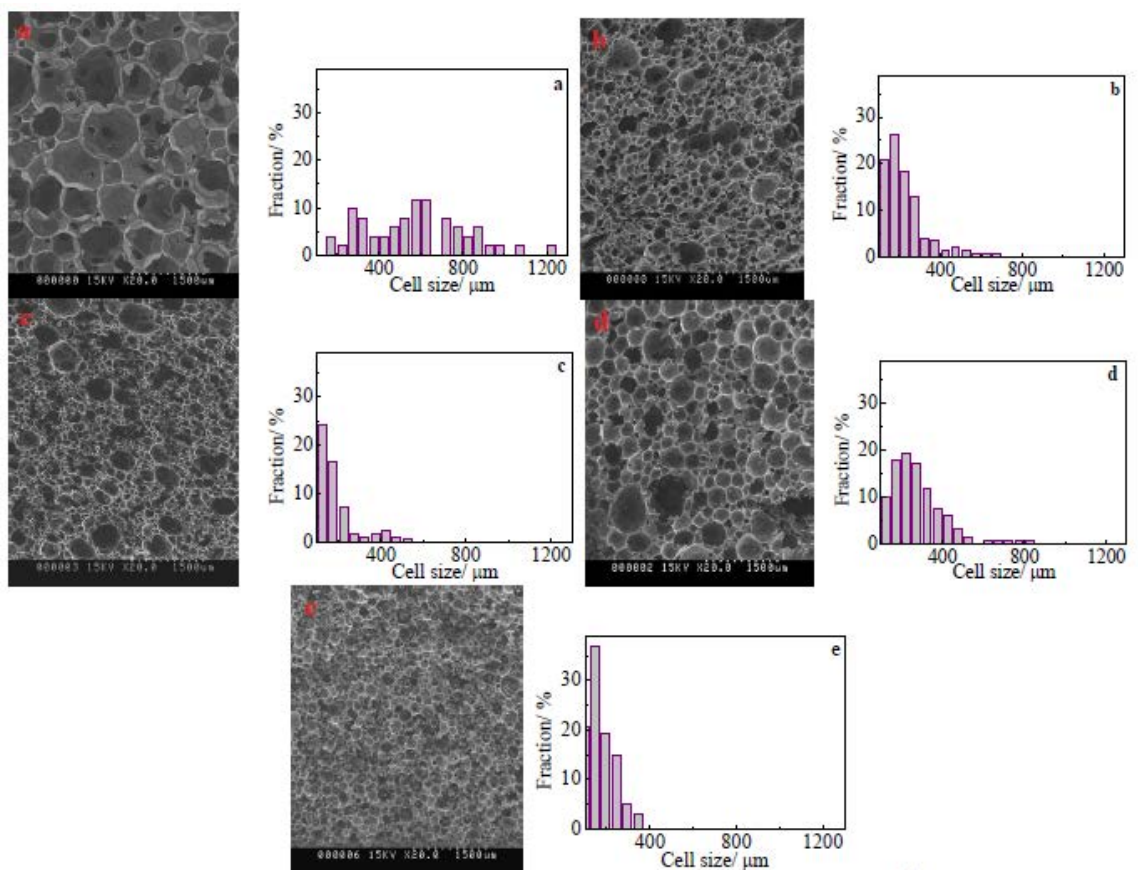
**Figure 2.** Relationship of density and amount of blowing agent for tannin/furanic rigid foams

More details about the microcellular structure of the foams are shown in Figure 3. The SEM photo clearly shows the each cell is made up by edges, cell walls (also called faces or membranes) and windows in the cell walls. In general, there is always one or two faces which present a small window, though most faces are intact. Furthermore, the cell walls are thinner than the cell edges so that it is difficult to tell a membrane from a window if the samples are not metalized before scanning by SEM (photos not shown). It is interesting to point out that, in Figure 3, the mixture of the two blowing agent did not bring different cell size distribution.

If the growing direction of the foam is defined as its z- axis, the plane perpendicular to such a z- axis is defined as the xy-plane. Previous work has shown that the cells are elongated in the direction of at z- axis. The mean cell diameter is defined by De Hoff and Rhines (1968)

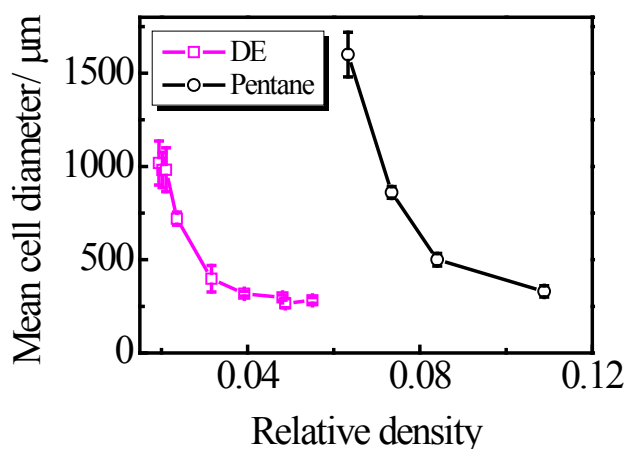
$$\bar{L} = \frac{1.5}{N_c} \quad (1)$$

where  $N_c$  is the number of the cells per unit length of a straight line lying parallel to each of the three principal directions. It has been proved that the cells are elongated along the z- axis. Here we only discuss the mean cell diameter in the xy- plane, which is shown in Figure 4. The cell size increases as the relative density decreases, especially when the relative density is lower than 0.03 for DE foams and 0.08 for pentane foams.



**Figure 3.** SEM of tannin/furanic rigid foams by different blowing agent: (a) DE foam with density of  $32 \text{ kg/m}^3$ ; (b) DE foam with density of  $62 \text{ kg/m}^3$ ; (c) DE foam with density of  $87 \text{ kg/m}^3$ ; (e) pentane foam with density of  $120 \text{ kg/m}^3$ ; (f) DEP foam with density of  $100 \text{ kg/m}^3$ .

Furthermore, in Figure 4, the mean cell sizes of pentane foams are larger than in DE foams at the same relative density, especially at lower densities. This is of consequence when the foam is used for metal absorption and/or catalyst carrier, where sometimes a large cell size is preferred.



**Figure 4.** Changes in mean cell diameter of tannin/furanic rigid foam as a function of relative density.

### 3.2. Thermal conductivity

Thermal conductivity is high important to foam materials (Venkatesan, et al., 2001; Klett, et al., 2004; Modesti, et al., 2004; De Micco et al., 2006). The effective thermal conductivity of the foam materials,  $\lambda^*$ , is considered to be made up by four factors (Gibson and Ashby, 1997),

$$\lambda^* = \lambda_s^* + \lambda_g^* + \lambda_c^* + \lambda_r^* \quad (2)$$

where  $\lambda_s^*$  is the heat conduction through the solid,  $\lambda_g^*$  is the conduction through the gas,  $\lambda_c^*$  is the convection within the wall, and  $\lambda_r^*$  is the radiation through cell walls and across the cell voids. The contribution of radiation and the convection in the foam are very complex. According to Schuetza and Glicksman (1984),

$$\lambda_s^* = \frac{2}{3} \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right) \lambda_s \quad (3)$$

$$\lambda_g^* = \left( 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \right) \lambda_g \quad (4)$$

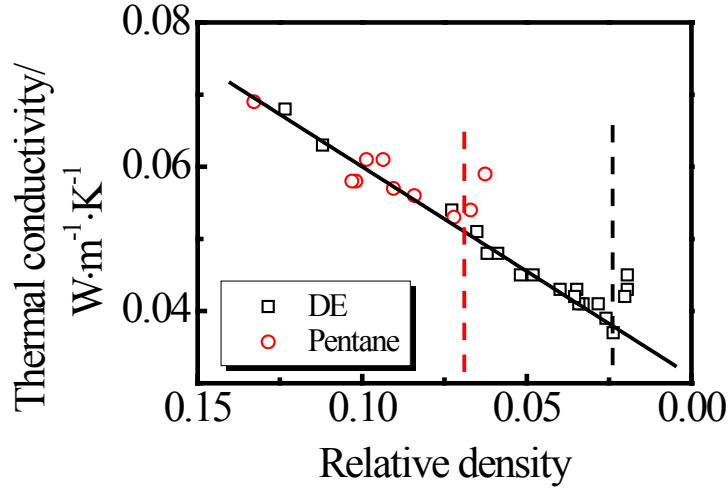
where  $\lambda_s$  and  $\lambda_g$  is the effective thermal conductivity of the solid and the gas filled foams, respectively. Thermal conductivity was tested when the foams were left for more than 3 months, so the filling gas in our foams is air, which has a thermal conductivity of 0.025 W/m K at room temperature.

The effective thermal conductivities of tannin/furanic foams are shown in Figure 4. As the relative density decreases, both DE foams and pentane foams showed two regions in thermal conductivity: a gradually linear decrease region and a sharp increase region. The minimum thermal conductivity for DE foam and Pentane foam is 0.037 W/(m.K) (when  $\rho_r = 0.0237$ ) and 0.053 W/(m.K) (when  $\rho_r = 0.0842$ ), respectively. For DE foam, the conduction through the air contributes as high as 0.024 W/(m.K). When the cell size is small and the relative density of the foam is high, the contribution of radiation and natural convection can be ignored, so the foams thermal conductivity presents a linear trend. In the linear region of the thermal conductivity of DE foam, the following equation fits the linear region of the thermal conductivity of the DE foam

$$\lambda^* = 0.031 + 0.299 \left( \rho^* / \rho_s \right) \quad (5)$$



According to Eqs. (2, 3, 4), the intercept in Eq. (5) should be 0.025, which is the thermal conductivity of air. This is supposed to be caused by the fact that radiation contributes more at low relative density and less at higher relative density.



**Figure 5.** Effect of relative density of tannin/furanic rigid foam on thermal conductivity. The straight line fits the linear region of DE foam.

At increased foam density ranges, thermal conductivity increases dramatically as the relative density decreases. This may be caused by two parameters: 1) a sudden decrease of the radiation; 2) a sudden decrease of natural convection. Theoretically, the natural convection is important when the Grashof number,  $G_r$ , is higher than 1000, which means the mean cell size should be higher than 10mm (Gibson and Ashby, 1997). Experimental results showed that heat transfer by convection does not exist for cell diameters smaller than 4mm (Skochdopole, 1961). From Figure 3 and Figure 4, we can see that the transition occurs when the cell size is greater than 700  $\mu\text{m}$ . Thus, at this cell size, heat transfer due to natural convection can still be negligible. According to Eqs. (2, 3,4), the sudden rapid increase of thermal conductivity is caused by the sharp increase of the radiation. Glicksman (1994) used Rossland equation and found that radiative heat transfer could be expressed,

$$\lambda_r = 16 \sigma T^3 / 3 K^* \quad (6)$$

and

$$K^* = 4.10 \sqrt{\frac{\phi(\rho^*/\rho)}{l}} + \frac{3.46}{l} \times \frac{1 - \exp(-2k_s t_f)}{1 + \exp(-2k_s t_f)} \quad (7)$$

where  $\sigma$  is Stefan's constant,  $T$  is temperature,  $\Phi$  is the volume fraction of solid in the cell edges,  $K_s$  is extinction coefficient of solid,  $l$  is the cell size and  $t_f$  is the face thickness.

From Eqs. (6, 7) and Figure 3, the decrease of the  $\rho^*/\rho_s$  and sharp increase of cell size will result in a dramatically increase of radiative contribution.

### 3.3. Compressive strength

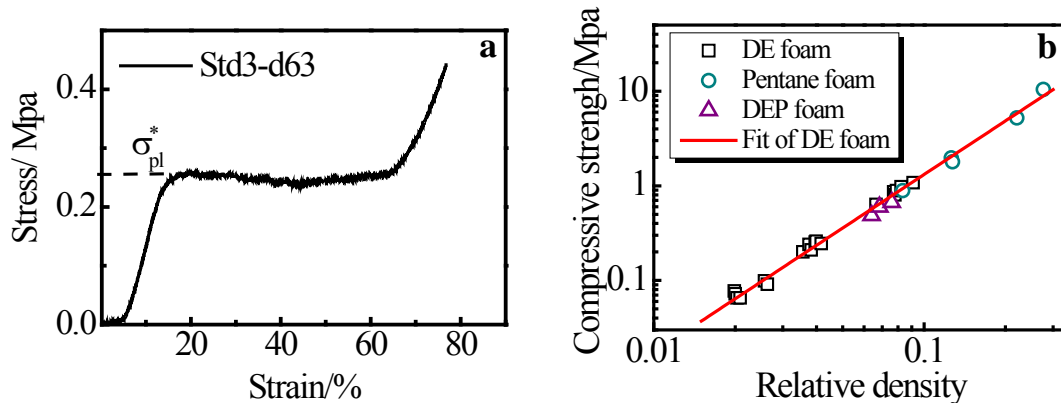
A typical full stress-strain curve of tannin/furanic foam under compression is shown in Figure 6a. The curve always shows three regions: elastic deformation, plateau and densification. Herewith the tensile stress-strain showed a fragile break. The stress-concentration effect always leads to a crack, which will finally cause the damage of the material, no matter if in compression or tension. However, the crack increases far more quickly in tension than in compression, thus tannin/furanic foams are elastic in compression yet brittle in tension. The relative density and compressive strength obey a power law (Gibson and Ashby, 1997),

$$\sigma_{pl}^* \propto \sigma_{ys} \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^a \quad (8)$$

where  $\sigma_{pl}^*$  is the compressive strength of the foam,  $\sigma_{ys}$  is the compressive strength of solid and  $a$  is constant. Fitting Eq. (8) to the results of DE foams, the following equation is obtained,

$$\sigma_{pl}^* = 100 \times \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{1.88} \quad (9)$$

The compressive strength of the DE foam, pentane foam and DEP foam are just on this line, so there was no mechanical difference in the foams blown by different blowing agent. This means that the cell size does not determine the compressive strength.



**Figure 6.** (a) Typical strain-stress characteristics of a tannin/furanic rigid foam; (b) compressive strength of different tannin/furanic foam as function of relative density.

#### **4. CONCLUSION**

In this work pentane was used to control the cell size and extend the bulk density of tannin/furanic foams. It was showed that blowing agents such as DE, pentane and the mixture of the two were suitable blowing agents to produce foams with density in the 30 ~80 kg/m<sup>3</sup>, 120 ~180 kg/m<sup>3</sup> and 80 ~120 kg/m<sup>3</sup> ranges. Moreover, each blowing agent showed a very quick increase in cell size when the density was lower than a certain value.

For the thermal conductivity of tannin/furanic foams lowering the relative density (or bulk density) is an efficient way to decrease thermal conductivity. However, there is a minimum thermal conductivity for DE and pentane foams, which are 0.037 W/m K and 0.050 W/m K, respectively. This occurred when the mean cell size was higher than 700 μm. Both the decrease of relative density and the increase of cell size lead to a sharp increase of radiation, which results in a sudden rapid increase in thermal conductivity. The way to lower the thermal conductivity should be then to always keep mean cell size of the foam under 700 μm.

Finally, though different blowing agents gave different cell sizes, the mechanical performance of the foams was the same. Thus, pentane can improve the foam mechanical properties by extending the density region of tannin/furanic foams. What's more, pentane foams have greater density and higher compressive strength than DE foams of the same cell size. This is of great interest when the cell size is the only concern such as in applications like metal absorption and catalyst carriers.

#### **5. REFERENCES**

- Celzard, A., Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., 2010. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 527, 4438-4446.
- De Hoff, R. T., Rhines, F. N., 1968. *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, New York.
- De Micco, C., Aldao, C.M., 2006. On the prediction of the radiation term in the thermal conductivity of plastic foams. *Lat. Am. Appl. Res.* 36, 193-197.
- Gibson, L. J., Ashby, M. F., 1997. *Cellular Solids: Structure and Properties*, second ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- Glicksman, L.R., 1994. Heat transfer in foams, Chapter 5 in *Low Density Cellular Plastics*, Eds Hilyard, N.C., Cunningham, A., Chapman and Hall, London
- Klett J., McMillan A., Gallego N., Walls C., 2004. The role of structure on the thermal properties of graphitic foams. *J. Mater. Sci.* 39, 3659-76.
- Li, X., Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2012. Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams. *Carbon* 50, 2026-2036.
- Meikleham, N.E., Pizzi, A., 1994. Acid-catalyzed and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53, 1547-1556.

- Modesti, M., Lorenzetti, A., Dall'Acqua, C. 2004. New experimental method for determination of effective diffusion coefficient of blowing agents in polyurethane foams. *Polym. Eng. Sci.* 44, 2229-2239.
- Pasch, H., Pizzi, A., Rode, K., 2001. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer* 42, 7531-7539.
- Skochdopole R.E., 1961. The thermal conductivity of foam plastics, *Eng. Prog.* 57, 55-59.
- Schuetz, M.A., Glicksman, L.R., 1984. A basic study of heat transfer through foam insulation. *J. Cell. Plast.* 20, 114-121.
- Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. *Ind. Crop. Prod.* 29, 356-363.
- Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Du, G., Fierro, V., Celzard, A., 2009. Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresource Technol.* 100, 5162-5169.
- Tondi, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2009. Tannin-based carbon foam. *Carbon* 47, 2761-2761.
- Venkatesan, C., Jin, G.P., Chyu, M.C., Zheng, J.X., Chu, T.Y. 2001. Measurement of thermophysical properties of polyurethane foam insulation during transient heating. *Int. J. Therm. Sci.* 40, 133-144.
- Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Du, G., Celzard, A. 2010. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure. *A. Mater. Chem. Phys.* 122, 175-182.

## *4. Développement et caractérisation de mousses à base de tannins de pin radiata.*

---

Ces résultats présentent les premières formulations à base de tannins de pin radiata qui permettent d'obtenir des mousses rigides. Dans la première partie de cette thèse, il est expliqué pourquoi les tannins procyanidines (comme les tannins de pin radiata) sont plus réactifs et donc difficiles à être utilisés pour la formulation de résines ou de mousses. La haute réactivité des tannins de pin au regard des autres tannins nécessite de modifier des formulations des mousses de tannins afin de coordonner le durcissement de la résine, la réaction exothermique, et l'évaporation du solvant permettant la formation d'une mousse rigide. Des mousses de tannins avec et sans formaldéhyde ont été préparées. L'eau a été supprimée des formulations pour ne pas provoquer l'agglomération de ces tannins. L'ajout d'un plastifiant, le polyéthylène glycol 400, a permis d'obtenir des mousses homogènes à partir de ces tannins hautement réactifs.

Leurs résistances mécaniques ont été testées en compression. Par analyse des courbes « contrainte-déformation », on obtient les caractéristiques mécaniques de ces matériaux (module d'Young, résistance en compression, taux de densification, énergie absorbée). La plupart des mousses de tannins de pin avec formaldéhyde ont des propriétés similaires aux mousses de tannins de mimosa, dans certains cas légèrement inférieures et dans d'autres légèrement supérieures. Les mousses de pin sans formaldéhyde montrent une plus faible résistance mécanique et un comportement plus élastique, mais elles sont également plus isolantes thermiquement.

Ces premières mousses de pin se positionnent déjà comme des formulations et des matériaux de références dans le secteur des mousses à base de polymères naturels.

**Mots clés:** Pine tannin, Rigid foams, Mechanical performance, Thermal conductivity, Formulation, Resins.

## **Intitulé de la publication: “Pine tannin-based rigid foams: mechanical and thermal properties”**

***Industrial Crops and Products, 2013, Volume 43, pages 245-250.***

***Auteurs : C. Lacoste, M.C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard***

### **ABSTRACT**

Pine bark tannin foams were prepared for the first time. The high reactivity of pine tannins in relation to other tannins induced the change in the tannin foam formulations in order to coordinate foam resin hardening, reaction exotherm and solvent blowing allowing the formation of a rigid foam. Pine tannin foams with and without formaldehyde were prepared. Their characteristics were tested as regards stress-strain curves, thermal conductivity, Young's modulus, compression strength, densification rate and energy absorbed under compression. In most properties the pine tannin foams with formaldehyde have properties similar to mimosa tannin foams, in some case slightly lower in others slightly higher. Pine tannin foams without formaldehyde showed lower mechanical strength and more elastic behavior.

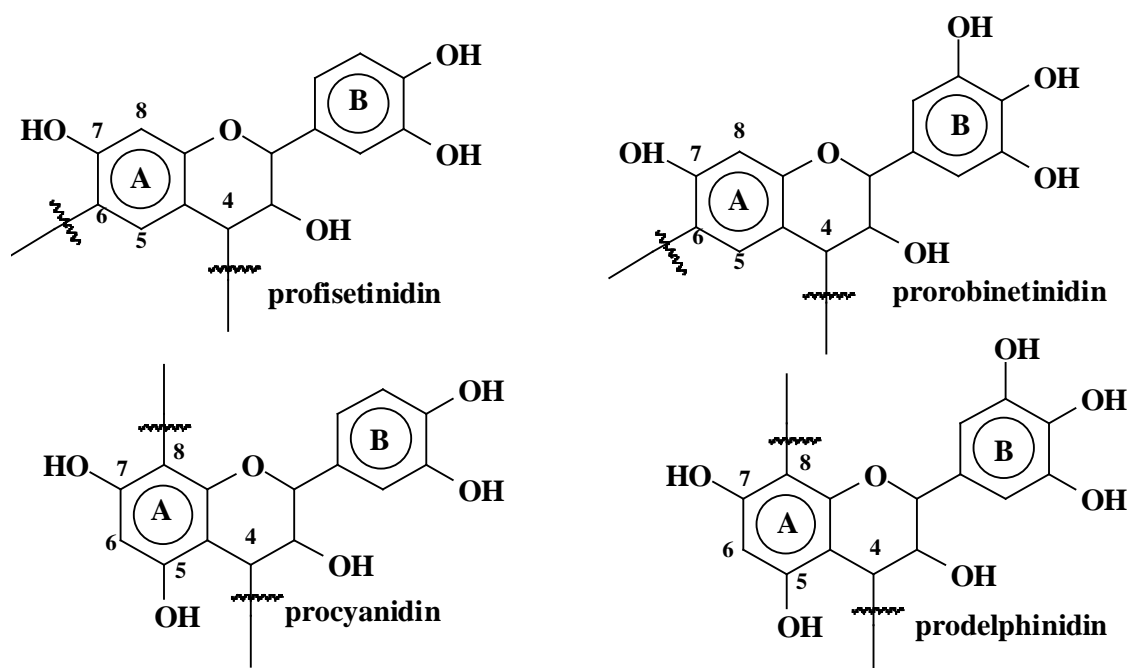
### **1. INTRODUCTION**

Tannin based rigid foams are obtained from natural products, are resistant to fire to the same extent as synthetic phenolic foams. They are already known for their application as floral foams (Meikleham et al.,1994). Recent studies have shown that these foams can be also used in metal ion adsorption (Tondi et al., 2008) and as internal insulating materials for interior and exterior wooden doors (Tondi et al.,2008).

Natural products constitute approximately 95% of these tannin/furanic foams. Furfuryl alcohol is obtained throughout catalytic reduction of furfural (Nagaraja, 2003) which is obtained by hydrolysis of the sugars from several agricultural crops (Aguilar, 2002). Polyflavonoid tannins are vegetal products obtained by water extraction from the wood and bark of trees.

Condensed polyflavonoid tannins, due to their phenolic nature, can undergo some of the typical reactions of phenol such as reaction with formaldehyde, or other aldehydes, under acid and alkaline conditions. The condensed flavonoid tannin used up to now for tannin/furanic foams are based on commercial tannins for leather, namely mimosa (*Acacia mearnsii*) bark tannin extract or quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *Schinopsis balansae*) wood tannin extract. These tannins are principally composed of profistinidin

and porobinetinidin oligomeric chains (Figure 1) and since the first formulation of these foams these and structurally similar condensed tannins have been used. Thus, for mimosa tannin resorcinol A-ring and pyrogallol B-ring (i.e. a robinetinidin flavonoid unit) are the main pattern at about 90% of the phenolic content of the tannin itself [Pizzi and Mittal, 2003]. For quebracho tannin resorcinol A-ring and catechol B-ring (i.e. fisetinidin flavonoid unit) are the main pattern constituting more than 80% of the phenolic content of the tannin itself [Pizzi and Mittal, 2003].



**Figure 1.** Repeating units of in profisetinidin (quebracho) type tannin, prorobinetinidin (mimosa) type tannin, and prodelfphinidin and procyanidin (pine) type tannin.

The extraction of these types of tannin at present available in the world is not higher than 220 thousand tons/year, thus a very limited resource. A resource instead that is immense and can be exploited for tannin extraction to satisfy world needs in phenolic type resins are the extensive softwood/conifers plantations that exists all around the world. Extraction of pine and spruce barks and other conifer species have been shown to give economical yields of condensed tannins [Sealy-Fisher and Pizzi, 1992; Pizzi et al., 1998]. Unfortunately these tannins have a slightly different structure than those described above: they are based on a phloroglucinol A-ring and a catechol B-ring (i.e. they are procyanidin type tannin.) or on a phloroglucinol A-ring and a pyrogallol B-ring (i.e. they are prodelfphinidin type tannin.) (Figure 1). Consequently, the A-rings of these condensed tannins are far more reactive than the A-rings of mimosa and quebracho-type tannins, namely about 6-7 times more reactive (Pizzi and Mittal, 2003). Thus, the simultaneous combination of foam bowing and foam hardening [Tondi and Pizzi, 2009] and the foam formulations presented up to now cannot be used when one of these tannins, here pine tannins, are used. It is since 1994 that efforts have been made to obtain pine tannin-based rigid foams without much success. Recently, however, pine tannin were

formulated into equally effective tannin/furanic rigid, environment friendly, fire resistant foams [Basso et al., 2011]. This article relates how this was done, the type of foams obtained and their characteristics.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1 Pine Tannins**

Commercial tannins extract from Pine (*Pinus radiata*) bark, supplied by Diteco, Ltda, Coronel, Chile, were used to prepare rigid tannin/furanic foams. Pine tannin procyanidins have flavonoid units oligomers with a high number average degree of polymerization of between 6 and 7 and are linked C4 to C8 whereas proflidsetinidin and prorobinetinidin tannins, such as mimosa tannins, have a number average degree of polymerization of 4 to 5 and are mainly linked C4 to C6 (A. Pizzi and K.L. Mittal, 2003).

### **2.2 Formulation and preparation**

Three kinds of foam were prepared: (A) pine tannin foams without formaldehyde; (B) pine tannin foams with formaldehyde; (C) mimosa tannin foams with formaldehyde, this latter as controls. The formulation of each foam is given in Table 1.

Firstly a liquid mixture is prepared and mechanically stirred for 10 seconds. The liquid mixture is composed of furfuryl alcohol, polyethylene glycol (PEG) 400 ((A),(B) foams) + water ((C) foams) + formaldehyde (37% water solution) ((B), (C) foams), and the blowing agent in order to disperse uniformly this latter. Then the tannins in powder form were added to the mixture and strongly stirred for 90s. Finally the catalyst, namely para-toluene-4-sulfonic acid (pTSA) (as a 65% water solution) was added and mixed in for 20s. The resin foamed within a few minutes and was allowed dried for 24h before samples were cut off its core. The formulations used are shown in Table 1.

**Table 1** : formulations of organic foams

	<i>Pine</i>	<i>Pine + Formaldehyde</i>	<i>Mimosa + Formaldehyde</i>
<b>Tannins (g)</b>	30	30	30
<b>Furfuryl alcohol (g)</b>	35	19	10.5
<b>Formaldehyde (g)</b>	-	7.4	7.4
<b>Water</b>	-	-	6
<b>PEG 400</b>	3	4.5	-
<b>Blowing agent (g) (DE or P)*</b>	DE = 0.1 to 3	DE = 2 to 6 P = 3 to 6.5	P = 4 to 6
<b>pTSA (g)</b>	11	11	11



\* DE = diethyl ether; P = pentane

### 2.2.1 Blowing agent

Diethyl ether has already been used as blowing agent because of its low boiling point (34.6°C) and the mixture total solubility in it. Another low boiling point (36.1°C) chemical, pentane, but in which the mixture is only slightly soluble, was been tested. To study all effects of pentane was not the main purpose of this work and will be developed in details later.

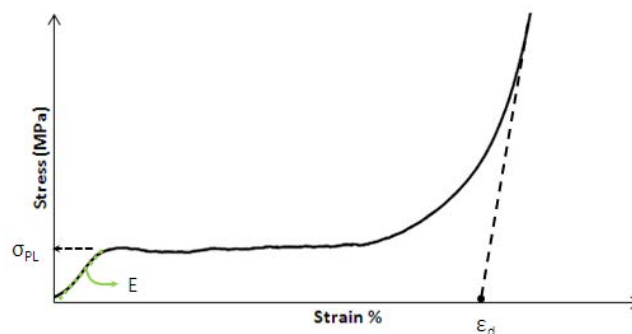
## 2.3 Characterization of foams

### 2.3.1 Thermal conductivity

Foams samples were put in an oven at 50°C for 48h in order to dry the residual gas in the foam which cans false the measures. Moreover, the test was conducted under a stable humidity environment. For one measurement, two samples of 3cm x 3cm x 1.5 cm were prepared and the sensor was put between those two samples. The thermal conductivity analyzer used was Hot Disk TPS 2600 with the 5501 – 6.403 mm sensor and the power used was 10 mW. The temperature in the laboratory was 18°C.

### 2.3.2 Stress-strain compression

Stress-Strain curves were recorded with an Instron 4467 universal testing machine equipped with 30 kN head, and using a load rate of 2,0 mm.min<sup>-1</sup>. Samples of dimensions 30 x 30 x 15 mm were tested in the growing direction of the foam (also called z-direction; on the opposite of xy-direction parallel with the growing direction of the foam).



**Figure 2.** Schematic example of stress-strain curve of compression in the growin direction of the foam (z-axis) for pine tannin-based foams with formaldehyde (density = 0.065 g/cm<sup>3</sup>).

Figure 2 shows a schematic example of compression stress-strain curve for cellular solid, such as elastomeric foam. Different phases can be noticed: first a linear elasticity phase at low stresses, followed by a collapse plateau and finally densification. The initial slope in the linear elastic region is the Young's modulus of the foam. In the case of open

cells material, as organic foams, this phase behavior is caused by cell wall bending (Gibson and Ashby, 1997).

There is a strain maximum after this first phase, sometimes followed by a slight decrease before reaching the plateau region. If the plateau is clearly visible, then the stress average value is considered to be the compression strength. If instead the curve keeps rising and no stable plateau exists, in such cases the compressive strength is taken at 20% strain.

The last phase is the densification of the foam. All cell walls have then collapsed and there is no more gas, the solid foam constituent being the only one remaining. The slope of the stress-strain curve roughly increases. The densification strain is defined as the intersection point between the horizontal strain axis and the extension of the linear densification end-part of the curve (Figure 2). This method has already been used to determine organic foams compression characteristics (Celzard and al., 2010).

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

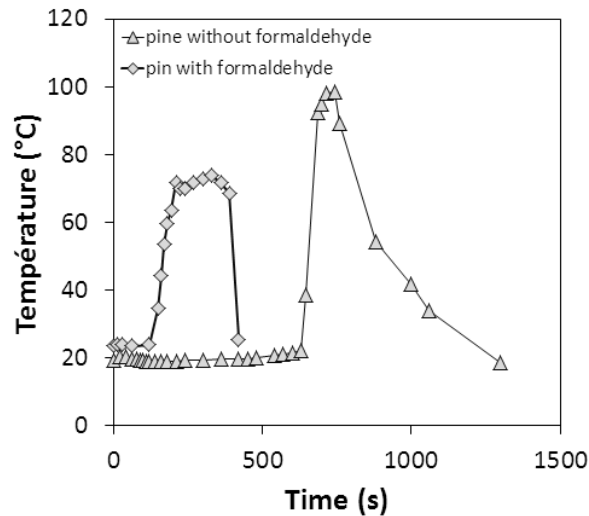
#### **3.1 Pine foams development**

Pine tannins have a very high reactivity with formaldehyde under acid condition. This is the reason why it has been difficult to find the correct conditions window to use these tannins to prepare foams. The reactivity of each type of tannin can be characterized by its gel time. At pH 7 and with 5% of paraformaldehyde hardener added pine tannin extract gels in 30s at 100°C while mimosa tannin extract gels in approximately 3 min and quebracho tannin extract gels in approximately 4 minutes (N.E. Meikleham and A. Pizzi, 1994).

Moreover, the curing rate of pine tannin/formaldehyde systems starts already increasing around 25°C, while for mimosa (or quebracho) tannins it starts at 35°C (G. Tondi and A. Pizzi, 2009). Thus, the difficulty with pine tannin is to let the mixture foam and harden simultaneously, that is gel and harden at the same time that the solvent boils off. The curing reaction should not begin before a sufficiently high temperature is reached to let the solvent play its role of blowing agent.

To overcome this effect, polyethylene glycol has been introduced in the formulation. Its role is double: (1). It decreases the extent of the exotherm hence avoiding the formation of big bubbles inside the foam final structure; (2). It helps in reducing the agglomeration of tannin of the mixture, consequently improving the structural homogeneity of the final foam.

Finally, pine tannin-based foams require a significantly higher proportion of furfuryl alcohol to obtain a mixture not too viscous and a homogeneous distribution of the tannin.

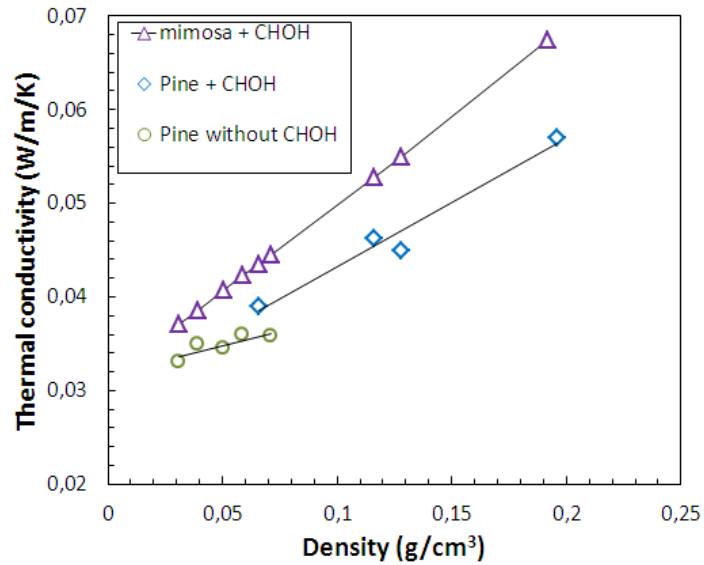


**Figure 3 :** Temperature as a function of time within a pine tannin-based foam mixture during foaming (DE= 3g)

Figure 3 shows the temperature variation measured within the foaming mixture. Pine tannin-based foam with formaldehyde started to grow after 2 minutes of catalyst addition and the maximum temperature it reached was 73.9°C. Conversely, pine tannin-based foam without formaldehyde started to grow after 10 minutes and reached 98.4°C. Formaldehyde accelerates the reaction because of the reactivity of the formaldehyde with pine tannins (Pizzi and Mittal, 2003) (Tondi and Pizzi, 2009).

### 3.2 Thermal conductivity

Mimosa tannin rigid foams are good insulation materials and can be used for example as core between wood panels for interior or exterior applications (G. Tondi and al., 2008) (G. Tondi and al., 2009, Zhou et al 2012). Results of thermal conductivity measurement show that pine tannin-based foams are even better (Figure4). At density of  $0.031 \text{ g.cm}^{-3}$ , the thermal conductivity reaches 0.033 W/m/K, 0.034 W/m/K (extrapolated) and 0.037 W/m/K for pine tannin foams without formaldehyde, and respectively for pine tannin and mimosa tannin foams with formaldehyde.



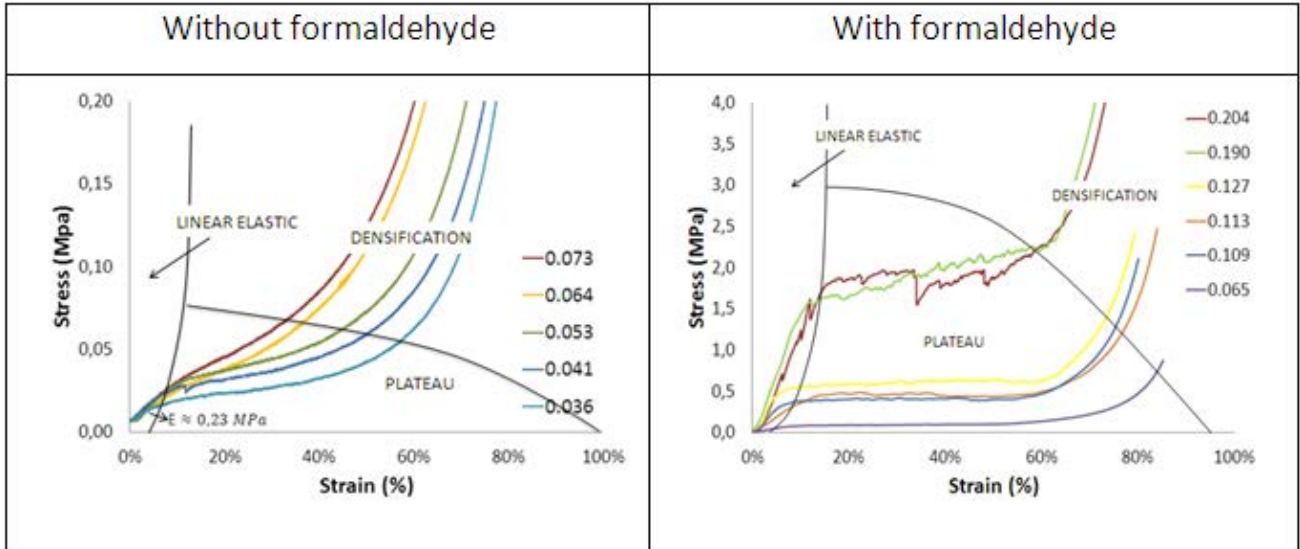
**Figure 4 :** Thermal conductivity as a function of foam density for pine tannin foams with and without formaldehyde and mimosa tannin foams with formaldehyde (control).

### 3.4 Mechanical tests

#### 3.4.1 Stress-strain characteristics

Different densities have been tested and the full stress-strain curves of some foam samples are shown in Figure 5. All samples with closed densities present similar behaviors so they are not all presented in Figure 4 to allow for more clarity.

The stress-strain curves of foams without formaldehyde have typical behavior of elastomeric cellular solids. From Figure 5 it is interesting to note that these types of foams are softer and have significantly low mechanical resistance. During the first elastic region, they present similar straight lines, disconnected with the density and the Young modulus is around 0.23 MPa. The plateau stress region is not well defined because of the positive slope. In order to compare samples as rigorously as possible, the compressive strength was taken at 20% strain. For foams prepared with formaldehyde, the mechanicals parameters are well defined and detailed in next part. All results are reported in table 2.



**Figure 5:** Stress-strain curves of pine tannin-based foams (a) with formaldehyde, and (b) without formaldehyde; (blowing agent = DE). Foam densities in  $g/cm^3$  are listed on the figure.

### 3.4.2 Foams with formaldehyde

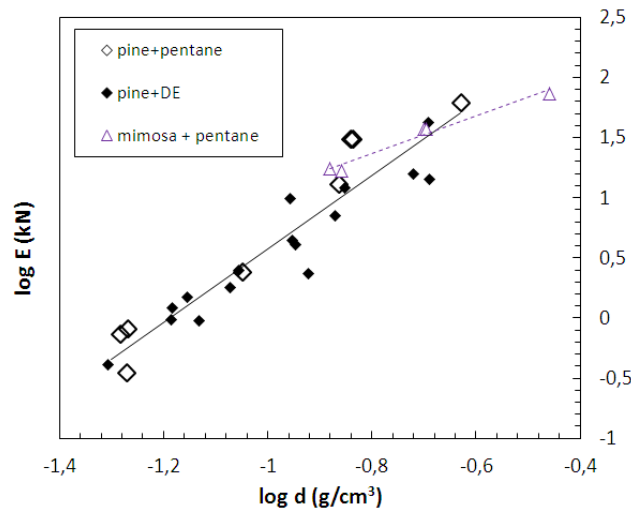
#### 3.4.2.1 Young's modulus

Several micromechanical and phenomenological models describe by a power law the dependence between the density and the elastic modulus, such as:

$$E \propto E_0 \cdot d_r^n \quad (1)$$

$E_0$  is the elastic modulus of the solid from which the cellular material is made,  $d$  the apparent density and  $n$  an exponent depending on the failure mode.

Figure 6 shows  $\log(E)$  as a function  $\log(d)$ . The result is a straight line the slope of which corresponds to the exponent  $n$ . These results confirm the validity of equation (1). This type of result has already been observed for, natural or carbonized foams (A. Celzard and al., 2010). Exactly the same behavior is observed for both blowing agent: diethyl ether and pentane. The straight line corresponds to the data with diethyl ether and pentane, the slope value is 3.05, i.e. the double than for mimosa, the slope of which is 1.56.



**Figure 6:** Modulus of elasticity (MOE) as a function of density. The graph is plotted for mimosa and pine tannin foams using either pentane or diethyl ether as blowing agent.

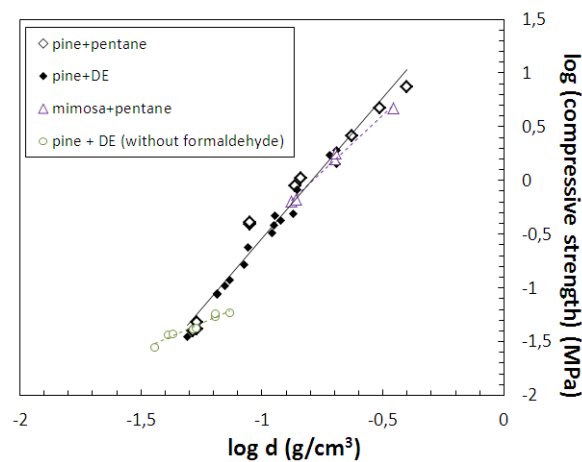
### 3.4.2.2 Compressive strength

According to extensive, analytical, numerical and experimental works (Ashby and Gibson, 1997) (A. Celzard and al., 2010), the compression strength of foams is related to the density by the power law:

$$\sigma_{pl} \propto \sigma_{pl,s} \cdot d^a \quad (2)$$

where  $\sigma_{pl}$  is the yield strength of the solid and  $a$  is the exponent associated to the structure and its deformation mechanics.

The trend of  $\log(\sigma_{pl})$  as a function of  $\log(d)$  is shown in Figure 7. The compression strength of pine tannin-based foams made with pentane or DE shows the same behavior. The straight line corresponds to the pine tannin-based foams with DE and pentane, with a slope of 2.63 instead of 2.10 for mimosa foams.



**Figure 7:** Compression strength as a function of density for pine and mimosa tannin foams (blowing agent either DE or pentane).

Table 2 gives the Young's moduli and compression strengths of pine and mimosa foams. The data for pine foams are experimental results whereas mimosas are deduced from the fit. Pine tannin-based foams without formaldehyde have an elastic modulus of 0.23MPa in average and no trend is observed in relationship with the density. This might be because of the weakness of the material. This latter can be see with the compressive strength, which is very low: 0.028 MPa to 0.058MPa for 0.035 and 0.07 g.cm<sup>-3</sup> respectively.

When formaldehyde is added, the foams are stronger, but at low densities their mechanical properties are worse than those mimosa tannin-based foams. However, at higher densities, pine foams have better mechanical properties than mimosa foams. It can be deduced from these results that pine tannin-based foams present higher values of Young's modulus and compression strength than mimosa tannin-based foams for relative density from 0.14g.cm<sup>-3</sup> upward.

**Table 2.** Comparison of mechanical properties from rigid foams having similar densities

	density (g.cm <sup>-3</sup> )	pine without formaldehyde	pine with formaldehyde	mimosa foam *	Phenolic foams **
Elastic modulus	0.035	0.18	-	1.91	
	0.04	0.31	-	2.47	
	0.05	0.29	0.41	3.79	
	0.06	0.17	0.97	5.38	
	0.07	0.21	1.49	6.69	
	0.11	-	7.16	12.25	
	0.14	-	20.4	16.42	
	0.19	-	26	23.37	
Compressive strength	0.035	0.028	-	0.11	
	0.04	0.034	-	0.14	
	0.05	0.041	0.06	0.20	0.76
	0.06	0.042	0.09	0.27	
	0.07	0.058	0.12	0.33	
	0.11	-	0.45	0.59	
	0.14	-	1.03	0.78	2.17
	0.19	-	1.75	1.10	

\* A. Celzard and al., 2010; \*\* Shen and Nutt, 2003; Auad and al., 2007

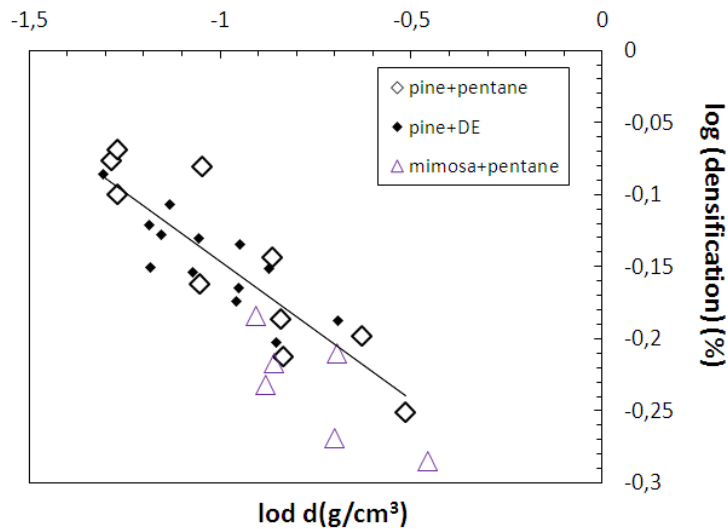
### 3.4.2.3 Densification

The stress-strain characteristic ends with the region of densification. The densification rate is taken as the intersection point of the strain axis and the densification straight line

(Figure 2). Densification rate also depends on the density of the foam and this relationship is described by the power law:

$$\varepsilon_d = d^x \quad (3)$$

Where  $\varepsilon_d$  is the densification rate and  $d$  is the density. Figure 8 gives the densification rate of pine tannin foams as a straight line fitting both the case with DE and with pentane as blowing agents, with a slope of -0.19. For mimosa tannin foams the densification rate slope is -0.17, thus both the two tannins foams are similar on this aspect.



**Figure 8:** Densification as a function of foam density for pine and mimosa tannin foams with formaldehyde and using DE and pentane as blowing agents.

#### 3.4.2.4. Absorbed energy

The energy absorbed by the foam under compression is defined as the area under the stress-strain curve up to the densification rate, and can be expressed as follows:

$$U = \int_0^{\varepsilon_d} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4)$$

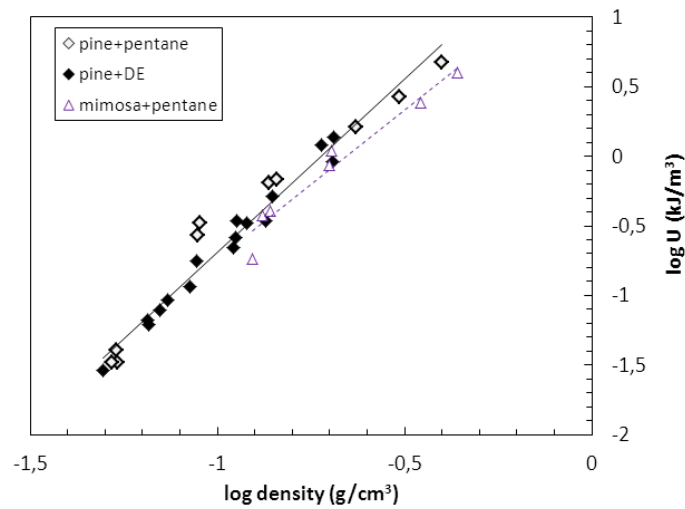
It can be approximated by  $\approx \sigma_{pl} \varepsilon_d$ , where  $\sigma_{pl}$  and  $\varepsilon_d$  are respectively the compressive strength and the densification rate defined above. Considering eq. (2) and (3), absorbed energy should also follow a power law:

$$U \propto d^y \quad (y = a + x) \quad (5)$$

Figure 9 shows a linear dependence on foam density of the energy absorbed by tannin foam under compression which confirms eq. 5. Once again, no difference between pine foams prepared with DE or pentane is observed. Under compression, at parity of density, the energy absorbed by mimosa tannin foams are close to those of pine tannin foams.



The slope of absorbed energy as a function of  $\log(d)$  for pine and mimosa tannin foams is 2.49 and 1.94 respectively.



**Figure 9:** Energy absorbed under compression by tannin foams as a function of foam density.

### 3.4.3 Foams without formaldehyde

Whatever the density, the elastic first stress is almost the same as shown in Figure 5, whatever the density. As no clear trend is defined because of a too much fragile material, the average value of the Young's modulus is reported as  $E = 0.023$  MPa. Conversely, results of compressive strength (Figure 7), densification and consequently the absorbed energy fit equations (2), (3) and (5) respectively (not shown). Their exponents are given in Table 3.

### 3.4.4 Mechanical parameters of pine tannin-based foams

The mechanical parameters are in relationship with the relative density with power laws as see in eq. (1), (2), (3) and (5). Exponents of these equations are reported in Table 3. This study confirms the fact that changing the blowing agent does not change the mechanical properties of foams. For this latter reason, exponents are taken from slopes of the straight lines of pine foams made with DE and pentane.

**Table 3.** Exponent values of Young's modulus, compressive strength, densification and absorbed energy of tannin foams with formaldehyde tested along the Z-direction.

Exponent	Pine foams without formaldehyde	Pine foams with formaldehyde	Mimosa foams (DE or pentane)	mimosa foams (DE)*
<b>n</b>	-	3.05	1.56	1.93
<b>x</b>	1.12	2.63	1.88	1.65
<b>a</b>	-0.08	-0.19	-0.17	-0.41
<b>y</b>	0.98	2.49	1.94	≈ 1

\*(A. Celzard and al., 2010)

#### 4. CONCLUSION

For the first time rigid foams with pine tannins have been prepared and tested. Because of the high reactivity of pine tannins, the formulation of organic foam has been modified. At very low densities, mimosa foams are more resistant than pine foams. Mimosa foams with formaldehyde have indeed a higher Young's modulus below  $0.10 \text{ g.cm}^{-3}$  and a higher compressive strength below  $0.14 \text{ g.cm}^{-3}$  than pine foams. It also appears that pine foams without formaldehyde are very fragile material, with an  $E = 0.21 \text{ MPa}$  and  $\sigma_{pl} = 0.058 \text{ MPa}$  at  $0.07 \text{ g.cm}^{-3}$ .

However, pine rigid foams are better insulation material with a thermal conductivity of  $0.033 \text{ W/m/K}$  for pine foam without formaldehyde,  $0.034 \text{ W/m/K}$  for pine foam and  $0.037 \text{ W/m/K}$  for mimosa foam at the density of  $0.031 \text{ g.cm}^{-3}$ .

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

Miss F. Braghiroli is thanked for the measures of thermal conductivity.

#### 6. REFERENCES

- Auad, M.L., Zhao, L., Shen, H., Nutt, S.R., Sorathia, U., 2007. Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 1399-1407.
- Basso, C., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2011. Mousses a base de tanins de type procyanidine ou prodelphinidine et leur procede de preparation, French patent application 11/025821.
- Celzard, A., Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V. 2010. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. *Mat.Sci.Eng. A*, 527, 4438-4446.
- Gibson, L.J., Ashby, M.F., 1997. *Cellular Solids – Structure and Properties*, second ed. Cambridge University Press.

- Meikleham, N.E., Pizzi, A., 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53, 1547–1556.
- Pizzi A., Mittal K.L., 2003. *Handbook of adhesive technology - Second edition, revised and expanded*, Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., Trosa, A., Stracke, P., 1998. Natural tannin based adhesives for wood composite products of low or no formaldehyde emission. European Commission Project FAIR-CT95-0137.
- Sealy-Fisher, V., Pizzi, A., 1992. Increased pine tannins extraction and wood adhesives development by phlobaphenes minimization. *Holz Roh Werkst.* 50, 212–220.
- Shen H., Nutt S.R., 2003. Mechanical characterisation of short fiber reinforced phenolic foams. *Compos.* 34, 899-906. *Compos. Part A - Appl. S.*
- Tondi G., Pizzi A., 2009. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. *Ind. Crops Prod.* 29, 356-363.
- Tondi G., Pizzi A., Olives R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Maderas Ciencia Tecnol.* 10, 219-227.
- Tondi G., Zhao W., Fierro V., Pizzi A., Du G., Celzard A., 2009. Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresour. Technol.* 100, 5162-5169.
- Zhao W., Pizzi A., Fierro V., Du G., Celzard A., 2010. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure. *Mater. Chem. Phys.* 122, 175-182.
- Zhao W., Pizzi A., Fierro V., Du G., Celzard A., 2010. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: Physical properties. *Mater. Chem. Phys.* 123, 210-217.
- Zhou, X., Pizzi, A., Sauget, A., Nicollin, A., Li, X., Celzard, A., Pasch, H., Rode, K. Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them. *Ind. Crops Prod.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.020>, in press.

## *5. Substitution du formaldéhyde dans les mousses de tannins de pin par d'autres aldéhydes.*

---

Des mousses rigides basées sur des tannins extraits de l'écorce de pin radiata ont été récemment développées et présentent beaucoup d'avantages pour l'utilisation comme isolant à la place des mousses synthétiques. Sans formaldéhyde (en réalité en absence d'aldéhyde) des mousses de tannins de pin ont été développées mais présentant une plus faible résistance mécanique en compression. Il semble nécessaire de devoir utiliser un durcisseur dans les mousses pour obtenir des résistances mécaniques suffisantes pour les employer comme matériaux d'isolation. Or, le formaldéhyde est reconnu comme carcérigène humain. Bien qu'une fois lié dans le réseau polymérique, il ne représente pas de danger car il n'y a pas de relargage, sa manutention sur site industriel apporte des contraintes à l'opérateur.

Dans ce travail, des mousses de tannins de pin/furanique sans formaldéhyde sont développées par une nouvelle approche, utilisant des dialdéhydes alternatifs non-toxiques, non-volatiles comme durcisseurs: le glyoxal et le glutaraldéhyde. Les propriétés physiques (conductivité thermique, taille des cellules, résistance mécanique en compression) ont testées. Il a été trouvé que le glyoxal peut complètement substituer le formaldéhyde pour préparer ces mousses de tannins de pin en offrant des propriétés mécaniques similaires à celles obtenues avec le formaldéhyde alors que le glutaraldéhyde ne convient pas comme durcisseur du fait de sa faible réactivité avec les tannins de pin.

**Mots clés:** Pine tannin, Rigid foam, Insulation material, Formulation, Resins.

## **Intitulé de la publication: “Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde”**

***Industrial Crops and Products, 2013, Volume 45, pages 401-405***

***Auteurs: C. Lacoste, M.C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, D.Garcia, A. Celzard***

### **ABSTRACT**

Rigid foams based on tannin extracted from *Pinus radiata* bark have been recently developed and present many advantages for use as an insulation material instead of synthetic foams. Formaldehyde-free, in reality any-aldehyde-free pine tannin foams have been developed but present lower mechanical resistance undergoing compression. In this work, formaldehyde-free pine tannin/furanic rigid foams are prepared by a new approach, namely using alternative non-toxic, non-volatile aldehydes as hardeners: glyoxal or glutaraldehyde. Physical properties –thermal conductivity, cell size– and mechanical –compressive strength– are tested. It was found that glyoxal can completely substitute formaldehyde to prepare foams with good properties for insulation whereas glutaraldehyde is not suitable for the purpose because of its lower reactivity with pine tannins.

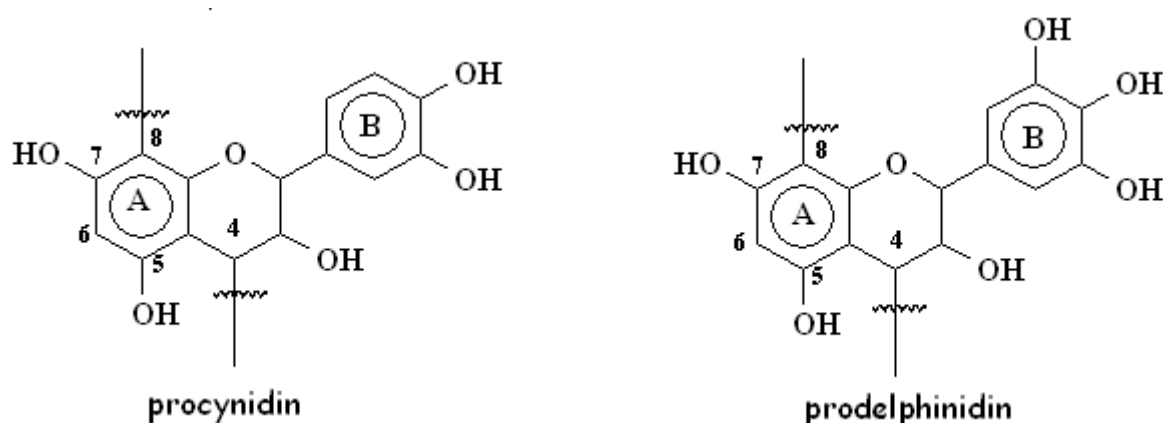
### **1. INTRODUCTION**

Tannins-based rigid foams have been developed since a few years and can be used in many applications such as floral foams (Meikleham et al., 1994), ion adsorption (Tondi et al., 2008), packaging, crash protection or insulation material. This latest is one of the most encouraging because tannins foams have not only similar properties to phenolic or polyurethane foams (low thermal conductivity, good mechanical resistance under compression), but also the significant advantages of coming from natural, inexpensive raw materials and of not burning at all (Tondi et al., 2008 and 2009 ; Celzard et al., 2010 and 2011).

Tannin/furanic foams are approximately 95% composed of natural materials. Condensed polyflavonoid tannins are vegetal products obtained by water extraction from the wood and bark of trees and furfuryl alcohol is obtained from agricultural waste after hydrolysis and catalytic reduction (Aguilar et al., 2002).

Procyanidins (i.e. phloroglucinol A-ring and catechol B-ring) and prodelphinidins (i.e. phloroglucinol A-ring and pyrogallol B-ring) are the main type of oligomers present in

condensed pine tannins. Because of the high reactivity of pine tannins (Pizzi and Mittal, 2003), pine foams are difficult to formulate. However, recently, pine tannin/furanic rigid foams have been formulated (Basso et al., 2011) either with formaldehyde or without formaldehyde. The first formulation presents similar mechanical resistance and thermal properties than synthetic foams and the second type, without formaldehyde, presents better thermal conductivity but lower mechanical resistance (Lacoste et al., 2012).



**Figure 1.** The main patterns of pine tannins : procyanidin and prodelphinidin.

Tannins, due to their phenolic nature, are known to react with all types of aldehyde under acid or alkaline condition (Meikleham et al., 1994). Glyoxal, a non-toxic di-aldehyde with a  $DL_{50} > 7000$  mg/kg body weight, has already been used as a hardener for pine tannin adhesives for wood panels. Such adhesives do not emit formaldehyde (Ballerini et al, 2005).

In this study, glyoxal and glutaraldehyde, another di-aldehyde, more toxic than glyoxal however, are tested to substitute formaldehyde in pine tannin/furanic foams. This article relates the formulation and the physical characteristics of the foams obtained.

## 2. EXPERIMENTAL

### **2.1. Gel times**

Gel time of radiata pine/ aldehyde solutions was measured. For this, three aldehydes were tested: formaldehyde, glyoxal and glutaraldehyde in water solution concentrated at 37%, 40% and 50% respectively. Gel times were recorded at 100°C and for 5g of mixture. The mixture consists in 45% water solutions of pine tannin extract (*Pinus radiata*, supplied by Diteco, Chile) with 25% aldehyde, corresponding to the common proportion of aldehyde in tannin foam.

### **2.2. Foam formulation**

The foams were prepared from a liquid solution based on furfurylic alcohol, polyethylene glycol 400 and the hardener, which could be glyoxal (40% water solution) or glutaraldéhyde (50% water solution) depending on each type of foam. Amount of diethylether from 2 to 7g were added as blowing agent. This liquid was mixed during 10s before adding the powder of Pine tannins (*Pinus radiata*). This viscous mixture was stirred at least one minute and then the catalyst, para-toluene-4-sulfonic acid (pTSA, 65% water solution) and also mixed during few seconds.

Within few minutes the resin grows up. The skin is cut off after at least 12h before testing. Formulations are given in Table 1.

## **2.3. Characterization of foams**

### *2.3.1 Thermal conductivity*

Foam samples of 3cm x 3cm x 1.5 cm of similar densities were used to measure the thermal conductivity of the material. The analyzer was Hot Disk TPS 2600 with the 5501 – 6.403 mm sensor and the power used was 10 mW.

### *2.3.2 Stress-strain compression*

Samples of dimensions 30 x 30 x 15 mm were compressed in the growing direction of the foam with Instron 4467 equipped with 30kN head and with 2.0 mm.min<sup>-1</sup> load rate. For more clarity, only some curves are presented in Figure 5 (a).

### *2.3.3 Microstructure*

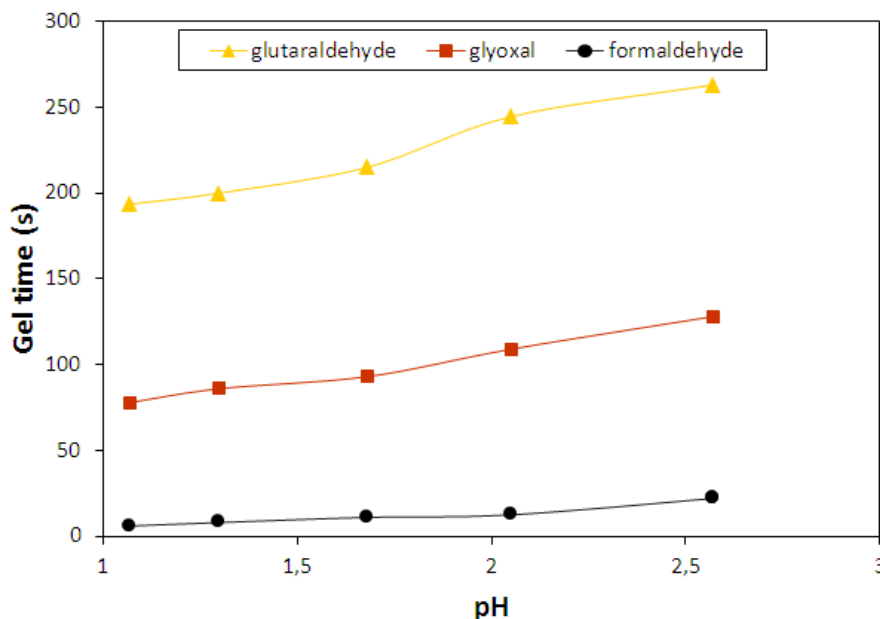
Observations have been made with a Scanning electron microscope (SEM) Hitachi 4800. The average of the cells size is deduced from several pictures.

## **3. RESULTS**

### **3.1. Reactivity of Pine tannins with glyoxal and glutaraldéhyde**

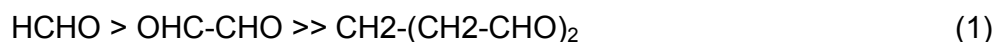
During the development of the foam, several reactions occurred and sometimes simultaneously (Tondi et al., 2008). After mixing raw materials, chemical reactions start and isolated bubbles start to grow. When the threshold of a large proportion of gas is reached, films between bubbles are formed. The cells microstructure is developing and the polymerization of the thin layer of liquid between cells appears. This step is decisive for the mechanical resistance of the microstructure of the foam. If the polymerization starts too late, a lot of gas pre-evaporates from the liquid mixture and thus the foam collapses before setting. If instead polymerization occurs too soon, the liquid mix hardens before foaming because the gas didn't have time to evaporate. Evaporation and gel time must be reached almost simultaneously for suitable foam to form. The polymerization continues during few hours after gel point (the foam is still viscous and

sticky) until gas diffusion and Ostwald maturing ends. To this purpose the gel times of *Pinus radiata* tannins with different aldehydes has been measured.



**Figure 2.** Comparison of gel times as a function of pH for a solution of pine tannin and (1) 25% formaldehyde; (2) 25% glyoxal; and (3) 25% glutaraldehyde

Figure 2 reports gel times as a function of pH (from 1 to 3) of pine tannin + 25% aldehyde. This figure illustrated the fact that the reactivity of pine tannin, composed with a majority of procyanidin and prodelphinidin, depends on the aldehyde used. The reactivity can be classified as follow:



The foams with formaldehyde already prepared presented good thermal and mechanical properties, close to phenolic or polyurethane foams (Lacoste et al., 2012). From the gel times obtained with glyoxal and glutaraldehyde, we could expect to obtain acceptable result with glyoxal but probably not with glutaraldehyde.

### 3.2. Foams formulation

As described in the section bellow, the hardening is slower with glyoxal and glutaraldehyde than with formaldehyde. During foam blowing it has been observed that the polymerization of the thin films between cells does not occur quickly enough leading gas bubbles coalescence. This generates big bubbles which weaken the foam's structure. To overcome this phenomenon, more polyethylene glycol (PEG400) has been introduced in the formulation for these new foams (Table 1). The effect was to decrease the intensity of the exotherm of reaction and thus decrease the rate of solvent evaporation, to allow hardening to occur.



**Table1.** Formulations of pine tannin-based foams

Quantity (g)	Tannins (Pinus Radiata)	Furfurylic alcohol	PEG 400	Glyoxal (40% w. s.)	Glutaraldehyde (50% w.s.)	Diethylether	pTSA
glyA	30	19	5	7.4	-	2 to 7	11
glyB	30	19	5	9	-	3	11
glyC	30	19	5	12	-	3	11
gluA	30	19	5	-	12	3	11
gluB	30	19	5	-	16	3	11
gluC	30	19	5	-	20	3	11

Foams with glyoxal grow and look similar to formaldehyde foams. However, glutaraldehyde foams, even with a high proportion of glutaraldehyde, do not foam well. They tend to be are smaller and much denser. Thus, glyoxal is a good potential substitute of formaldehyde in pine tannin-based foams. The physical properties of formaldehyde-free, glyoxal-hardened tannin/furanic foams are presented herewith.

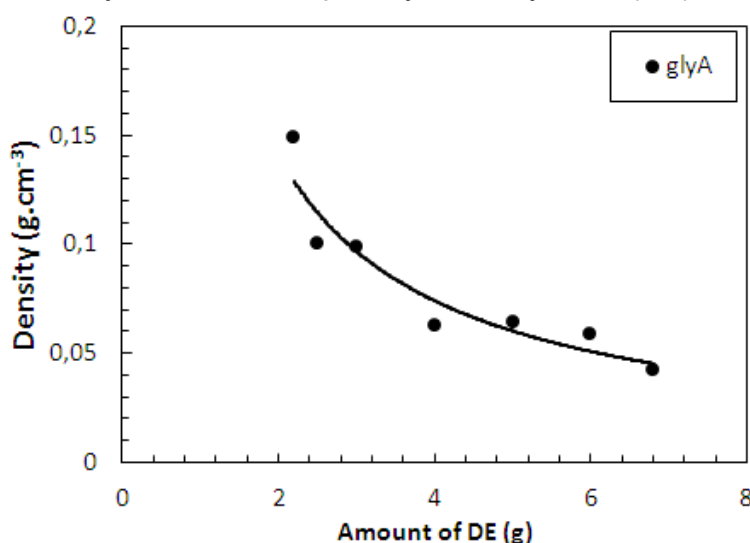
### 3.3. Glyoxal foams

#### 3.3.1 Density

The density of the foams is controlled by the amount of blowing agent. In the range 4g to 7g of Diethylether (DE), the density is linearly related to the quantity of DE. However, for denser foams, i.e. quantity of DE under 4g, the density rises significantly as showed in Figure 3. Fitting a regression curve to the results obtained gives the following equation:

$$\rho^* = 0.2741 \times Q_{DE}^{-0.927} \quad (R^2 = 0.9118) \quad (2)$$

Where  $\rho^*$  is the density and  $Q_{DE}$  the quantity of diethylether (DE).



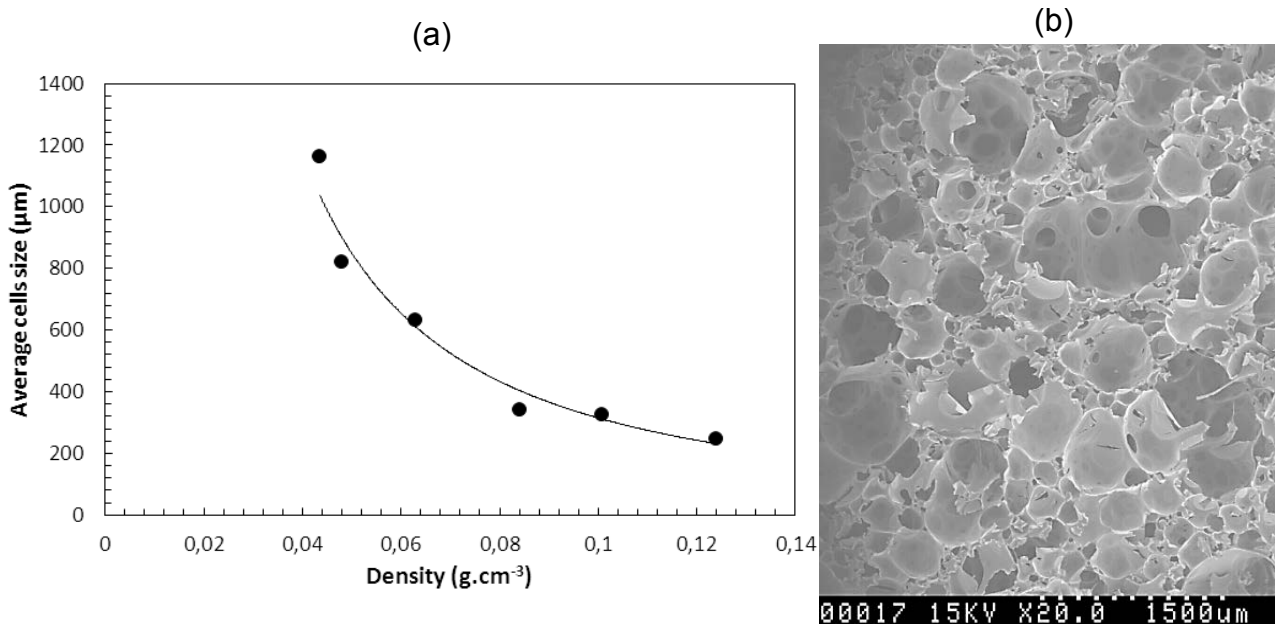
**Figure 3.** Density of pine tannin/furanic foams as a function of the quantity of blowing agent

### 3.3.2 Microstructure

Fig 4 (b) shows a picture of the microstructure of pine foams with glyoxal (gluA,  $d=0.084 \text{ g.cm}^{-3}$ ). The typical open-cell structure of organic foams is observed. The average of cells size is deduced from SEM pictures and it could be related as a function of the density (Figure 4 (a)) and fitted by the power law:

$$N = 11.594 \times \rho^{*-1.434} \quad (3)$$

Where  $N$  is the average of cells size and  $\rho^*$  the density of the foam. The regression coefficient is  $R^2=0.8653$ . The blowing agent controls the density and by extension the cells size.



**Figure 4.** Pine tannin/furanic foams: (a) Cells size as a function of the density; (b) Typical microstructure at density  $0.084 \text{ g.cm}^{-3}$ , SEM, magnification x20.

### 3.3.2 Mechanical resistance under compression

The foams containing glyoxal have been tested under compression. Some typical stress-strain curves of pine foams are shown in Figure 5 (a) and present three typical phases, chronologically: linear elastic, plateau and densification. According to Gibson and Ashby, when an open-cell foam is loaded in compression, the plateau is associated with the collapse of the cells. The mechanism depends on the type of the foam (elastomeric, elastic-plastic or brittle). Increasing the density raises the plateau stress level (Gibson

and Ashby, 1997). This power law describes the relationship between the relative density and the compressive strength (which is the mean value of the plateau):

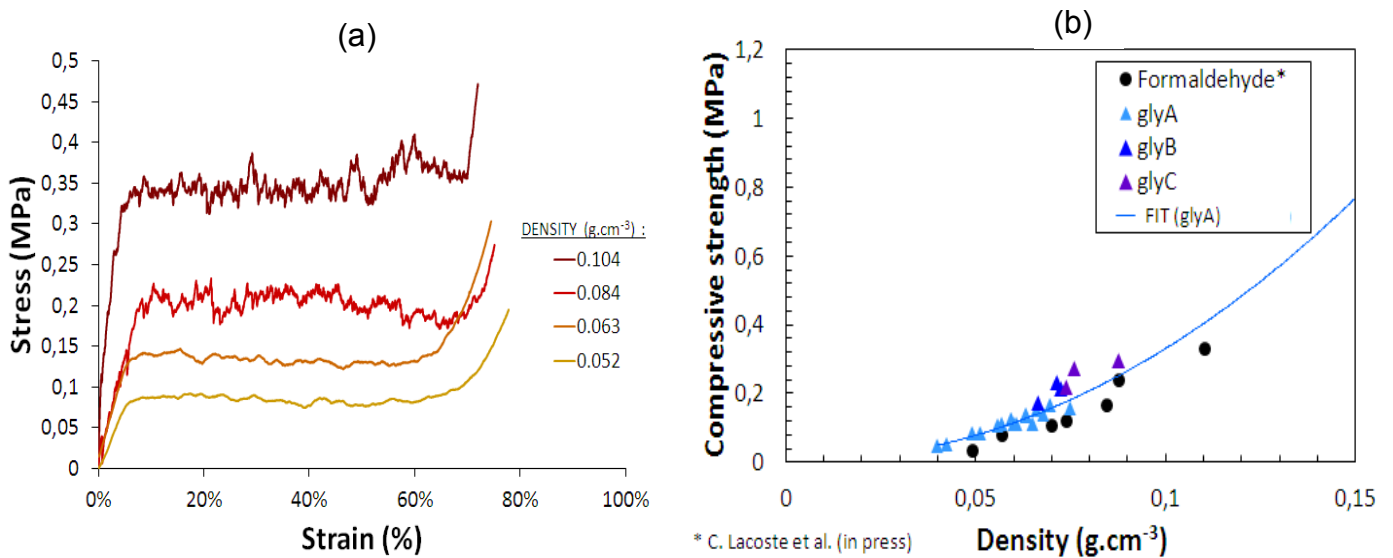
$$\sigma_{pl}^* \propto \sigma_{pl,s} \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^a \quad (4)$$

Where  $\sigma_{pl,s}$  and  $\rho_s$  are the yield strength and the density of the solid respectively,  $\rho^*$  the density and  $\sigma_{pl}^*$  the yield strength of the foam and  $a$  is an exponent associated to the structure and its deformation mechanisms. The parameters are identified with Figure 5.

Fitting the results of gluA to Eq. 4 yields:

$$\sigma_{pl}^* = 39.803 \times \rho^{*2.0804} \quad (5)$$

The coefficient of this regression being  $R^2 = 0.9354$ .



**Figure 5.** (a) Stress-strain characteristics of pine foam; (b) Compression strength as a function of the density of pine tannin/furanic foams with different quantity of glyoxal compared with formaldehyde

Thus, pine tannin foams hardened with glyoxal yield mechanical resistance comparable to that of formaldehyde-hardened foams. The results obtained show that the higher is the proportion of glyoxal the higher is the compression resistance of the foam, as it could be expected.

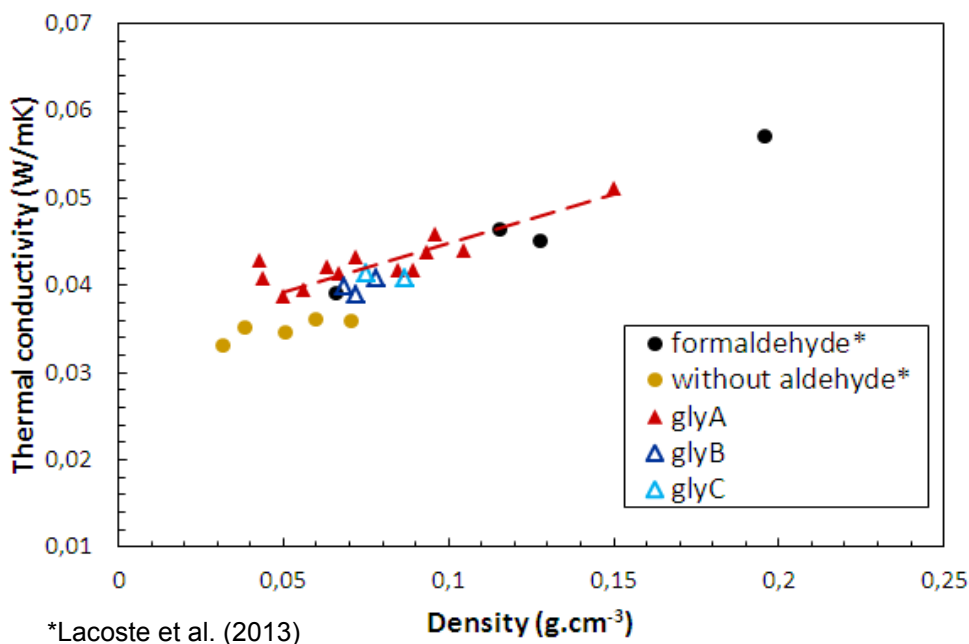
### 3.3.3 Thermal conductivity

The thermal conductivity of Pine tannins-based foams has been measured in the growing direction of the foam. Figure 6 shows the result of glyoxal-hardened pine foams compared with pine foams either hardened with formaldehyde or without any aldehyde (C. Lacoste et al., 2013).

The thermal conductivity is directly related to the density of the foam, i.e. its relative proportions of gas and resin as well as pore size. The thermal conductivity of glyA in the range of densities 0.05 to 0.15 g.cm<sup>-3</sup> can be represented by linear regression equation (6):

$$\lambda_c^* = 0.1121 \cdot \rho^* + 0.0336 \quad (6)$$

Where  $\lambda_c^*$  is the thermal conductivity and  $\rho^*$  the density of the foam. The regression coefficient is R<sup>2</sup>=0.8653.



**Figure 6.** Thermal conductivity of pine tannin foams hardened with glyoxal as a function of the density in comparison with pine tannin foams either without any aldehyde or hardened with formaldehyde

The thermal conductivity of pine tannin foams hardened with glyoxal is comparable in the same range of densities to that of pine tannin foams hardened with formaldehyde. Pine foams with higher proportions of glyoxal (gluB, gluC) have thermal conductivity close to gluA and formaldehyde foams. For pine tannin foams the lowest conductivity is obtained

for the formulation without formaldehyde at very low density. However all pine foams obtained are still excellent insulation materials.

There is a minimum of the thermal conductivity for foams. It occurs when the cells size reaches a certain value beyond which the effect of the radiation is significant and so the thermal conductivity sharply rises. This limit depends on the nature of the blowing agent. The minimum of density is  $0.025 \text{ g.cm}^{-3}$  corresponding to a thermal conductivity of  $0.037 \text{ W/mK}$  and cells size  $700\mu\text{m}$  for Mimosa tannin/furanic foam prepared with diethylether (Li et al., submitted). In our case, the minimum is reached at density  $0.05 \text{ g.cm}^{-3}$  for thermal conductivity  $0.0388 \text{ W/mK}$ . According to Equation (3), the corresponding cells size is  $850\mu\text{m}$ .

#### **4. CONCLUSION**

1. The reactivity of formaldehyde, glyoxal and glutaraldehyde with procyanidin/prodelphinidin type tannins is:  $\text{CHOH} > \text{OHC-CHO} \gg \text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{-CHO)}_2$
2. To prepare pine tannin foams, glyoxal is better than glutaraldehyde.
3. Pine tannins/furanic foams hardened with glyoxal have low thermal conductivity and good mechanical resistance so are good insulation material. The minimum of thermal conductivity obtained with pine tannin/furanic foams prepared with diethylether is reached at  $0.039 \text{ W/mK}$ , corresponding to  $850\mu\text{m}$  cells size and a compressive strength of  $0.08 \text{ MPa}$ .
4. Glyoxal can completely substitute formaldehyde in pine foams.
5. Using more hardener gives better mechanical resistance for tannin/furanic rigid foams undergoing compression and comparable thermal conductivity.

#### **REFERENCES**

- Aguilar, R., Ramirez, J.A., Garrote, G., Vazquez, M., 2002. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *J. Food Eng.* 55, 309–318.
- Ballerini, A. Despres, A. Pizzi. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz Roh Werkst.* 63, 477-478.
- Basso, C., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2011. Mousses à base de tanins de type procyanidine ou prodelphinidine et leur procédé de preparation. French patent application 11/025821.
- Celzard, A., Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V. 2010. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. *Mat.Sci.Eng. A*, 527, 4438-4446.

- Celzard, A., Fierro, V., Amaral-Labat, G., Pizzi, A., Torero, J., 2011. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. *Polym. Degrad. Stabil.* 96, 477-482.
- Gibson L.J., Ashby M.F., 1997. *Cellular solids - Structure and properties - Second Edition.* Cambridge University Press.
- Lacoste, C., Basso, M.C., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Celzard, A., Fierro, V., 2013 Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties. *Ind. Crops Prod.*, 43, 245–250
- Li, X., Lacoste, C., Pizzi, A., Fierro, V., Celzard, A. Physical properties of tannin/furanic resin foamed by different blowing agents. *Bioresources*, submitted
- Meikleham, N.E. and Pizzi, A. 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams, *J.Appl.Polymer Sci.* 53, 1547-1556
- Pizzi, A., Mittal, K.L., 2003. *Handbook of Adhesive Technology*, Second ed., revised and expanded. Marcel Dekker. New York.
- Tondi G., Pizzi A., 2009. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. *Ind. Crops Prod.* 29, 356-363.
- Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Du, G., Fierro, V., Celzard, A., 2009. Tannin-based rigid foams : A survey of chemical and physical properties. 100, 5162-5169.
- Tondi G., Pizzi A., Olives R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Maderas Ciencia Tecnol.* 10, 219-227.
- Tondi, G., Oo, C.W., Pizzi, A., Trosa, A., Thevenon, M.F., 2009. Metal adsorption of tannin based rigid foams. 29, 336-340.
- Zhou, X., Pizzi, A., Sauget, A., Nicollin, A., Li, X., Celzard, A., Pasch, H., Rode, K. Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them. *Ind. Crops Prod.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.020>, in press.

## *6. Développement de formulation pour mousses de tannins de pin maritime.*

---

Dans les travaux précédents, des mousses de tannins de pin radiata ont été formulées et caractérisées et ont ainsi permis une meilleure compréhension de la formulation des mousses rigides avec des tannins procyanidines. Une grande source de tannins procyanidines se trouve dans les écorces de pin maritime, qui sont extraits industriellement en France. Des nouvelles formulations de mousses de tannins procyanidines ont été développées pour la première fois avec ces tannins de pin maritime. Ces tannins extraits sont très purifiés, donc ils ont une réactivité extrêmement haute qui les rend difficile à utiliser pour les mousses de tannins « traditionnelles ». Grâce à nos travaux de recherche, un composé tensio-actif issu de matière végétale a permis d'obtenir des nouvelles mousses de tannins de pin. L'utilisation de tensio-actifs, bien connu dans l'industrie des mousses synthétiques, a permis une grande avancée dans la recherche des mousses de tannins. Des nouvelles structures, i.e. de nouvelles propriétés, ont été obtenues.

Pour ce travail, un équipement appelé FOAMAT a été utilisé pour enregistrer simultanément la température, la pression, la vélocité et la polarisation diélectrique lors du moussage. Cet équipement permet de comprendre et maîtriser les étapes du moussage. Les résultats mettent en avant le rôle du surfactant (huile de ricin éthoxylée) et du plastifiant (le polyéthylène glycol) pendant la formation de la mousse: la polymérisation, l'expansion, le durcissement, et le retrait. Dans ce travail, la masse volumique des mousses (et ses propriétés physiques) sont toutes deux contrôlées par le surfactant et le plastifiant. Avec le polyéthylène glycol et l'huile de ricin éthoxylée, des mousses de microstructure homogène ont été obtenues bien que le polyéthylène glycol rende les mousses plus élastiques et augmente le retrait.

**Mots clés:** Procyanidin tannin; rigid foam; surfactant; plasticizer; pinus pinaster; bark extract

## **Intitulé de la publication: “Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART I, Formulation”**

***Industrial Crops and Products, 2014, Volume 52, pages 450-456***

***Auteurs: C. Lacoste, A. Pizzi, M-C. Basso, M-P. Laborie, A. Celzard***

### **ABSTRACT**

New formulations of procyanidin tannin-based foams have been developed for the first time with maritime pine (*Pinus pinaster*) tannins. Those tannins have an extremely high reactivity which made them difficult to use for traditional tannin-based foams. For this work, an equipment named FOAMAT was used to record simultaneously temperature, pressure, velocity and dielectric polarization during foaming. The results highlight the role of surfactant (castor oil ethoxylate) and plasticizer (Polyethylene glycol) during foam formation: polymerization, expansion, hardening, and shrinkage. In this work, foams density - and its physical properties – are either surfactant or plasticizer-controlled. With polyethylene glycol and castor oil ethoxylate, homogeneous microstructure foams were obtained but polyethylene glycol made the foams more elastic and improved their shrinkage.

### **1. INTRODUCTION**

Since a few years tannin-based foams are developed as an alternative to synthetic phenolic foams because of their high performance especially as insulation material (low thermal conductivity, self-extinguishing and high fire resistance) (1) (2). The first generation of tannin-based foams were prepared with proprocyanidin/profisetinidin tannins extracted from mimosa (*Acacia mearnsii*, de Wildt) bark or Quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *balansae*) wood, and furfuryl alcohol, water, formaldehyde, diethylether under acid condition (3,4). Major advances have been made by modifying foams physical properties and consequently enlarge their range of applications. Elastic foams were produced with plasticizers such camphor (5). Flexible foams have been obtained by addition of glycerol (6). Conversely, brittle and more mechanically resistant foams have been obtained by modifying tannin-based foams with isocyanates (7), by reinforcing them with multiwall carbon nanotubes (8) or with hyperbranched poly(amine-ester) dendrimers (9). As a consequence of the interest in natural and environment-friendly materials, tannin-based foams without formaldehyde were also developed (10) (11), either with another aldehyde to replace it such as glyoxal (12), or even without any aldehyde and solvent at all (13).



More recently, tannin-based foams with procyanidin-type condensed tannins extracted from radiata pine (*Pinus radiata*) bark were prepared and also presented promising properties as insulation materials (14). Although procyanidin tannins are not produced industrially today in any great amount, these tannins represent the highest potential resource in Europe (14). Extraction of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark, is today done in small quantities in France by total immersion under continuous stirring in a water solution in according to the traditional extraction method of the producer(15). The extract is then spray-dried and purified up to a content of 90% of polyphenols. Procyanidin tannins are known to have very high reactivity and to present fast curing time: at equal conditions, these pine tannins are 6 to 8 times more reactive with paraformaldehyde than mimosa or quebracho tannins (3). Because of this high reactivity, a better understanding of procyanidin tannin-based foams formulation kinetics and mechanisms is required. In this paper, foams prepared with this highly reactive *Pinus pinaster* tannins were prepared for the first time. The FOAMAT (Format, Messtechnik GmbH) equipment was used. This is a device which records simultaneously velocity, temperature, pressure and dielectric polarization during foam expansion and setting. The polymerization+setting+foaming were observed and quantified and highlighted the determining role of surfactants and plasticizers during the foam formation.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Materials**

(a) FOAMAT 281 equipment from Format, Messtchnik GmbH (Germany) with the software “Mousse”, version 3.80 was used. This device is making up with:

- ultrasonic sensor which measured the highness of the foam
- thermocouple K-type to record the temperature
- CMD 2 (Curing Monitor Device) – sensor allowing the measurement of the electro-chemical properties of foam samples during the transition from fluid to solid (Dielectric polarization)
- FPM 2 (Foams Pressure Measurement)-sensor, 100 mm diameter, allowing the measurement of the pressure.

(b) For the mechanical properties, Instron 4467 equipped with 30kN head was used to compress samples with a load rate of 2.0 mm.min<sup>-1</sup>.

### **2.2. Chemicals**

Commercial tannins extracted from the bark of maritime pine (*Pinus pinaster*, “Phenopin”) were supplied by the company DRT which is predominantly composed of procyanidin and contains more than 90% polyphenols. Formaldehyde, glyoxal, and glutaraldehyde are 37%, 40% and 50% water solution respectively. The catalyst used is

the strong acid p-toluene sulfonic acid at 65% water solution. The additives used were: 1-Methoxy-2propanol, Polyethoxylated castor oil (PEG-35 castor oil), Polyethylene glycol 400.

### 2.3. Methods

#### (a) Preparation of foams:

Tannins are strongly mixed with a liquid containing furfuryl alcohol (AF), water, glyoxal, polyethylene glycol 400 (PEG400), castor oil ethoxylate (COE) + 1-Methoxy-2propanol (DOW) (first mixed together), and pentane. After this operation, the catalyst (pTSA) is added and the preparation is mixed 20 seconds. The induction time was only few seconds, then the liquid started to grow up and the brown foam expands slowly. When the foam reaches its final volume, the foam with the skin was dried one night to let the polymerization to finish. The room temperature was 20°C (±1°C). After removing the skin, samples of 30 x 30 x 15 mm were cut and placed into an oven at 60°C during 4 hours.

In Table 1, we can notice that n°4 and n°10 are the same formulations but with different names. This is for the clarity because this formulation is used for several results where different parameters are tested.

**Table 1:** formulation of *Pinus pinaster* tannin-based foams

N°	Sample	Tannins	AF	Water	glyoxal	COE	DOW	PEG400	Pentane	pTSA
<u>1</u>	WS	60	40	8	10	0	0	12	10	22
<u>2</u>	C0	60	40	8	10	0	3.6	12	10	22
<u>3</u>	C1	60	40	8	10	1.8	3.6	12	10	22
<u>4</u>	C2	60	40	8	10	3.6	3.6	12	10	22
<u>5</u>	C3	60	40	8	10	5.4	3.6	12	10	22
<u>6</u>	peg0	60	40	8	10	3.6	3.6	0	10	22
<u>7</u>	peg6	60	40	8	10	3.6	3.6	6	10	22
<u>8</u>	peg8	60	40	8	10	3.6	3.6	8	10	22
<u>9</u>	peg10	60	40	8	10	3.6	3.6	10	10	22
<u>10</u>	peg12	60	40	8	10	3.6	3.6	12	10	22
<u>11</u>	peg14	60	40	8	10	3.6	3.6	14	10	22
<u>12</u>	peg16	60	40	8	10	3.6	3.6	16	10	22

#### (b) Gel time:

Water solutions of 45% tannin extracts + 25% aldehyde by weight were immersed in 100°C water.

### *(c) Foaming process characterization*

The FOAMAT apparatus (Format Messtechnik GmbH, Karlsruhe, Germany) is able to record simultaneously the expansion, hardening, temperature and pressure variation. The mixture is firstly prepared and mechanically mixed. Then the mixture is quickly poured the apparatus chamber appropriated for foaming. The chamber is composed by a carton cylinder setting upon the manometer sensor. The pressure generated by the expansion is measured by the force applied onto this metal plate sensor. A K-type thermocouple - placed in a hole in the basis of the cylinder - is immersed into the mixture and records the temperature. The CMD-sensor measured electrochemical properties of foam during the transition to liquid to solid state. It is a dielectric polarisation sensor composed of two comb-shaped electrodes disposed on a printed circuit in such a manner as to form a type of flat condenser at the bottom of the foaming chamber. Then, the contact is ensured by the blowing pressure right from the beginning and also ensured the direct penetration of the electrical field. In practice, there is a direct correlation between the dielectric polarisation negative slope and the rate of reduction of the molecular movements in the resin due to the progress of cross-linking. The foam height is constantly monitored by a ventilated ultrasound sensor according to the pulse-echo method.

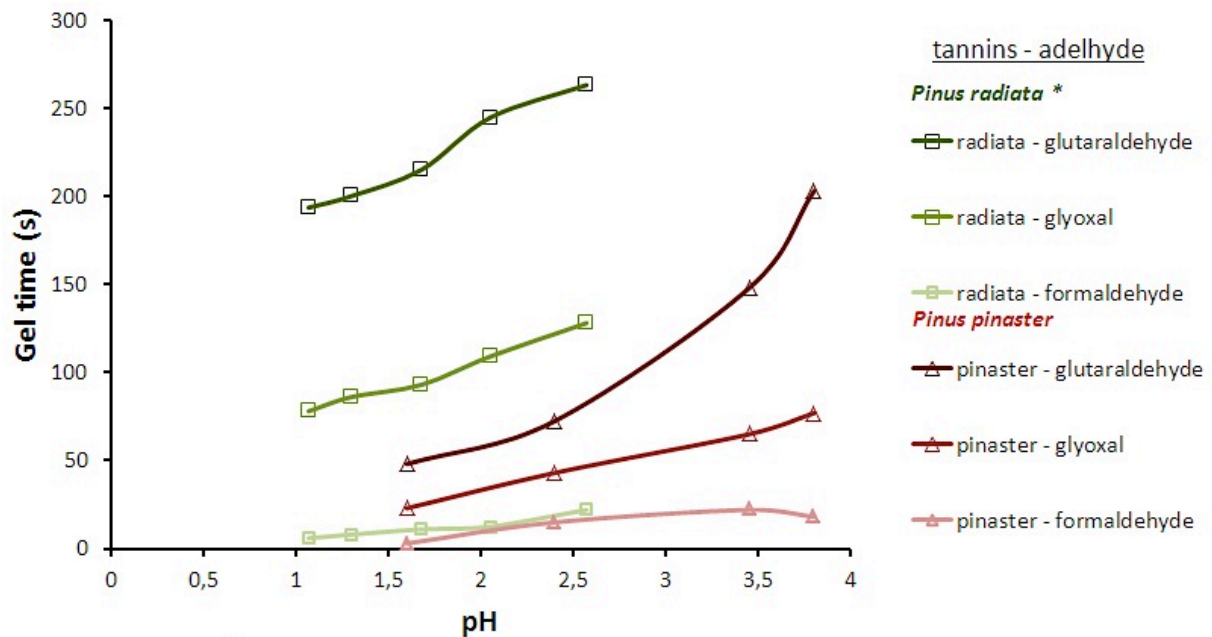
## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

### **3.1 Gel time**

Gel times of *Pinus pinaster* tannin with three different aldehydes were tested: formaldehyde, glyoxal and glutaraldehyde. Formaldehyde and glyoxal are known to have a good reactivity with procyanidin tannins (12,16). The results are comparable with those for radiata pine tannins tested under the same conditions(12). This first result is useful for further formulation work. According to Figure 1, maritime pine tannins appear to be much more reactive than radiata pine tannins. Such reactivity could be expected because during tannins extraction, the commercial maritime pine tannins used were purified by an additional step, whereas the radiata pine tannins used were not. While their number average and mass average degree of polymerization might not be the same due to the difference in extraction procedure (17,18) the much higher proportion of polyphenolics in the maritime pine extract can also be the main cause of this difference.

The reactivity order observed is the same than for Radiata pine: HCHO > OHC-CHO >> CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>-CHO)<sub>2</sub>. Given that formaldehyde has been classed as carcinogenic, glyoxal,

classified non-toxic and non-volatile, was chosen as a hardener because of its high reactivity with *Pinus pinaster* tannins under acid conditions.



\* Lacoste et al., 2013

**Figure 1.** Gel times of *Pinus pinaster* and *Pinus Radiata* tannins with 25% of formaldehyde, glyoxal, or glutaraldehyde.

### 3.2 Influence of a surfactant: PEG-35 castor oil

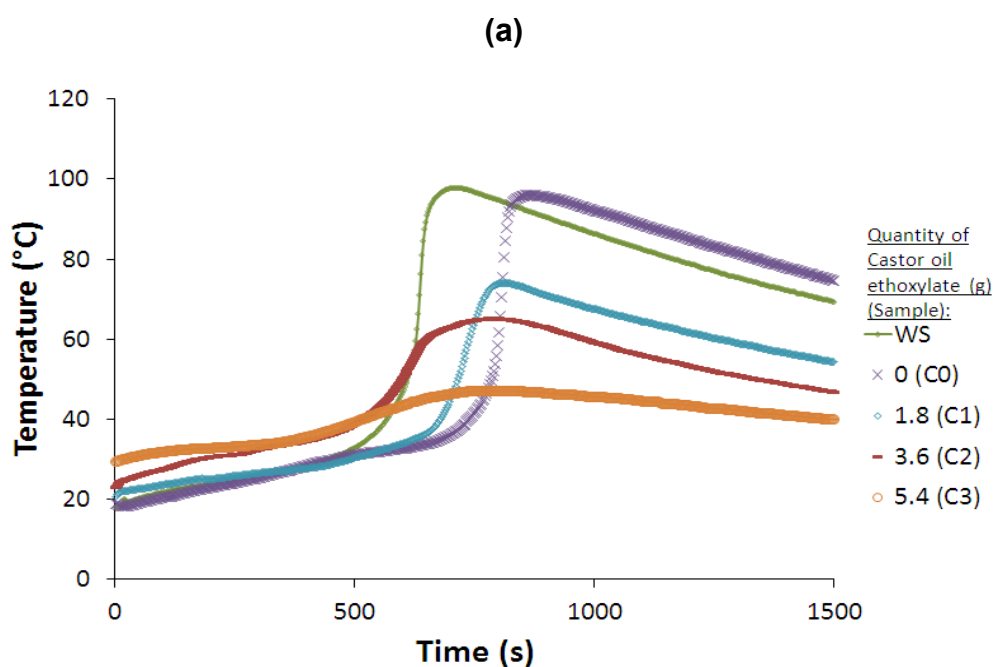
A wide range of surfactants are commonly used in polymer foams. Among them, PEG-35 castor oil was chosen for testing it in this work. Castor oil is an important renewable resource extracted from the seed of *Ricinus communis* and mainly produced in India, China and Brazil (19). After ethoxylation, a strong non-ionic surfactant is obtained. It is industrially used as a wetting agent, detergent, lubricant, stabilizer or an emulsifier. Hence, with the addition of such a surfactant, surface functionalization and the decrease of surface energy stabilizing bubbles formation, are expected (20). Formulations (2) to (5) in Table 1 refer to foams with different quantities of castor oil ethoxylate. The kinetic curves of foam formation are recorded by FOAMAT are shown in Figure 2.

Table 2 shows results from the Foamate measurements. The expansion time represents the time it takes for the foaming mixture to reach the maximal height.  $t_M$  represents the time between the maturation phase and the polymerization phase:  $t_M = (\text{curing time} - \text{gel time})$ .

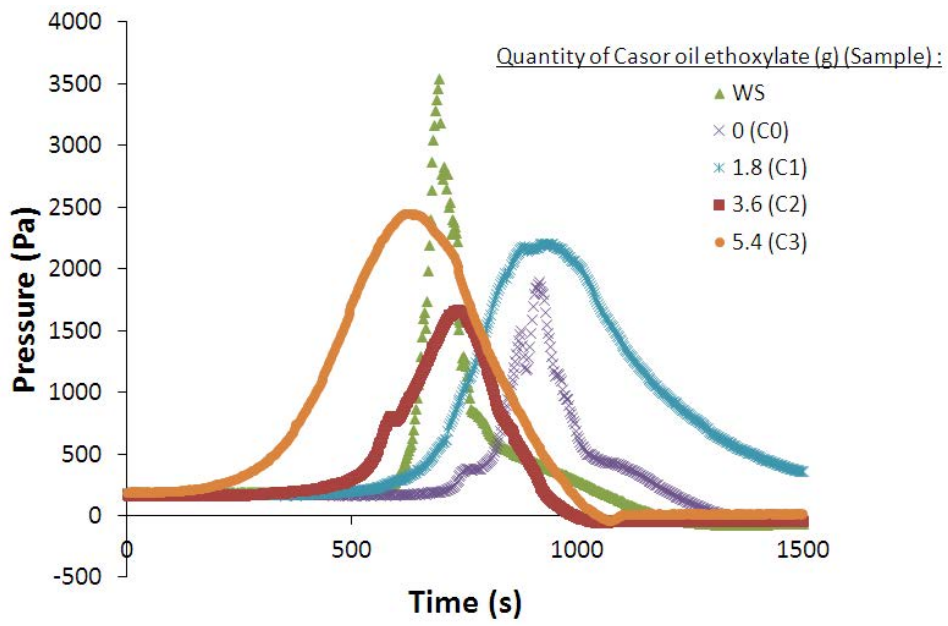
**Table 2:** Influence of castor oil ethoxylate on parameters measured with Foamat equipment

COE (g)	Induction time (s)	Expansion time (s)	$t_M$ (s)	Foam average density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
0	415	440	145	0.145
1.8	287	509	322	0.085
3.6	110	536	651	0.054
5.4	6	584	804	0.042

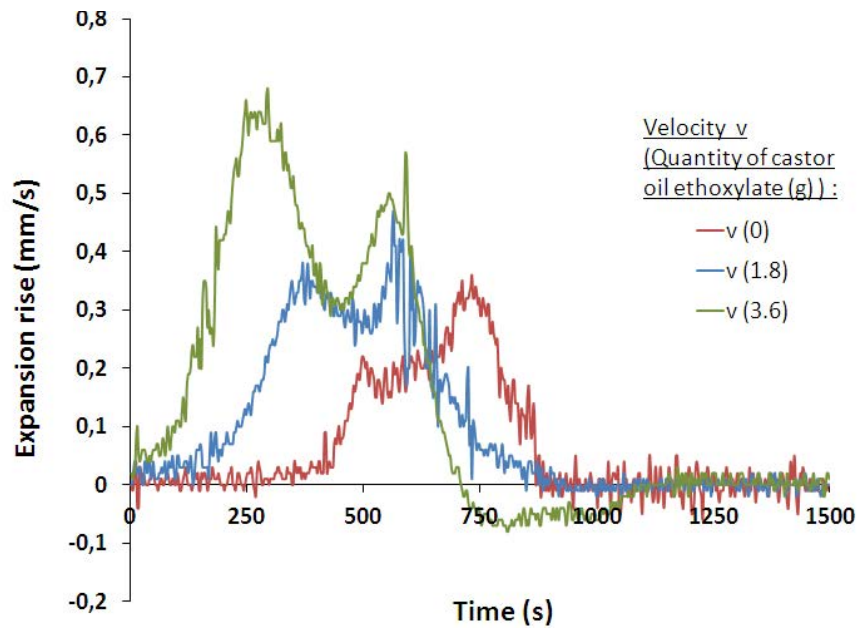
The sample without surfactant (WS) confirms that DOW doesn't participate to the reaction and doesn't modify the exotherm because in Figure 2a, sample WS and C0 reach approximately the same maximal temperature.

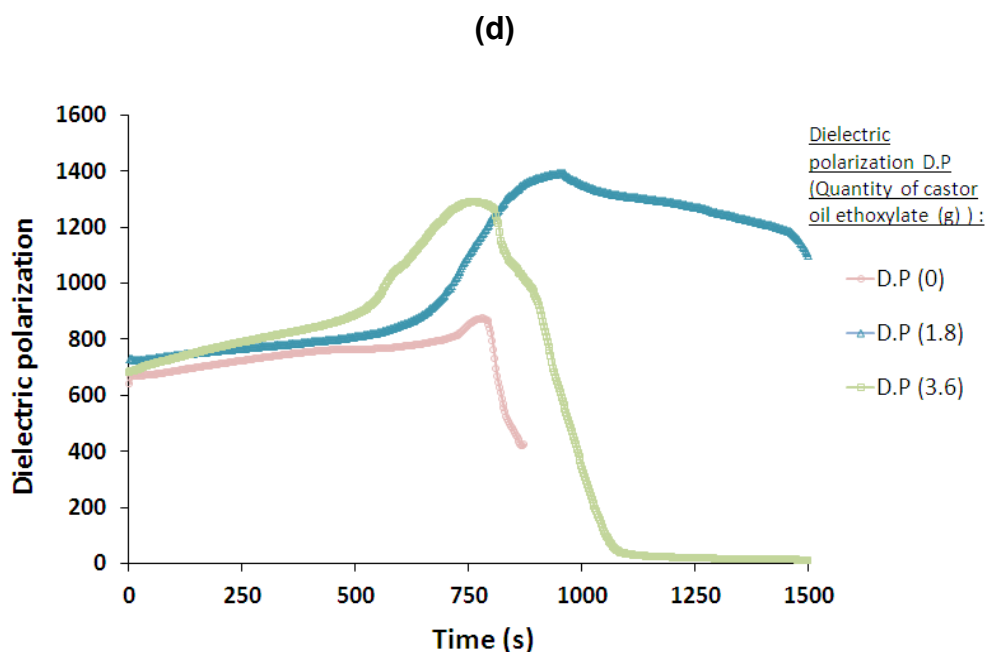


(b)



(c)





**Figure 2:** (a) Temperature, (b) Pressure, (c) Expansion Rate and (d) Dielectric Polarization as a function of time during the formation of *Pinus Pinaster* foams with different quantities of castor oil ethoxylate

However, the addition of castor oil ethoxylate (COE) decreases significantly the internal temperature from 97.9°C to 47.1°C for 0g to 5.4g of COE respectively, and also decreases the temperature rise velocity. The diminution of the internal temperature could be explained by a “cooling effect”: the surfactant favors expansion, i.e. the rise of the volume of the semi-solid in formation, because it has an emulsifying action, which is usually sufficient to produce foam (21). This effect is reinforced by the strong mechanical stirring which catches a lot of air.

The peak of maximum internal pressure in Figure 2b is reached at the pentane boiling temperature (36°C, 1atm) in Figure 2a. Thus, the peak of pressure is correlated with the evaporation of the solvent. However, without surfactant, the solvent evaporates out brutally and the max internal pressure is 1.75 time greater than in presence of COE.

The presence of COE benefits the induction time: this decreases from 415s to 6s for 0g to 5.4g of COE respectively (Figure 2c; table 2). It means that with 5.4g of COE, the expansion starts almost immediately after catalyst addition and mixing. In industrial foams productions, the induction time must be short but still long enough to let the foam spread in the mould. Thus, a quantity of 5.4g of COE appears to be critical. However, the expansion time is also correlated to the quantity of COE (Figure 2c; table2) and increases with the surfactant quantity. Also in Figure 2c, two peaks of velocity occur. The maximum of the first peak is reached at 245s, 362s and 497s for sample with 0g, 1.8g and 3.6g respectively. It’s interesting to notice that the second peak intensity (0.32mm/s)

is more important than the first one (0.20 mm/s) when the quantity of COE is 0g but this margin decreases when COE is added: for the sample with 3.6g of COE, the first peak (0.63 mm/s) is more important than the second one (0.49 mm/s). This could be explained by the fact that the expansion of the foam without surfactant is more linear and only due to the reaction exotherm. With COE, however, there is surface adsorption which modifies the surface tension (Figure 8) and creates an emulsion. So the expansion is divided in two phases as seen in Figure 2c.

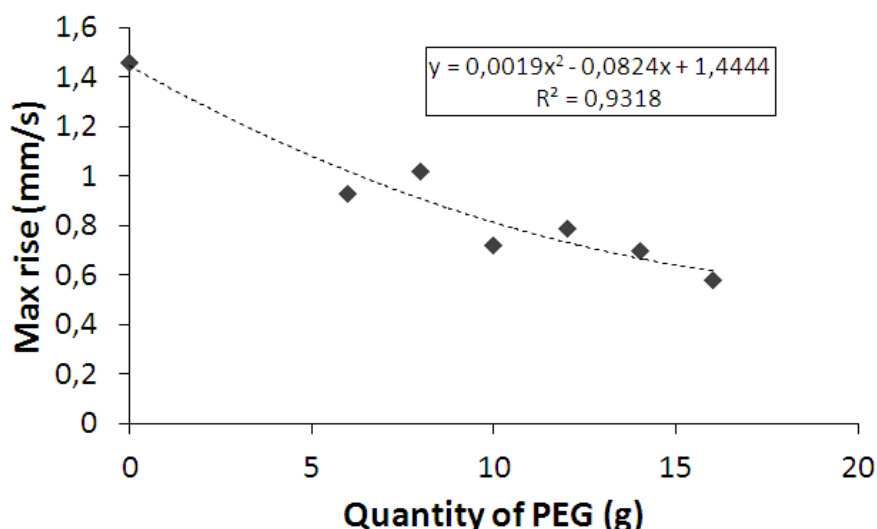
Before final hardening, the foam rises slowly (at least 7 minutes for the fastest one in table 2) but with a structure avoiding collapse during the expansion phase, this also due to the presence of glyoxal as hardener (Figure 2d). Finally, the time between polymerisation and hardening is more important with COE according to table1. This delay of solidification lets the foam grow up and get a more important volume, i.e. a lower density.

### 3.3 Influence of a plasticizer: PEG400

#### 3.3.1 Kinetic role of plasticizer

Foams containing different quantities of a plasticizer, polyethylene glycol 400, according to formulation (6) to formulation (12) in Table 1 are tested with the FOAMAT. The results are shown in Figures 3, 4 and 5. For more clarity, only 4 quantities of PEG400 are represented on Figure 4c and 4d.

With long chains and hydroxyl group, polyethylene glycol is a plasticizer known to slow down the reactivity of procyanidin tannin-based foams (12,14). This result is illustrated in Figure 3: the velocity maximum reaches 1.46 mm/s without PEG400 while 16g of PEG400 gives 0.58 mm/s of maximum velocity.

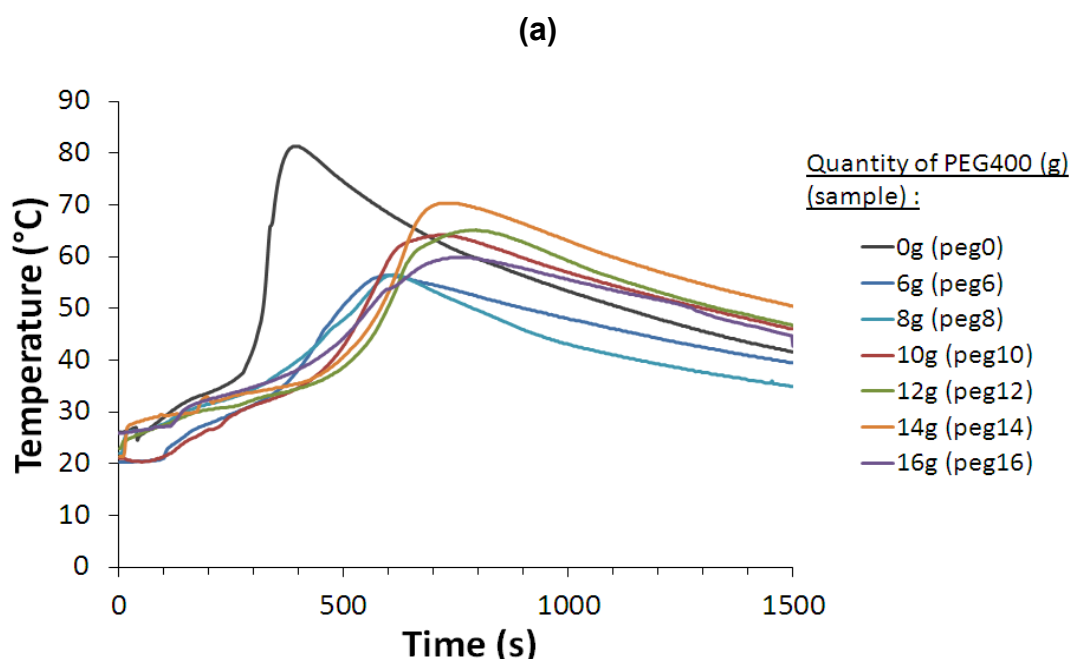




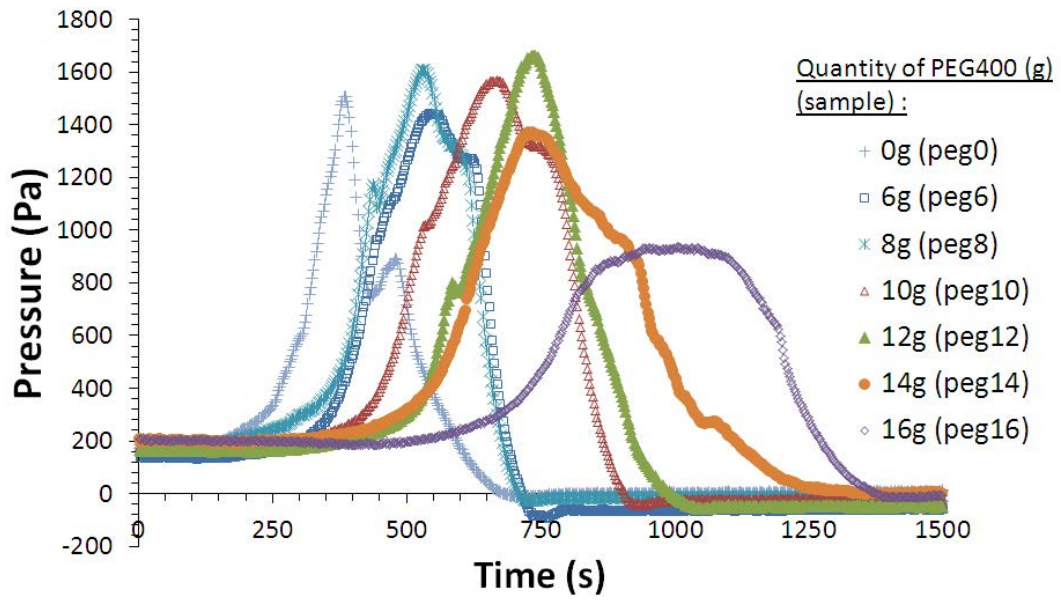
**Figure 3:** Maximum rise of *Pinus pinaster* tannin-based foams expansion as function of PEG400 amount

The graphs of temperature and pressure variations as a function of time are shown in Figure 4a and 4b. Slopes rise hardly when the temperature reaches 36°C, corresponding to pentane boiling point. At this moment, the internal pressure rises also quickly. For the sample without PEG400, the temperature increases at 260s from 36.5°C to 80.6°C within few seconds. But with the addition of PEG400 (6 to 14g), the temperature rises slightly, whereas 16g of PEG400 appears to be critical and decreases hardly pressure and temperature maxima.

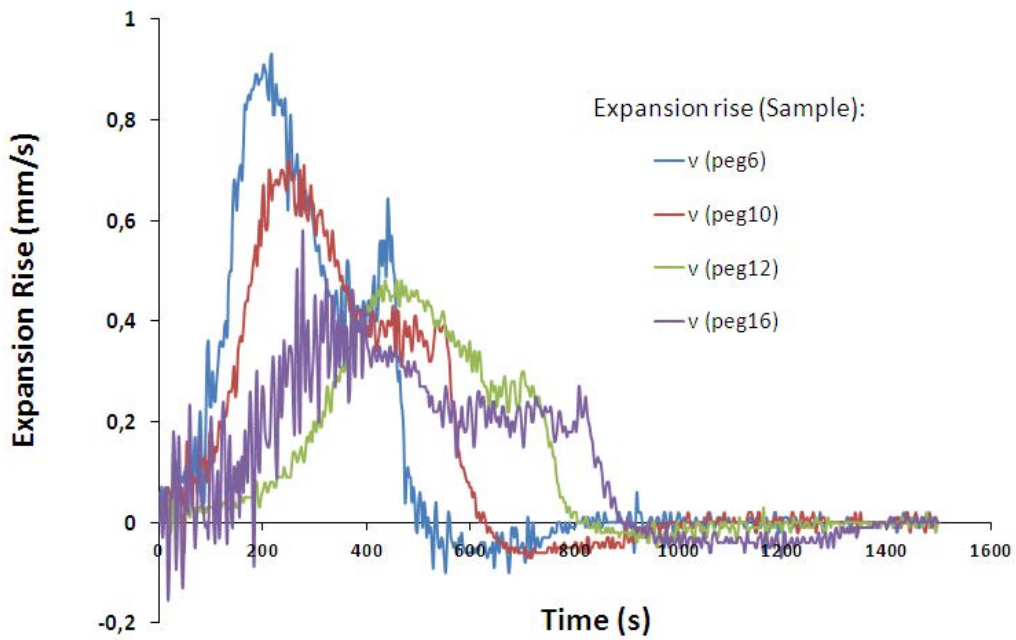
With 16g of PEG400, one large pressure peak of 900Pa is reached after 845s, whereas without PEG400 one peak appears at 380s (1475Pa) and a second at 460s (850Pa). Adding PEG400 makes progressively disappears the second peak. Those effects are probably due to the fact that long chains of PEG400 are inserted between other reagents and then decrease molecular junction (22). This effect is also interesting in highly reactive procyanidin tannins foaming. This allows to control the rate of cross-linking and to obtain very homogeneous structures. Consequently, the rate of foam expansion decreases with the quantity of PEG400.

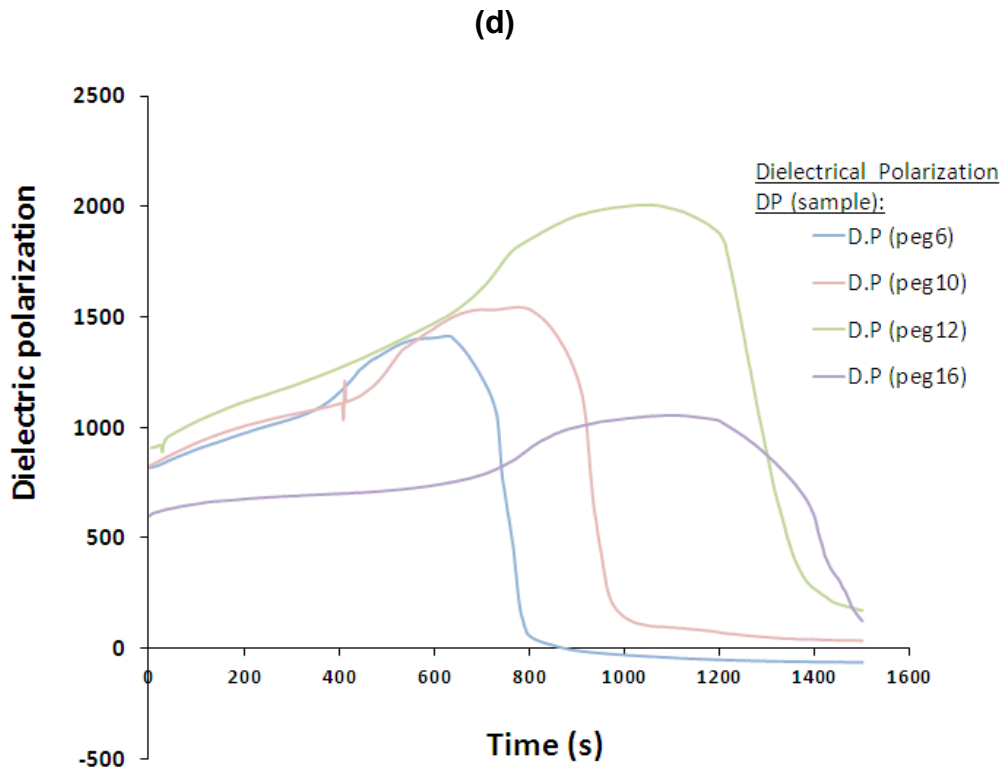


(b)



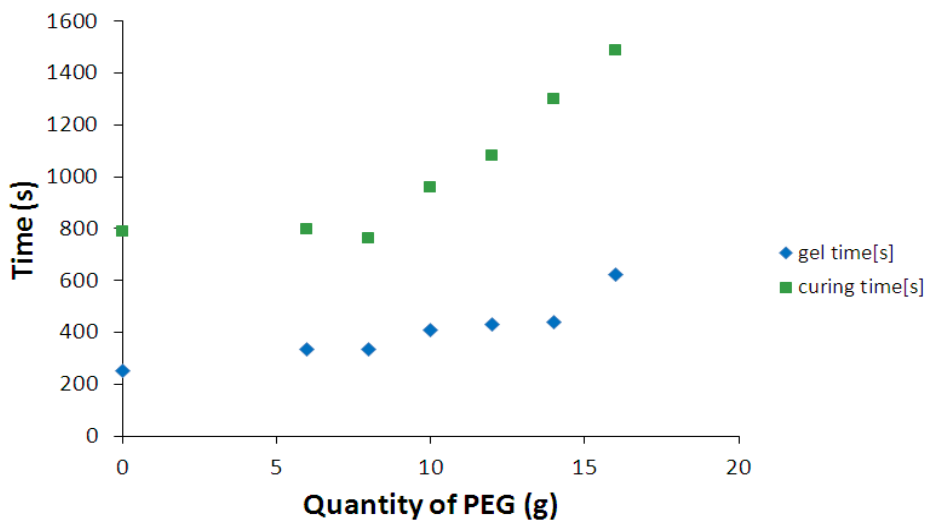
(c)





**Figure 4:** (a) Temperature, (b) pressure, (c) Expansion rise, and (d) Dielectric polarization during formation of *Pinus pinaster* tannin-based foams with different amounts of PEG400

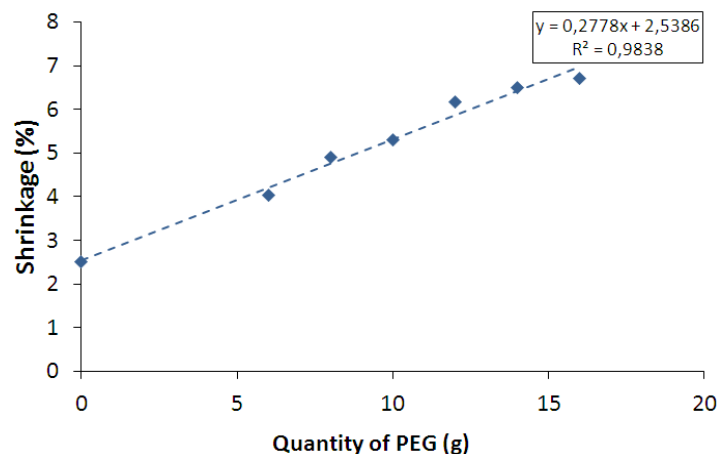
In Figure 4d, polarization peaks are wider in this case with PEG400 than with the surfactant PEG-35 castor oil because the plasticizer is more a diluent increasing mobility. As see in Figure 4c, 4d and 5, the time between the beginning of polymerization and the hardening phase is also correlated with the plasticizer quantity.



**Figure 5:** Curing and gel times given by Foamat equipment for different quantities of PEG400 in *Pinus pinaster* tannin-based foams

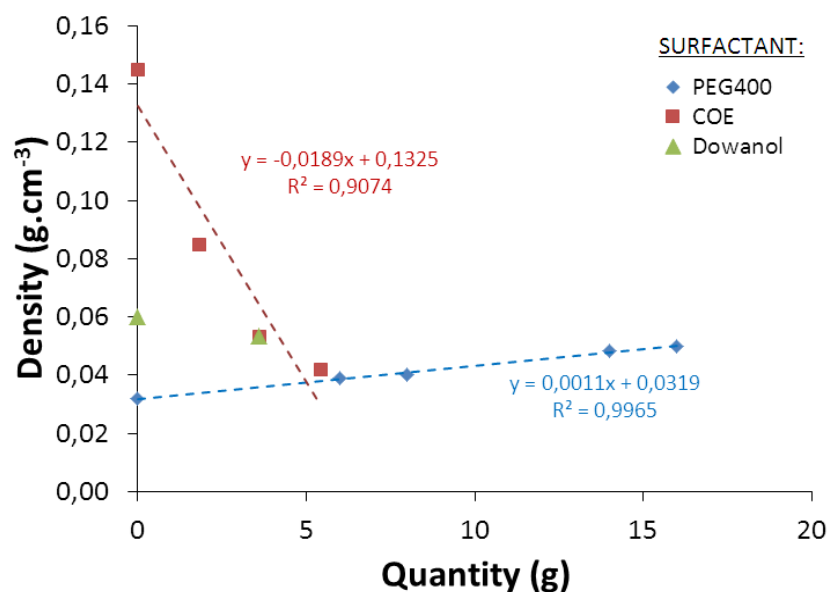
In order to have a good foaming process, it's necessary to have the polymerization phase closely followed by the hardening phase to avoid foam collapse. In the sample with 14g or 16g of PEG400, the difference becomes more important and this parameter becomes critical beyond 16g of PEG400.

With the utilization of a plasticizer, it is important to consider foam shrinkage. According to Figure 6, shrinkages of 4.0% to 6.7% for 6 to 16g of PEG400 respectively were observed, instead of 2.5% without plasticizer. When the foam has reached its maximum volume, the temperature starts to decrease and shrinkage occurs depending on the quantity of PEG400 added. In this case, the different between the beginning of the expansion and the hardening, i.e. the immobilization of created polymer chains, is more important. The skeleton is not enough solid to resist to cooling. This result could probably be limited by the external heat input or with insulated mould. This effect doesn't appear with the surfactant COE because the surfactant stabilizes the blowing agent departure whereas the plasticizer acts as diluent and without superficial effect.



**Figure 6:** Influence of the PEG400 quantity on the shrinkage rate at 1500s after catalyst addition

Foam density is usually controlled by the blowing agent (12,23). In the present case, the quantity of blowing agent is constant. Foams with different densities are obtained with different quantities of surfactant. Figure 7 presents density as a function of different quantities of additives (all other things being equal), and shows that the density can also be controlled by the quantity of Castor oil ethoxylate or PEG400.



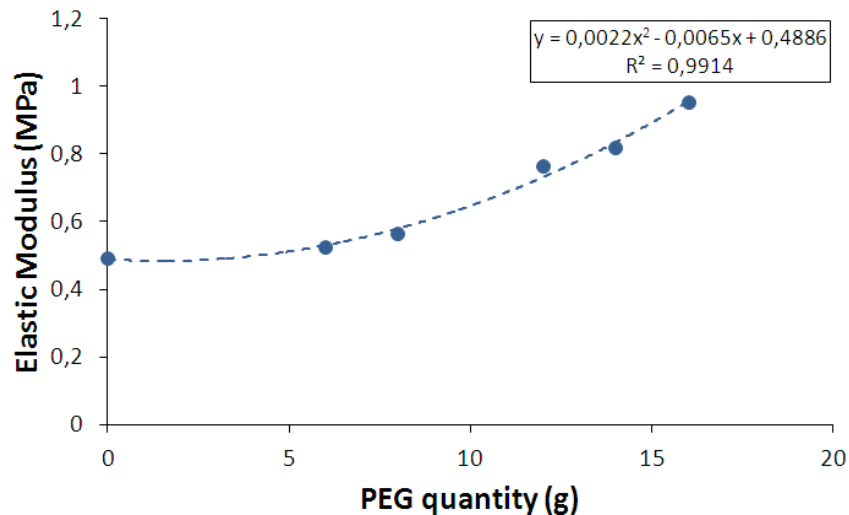
**Figure 7:** Densities of *Pinus pinaster* tannin-based foams as a function of surfactant amount (all things equal).

Fig. 7 shows that different additives affect differently the foam density, both in trend and in extent. 1-Methoxy-2propanol (DOW) doesn't influence because it doesn't have a superficial action and the quantities involved are not important to make it act as a plasticizer. Thus, the results have shown that the rise velocity is more important with the surfactant COE and decreases in parallel with the quantity of the plasticizer PEG400. And during foaming, bubbles are introduced by mechanical mixing, an effect reinforced with surfactant (24). So the role of the surfactant is much more important than the plasticizer on the expansion, and then on the final densities of foams.

### 3.3.2 Mechanical modification with plasticizer

Because a plasticizer is used in the formulation, it is interesting to consider the consequences on the foam mechanical behaviour. Foams were tested undergoing compression and the elastic modulus is calculated from stress-strain curves as the slope of the first rising line according to a method already described (25,26). The foam elasticity is enhanced by increasing proportions of plasticizer as shown in Figure 8.

Increasing PEG400 content from 0g to 8g the elastic modulus increases at first rather slowly but the increase becomes more significant beyond 8g of PEG400. This effect was expected with a plasticizer and it is also the consequence of a "spring effect" due to shrinkage.



**Figure 8:** Elastic modulus of *Pinus pinaster* tannin-based foams as a function of PEG400 quantity

#### 4. CONCLUSION

A strong non-ionic surfactant, through its superficial action mechanism, influences hardly the foam expansion: it decreases internal temperature, pressure, induction time and increases expansion time. The surfactant stabilizes the blowing agent departure and favours air-bubbles formation during the mechanical mixing. Thus, the plasticizer influences also the foaming with a different mechanism: it acts as a diluent decreasing the rise velocity and the mixture viscosity. But the plasticizer has long chains temperature-sensitive which causes shrinkage and make foams more elastic. Through two different mechanisms, both plasticizer and more particular surfactant control foam bulk densities. In conclusion, the action of plasticizers and more significantly surfactants is crucial to formulate with high reactive procyanidin tannins and they let to formulate *Pinus pinaster* tannin-based foams with homogeneous structures for the first time.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENTS

The research leading to these results is part of the project BIOFOAMBARK that has received funding from the WoodWisdom-Net Research Programme which is a transnational R&D programme jointly funded by national funding organisations within the framework of the ERA-NET WoodWisdom-Net 2. The project is also funded by the « Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt ».

## 6. REFERENCES

1. Tondi G, Zhao W, Pizzi A, Du G, Fierro V, Celzard A. Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresour. Technol.* 2009; 100(21):5162-5169.
2. Celzard A, Fierro V, Amaral-Labat G, Pizzi A, Torero J. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. *Polym. Degrad. Stab.* 2011; 96(4):477-482.
3. Meikleham NE, Pizzi A. Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994; 53(11):1547-1556.
4. G. Tondi, A. Pizzi, R. Olives. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Maderas - Ciencia y tecnologia.* 2008.
5. Li X, Pizzi A, Cangemi M, Navarrete P, Segovia C, Fierro V, et al. Insulation rigid and elastic foams based on albumin. *Ind. Crops Prod.* 2012; 37(1):149-154.
6. Li X, Pizzi A, Cangemi M, Fierro V, Celzard A. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. *Ind. Crops Prod.* 2012; 37(1):389-393.
7. Li X, Basso M., Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Chemical Modification of Tannin/Furanic Rigid Foams by Isocyanates and Polyurethanes. *Maderas Cienc. Tecnol.* 2012.
8. Li X, Srivastava VK, Pizzi A, Celzard A, Leban J. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. *Ind. Crops Prod.* 2013; 43:636-639.
9. Li X, Essawy HA, Pizzi A, Delmotte L, Rode K, Nouen D, et al. Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester). *J. Polym. Res.* 2012 ;19(12).
10. Basso MC. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. *Adv. Mater. Lett.* 2011; 2(6):378-382.
11. Link M, Kolbitsch C, Tondi G, Ebner M, Wieland S, Petutschnigg A. Formaldehyde-free tannin-based foams and their use as lightweight panels. *BioResources.* 2011; 4(6):4218-4228.
12. Lacoste C, Basso MC, Pizzi A, Laborie M-P, Garcia D, Celzard A. Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde. *Ind. Crops Prod.* 2013; 45:401-405.
13. Basso MC, Giovando S, Pizzi A, Celzard A, Fierro V. Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde. *Ind. Crops Prod.* 2013; 49:17-22.

14. Lacoste C, Basso MC, Pizzi A, Laborie M-P, Celzard A, Fierro V. Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties. *Ind. Crops Prod.* 2013; 43:245-250.
15. Navarrete P, Pizzi A, Pasch H, Rode K, Delmotte L. Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2013;1-18.
16. Ballerini A, Despres A, Pizzi A. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz Als Roh- Werkst.* 2005; 63(6):477-478.
17. Navarrete P, Pizzi A, Pasch H, Rode K, Delmotte L. MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR characterization of maritime pine industrial tannin extract. *Ind. Crops Prod.* 2010; 32(2):105-110.
18. Pasch H, Pizzi A, Rode K. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer.* 2001; 42(18):7531-7539.
19. Ogunniyi D. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour. Technol.* 2006; 97(9):1086-1091.
20. Sears JK, Darby JR. *The Technology of Plasticizers.* Willey & Sons. 1982.
21. Dahm M. The role of surfactant during polyurethane foam formation. *Cell. Plast.* 1966. 52-71.
22. Marcilla A, Beltran M. Mechanisms of plasticizers action. *Handb. Plast. Wypych George;* 2004.
23. Tondi G, Pizzi A. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. *Ind. Crops Prod.* 2009; 29(2-3):356-363.
24. Zhang XD, Macosko CW, Davis HT, Nikolov AD, Wasan DT. Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam. *J Colloid Interf Sci.* 1999; 215:270-279.
25. Celzard A, Zhao W, Pizzi A, Fierro V. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. *Mater. Sci. Eng.* 2010; 527(16-17):4438-4446.
26. Gibson LJ, Ashby MF. *Cellular Solids : Structure and properties.* Second Edition. Cambridge; 1997.



## 7. Caractérisation des propriétés des mousses de tannins de pin maritime et modèle de prédiction de la conductivité

---

Les travaux précédents ont permis de développer des mousses de tannins de type procyanidine, plus particulièrement avec des tannins de pin maritime (*Pinus pinaster*). Dans la deuxième partie de ce travail présenté ici, les propriétés physiques de ces mousses ont été testées et comparées avec les autres types de mousses de tannins développées jusqu'alors.

Des mesures de conductivité thermique ont été réalisées. Comme il existe un système normatif pour les mousses synthétiques, il est intéressant de montrer et de quantifier les paramètres influençant significativement la mesure de la conductivité thermique. Ainsi, les mousses de tannins ont été conditionnées à différentes températures et différents taux d'humidité. Puisque la conductivité thermique varie suivant les conditions, il est nécessaire de comparer les conductivités thermiques dans des conditions ambiantes fixées.

Les investigations menées sur les conductivités thermiques des mousses polymériques, ont permis aux chercheurs de développer différents modèles de calcul pour prédire la conductivité thermique d'un matériau en connaissant les propriétés de la résine qui le constitue et de sa géométrie. Les structures observées jusqu'à présent des mousses de tannins s'éloignent de la régularité des mousses synthétiques. Néanmoins, les développements récents avec l'utilisation de tensio-actifs dans les mousses de tannins, permettant l'obtention de structures cellulaires régulières et homogènes, permettent de se pencher sur la corrélation entre ces modèles de prédictions de conductivité avec les mesures des propriétés des mousses de tannins. Un modèle semble correspondre avec les mesures réalisées sur les mousses de tannins de pin maritime : le modèle de Glicksman. Ce modèle, qui permet de faire le calcul de la conductivité dans un système cellulaire sphérique, est le plus adapté pour prédire la conductivité radiative. C'est la première fois qu'un modèle de prédiction est testé sur les mousses rigides de tannins.

**Mots clés:** Tannin, Procyanidin, Foam, Insulation, Conductivity, Pinus Pinaster, Compression.

## **Intitulé de la publication: “Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART II, Physical properties”**

***Industrial Crops and Products, 2014, Volume 61, p. 531-536***

***Auteurs: C. Lacoste, A. Pizzi, M-P. Laborie, A. Celzard***

### **ABSTRACT**

Foams with procyanidin-type tannins have been developed recently, more particularly with *Pinus pinaster* tannins. Mechanical properties in compression were tested. Thus, different thermal conductivity prediction models were compared with the experimental results. It was found that Glicksman model is the most suitable to predict radiative conductivity. The structure and cells size was determined by scanning electron microscopy. This paper gives for the first time physical properties of *Pinus pinaster* tannin-based foams and suggests the best thermal conductivity predictive model to use for organic foams according to the type of cells structure observed.

### **1. INTRODUCTION**

Since a few years, a new biosourced cellular material has been developed using condensed tannins extracted from the bark of tree. Generally, tannin-based foams are promising insulation material because their typical thermal conductivity range is between 30 and 40 mW/m/K. This classifies them among the best insulation materials after vacuum panels, aerogels or rigid closed-cells polyurethane foams. According to Jelle [1], an ideal insulation material should present very low conductivity (< 4 mW/m/K), no perforation vulnerability, possibility to be cut to size at building sites, non-toxic smoke emission and fire protection, water resistance, competitive costs, and low (even negative) environmental impact. Although the thermal conductivity of tannin-based foams is not the lowest one, these foams have non-negligible advantages as they are biosourced material, flame-resistant and selfextinguishing [2].

Tannins are natural phenols making them suitable for polymerisation like oil-derived phenolic resins. Two types of condensed tannins are commonly distinguished: 1- predominantly C4-C6 linked proanthocyanidin/proanthocyanidin, and 2- predominantly C4-C8 linked procyanidin/prodelphinidin. Procyanidin tannins are obtained from pine bark [3], [4]. Foams made with procyanidin tannins were recently developed with tannins from *Pinus radiata* and *Pinus pinaster* [5], [6].

In this paper, physical properties of foams with *Pinus pinaster* tannins were tested for the first time. Although extensive research has been done on thermal transport in foam insulation, no mathematical model is available to predict exactly the thermal conductivity of foams due to their complex structure. Models were developed for inorganic foams with regular structure but the problem is even more complex in the case of organic foams, making the thermal conductivity of such materials uneasy to predict. Moreover, the foaming process based on vertical rising of a gas makes them slightly orthotropic and inhomogeneous. But at the macroscopic scale, samples of a few millimetres dimensions may be considered homogeneous [7]. Thermal conductivity results were compared to mathematical heat transfer models developed for cellular solids.

The purpose of this paper is double: evaluate for the first time properties of organic foams made with *Pinus pinaster* tannins; and find a suitable thermal conductivity model to provide basic understanding of thermal transport mechanism in tannin-based foams.

## **2. MATERIALS AND FORMULATIONS**

### **2.1. Chemicals**

Commercial tannins extracted from the bark of maritime pine (*Pinus pinaster*, “Phenopin”) were supplied by the company DRT which is predominantly composed of procyanidin and contains more than 90% polyphenols. Glyoxal was a 40% water solution. The catalyst used is the strong acid p-toluene sulfonic acid at 65% water solution. The additives used were: 1-Methoxy-2propanol, Polyethoxylated castor oil (PEG-35 castor oil), Polyethylene glycol 400.

### **2.2 Preparation of tannin-based foams**

“Standard” tannin-based foams (STD) were prepared in plastic beaker based on 30g of tannins according to method widely described in [6], [8] and foams based on 60g (S1, S2) were prepared in cardboard cylinder as described in [6]. After expansion, foams were dried at room temperature during 12hours. Then samples of 30 x 30 x 15 mm were cut in the middle of the foam and contain any piece of skin. Formulations are given in Table 1.

**Table 1:** *Pinus Pinaster* tannin-based foams formulations (quantity in gramme(s))

<b>Sample</b>	<b>Tannin</b>	<b>AF</b>	<b>water</b>	<b>glyoxal</b>	<b>PEG400</b>	<b>pentane</b>	<b>Dowanol PM</b>	<b>PEG35- CO</b>	<b>pTSA</b>
<b><u>STD</u></b>	30	20	4	5	6	5	1.8	1 ~ 2	11
<b><u>S1</u></b>	60	40	8	10	12	10	3.6	0 ~ 5.4	22
<b><u>S2</u></b>	60	40	8	10	0 ~ 12	10	3.6	3.6	22

## 2.3 Equipement

Instron 4467 equipped with 30kN head was used to compress samples with a load rate of 2.0 mm.min<sup>-1</sup>. Helium pycnometer Micrometrics® AccuPyc II 1340 with a pressure of 19.5 psig and 50 cycles has been used to determine the solid density from which the foam is made. Thermal conductivity was measured by Hot Disk TPS 2500 S with the sensor 5501 of 6.403 mm radius and power was 10 mW. Samples were dried at 103°C(±1°C) during 24 hours. A thermo-regulated bath was used to measure thermal conductivity at different temperatures. Samples were placed in a plastic bag to avoid humidity modification during measurement. Samples were stabilized 1 hour at each temperature before measuring. Humidity controlled oven was used to test different humidity. The temperature was fixed at 20°C. Samples were stabilized 24 hours for each humidity before testing again in a plastic bag to avoid any humidity modification during measurement. For every density, 3 samples were tested.

## 3. THEORY BACKGROUND

### *Nomenclature*

$\varepsilon$  – porosity

$\rho^*$  - density of the foam (g.cm<sup>-3</sup>)

$\rho_s$  – density of the resin from which the foam is made (g.cm<sup>-3</sup>)

$\lambda^*$  - thermal conductivity of the foam (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\lambda_s^*$  - thermal conductivity of the solid matrix (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\lambda_g^*$  - thermal conductivity of the gas into the foam (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\lambda_c^*$  - convection within the cells (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\lambda_r^*$  - radiation through the cell walls and across the cell voids (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\lambda_s$  - thermal conductivity of the resin from which the foam is made (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\lambda_g$  - gas conductivity (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$\sigma$  - Stephan Boltzmann's constant (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-4</sup>)

$T$  – temperature (K)

$H$  – humidity (%)

$f_s$  - volume fraction of solid in the struts (%)

$d$  - cell diameter (m)

$K^*$  - extinction coefficient (m<sup>-1</sup>)

$K_s$  - extinction coefficient of the solid polymer (m<sup>-1</sup>)

$t_f$  - face thickness (m)

$h$  - thickness of the foam (m)

### 3.1. Porosity

The porosity of a cellular solid is defined as ratio between pores volume and total volume. It was calculated as follow:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad \text{Equation (1)}$$

### 3.2. Predictive models of thermal conductivity in cellular solids

Mathematical models have been proposed to predict heat transport through solid porous media. Many of the earlier authors in the field postulated that the overall conductivity of the foam could be expressed by a superposition of each mechanism taken separately [9]–[12].

According to Gibson and Ashby[11], the final thermal conductivity of cellular foam  $\lambda^*$ , is a combination of 4 factors: conduction through the solid  $\lambda_s^*$ ; conduction through the gas  $\lambda_g^*$ ; convection within the cells  $\lambda_c^*$ ; and radiation through the cell walls and across the cell voids  $\lambda_r^*$ . If the cells diameter is 1mm or less, the convection could be suppressed [10], [11]. The thermal conductivity becomes:

$$\lambda^* = \lambda_s^* + \lambda_g^* + \lambda_r^* \quad \text{Equation (3)}$$

The two first terms constitutes in this way the conduction ( $\lambda_{cond} = \lambda_s^* + \lambda_g^*$ ) and the last term  $\lambda_r^*$  the radiation.

#### 3.2.1 Conduction

First Maxwell establishes a correlation between electrical conductivity, porosity and conductivity of solid and gas. By analogy, Maxwell's model was extended to thermal conductivity:

$$\lambda^* = \lambda_s \left[ \frac{2 \lambda_g + \lambda_s + \varepsilon(\lambda_g - \lambda_s)}{2 \lambda_g + \lambda_s - 2\varepsilon(\lambda_g - \lambda_s)} \right] \quad \text{Equation (2)}$$

But this model doesn't take into account the radiation contribution which can contribute over 20% of the total conductivity [10], [13] .

Glicksman [9], [10] has pointed out the fact that both struts and cell walls contributes to the solid conduction, and cell walls conduct twice as much heat as struts. He gave different equations regarding foams morphology, but the following equation was given for general case considering anisotropic low-density foams with arbitrary cell orientation:

$$\lambda_{cond} = \lambda_g^* + \lambda_s^* = \varepsilon \lambda_g + \lambda_s \frac{(1-\varepsilon)}{3} \left[ f_s \sqrt{\frac{a}{b}} + 2 (1 - f_s) \left( \frac{a}{b} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad \text{Equation (3)}$$

According to results found in this paper in the next part, we assumed that the anisotropy is negligible and then  $\frac{a}{b} = 1$ . So, in this spherical system, equation (4) given by Gibson and Ashby [11] deduced from Glicksman's model was used in this work to estimate the conduction throughout the foam:

$$\lambda_{cond} = \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho_s}\right) \lambda_g + \frac{2}{3} \lambda_s \quad \text{Equation (4)}$$

Ahern et al. [12] have proposed a recent model which might more accurate at middle- and high densities but comprises parameters that are uneasy to predict.

### 3.2.2 Radiation

Models proposed in the literature often rely on the assumption of opaque and optically thin cell walls [11], [13]. Deduced from Fourier's law, the thermal radiation is given by:

$$\lambda_r^* = \frac{16}{3 K^*} \sigma T^3 \quad \text{Equation (6)}$$

The extinction coefficient  $K^*$  could be calculated by different methods. In this work, 3 methods from the literature were tested. They are summarized in Table 2.

**Table 2:** Methods to calculate extinction coefficient

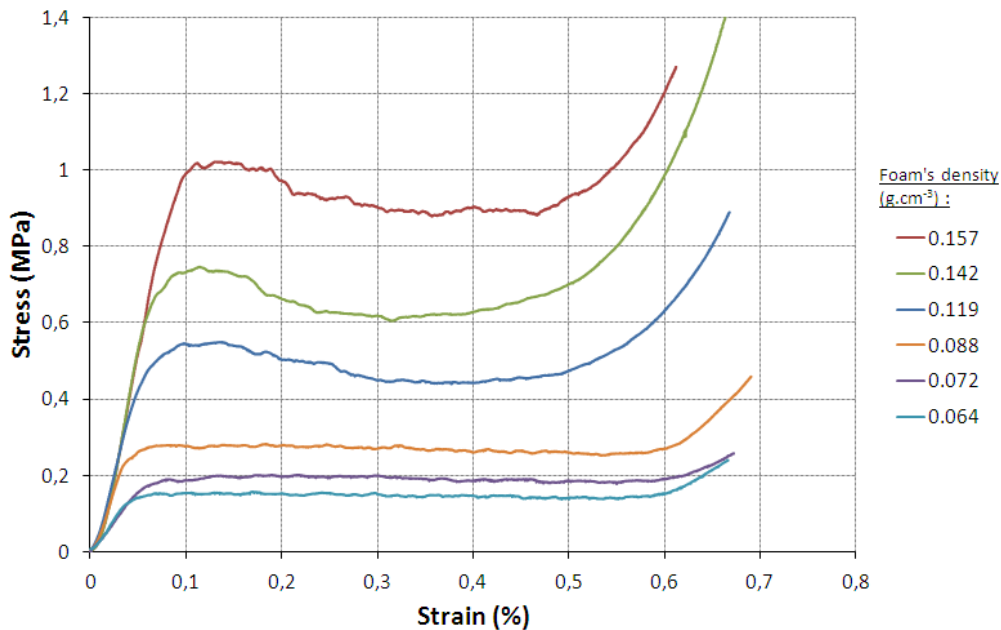
	<b>Extinction coefficient</b>	<b>Reference</b>
equation (7)	$K^* = 4.10 \frac{\sqrt{f_s \frac{\rho^*}{\rho_s}}}{h} + K_s (1 - f_s) \frac{\rho^*}{\rho_s}$	Glicksman [9], [10]
equation (8)	$K^* = 4.10 \sqrt{\frac{f_s (\rho^* / \rho_s)}{d}} + \frac{3.46}{d} \frac{(1 - \exp(-(K_s t_f)))}{(1 + \exp(-(K_s t_f)))}$	Gibson and Ashby [11]
equation (9)	$K^* = 42.038 \rho_s f_s + 121.55$	Tao et al. [14]

Those models were developed for cellular solids and showing good correlation with low-density synthetic foams. The first one is proposed by Glicksman to calculate the extinction coefficient from the density, the solid volume fraction and foam size by adding cell struts and walls contributions. This model is a reference for synthetic foams [10], [12], [15], and in particular in the case of truncated dodecahedron for polyurethanes foams. Gibson and Ashby's model is focus on cubic cell structure and takes into account pore size dimension. The third one is an empirical correlation established by Tao et al. for rigid polyurethane foams (Equation 9).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Mechanical properties

The structure deformation under compression of *Pinus pinaster* standard tannin-based foams is given in Figure 1. Only 6 densities are given for more clarity. It is interesting to observe that the deformation behaviour changes from 0.100 g.cm<sup>-3</sup>: if the density is lower, foams are elastomeric; and if the density is higher, foams are elasto-plastic. The plateau of elastomeric foams corresponds to cells collapsing by plastic buckling. But for elasto-plastic foams, more dense, struts and walls thickness increases. This causes plastic ball joints formation and it then modifies mechanical deformation[11].



**Figure 1:** Stress-strain measures for different densities of *Pinus pinaster* standard tannin-based foams undergoing compression.

Because the main application aimed at is insulation, compressive strength is an important characteristic of the foam. Figure 2 shows the comparison between *Pinus pinaster* tannin- and *Pinus radiata* tannin-based foams [5]. These two tannin-based foams contain glyoxal as hardener, but foams with radiata pine tannins contain a higher quantity of it. Results show that the compressive strength with *Pinus pinaster* tannins is slightly higher than radiata pine tannin-based foams for densities under 0,128 g.cm<sup>-3</sup>.

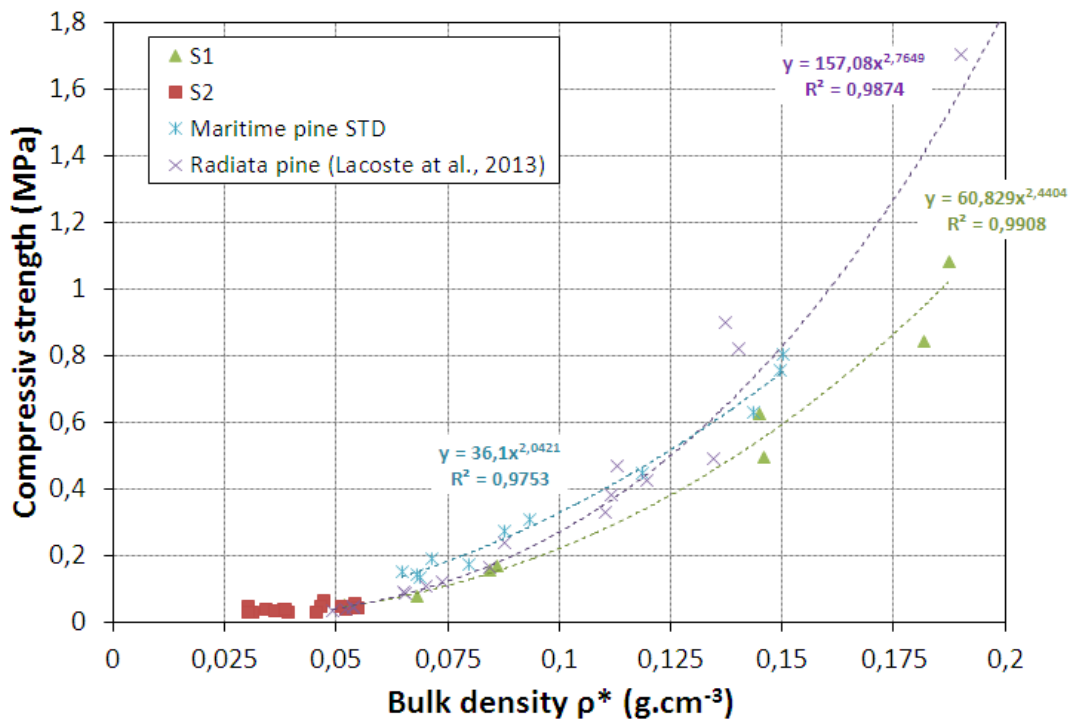
Both tannins are obtained from water extraction with sodium bisulphite, and put in a spray-drier to obtain a powder. But *Pinus pinaster* tannins are purified in an additional step with acetone ethylacetate solvent before being dried again. Consequently, the better mechanical performance of *Pinus pinaster* tannin-based foams could be explained by 3 factors:

1. Reactives phenolic quantity is higher per unit of weight: 82-84% in *Pinus radiata* tannin against 92-94% in *Pinus pinaster* tannins;

2. The step of purification eliminates carbohydrates in *Pinus pinaster* tannin whereas 8% to 14% are present in *Pinus radiata* tannins, and carbohydrates are known to interfere in phenolic resin hardening;

3. Oligomeric carbohydrates increase radiata tannin viscosity and colloidal state, which decreases collisional factor during polymerization [3], [16]–[18].

Although low densities were obtained for tannin-based foams with low quantities of plasticizer such PEG400 [6], mechanical resistance is logically lower because foams properties are correlated to their densities [19]. Nevertheless, the ratio strength/density for foams with a density under  $0.050 \text{ g.cm}^{-3}$  is around  $1 \text{ kPa.kg}^{-1}.\text{m}^{-3}$ , which makes them suitable as insulation material.

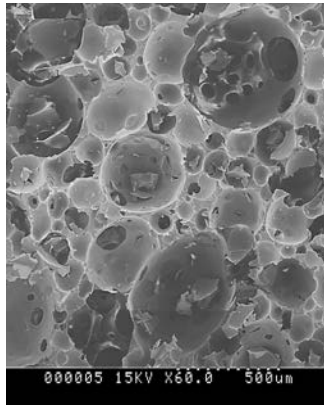


**Figure 2:** Mechanical strength of *Pinus Pinaster* tannin-based foams undergoing compression as a function of their density.

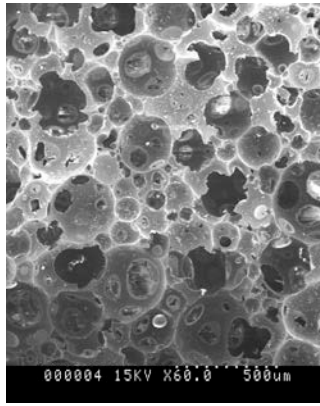
### 3.2 Structure properties

Foams physical properties are directly correlated with cells size distribution and also cells and struts shapes. In this section, *Pinus pinaster* foams were observed by scanning electron microscope. Structure from different foams densities of standard *Pinus pinsater* tannin-based foams are given in Figure 3.

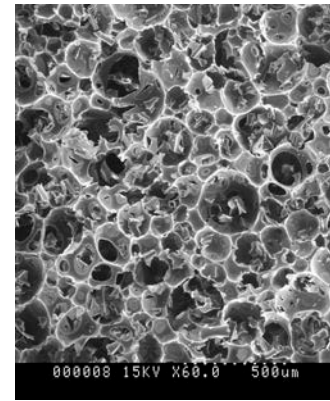




density = 0.150 g.cm<sup>-3</sup>



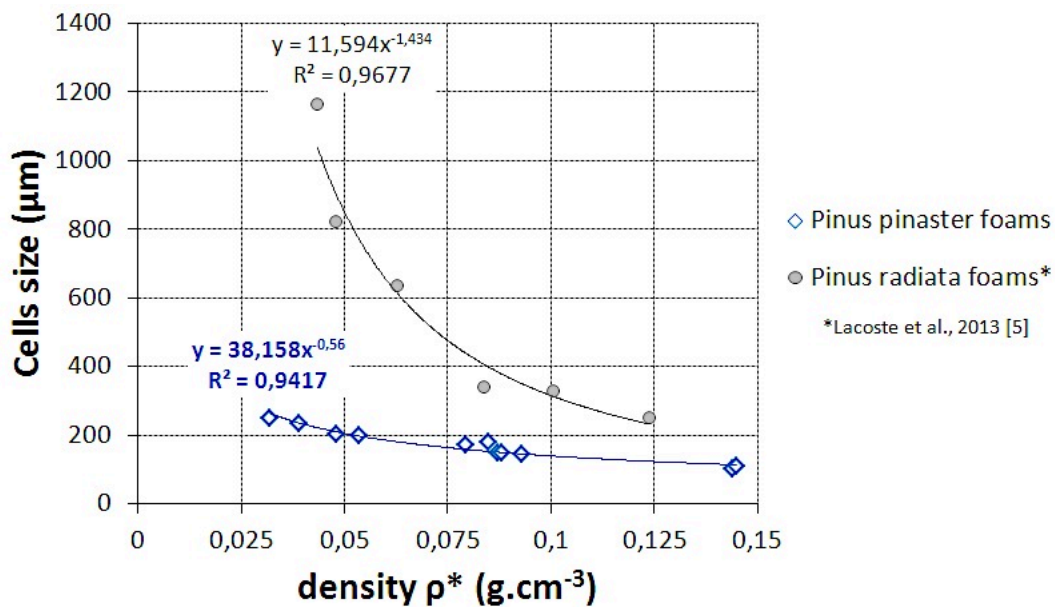
density = 0.090 g.cm<sup>-3</sup>



density = 0.060 g.cm<sup>-3</sup>

**Figure 3:** Structures at different densities of standard *Pinus pinaster* tannin-based foams observed by scanning electron microscope (SEM).

As it is reported in [6], foam densities are controlled by the surfactant. The surfactant modifies the mechanism of foam formation and the foams growing velocity, and consequently the cells size. According to Figure 4, the direct effect of using surfactant is to decrease the average cells diameter and diameter variation between low- and dense foams. The difference between dense (0.145 g.cm<sup>-3</sup>) and light (0.032 g.cm<sup>-3</sup>) *Pinus pinaster* foams is indeed 146µm whereas for *Pinus radiata* foams the difference is greater than 900µm.



**Figure 4:** Cells size of *Pinus pinaster* tannin-based foams in comparison with *Pinus radiata* foams as a function of density

### 3.3 Thermal conductivity

#### 3.3.1. Thermal properties of solid polymer and gas

The density of the solid from which the foam is made, i.e. the true solid polymer density, was determined by Helium pycnometer to be  $\rho_s = 1.3852 \text{ g.cm}^{-3}$ . Thus, the porosity  $\epsilon$  of those tannin-based foams estimated by pycnometer is 97% and according to microscopy observation in section 3.2, these foams have open-cells structure. The conductivity of the solid was measured from the resin as described in section 2.3. This value is supposed to be the pure conduction in the solid matrix of the foam. The measure gives  $\lambda_s = 0.3245 \text{ g.cm}^{-3}$ . Because of the large open-cells structure, only air is supposed to fill the foam here. Air thermal conductivity is calculated according to Ahern et al. [12], as follow:

$$\lambda_{air}(T) = 0.024396 (1 + 0.003052T - 1.28 \times 10^{-6}T^2) \quad \text{Equation (10)}$$

The room temperature was 20°C, giving air thermal conductivity  $\lambda_{air} = 0.0259 \text{ g.cm}^{-3}$ . In the literature, it was found  $K_s = 2000 \text{ m}^{-1}$  and  $K_s = 2400 \text{ m}^{-1}$  for phenolic foams of density  $0.047 \text{ g.cm}^{-3}$  and  $0.052 \text{ g.cm}^{-3}$  respectively [15]. But extinction coefficient of tannin-based foams was measured one time by Celzard et al. [13]: scattering and absorption coefficient of organic Mimosa tannin-based foams were measured with FITR spectrometer, given  $K_s \approx 1200 \text{ m}^{-1}$ . In this work, it is assumed that this value is the same for pine foams.

#### 3.3.2. Influence of temperature and moisture content

It was previously demonstrated in the field that temperature and humidity play an important role on foam thermal conductivity. No data are available regarding tannin-based foams, so calibration of thermal conductivity is needed. Figure 5a and b gives results for *Pinus Pinaster* tannin-based foam of  $0.037 \text{ g.cm}^{-3}$ .

According to Figure 5a, thermal conductivity between 0% and 80% humidity rises of +41.2%. A second degree polynomial equation fitted well the results:

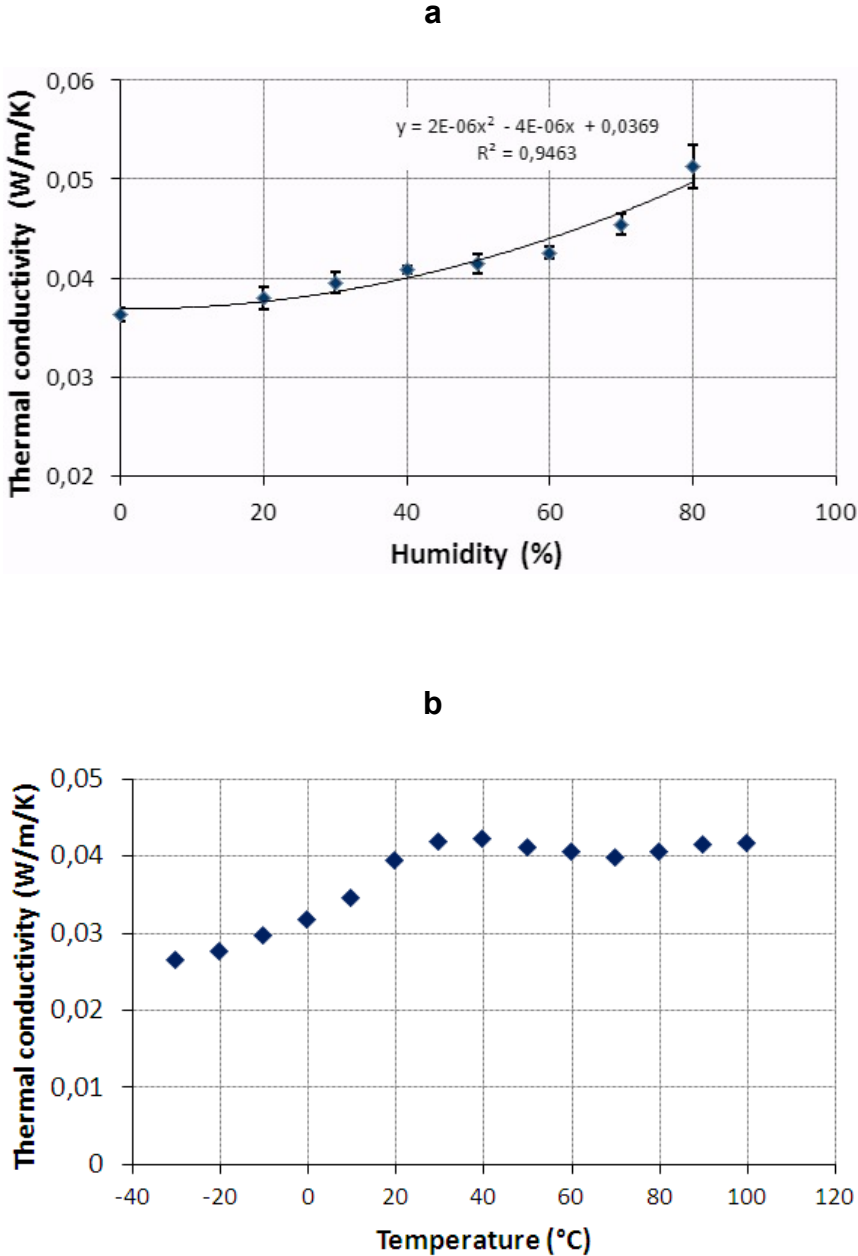
$$\lambda^*(H) = 2.10^{-6}H(\%)^2 - 4.10^{-6}H(\%) + 0.0369 \quad \text{Equation (9)}$$

From Equation 9, the maximal variation of thermal conductivity due to humidity (until  $H=100\%$ ) can be estimated, and it was found a maximal increase of 59.6%.

From Figure 5b, we observe a linear increase of thermal conductivity, which can be written:

$$\lambda^*(T) = 3 \times 10^{-6} T + 0.0329 \text{ for } T \in [-30^\circ\text{C}; +30^\circ\text{C}] \quad \text{Equation (10)}$$

it then reaches a plateau at  $\lambda^* = 0.04092 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  from 40°C until 100°C which could be due to dimensional variation. However, some further investigations will be done to explain such a behaviour. Thus, foam thermal conductivity increases of +57.8% from T=-30°C until the plateau is reached at T=40°C.



**Figure 5 a.** Thermal conductivity of  $0,037 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  *Pinus Pinaster* tannin-based foam as a function of humidity; and **b.** as a function of temperature.

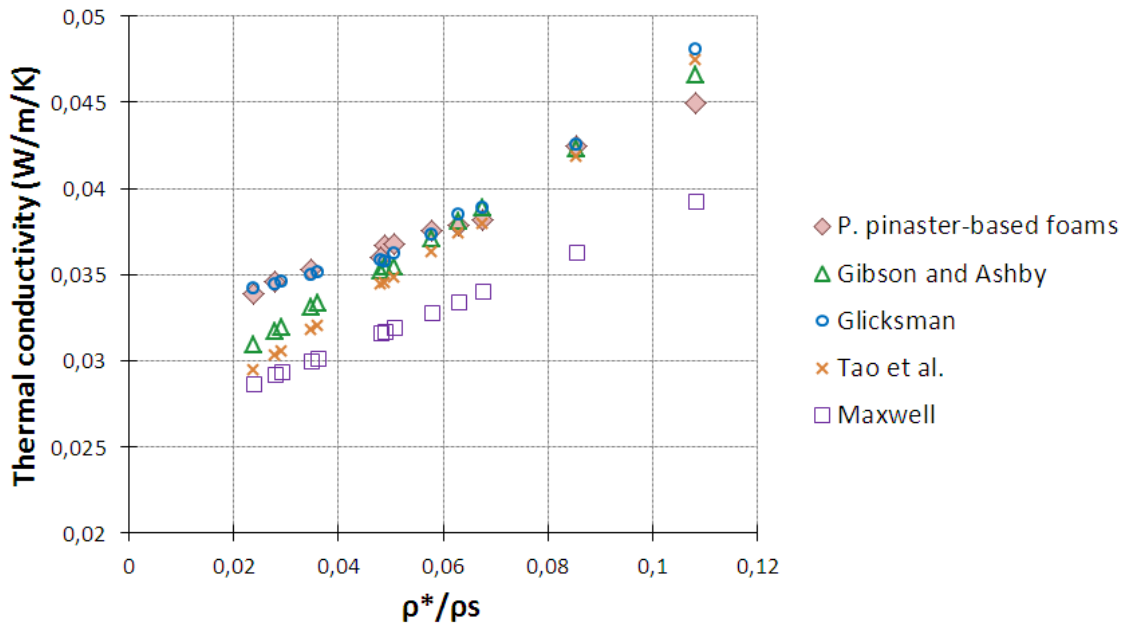
These results attest to the high dependence of thermal conductivity on temperature and humidity in tannin-based foams.

### 3.3.3. Foams conductivity and models

*Pinus pinaster* foams' thermal conductivity is related to the density by the linear equation (regression coefficient = 0.981):

$$\lambda^* = 0.118 \times \rho^* + 0.028 \quad \text{Equation (11)}$$

Thermal conductivity measurements are compared with predictive models in Figure 6.



**Figure 6.** Thermal conductivity as a function of density for *Pinus pinaster* foams and predictive models

Glicksman's model is the most accurate to predict thermal conductivity of *Pinus pinaster* tannin-based foams. Glicksman states that the model is valid up to a density value of  $\rho \leq 0.080 \text{ g.cm}^{-3}$  [20] but in this case it could be extended to  $\frac{\rho^*}{\rho_s} = 0.1$ , i.e.  $\rho^* = 0.140 \text{ g.cm}^{-3}$ . Maxwell's model, as expected, is not suitable for high insulation foams because radiation contribution is not negligible. Gibson and Ashby's model, as well as Tao's model, must be adapted for polyurethanes foams but in our case, the spherical Glicksman's model is more suitable.

## 4. CONCLUSION

The presence of surfactants in tannin-based foams induces smaller cells diameters. The difference of cells size in the range observed ( $0.030 \text{ g.cm}^{-3}$  to  $0.15 \text{ g.cm}^{-3}$ ) is low, making surfactants convenient to set cells size. These new tannin-based foams made with *Pinus pinaster* tannins have properties which classifies them among the best organic insulation foams. Using high-purified tannins gives more resistant foams under compression and it was observed that the mechanical behaviour changes above  $0.100 \text{ g.cm}^{-3}$ : elastomeric

foams become elasto-plastic. Microscope observations reveal a spherical open-cells structure making Glicksman's model the most appropriate to predict thermal conductivity of these organic foams. Moreover, in this work, it was demonstrated that thermal conductivity of tannin-based foams is highly temperature and humidity dependant: the thermal conductivity could be modified over 41.2% due to humidity in the range observed [0%; 80%]; and over 57.8% due to temperature in the range observed [-30°C; +100°C].

## **5. REFERENCES**

- [1] B. P. Jelle, Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities, *Energy Build.* 43 (10) (2011) 2549-2563.
- [2] A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, J. Torero, Flammability assessment of tannin-based cellular materials, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (4) (2011) 477-482.
- [3] A. Pizzi, *Advanced wood adesives technology*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [4] P. Navarrete, A. Pizzi, H. Pasch, K. Rode, L. Delmotte, MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR characterization of maritime pine industrial tannin extract , *Ind. Crops Prod.* 32 (2) (2010) 105-110.
- [5] C. Lacoste, M. C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard, V. Fierro, Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties, *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 245-250.
- [6] C. Lacoste, A. Pizzi, M. C. Basso, M.-P. Laborie, A. Celzard, Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART I, Formulations, *Ind. Crops and Prod.* 10 (44) (2013) *in press*
- [7] W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, G. Du, et A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure, *Mater. Chem. Phys.* 122 (1) (2010) 175-182.
- [8] C. Lacoste, M. C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard, V. Fierro, Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties, *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 245-250.
- [9] L. Glicksman, M. Schuetz, M. Sinofsky, Radiation heat transfer in foam insulation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 30 (1) (1987) 187-197.
- [10] L. R. Glicksman, Heat transfer in foams, Low density cellular plastics, N. C. Hilyard and A. Cunningham, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994.
- [11] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids : Structure and properties*, Second Edition. Cambridge, 1997.

- [12] A. Ahern, G. Verbist, D. Weaire, R. Phelan, H. Fleurent, The conductivity of foams: a generalisation of the electrical to the thermal case , *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 263 (1-3) (2005) 275-279.
- [13] A. Celzard, G. Tondi, D. Lacroix, G. Jeandel, B. Monod, V. Fierro, A. Pizzi, Radiative properties of tannin-based, glasslike, carbon foams, *Carbon* 50 (11) (2012) 4102-4113.
- [14] W. H. Tao, H. C. Hsu, C. C. Chang, C. L. Hsu, Y. S. Lin, Measurement and prediction of thermal conductivity of open cell rigid polyurethane foam, *J. Cell. Plast.* 37 (2001) 310-331.
- [15] M. Barrios, S. W. Van Sciver, Thermal Conductivity of Rigid Foam Insulations for Aerospace Vehicles, *Cryogenics* 55-56 (2013) 12-19.
- [16] P. Navarrete, A. Pizzi, H. Pasch, K. Rode, L. Delmotte, Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives, *J. Adhes. Sci. Technol.* 27 (22) (2013) 1-18.
- [17] L. Chupin, C. Motillon, F. Charrier-El Bouhtoury, A. Pizzi, B. Charrier, Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC, *Ind. Crops Prod.* 49 (2013) 897-903.
- [18] M. Jerez, A. Selga, J. Sineiro, J. L. Torres, M. J. Núñez, A comparison between bark extracts from *Pinus pinaster* and *Pinus radiata*: Antioxidant activity and procyanidin composition, *Food Chem.* 100 (2) (2007) 439-444.
- [19] A. Celzard, W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (16-17) (2010) 4438-4446.
- [20] L. R. Glicksman, M. A. Schuetz, A basic study of heat transfer through foam insulation, *J Cell Plast.* (1984) 114-120.

## *8. Caractéristiques d'absorption acoustiques de mousses de tannins biosourcées*

---

Puisque les mousses rigides de tannin ont montré de bonnes propriétés pour être employées comme isolants thermiques, le travail présenté ici s'intéresse à leurs propriétés acoustiques. Pour cela, des essais ont été menés avec tube de Kundt, méthode reconnue pour son efficacité à mesurer l'absorption du son des matériaux poreux. Les recherches actuelles dans le domaine de l'acoustique se penchent aussi sur les matériaux d'origine renouvelable. Ces mesures faites sur des mousses de tannins de pin et de quebracho, sont donc tout à fait pertinentes pour compléter la caractérisation des performances acoustiques des matériaux biosourcés.

Pour ces essais, des mousses tannin-furanique à cellules ouvertes ont été préparées en utilisant deux types de tannins et dont les propriétés mécaniques et thermiques ont déjà été caractérisées. Les mesures ont montré de bonnes caractéristiques d'absorption du son à des fréquences moyennes et hautes (1000-4000) Hz avec des coefficients d'absorption de 0,85 – 0,97. Leur coefficient d'absorption acoustique était inférieur à 0,4-0,6 à des plus faibles fréquences (250-500 Hz). Comparées aux mousses commerciales, les mousses tannin-furanique ont le même comportement typique des matériaux poreux légers. Plus les cellules du matériau sont ouvertes, plus l'absorption du son sera meilleure. Les échantillons plus épais absorbent mieux aux fréquences moyennes pour tous les types de matériaux poreux testés.

**Mots clés:** Acoustic absorption, acoustic insulation, foams, tannin foams, biosourced foams.

## **Intitulé de la publication: “Pine (*P. pinaster*) and Quebracho (*S. lorentzii*) tannin-based foams as green acoustic absorbers”**

***Industrial Crops and Products, soumise le 02/09/14.***

***Auteurs: C. Lacoste, M.-C. Basso, A. Pizzi, A. Celzard, E. Ella Ebang, N. Gallon, B. Charrier***

### **ABSTRACT**

Open cells structure tannin-furanic foams prepared using two different types of tannins have been shown to give good sound absorption/acoustic insulation characteristics at medium and high frequencies (1000 - 4000 Hz) with coefficients of acoustic absorption of 0.85-0.97. Their acoustic absorption coefficient was lower at 0.40-0.60 at lower frequencies (250-500 Hz). Compared with commercial foams, tannin-furanic foams have the same typical behaviour of light porous materials. The more open-cell is the material the better is its sound absorption. Thicker samples absorb better at medium frequencies for all types of porous material tested.

### **1. INTRODUCTION**

The search for sustainable materials issued from renewable resources concerns also their application for acoustic insulation. This is the reason why in acoustic insulation new types of materials have recently come to the fore and have been studied (Swift et al. 1999; Rushforth et al. 2005; Amaral-Labat et al. 2013a). Other renewable materials of natural origin have been proposed and their acoustic insulation capabilities have been proven (Gle et al 2011; Wassilief 1996; Yang et al. 2003). Thus, for example, materials prepared from wood, rice straw or other vegetable particles have been shown to have good acoustic absorption properties.

In this study, the acoustic absorption of tannin-based foams has been determined, including the contribution of variation of their formulation on their acoustic absorption characteristics. The interest in preparing renewable, bio-sourced cellular foams based on condensed flavonoid tannins which are usable for many applications has been recently demonstrated (Meikleham and Pizzi, 1994; Tondi and Pizzi 2008; Tondi et al. 2009; Celzard et al. 2011; Basso et al. 2011, 2012; Lacoste et al 2013a,b; Li et al. 2012a,b,c, 2013a,b; Amaral-Labat et al; 2012, 2013b; Grishechko et al 2013). In all this work the molecular structure of condensed flavonoid tannins has been detailed. The polyphenolic nature of condensed flavonoid tannins and their reactivity explains their suitability for preparing resins. These characteristics coupled with the advantage of a low cost, renewable bio-sourcing, non-toxic character and environmental friendliness have



rendered tannins an essential precursor of new materials able to compete with synthetic phenolic resins and other synthetic cellular foam materials.

Different types of tannin-based foams were tested, mainly foams using two different tannins, and different opened cells formulations yielding foams of different morphology, to study the effects of these parameters on sound absorption at different frequencies.

Measuring acoustic absorption with the Kundt tube consists in exploiting qualitatively and quantitatively in a cylindrical tube the frequency of the air waves generated. The tube is stopped at one end by a rigid support material in the form of a piston to vary the useful length of the tube, and at the other end equipped with a loud-speaker generating a normally incident flat wave. The specimen to test has the shape of a flat cylinder of material placed against the rigid support piston closing one end of the tube. A microphone wave passing through the loud-speaker allows to measure the acoustic pressure in each point along the length of the tube. The impedance Kundt tube allows to measure simply, quickly and reproducibly a material acoustic impedance and absorption coefficient when the wave strikes the material perpendicularly to its surface. The mobile microphone of which the tube is equipped measures the maxima and minima of pressure of the incident sinusoidal signal. The loud speaker emits a flat wide band wave. A fraction of the wave is absorbed by the sample under test while the rest is reflected inside the tube forming a series of stationary waves. Thus, the acoustic field within the tube is composed of a propagation fraction corresponding to the fraction of energy absorbed by the material and a stationary fraction corresponding to the energy reflected by the sample. The following equation is used to describe the reflection coefficient  $R$  of the sample:

$$R = (SWR-1) / (SWR+1) \quad (1)$$

The Standing Wave Ratio (SWR) is obtained by the max value/ min value ratio of the sound measure level. In reality reflection coefficient (dimensionless) can be determined according to the ISO10534-1 standard with the Standard Wave Ratio Method.

The acoustic absorption coefficient  $\alpha$  of the material at normal incidence can be determined from the reflection coefficient by the following expression:

$$\alpha = 1 - |R|^2 \quad (2)$$

This parameter indicates the relation between incident acoustic energy and the acoustic energy absorbed. The values possible are between 1 (maximum value, corresponding to 100% absorption) and 0 (no absorption but energy totally reflected).

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Foams preparation

The method for preparing rigid tannin-based foams has been described already elsewhere (Meikleham and Pizzi 1994; Tondi and Pizzi 2008; Zhao et 2010; Celzard et 2011). In short either quebracho (*Schinopsis balansae* et *Schinopsis lorentzii*) wood tannin extracts (ex Silva Chimica, St. Michele Mondovi, Italy), or maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannin extract (ex DRT, Dax, France) this latter purified by a second organic solvent extraction to eliminate carbohydrates, were mixed with water, furfuryl alcohol added as a co-reagent, with or without glyoxal as a non-toxic non-volatile aldehyde as further cross-linker and pentane as blowing agents. After adding other additives, as indicated in Table 1, and mechanically stirring the mixture to a homogeneous viscous liquid, a solution of 65% p-toluensulphonic acid (pTSA) was added as catalyst. The exotherm caused by the self-polymerization of furfuryl alcohol and its reaction with the tannin leads to the boiling of the blowing agent and consequent almost simultaneous foaming and setting of the mixture.

The formulations used are shown in Table 1, and the values characterizing them shown in Table 2 have already been reported before (Basso et al 2011, 2012; Lacoste et al 2013a,b). After foaming the samples were left to age for a few days and then cut into cylindrical specimens.

**Table 1.** Formulations of the tannin-based foams tested with quebracho and maritime pine tannin extracts

	Quebracho-foam	M. Pine-foam
<i>Quebracho tannin extract FINTAN T (g)</i>	30	-
<i>Maritime pine tannin extract (g)</i>	-	30
<i>Furfuryl alcohol (g)</i>	19.4	20
<i>Pentane (g)</i>	3	5
<i>PMDI (g)</i>	1	-
<i>Water (g)</i>	1	4
<i>Ethyleneglycol (g)</i>	5	-
<i>Castor oil 35OE (g)</i>	1.5	1.5
<i>Glyoxal (40% w.s.) (g)</i>	-	5
<i>Dowanol PM (g)</i>	-	1.5
<i>Polyethyleneglycol 400 (g)</i>		6
<i>pTSA 65% (g)</i>	11	11

### 2.2. Foam testing

For the impedance Kundt tube a frequency generator (DG1022), loud speaker, microphone, a tube of 40 mm exterior diameter and 37 mm interior diameter, a piston with a shaft of 5 mm diameter, an oscilloscope (DS1102E), a microphone amplifier were used to test 10 types of different tannin foams. The foams samples had dimensions  $d = 37$  mm, and thickness of 5; 30; 50 and 60 mm, with 5 specimens tested for each type of

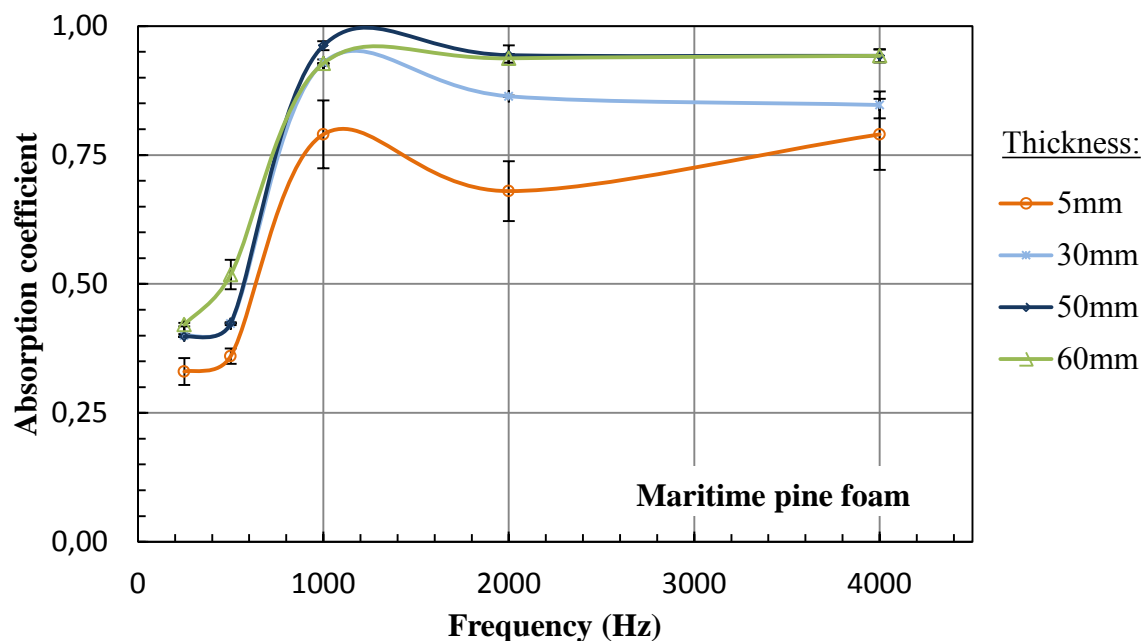
tannin foams. One of the main points of the measures of acoustic absorption with a Kundt tube is the samples shape. The sample must snugly and exactly fit into the tube. In general, for semi-rigid materials, such as the foams being tested, cylindrical samples of diameter greater of +1% of the interior diameter of the tube are used. This is done to ensure by mean of a slight compression of the material that there are no sound leakages on the samples sides. Control sample of commercial foams such as fiberglass and mineral wool (ex Isover, Saint Gobin, France) were tested as control and to give comparative acoustic absorption values.

Simple measures without samples were conducted, and any significant absorption was detected by the equipment in all the frequencies range tested.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

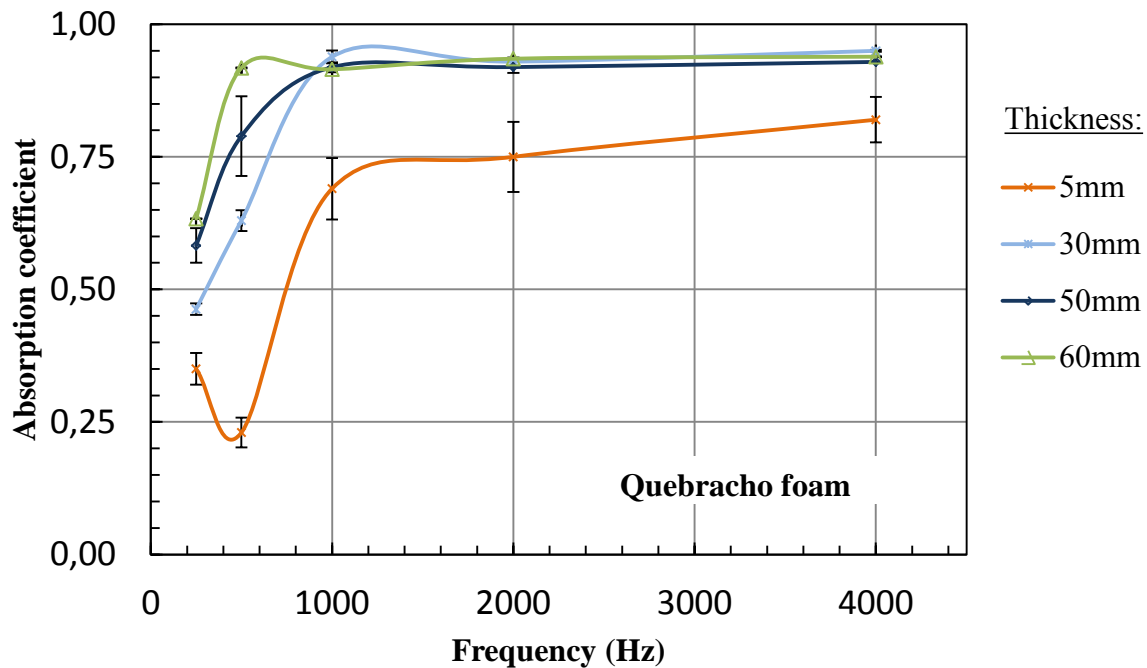
#### **3.1 Influence of the sample thickness and frequency on sound absorption**

It is common in building conception to increase absorbent layer thickness to improve acoustic insulation systems. It was previously reported in the literature that the thicker is the material the more effective becomes sound absorption at medium frequencies (Roh, 2008 ; Allard and Attala, 2009).



**Figure 1.** Absorption coefficient of maritime pine tannin foam as a function of sound frequency for 4 thicknesses.

In this section, the influence of tannin foam thickness on the absorption coefficients is shown in Fig. 1-2. The results indicate that for the minimal tested thickness, i.e 5 mm, the sound absorption seems significantly affected.



**Figure 2.** Absorption coefficient of quebracho tannin foam as a function of sound frequency for 4 thicknesses.

Even at high frequencies, which are the typical range for acoustic absorption of porous materials, the tested coefficients are lower than 0.8. Furthermore, the brittleness of tannin foam could be determining for the Kundt tube test with 5 mm thickness. Then, into the evaluated thickness range, 30 mm appears as the minimum thickness of tannin foams needed to obtain a high acoustic absorption performance in laboratory tests.

The results for the different kinds of open-cell foams tested (Fig. 1-5) show acoustic absorption coefficient in the range 0.85-0.97 for high the frequencies (F) tested (over 1000 Hz) being near to 100% at F = 4000 Hz. At the low and middle frequency range, 250Hz – 500Hz, the acoustic absorption coefficient is approximately 0.40-0.60, thus 40% to 60% absorption. In this way, the absorption coefficient globally increases with the frequency, which is characteristic of open-cell foams (Allard and Attala, 2009).

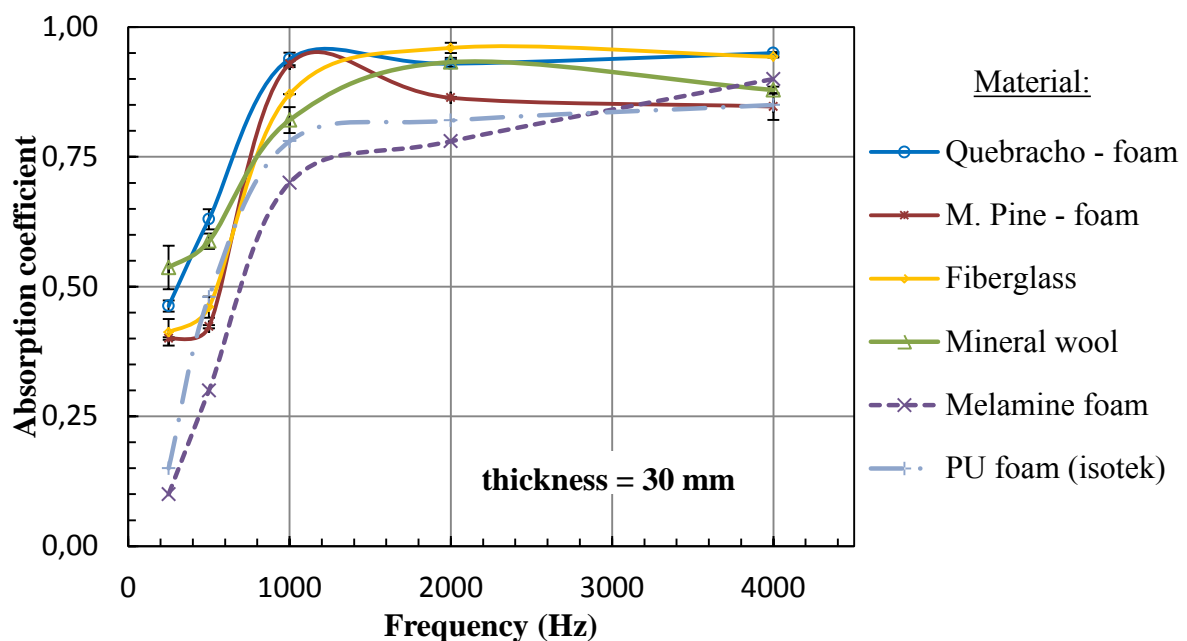
**Table 2.** Properties of the tannin-based foams tested

Sample	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thermal conductivity (W/m/K)	Water absorption after one week (%)	Compressive strenght at 20% load (MPa)	Cells size (µm)	Porosity (%)	Tortuosity	Young Modulus (MPa)	Cochran test <b>C0.05(n,k) = 0.478</b>
Quebracho-foam	0.029	0.036	70	0.040	520	98.2	2.60	0.8	0.444
M Pine-foam	0.116	0.042	47	0.51	150	91.9	2.96	0.37	0.418

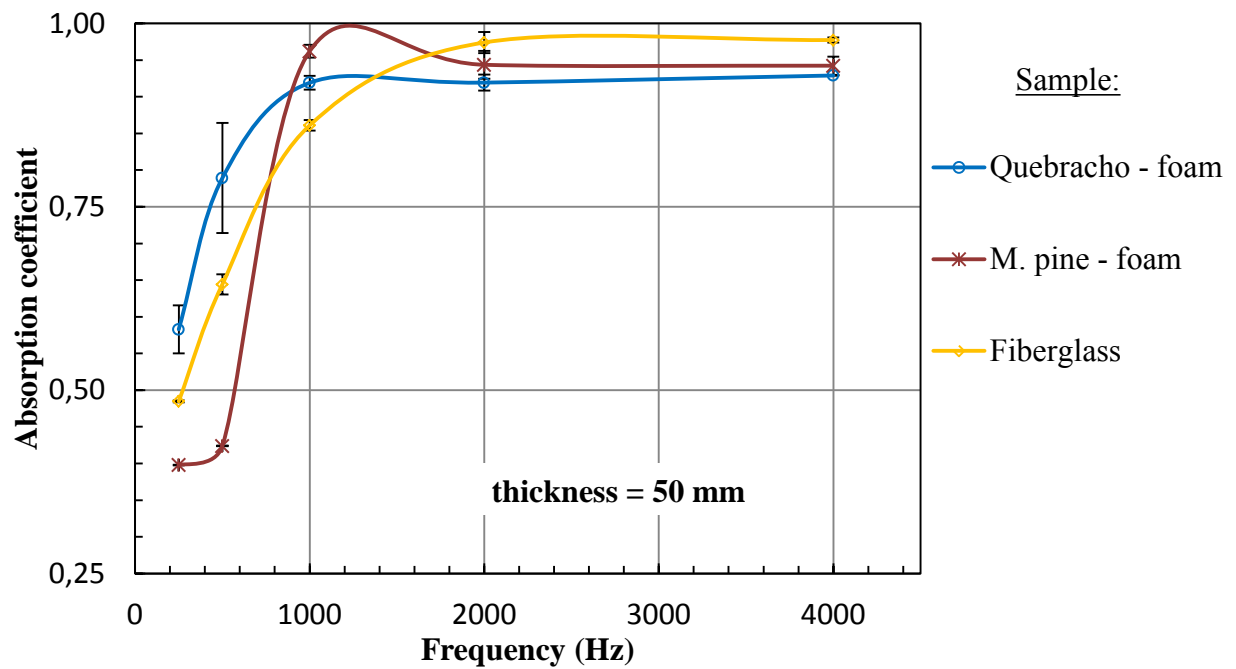
A statistical evaluation of the data by a Cochran test (for a risk of 5%) to verify the homogeneity of the variance for each of the five frequencies measured has been carried out (Table 2). Reported values in Table 2 reveal no significant difference between the variances of the samples. Thus, the 5 repetitive measures for each sample and for each of the frequencies used show that the measure of acoustic absorption by Kundt tube is perfectly reproducible.

### 3.2 Sound absorption and foams structure

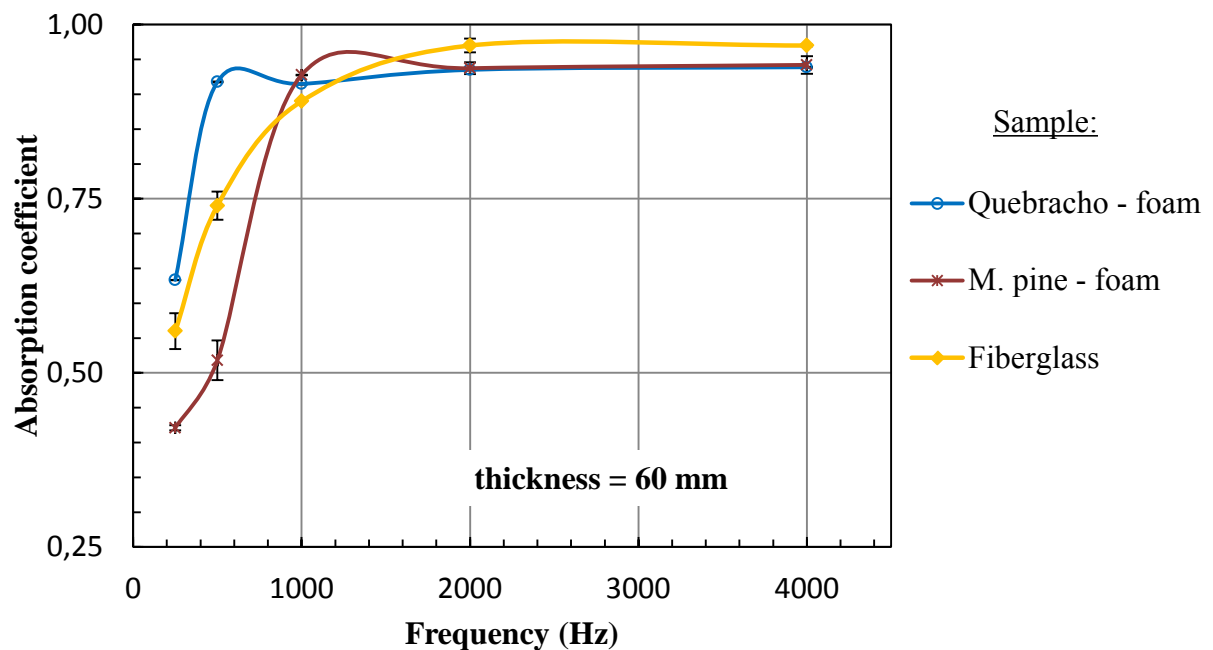
A comparison was done with acoustic absorption values obtained from the literature for classical acoustic absorption materials (open-cell polyurethane (PU) foam; melamine foam) and with some absorbent materials tested as control (fiberglass, mineral wool).



**Figure 3.** Curves of acoustic absorption coefficient as a function of sound frequency for 30 mm thickness



**Figure 4.** Curves of acoustic absorption coefficient as a function of sound frequency for 50 mm thickness



**Figure 5.** Curves of acoustic absorption coefficient as a function of sound frequency for 60 mm thickness

Thus, from Fig. 3-5, the tannin foams appear in general to perform better than commercial melamine-formaldehyde and PU foams at lower frequencies and show at least comparable to the behaviour of fiberglass of 30 mm thickness. At thickness higher

than 30 mm (at  $250 \text{ Hz} < F < 1000 \text{ Hz}$ ), foams with quebracho tannin are slightly better than fiberglass, which is even better than pine foams itself. The higher is the density of the porous material the more effective is sound absorption up to a certain limit after which it would start reflecting sound (Allard and Attala, 2009).

However, the acoustic behaviour also depends on the structure of the foam. The foams with quebracho tannin have a very low density, close to the air density, and larger pores than pine foams. Its porosity is also more important and the fast capacity of absorbing water indicates a more important open porous structure than pine foams (Table 2). These lead to the conclusion that the more porous is the material the better are the observed absorption coefficients. Then the porosity appears to be a determining parameter in sound absorption for tannin-furanic foams.

The acoustic absorption of tannin-based foams were shown in previous work to have high resistivity compared to classical acoustic porous material due to their high tortuosity, thus inducing poorer sound absorption properties (Amaral-Labat et al. 2013a). In previous work the acoustic absorption coefficient was improved by the artifice of adding perforations to the foams according to the double porosity concept (Boutin et al. 1998; Olny and Boutin 2003; Sgard et al. 2005) thanks to which a better sound absorption coefficient can be obtained, but only in a targeted frequency range (Amaral-Labat et al. 2013a). As it is better to improve the acoustic absorption coefficient through appropriate changes in formulation and process during the preparation of the foam leading in particular to different pores structure and porosity of the foam, in this work we have introduced foams of widely different formulation and characteristics, but mainly of lower resistivity and much more open structure. This is exemplified in the case of the quebracho foams from the high rapidity of water absorption attesting such high permeability (Table 2).

#### **4. CONCLUSION**

Open-cell structure tannin-furanic foams have been tested for acoustic absorption. They have shown to give good sound absorption/acoustic insulation characteristics. At frequencies equal and higher than 1000 Hz in particular they have been shown to be very performant with acoustic absorption coefficients in general in the range 0.85-0.97. They present lower acoustic absorption coefficient at the lower sound frequencies, namely between 250 and 500 Hz, but still presenting respectable coefficient values of 0.40-0.60 which depends on the open porosity and the thickness.

Use of different tannins did not appear to influence much the acoustic absorption performance of the foams tested, nevertheless their structures were determining. Quebracho-type foams, particularly open and of higher porosity and lower tortuosity,

have been shown to be slightly better than the other open cells tannin foams as regards acoustic absorption. Finally, the observed acoustic performance for the tannin-furanic foams allows considering them as potential bioresourced sound absorbers, comparable to the materials commercially available.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The first and fourth authors gratefully acknowledge the financial support of the European WoodWisdom project BIOFOAMBARK. The second and fourth author gratefully acknowledge the financial support of the company SILVA-INDUNOR. All the authors from the University of Lorraine gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007-2013 "Structuration du Pole de Competitivite Fibres Grand Est (Competitiveness Fibre Cluster), through local (Conseil General des Vosges), regional (Region Lorraine), national (DRRT and FNADT) and European (FEDER) funds.

## REFERENCES

- Allard, J.F., Attala, N. 2009. Propagation of sound in porous media: modelling sound absorbing materials, Second edition, Chichester, (UK) John Wiley & Sons.
- Amaral-Labat, G., Gourdon, E., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. 2013a. Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams, *Carbon*, 58: 76-86
- Amaral-Labat, G., Grishechko, L.I., Szczurek, A., Fierro, V., Kuznetsov, B.N., Pizzi, A., Celzard, A. 2012. Highly mesoporous organic aerogels derived from soy and tannin., *Green Chem.*, 14, 3099-3106
- Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Kuznetsov, B.N., Pizzi, A., Celzard, A. 2013b. Systematic studies of tannin-formaldehyde aerogels: preparation and properties. *Sc.Technol.Adv.Mater.*, 41, 347-355
- Basso, M.C., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. 2011. Pine Tannin foams, French patent application 11/025821. PCT/FR2012/051828
- Basso, M.C., Pizzi, A., Celzard, A., Giovando, S. 2012. Composizione a base di tannini vegetali, priva di formaldeide e di solventi organici bassobollenti, per la produzione di un materiale espanso, e relativo procedimento, Patent application number (Italy): TO2012A000860
- Boutin, C., Royer, P., Auriault, J.L. 1998. Acoustic absorption of porous surfacing with dual porosity. *Int;J.Solids Struct.* 35, 4709-4737
- Celzard, A., Fierro, V., Amaral-Labat, G., Pizzi, A., Torero, J. 2011. Flammability assessment of tannin-based cellular materials, *Polym.Deg.Stab.*, 96, 477-482
- Gle, P., Gourdon, E., Arnaud, L. 2011. Acoustic properties of materials made of vegetable particles with several scales of porosity. *Appl.Acoust.*, 72, 249-259



- Grishechko, L.I., Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Kutznetsov, B.N., Pizzi, A., Celzard, A. 2013. New tannin-lignin aerogels, *Ind.Crops Prod.*, 41, 347-355
- International Standard Organisation. 1998. ISO: 10534-2 standard. Acoustic determination of sound absorption coefficient and impedance in impedance tubes- Part 2: transfer-function method. - Part 2:Transfer-function method", International Standard Organization, 1998.
- Lacoste, C., Basso, M.C., Pizzi, A. Laborie. M.-P., Celzard, A. 2013a. Pine tannin-based rigid foams: mechanical and thermal properties, *Ind.Crops Prod.*, 43, 245–250
- Lacoste, C., Basso, M.C., Pizzi, A. Laborie. M.-P., Garcia, D., Celzard, A. 2013b. Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde, *Ind.Crops & Prod.*, 45, 401–405
- Li, X., Basso, M.C., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. 2012a. Chemical modification of tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. *Maderas, Ciencia Technol.*, 14, 257-265
- Li, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Le Nouen, D., Fierro, V., Celzard, A. 2012b. Modification of tannin-based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester), *J.Polym.Res.*, 19(12), paper 21
- Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V., Celzard, A. 2012c. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. *Ind.Crops.Prod.*, 37,389-393
- Li, X., Pizzi, A., Celzard, A., Fierro, V. 2013a. Mousses naturelles tannin-furaniques utilisant un aldéhyde alternatif au formaldéhyde, French patent application Nr , 1350358
- Li, X., Srivastava, V.K., Celzard, A., Leban, J. 2013b. Nanotubr reinforced tannin/furanic rigid foams. *Ind.Crops.Prod.* 2013, 635-639
- Meikleham, N.E., Pizzi, A. 1994. Acid- and Alkali-Catalyzed Tannin-Based Rigid Foams. *J.Appl.Polym.Sci.*, 53, 1547-1556.
- Olny, X., Boutin, C. 2003. Acoustic wave propagation in double porosity media. *J.Acoust.Soc.Am.* 114, 73-89
- Pizzi, A., Basso, M.C., Celzard, A., Fierro, V. 2011. Composizione per la fabbricazione di un materiale espanso a base di tannini, materiale espanso da essa ottenibile, e relativo procedimento di fabbricazione, Patent application number (Italy): TO2011A000656; WO/2013/010668 ; PCT/EP2012/003031
- Pizzi, A., Tondi, G., Pasch, H., Celzard, A., 2008. Maldi-ToF Structure determination of complex thermoset network – Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. *J.Appl.Polym.Sci.*, 110, 1451-1456
- Roh, H.S. 2008. Characterization of the acoustic properties of random porous media: reticulated vitreous carbon and aluminium foam. *J Korean Phys Soc*, 53 (2) 607-616.
- Rushforth, M., Horoshenkov, K.V., Miraftab, M., Swift, M.J. 2005. Impact sound insulation and viscoelastic properties of underlay manufactured from recycled carpet waste, *Appl.Acoust.*, 66, 731-749
- Sgard, F., Olny, X., Atalla, N., Castel, F. 2005. On the use of perforations to improve the sound absorption of porous materials. *Appl.Acoust.*, 66, 625-651

- Swift, M.J., Bris, P., Horoshenkov, K.V. 1999. Acoustic absorption in recycled rubber granulate. *Appl.Acoust.*, 57, 203-212
- Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Du, G., Fierro, V., Celzard, A. 2009. Tannin-based rigid foams: a survey of chemical and physical properties. *Bioresour.Technol.*, 100, 5162-5169
- Wassilief, C. 1996. Sound absorption of wood based materials. *Appl.Acoust.* , 48, 339-356
- Yang, H.S., Kim, D.J., Kim, H.J. 2003. Rice straw wood particle composite for sound absorbing wooden construction materials. *Bioresour.Technol.*, 86, 117-121

## 9. Développement de mousses rigides à partir de tannins d'épicéa.

---

Les travaux précédents ont permis de formuler et de caractériser des mousses de tannins de type procyanidines (pin maritime, pin radiata). Les tannins d'épicéa ont récemment été identifiés comme étant également de type procyanidine. Étant donné le large potentiel économique que représente cette essence, notamment en Europe du Nord, ce travail propose une application directe de ces tannins dans la formulation de mousses rigides pour l'isolation du bâtiment. Les tannins ont été extraits par nos partenaires finlandais, membres du projet BIOFOAMBARK. C'est alors que les travaux de caractérisation de la « qualité » des tannins prennent tout leur sens, tant la réactivité des tannins dépend de leur mode d'extraction. Dans cette étude, des mousses rigides et homogènes ont été obtenues avec des tannins purifiés contenant au moins 80% de tannins polyflavonoïdes condensés. Des tannins moins purifiés, contenant un fort taux de carbohydrates, ne sont pas du tout adaptés aux formulations des mousses développées précédemment. Cet article discute de la réactivité des tannins d'épicéa extraits, de leur utilisation pour la formulation de mousses rigides, et de la caractérisation des propriétés des mousses obtenues. Les résultats ont montré une résistance mécanique particulièrement bonne ( $\sigma > 0.08$  MPa), ainsi que des conductivités thermiques basses ( $\lambda < 0.045$  W/m/K) à de faibles masses volumiques ( $d < 50$  kg/m<sup>3</sup>).

**Mots clés:** spruce, picea abies, procyanidin, tannin, foams, MALDI-ToF, NMR

## **Intitulé de la publication: “Biobased foams from condensed tannin extracts from Norway spruce (*Picea abies*) bark”**

***Industrial Crops and Products, soumise le 08/10/14***

***Auteurs; C. Lacoste, M. Čop, K. Kemppainen, S. Giovando , A. Pizzi, M-P. Laborie, M. Serneck, A. Celzard***

### **ABSTRACT**

Different kinds of tannin-based foams were developed in the recent past with fisetinidin/robinetinidin-type tannins extracted from mimosa (*Acacia mearnsii*) or quebracho (*Schinopsis lorentzii*) bark; or procyanidin-type tannins from pine (*P. pinaster* and *P. radiata*). These biobased porous products revealed excellent properties similar to their synthetic counterparts in many applications. Norway spruce (*Picea abies*) bark is another large potential source of procyanidin-type tannins. In this study rigid and homogeneous foams were produced from purified tannins containing at least 80% of polyflavonoid condensed tannins. This paper deals with the study of spruce tannins reactivity for rigid foam formulations. Characterization results have point out their very good mechanical resistance ( $\sigma > 0.08$  MPa), and low thermal conductivities ( $\lambda < 0.045$  W/m/K) at low densities ( $d < 50$  kg/m<sup>3</sup>).

### **1. INTRODUCTION**

Currently, bark is mainly used as an energy source by direct combustion in sawmills and pulp mills, or as compost for horticulture use. However, bark utilization as a source of chemicals appears more economically advantageous (Feng et al., 2013). Bark extractives such condensed tannins have proved their economic and environmental asset for phenolic type resins and especially for wood adhesives (Pizzi, 1983, 1994). Efforts have been made to develop wood adhesives (Pizzi, 1983, 1994, Abdullah and Pizzi, 2012; Ballerini et al., 2005; Navarrete et al., 2010a), composites (Zhu et al., 2013), foams (Basso et al., 2011; Lacoste et al., 2013b; Meikleham and Pizzi, 1994; Tondi et al., 2009) or gels (Amaral-Labat et al., 2013; Grishechko et al., 2013; Szczurek et al., 2011a, 2011b) from condensed tannins. Softwood plantations and natural forests exist all around the world and represent an immense source of condensed tannins. Extraction of pine and spruce barks and other conifer species have been shown to give economical yields of condensed tannins (Kemppainen et al., 2014) (Pizzi, 1994) (Chupin et al., 2013).

Matrix assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectrometry (MALDI-ToF MS) reveals that softwood bark tannins from pine or spruce species are mainly based on a phloroglucinol A-ring and a catechol B-ring (i.e. they are procyanidin type tannin.) with a small proportion of on a phloroglucinol A-ring and a pyrogallol B-ring (i.e. they are prodelphinidin type tannin.) (Bianchi et al., 2014; Chupin et al., 2013; Navarrete et al., 2010b; Ucar et al., 2013). The natural degree of polymerization (DP) of condensed tannins fluctuating between 4 and 15 (Porter, 1989). The mean DP of spruce tannins was found to be 4.6 (Matthews et al., 1997), up to 13 units (Bianchi et al., 2014).

Due to their phenolic nature, condensed tannins are highly reactive toward aldehydes (Pizzi, 1983, 1994). In particular, maritime pine (*P. pinaster*) tannins have a high reactivity with formaldehyde, glyoxal, furfural and cinnamaldehyde (García et al., 2014). These tannins have been used successfully as monomer to produce organic foams with promising properties for thermal insulation (Lacoste et al., 2014, 2013a, 2013b, n.d.) or acoustic absorption (Lacoste et al., 2014b).

It was previously reported in the literature that the extraction method gives slight variations of the extracts obtained at bench- or pilot-scale in term of molecular weight, polydispersity, and relativity composition of the different monomeric components (Bocalandro et al., 2012). Thus, industrial bark tannin extracts obtained in bulk still contain significant amount of carbohydrate (Navarrete et al., 2013; Pizzi, 1983, 1994). Consequently, the reactivity is strongly affected. Each extraction of tannins derivate material is then highly dependent of the nature and the quality of tannins.

In this work, Norway spruce (*Picea abies*) tannins were extracted at pilot scale and a purification step was done additionally in laboratory. Tannin/furanic foams were prepared with these tannins and the characteristics of the foams were tested.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1 Extraction of spruce tannins**

Spruce bark was obtained from Metsä Wood Kertopuu plant in Lohja, Finland. Tannins were extracted with hot water from a total of 245 kg of bark DM in a 1800 L vertical reactor under mixing in conditions described in Table 1. After the extraction time the bark slurry was pumped to a decanter centrifuge where insoluble solids were removed. No washing of the residual solids was conducted. The water solution containing the extract, was concentrated by vacuum evaporation and spray-dried to obtain a crude extract in powder form (“non-purified tannin”).

**Table 1.** Information about crude tannins extract

<b>Batch</b>	<b>Extract</b>
<i>Collection and extraction time of the bark</i>	June 2013
<i>Amount of wood in the extracted material (% DM)</i>	10
<i>Number of extraction batches</i>	3
<i>Extraction temperature</i>	90C
<i>Solids content in extraction</i>	~5%
<i>Extraction time</i>	120 min
<i>Particle size</i>	Shredded at the sawmill and crushed, < 1cm
<i>Solubilization yield (soluble DM concentration in the extract * water in extraction / original amount of bark)</i>	14.5%
<i>Practical yield (produced amount / original amount of bark)</i>	9.1%

## 2.2 Characterization of the spruce tannin extract

### 2.2.1 MALDI-ToF

Spruce tannins were dissolved in a solution of water/acetone (1:1) up to 5 mg/mL. Solvent mixture of acetone/water, methanol/water or acetonitrile/water (1:1) are the best conditions for the MALDI-ToF analysis with low signal-to-noise ratio in mass spectra (Behrens et al., 2003). The sample solution was mixed with the matrix. As the matrix 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB) was used. For the enhancement of ion formation 2 $\mu$ L of NaCl in methanol/water solution (0, 1 mol.L<sup>-1</sup>) were placed on the MALDI target. After curing, 1.5 $\mu$ L of the sample in DHB matrix were placed on the MALDI target. Red phosphorous was used as reference for spectrum calibration. Finally, after evaporation of the solvent the MALDI target was introduced into the Shimadzu Biotech Axima performance. The measurements were carried out using the following conditions: polarity-positive, linear mode, 1000 profiles per spectrum.

### 2.2.2 Solid-state <sup>13</sup>C NMR

Spruce tannins were prepared for solid-state CP MAS (cross-polymerization/magic angle spinning) <sup>13</sup>C NMR spectra analysis. The tests were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer. The signal was cumulated 10 000 times with a pulse angle of 6.4  $\mu$ s and 2 s recycling time.

### 2.2.3 Carbohydrate content

For the analysis of total neutral carbohydrate content, acid hydrolysis was carried out on the extract to release the carbohydrates as monosaccharides according to NREL Laboratory Analytical Procedure #003 with minor modifications (60 min incubation in the

first step. The monosaccharides were quantified by HPAEC-PAD (Tenkanen and Siika-aho, 2000). For the analysis of total acid carbohydrate content methanolysis was carried out to release all non-cellulosic carbohydrates as methylated monomers. The monomers were quantified by GS-MS by Separation Research Oy (Turku, Finland). Free neutral and acid monosaccharides were analysed by HPAEC-PAD according to Tenkanen and Siika-aho (2000).

#### *2.2.4 High powder method for tannins*

Tannin content of the extracts was analysed according to ISO14088:2012, the so-called hide powder method, which is a quantitative analysis of tanning agents. According to the standard the dried extract containing tannin was dissolved first in water at 4 g/l. A sample (90 mL) of the extracts in water was passed through 7 g of standardized partially chrome-tanned hide powder, which has known reactivity towards polyphenols. Tannin was defined as the dry substance that remained fixed with the hide powder. Non-tannins were defined as the dry substance that did not fix to the hide powder.

#### *2.2.5 Ash content*

VTT carried out the standard biomass composition analysis for the samples. Ash was measured after combustion in a furnace at 550°C.

### **2.3 Foams preparation**

A liquid solution containing the dried tannin product (condensed tannins) (quantity in Table 2), furfuryl alcohol (20g), and additives such polyethylene glycol 400 (6g), water (4g), glyoxal (5g), kolliphor ELP ( quantity in Table 2) and 1-methoxy-2,propanol (3g) were strongly agitated for one minute. The volatile solvent, pentane (5g), was mixed with the solution for 10 s. Finally, 11 g of para-toluene sulfonic acid was added and the reactants were mixed for 20s. The foaming began after few seconds at room temperature. Each formulation is given in Table 2. The foams were cured for one night at room temperature and cut into 30x30x15 mm parallelepipeds. The samples were placed in a climate chamber at 20°C and at a relative humidity of 65% for one week.

Para-toluene sulfonic acid (65%, water solution = w.s.) and glyoxal (40%, w.s.) were supplied by ACROS. Kolliphor ELP, namely Castor oil ethoxylated (COE) and 1-methoxy-2-propanol (DOW) was supplied by Sigma-Aldrich. Maritime pine (*Pinus pinaster*) tannin was obtained from DRT (Dérivés Résiniques et Terpéniques, Dax, France).

**Table 2:** Quantity of tannins and surfactant in the different samples.

	<i>Purified spruce tannins</i>	<i>Non-purified spruce tannins</i>	<i>Purified maritime pine tannins</i>	<b>COE</b>
	(g)	(g)	(g)	(g)
<b>PST1</b>	30			3
<b>PST2</b>	30			2.8
<b>PST3</b>	30			2.5
<b>PST4</b>	30			2
<b>MP</b>			30	3
<b>NPST</b>		30		3
<b>PST+MP</b>	15		15	3
<b>PST+NPST</b>	15	15		3
<b>MP+NPST (1:1)</b>		15	15	3
<b>MP+NPST (3:1)</b>		7.5	22.5	3

## 2.4 Foams characterization

**2.4.1 Thermal conductivity:** Thermal conductivity measurements were carried out by the transient plane source method (Hot Disk TPS 2500 S) (Hot Disk AB, Gothenburg, SWEDEN). It consists of an electrically conducting pattern in the shape of a double spiral inserted between two identical pieces of sample. The conductivity was calculated by the Hot Disk 6.1 software with measurements parameters of 10mW power and 40 to 80s of measurement time. The sensor C5501 with radius 6.403 mm was used.

**2.4.2 Mechanical resistance:** Mechanical tests were performed by means of a universal testing machine INSTRON 5944 (High Wycombe, UK) equipped with a 2 kN head. Samples of 30 x 30 x 15 mm were compressed at 2 mm/min.

**2.4.3 pH:** pH measurements were recorded by means of Hanna (Hanna Instruments, Lingsheim, France) pH-meter at room temperature. Residual pH of foams was measured after soaking and wringing a piece of 2 cm edge cubic sample in 30 cL of deionized water.

**2.4.4 Porous structure characterization:** The bulk density  $\rho_b$  was calculated by simply taking the weight of the sample divided by the total volume of the parallelepiped cut. The skeletal density  $\rho_s$ , corresponding to the true density of the solid from which the material is made, is obtained by Helium pycnométrie using Accupyc II 1340 (Micrometrics,



Verneuil en Halatte, France). The porosity  $\Phi$  (dimensionless) was defined with the following equation:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (\text{Eq. 1})$$

A scanning electron microscope Hitachi TM3000 (Hitachi Ltd, Tokyo, Japan) was used to observe the microstructure of the samples and the mean cells diameter was estimated from several pictures.

**2.4.5. Gel times:** Water solutions of 45% tannin extracts + 25% formaldehyde (by mass) by weight were immersed in 100°C water.

**2.4.6. Water absorption:** 30 x 30 x 30 mm samples were completely immersed in deionized water for one week at room temperature. The samples were left 10min on a 30° inclined metallic grill before being weighed.

**2.4.7 FOAMAT:** The FOAMAT apparatus (Format Messtechnik GmbH, Karlsruhe, Germany) is able to record simultaneously the expansion, hardening, temperature and pressure variation. The mixture is firstly prepared and mechanically mixed. Then the mixture is quickly poured the apparatus chamber appropriated for foaming. A carton cylinder setting upon the manometer sensor composes the chamber. The force applied onto this metal plate sensor measures the pressure generated by the expansion. A K-type thermocouple - placed in a hole in the basis of the cylinder - is immersed into the mixture and records the temperature. The CMD-sensor measured electrochemical properties of foam during the transition to liquid to solid state. It is a dielectric polarization sensor composed of two comb-shaped electrodes disposed on a printed circuit in such a manner as to form a type of flat condenser at the bottom of the foaming chamber. Then, the contact is ensured by the blowing pressure right from the beginning and also ensured the direct penetration of the electrical field. In practice, there is a direct correlation between the dielectric polarization negative slope and the rate of reduction of the molecular movements in the resin due to the progress of cross-linking. A ventilated ultrasound sensor according to the pulse-echo method constantly monitors the foam height.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1 Analysis of the extracts**

As observed from results presented in Table 3, carbohydrates are still present in the extract. A total content of 30% and 21,2% of dry material was found for the extract before and after purification respectively. Bound sugars can be present in the solution as

oligosaccharides, or attached covalently to other compounds like stilbenes (Bianchi et al., 2014).

The content of condensed tannins was analyzed by the hide power method. Accordingly with this method, tannins are defined what in a water solution of the product it's fixed by the collagen contained in the hide powder where the solution pass through. Polyphenols, for to be fixed on collagen, need to be oligomers higher than 2 or 3 units. In the so called "non-tannin fraction" are not only present oligomeric carbohydrates but also monomers and dimers still usable for resins the proportions of which may vary according to the type of tannin used. The purification step eliminates insoluble compounds, salts and sugars, and lead to a content of 78,8% of condensed tannins (Table 4). That means that the useful phenolic content is at minimum of 85% considering monomers and dimers. Thus, ash content is slightly higher in the non-purified extract (4,2%) than in the purified extract (2,95%).

**Table 3.** Carbohydrate composition of the Norway spruce bark extract presented as hydrated monosaccharides.

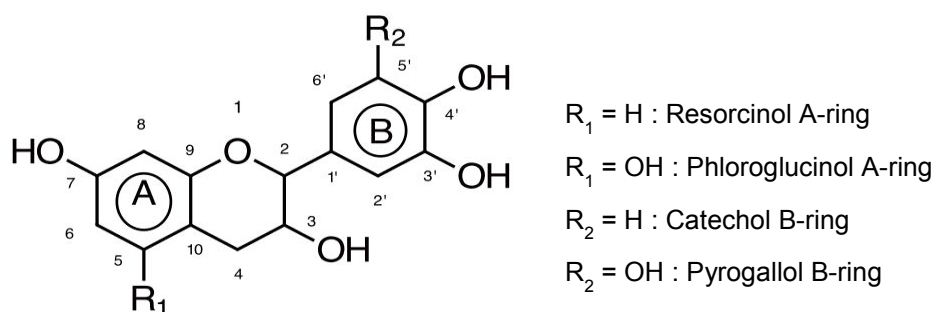
Monosaccharide	Extract before purification		Extract after purification	
	Total, % of dry matter	Free, % total	Total, % of dry matter	Free, % total
<i>Ara</i>	3.3	7.9	4.3	-
<i>Gal</i>	2.2	1.2	0.2	-
<i>Glc</i>	16.0	6.2	14.9	-
<i>Xyl</i>	0.3	0.0	0.3	-
<i>Man</i>	2.6	0.6	0.3	-
<i>Rha</i>	0.0	0.0	0.6	-
<i>GlcA</i>	1.0	0.0	0.2	-
<i>GalA</i>	4.7	7.9	0.3	-
<i>Me-GlcA</i>	0.0	0.0	0.1	-
<b>SUM</b>	<b>30.0</b>	<b>6.7</b>	<b>21.2</b>	-

**Table 3.** The content of tannins analysed by the hide powder method (ISO14088:2012)

	Tannin (%)	Non-tannin (%)	Insoluble (%)
<i>Extract before purification</i>	57.6	19.7	22.7
<i>Extract after purification</i>	78,8	21,2	0

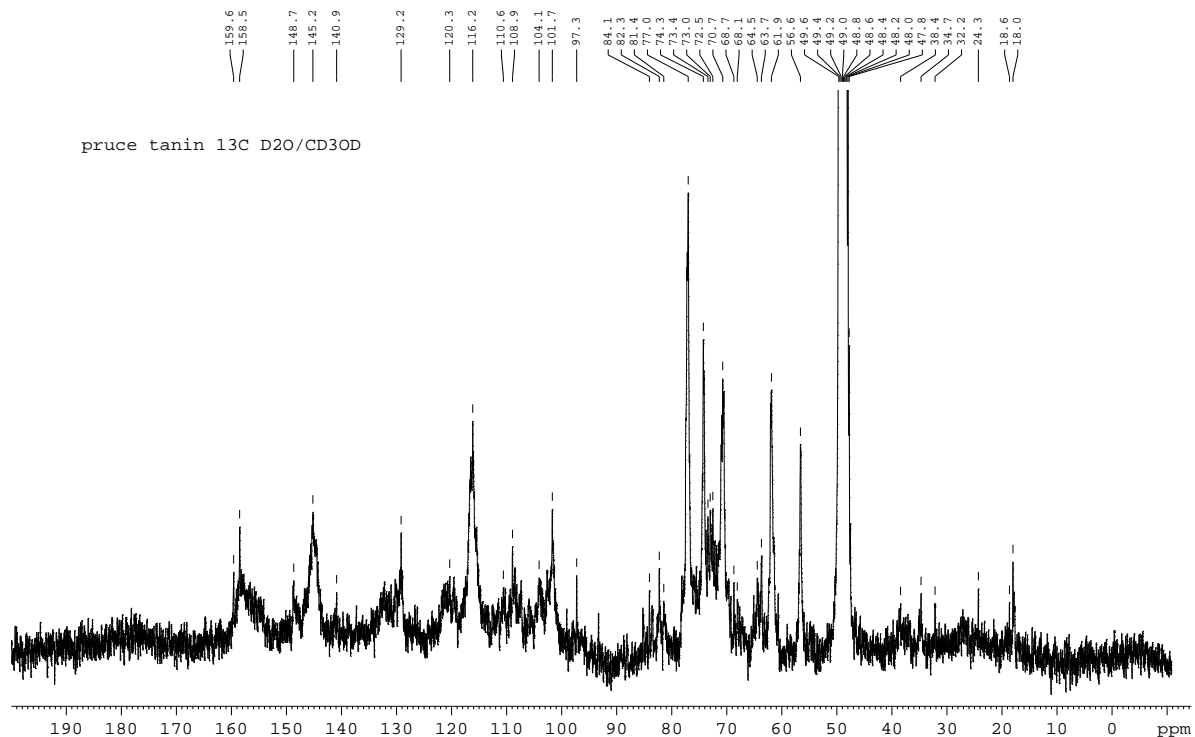
### 3.2 Solid-state $^{13}\text{C}$ NMR

The Figure 1 presents the flavonoid unit structure and the specific numbering related to this structure. The Figure 2 showed a typical condensed tannins structure. The peak at 158.5 ppm belongs to the flavonoid C5, C7 attached to phenolic –OH groups on the A ring. At 145.2 ppm, it belongs to C3' and C4'. The 129.2 ppm peak belongs to C1' and 120.3 ppm belongs to C6'. The 116.2 ppm band belongs to C5' and C2' from B-ring. The 108.9 ppm band belongs to C4-C8 and C4-C6 and the unreacted C10 at 101.7 ppm and C6 at 97.3 ppm.



**Figure 1.** Flavonoid unit and its numbering

No peak at 95-96 ppm, corresponding to unreacted C8 sites, is observed, implying a higher proportion of C4-C8 interflavonoid linkages and confirms that spruce tannins are procyanidin- and prodelfinidin-based tannins. The low total of unreacted C8 and C6 sites indicates that the degree of polymerization is high. The C2 (74.3 ppm) and C3 (70.7 ppm) sites peaks, in the 80 to 55 ppm range, present peaks of high intensity due to the superposition of the peaks due to the presence of oligomeric carbohydrates in the extract, the band being rather large (Pizzi, 1994). The band at 38.4 – 34.7 ppm belongs to the C4 involved in the interflavonoid band, indicating that spruce tannins oligomers have in general a higher degree of polymerization, in accord with previous findings (Bianchi et al., 2014).



**Figure 2 :**  $^{13}\text{C}$  NMR of spruce tannins

### 3. 3 Maldi-ToF spectra

Figure 3 shows a MALDI-ToF spectra of spruce tannins before and after purification in the molecular weight range of 500Da to 1500Da. Spruce tannins are mainly composed of procyanidins and the spectra indicate that the most common monomer constituents are catechin and epicatechin gallate with molecular weight of 288,3 Da and 304,3 Da respectively.

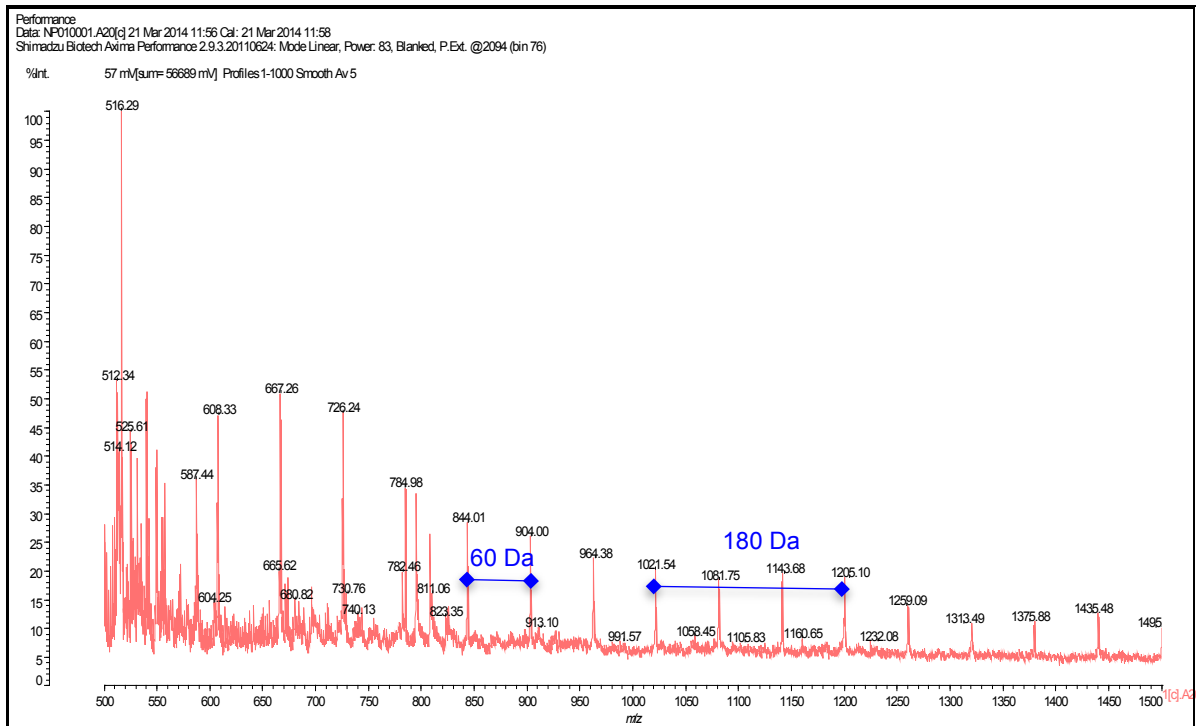
The spectrum of the non-purified tannin indicates clearly repeating units with mass increments of 180 Da or 150 Da corresponding to carbohydrates linked to the tannin. Reported analysis indicates the presence of glucose (180 Da) and arabinose (150 Da). Combination of the masses of the constituent scan be used to calculate the peaks in the sprectra according to the following expression :

$$M (+\text{Na}^+) = (23, \text{ if necessary}) + 288,3 x + 304,3 y + 180 z + 150 w \quad (\text{Eq. 2})$$

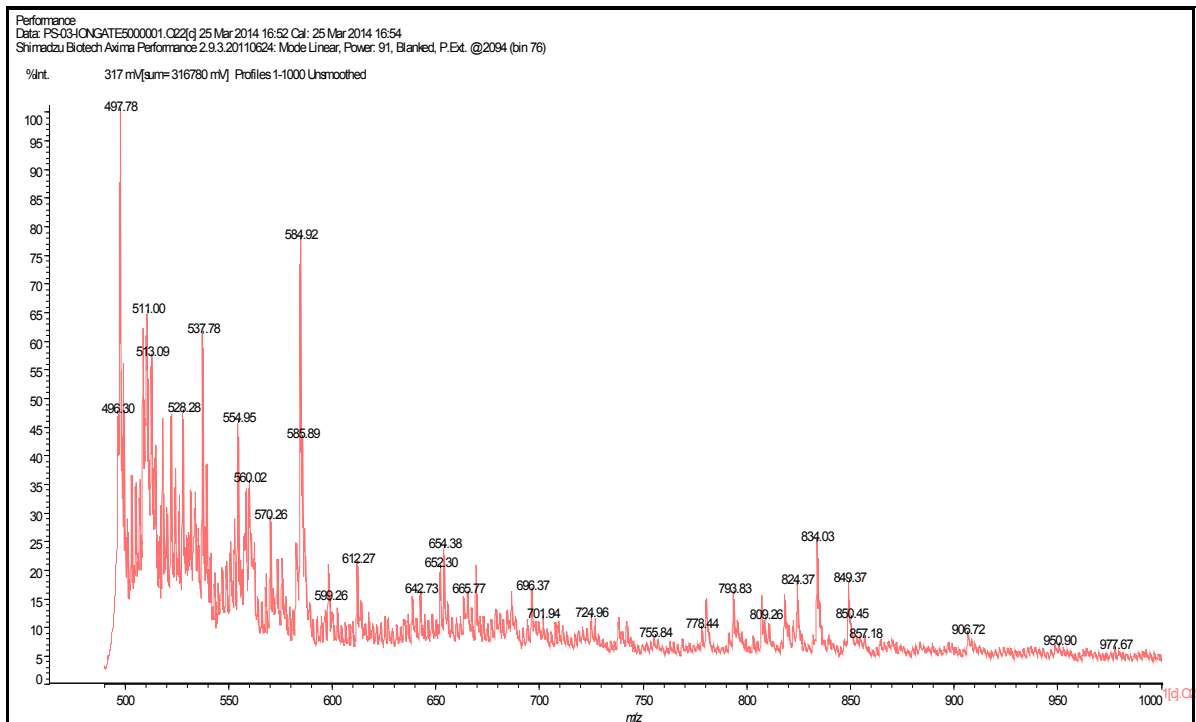
Calculation of the MALDI- ToF masses are reported in Table 4 and shows the possible combinations of the different repeating units. A degree of polymerization up to 6 was detected. Procyanidin dimer, trimer, tetramer and pentamer were found. These oligomers can be linked with some carbohydrates or prodelphinidin units. Bianchi et al. (2014) have already reported the existence of peak series interpreted as a series of oligosaccharides in Norway spruce bark extract. The MALDI-ToF spectra confirm that

both tannins have the same structure, but the purification eliminates the carbohydrates linked with the flavonoïd units.

a



b



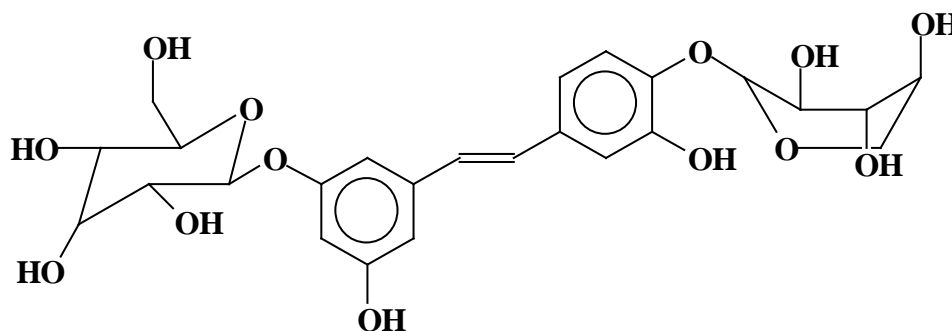
**Figure 3.** MALDI-ToF spectra of spruce tannin extracts at pilot scale (a) before and (b) after purification.

**Table 4.** Distribution of oligomer by MALDI-ToF for spruce tannin extracts

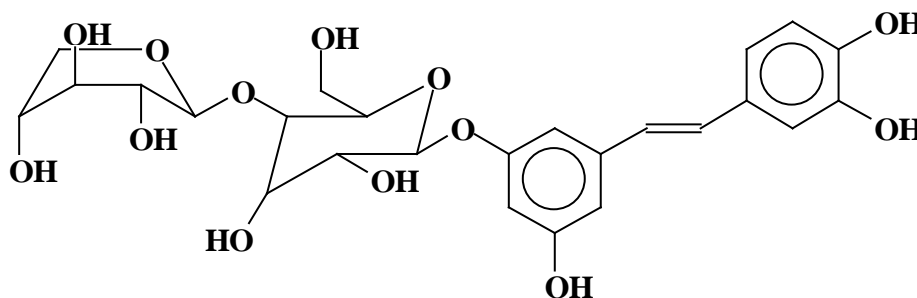
Peak (Da)	Calcul (Da)	Unit type				
		catechin	Epicatchine	gallate	Glucose	Arabinose
516	514	This a stilbene+2 arabinoses (see 560) but 1x-OH less on the stilbene, and				
525		This is 542 minus 1x-OH (on the stilbene) and without the				
542		This is a diglucoside of a stilbene as 560 Da but with an -OH less on the stilber				
554		This 571- 1xOH, thus 1x-OH a ete arrache dans le MALDI (most probable also for 584.9)				
560(561)		This is a diglucoside of a stilbene. See Bianchi astringine at 404, but this has an				
571		Two Fisetinidins = a dimer 273.4+273.4+23 = 570				
584.9		Could be 273.4+289+23 = 585.4 a flavonoid dimer				
586.4		Could be also 273.4+289+23 = 585.4, remember the spectra is precise a +/- 1 ppm and				
587	588,3	1				2
608	605,6	2				
667	664,3			1		2
726	726,6	2				1
785	788,6			2	1	
797	795,6	1		1	1	
810	811,6			2	1	
826	828,3	1			3	
844	844,3			1	3	
904	906	3				
964	968,6	1			2	2
1022	1024,	1			4	
1082	1080	2			2	1
1143	1141,			2	2	1
1205	1203	4				
1259	1259,	2			2	2
1322	1326,	4				1
1378	1374,	3			2	1
1439	1441,	5				
1502	1506	4			1	1
1563						
1621	1621,	5			1	
1692	1693,	4			3	
1744	1745,	5		1		

**\*\*The molecule at that can take the structure Glucose-Stylbene-Arabinose or Arabinose-Glucose-Stylbene.**

Moreover, Bianchi et al. (2014) point out the presence of a very typical extractive of spruce bark: astringin (MW = 406.4 Da). During the MALDI-ToF analysis, the ion gate at 500Da does not allowed to record it in the list, but the molecule exists. It is interesting to see that higher oligomers of the same type also occur. Structure of the type :



OR/AND



MW = 538, with Na<sup>+</sup> = 561 Da. This peak was detected in Figure 3a and 3b, then both before and after purification.

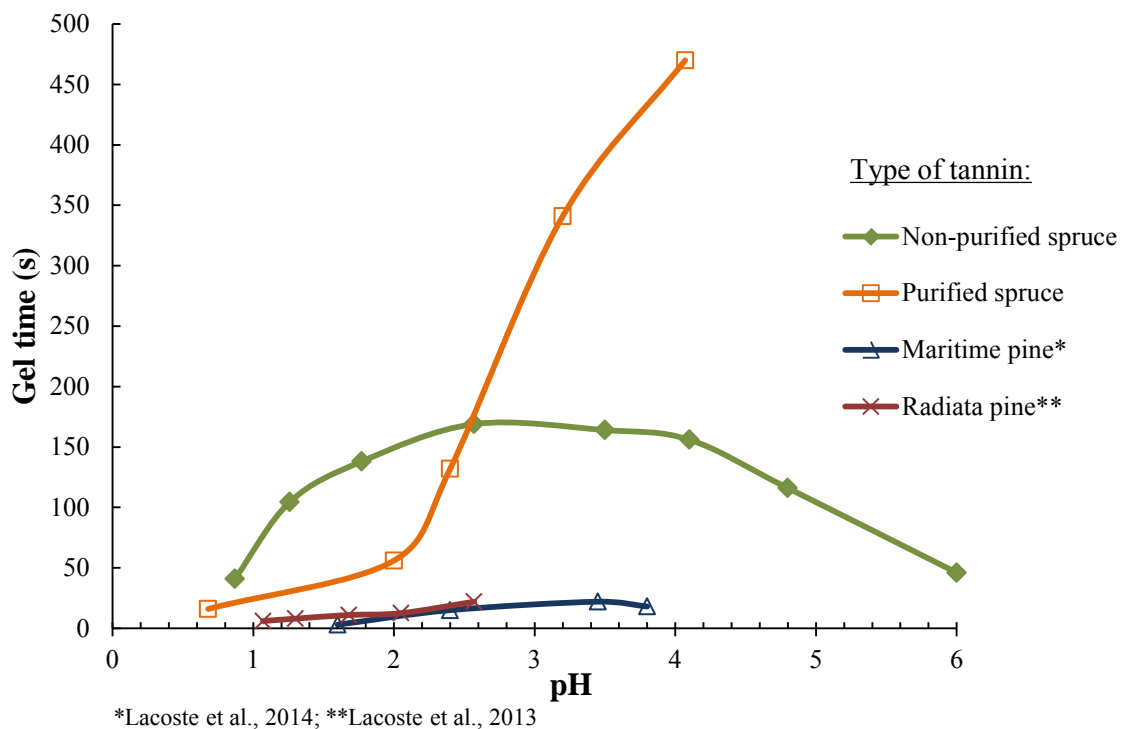
\*On the contrary mainly before purification you also have 542 Da that is the same but with a –OH less, most likely 1 –OH less on one of the stilbene rings.

### 3. 4 Gel times

Spruce tannins appear to be mainly composed of procyanidin units, which are known to lead to a strong self-condensation at alkaline pH (Pizzi, 1994). Acid-catalysed polymerisation is then more convenient to make procyanidin tannin-based foams. Figure 1 shows the gel times of water solutions of spruce tannin with 25% (by weight) formaldehyde. Formaldehyde is the typical hardener used for tannin-based resins because of its high reactivity (Pizzi, 1983, 1994; Garcia et al., 2014). According to the foaming process, blowing and hardening velocities are adjusted to avoid foams collapsing and in this case, gel times is an good indicator of the tannin/aldehyde polymerization velocity. Natural pH of purified spruce tannin was 6 whereas it was pH 4 for the non-purified tannin. According to Figure 4, purified spruce tannin (higher phenolic content, low interfering carbohydrates) was more reactive at pH ≤ 2.5 whereas the non-purified tannin was in general much less reactive than other tannins and had a peak reactivity at pH 2.5-4.0.

The question of interest is why the non-purified tannins were more reactive at pH 2.5-4. It was previously reported that the presence of consistent amount of polymeric carbohydrates (hydrocolloid gums) in the tannin contributes to maintaining the solutions in the colloidal state (Pizzi and Stephanou, 1994b). Pizzi and Stephanou have shown

that insertion of a  $\text{CH}_3\text{CO}-$  group easily occurs on the phenolic A- and B-nuclei of some of the flavonoid units in concentrated water solutions of natural tannin extracts in colloidal state. Such reaction does not occur in noncolloidal solutions (Pizzi and Stephanou, 1994a). This result was also observed for catechin mixed with arabic gum. In the case of the non-purified tannin, where there is a very high proportion of polymeric carbohydrates, the colloidal micellar state induced by the polymeric carbohydrates imparting strong colloidal behaviour to the solution (Pizzi 1983; Pizzi and Stephanou, 1994a) is most likely responsible of the faster gel times for the same reason. In strong acid solution, at  $\text{pH} < 2.5$ , the effect is not marked due to the already fast-reacting phloroglucinol-type units in procyanidin-type tannins.



**Figure 4 :** Gel times of spruce tannins in water solution (45% w.s.) at different pH with 25% formaldehyde.

At this point, it appears that purified spruce tannins are rather convenient for foaming when polymerization, gas evaporation and hardening must be equilibrate. Indeed, if the hardening occurs too late, the foam will collapse.

### 3.5 Foaming process

In this section, different types of condensed tannins were used to produce foams:

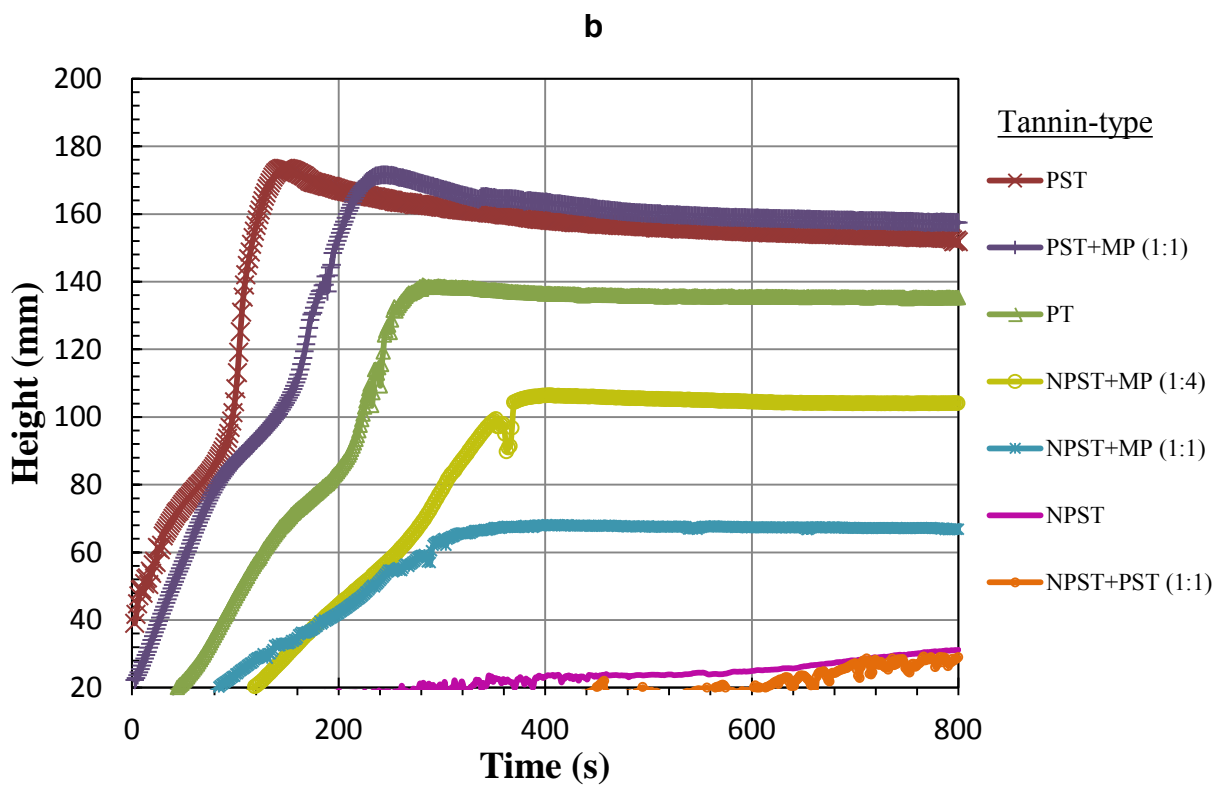
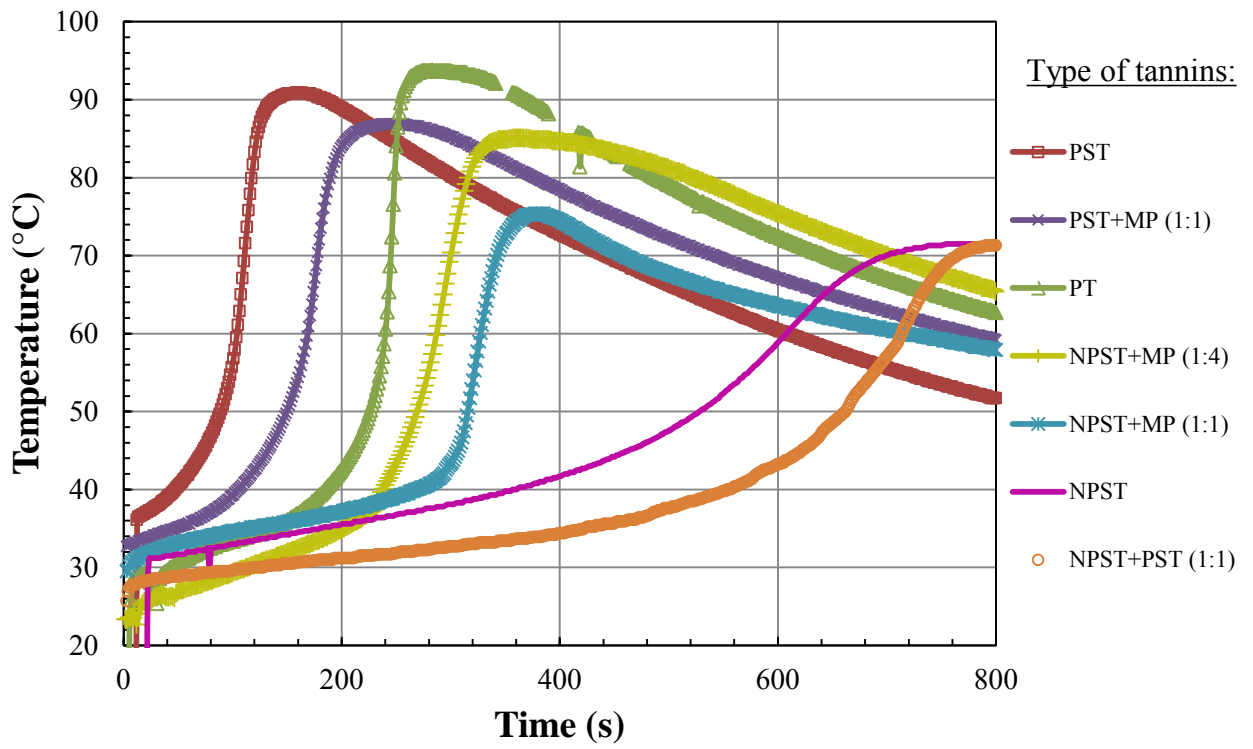
- Purified spruce tannins (PST)
- Non-purified spruce tannin (NPST)
- Purified maritime pin tannin (MP)



Highly purified tannins (spruce, maritime pine and the mixture of both) are the most reactive tannins. The foaming starts almost instantaneously as seen in Figure 5a with a rapid rise of the foam and a fast temperature increase up to 85°C. The final height of the foam with pine tannins (PT) is smaller than the spruce foam (PST), but its induction time is longer, which indicates that pine tannins reacts faster but the activation of the polymerization occurs latter. Samples (PST) and (PST+PT) approximately reach the same final height (160 mm), i.e. a same bulk density and the foam with the mixture of tannin (PST+PT) has an intermediate activation, between the activation of PT (only with pine tannins) and PST (only with purified spruce tannins). Any highly purified procyanidin tannin can then potentially be used in the formulation developed by Lacoste et al. (2014).

Foams behavior with non-purified tannins is completely different. Figure 5 point out the low reactivity of non-purified tannins. For the samples with the mixture of a purified tannin (spruce or pine) with the non-purified spruce tannin, only the purified one appears to react. It was previously reported that the presence of non-cellulosic sugars in tannins, increase strongly the viscosity and don't participate to the cross-linkage (Lacoste et al., 2014). But spruce tannins used in the formulation still contain a significant rate of carbohydrates of 21,2%, whereas pine tannins contain only 2%. We can then lead to the conclusion that water insoluble matter affect dramatically condensed tannins reactivity and is strongly not recommand in tannin-based foams.

**a**



**Figure 5:** (a) Internal temperature and (b) Height of procyanidin tannin-based foams as a function of time

### 3.3 Microstructure

The measures with the Helium pycnometer reveal a totally open-cells porosity. During the foaming process, similar behaviours were observed for foams with maritime pine and spruce tannins and their structure were consequently similar. The average cells diameter was found to be 233  $\mu\text{m}$  and 186  $\mu\text{m}$  for density of 0,034  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  and 0,067  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  respectively. The use of a surface active agent gives a small variation of the cells size (Lacoste et al., 2014b). However, spruce foams show a higher affinity toward water, which was unexepected. The presence of carbohydrates could be responsible of it. The mixture of the purified procyanidin tannin does not affect the final structure of the foam.

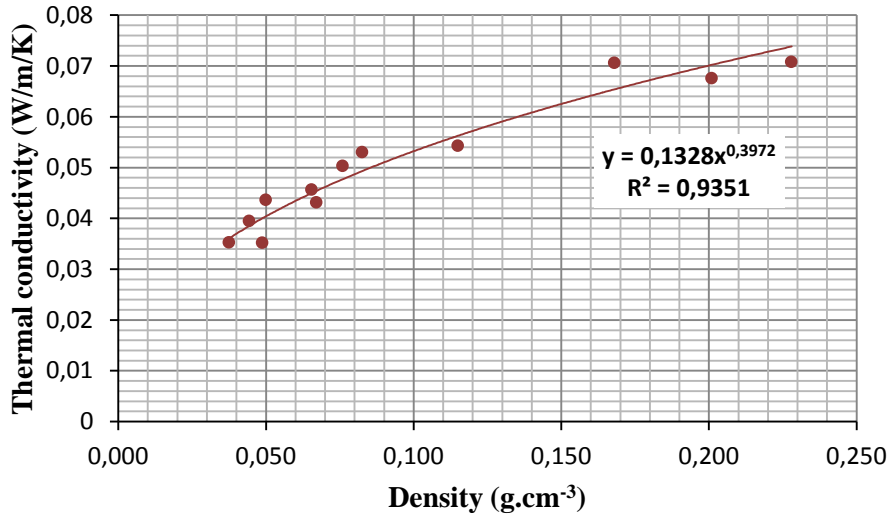
**Table 5: Microstructure properties of procyanidin tannin-based foams**

SAMPLE	density $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Porosity %	Cells diameter $\mu\text{m}$	Water uptake %
<b>MP1*</b>	0,032	96,26	248	56,3
<b>MP2*</b>	0,085	94,06	185	46,8
<b>MP3*</b>	0,145	89,86	102	43,5
<b>PST1</b>	0.034	98,32	233	64
<b>PST2</b>	0.043	97,83	217	80
<b>PST3</b>	0.048	96,61	195	72
<b>PST4</b>	0.067	95,92	186	74
<b>PST+MP (1:1)</b>	0.062	96,01	190	67

\*Lacoste et al., 2014b

### 3.4 Thermal conductivity

The thermal conductivity of foams with spruce tannins is reported in Figure 6. The density was controlled by the amount of surfactant. It was previously measured that tannin-based foams are very good insulation materials (Basso et al., 2011; G. Tondi et al., 2008; Lacoste et al., 2013a). The highest closed-cell content is the foam the better is its thermal insulation performance. Foams with procyanidin-type tannin made in the recent past was slightly better because their have lower open-porosity (Lacoste et al., 2014, n.d.). Figure 6 shows that spruce tannin foam thermal conductivities are similar to pine foams: foams under  $50\text{kg}/\text{m}^3$  have a thermal conductivity under 0,045  $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ , i.e. equivalent to the best insulation performance of the commercial foams.



**Figure 6:** Thermal conductivity of spruce tannin-based foams as a function of their densities.

### 3.5 Mechanical properties of spruce foams under compression

In this section, the mechanical properties of the spruce foams are investigated. The stress-strain curves have shown a typical behaviour of elastomeric cellular solids. Several experimental models described the compressive strength ( $\sigma_{pl}$ ), the Young modulus ( $E$ ), the densification rate ( $\varepsilon_d$ ), and the energy absorbed ( $U$ ) as a function of the bulk density ( $d$ ) by a power law (Celzard et al., 2010; Gibson and Ashby, 1997; Lacoste et al., 2013a). Their expressions are given with the following equations:

$$E \propto E_0 \cdot d^n \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\sigma_{pl} \propto \sigma_{pl,s} \cdot d^a \quad (\text{Eq. 4})$$

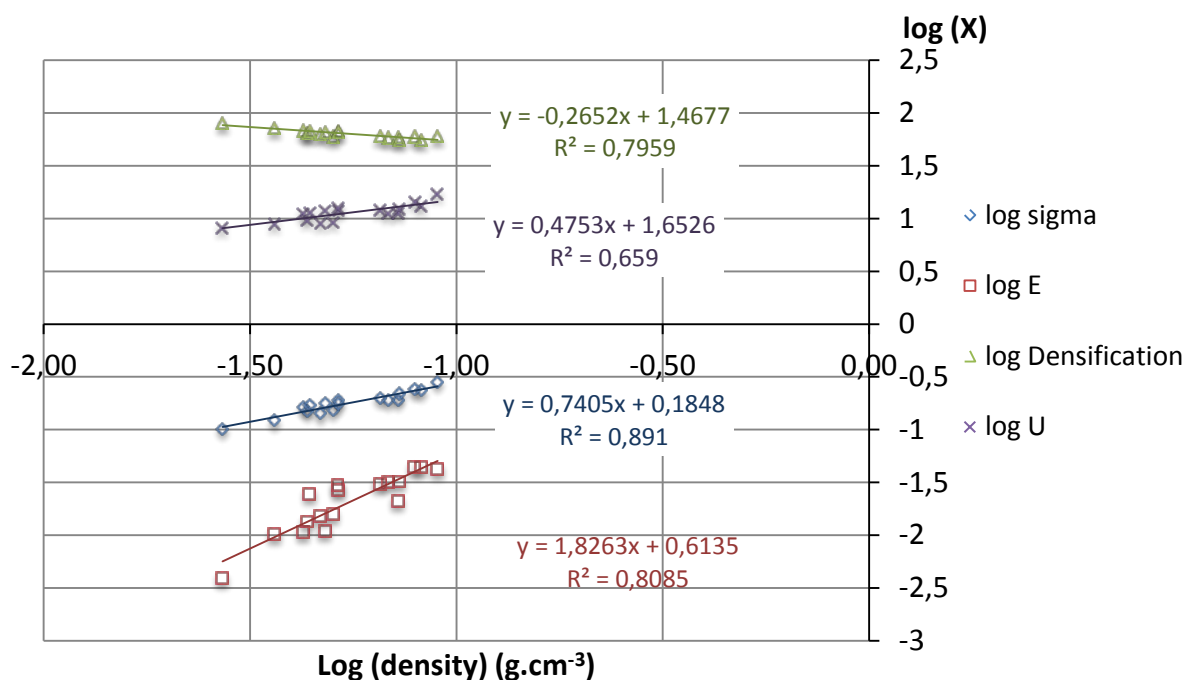
$$\varepsilon_d = d^x \quad (\text{Eq. 5})$$

$$U \propto d^y \quad , \quad y = (a + x) \quad (\text{Eq. 6})$$

$E_0$  is the elastic modulus of the solid from which the cellular material is made,  $\sigma_{pl,s}$  is the yield strength of the solid, and  $\varepsilon_d$  is the densification rate. Exponents  $n$ ,  $a$ , and  $x$  are associated to the failure mode and the structure deformation.

The compressive strength is taken at 20% strain. The densification rate is taken as the intersection point of the strain axis and the densification straight line. The energy absorbed by the foam under compression is defined as the area under the stress-strain curve up to the densification rate, and can be approximated as  $U \approx \sigma_{pl} \times \varepsilon_d$ .

Figure 7 presents the logarithmic function of the different mechanical characteristics described above. The results confirm that all these characteristics are function of their densities as described by Eq. (3)-(6). The straight line slopes correspond to the different exponents. They are reported in Table 6.

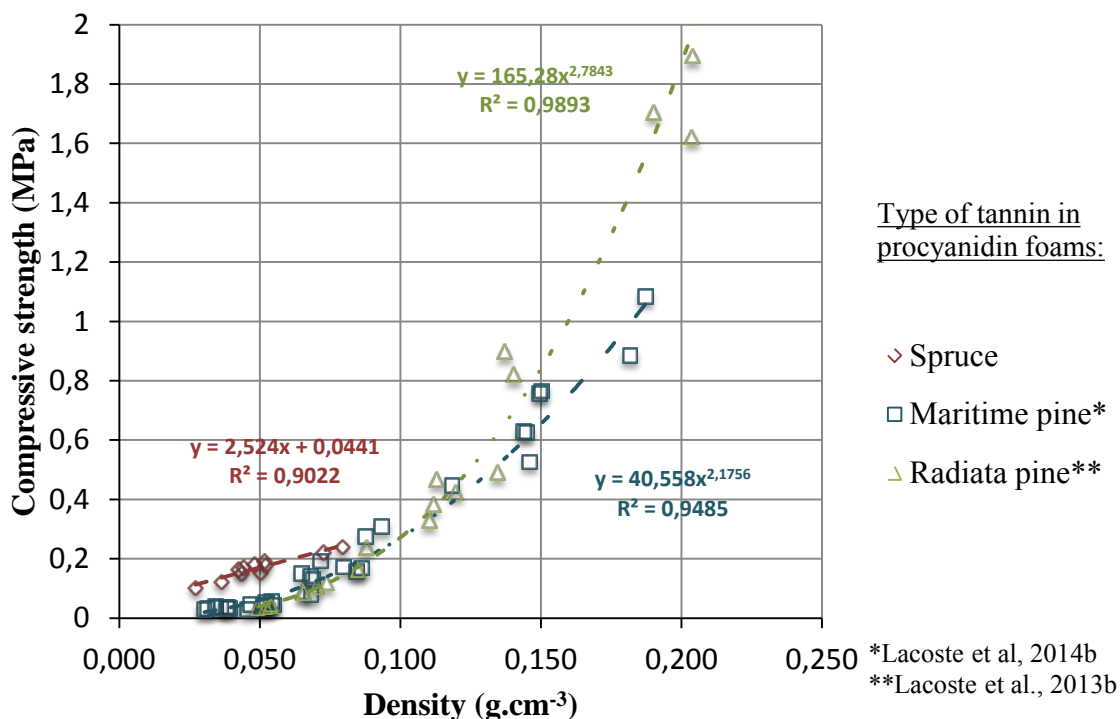


**Figure 7:** Logarithmic curves of compressive strength, Young modulus, densification rate and absorbed energy as a function of the density of the purified spruce tannin foams.

**Table 6.** Exponent values of Young's modulus, compressive strength, densification and absorbed energy of procyanidin tannin-based foams

Tannin type	Spruce	Radiata pine*	Radiata pine*	Radiata pine**	Maritime pine***	Mimosa*
Hardener	glyoxal	-	formaldehyde	glyoxal	glyoxal	formaldehyde
n	1,82	-	3.05	2,11	2,44	1,56
a	0,74	1.12	2.63	2,16	2,36	1.88
x	-0,26	-0.08	-0.19	-0,65	-0,15	-0.17
y	0,47	0.98	2.49	1,81	2,21	1.94

\*Lacoste et al., 2013a; \*\*Lacoste et al., 2013b; \*\*\*Lacoste et al., 2014b



**Figure 8:** Compressive strength of spruce foams as function of their densities compared with other procyanidin-type tannin foams.

Procyanidin tannins give stronger resin matrix with formaldehyde or glyoxal as hardener (Figure 8, Table 3). Dense procyanidin foams with radiata pine are able to absorb a lot of energy and are more resistant than the other procyanidin foams for densities above 0,150 g.cm<sup>-3</sup>. Spruce foams however, are the most resistant foams at lower densities. According to section 3.1, PST tannins does not gel as fast as pine tannins in acid conditions. In this case, a better coordination between foam rising and resin hardening might be responsible of the better mechanical resistance of spruce foams observed in Figure 8.

## CONCLUSION

In this work, it was shown that:

- (i) Tannin-based foam formulations are transposable when the same type of tannin is used with at least 80% condensed tannins content
- (ii) The presence of water insoluble compounds in tannin extracts affect markedly their reactivity
- (iii) The mixture of procyanidin tannins give similar foams
- (iv) Low density spruce foams are promising insulation materials with low thermal conductivities and high mechanical resistance under compression

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of the European WoodWisdom project BIOFOAMBARK and the financial support of the company SILVA-INDUNOR. 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

- Abdullah, U.H.B., Pizzi, A., 2012. Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 71, 131–132.
- Amaral-Labat, G., Grishechko, L.I., Fierro, V., Kuznetsov, B.N., Pizzi, A., Celzard, A., 2013. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. *Biomass Bioenergy* 56, 437–445.
- Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A., 2005. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz Als Roh- Werkst.* 63, 477–478.
- Basso, M.C., Li, X., Fierro, V., Pizzi, A., Giovando, S., Celzard, A., 2011. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. *Adv. Mater. Lett.* 2, 378–382.
- Behrens, A., Maie, N., Knicker, H., Kögel-Knabner, I., 2003. MALDI-TOF mass spectrometry and PSD fragmentation as means for the analysis of condensed tannins in plant leaves and needles. *Phytochemistry* 62, 1159–1170.
- Bianchi, S., Gloess, A.N., Krosiakova, I., Mayer, I., Pichelin, F., 2014. Analysis of the structure of condensed tannins in water extracts from bark tissues of Norway spruce (*Picea abies* [Karst.]) and Silver fir (*Abies alba* [Mill.]) using MALDI-TOF mass spectrometry. *Ind. Crops Prod.* 61, 430–437.
- Bocalandro, C., Sanhueza, V., Gómez-Caravaca, A.M., González-Álvarez, J., Fernández, K., Roeckel, M., Rodríguez-Estrada, M.T., 2012. Comparison of the composition of *Pinus radiata* bark extracts obtained at bench- and pilot-scales. *Ind. Crops Prod.* 38, 21–26.
- Celzard, A., Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., 2010. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. *Mater. Sci. Eng. A* 527, 4438–4446.
- Chupin, L., Motillon, C., Charrier-El Bouhtoury, F., Pizzi, A., Charrier, B., 2013. Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Ind. Crops Prod.* 49, 897–903.
- Feng, S., Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M., Xu, C. (Charles), 2013. Valorization of bark for chemicals and materials: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 26, 560–578.
- García, D.E., Glasser, W.G., Pizzi, A., Lacoste, C., Laborie, M.-P., 2014. Polyphenolic resins prepared with maritime pine bark tannin and bulky-aldehydes. *Ind. Crops Prod.* 62, 84–93.
- Gibson, L.J., Ashby, M.F., 1997. *Cellular Solids: Structure and properties*, Second Edition. ed. Cambridge.
- Grishechko, L.I., Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Kuznetsov, B.N., Pizzi, A., Celzard, A., 2013. New tannin–lignin aerogels. *Ind. Crops Prod.* 41, 347–355.

- G. Tondi, A. Pizzi, R. Olives, 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels.
- Kemppainen, K., Siika-aho, M., Pattathil, S., Giovando, S., Kruus, K., 2014. Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars. *Ind. Crops Prod.* 52, 158–168.
- Lacoste, C., Basso, M.C., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Celzard, A., Fierro, V., 2013a. Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties. *Ind. Crops Prod.* 43, 245–250.
- Lacoste, C., Basso, M.C., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Garcia, D., Celzard, A., 2013b. Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde. *Ind. Crops Prod.* 45, 401–405.
- Lacoste, C., Pizzi, A., Basso, M.C., Laborie, M.-P., Celzard, A., 2014a. Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART I, Formulations. *Ind. Crops and Prod.* 52, 450–456.
- Lacoste, C., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Celzard, A., 2014b. Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART II, Physical properties. *Ind. Crops and Prod.* 61, 531–536.
- Matthews, S., Mila, I., Scalbert, A., Donnelly, D.M.X., 1997. Extractable and non-extractable proanthocyanidins in barks. *Phytochemistry* 45, 405–410.
- Meikleham, N.E., Pizzi, A., 1994. Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53, 1547–1556.
- Navarrete, P., Mansouri, H.R., Pizzi, A., Tapin-Lingua, S., Benjelloun-Mlayah, B., Pasch, H., Rigolet, S., 2010a. Wood Panel Adhesives from Low Molecular Mass Lignin and Tannin without Synthetic Resins. *J. Adhes. Sci. Technol.* 24, 1597–1610.
- Navarrete, P., Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L., 2010b. MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR characterization of maritime pine industrial tannin extract. *Ind. Crops Prod.* 32, 105–110.
- Navarrete, P., Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L., 2013. Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* 1–18.
- Pizzi, A. 1983. *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Dekker, New York.
- Pizzi, A., 1994. *Advanced wood adhesives technology*. M. Dekker, New York.
- Pizzi, A., Lu, X., Garcia, R., 1999. Lignocellulosic substrates influence on TTT and CHT curing diagrams of polycondensation resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 915–925.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1994a. A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. I. Noncolloidal performance determining rearrangements. *J. Appl. Polym. Sci.* 51, 2109–2124.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1994b. A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. II. Colloidal state reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* 51, 2124–2130.
- Porter, L.J., 1989. Condensed Tannins, in: Rowe, J.W. (Ed.), *Natural Products of Woody Plants*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 651–690.
- Szczurek, A., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2011a. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels. *Carbon* 49, 2785–2794.
- Szczurek, A., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Pizzi, A., Masson, E., Celzard, A., 2011b. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels. *Carbon* 49, 2773–2784.
- Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Du, G., Fierro, V., Celzard, A., 2009. Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresour. Technol.* 100, 5162–5169.



- Ucar, M.B., Ucar, G., Pizzi, A., Gonultas, O., 2013. Characterization of *Pinus brutia* bark tannin by MALDI-TOF MS and <sup>13</sup>C NMR. *Ind. Crops Prod.* 49, 697–704.
- Zhu, J., Njuguna, J., Abhyankar, H., Zhu, H., Perreux, D., Thiebaud, F., Chapelle, D., Pizzi, A., Sauget, A., de Larminat, A., Nicollin, A., 2013. Effect of fibre configurations on mechanical properties of flax/tannin composites. *Ind. Crops Prod.* 50, 68–76.
- Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Du, G., Fierro, V., Celzard, A., 2009. Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresour. Technol.* 100, 5162–5169.
- Ucar, M.B., Ucar, G., Pizzi, A., Gonultas, O., 2013. Characterization of *Pinus brutia* bark tannin by MALDI-TOF MS and <sup>13</sup>C NMR. *Ind. Crops Prod.* 49, 697–704.
- Zhu, J., Njuguna, J., Abhyankar, H., Zhu, H., Perreux, D., Thiebaud, F., Chapelle, D., Pizzi, A., Sauget, A., de Larminat, A., Nicollin, A., 2013. Effect of fibre configurations on mechanical properties of flax/tannin composites. *Ind. Crops Prod.* 50, 68–76.

## *10. Développement de mousses naturelles albumine/tannin.*

---

Les matériaux poreux représentent un poids économique considérable avec un marché dominé par les matériaux synthétiques. Dans le secteur des mousses, les mousses polyuréthanes sont largement en tête. Petit à petit, de nouveaux matériaux à base de produits naturels viennent concurrencer ce marché de plus en plus contraint de respecter la diminution de l'empreinte carbone du matériau (mise en œuvre, durée de vie, recyclage). Les mousses de tannins constituent une alternative mais, d'autres chercheurs ont également proposé un procédé pour fabriquer un autre type de mousses rigides avec des produits d'origine naturelle : des mousses d'albumine. Or, il est bien connu que les tannins sont capables de réagir avec certaines protéines dans d'autres applications, comme pour la fabrication de cuir.

Dans ce travail, des mousses solides ont été formulées pour la première fois en combinant cette protéine, l'albumine et les tannins condensés. L'albumine est exploitée ici pour ses propriétés moussantes avec l'eau en cas de forte agitation mécanique, et pour réagir avec les tannins pour former une matrice solide. Il s'agit ici de matériaux nouveaux, formuler à partir d'une solution aqueuse d'albumine, mélangée avec la solution de tannins condensés (4 types testés) et catalyser dans des conditions acides ou basiques.

Les propriétés physiques des mousses telles que les performances mécaniques, la conductivité thermique, et la structure poreuse ont été caractérisées pour identifier le large potentiel d'applications de ces nouvelles mousses cellulaires. Il a été également remarqué que certaines mousses albumine/tannin sont flexibles dans certaines conditions d'humidité.

**Mots clés** : Foams, tannin, protein, porous material, insulation

## **Intitulé de la publication: “Natural albumin/tannin cellular foams”**

***Industrial Crops and Products, soumise le 12/06/14***

***Auteurs : C.Lacoste, M. C.Basso, A.Pizzi, A.Celzard, M-P Laborie***

### **ABSTRACT**

Albumin/Tannin-based foams were prepared under alkaline or acid conditions by whipping up a water solution of a protein, egg albumin, mixed with a second water solution of condensed flavonoid tannins. Foam formulations with 4 different condensed tannin bark extracts and different relative proportions of protein and tannin were developed with a rapid foaming process where the protein has a double function: co-reagent and surfactant as well. Physical properties such as mechanical performance, thermal conductivity, and porous structure were characterised to identify the large potential of applications of these new cellular foams, fully bio-based and probable easily biodegradable. Moreover, some albumin-based foams were found to be completely flexible in certain conditions.

### **1. INTRODUCTION**

Innovative works on porous materials based on natural products are increasingly under investigation due to their environmental friendly potential and the interest in bio-based raw materials. The phenolic nature of polyflavonoid tannins has led to their use in the development of polymeric porous materials such as gels (Szcurek et al., 2011a, 2011b; Amaral-Labat et al., 2013a, 2013b), cellular foams (Meikleham and Pizzi, 1994; Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2009a, Celzard et al., 2013; Basso et al., 2013), as such, but also as precursors of carbon foams (Tondi et al., 2009b). The excellent performance and characteristics of these bio-based materials renders them serious competitors of synthetic porous materials.

To obtain the porous, cellular structure of tannin foams, different technologies have been employed, each with its own drawback. Physical foaming based on self-blowing of a low boiling point solvent due to exothermic reaction involves handling highly flammable solvent. Thus, foaming based on the vertical rising of a gas/vapour renders foams obtained by this approach slightly isotropic and inhomogeneous (Zhao et al., 2010). However, this method helps in the development of foams presenting very small cells once an adapted surfactant is used. Conversely, chemical foaming based on the decomposition of reaction products often requires the use of toxic and non-biosourced

reagents or additives, such as, for example, polymeric methylene-4,4'-diphenyl diisocyanate (MDI) releasing carbon dioxide when forming urethane bridges. The use of chemical and/or physical foaming is common for polyurethane foam production (Avar et al., 2012). These methods have been also used for tannin-based foams (Meikleham et Pizzi, 1994; Tondi et al., 2008; Tondi et al., 2009a; Lacoste et al., 2013; Basso et al., 2013). However, gas dispersion in liquid system can also be obtained by strongly whipping up the reagents mixture until a homogeneous emulsion is obtained by purely mechanical means. The foam is then solidified by high temperature curing (Szcurek et al., 2013, 2014; Li et al., 2012a). Albumin-based foams obtained by strong mechanical whipping cured in a microwave oven were developed by Li et al. (2012a). Flexible foams based on the same approach were tested with addition of camphor or glycerol as plasticizers and formaldehyde as hardener (Li et al., 2012b).

Condensed tannins are the second most abundant family of natural phenolic compounds, after lignins (Hemingway and Karchesy, 1989). Their multiple hydroxyl groups lead to the formation of complexes and have the ability to bind N-containing organic structure such as proteins (Zucker , 1983), a reaction on which, for example, leather tanning is based. There is abundant evidence to confirm that complexation will depend on the type of tannin (species, purity/phenolic content, extraction process, etc.), and pH conditions.

In this study, condensed tannins extracted from quebracho (*Schinopsis lorentzii*) wood, radiata pine (*Pinus radiata*), maritime pine (*Pinus pinaster*) and spruce (*Picea abies*) bark were used. For quebracho tannin resorcinol A-ring and catechol B-ring (i.e. fisetinidin flavonoid unit) are the main patterns constituting more than 80% of the phenolic content of the tannin itself (Pizzi and Mittal, 2003). Whereas pine and spruce tannin are based on a phloroglucinol A-ring and a catechol B-ring (i.e. they are procyanidin type tannin) or on a phloroglucinol A-ring and a pyrogallol B-ring (i.e. they are prodelphinidin-type tannin), the latter two 6-7 times more reactive than the former (Bocalandro et al., 2012; Navarrete et al., 2010; Chupin et al., 2013).

The approach used here was to merge the know-how acquired in tannin-based foams and albumin foams to develop completely new kinds of porous, totally bio-based materials. This approach is not easy as protein tanning is in general rather rapid and sometimes too fast to be seriously controlled before precipitation occurs. This paper details the preparation of the aforementioned albumin-tannin foams and their characterization to envisage multiple applications.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1 Foams preparation**

A water solution, namely “mix 1”, was strongly whipped up mechanically while progressively adding albumin, and hexamethylenetetramine (hexamine) (when indicated in Table 1), until a homogeneous liquid foam was obtained. A second water solution, namely “mix 2”, with tannins and others additives according to the different formulations, was also separately whipped up mechanically and the catalyst was added and mixed for 20s. “Mix 2” was then progressively added to “mix 1” and continuously stirred until a homogeneous emulsion was obtained. The plastic beaker containing the emulsion was covered with aluminum foil and put into an oven at 75°C for 2h. Two samples were instead cured in a microwave oven but without aluminum foil.

Para-toluene sulfonic acid (65%, water solution = w.s.) and phenol sulfonic acid (65%, w.s.) were used as acid catalyst. Hexamine (s), glutaraldehyde (50%, w.s.) and glyoxal (40%, w.s.) were used as hardeners. These products were supplied by Acros Organics (Geel, Belgium). Sodium hydroxide (33%, w.s.) was used as alkaline catalyst and supplied by Carlo Erba reagents (Val de Reuil, France). Kolliphor ELP, albumin (chicken egg), and formaldehyde (37%, w.s.) were supplied by Sigma-Aldrich (St Louis, USA). Maritime pine (*Pinus pinaster*) tannin was obtained from DRT (Dérivés Résiniques et Terpéniques, Dax, France), Radiata pine (*Pinus radiata*) tannin from Diteco (Concepcion, Chile), Quebracho (*Schinopsis Lorentzii*) tannin was supplied by Silva-Chimica (S.Michele Mondovi, Italy) and Spruce (*Picea abies*) tannins by the technical research center VTT (Espoo, Finland).

### **2.2 Foams characterization**

**2.2.1 Climate chamber:** After cutting, the samples were placed in a climate chamber at 20°C and at a relative humidity of 65% during one week.

**2.2.2 Thermal conductivity:** Thermal conductivity measurements were carried out by the transient plane source method with Hot Disk TPS 2500 S (Hot Disk AB, Gothenburg, SWEDEN). It consists of an electrically conducting pattern in the shape of a double spiral inserted between two identical pieces of sample. The conductivity was calculated by the Hot Disk 6.1 software with measurements parameters of 10mW power and 40 to 80s of measurement time. The sensor C5501 with radius 6.403 mm was used.

**2.2.3 Mechanical resistance:** Mechanical tests were performed by means of a universal testing machine INSTRON 5944 (High Wycombe, UK) equipped with a 2 kN head. Samples of 30 x 30 x 15 mm were compressed at 2 mm/min. Cyclic compression tests

were done until a total strain of 50% at loading/unloading displacement rate of 20 mm/min. 40 repetitions was performed per sample with 80ms latency between each repetition.

**2.2.4 pH:** pH measurements were recorded by means of Hanna (Hanna Instruments, Lingolsheim, France) pH-meter at room temperature. Residual pH of foams was measured after soaking and wringing a piece of 2 cm edge cubic sample in 30 cL of deionized water.

**2.2.5 Porous structure characterization:** The bulk density  $\rho_b$  was calculated by simply taking the weight of the sample divided by the total volume of the parallelepiped sample after cutting. The skeletal density  $\rho_s$ , corresponding to the true density of the solid from which the material is made, is obtained by Helium pycnometry using Accupyc II 1340 (Micrometrics, Verneuil en Halatte, France). The porosity  $\Phi$  (dimensionless) is defined by:

$$\Phi = 1 - (\rho_b/\rho_s) \quad \text{Eq. (1)}$$

A scanning electron microscope Hitachi TM3000 (Hitachi Ltd, Tokyo, Japan) was used to observe the microstructure of the samples and the mean cells diameter was estimated from several pictures.

**2.2.6. Liquid absorption:** Samples were forced to be completely immersed in deionized water for one week. They were cured 10 min on a metallic grill inclined at 30° before being weighed with a 0.0001 precision scale.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1 Formulations**

Foams formulated with every type of condensed tannins, namely a predominantly profistinin/prorobinetinin type (quebracho) and a few predominant procyanidin/prodelphinidin types (pine and spruce), have been prepared with different quantity of water to adjust the viscosity. Two control foams with albumin alone were prepared without tannin and two different quantities of hardener as a comparative reference. Two different surfactants were used for sample PM0 and PM1. Samples cPM1 and cPM2 were cured in a microwave oven and do not contain any surfactants. Samples prepared with quebracho tannins do not contain any surfactant as well. Samples PM3, PM4, S2 were cured in an oven without any surfactant in the formulation

**Table 1: Formulations of the albumin/tannins cellular foams**

<b><u>Sample</u></b>	<b>“mix 1”</b>	<b>“mix 2”</b>	<b>Curing mode</b>
<b><u>Alb1</u></b>	Water 23g Albumin 8g hexamine <sub>(s)</sub> 10g	-	Oven, 75°C
<b><u>Alb2</u></b>	Water 23g Albumin 8g hexamine <sub>(33%, w.s)</sub> 10g	-	Oven, 75°C
<b><u>PM1</u></b>	Water 12g Albumin 8g	Water 19g Maritime pine tannin 18g Kolliphor ELP 3g hexamine <sub>(s)</sub> 1.2g pTSA 1.7g	Oven, 75°C
<b><u>PM2</u></b>	Water 6g Albumin 4g	Water 19g Maritime pine 18g Kolliphor ELP 3g hexamine <sub>(s)</sub> 1.2g pTSA 1.7g	Oven, 75°C
<b><u>PM3</u></b>	Water 23g Albumin 8g Maritime pine tannin 12g hexamine <sub>(s)</sub> 2g pTSA 1.5g	-	Oven, 75°C
<b><u>PM4</u></b>	Water 23g Albumin 8g Maritime pine tannin 12g hexamine <sub>(s)</sub> 8g pTSA 1.5g	-	Oven, 75°C
<b><u>cPM1</u></b>	Water 26g Albumin 8g	Maritime pine tannin 7.5g Glyoxal 2.5g Hexamine <sub>(33%, w.s.)</sub> 10g pTSA 3g	microwave
<b><u>cPM2</u></b>	Water 26g Albumin 8g	Maritime pine tannin 7.5g Glyoxal 8g Hexamine <sub>(33%, w.s.)</sub> 10g PSA 6g	microwave
<b><u>Q1</u></b>	Water 26g Albumin 8g Hexamine <sub>(33%,w.s.)</sub> 10g	Quebracho tannin 7.5g Glutaraldehyde <sub>(50%,w.s.)</sub> 6g PSA 3.5g	Oven, 75°C
<b><u>Q2</u></b>	Water 26g Albumin 8g Hexamine <sub>(33%,w.s.)</sub> 10g	Quebracho tannin 7.5g Glutaraldehyde <sub>(50%,w.s.)</sub> 6g NaOH 3.5g	Oven, 75°C
<b><u>Q3</u></b>	Water 26g Albumin 8g Hexamine <sub>(33%,w.s.)</sub> 5g	Quebracho tannin 7.5g Hexamine <sub>(33%,w.s.)</sub> 10g NaOH 3.5g	Oven, 75°C
<b><u>Q4</u></b>	Water 26g Albumin 8g Hexamine <sub>(s)</sub> 10g	Quebracho tannin 7.5g Formaldehyde <sub>(37%,w.s.)</sub> 6g PSA 3g	Oven, 75°C
		Water 20g	

<b><u>PRI</u></b>	Water 12g Albumin 8g	Radiata pine tannin 15g Kolliphor ELP 3g hexamine <sub>(s)</sub> 1.2g pTSA 1.5g	Oven, 75°C
<b><u>S1</u></b>	Water 12g Albumin 8g	Spruce tannin 15g Water 19g Kolliphor ELP 3g hexamine <sub>(s)</sub> 1.2g pTSA 1.5g	Oven, 75°C
<b><u>S2</u></b>	Water 26g Albumin 8g Spruce tannin 10g hexamine <sub>(s)</sub> 8g pTSA 1.5g	-	Oven, 75°C

### 3.2 Microstructure characterizations

Scanning electron microscope (SEM) images (Fig. 1) show that these materials present an alveolar, cellular structure. The albumin-based foams color is light yellow and becomes dark brown with radiata pine tanins (Fig. 1 (e) ), and quebracho tannins with alkaline catalyst (Fig. 1 (h) ), and light brown for others samples with tannins (Fig. 1 (a), (b), (c), (d), (f) and (g)).

The main microstructural characteristics of the foams so prepared are given in Table 2. The samples densities are higher than foams based only on tannins because no volatile solvent is used as blowing agent. According to Gibson and Ashby (Gibson et Ashby 1997), a cellular solid is defined as a foam by a bulk density under  $0.3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Samples Q2, Q3, Q4, PM4, and S1 are within the limits of this definition while samples PM3 and S2, for which no surfactant was used, are considered more as a solid with isolated pores, or as very dense foams. The porosity of the albumin and albumin/tannin foams samples shown in Table 2 indicates a predominantly open-cells structure with only a small proportion of closed cells occurring. Under equal conditions, no major differences of porosity are noticeable between the foams obtained by the different formulations in Table 1, only their density appearing to govern porosities as calculated by equation 1.

However, cell sizes are not in the same range for every sample. Samples Q1 and Q4, catalysed with an acid, have a mean cells diameter of  $67\mu\text{m}$  and  $125\mu\text{m}$  respectively, whereas samples Q2 and Q3, made with an alkaline catalyst, have mean diameters of  $206\mu\text{m}$  and  $230\mu\text{m}$  respectively, i.e. almost the double. Albumin – maritime pine tannins

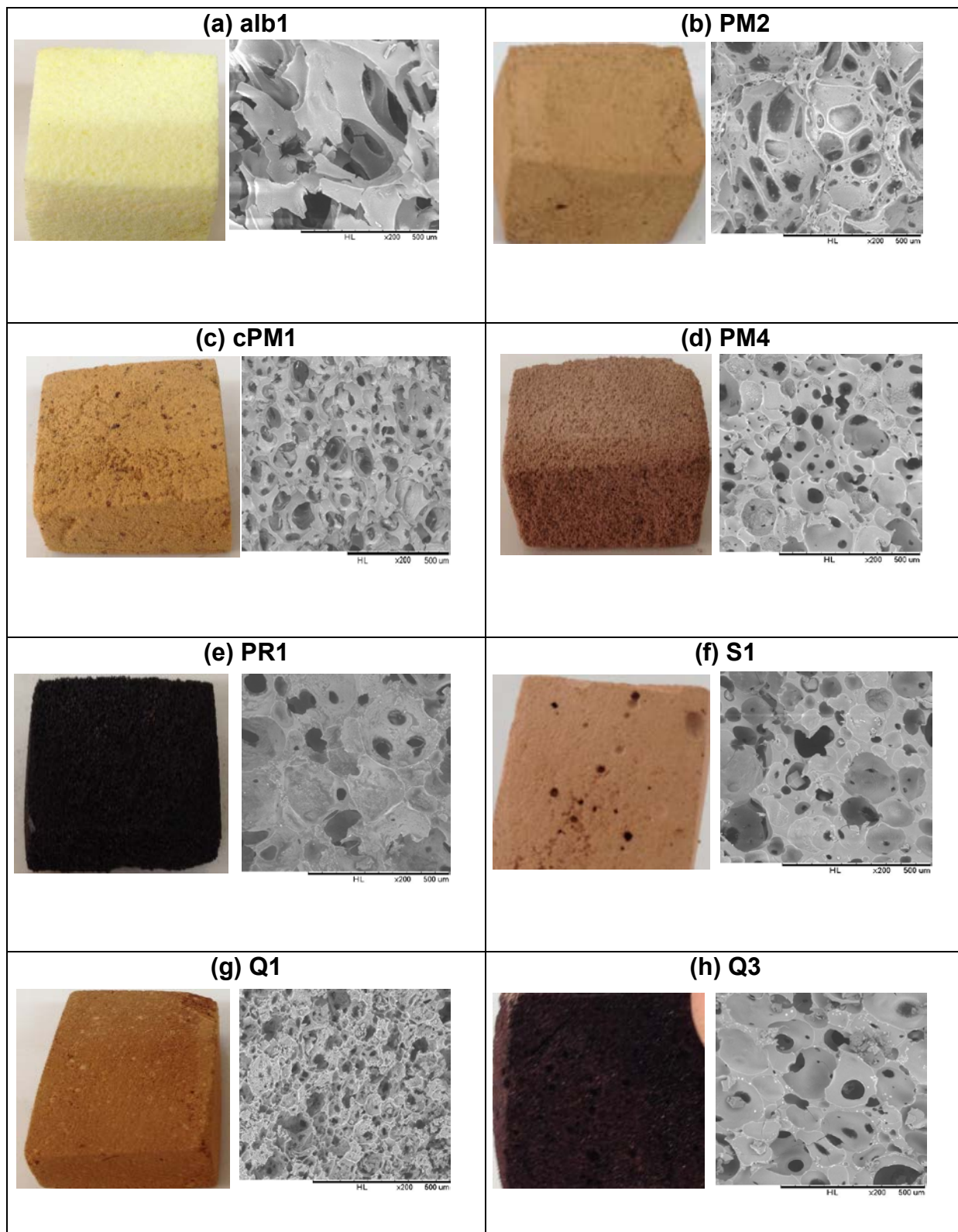


foams have cells of 200µm diameter, which is in accordance with pure maritime pine tannin-based foams developed by Lacoste et al. (2014), with the same surfactant. Microwave curing gives smaller cells, around 150µm for samples cPM1 and cPM2. Albumin foams with radiata pine and spruce tannin have very similar structural properties than albumin/ maritime pine foams.

The results in Table 2 indicate also that albumin-based and quebracho/albumin-based foams are more sensitive to water. But the presence of procyanidin-type tannins appears to reduce the water uptake in the porous solids. The comparison of two samples both made with maritime pine tannins (PM1 and PM2) leads to the same conclusion: the quantity of albumin and water (in “mix 1”) for sample PM1 is double than that of PM2, and the water uptake is higher in PM1 than in PM2, i.e. 109% and 76% respectively.

**Table 2: Microstructural characteristics of tannin/albumin cellular foams**

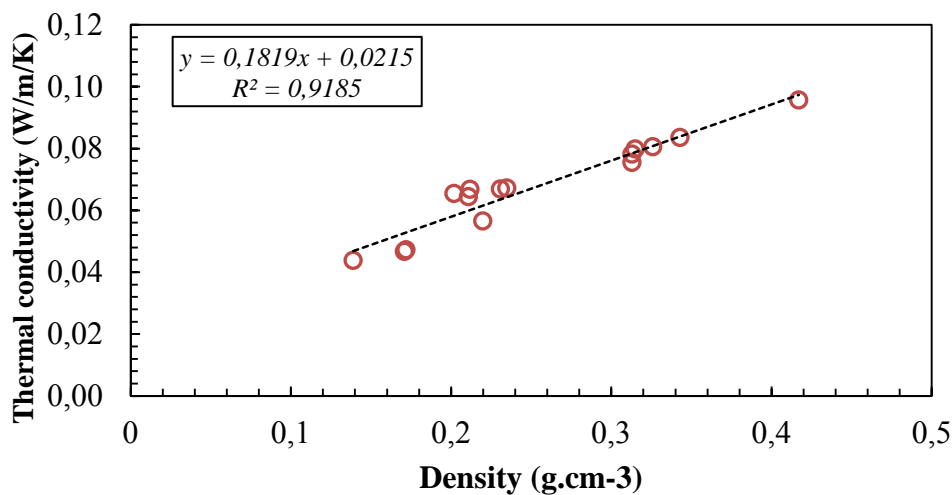
<b><u>SAMPLE</u></b>	<b>BULK DENSITY</b> <i>g.cm<sup>-3</sup></i>	<b>SKELETAL DENSITY</b> <i>g.cm<sup>-3</sup></i>	<b>POROSITY</b> %	<b>WATER UPTAKE</b> %	<b>MEAN CELLS DIAMETER</b> <i>µm</i>
<b><u>Alb1</u></b>	0.139	1.466	90.5	126%	279
<b><u>Alb2</u></b>	0.220	1.457	84.9	186%	234
<b><u>Q1</u></b>	0.235	1.527	80.0	135%	67
<b><u>Q2</u></b>	0.231	1.382	83.0	134%	206
<b><u>Q3</u></b>	0.326	1.345	80.0	188%	230
<b><u>Q4</u></b>	0.315	1.405	77.6	435%	125
<b><u>PM1</u></b>	0.211	1.316	84	109%	202
<b><u>PM2</u></b>	0.171	1.326	87.6	76%	192
<b><u>PM3</u></b>	0.343	1.391	74.9	99%	216
<b><u>PM4</u></b>	0.313	1.481	78.9	76%	163
<b><u>cPM1</u></b>	0.172	1.398	87.7	79%	154
<b><u>cPM2</u></b>	0.212	1.468	85.6	75%	162
<b><u>S1</u></b>	0.313	1.503	79.2	77%	160
<b><u>S2</u></b>	0.417	1.307	68.1	81%	162
<b><u>PR1</u></b>	0.202	1.331	84.8	84%	194



**Figure 1.** Pictures and SEM images: (a) albumin foam; (b) albumin/*P. pinaster* tannins foam with surfactant; (c) albumin/*P. pinaster* tannins foam with microwave curing; (d) albumin/*P. pinaster* tannins foam without additional surfactant; (e) albumin/*P. radiata* tannins foam; (f) albumin/*P. abies* tannins foam; (g) albumin/quebracho tannins foam made under acid condition; (h) albumin/quebracho tannins foam made under alkaline condition.

### 3.3 Physical properties

As for other porous materials, macroscopic properties, such as thermal conductivity, of albumin/tannin foams are directly related to their densities as shown in Fig. 2. These protein/tannin cellular solids present acceptably low thermal conductivity to function as insulating material. The thermal conductivity of porous material is predominantly governed by the geometry of the structure. The chemical nature of the matrix also counts, but the conductivity of the albumin/tannin matrix will be in the same range whatever are the formulation and the tannins used in this work. Chemical differences will not be detected at this scale.



**Figure 2.** Thermal conductivity of albumin/tannin foams as a function of their densities

Conversely, considering that all these samples have similar structure (alveolar and cells diameter in the range of 100-200 $\mu$ m), mechanical resistance of the material is related to the extent of chemical cross-linking and not directly to the density. In order to compare our samples, the ratio  $\delta$  as defined in Eq. (2) was used.

$$\delta = \sigma_{pl} / \rho_b \quad \text{Eq. (2)}$$

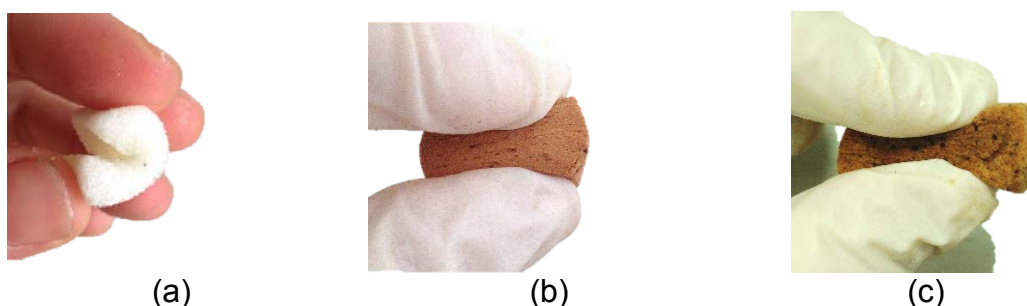
This ratio corresponds to the compression strength  $\sigma_{pl}$  divided by the bulk density  $\rho_b$  of the porous material. Results are given in Table 3. Samples PM1 and PM2 have very low mechanical resistance probably due to a too high ratio tannin/albumin. Albumin/tannins foams with radiata pine and spruce tannins resistances are better than with maritime pine tannins. It is due to the fact that maritime pine tannins are much purified and very reactive (Pizzi and Mittal, 2003; Navarrete et al., 2013) and are not able to cross-link as well as other procyanidin tannins.

Albumin-based foams in Table 3 have mechanical strength of 0.45MPa and 2.28 MPa for a bulk density of 0.139 g.cm<sup>-3</sup> and 0.220 g.cm<sup>-3</sup> respectively. This is slightly better than albumin foams prepared by Li et al. (2012a) which presented compression strength in the range 0.5 - 2.5 MPa for bulk densities between 0.18 and 0.39 g.cm<sup>-3</sup>. This difference might be due to the hexamine used in this formulations being a better hardener than formaldehyde. The  $\delta$  ratio is similar for sample Q1 and Q4, thus formaldehyde and glutaraldehyde give similar mechanical resistance in this case. Samples Q2 and Q3 made in alkaline conditions are also slightly more resistant under compression ( $\delta \sim 7/8.10^{-2}$  kPa/kg/m<sup>3</sup>) than samples Q1 and Q4 ( $\delta \sim 4,5.10^{-2}$  kPa/kg/m<sup>3</sup>) made in acid conditions.

**Table 3: Physical properties of albumin/tannins cellular solids**

<b>SAMPLE</b>	<b>BULK DENSITY</b> g/cm <sup>-3</sup>	<b>THERMAL CONDUCTIVITY</b> W/m/K	<b>RESIDUAL pH</b>	<b>COMPRESSION STRENGTH</b> MPa	<b>RATIO <math>\delta</math></b> kPa/kg/m <sup>3</sup>
<b>Alb1</b>	0.139	0.0438	7.1	0.45	3,24E-02
<b>Alb2</b>	0.220	0.0565	6.6	2.28	1,04E-01
<b>Q1</b>	0.235	0.0672	5.4	1.01	4,30E-02
<b>Q2</b>	0.231	0.0669	6.7	1.61	6,97E-02
<b>Q3</b>	0.326	0.0805	7.0	2.91	8,93E-02
<b>Q4</b>	0.315	0.0798	5.3	1.43	4,54E-02
<b>PM1</b>	0.211	0.0644	4.9	0.05	2,37E-03
<b>PM2</b>	0.171	0.0467	6.2	0.10	5,85E-03
<b>PM3</b>	0.343	0.0835	5.0	1.61	4,69E-02
<b>PM4</b>	0.313	0.0754	5.6	1.75	5,59E-02
<b>cPM1</b>	0.172	0.0472	5.9	0.14	8,14E-03
<b>cPM2</b>	0.212	0.0668	6.0	0.58	2,74E-02
<b>S1</b>	0.313	0.0781	6.6	3.28	1,05E-01
<b>S2</b>	0.417	0.0956	6.7	5.64	1,35E-01
<b>PR1</b>	0.202	0.0654	2.9	0.29	1,44E-02

More interesting, albumin only foams (samples Alb1 and Alb2) and foams cured with microwave oven (samples cPM1 and cPM2) become completely flexible after immersion in water as illustrated in Fig. 3.

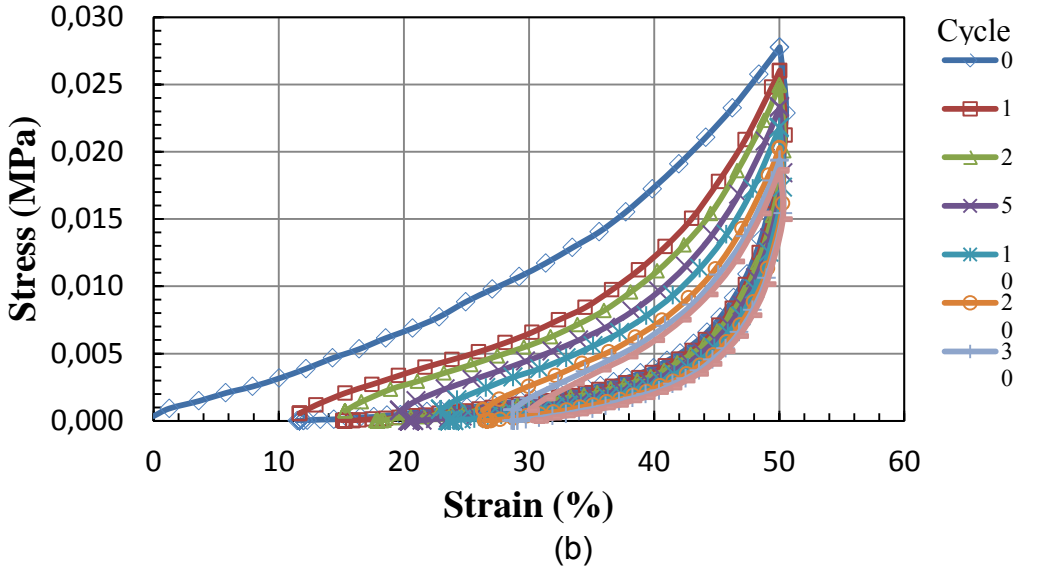
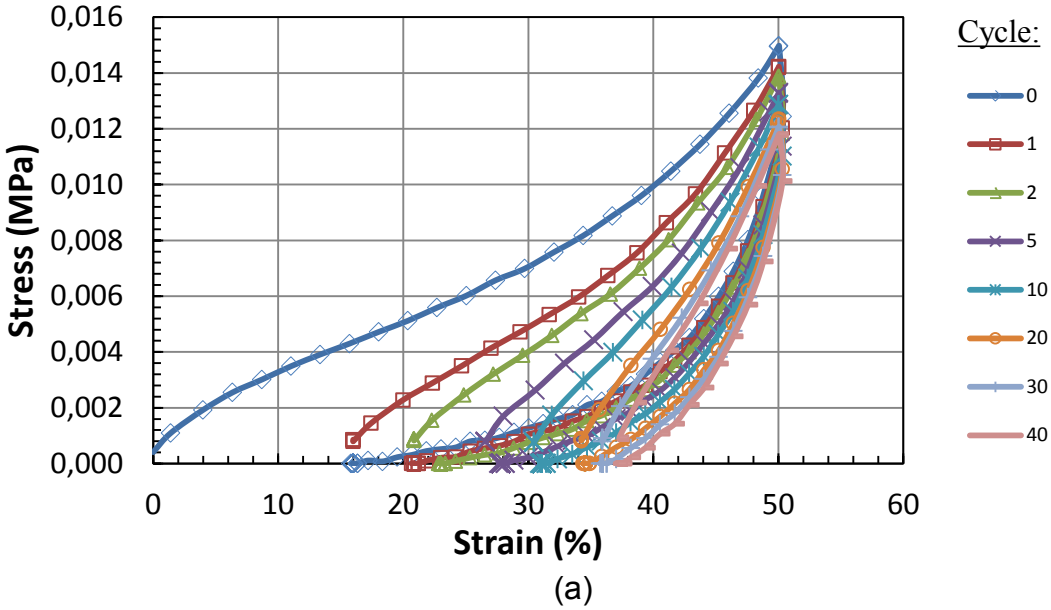


**Figure 3.** (a) albumin-based foam (Alb1) after 1 min in water; (b) albumin/maritime pine foam (cPM1) at relative humidity = 65%; (c) albumin/maritime pine foam (cPM1) after one minute in water

At different humidity levels, compression/springback hysteresis cycles were investigated to determine the foams flexibility. The samples were first soaked in deionized water for one minute and cured 5 minutes (humidity H1) or 2 hours (humidity H2) at room temperature before being tested. The humidity  $H_i$  ( $i=1$  or  $2$  in our case) is then calculated with equation 3:

$$H_i = \frac{w_0 - w_{Hi}}{w_0} \tag{Eq. (3)}$$

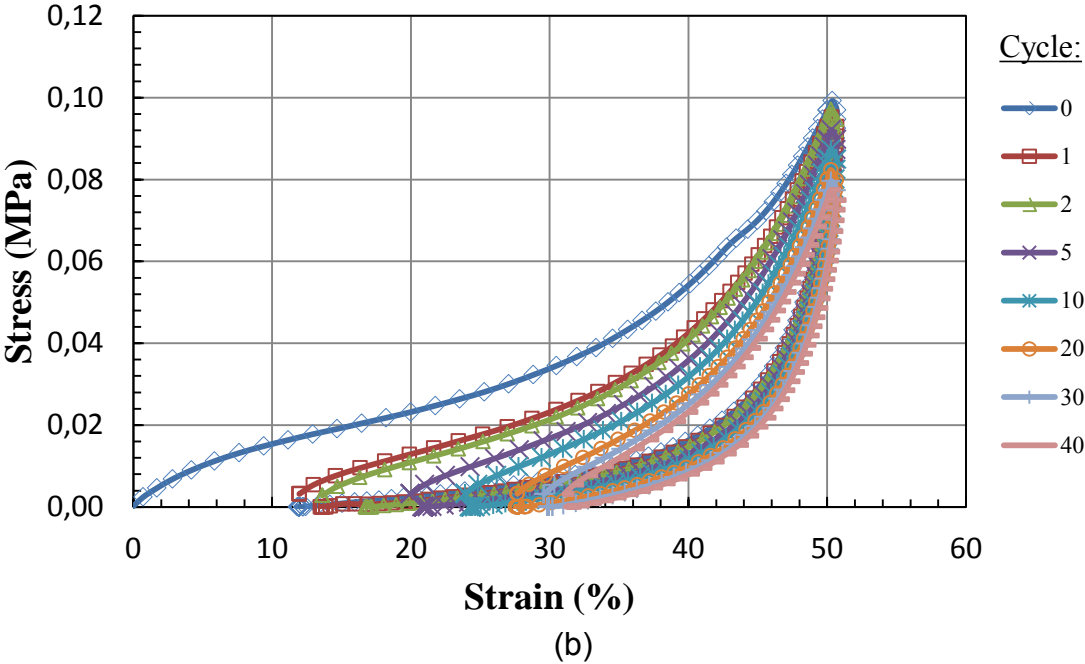
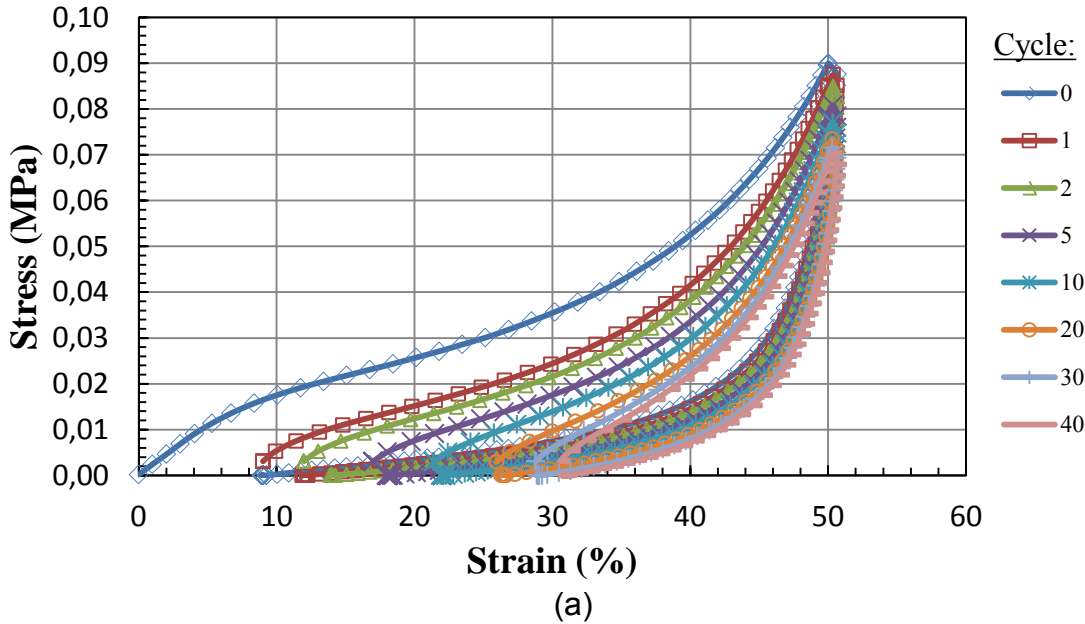
$w_{Hi}$  corresponds to the weigh measured at humidity  $H_i$ . The anhydrous weigh  $w_0$  is obtained after 24 hours at  $103^\circ\text{C}$ . Moisture content of sample Alb1 was found to be  $H_1=328\%$  and  $H_2=200\%$ , and for sample cPM1 it was  $H_1=200\%$  and  $H_2=150\%$ . The results are shown in Fig. 4 and Fig. 5. The succession of compression/springback cycles confirms the elevated elasticity of these foams.



**Figure 4.** Compression/springback hysteresis cycles of albumin-based foam (Alb1) at different moisture contents: (a)  $H_1=328\%$  and (b)  $H_2=200\%$ .

If focusing on just the first hysteresis cycle, the maximum stress of sample Alb1 reaches at 50% strain  $\sigma_{1,max} = 0.0150$  MPa for  $H_1 = 328\%$ , and  $\sigma_{2,max} = 0.0277$  MPa for  $H_2 = 200\%$ . It indicates that the foam elasticity depends on its moisture content. The same trend is observed for the albumin/tannin cPM1 sample for which  $\sigma_{1,max} = 0.090$  MPa for  $H_1 = 200\%$ , and  $\sigma_{2,max} = 0.098$  MPa for  $H_2 = 150\%$ .

In Fig. 4 (a), the percentage of recovery is 67% after the first cycle which then decreases to 25% after 40 cycles. At lower moisture content in Fig. 4(b), it is 76% after the first cycle, and is still as high as 38% after 40 cycles. The percentage of recovery is almost the same at both humidity rates for the sample cPM1 with albumin and tannin (Fig. 5), i.e. around 80% after the first cycle and 40% after the 40<sup>th</sup> cycle.



**Figure 5.** Compression/springback hysteresis cycles of albumin/tannin-based foam (cPM1) at different moisture contents: (a)  $H_1=200\%$  and (b)  $H_2=150\%$ .

## **4. CONCLUSION**

Foams with albumin and tannins were prepared for the first time neither with solvent nor toxic chemicals. It was found that:

- Albumin can be used as co-reagent and surfactant
- Alkaline catalysis is possible with quebracho tannins but unusable with procyanidin/prodelphinidin - type tannins because of fast selfcondensation
- Acid catalysis is convenient whatever the type of tannin used
- Some formulations yield flexible foams with sponge-like behavior
- They have promising properties for many applications similar to those of purely tannin-based foams, in particular for floral foams where their residual pH in the 5-7 range coupled with their fast and pronounced water uptake

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The research leading to these results is part of the project BIOFOAMBARK that has received funding from the WoodWisdom-Net Research Programme which is a transnational R&D programme jointly funded by national funding organisations within the framework of the ERA-NET WoodWisdom-Net 2. The project is also partially funded by the « Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt » and Indunor-Silva Chemica. All the authors acknowledge their support.

## **REFERENCES**

- Szczurek, A., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Pizzi, A., Masson, E., Celzard, A., 2011a. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels. *Carbon* 49, 2773-2784.
- Szczurek, A., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2011b. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels. *Carbon* 49, 2785-2794.
- Amaral-Labat, G., Grishechko, L. I., Fierro, V., Kuznetsov, B. N., Pizzi, A., Celzard, A., 2013a. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. *Biomass Bioenerg.* 56, 437-445.
- Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2013b. Systematic studies of tannin-formaldehyde aerogels: preparation and properties. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14, 015001.
- Meikleham, N. E. , Pizzi, A., 1994. Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53, 1547-1556.

- Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. *Ind. Crops Prod.* 29, 356-363.
- Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Du, G., Fierro, V., Celzard, A., 2009a. Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. *Bioresour. Technol.* 100 5162-5169.
- Celzard, A., Fierro, V., Pizzi, A., Zhao, W., 2013. Multifunctional porous solids derived from tannins. *J. Phys. Conf. Ser.* 416, 012023.
- Basso, M. C., Giovando, S., Pizzi, A., Celzard, A., Fierro, V., 2013. Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde. *Ind. Crops Prod.* 49, 17-22.
- Tondi, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2009b. Tannin-based carbon foam. *Carbon*, 47, 1480-1492.
- Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Du, G., Celzard, A., 2010. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure. *Mater. Chem. Phys.* 122, 175-182.
- Avar, G., Meier-Westhues, U., Casselmann, H., Achten, D., 2012. Polyurethanes. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 411-441.
- Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Maderas Ciencia y Tecnologia* 10, 219-227.
- Lacoste, C., Basso, M. C., Pizzi, A., Laborie, M-P., Celzard, A., Fierro, V., 2013. Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties. *Ind. Crops Prod.* 43, 245-250.
- Szczurek, A., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2013. Mayonnaise, whipped cream and meringue, a new carbon cuisine. *Carbon* 58, 245-248.
- Szczurek, A., Fierro, V., Pizzi, A., Stauber, M., Celzard, A., 2014. A new method for preparing tannin-based foams. *Ind. Crops Prod.* 54, 40-53.
- Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V., Celzard, A., 2012a. Insulation rigid and elastic foams based on albumin. *Ind. Crops Prod.* 37, 149-154.
- Li, X., Pizzi, A., Cangemi, Fierro, V., Celzard, A., 2012b. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. *Ind. Crops Prod.* 37, 389-393.
- Hemingway, R. W., Karchesy, J. J., 1989. *Chemistry and significance of condensed tannins*, Plenum Press, New York.
- Zucker, W. V., 1983. Tannins: does structure determine function? An ecological perspective. *Am. Nat.* 121, 335-365.
- Pizzi, A., Mittal, K. L., 2003. *Handbook of adhesive technology*, second edition, M. Dekker, New York.
- Bocalandro, C., Sanhueza, V., Gómez-Caravaca, A. M., González-Álvarez, J., Fernández, K., Roeckel, M., Rodríguez-Estrada, M. T., 2012. Comparison of the composition of *Pinus radiata* bark extracts obtained at bench- and pilot-scales. *Ind. Crops Prod.* 38, 21-26.
- Navarrete, P., Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L., 2010. MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR characterization of maritime pine industrial tannin extract. *Ind. Crops Prod.* 32, 105-110.
- Chupin, L., Motillon, C., Charrier-El Bouhtoury, F., Pizzi, A., Charrier, B., 2013. Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under



- different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Ind. Crops Prod.* 49, 897-903.
- Gibson, L. J., Ashby, M. F., 1997. *Cellular Solids : Structure and properties*, Second ed., Cambridge University Press, Cambridge.
- Lacoste, C., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Celzard, A., 2014. Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART II, Physical properties. *Ind. Crops Prod.*, In Press.
- Navarrete, P., Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L., 2013. Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* 27, 1-18.

# RESULTATS COMPLEMENTAIRES

---

Dans cette section, certains résultats qui n'ont pas fait l'objet d'une publication sont reportés. Ils concernent le test de la résistance à l'exposition à une flamme et des tests de résistance face aux termites.

## 1. Essai de résistance à l'exposition d'une flamme

Les tests ont été réalisés sur différents types de mousses selon la norme EN ISO 11925-2 « essai de réaction au feu – Allumabilité des produits de bâtiment soumis à l'incidence directe de la flamme – Partie 2 essai à l'aide d'une source à flamme unique ».

### 1.1 Protocole

La norme stipule d'exposer des échantillons de 250x90x60 mm mais les échantillons testés étaient de dimensions inférieurs : 80x65x30 mm. L'environnement du laboratoire respecte la norme avec une température de 22°C et une humidité relative de 60% et sous une hotte ventilée. La norme préconise l'utilisation de deux pièces métalliques en U pour maintenir l'échantillon mais pour ce test, les échantillons ont été maintenus par 3 plaques métalliques indépendantes disposées en forme de U. La norme stipule que le gaz doit être du propane et dans notre cas nous avons utilisé du butane. La hauteur de flamme doit être selon la norme de 20 mm, dans le test ci-présent elle était de 40mm. Deux éprouvettes ont été testées au lieu de trois. L'inclinaison de la flamme à 45° est approximative. Les échantillons ont été exposés à la flamme pendant 30 secondes. La norme stipule qu'après le retrait de la source de chaleur, si la flamme persiste plus de 3 secondes, alors l'échantillon n'est pas résistant.

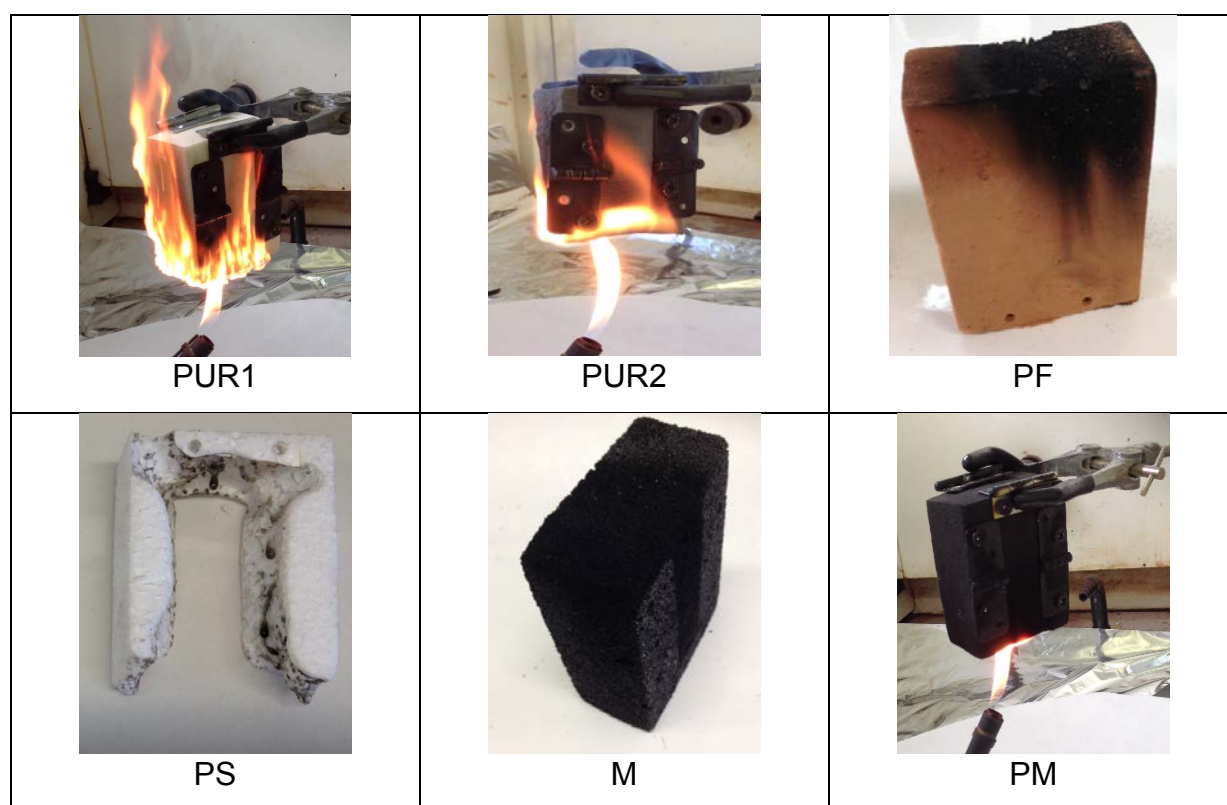
### 1.2 Résultats

Les caractéristiques des mousses testées et les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

**Tableau 1:** Caractéristiques des échantillons soumis à l'exposition d'une flamme

Nom	Type de mousse	Fabricant	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Perte de masse (%)	Inflammation	Flamme persistante
PUR1	Polyuréthane rigide	EFISOL (FR)	0,039	21,4%	Oui	Non
PUR2	Polyuréthane flexible	FoamPartner	0,041	65,7	Oui	Oui

		(CH)				
PF	Phénolique	Werber (UK)	0,136	1,42%	Non	Non
PS	Polystyrène	URSA (FR)	0,013	0,60%	Non	Non
M	Tannin de mimosa (pentane)	LERMAB (FR)	0,142	2,53%	Non	Non
PM	Tannin de pin maritime	LERMAB (FR)	0,039	8,9%	Non	Non
PR	Tannin de pin radiata	LERMAB (FR)	0,033	2%	Non	Non
Q1	Tannin de quebracho	LERMAB (FR)	0,029	9,0%	Non	Non
Q2	Tannin de quebracho (florale)	LERMAB (FR)	0,044	2,21%	Non	Non



**Figure 1:** Exposition à la flamme des échantillons PUR1, PUR2, PF, PS, M, et PM

Les mousses phénoliques et les mousses de tannins ont de très bonnes résistances à l'exposition d'une flamme car elle ne s'enflamme pas et donc ne propage pas la flamme. La mousse de polyuréthane rigide s'enflamme mais s'éteint dès que la source de chaleur est retirée. La perte de masse est plus importante alors que cette mousse contient un retardateur de flamme (tris(2-chloro-1-méthyléthyl) phosphate ou TCPP). La mousse de polystyrène ne propage pas la flamme mais fond complètement (Figure 1).

Ces tests permettent de confirmer la bonne résistance au feu des mousses de tannins.

## **2. Essais de durabilités des mousses de tannins face aux termites**

Quand une mousse de tannins est synthétisée, la polymérisation entraîne la formation d'un réseau plus ou moins rigide. On sait que les tannins contiennent un part plus ou moins importante de sucres. Une fois polymérisés, les sucres sont présents dans la matrice de la mousse. Puisque ces matériaux peuvent être employées comme matériaux d'isolation, il a été envisagé d'évaluer leur résistance vis-à-vis des agents de biodégradation : champignons, moisissures et termites. Pour cela, des mousses standard de tannins de mimosa, pin maritime et pin radiata ont été réalisées.

Les tests de durabilité ont été effectués au CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement, Montpellier, France).

Etant donné que ces essais nécessitent un temps d'exposition relativement long, les résultats de résistance vis-à-vis des champignons et moisissures ne seront pas présentés dans ce mémoire mais via une publication ultérieurement. Cette section détaille la partie expérimentale des tests de résistance aux termites.

### **2.1 Protocole expérimental**

#### **2.1.1 Echantillons de mousses de tannins**

Les mousses de tannins suivantes ont été préparées pour les tests de résistance aux termites :

- une mousse de mimosa standard;
- une mousse standard de pin maritime ;
- une mousse standard de pin radiata.

Les formulations sont données dans le Tableau 2. Les échantillons ont été dimensionnés en parallélépipède de 25 x 10 x 5 mm, puis ils ont été stérilisés par rayonnement gamma. Des échantillons d'aubier de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) de dimensions 25 x 10 x 5 mm (L,R,T) ont été utilisés comme témoins.

**Tableau 2.** Formulation des mousses de tannins pour les tests de durabilité vis-à-vis des termites. Quantités en grammes.

<b>Mousse de Mimosa</b>							
Tannins	AF	Eau	Formol	DE	pTSA		
30	10.5	6	7.4	3	11		
<b>Mousse de pin maritime</b>							
Tannins	AF	Eau	PEG	(CO:DO)	glyoxal	pentane	pTSA
30	20	4	6	(1.5:1.5)	5	5	11
<b>Mousse de pin radiata</b>							
Tannins	AF	glyoxal	PEG	DE	pTSA		
30	19	7.5	5	4	11		

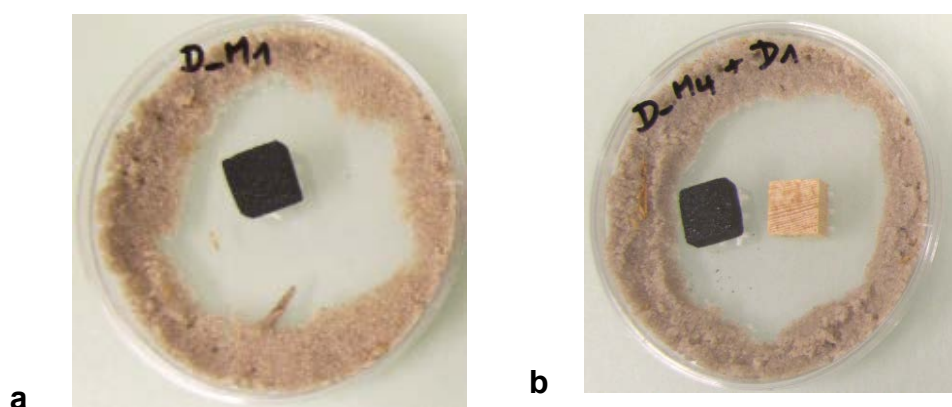
AF = alcool furfurylique ; PEG=polyéthylène glycol 400 ; DE= éther diéthylique ; CO = huile de ricin éthoxylée ; DO = 1-méthoxy,2-propanol ; pTSA (acide para-Toluène sulfonique) (65% wt, solution aqueuse) ; formol = formaldéhyde. Glyoxal = 40% wt, solution aqueuse.

### 2.1.2 Dispositifs de tests pour les termites

Dans une boîte de pétri, on introduit 15 g de sable de Fontainebleau humidifié à hauteur de 4 volumes de sable pour 1 volume d'eau sur le pourtour de la boîte. L'échantillon est ensuite placé au centre de la boîte. Puis, 50 termites ouvriers « *Reticulitermes flavipes ex santonensis* » sont introduits dans la boîte. Les dispositifs sont laissés ainsi 4 semaines dans l'obscurité à des conditions de température et d'humidité contrôlées : T = 27°C et HR = 75%. Une observation est réalisée deux fois par semaine et les dispositifs sont arrosés une fois par semaine. Après un total de 4 semaines, on procède au comptage des survivants.

Deux types de tests ont été réalisés :

- 1) Un test de non-choix : on introduit un échantillon de mousse de tannin seul (Figure 2a)
- 2) Un test de choix : on introduit un échantillon de mousse de tannin + un échantillon témoin d'aubier de pin sylvestre (Figure 2b)



**Figure 2.** Dispositif pour les tests de résistance aux termites des mousses de tannins par test de non choix (a) et test de choix (b)

## I. 5. Résultats

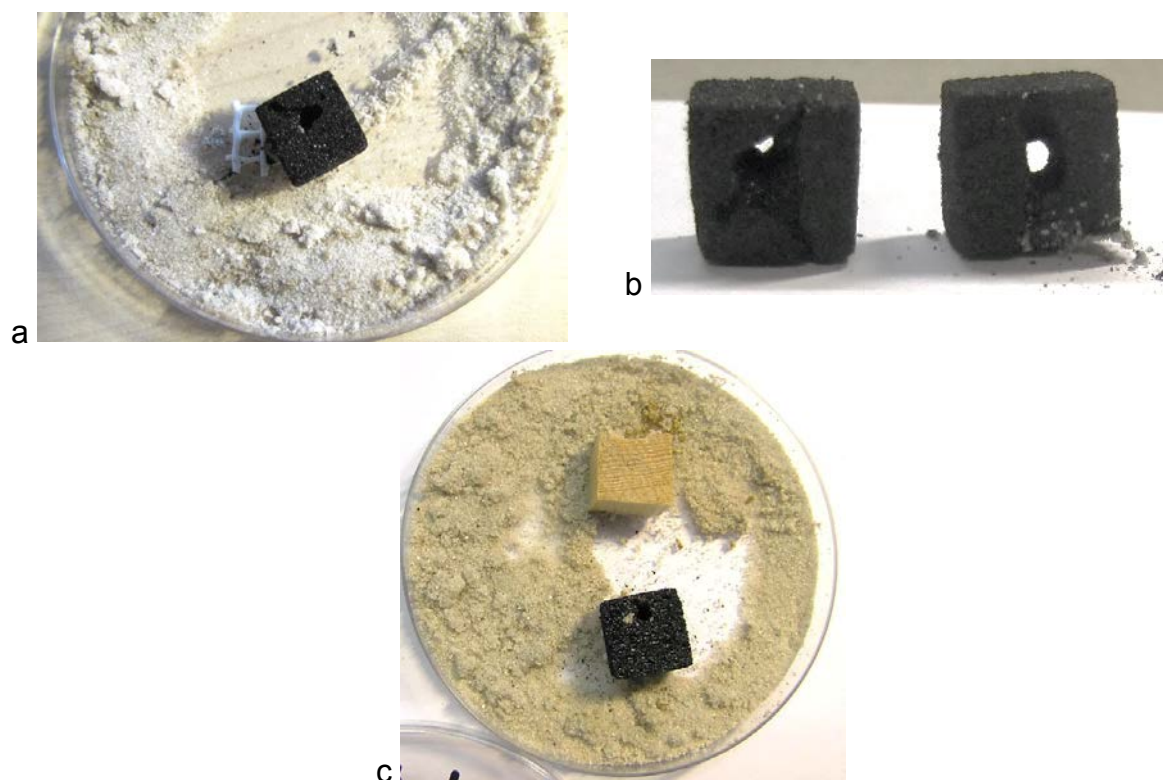
Les termites sont toujours plus attirées par l'échantillon de mousse qu'elles visitent en premier. Ceci laisse supposer que le matériau est appétent. Les échantillons de mousses ont tous été dégradés par les termites, soit par un trou traversant l'échantillon de part en part (Figure 3 b), soit par la dégradation de la face intérieure (Figure 3 a ; c). Les mousses de tannins sont des matériaux légers et faciles à forer. Les termites ingèrent une partie des mousses de tannins. Lorsqu'on s'arrête sur les tests de non-choix, on remarque que les termites délaissent le matériau et meurent après 2 semaines. On peut donc supposer que le matériau n'est pas toxique puisque les termites ingèrent le matériau, le délaissent, puis meurent de faim.

Quand on se penche sur le test de non-choix, on s'aperçoit que les termites délaissent l'échantillon de mousse et se nourrissent de l'échantillon de bois témoin. Mais elles meurent toutes après 3 semaines. Dans ce cas, on peut raisonnablement conclure que le matériaux est appétent mais toxique car les termites meurent, bien qu'elles se nourrissent de bois sain.

**Tableau 3.** Résultats des tests de résistance des mousses de tannin vis-à-vis des termites

Echantillon	Type de tannin	Type de test	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Survie des termites (%)	Observations
D_M <sub>1</sub>	Mimosa	choix	0,084	0	
D_M <sub>2</sub>	Mimosa	choix	0,083	0	
D_M <sub>3</sub>	Mimosa	choix	0,089	0	
D_M <sub>4</sub>	Mimosa	Non-choix	0,083	0	Moisissure du bois
D_M <sub>5</sub>	Mimosa	Non-choix	0,084	0	
D_M <sub>6</sub>	Mimosa	Non-choix	0,084	0	Moisissure du bois
D_PM <sub>1</sub>	Pin maritime	choix	0,062	0	
D_PM <sub>2</sub>	Pin maritime	choix	0,052	0	
D_PM <sub>3</sub>	Pin maritime	choix	0,054	0	
D_PM <sub>4</sub>	Pin maritime	Non-choix	0,051	0	Moisissure du bois
D_PM <sub>5</sub>	Pin maritime	Non-choix	0,054	0	Moisissure du bois
D_PM <sub>6</sub>	Pin maritime	Non-choix	0,053	0	Moisissure du bois
D_PR <sub>1</sub>	Pin radiata	choix	0,092	0	
D_PR <sub>2</sub>	Pin radiata	choix	0,090	0	
D_PR <sub>3</sub>	Pin radiata	choix	0,094	0	
D_PR <sub>4</sub>	Pin radiata	Non-choix	0,088	0	Moisissure du bois
D_PR <sub>5</sub>	Pin radiata	Non-choix	0,093	0	Moisissure du bois
D_PR <sub>6</sub>	Pin radiata	Non-choix	0,086	0	Moisissure du bois
Témoin 1	-	Non-choix		76%	
Témoin 2	-	Non-choix		84%	
Témoin 3	-	Non-choix		68%	
Témoin 4	-	Non-choix		78%	
Témoin 5	-	Non-choix		74%	

Il a également été observé qu'au cours des tests de choix, les blocs de bois-témoin moisissent (Tableau 3). Il faut prendre en considération que les termites ont tendance à mourir si elles ingèrent du bois moisi. Les mousses de tannins ne sont alors peut-être pas complètement toxique, mais pourraient être responsables du moisissement du bois.



**Figure 3.** Dégradation par les termites des mousses de tannin : (a) de mimosa ; (b) de pin maritime ; (c) de pin radiata

Pour conclure, il est nécessaire de faire des essais complémentaires en utilisant par exemple une mousse florale non-toxique et de structure similaire aux mousses de tannins comme témoin.

# CONCLUSIONS GENERALES

---

Dans ce mémoire, la problématique de l'élaboration de mousses à base de tannin de type procyanidine a été exposée. Les différentes expériences qui ont été conduites ont permis de révéler des résultats nouveaux et originaux face à cette problématique. Les résultats de ce mémoire sont résumés dans les différents points ci-dessous.

## ***Analyses de la composition des tannins et de leurs réactivités***

Des analyses antérieures par d'autres auteurs avaient permis de déterminer que les tannins extraits d'écorce des conifères tels que le pin radiata (*Pinus radiata*), le pin maritime (*Pinus pinaster*), et l'épicéa (*Picea abies*) sont des oligomères d'unités flavonoïdes majoritairement de type procyanidine et de faibles proportions de prodelphinidines. Des analyses des tannins d'Épicéa extraits à échelle pilote ont également montré une majorité type procyanidine. Mais il s'est avéré que la méthode d'extraction employée ne donnait pas un taux de composés phénoliques suffisant pour employer ces tannins directement dans les formulations des mousses. Une purification a été nécessaire afin d'obtenir un taux de composés phénoliques à hauteur de 80% et d'éliminer les composés insolubles. Puisque chaque producteur de tannins utilise une méthode d'extraction qui lui est propre, il est difficile d'obtenir une « qualité » de tannins équivalente. Une extraction de type industrielle et une extraction manuelle par macération des tannins de Neré (*Parkia biglobosa*) a clairement mis en évidence que les composés extraits sont différents. En effet, la macération a conduit à l'obtention d'unités flavonoïdes intimement liées à des chaînes de sucres jusque 22 unités, probablement des hémicelluloses. Pour obtenir une bonne qualité de tannins, suffisamment réactifs pour être employés dans les formulations de mousses développées au cours de cette thèse, il faut que le taux de composés phénoliques soit d'au moins 80%. Dans ces conditions, tous les tannins de type procyanidine peuvent être employés dans les formulations des mousses données dans ces travaux de façon reproductible.

## ***Formulation des mousses tannin/furanique de type procyanidine***

La réactivité des tannins de type procyanidine est supérieure à n'importe quel autre type de tannins. La formulation de résines et de mousses en pH alcalin est très



difficile à cause d'une auto-condensation de ce type de tannins quasi instantanée. La catalyse acide est donc mieux adaptée pour ces tannins, avec un résultat optimal entre  $0 \leq \text{pH} \leq 3$ .

Pour élaborer des mousses, il faut un optimum entre vitesse de polymérisation, formation des bulles et durcissement de la matrice. La réactivité des tannins de type procyanidine étant élevée, l'utilisation de plastifiant à haute longueur de chaîne comme le polyéthylène glycol 400 a permis de créer des ponts qui, augmentant la distance entre les sites réactifs, ont permis de maîtriser le durcissement de la matrice polymérique et ainsi de permettre la formation de mousses rigides homogènes.

L'utilisation de surfactants a été une avancée majeure pour les mousses de tannins car ces produits permettent de modifier la microstructure de la mousse. L'utilisation d'huile de ricin éthoxylée, un produit d'origine naturelle, s'est montré particulièrement efficace pour réduire significativement le temps d'induction, la taille des cellules, et, dans une moindre mesure, la porosité. En d'autres termes, il permet un moussage plus rapide, une taille des pores régulière et fine, et d'emprisonner une partie du solvant enfermé dans les cellules, améliorant ainsi les performances thermiques des mousses.

L'étude de la réactivité des tannins de pin maritime vis-à-vis des aldéhydes a permis de développer des mousses de tannins sans formaldéhyde, un produit reconnu cancérigène pour l'Homme. Le formaldéhyde possède une réactivité vis-à-vis des tannins bien supérieure aux autres aldéhydes. C'est donc l'utilisation de dialdéhydes qui a permis de combler le manque de réactivité pour substituer le formaldéhyde. Concernant les mousses de tannins de type procyanidine, le glyoxal, non-toxique, a pu substituer le formaldéhyde sans changer les proportions dans les formulations. Les mousses ainsi obtenues ont une résistance mécanique en compression équivalente, c'est-à-dire que le réseau polymérique est aussi résistant mécaniquement pour les deux types de mousse. Le glutaraldéhyde a également été testé mais ayant une réactivité moindre, les performances mécaniques des mousses étaient en-deçà des mousses utilisant le glyoxal comme durcisseur. Des mousses rigides sans durcisseur (sans aldéhyde) ont également été développées. Ces mousses ont des masses volumiques et des conductivités thermiques très basses et

sont moins hydrophiles, mais elles restent bien moins résistantes à la compression et sont aussi plus flexibles.

### ***Caractérisations des mousses de tannin/furanique de type procyanidine***

La masse volumique d'une mousse détermine bien souvent son application finale. Grâce aux formulations développées, il est possible d'obtenir des mousses de masses volumiques situées entre  $0,033 - 0,300 \text{ g.cm}^{-3}$  ce qui constitue une gamme très large étant donné que les solides sont considérés comme poreux lorsque leur masse volumique est en deçà de  $0,300 \text{ g.cm}^{-3}$ , et que la masse volumique de l'air vaut  $0,026 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les observations au microscope électronique à balayage ont permis de montrer l'organisation des mousses en structure cellulaire. Les mousses avec solvant possèdent des cellules sphériques dont la proportion et la taille des cellules et des fenêtres varient suivant leurs compositions. Lorsqu'on utilise un moussage physique avec un solvant, ce dernier a la capacité de modifier la microstructure des mousses. A masses volumiques équivalentes, les mousses avec pentane ont des cellules plus grandes qu'avec l'éther diéthylique. L'emploi de surfactant (l'huile de ricin éthoxylée) a permis d'obtenir une taille de cellule régulière d'environ  $180-250 \mu\text{m}$  sur toute la plage de masses volumiques observée ( $0,035 - 0,150 \text{ g.cm}^{-3}$ ) alors que les mousses sans surfactant ont une taille moyenne de cellules qui varie suivant une loi polynomiale d'ordre 2 en fonction de leurs masses volumiques : de  $0,050 - 0,200 \text{ g.cm}^{-3}$ , la taille moyenne des cellules des mousses sans surfactant variant de  $1200$  à  $300 \mu\text{m}$  respectivement. L'emploi de surfactant a également permis de réduire très légèrement la porosité ouverte des mousses, réduisant ainsi leurs capacités d'absorption d'eau.

Les propriétés mécaniques des mousses ont été testées en compression. Comme pour tout matériau poreux, leurs grandeurs physiques sont toutes fonctions de la masse volumique en suivant des lois de puissance. Les courbes contrainte-déformation ont montré un comportement élastomérique lorsque les masses volumiques sont inférieures à  $0,100 \text{ g.cm}^{-3}$ . Au-delà, le comportement devient élasto-plastique. L'ajout de plastifiant dans les mousses de type procyanidine (polyéthylène glycol) en fait des matériaux logiquement plus plastiques, possédant une déformation réversible plus importante. Avec les formulations utilisées dans ces travaux, les mousses de type procyanidine ont montré des performances mécaniques meilleures que les mousses d'autres types de tannins lorsque les masses volumiques étaient supérieures à  $0,140 \text{ g.cm}^{-3}$ . En deçà, les mousses tannin/furanique d'épicéa ont montré les meilleures résistances mécaniques, grâce aux temps de moussage bien régulés. Les formulations de mousses développées dans ce travail sont transposables à tout type de tannins condensés de type

procyanidine, à condition d'avoir un degré total de composés phénoliques d'au moins 80%. Il a été remarqué que des mousses de tailles de cellules différentes réalisées avec du pentane ou de l'éther diéthylique, ont des résistances en compression similaires ce qui permet de dire que c'est la nature de la résine polymérique de la matrice qui donne les propriétés mécaniques des mousses, plus que la microstructure elle-même.

Les performances mécaniques et thermiques des mousses de tannins les prédestinent comme matériaux d'isolation thermique. Du fait de leurs faibles masses volumiques et de leurs structures très poreuses, les mousses de tannins de type procyanidine ont des conductivités thermiques typiquement de l'ordre de 0,035 – 0,070 W/m/K sur une plage de masses volumiques de 0,040 – 0,230 g.cm<sup>-3</sup>. Les mousses sans formaldéhyde, de structure très légères, ont atteint les conductivités les plus basses. La conductivité thermique diminue lorsque la masse volumique baisse. Cependant, il existe une masse volumique pour laquelle la conductivité passe par un minimum, qui dépend de la taille des cellules de la mousse. En effet, en deçà de cette masse volumique limite, le rayonnement thermique devient alors très significatif. Ce minimum correspond à une taille moyenne de 700 µm pour les mousses standard de tannins de mimosa et de 850 µm pour les mousses de pin radiata. Pour obtenir une conductivité minimale, il faut donc que les mousses aient des cellules inférieures à cette limite. Grâce à l'observation de la morphologie des mousses par microscopie électronique à balayage et par la mesure de la porosité par pycnométrie à hélium, il a été remarqué que les cellules des mousses de pin maritime sont sphériques, donc sans orientation particulière, et possèdent des parois opaques et très fines devant le diamètre de la cellule. Dans ces conditions, le modèle de Glicksman donnant la contribution radiative, a permis de calculer avec une bonne précision les valeurs de conductivités thermiques réelles des mousses de tannins de pin maritime. Les essais de conductivité ont montré qu'il est indispensable de préciser les conditions d'humidité et de température lors de la mesure de la conductivité. En effet, la conductivité thermique varie de 41,2% et de 57,8% pour une humidité relative variant de [0% – 80%] et une température variant de [(-30)°C – (+100)°C] respectivement.

Les résultats des mesures des coefficients d'absorption acoustique à différentes fréquences par la méthode du tube de Kundt a révélé que les mousses de tannins sont d'excellents absorbeurs pour les sons graves (fréquences 1000 – 4000 Hz) avec un coefficient d'absorption situé entre 0,85 et 0,97. Aux moyennes fréquences, de 250 à 500 Hz, le coefficient d'absorption chute à 0,4-0,6. De plus, comme c'est souvent le cas pour les matériaux à porosité ouverte, les mousses n'absorbent pas les sons aigus (aux fréquences inférieures à 500 Hz) avec un coefficient d'absorption d'environ 0,3. Augmenter l'épaisseur de 30 à 60 mm permet d'augmenter l'absorption aux moyennes fréquences. Ceci est d'autant plus efficace que la porosité et la taille des pores sont

grandes. Ces résultats permettent de donner une nouvelle application aux mousses de tannin pour l'emploi dans des systèmes d'isolation acoustique.

Les tests d'exposition à une flamme ont montré que les mousses de tannins de type procyanidine ont une résistance supérieure aux mousses synthétiques commerciales.

Enfin, les essais de durabilité ont permis de constater que les mousses de tannins sont des matériaux appétents pour les termites qui peuvent facilement forer le matériau. Néanmoins, les termites délaissent rapidement le matériau, préférant se nourrir de bois si possible. Le taux de survie des termites étant nul au bout de 4 semaines, la toxicité du matériau est suspectée mais non-confirmée. En effet, il a été constaté que le l'aubier avait tendance à moisir en présence des mousses, ce qui peut être la cause de la mortalité des termites, et non la toxicité même des mousses.

### ***Les mousses tannin/albumine***

Un nouveau procédé a été développé pour synthétiser des solides poreux à partir d'albumine et de tannins. L'albumine a été utilisée à la fois comme co-réactif et tensio-actif. Les mousses peuvent être formulées à pH alcalin ou acide pour les tannins de type fisetinidine/robinetinidine (mimosa, quebracho), mais seulement à pH acide pour les tannins de type procyanidine (pin radiata, pin maritime, épicéa). Deux modes de séchage ont été employés : le séchage par micro-onde qui a pour effet de rendre les mousses flexibles en cas de forte humidité, et le séchage en étuve qui donne des mousses solides et non-flexibles en cas de forte humidité. Ces mousses ont un pH de 5-7 et une forte capacité d'absorption d'eau, ce qui en fait d'excellents candidats pour les mousses florales. Elles ont de faibles conductivités thermiques et une bonne résistance en compression, et sont donc aussi adaptées comme matériaux d'isolation. Il faudrait approfondir la caractérisation de ces mousses pour connaître notamment leur résistance au feu et leur biodégradabilité.

# PERSPECTIVES

---

Au cours de cette thèse, les mousses de tannins de type procyanidine ont été développées et caractérisées. Il a été montré que ces mousses combinent faible coût, haute isolation thermique, résistance au feu, absorption acoustique à haute fréquence, et respect de l'environnement. Ces travaux ont montré qu'il est possible d'obtenir une large gamme de mousses via des procédés de fabrication variés qui aboutissent aux différentes propriétés souhaitées. Néanmoins, de nouvelles problématiques sont apparues et de nouvelles voies sont proposées dans cette section pour poursuivre les recherches. Le développement des mousses de tannins de type procyanidine par moussage physique et mécanique a été exploré à l'échelle du laboratoire. Il serait intéressant d'étudier les viscosités et les durées de conservations des pré-mélanges pour passer sur un système à échelle (semi)industrielle.

Certaines applications très spécifiques nécessitent de hautes résistances mécaniques en compression pour les mousses rigides comme par exemple en aéronautique où il est nécessaire d'avoir un ratio résistance/masse volumique supérieure à  $1 \text{ MPa/kg/m}^3$ . Il faudrait développer des mousses de tannins plus résistantes pour les envisager dans ces applications.

L'usage d'un surfactant non-ionique et d'origine naturel a permis de façonner la microstructure des mousses et par conséquent, leurs propriétés macroscopiques. Il serait intéressant de tester l'effet d'autres types de surfactant (cationique et anionique par exemple) spécifiquement sur les mousses de tannins de type procyanidine.

Le développement de mousses tannins/protéines ouvre la voie à un sujet de recherche sur ces matériaux nouveaux. D'autres protéines et d'autres tannins pourraient être employés. Ces matériaux pourraient donner lieu à de nouvelles applications.

Certains auteurs ont montré que l'activité de certains champignons est significativement augmentée en présence de tannins. Des tests de biodégradabilité vis-à-vis champignons sont en cours de réalisation et devrait permettre d'évaluer la résistance des mousses composées à plus de 60% en masse de tannins. Des tests complémentaires concernant la toxicité des mousses de tannins vis-à-vis des termites peuvent être envisagés, comme par exemple l'emploi d'une mousse florale commerciale non-toxique comme référence.

Enfin, pour envisager leur emploi dans l'isolation du bâtiment, il serait nécessaire d'étudier les performances thermiques, acoustiques et de résistance au feu sur des assemblages à l'échelle d'une paroi.

# APPENDICE

## *Développement et analyse de films flexibles et de laques dérivés de tannins*

---

### **Résumé:**

Des films hautement flexibles et des finitions de surface de forte adhérence ont été préparées via la réaction de tannins polyflavonoïdes partiellement aminés avec de l'alcool furfurylique en présence de plastifiants tels que le glycérol ou l'imine de polyéthylène. L'analyse RMN au C<sup>13</sup> a montré l'amination partielle des tannins dans les conditions utilisées et même la formation de quelques ponts –N= entre les flavonoïdes, bien que cela ait été rarement montré. Les analyses MALDI-ToF ont montré la présence d'oligomères produits par la réaction de l'alcool furfurylique avec les flavonoïdes et simultanément l'auto-condensation de l'alcool furfurylique. Ensuite, il a été trouvé que les chaînes linéaires méthylène-furanique sont aussi liées aux sites réactifs des flavonoïdes. De plus, des réactions de condensation additionnelles de l'alcool furfurylique ont conduit à la formation de ponts éther méthylène entre les noyaux furaniques, suivis par le réarrangement des ponts méthylènes avec la libération de formaldéhyde. Ce dernier réagit à la fois avec les sites réactifs des flavonoïdes et anneaux furaniques pour former des groupes -CH<sub>2</sub>-OH et -CH<sub>2</sub><sup>+</sup> ainsi que des ponts méthylènes.

**Mots clés:** Flexible films, surface films, adhesion, tannin, tannin-furanics, natural resins, NMR, MALDI-ToF

## **Intitulé de la publication: “MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR analysis of flexible films and lacquers derived from tannin”**

***Industrial Crops and Products, 2014, Volume 61, pages 352-360***

***Auteurs : M.C.Basso, C.Lacoste, A.Pizzi, E.Fredon, L.Delmotte, A.Celzard***

### **ABSTRACT**

Highly flexible films and strongly adhering surface finishes were prepared by reacting partially aminated polyflavonoid tannins with furfuryl alcohol in the presence of plasticisers such as glycerol or polyethylene imine. <sup>13</sup>C NMR analysis showed partial amination of the tannin under the conditions used and even the formation of some –N= bridges between flavonoids, although these were shown to be rare. MALDI- TOF analysis showed the presence of oligomers produced by the reaction of furfuryl alcohol with the flavonoids and the simultaneous self-condensation of furfuryl alcohol. Thus linear methylene–furanic chains were also found to be linked to flavonoid reactive sites. Furthermore, side condensation reactions of furfuryl alcohol lead to the formation of methylene ether bridges between furanic nuclei, followed by rearrangement to methylene bridges with liberation of formaldehyde. This latter reacts with both the reactive sites of the flavonoid and of the furane rings to yield –CH<sub>2</sub>-OH and –CH<sub>2</sub><sup>+</sup> groups and methylene bridges.

### **1. INTRODUCTION**

Condensed flavonoid tannins are polyphenolic oligomers present in vegetable matter [Pizzi 1994]. To their traditional application to tan hides to produce leather have been added several other industrial applications such as, among others, wood adhesives [Pizzi et al 1994], binders for foundry sand molds, ore flotation additives, animal feed binders and others [Roux et al 1975].

The combination of two natural environment friendly raw materials such as tannins and agriculture-derived furfuryl alcohol has recently given rise to a number of potentially interesting industrial products such as matrices for high pressure continuous laminates [Abdullah et al 2013a,b], high tech fibrous composites [Sauget et al 2013, Nicollin et al 2013] and more recently tannin-furanic flame-resistant foams [Meikleham and Pizzi 1994, Tondi and Pizzi 2009, Tondi et al 2009, Zhao et al 2010a,b, Celzard et al 2010, 2011, Li et al 2013, Basso et al 2013]. Reactions of amination to convert part of the tannin’s phenolic hydroxyl groups to –NH<sub>2</sub> have been studied before (Hashida et al 2009; Kida et al 2002). Even more recently a study has shown the possibility of total conversion

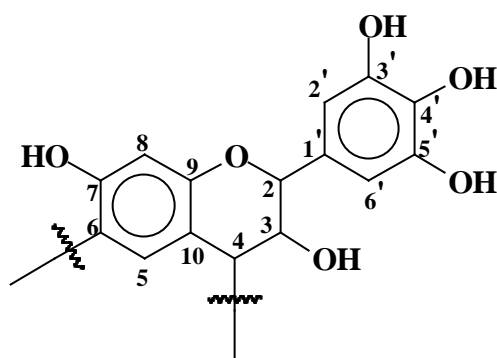


of the hydroxyl groups in flavonoid tannins to amine groups [Braghiroli et al 2013]. While the gel formed by this extensive amination yields brittle gels without any capacity of adhesion to a substrate the possibility existed to combine the different technologies outlined above to obtain either flexible films mainly based on tannin, ammonia and furfuryl alcohol and/or ethoxylated polyethylene imine or flexible strong adhesion protective lacquers based on the same approach.

This paper then deals with the development of flexible tannin-furanic films and of strong adhesion lacquers based on similar type of resins.

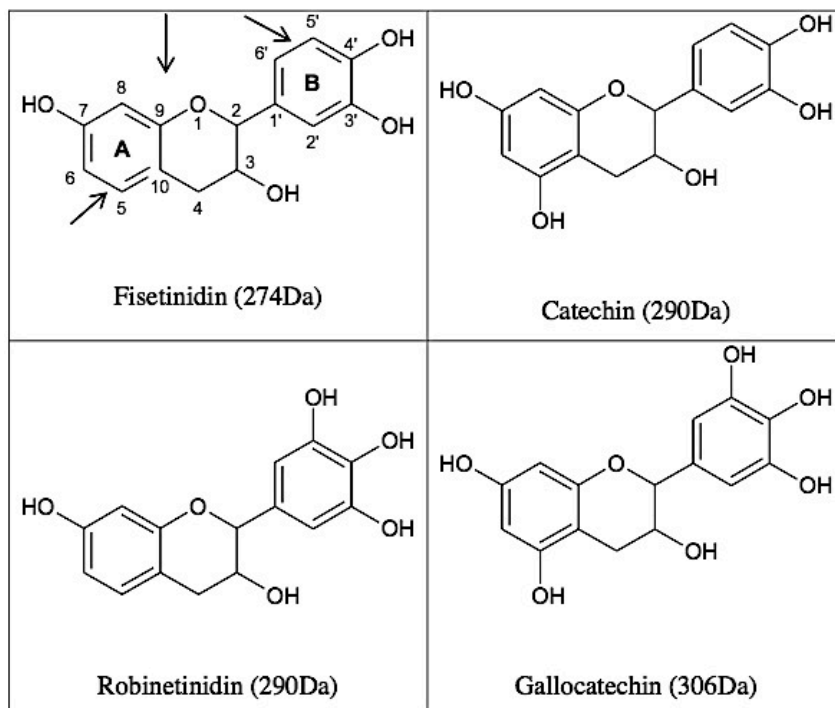
## 2. EXPERIMENTAL

The tannin extract was a commercial product, namely low-mimosa tannin extracted from the bark of *Acacia mearnsii* formerly *mollissima* (De Wildt), supplied by SilvaChimica (St Michele Mondovi, Italy). It contained 80 – 82% of actual phenolic flavonoid materials, 4 – 6% of water, 1% of amino and imino acids, the remainder being monomeric and oligomeric carbohydrates, in general broken pieces of hemicelluloses. The typical repeating unit of the oligomers of this tannin is a robinetinidin, as follows



With significant proportions of fisetinidin units and some catechin/epicatechin units [Pizzi, 1994] and some less common gallo catechin units too.

Fisetinidin will be then referred as “A-unit”, robinetinidin and catechin as “B-unit” (those two monomers being indistinguishable by their sole molar masses) and gallo catechin as “C-unit”.



The preparation of all the types of film were done according to the following process: tannin, furfuryl alcohol or/and the other components according to the composition indicated in Table 1 were mixed at ambient temperature in the 28% ammonia water solution under continuous mechanical agitation until the mixture was homogeneous, approximately for one hour. The solutions were then poured on glass plates and left to rest for 24 hours at ambient temperature. The films so formed were left to dry at ambient temperature for one month. The films can also be obtained with the same characteristics when drying is accelerated at a temperature of 80°-90°C.



**Figure 1.** Appearance of a gelled aminated tannin (FZ formulation, Table 1) showing the granular nature and absence of film forming.

The formation of the film by drying was followed by recording its weight for 10 days after the solution had been poured on the glass plate (Fig. 1).

**Table 1:** Composition and properties of flexible tannin-furanic films at an average density of  $1\text{g/cm}^3$  and pH 7.

<b>Samples</b>	<b>Amونيا 28% water solution (mL)</b>	<b>Tannin (g)</b>	<b>Furfuryl alcohol (g)</b>	<b>Glycerol (g)</b>	<b>Polyethylenimine* (g)</b>	<b>Tensile strength (MPa)</b>	<b>Elongation at break (%)</b>	<b>Melting point (°C)</b>	<b>Hardness</b>
<b>FZ</b>	40	2	-	-	-	0.0	-	-	-
<b>F7</b> Strong adhesion lacquer	40	2	-	-	10	3.0	-	-	H
<b>F12</b> Flexible film	40	2	2	1	-	4.5	18	> 185	5B
<b>F54</b> Strong adhesion lacquer	40	2	3	-	6	4.6	-	-	H

\* Polyethylenimine, 80% ethoxylated solution (37% water solution, average  $M_w \sim 70,000$ , CAS [26658-46-8](#), N° product Sigma Aldrich 306185)[Sigma Aldrich].

The density was measured by weighing specimens 10 mm x 10 mm x 80  $\mu\text{m}$ . The pH of the samples was determined by immersion of the samples in water for 24 hours at 35°C and measuring the pH of the water. The melting point was determined by progressive heating in a glycerine bath. The samples were examined by scanning electron microscope (SEM) (TM3000 Hitachi). The tensile strength was measured on samples of dimension 10 mm x 4 mm x 80  $\mu\text{m}$  (10 mm being the gauge length) with a universal testing machine FAVIMAT (Textechno Instruments, Mönchengladbach, Germany) equipped with a load cell of 3200 cN at 5 mm/min at an initial tension of 0.2 cN. The tests were carried out on triplicate samples at 23°C. Films hardness was measured by a Wolff-Wilborn method [ISO 15184] using a Elcometer 501 (Elcometer, Bou, France) hardness tester. This test consists in moving a sharp object under a known pressure over the test surface.

- Twenty pencils from grade 9B (softest) to 9H (hardest) are used with a standard holder
- Pencils are moved over the surface under a fixed force (7.5 N) and a fixed angle (45°)

It is the lowest hardness pencil value that scratches the material is considered the hardness grade of the material itself.

2 g of quebracho tannin was dissolved in 2 mL of a 28 wt.% aqueous solution of ammonia. The solution was stirred during 1 hour, and then it became very viscous and was left 1 day in a fume hood at room temperature. The resultant dry solid was washed with water and dried at 80°C. Solid state CP-MAS (cross-polarisation/magic angle

spinning)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the aforementioned oven-dried solids were recorded on a Bruker MSL 300 spectrometer at a frequency of 75.47 MHz. Chemical shifts were calculated relative to tetramethyl silane (TMS). The rotor was spun at 4 kHz on a double-bearing 7 mm Bruker probe. The spectra were acquired with 5 s recycle delays, a  $90^\circ$  pulse of 5  $\mu\text{s}$  and a contact time of 1 ms. The number of transients was 3000.

Samples for Matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight (MALDI-TOF) analysis were prepared first dissolving 5mg of sample in 1mL of acetone. Then 10 mg of this solution is added to 10 $\mu\text{L}$  of a 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB) matrix. The locations dedicated to the samples on the analysis plaque were first covered with 2 $\mu\text{L}$  of a NaCl solution 0.1M in 2:1 v/v methanol/water, and predried. Then 1 $\mu\text{L}$  of the sample solution was placed on its dedicated location and the plaque dried again. The reference substance used for the equipment calibration up to 2000 Da 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 two shots accumulated per profile. The ion gate was set at 300 Da and 500 Da. The spectra precision is of  $\pm 1$  Da. The calculation of the peaks is done as follows: for example for the peak at 406Da (Table 2):  $23(\text{Na}^+) + 305(\text{C-unit}) + 80(\text{CH}_2\text{-Fur}) - 2 \times 17(-\text{OH}) + 2 \times 16(-\text{NH}_2) = 406\text{Da}$ .

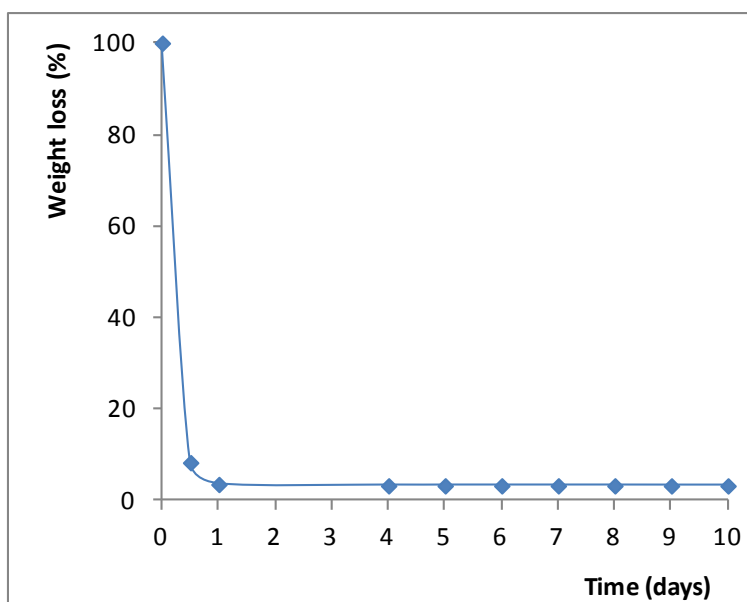
### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

The flexible films obtained by reaction of tannin with furfuryl alcohol and/or ethoxylated polyethylene imine in the presence of ammonia were prepared as shown in Table 1. The results obtained indicate that tannin with ammonia only, without any furfuryl alcohol (formulation FZ, Table 1; Braghiroli et al., 2013) gives a brittle, very fragile compound, not even a continuous film but mainly isolated rigid particles from which no relevant results could be obtained (Fig. 1). The other three formulations yielded instead flexible films, with furfuryl alcohol being even transparent (F12), but always of a very dark red colour (Fig. 2).



**Figure 2.** Appearance of a flexible film formed onto a glass support and of its level of flexibility for a formulation of aminated tannin reacted with furfuryl alcohol – F12 formulation).

The formulations F7, F12 and F54 show results of the same order of magnitude, with F12 being the best performing film. The rate of drying of the film after wet preparation is shown in Fig. 3. Evaporation is very rapid with the weight stabilising in about 1 day (Fig. 3) also under standard exterior conditions. The most elastic film is the one shown in Fig. 2 (F12, Table 1), shown still on the glass plates or indicating the great flexibility of such formulation. In the case of the F12 formulation the film can easily detach from the glass support on which it has been formed, while the other remains strongly adhering onto the surface of the glass support on which they were formed, constituting a resistant surface film/varnish. Tensile strength is excellent for the flexible films reaching a maximum of 4.5 MPa with elongation at break of around 18%.

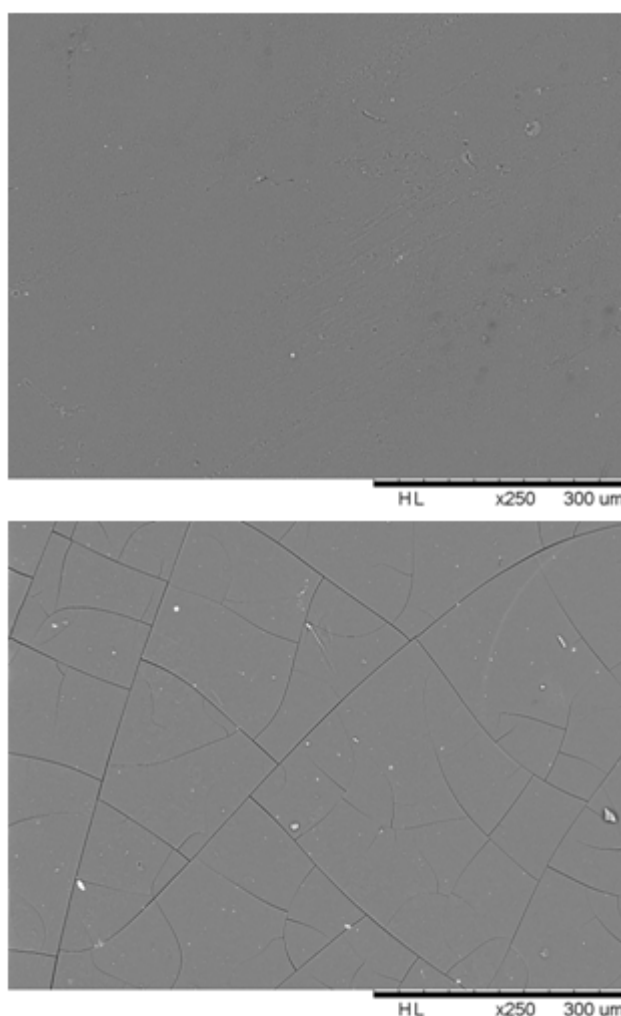


**Figure 3.** Weightloss as a function of number of drying days of the liquid mixture F12 when on a glass plate support.

Scanning electron microscope photographs presented in Fig. 4a and b show the differences between the non-filming layer of separate particles of formulation FZ and the elastic film formulation F12. The scanning electron microscopy (SEM) image of the brittle film obtained from formulation FZ (Fig. 4a) shows extensive cracking. It must be pointed

out that just aminating the tannin (Braghiroli et al., 2013) does not yield a film at all but just a series of separate solid particles (Fig. 1). On the contrary, the flexible film does not show any cracking, as shown by the case of formulation F12 (Fig. 4b). Examination by scanning electron microscopy of the flexible film formed by formulation F12 (Table 1) and of particles of just aminated tannin shows the continuous nature of the film also at microscopic level against the cracked appearance of a single particle in Fig. 4b from the aminated tannin.

The films were also tested for scratch hardness. The purpose of such tests is to determine the resistance of coating materials or lacquers to surface scratching. This test is of particular value for furniture or vehicle lacquers, but is also a useful aid in the development of synthetic resins and film forming materials.

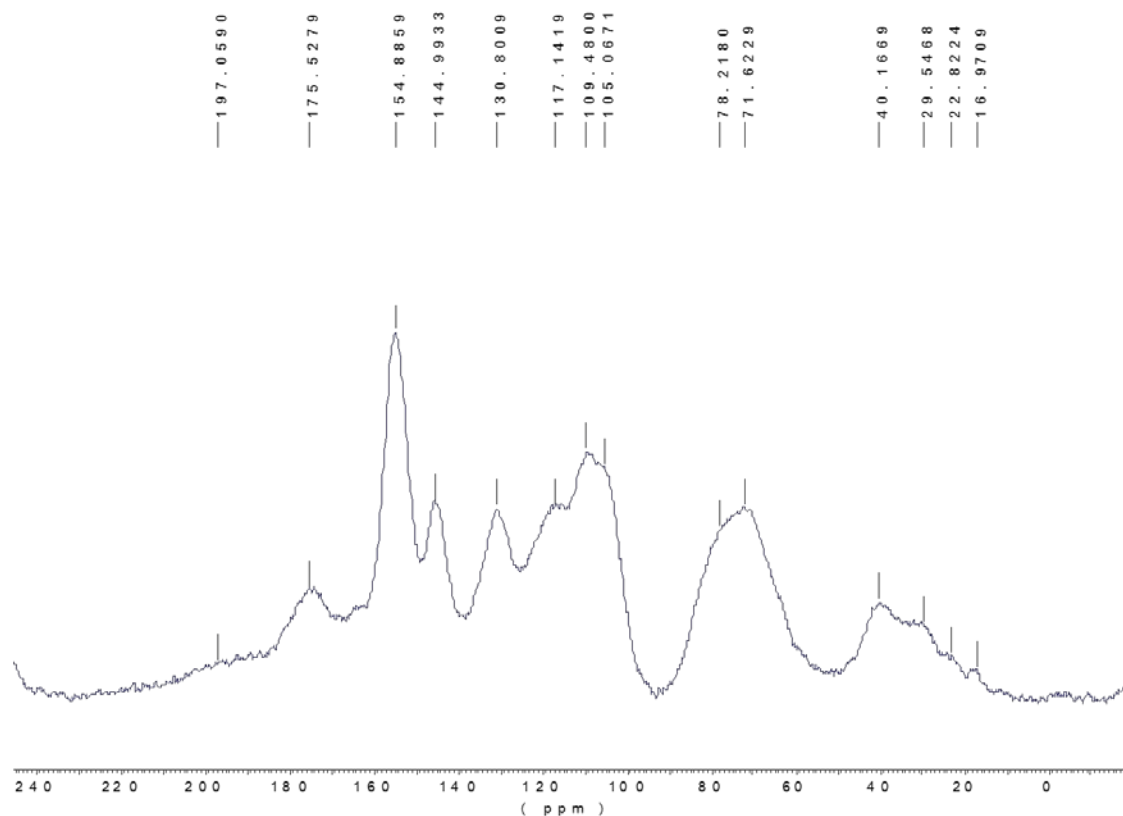


**Figure 4.** Scanning electron photographs of (a) the continuous flexible film (F12), and (b) a particle of just aminated tannin showing further cracks in the particle itself.

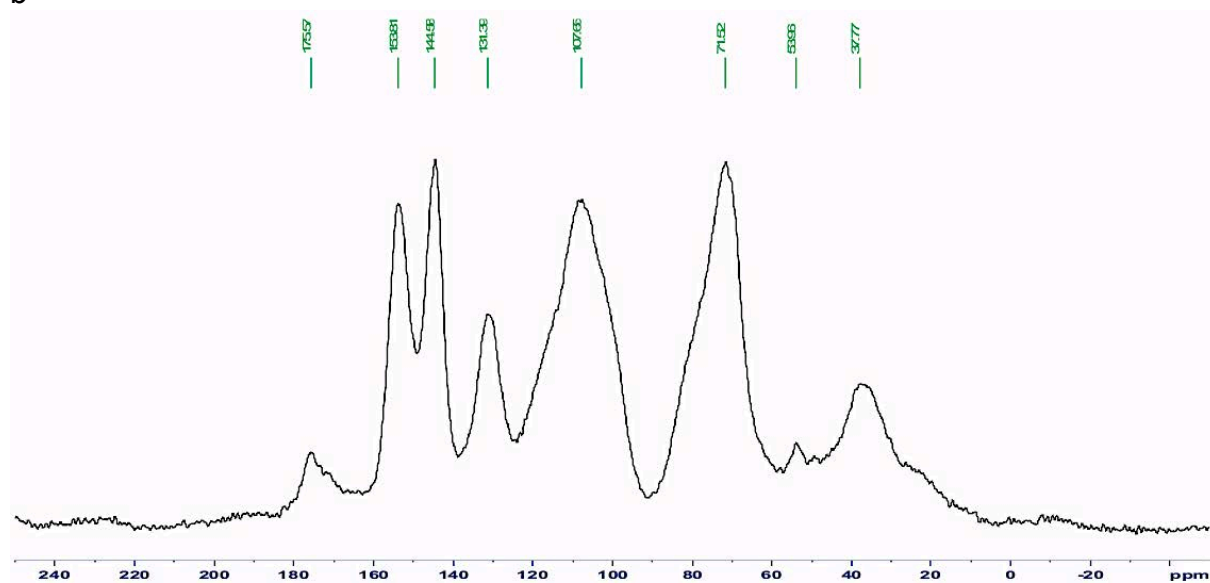
The CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR of the dried reaction product of tannin with  $\text{NH}_3$  has been done.

This is shown in Fig. 5a to compare with the spectrum of the tannin alone in Fig. 5b. This shows only a few features that are indicative of the reality of the structures found previously with pure catechin as a model compound (Braghioli et al., 2013).

a



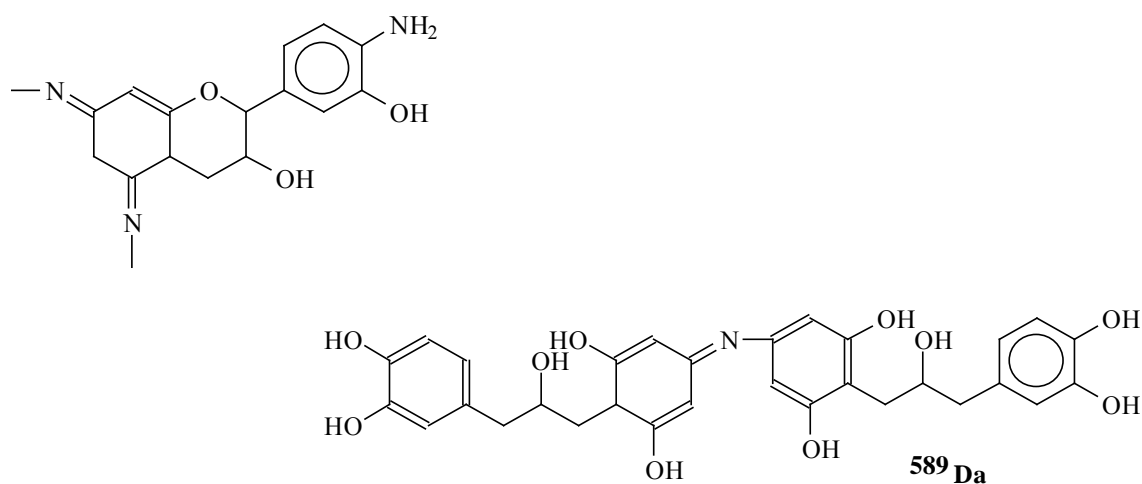
b



**Figure 5.** CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR comparison of (a) aminated mimosa tannin and (b) natural untreated mimosa tannin.

Thus,

(i) the peaks of the flavonoids B-ring C'2, C'5 and C'6 at 117 ppm are relatively lower than what was observed for catechin (Braghiroli et al., 2013). Equally relatively lower are the C'3 and C'4 peaks at 145 ppm, indicating that the environment of these five carbon atoms has been changed by the reaction. Thus, for the tannin the indication is that not just one but several (but possibly not all) of the phenolic -OH groups have been substituted with -NH<sub>2</sub> groups on both A- and B-ring. The -C=N- peak is reduced in the aminated tannin spectrum in Fig. 5a to a small peak at 166 ppm, peak that does not exist in the unreacted tannin (Fig. 5b) indicating that in the tannin this group exists, although to a very low level, a much lower extent than what observed in the catechin model compound (Braghiroli et al., 2013). This confirms the presence of structures, already observed for catechin, of the type :



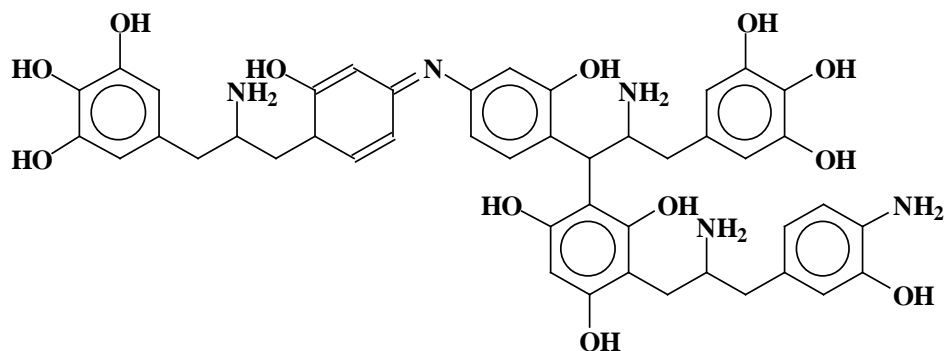
But such structures are in the present case in great minority.

(ii) There are noticeable peaks at 40, 30, 22 and 18ppm. The 30ppm peak is that of the free, unreacted C4 site of the flavonoid. While it is not easy to explain the 18 and 22 ppm (-CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>-) peaks, the 40ppm peak could belong to a -C-N- (Fig. 5a), present in the tannin spectrum thus confirming multi- amination and the structures advanced. That multiamination has occurred is also confirmed by the shoulder at 65ppm (Fig. 5a), indicating the same type of -C-N- group observed for the reaction of catechin with ammonia (Braghiroli et al., 2013). The two -C-N- signals are evidence for the existence of different -C-N- groups in different surroundings, tending to confirm multiamination. The noticeable peak at 196–197 ppm is due to a quinone due to oxidation during the reaction of some of the remaining phenolic -OH groups. It must be stressed, to end, that treatment of tannins with a base different than ammonia, namely NaOH, does not give the same spectrum signals noticed here for the tannin/NH<sub>3</sub> reaction product as already



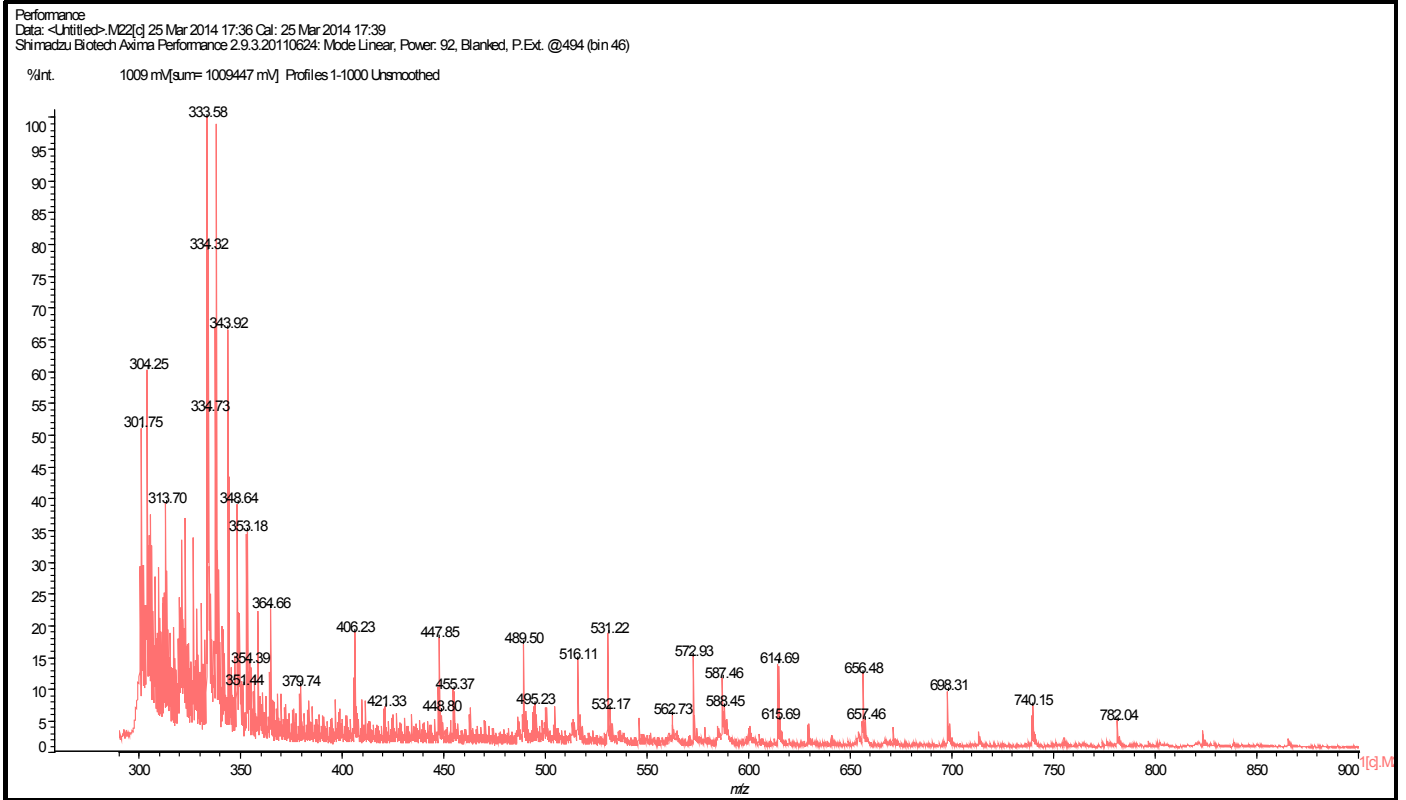
clearly shown in several previous research work (Pizzi and Stephanou, 1992, 1993, 1994a, 1994b).

A matrix assisted laser desorption ionisation time of flight (MALDI-TOF) analysis of the flexible F12 film (F12) and of the F54 film was carried out. The results are shown in Table 2 and in Fig. 6a–c. Several series of peaks are evident and correspond to the type of oligomers formed. First of all only one species, at 866 Da presents a -N= bridge between flavonoids. This corresponds to a structure of the type

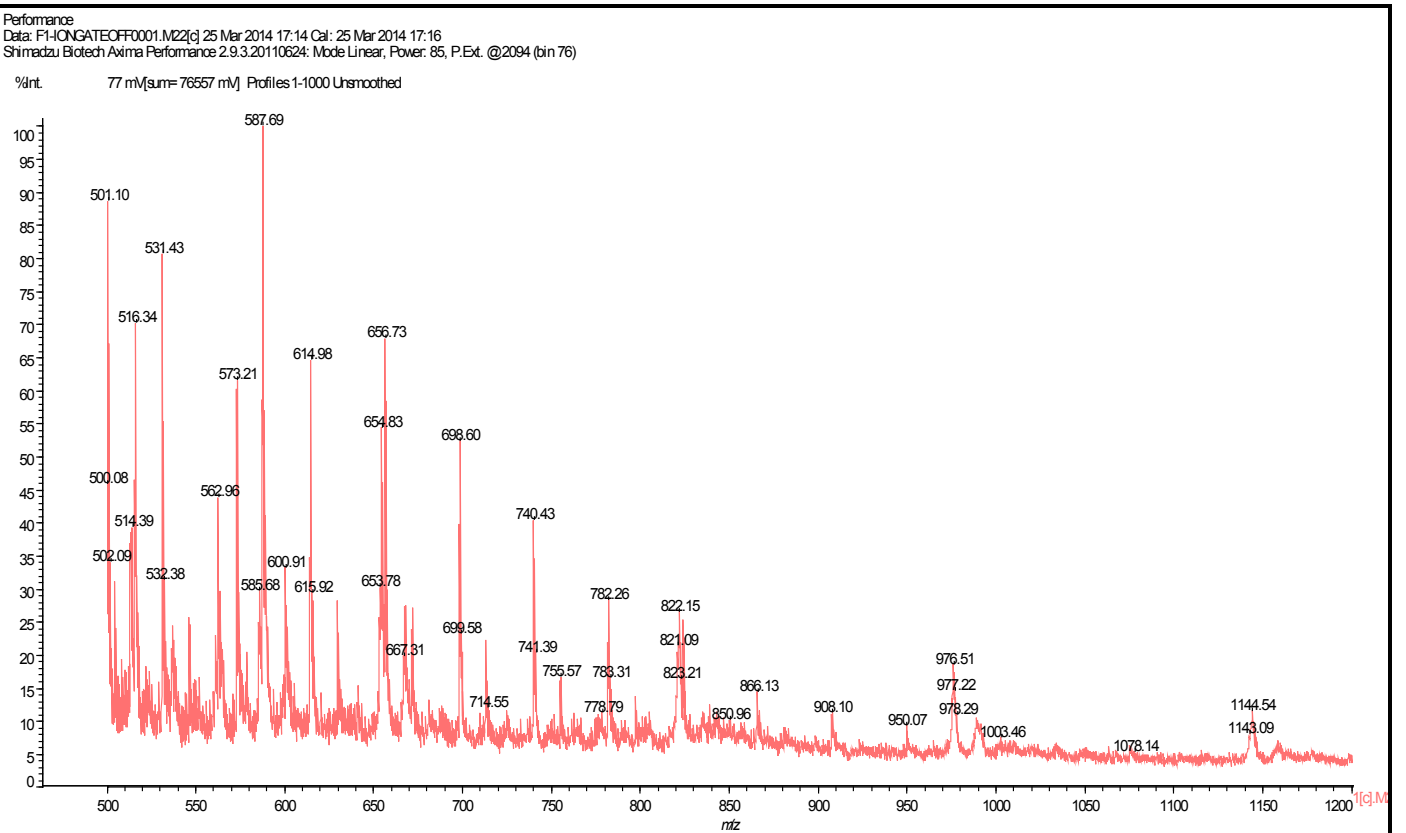


where the heterocyclic rings of the flavonoid units can all be open, all be closed or some open and some closed. The relatively low abundance of this species confirms the same findings by  $^{13}\text{C}$  NMR of the very low proportion of the -N= bridges in these films.

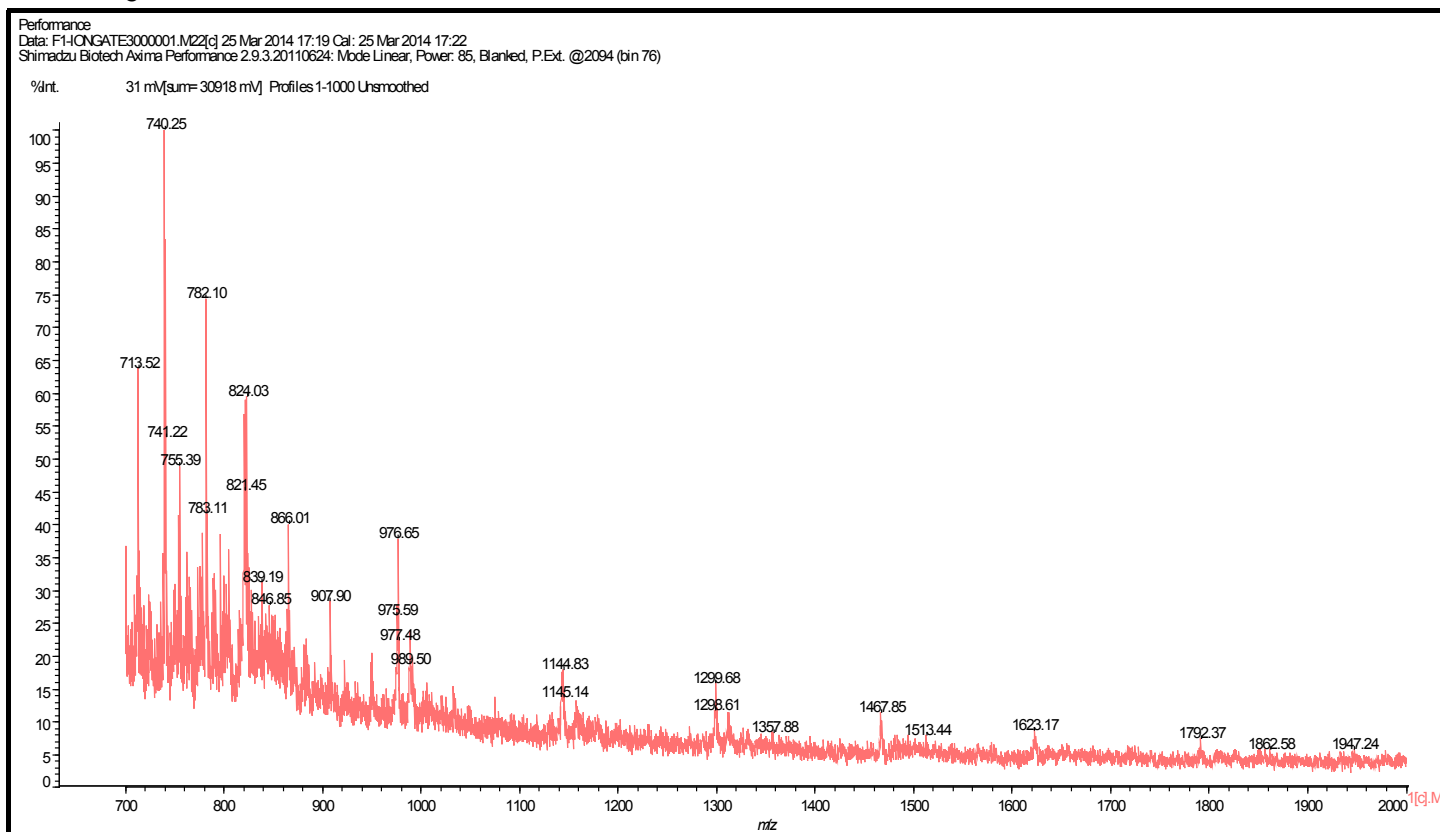
a



b



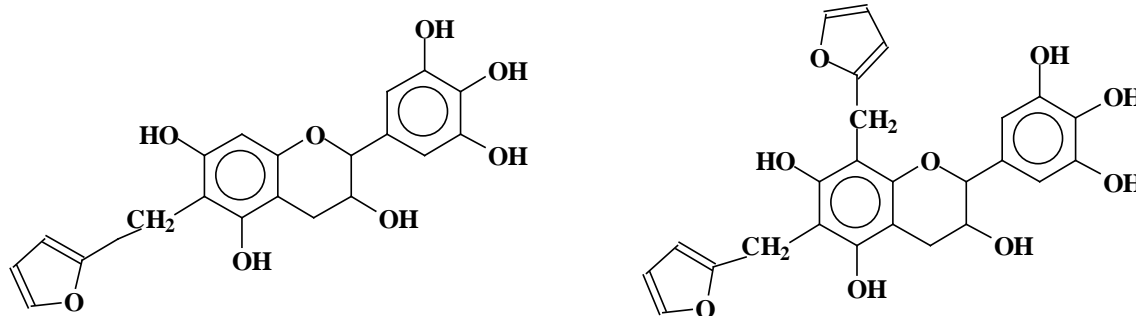
C



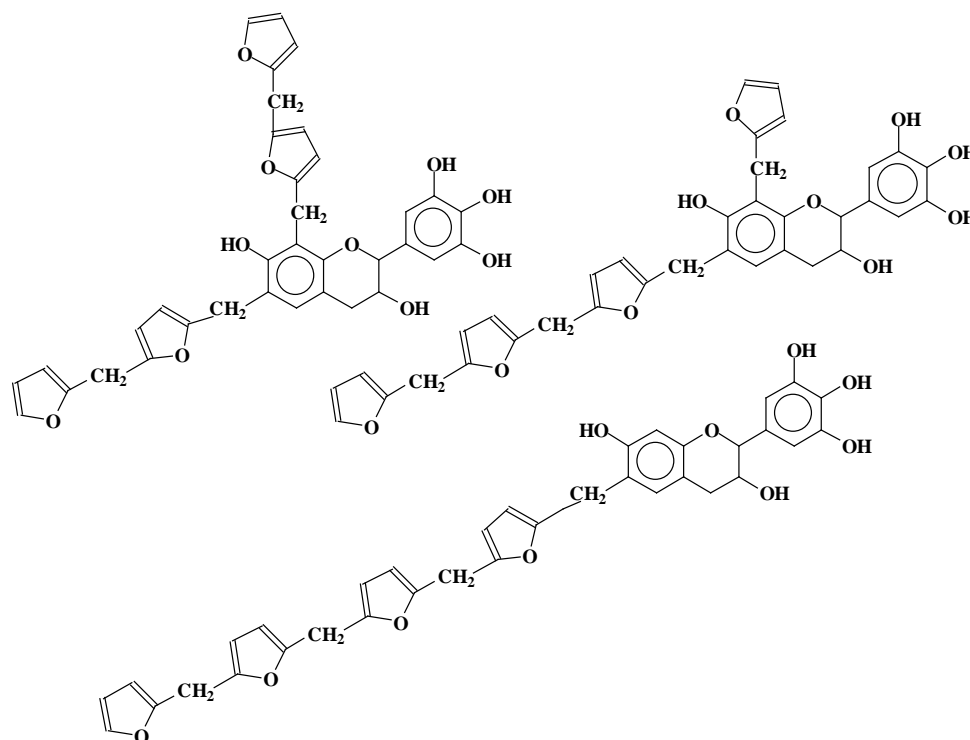
**Figure 6.** MALDI-TOF spectrum of aminated tannin/furfuryl alcohol flexible film (F12): (a) 300–900 Da range, with ion gate on at 300 Da, (b) 500–1200 Da range with ion gate off, and (c) 700–2000 Da range, with ion gate on at 300 Da.

Of the oligomers observed in Table 2 and Fig. 6a–c, a certain number show signs of substitution of some of the -OH groups, phenolics or alcoholics, by  $\text{NH}_2$  groups. They are identifiable as the structure to which they belong should present a slightly higher Da value than the corresponding experimental peaks. Thus, the peaks at 406, 657, 699–700, 782–783, 866, 1299.5, 1467, 1513, 1792 and 1862 Da are all in this class. The likely number of -NH<sub>2</sub> substituents in their case is indicated for each case in Table 1. Some simple flavonoid monomers and dimers are observed such as those corresponding to the peaks at 274, 313.4, 327, 571 (possibly), 588, 601, 616 and 631 (possibly) Da. While some self-condensation oligomers of furfuryl alcohol are observed, for example at 333.8, 344.1, 448, 531 Da, the greater majority of the peaks corresponds to oligomers issued of the reaction of furfuryl alcohol with flavonoid monomers, dimers, trimers and tetramers. Of these several different series are present. Thus, the series of peaks at 406, 487–489, 571 (possibly), 631 (possibly), 713, 907.9, 989.5, 1144.8, 1299.5, 1305, 1467, 1623 (possibly), 1862 and 1947 Da correspond to a number of structures in which furfuryl alcohol has reacted on the available reactive sites of the flavonoid oligomer and which present neither  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  nor  $-\text{CH}_2^+$  reactive groups. Structures where the number of oligomers attached to the flavonoids is inferior or even equal to the number of the flavonoid very reactive sites on the A-ring, such as the

oligomers at 406 and 571 Da, are likely to have a furan ring attached through a -CH<sub>2</sub> bridge to the flavonoid such as



However when the number of furanic moieties attached to the flavonoids is higher than what the available A-ring reactive sites are then the furfuryl alcohol self-condenses to form short chains then attached to the flavonoid. To this illustrate this, the oligomer at peak 631 da can be represented in several ways, such as



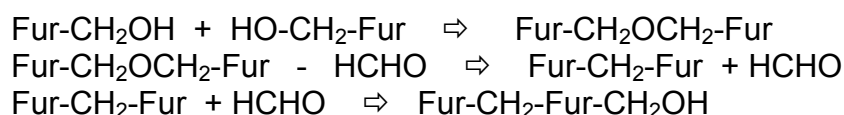
Indicating that even at ambient temperature the self-condensation of the furfuryl alcohol and its coreaction with flavonoids sites are simultaneous and runs parallel to each other.

**Table 2.** Interpretation of peaks in MALDI-TOF spectrum of tannin–furanic flexible film F12.

Peaks (Da)		
274	A without NA+	
313.4	B with NA+	
327	C with NA+	
333.8	(Fur-CH <sub>2</sub> -) <sub>3</sub> -Fur OR C-NH <sub>2</sub>	
344.1	(Fur-CH <sub>2</sub> -) <sub>3</sub> -Fur-CH <sub>2</sub> +	
406 (408)	C-CH <sub>2</sub> -Fur	
448 (449)	+CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -Fur-CH <sub>2</sub> OH	+2 x -NH <sub>2</sub>

487 (489)	C-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>2</sub>	+2 x -NH <sub>2</sub>
531	+CH <sub>2</sub> -C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	
571	A-A dimer or C-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>3</sub>	
588	A-B dimer	
601	B-B dimer	
614 (613)	+CH <sub>2</sub> -C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> OH or +CH <sub>2</sub> -A-A-CH <sub>2</sub> OH	
616	B-C dimer	
631	C-C dimer OR B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>4</sub>	
657 (659)	B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> OH	+2 x -NH <sub>2</sub>
699-700 (702)	+CH <sub>2</sub> -B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>4</sub> -(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	+2 x -NH <sub>2</sub>
713	B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>5</sub>	
740-741	B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> OH	
755.4	<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> -B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> OH	
782-783 (785)	<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> -B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	+2 or 3 x -NH <sub>2</sub>
824 (822)	B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> OH	
866 (869-870)	B-N=B-B	+3 or 4 x -NH <sub>2</sub>
907.9 (904)	A-B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>4</sub> or B-B-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>2</sub>	
989.5 (986)	A-B-(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>5</sub>	
1144.8 (1143)	B-B-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>3</sub>	
1299.5 (1303)	B-C-C-C-CH <sub>2</sub> -Fur	+3 x -NH <sub>2</sub>
1305 (1303)	B-B-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>5</sub>	
1467 (1473)	B-B-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>7</sub>	+3 x -NH <sub>2</sub>
1513	+CH <sub>2</sub> -B-B-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub> OH	
1623	B-C-C-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>5</sub> or B-B-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>9</sub>	
1656.6	B-C-C-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> OH or B-B-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> OH	
1792 (1799)	HOCH <sub>2</sub> -A-B-B-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub> OH or HOCH <sub>2</sub> -B-B-B-B(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub> OH	+6 x -NH <sub>2</sub>
1862.6	B-C-C-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>8</sub>	
1947 (1943)	B-C-C-C(-CH <sub>2</sub> -Fur) <sub>9</sub>	

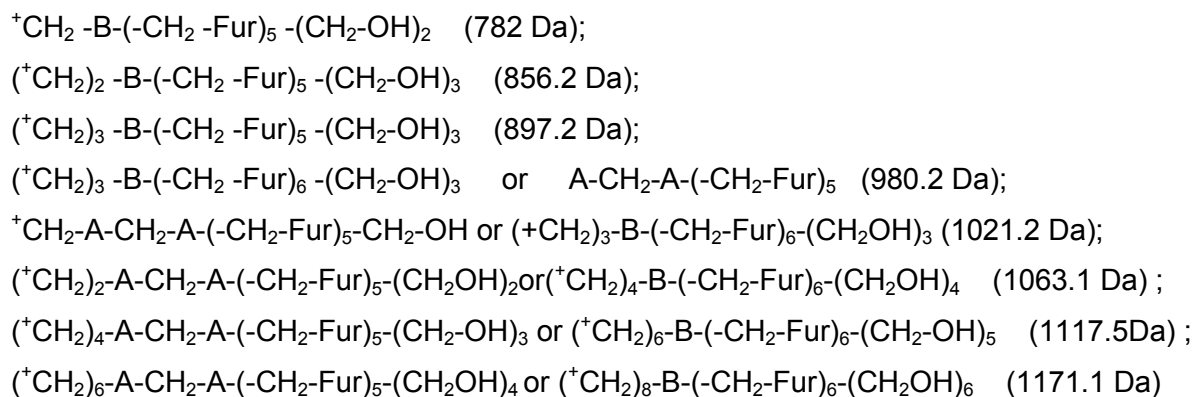
The last series of oligomers is of even greater interest. These are the oligomers that present still reactive hydroxymethyl groups in both forms -CH<sub>2</sub>OH or -CH<sub>2</sub><sup>+</sup>. The presence of this series of peaks, at 614, 657, 699-700, 740-741, 755, 782-783, 824, 1513, 1656.6 and 1792 Da, can only be explained with the existence of side reactions and rearrangements deriving from the following set of reactions:



Formation of methylene ether (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-) bridges between furanic nuclei by reaction of furfuryl alcohol is known. Rearrangement of this type of bridge to a methylene (-CH<sub>2</sub>-) bridge with elimination of formaldehyde leads to the reaction of this latter either on the furanic ring (as shown surely in the peaks at 344.1 Da and 448 Da) or on the flavonoid. Thus, the -CH<sub>2</sub>OH and -CH<sub>2</sub><sup>+</sup> groups can be either on the furan ring or on the flavonoid itself, or on both. It must be noticed that for the two peaks at 614 Da and 1513 Da, the CH<sub>2</sub> present can be either interpreted as a <sup>+</sup>CH<sub>2</sub> group or as a CH<sub>2</sub> bridge linking two flavonoids. This latter is a more likely explanation seen in the high reactivity of the tannin A-rings towards formaldehyde (Pizzi, 1994).

With regard to the MALDI-TOF spectrum of the lacquer F54, first of all this presents oligomers that arrive at a maximum of 1171 Da. Second, it presents exactly the same peaks that the spectrum of the flexible film F12 up to the 782 Da peak. Third, it presents a series of peaks of very low intensity of the series 782, 856.2, 897.2, 980.2, 1021.2,

1063 Da which correspond to a series of increments of 41–43 Da up to peak 1063.1 Da with two peaks more at 1117.5 and 1171.1 Da. The series appears to be representative of the following sequence of peaks and oligomers:



The existence of this series which is not really present in the spectrum of the flexible film F12 indicates that some differences occur, mainly that the composition of F54 is prone to a higher proportion of the side reactions and rearrangements producing formaldehyde. The increase in the effect of such reactions and rearrangements can be ascribed to the higher proportion of furfuryl alcohol in the F54 formulation.

#### 4. CONCLUSIONS

Both highly flexible films as well as strongly adhering surface finishes can be prepared by reacting flavonoid tannins, partially aminated according to a technique already described (Braghiroli et al., 2013), with furfuryl alcohol in the presence of plasticisers such as glycerol or polyethylene imine. <sup>13</sup>C NMR analysis of the aminated tannin and MALDI-TOF analysis of both the flexible films and surface finishes have shown the formation of series of oligomers in which furfuryl alcohol reacts with non-aminated and partially aminated flavonoid monomers and oligomers on the flavonoid's reactive A-ring sites. Simultaneous self-condensation of furfuryl alcohol leads to linear methylene–furanic chains also linked to flavonoid reactive sites. Furthermore, side condensation reactions of furfuryl alcohol lead to the formation of methylene ether bridges between furanic moieties, followed by rearrangement to methylene bridges with liberation of formaldehyde. This latter reacts with both the reactive sites of the flavonoid and of the furane rings in the structures formed to yield -CH<sub>2</sub>OH and CH<sub>2</sub><sup>+</sup> groups and methylene bridges both on flavonoid and furan ring sites.

## REFERENCES

- Abdullah, U.H., Pizzi, A., Zhou, X., Rode, K., Delmotte, L., Mansouri, H.R., 2013b. Mimosa tannin resins for impregnated paper overlays. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 71, 153–162.
- Abdullah, U.H., Zhou, X., Pizzi, A., Merlin, A., 2013a. Surface quality of plywood overlaid with mimosa (*Acacia mearnsii*) tannin and melamine urea formaldehyde impregnated paper: effects of moisture content of resin-impregnated papers before pressing on the physical properties of overlaid panels. *Int. Wood Prod. J.* 4, 253–256.
- Basso, M.C., Pizzi, A., Celzard, A., 2013. Dynamic foaming behaviour of polyurethane vs. tannin/furanic foams. *J. Renew. Mater.* 1, 273–274.
- Braghiroli, F., Fierro, V., Celzard, A., Pizzi, A., Rode, K., Radke, W., Delmotte, L., Parmentier, J., 2013. Condensation reaction of flavonoid tannins with ammonia. *Ind. Crop. Prod.* 44, 330–335.
- Celzard, A., Fierro, V., Amaral-Labat, G., Pizzi, A., Torero, J., 2011. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. *Polym. Degrad. Stab.* 96, 477–482.
- Celzard, A., Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., 2010. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. *Mat. Sci. Eng. A527*, 4438–4446.
- Hashida, K., Makino, R., Ohara, S., 2009. Amination of pyrogallol nucleus of condensed tannins and related polyphenols by ammonia water treatment. *Holzforschung* 63, 319–326.
- International Standard Organisation, 2012. ISO 15184 2012: paints and varnishes – determination of film hardness by pencil test., pp. 7.
- Kida, K., Suzuki, M., Takagaki, A., Nanjo, F., 2002. Deodorizing effects of tea catechins on amines and ammonia. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 66, 373–377.
- Li, X., Srivastava, K., Pizzi, A., Celzard, A., Leban, J.M., 2013. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. *Ind. Crop. Prod.* 43, 636–639.
- Nicollin, A., Li, X., Girods, P., Pizzi, A., Rogaume, Y., 2013. Fast pressing composite using tannin–furfuryl alcohol resin and vegetal fibers reinforcement. *J. Renew. Mater.* 1, 311–316.
- Meikleham, N., Pizzi, A., 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 53, 1547–1556.
- Pizzi, A., 1983. Tannin-based adhesives (Chapter 4). In: Pizzi, A. (Ed.), *Wood Adhesives Chemistry and Technology*. Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., 1994. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1992. Theory and practice of non-fortified tannin adhesives for particle board. *Holzforsch. Holzverw.* 44 (4), 62–68.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1993. A comparative <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tannin extracts for phenolic polycondensates. *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 2105–2113.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1994a. A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tannin adhesives intermediates, Part 1: non-colloidal, performance-determining rearrangements. *J. Appl. Polym. Sci.* 51, 2109–2124. Pizzi, A., Stephanou, A., 1994b. A <sup>13</sup>C NMR study of polyflavonoid tannin adhesives intermediates, Part 2: colloidal state reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* 51, 2125–2130.
- Roux, D.G., 1968. Fractionation of Wattle Extract (Wattle Tannin and Mimosa Extract). *Leather Industries Research Institute, Grahamstown, South Africa*, pp. 48–51.

Roux, D.G., Ferreira, D., Hundt, H.K.L., Malan, E., 1975. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. *Appl. Polym. Symp.* 28, 335–354.

Sauget, A., Zhou, X., Pizzi, A., 2013. Tannin–resorcinol–formaldehyde resins and flax fiber biocomposites. *J. Renew. Mater.*, <http://dx.doi.org/10.7569/JRM.2013.634128>.

Sigma–Aldrich Corporation, 2011. Sigma–Aldrich Catalog: Handbook of Fine Chemicals, Catalog number 2012–2014.

Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin based rigid foams: characterisation and modification. *Ind. Crop. Prod.* 29, 356–363.

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

Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Du, G., Celzard, A., 2010a. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part 1: cell structure. *Mater. Chem. Phys.* 122, 175–182.

Zhao, W., Fierro, V., Pizzi, A., Du, G., Celzard, A., 2010b. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part 2: physical properties. *Mater. Chem. Phys.* 123, 210–217.



# REFERENCES

---

- Amen-Chen C., Riedl B., Wang X.M., Roy C. - 2002.** *Softwood bark pyrolysis oil-PF resoles Part 1. Resin synthesis and OSB mechanical properties.* *Holzforschung*, (56) 167-175.
- Aouf C., Benyahya S., Esnouf A., Caillol S., Boutevin B., Fulcrand H. - 2014.** *Tara tannins as phenolic precursors of thermosetting epoxy resins.* *European Polymer Journal*, (55) 186–198.
- Auad, M.L., Zhao, L., Shen, H., Nutt, S.R., Sorathia, U. - 2007.** *Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams.* *J. App. Polymer Sci*, (104) 1399-1407.
- Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A. - 2005.** *Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels.* *Holz Roh Werkst.*, (63) 477-478.
- Banhart, J. - 2001.** *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams.* *Progress Mat. Sci*, (46) 559-632.
- Basso, M.C., Giovando, S., Pizzi, A., Celzard, A., Fierro, V. - 2013a.** *Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde.* *Ind. Crops Prod.*, (49) 17-22.
- Basso, M.C., Giovando, S., Pizzi, A., Lagel, M.C., Celzard, A. – 2014a.** *Alkaline tannin rigid foams.* *J. Renew. Mater.*, 1-10.
- Basso, M.C., Li, X., Giovando, S., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. - 2011.** *Formaldehyde-free, foams for thermal insulation.* *Adv. Mater. Lett.*, (2) 6, 378-382.
- Basso, M.C., Pizzi, A., Celzard, A. - 2013b.** *Influence on the dynamics of preparation of tannin-based foams.* *Ind. Crops and Prod.*, (51) 396-400.
- Basso, M.C., Giovando, S., Pizzi, A., Pasch, H., Pretorius, N., Delmotte, L., Celzard, A. – 2014b.** *Flexible-elastic copolymerized polyurethane-tannin foams.* *J. App. Polimer Sci*, (131) 13.
- Behler, A., Biermann, M., Hill, K., Raths, H.C., Saint Victor, M.E., Uphues, G. - 2001.** *Industrial surfactant syntheses.* *Surfactant Science Series*, (100) 1-44.
- Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., Carmona-Murillo, C. - 2011.** *Adsorbents from *Schinopsis balansae*: optimisation of significant variables.* *Ind. Crop. Prod.*, (33) 2, 409–417.

**Bertarione, S., Bonino, F. Cesano, F., Damin, A., Scarano, D., Zecchina, A. - 2008.** *Furfuryl alcohol polymerisation in H-Y confined spaces : Reaction mechanism and structure of carbocationic intermediates.* Journal of Physical Chemistry B, 112 (9), 2580-2589.

**Bertarione, S., Bonino, F. Cesano, F., Jain, S., Zanetti, M., Scarano, D., Zecchina, A. - 2009.** *Micro-FITR and Micro-Raman studies of a carbon film prepared from furfuryl alcohol polymerization.* Journal of Physical Chemistry B, 113 (31), 10571-10574.

**Bikard, J. - 2009.** *Fabrication des mousses en polyuréthane.* Techniques de l'ingénieur.

**Cadahía, E., Conde, E., Garcia-Vallejo, M.C., Fernandez de Simon, B. - 1996.** *Gel permeation chromatographic study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of Eucalytus spp.* Chromatographia, (42) 95-100.

**Carretero, A. - 2000.** *Compuesto fenolicos : Taninos.* Panorama Actual MED, 24 (235) 633-636.

**Celzard, A., Fierro, V., Amaral-Labat, G., Pizzi, A., Torero, J. - 2011.** *Flammability assessment of tannin-based cellular materials.* Polym. Degrad. Stab., (96) 4, 477-482.

**Celzard, A., Tondi, G., Lacroix, D., Jeandel, G., Monod, B., Fierro, V., Pizzi, A. - 2012.** *Radiative properties of tannin-based, glasslike, carbon foams.* Carbon (50) 4102-4113.

**Chen, C., Kennel, E., Stiller, A., Stansberry, P., Zondlo, J. - 2006.** *Carbon foam derived from various precursors.* Carbon, (44) 8, 1535-1543.

**Chen, X., Li, H., Luo, H., Qiao, M. - 2002.** *Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts.* Applied Catalysis A: General, 233 (1-2),13-20.

**Cheynier, V., Souquet, J.M., Le Roux, E., Guyot, S., Rigaud, J. - 1999.** *Size separation of condensed tannins by normal-phase-high-performance liquid chromatography.* Methods in enzymology, (299) 178-184.

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

**Corder, R., Mullen, W., Khan, N.Q., Marks, S.C., Wood, E.G., Carrier, M.J., Crozier, A. - 2006.** *Red wine procyanidins and vascular health.* Nature (444), 566.

**Deglise, X., Donnot, A. - 2004.** *Bois énergie.* Techniques de l'ingénieur.

**Donkin, M.J., Pearce, J. - 1995.** *Tannin analysis by near infrared spectroscopy.* J. Soc. Leather Technol. Chem., (79) 8-11.

**Drewes, E. et Roux, D.G. - 1963.** *Condensed tannins XV – Interrelations of flavonoid components in wattle-bark extract.* Biochem. J., 87(1) 167-172.

**Duthie, G.G., Duthie, S.S., Kyle, J.A.M. - 2000.** *Plant polyphenols in cancer and heart disease : implications as nutritional antioxidants.* Nutrition Research Reviews, (13) 79-106.

**Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. – 2013.** *Valorization of bark for chemicals and materials : A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, (26) 560-578.

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

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

**Garcia, R., Pizzi, A. - 1998 a.** *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. I. Final networks.* J. Appl. Polym. Sci, (70) 1083-1091.

**Garcia, R., Pizzi, A. - 1998 b.** *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. II. Polycondensation versus autocondensation.* J. Appl. Polym. Sci, (70) 1093-1109.

**Gibson, L.J., Ashby, M.F. - 1997.** *Cellular Solids. Structure and properties.* Second Edition, Cambridge University Press.

**González, R., Figueroa, J.M., Gonzalez, H. - 2002a.** *Furfuryl alcohol polymerization by iodine in methylene chloride.* European Polymer Journal, 38 (2), 287-297.

**González, R., Rieumont, J., Figueroa, J.M., Siller, J., Gonzalez, H. - 2002b.** *Kinetics of furfuryl alcohol polymerization by iodine in methylene dichloride.* European Polymer Journal, 38 (2), 281-286.

**Hagerman, A.E., Riedl, K.M., Jones, G.A., Sovik, K.N., Ritchard, N.T., Hartzfeld, P.W., Riechel, T.L. - 1998.** *High Molecular Weight Plant Polyphenolics (Tannins) as Biological Antioxidants*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, (46) 5, 1887-1892.

**Harkin, J.M., Row, J.W. - 1971.** *Bark and its possible uses*. U.S.D.A. Forest Service, Reserch Note FLP-091.

**Hartman. -1977.** *Manufacture of polyurethane foams derived from bark*. US Patent, US4032483 A.

**Haslam, E. - 1989.** *Plant polyphenols: vegetable tannins revisited*. Cambridge University Press, DEFRA.

**Hellsten, M. - 1986.** *The industrial applications of nonionic surfactants*. Tenside, Surfactants, Detergents, 23(6) 337-341.

**Hernes , P.J., Hedges, J.I. - 2000.** *Determination of cendensed tannin monomers in environmental samples by capillary gas chromatography of acid depolymerisation extracts*. Analytical chemistry (72) 5115-5124.

**Hillis, W.E., Urbach, G. - 1959.** *The reaction of catechin with polyphenols with formaldehyde*. J.Appl.Chem., (9) 665-673.

**Hon, D.N.S., Shiraish, N. - 2001.** *Wood and cellulosic chemistry, Chemistry of bark*. Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, New York.

**Host, S., Rocher, M. - 2001.** *Tensioactifs et oléagineux*. ADEME.

**IEA - 2012.** *Key world energy statistics*. "International Energy Agency".

**Jakobs, B., Breitzke, B., Stolz, M., Verzellino, R. - 2005.** *Low foaming surfactant systems for industrial applications*. SOFW Journal, 131(6), 63-68.

**Jerez, M., Pinelo, M., Sinelo, J., Núñez, M.J. - 2006.** *Influence of extraction conditions on phenolic yields from pine bark: assessment of procyanidins polymerization degree by thiolysis*. Food Chemistry, 94 (3), 406-414.

**Kamoun, C., Pizzi, A. - 2000 a.** *Mechanism of hexamine as a nonaldehyde polycondensation hardener, Part 1*. Holzforschung Holzverwertung, (52) 1, 16-19.

**Kamoun, C., Pizzi, A. - 2000 b.** *Mechanism of hexamine as a nonaldehyde polycondensation hardener, Part 2: Recomposition of intermediate reactive compound*. Holzforschung Holzverwertung, (52) 3, 66-67.

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

**Kariyone, T. - 1990.** *Properties and use of surfactants.* Yushi, 43(1), 76-79.

**Koumbi Mounanga, T. - 2008.** *Tensioactifs antioxydants originaux pour la formulation de produits de préservation du bois.* Thèse de doctorat, Université de Lorraine.

**Landrock, A.H., Okoroafor, M.O., Kaneyoshi, A., Kurt, C.F., Kadzuo, I. - 1995.** *Handbook of plastic foams. Types, Properties, Manufacture and Applications.* Noyes Publications, New Jersey.

**Lange, K. R. - 1999.** *Surfactants : A practical Handbook.* Hanser Fachbuch.

**Larpent, C. - 1995.** *Tensioactifs.* Techniques de l'ingénieur.

**Le Perchec, P. - 1994.** *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection.* Dossiers documentaires CNRS, Editions Nathan.

**Li, X., Basso, M.C., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. – 2012 a.** *Chemical modification of tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes.* Maderas, Cienc. Tecnol., (14) 3, 257-265.

**Li, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Nouen, D., Fierro, V., Celzard, A. - 2012 b.** *Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester).* J. Polymer Research, (19) 12, 19-21.

**Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, Celzard, A. – 2012 c.** *Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams.* Ind. Crops Prod., (37) 1, 389-393.

**Li, X., Srivastava, V.K., Pizzi, A., Celzard, A., Leban, J. - 2013.** *Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams.* Ind. Crops Prod., (43) 636-639.

**Lorinc, A. - 1974.** *Wetting- and emulsifying power of surfactant solutions.* Kolorisztikai Ertesito, (16) 11-12, 324- 337.

**Masson, E., Merlin, A., Pizzi, A. - 1996 a.** *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. I. Modified and nonmodified tannins.* J. Appl. Polym. Sci, (60) 263-269.

**Masson, E., Pizzi, A., Merlin, A. - 1996 b.** *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. III. Micellar reactions vs. Cellulose surface catalysis.* J. Appl. Polym. Sci, (60) 1655-1664.

**Masson, E., Pizzi, A., Merlin, M. - 1997.** *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. II. Flavonoid units effects.* J. Appl. Polym. Sci, (64) 243-265.

**Matamala, G., Smeltzer, W., Droguett, G., - 2000.** *Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark.* Corrosion Science, (42) 1351-1362.

**McLean, H., Gardner, J. - 1952.** *Bark extracts in adhesives.* J.A.F. Pulp Paper Mag. Can., (53) 9, 111-114.

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

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

**Merlin, A., Pizzi, A. - 1996.** *An ESR study of the silica-induced autocondensation of polyflavonoid tannins.* J. Appl. Polym. Sci, (59) 945-952.

**Muralidharan, D. - 1977.** *Spectrophotometric analysis of catechins and condensed tannins using Ehrlich's reagent.* J. Soc. Leather Technol. Chem., (81) 231-233.

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

**Nakagawa, K., Sugita, M. - 1999.** *Spectroscopic characterisation and molecular weight of vegetable tannins.* J. Soc. Leather Technol. Chem., (83) 261-264.

**Navarrete, P. - 2011.** *Adhésifs naturels à base de tanin, tanin/lignine, et tanin/gluten pour la fabrication de panneaux de bois.* Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy 1.

**Navarrete, P., Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L. - 2013.** *Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives.* J. Adh. Sci. Techn., (27) 22, 2462-2479.

**Oliva-Teles, M.T., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C.M. - 2005.** *Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques.* Analytica Chimica Acta, (537) 1-2, 47-51.

**Osman, Z., Pizzi, A. - 2002.** *Comparison of gelling reaction effectiveness of procyanidin tannins for wood adhesives.* Holz Roh Werkst., (60) 5, 328.

**Pasch, H. Pizzi, A., Rode, K. - 2001.** *MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins.* Polymer, (42) 18, 7531-7539.

**Pessoa Jr, A., Mancilha, I., Sato, S. - 1997.** *Acid hydrolysis of hemicellulose from bagasse.* Brazilian J. Chem. Eng., (14).

**Pichelin, F., Kamoun, C., Pizzi, A. - 1999.** *Hexamine hardener behaviour : effects on wood gluing, tannin and other wood adhesives.* Holz als Roh- und Werkstoff, (57) 5, 305-317.

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

**Pizzi, A. - 1977.** *Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives.* Ph.D. Thesis, University of the Orange Free State, Orange, South Africa.

**Pizzi, A. - 1978.** *The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood* J.Polym.Sci., (22) 8, 2397-2399.

**Pizzi, A. - 1980.** *Tannin-based Adhesives.* J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., (18) 247-315.

**Pizzi, A. - 1994.** *Advanced wood technology.* Marcel Dekker, New York.

**Pizzi, A. - 1999.** *Phenolic and tannin adhesives for panel products.* In : Proc., Inter. Contributions to Wood Adhesives Research, Forest Products Soc., Madison, 13-30.

**Pizzi, A. - 2006.** *Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding : opportunities and issues.* J. Adh. Sci. Techn., (20) 8, 829-846.

**Pizzi, A. - 2009.** *Polyflavonoid tannins self-condensation Adhesives for wood particleboard.* J. Adhesion, (85) 2-3, 57-68.  
**Pizzi, A., Meikleham, N. - 1995.** *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, (55) 1265-1269.

**Pizzi, A., Meikleham, Stephanou, A. - 1995.** *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II: cellulose effect et application.* J. Appl. Polym. Sci., (55) 929-933.

**Pizzi, A., Roux, D.G. - 1978.** *Resorcinol/wattle flavonoids condensates for cold-setting adhesives* J.Appl.Polym.Sci., (22) 8, 1945-54.

**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.

**Pizzi, A., Stephanou, A. - 1993.** *On the chemistry, behaviour, and cure acceleration of phenol-formaldehyde resins under very alkaline conditions.* J. Appl., Polymer Sci, (49), 2157-2170.

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

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

**Pizzi, A., Tekely, P. -1995.** *Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylenetetramine: CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR.* J. Appl. Polym. Sci, (56) 12, 1645-1650.

**Pizzi, A., Valenzuela, J., Westermeyer, C. - 1993.** *Non-emulsifiable, water-based diisocyanate adhesives for exterior plywood – Part 2: Theory application and industrial results.* Holzforschung, 47(1), 69-72.

**Plomley, K.F. - 1966.** *Tannin-formaldehyde adhesives.* Australia, Commonwealth Sci. Ind. Res. Organ. Div. For. Prod. Techn. Paper, (46) 16-19.

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

**Raquez J.M., Deleglise M., Lacrampe M.F., Krawczak P. - 2010.** *Thermosetting (Bio) materials derived from renewable resources: a critical review.* Progress in Polymer Science, (35) 487-509

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



**Rossouw, D.d.T. - 1979.** *Reaction kinetics of phenols and tannin with aldehydes*, Vol. M.Sc., University of South Africa.

**Rossouw, D.d.T., Pizzi, A., McGillivray, G. - 1980.** *The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tannins with aldehydes*. *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, (18) 3323-3343.

**Roux, D.G. - 1972.** *Recent advances in the chemistry and chemical utilization of the natural condensed tannins*. *Phytochemistry*, 11(4) 1219-1230.

**Roux, D.G. Ferreira, D., Botha, J.J., Garbutt, D.C.F. - 1976.** *Heartwood extracts of the black wattle (*Acacia mearnsii*) as a possible source of resorcinol*. *Appl. Polym.*, (28) 1365-1376.

**Roux, D.G., Ferreira, D., Hundt, H.K.L., Malan, E. - 1975.** *Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application*. *Appl. Polym.*, (28), 335-353.

**Roux, D.G., Paulus, E. - 1961.** *Condensed tannins VIII: The isolation and distribution of interrelated heartwood components of *Schinopsis* species*. *Biochem. J.*, (78) 758-759 ; (80) 62-63.

**Saayman, H.M. - 1971.** *Leather Industries Research Institute*. LIRI research bulletin 466, Grahamstown, South Africa.

**Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regana, A., Rodriguez-Gonzalez, M.A., Rubio-Alonso, F. - 2013a.** *Adsorbent tannin foams: New and complementary applications in wastewater treatment*. *Chem. Eng. J.*, (228) 575–582.

**Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regana, A., Rodriguez-Gonzalez, M.A., Rubio-Alonso, F. - 2013b.** *Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment*. *Ind. Crops Prod.*, (49) 507–514.

**Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Gibello-Pérez, P. - 2011.** *Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment*. *Chem. Eng. J.*, (168) 3 1241–1247.

**Sánchez-Martín, J., González-Velasco, J., Beltrán-Heredia, J. - 2009.** *Acacia mearnsii de Wild tannin-based flocculant in surface water treatment*. *J. Wood Chem. Technol.*, (29) 119–135.

**Sobisch, T. - 1994.** *Solubilization in aqueous solutions of surfactant mixtures*. *Tenside, Surfactants, Detergents*, 31(1), 36-38.

**Sproull, R.D., Bienkowski, P.R., Tsao, G.T. - 1986.** *Production of furfural from corn stover hemicellulose.* Biotech. Bioeng. Symposium. Wiley, 561-577.

**Szczurek, A., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. - 2013a.** *Mayonnaise, whipped cream and meringue, a new carbon cuisine.* Carbon, (58) 238-251.

**Szczurek, A., Fierro, V., Pizzi, A., Stauber, M., Celzard, A. - 2013b.** *Carbon meringues derived from flavanoid tannins.* Carbon, (65) 214-227.

**Szczurek, A., Fierro, V., Pizzi, A., Stauber, M., Celzard, A. - 2014.** *A new method for preparing tannin-based foams.* Ind. Crops and Prod., (54) 40-53.

**Thébault M., Pizzi A., Dumarçay S., Gerardin P., Freudon E., Delmotte L., - 2014.** *Polyurethanes from hydrolysable tannins obtained without using isocyanates.* Ind. Crops Prod., (59) 329-336.

**Thompson, D., Pizzi, A. - 1995.** *Simple <sup>13</sup>C-NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics.* J. Appl. Polym. Sci, (55) 107-112.

**Tondi, G., - 2009.** *Développement de résines de polycondensation à base de tannins pour produits industriels écologiques et innovants – Mousses rigides et produits de préservation bois.* Thèse de doctorat. Université Henri-Poincaré Nancy 1.

**Tondi, G., Blacher, S., Léonard, A., Pizzi, A., Fierro, V., Leban, J.M., Celzard, A. - 2009a.** *X-ray microtomography of tannin-derived organic and carbon foams.* Microscopy and microanalysis, 15 (5), 384-394.

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

**Tondi, G., Oo, C.W., Pizzi, A., Trosa, A., Thevenon, M.F. - 2009c.** *Metal adsorption of tannin based rigid foams.* Industrial Crops and Products, 29 (2-3), 336-340.

**Tondi, G., Pizzi, A. - 2009.** *Tannin-based rigid foams: characterisation and modification.* Ind. Crops and Prod., (29) 356-363.

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

**Tondi, G., Pizzi, A., Pasch, H., Celzard, A., - 2008b.** *Structure degradation, conservation and rearrangement in the carbonisation of polyflavonoid tannin/furanic*

*rigid foams – A Maldi-Tof investigation.* Polymer degradation and Stability, (93) 5, 968-975.

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

**Walker, J.F. -1964.** *Formaldehyde.* New York : Reinhold Publ. Corp.

**Wang, H., Han, X., Yu, C., Wang, Y., Ma, L. - 2006.** *Antifoaming study on copolymer starch- PVA coated material.* Zhongguo Turang Yu Feiliao, (3) 31-34.

**Wu, X. Q., Schork, F. J. - 2001.** *Kinetics of miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic and anionic surfactants.* J. App. Polymer Sci, 81(7), 1691-1699.

**Yazaki, Y., Collins, P.J. - 1994.** *Wood adhesives based on tannin extracts from barks of some pine and spruce species.* Holz als Roh- und Werkstoff, (52) 5, 307-310.

**Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Du, G., Celzard, A. - 2010a.** *Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based foams. Part I : Cell structure.* Mat. Chem. Phys., (122) 175-182.

**Zhao Y., Yan N., Feng M. - 2010b.** *Characterization of phenol-formaldehyde resins derived from liquified lodgepole pine barks.* Int. J. Adhesion and Adhesives, (30) 8, 689-695.

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



# RESUME

---

Les mousses rigides constituent une classe très importante de matériaux de par leur large champ d'applications et de leur poids économique considérable. Le développement de mousses à base de tannins a permis d'obtenir des matériaux issus à 90% de produits naturels. Dans ce travail, un type de tannins très réactif dit « procyanidine », a été employé. Les formulations et la technologie de fabrication de mousses rigides ont été développées à partir de tannins extraits d'écorce de pin et d'épicéa. Dans un premier temps, la composition et la réactivité des tannins ont été étudiées. Ensuite, l'étude du processus de moussage des résines à base de ces tannins a permis l'élaboration d'une large gamme de mousses rigides tannin-furanique. Leur excellente résistance au feu, leur résistance mécanique et leur haute performance thermique en font des matériaux d'isolation de haute qualité. Ces mousses peuvent également être employées comme absorbeurs acoustiques. De plus, de nouveaux solides cellulaires à base de tannins et de protéine ont également été développés, proposant ainsi un nouveau type de matériaux issu de produits naturels.

**Mots clés :** *tannins, procyanidine, mousse rigide, matériaux poreux, polymère naturel, écorce*

# ABSTRACT

---

Rigid foams constitute a very important class of materials considering their wide application range and their considerable economic impact. The development of tannin-based foams provided materials made from 90% natural products. In this work, a type of tannins highly reactive, namely « procyanidin », was used. First, tannins composition and reactivity were studied. Then, the foaming process investigation of tannin-based resins leads to a wide panel of tannin-furanic rigid foams. Their excellent fire resistance, mechanical resistance and high thermal performance make them high quality insulation materials. These foams are also suitable for other applications such as acoustic absorption. Thus, new cellular solids from tannin and protein were also developed, offering a new type of materials derived from natural products.

**Key words :** *tannins, procyanidin, rigid foam, porous materials, natural polymer, bark.*