AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Collège Sciences et Techniques **Ecole doctorale RP2E**

THÈSE

Présentée devant l'Université de Lorraine

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Ecole doctorale RP2E

Spécialité: Sciences du Bois et des Fibres

par

Xinjun LI

Mousses rigides et élastiques à base de tannins et d'albumine — Préparation, caractérisation et modification

Sous la responsabilité d'Antonio PIZZI et Vanessa FIERRO

Soutenue publiquement le 12 juin 2013

Rapporteurs :

M. Bertrand Charrier, Professeur à L'Université de Pau et du pays de l'Adour

M. Frédéric Pichelin, Professor in HSB, University of Applied Science, Bernier, Switzerland

Examinateurs :

M. Antonio Pizzi, Professeur à l'ENSTIB, Université de Lorraine

Mme Vanessa Fierro, Chargée de Recherches CNRS

Mme Marie-France Thevenon, Chercheur au CIRAD, Montpellier

M. Guanben Du, Professor and vice president in Southwest Forestry University, China

Thèse préparée au LERMAB-ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, 88051 Épinal

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à terminer mes études dans de très bonnes conditions à l'ENSTIB.

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. Antonio Pizzi, mon directeur de thèse, qui m'a donné beaucoup d'aide et a répondu régulièrement à mes questions tout au long de mes études de Doctorat. Pendant ces trois années, j'ai vraiment beaucoup appris avec lui, non seulement des connaissances professionnelles mais aussi les attitudes à avoir face à des résultats pas toujours optimaux. Ses encouragements et sa confiance, comme des trésors précieux, seront toujours dans ma mémoire.

Je remercie également la Dr. Vanessa Fierro et le Pr. Alain Celzard, mes co-encadrants, qui m'ont donné beaucoup d'aide pour le démarrage de mon projet professionnel en Doctorat. Ils étaient toujours très patients avec moi quand j'avais besoin d'aides et de conseils.

Je tiens particulièrement à remercier le Pr. Hisham Essawy et la Dr. Beatrice George, qui m'ont beaucoup soutenu pendant mes études.

Ainsi que tous mes amis: Annie, Andrzej et Anna, Alix, Arnaud, César et Karin, Clément, Cecilia, Flavia, Gisèle, Paola et Jérôme, Marion, Ummi, Van Dan, Weigang, Zhou. Grâce à leur sympathie et à leurs chaleureuse amitié, j'ai passé une période très heureuse à Epinal.

Finalement je tiens à exprimer des remerciements particuliers à ma famille : mes parents et ma sœur pour leur encouragement et leur soutien.

Liste des Publications

1. Basso, M.C., **Li, X.**, Fierro, V., Pizzi, A., Giovando, S. and Celzard, A. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. *Advanced Material Letters* 2011. 2(6), 378-382.

2. **Li, X.**, Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A. Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams. *Carbon* 2012. 50(5), 2026-2036.

3. **Li, X.**, Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A. Chemical modification of Tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. *Maderas-Ciencia Y Tecnologia* 2012. 14(3), 257-265.

4. **Li, X.**, Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V. and Celzard, A. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. *Industrial Crops and Products* 2012. 37(1), 389-393.

5. **Li, X.**, Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V. and Celzard, A. Insulation rigid and elastic foams based on albumin. *Industrial Crops and Products* 2012. 37(1), 149-154.

6. **Li, X.**, Pizzi, A., Lacoste, C., Fierro, V. and Celzard, A. Physical properties of tannin/furanic resin foamed with different blowing agents. *Bioresources* 2013. 8(1), 743-752.

7. **Li, X.**, Srivastava, V.K., Pizzi, A., Celzard, A. and Leban, J. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. *Industrial Crops and Products* 2013. 43, 636-639.

8. Zhou, X., Pizzi, A., Sauget, A., Nicollin, A., **Li, X.**, Celzard, A., Rode, K. and Pasch, H. Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them. *Industrial Crops and Products* 2013. 43, 255-260.

Publications acceptées

9. **Li, X.**, Essawy, H.A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Nouen, D., Fierro, V. and Celzard, A. Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester). *Journal of Polymer Research* 2012.

10. Zhou, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., **Li, X.**, Rode, K., Radke, W. and Du, G. Upgrading of MUF adhesives for particleboard production using oligomers of hyperbranched poly(amine-ester). *Journal of Adhesion Science and Technology* 2012.

Publications soumises

11. **Li, X.**, Nicollin, A., Pizzi, A., Zhou, X., Sauget, A., and Delmotteb L., Natural tannin/furanic thermosetting moulding plastics. *RSC Advanced*

12. **Li, X.**, Pizzi, A., Celzard, A. and Fierro, V., Formaldehyde-free prorobitenidin/profisetinidin tannin/furanic foams based on alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde. En attente de certification finale du brevet.

Brevet

Li, X., Pizzi, A., Fierro, V., and Celzard, A. Mousses naturelles tannin-furaniques utilisant un aldéhyde alternatif au formaldéhyde ‘glutaraldehyde’, Demande de brevet français Nr. 1350358, déposée 16 janvier (2013)

Sommaire

1 INTRODUCTION 5

1.1 Les tannins 5

1.1.1 Rôle naturel et propriétés 5

1.2.1 Classification générale des tannins 7

1.1.3 Réactivité 12

1.2 L'alcool furfurylique 23

1.2.1 La source de l'alcool furfurylique 24

1.2.2 Réactivité de l'alcool furfurylique 25

1.2.3 Réactivité de l'alcool furfurylique avec le formaldéhyde 27

1.2.4 Réactivité de l'alcool furfurylique avec les tannins 27

1.3 Les mousses solides 29

1.3.1 Classification, propriétés et applications 31

1.3.2 Les mousses à base de tannins 33

1.4 Les mousses carbone 42

1.4.1 Les charbons actifs 45

1.4.2 Le carbone vitreux 45

1.4.3 Les mousses de carbone 46

1.4.4 Les mousses de carbone à base de tannins 48

1.5 Objectifs de cette thèse 56

2 REFERENCES 57

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS 65

3.1 Modification et caractérisation de mousses tannin/furanique 67

3.1.1 La modification des mousses rigides à base de tannins par des isocyanates et des polyuréthanes 67
3.1.2 Etudes de la structure cellulaires des carbones vitreux 79
3.1.3 Modification des mousses rigides à base de tannins en utilisant des oligomères d'un polymère hyperramifié (ester-amine) 93
3.1.4 Mousses rigides tannin/ furanique renforcées par des nanotubes de carbone 119
3.1.5 Propriétés physiques des mousses tannin/furanique avec différents agents gonflants 125

3.2 Mousses rigides à bases de tannins sans formaldéhyde 137
3.2.1 Mousses vertes, sans formaldéhyde, pour l'isolation thermique 137
3.2.2 Mousses rigides à base de tannins de type prorobitenidine/profisetinidine sans formaldehyde 143

3.3 Synthèse et caractérisation de mousses à base de proteines (albumine) 177
3.3.1 Mousses rigides et élastiques à base d'albumine pour isolation thermique 177
3.3.2 Mousses élastiques à base de tannins naturels et protéines biosourcées 185

4 CONCLUSIONS GENERALES 193

4.1 Structure cellulaire 193

4.2 Propriétés mécaniques 193

4.3 Mousses sans formaldéhyde 194

4.4 Les mousses à base d'albumine 194

4.5 Perspectives 195

5 APPENDICES 197

5.1 Panneaux sandwich mousse de tannin/composites assembés avec un adhésif à froid à base de tannin 197

5.2 Plastiques thermodurcissables tannin/furanique pour moulage 205

RESUME

Les mousses solides, en raison de leur faible densité et de leur structure cellulaire, sont des produits commerciaux ayant de plus en plus d'intérêt. Depuis quelques décennies, différentes méthodes pour préparer des mousses à base de matières biosourcées ont été préparées et caractérisées, telles que la lignine, l'amidon et les tannins. Du fait de leur faible coût, de leur bonne résistance à la compression, de leur fort pouvoir isolant et de leur résistance au feu, les mousses tannin/furanique constituent une alternative très intéressante aux mousses phénoliques et aux polyuréthanes dans diverses applications. Par ailleurs elles sont constituées à 95 % de matériaux naturels et sont composées de deux matières premières principales : a) des tannins flavonoïdes de type prorobinetinidine ou profisétinidine notamment issus d'écorce ou de bois d'arbres et b) de l'alcool furfurylique obtenu par réduction catalytique du furfural, un dérivé naturel obtenu par l'hydrolyse de sucres issus de déchets agricoles.

Cependant, les mousses tannin/furanique sont : a) moins résistantes mécaniquement que les mousses synthétiques telles que phénoliques et polyuréthanes; b) potentiellement toxiques si le formaldéhyde utilisé pour les formuler est libéré dans l'environnement ; c) par ailleurs, des mousses légèrement élastiques seraient un plus. Dans cette thèse, des modifications et les caractérisations associées des mousses tannin/furanique sont apportées pour résoudre ces défauts. Ce travail a été réalisé en quatre étapes principales :

1) Etude et compréhension de la relation structure – propriétés des mousses. Dans ce but, les agents gonflants tels que le diéthyléther, le pentane, et des isocyanates et des polyuréthanes ont été particulièrement étudiés.
2) Du noir de carbone, des nanotubes de carbone, de l'argile micronisé, des oligomères d'un polymère hyperramifié (ester-amine), des isocyanates et des polyuréthanes ont été ajoutés dans les formulations des mousses pour tenter d'améliorer leurs propriétés mécaniques et modifier leurs structures cellulaires.
3) Le glutaraldéhyde et le glyoxal ont été essayés pour remplacer le formaldéhyde et préparer ainsi des mousses exemptes de formaldéhyde.
4) Une nouvelle mousse, la mousse d'albumine, a été préparée, caractérisée et optimisée.

1 Introduction

1.1 Les tannins

1.1.1 Rôle naturel et propriétés

Les tannins sont des substances naturelles polyphénoliques utilisés par les plantes pour se défendre des insectes et des champignons. Ils sont des produits qui se trouvent dans toutes les plantes en différentes proportions. Les écorces des arbres, plus particulièrement la partie interne, et le peau de raisin, contiennent en général la quantité la plus significative, mais les tannins sont présents dans l'ensemble du cytoplasme de toutes les cellules végétales (Haslam, 1989) (figure 1). Les tannins sont considérés comme étant le quatrième groupe de composés d'origine végétale le plus abondant après la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, représentant ainsi une part importante du carbone de la biomasse terrestre (Hernes & Hedges, 2000; Kraus et al., 2003).

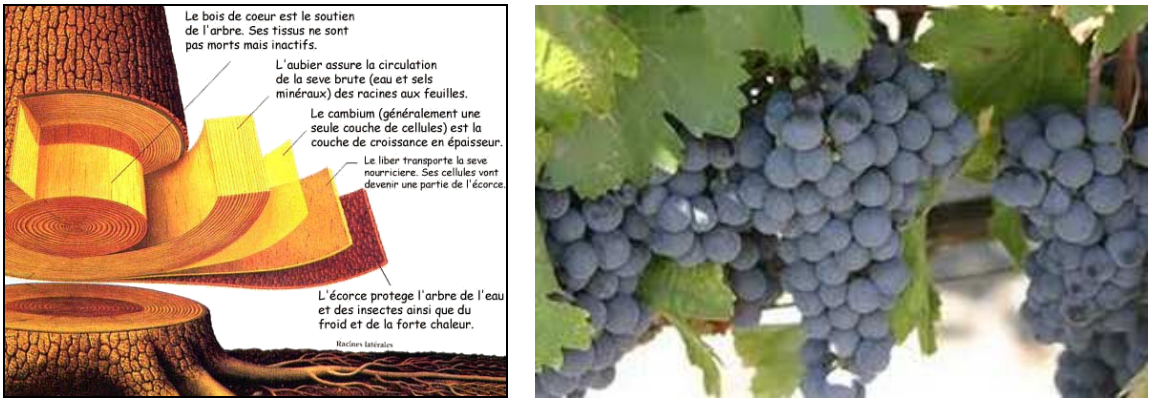


Figure 1 Les extractibles se trouvent principalement dans l'écorce et les peaux de raisin.

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



Foret



Bois



découpage du bois



Ecorces

Extraction du tannin

Préconcentration et décantation des bouillons + Concentration des bouillons



Séchage par atomisation

Figure 2 Procédé traditionnel d'extraction de tannins.

stockent leurs tannins dans toute la structure. Dans la figure 2, un exemple de procédé d'extraction de tannin à partir d'écorces est présenté (Navarrete, 2011; Tondi, 2009).

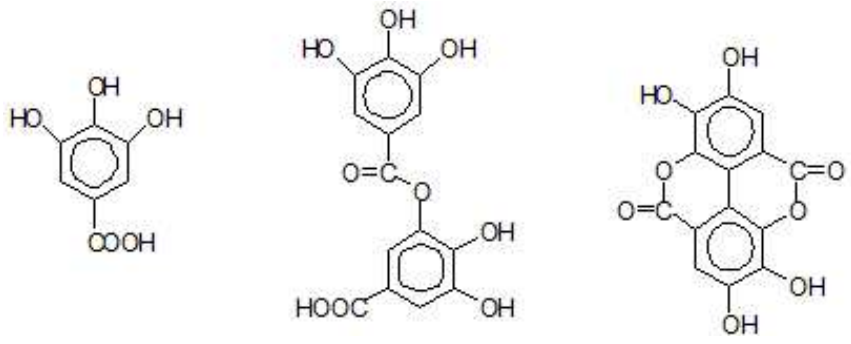
1.2.1 Classification générale des tannins

La structure chimique de tannins est très variable, mais comporte toujours une partie polyphénolique; Du point de vue de la composition chimique, on distingue deux grandes familles de tannins: les tannins hydrolysables et tannins condensés.

1.1.2.1 Tannins hydrolysables

Les tannins hydrolysables, comme la dénomination l'indique, sont constitués de produits phénoliques simples: ce sont des esters d'acide gallique et de ses dimères (acide digallique, acide ellagique) et de monosaccharides (surtout le glucose). Les tannins hydrolysables sont souvent divisés en gallotannins, conduisant à de l'acide gallique après hydrolyse ou en ellagitannins libérant de l'acide ellagique après hydrolyse (Jurd, 1962) (figure 3).

Des tannins hydrolysables ont déjà été utilisés comme substituts partiels du phénol dans la fabrication de résines phénol formaldéhyde (Kulvik, 1977; Kulvik, 1976), néanmoins leur utilisation est limitées au domaine des colles du fait de leur basse réactivité avec le formaldéhyde. L'utilisation des tannins hydrolysables de châtaignier et de tara est importante dans l'industrie du tannage.



Acide gallique Acide digallique Acide ellagique

Figure 3 Différents types de tannins hydrolysables

1.1.2.2 Tannins condensés

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 & Roux, 1963; Roux & Paulus, 1961) et à des carbohydrates, dont la plus ou moins grande proportion influence la viscosité et la réactivité du tannin. Il est possible d'obtenir deux types d'anneau A et deux types d'anneau B : Anneau A type résorcinol et anneau B type catéchol : profisetinidine (l'élément de base est le fisetinidol), comme le montre le schéma dans figure 4.

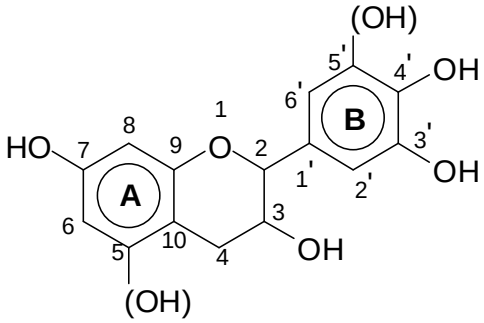


Figure 4 Schéma d'un flavonoïde et sa numérotation

Ce type de tannins est produit dans le métabolisme normal des végétaux ce qui explique qu'ils sont considérés comme physiologiques et sont largement distribués dans le monde végétal (Pizzi, 1983). Ils peuvent être présents dans les écorces, les tiges, le phloème, les graines, les feuilles et aiguilles des plantes dicotylenes (Zucker, 1983). Ils sont toujours constitués d'un mélange de quatre types de polyflavonoïdes (figure 5) en proportions diverses.

Ainsi, pour les noyaux A, la fréquence de noyau de type phloroglucinol par rapport au type résorcinol permet de prévoir la réactivité du tannin avec un aldéhyde et de présager de la qualité du réseau d'enchevêtrement. Pour le noyau B, la fréquence des noyaux de type pyrogallol par rapport au type catéchol influe sur l'ouverture de l'hétérocycle pyranique et détermine le type de réarrangement à envisager pour la structure sous conditions alcalines ou basiques (Pizzi & Stephanou, 2003a; Pizzi & Stephanou, 2003b).

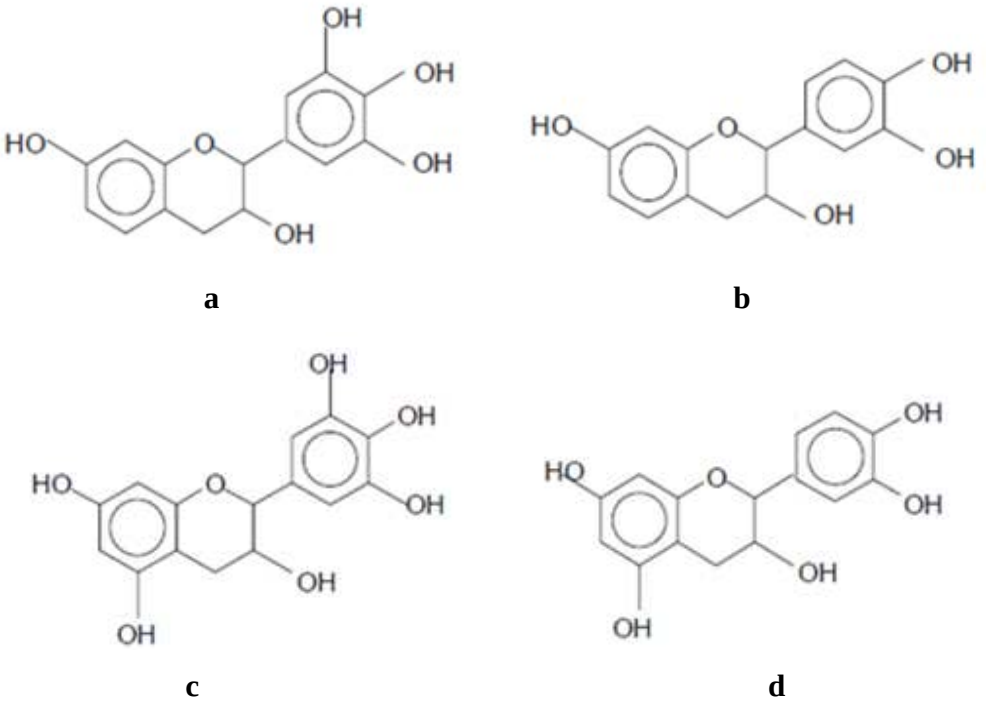


Figure 5 Quatre représentations possibles des structures de type monoflavonoïde (Pizzi 1983). [a] Noyau A de type résorcinol et noyau B de type pyrogallol; [b] noyau A de type résorcinol et noyau B de type catéchol; [c] noyau A de type phloroglucinol et noyau B de type pyrogallol; [d] noyau A de type phloroglucinol et noyau B de type catéchol.

Une technique d'analyse ^{13}C RMN des tannins condensés a permis de mettre en évidence les types de polyflavonoïdes rencontrés pour un tannin déterminé. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de différencier les prodelphinidines des procyanidines, ni les prorobinetinidines des profisetinidines (Thompson & Pizzi, 1995). C'est la raison pour laquelle on compare [prodelphinidines + procyanidines] à [prorobinetinidines + profisetinidines]. Ces tannins sont des polyflavonoïdes de nature polyphénolique qui peuvent durcir par réaction avec le formaldéhyde (Pizzi, 1983) au par autocondensation induite (Meikleham & Pizzi, 1994).

De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de ces tannins condensés (Roux, 1972; Roux et al., 1975). Ils sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles: colles pour produits bois ou teintures pour cuir (Pizzi, 1983). Ils sont composés majoritairement d'unités répétées de flavan-3-ols,

comme profisétidine, prorobinétidine, procyanidine, prodelphinidine, et de petites fractions de sucres simples et autres polysaccharides, des carbohydrates, ainsi que des traces d'amino et imino acides. 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 du noyau 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 entre elles par des liasons C4-C6 ou C4-C8. La première liaison prédomine dans les tannins composés principalement de profisétidines [résorcinol noyau-A: catéchol noyau-B] et prorobinétidines [résorcinol noyau A: pyrogallol noyau-B]. Par ailleurs, les unités répétées dans les procyanidines [phloroglucinol noyau-A; catéchol noyau-B] et prodelphinines [phloroglucinol noyaux A; pyrogallol noyau-B] sont liées aux liaisons C4-C8 (Meikleham & Pizzi, 1994; Pizzi, 1994). On parle réellement de tannins condensés pour une répétition de 3 à 8 unités de flavonoïdes.

Les centres nucléophiles dans le noyau A de l'unité flavonoïde tendent à être plus réactifs que ceux présents dans le noyau B. Ceci est dû aux substituts hydroxyles voisins, qui entrainent une activation dans le noyau B sans effets spécialement localisés contrairement à ceux observés dans le noyau A (Pizzi & Mittal, 2003). Les C6 et/ou C8 libres dans le noyau A sont les sites qui réagissent avec le formaldéhyde, du fait de leur forte nucléophilie pour former des colles.

Les carbohydrates simples (hexoses, pentoses et disaccharides) ainsi que des glucuronates complexes (gommes hydrocolloïdales) sont souvent présents en quantités suffisamment élevées pour influencer les propriétés physiques et chimiques (viscosité, réactivité).

Les tannins condensés constituent plus de 90% de la production mondiale des tannins (actuellement de 220 000 tonnes par an); ils se sont révélés, par ailleurs, très intéressants dans la préparation d'adhésifs et de résines car les réseaux polymères formés sont denses et présentent de bonnes propriétés.
Les tannins condensés suivants sont commercialement exploités (Pizzi, 1994):

- Acacia [mimosa, extraction à partir de l'écorce]. L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride acétique et de la soude caustique;

- Schinopsis [québracho, extraction à partir du bois]. L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride maléique et de la soude caustique;
- Tsuga [Hemlock, extraction à partir de l'écorce];
- Rhus [extrait de Sumac];
- Pinus [Pin radiata, extraction à partir de l'écorce].

Il convient de citer également les tannins extraits de diverses variétés de pin et de pécan (Carya Illinoensis).

Table 1 Classification des différents types de tannins condensés(Tondi, 2009)

Extraits	*Types des flavonoïdes*	*Enchaînement*	*Degré de polymérisation*	*Aspect*
Mimosa (*Acacia Mearnsii ou mollissima*)	prorobinetinidine	4-6	Elevé	
Quebracho (*Schinopsis Balansae*)	profisetinidine	4-6	Elevé	
Pin (*Pinus Radiata*)	procyanidine	4-8	Très Elevé	
Pecan (*Carya Illinoensis*)	procyanidine	4-8	Très Elevé	
Gambier (*Uncaria Gambir*)	procyanidine	4-8	Bas	

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

1.1.3 Réactivité

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. La bromation se produit préférentiellement en C8 sur la [+]-tétra-O-méthylcatéchine (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 devient 8>6>>6' (figure 6A). Cependant, pour le résorcinol équivalent, cas de la [-]-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient 6>8>>6' (figure 6B).

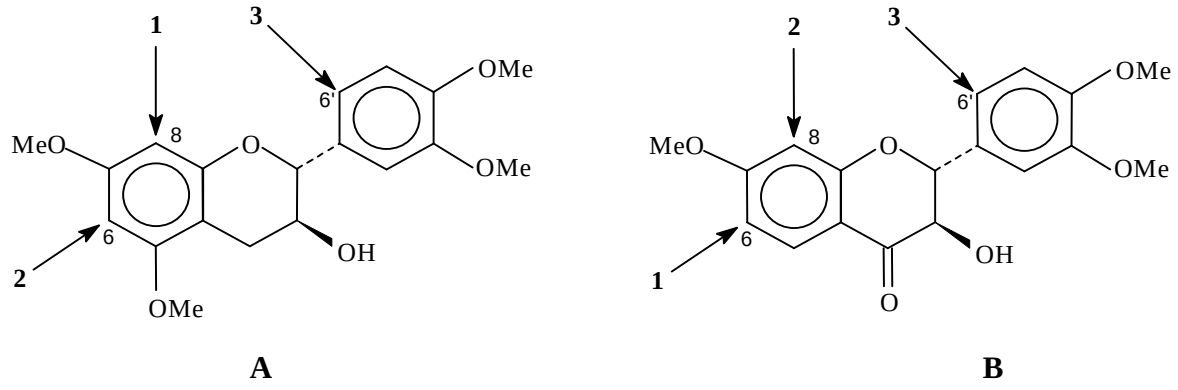


Figure 6 Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation

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

des biflavonoïdes, et confirmée par les réactions de modèles phénoliques, n'est cependant pas respectée à un degré de réticulation supérieur.

1.1.3.1 Avec aldéhydes

Le formaldéhyde réagit avec des tannins pour amorcer la polymérisation à travers des ponts méthylène dans les sites actifs des molécules de flavonoïdes, principalement les noyaux A (figure 7) (Pizzi & Mittal, 2003). 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 [≈ 10] (Roux et al., 1975). Ceci est dû aux groupements hydroxyles qui provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A. Parfois, les noyaux B de type catéchol sont réactifs à températures plus élevées (Osman & 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 & Roux, 1978).

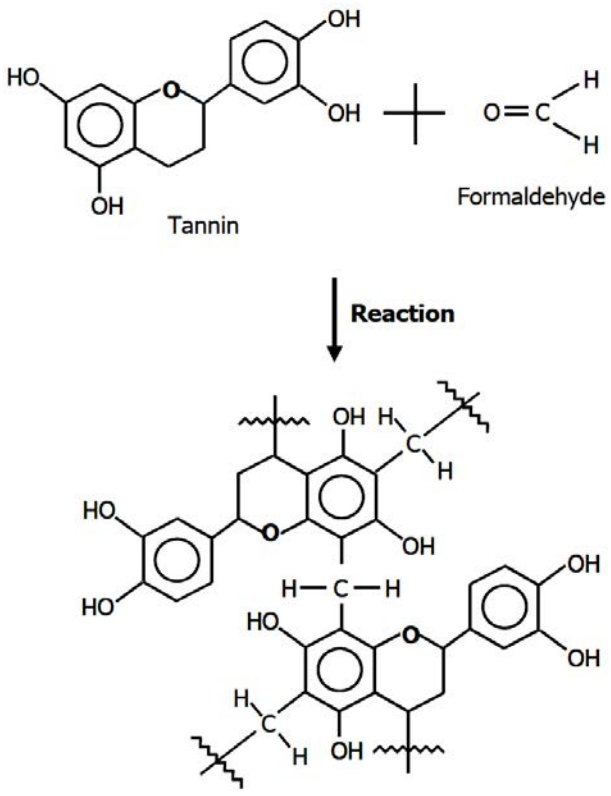


Figure 7 Mécanisme de réaction entre un tannin et le formaldéhyde

Il a été démontré que les tannins polyphénoliques réagissent avec le formaldéhyde, même à température ambiante. Toutefois, la réactivité de différents tannins varie considérablement (Roffael et al., 2000). Pendant la réaction des tannins polyflavonoïdes avec le formaldéhyde, deux réactions compétitives peuvent se produire : (i) La réaction de l'aldéhyde avec les tannins condensés à proprement parler; (ii) la formation d'un nombre important de ponts de type méthylène éther (-CH_2OCH_2-) instables à partir du formaldéhyde non réagi. Ces ponts sont aisément réarrangés pour former des ponts méthylène [-CH_2-] avec libération de formaldéhyde (Pizzi & Mittal, 2003).

En pratique, seuls les noyaux A interviennent dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, il suffit d'un faible degré de condensation avec le formaldéhyde pour que la taille et la configuration des molécules de tannins leur imposent l'immobilité, ceci à un point tel que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir un pont de type méthylène (Roux et al., 1975). Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où des faiblesses et fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tannins-formaldéhyde. Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont capables de réagir avec le formaldéhyde (Pizzi, 1977). Ainsi, lors de l'étude de molécules modèles à température ambiante, Pizzi a observé la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de trimères résorcinol-formaldéhyde. Ceci indique qu'en dépit d'une participation limitée des noyaux B dans la formation d'un réseau tridimensionnel tannin-formaldéhyde, un tel réseau reste toujours faible.

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

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

un haut degré de réticulation ne conférant cependant pas au réseau une force comparable à celle obtenue grâce à l'addition de résines synthétiques (Osman & Pizzi, 2002).

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

A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais également en C2' et C6' des noyaux B de type catéchol ou pyrogallol bien que plus lentement. La Figure 7 (Meikleham & Pizzi, 1994), montre la dépendance du temps de gel du tannin de Mimosa avec le paraformaldéhyde en fonction du pH à 100°C (figure 8).

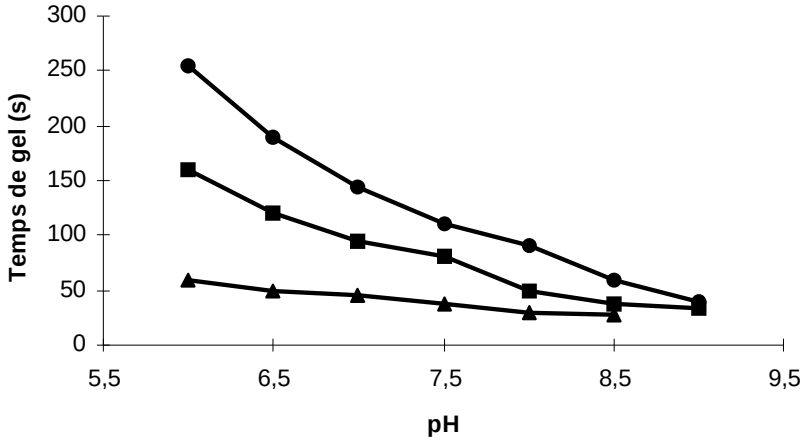


Figure 8 Temps de gel tannin-paraformaldéhyde en fonction du pH (Meikleham & Pizzi, 1994).

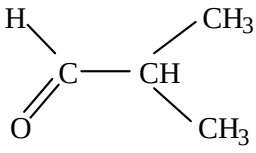
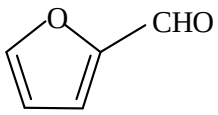
Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement utilisé lors de la préparation et du durcissement d'adhésifs à base de tannins. Il est normalement additionné aux tannins en solution, au pH désiré, sous la forme de formaline liquide ou sous la forme du paraformaldéhyde polymère, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin.

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

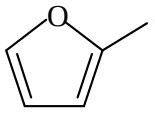
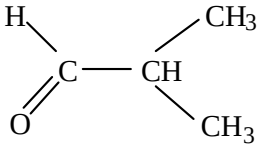
La recherche pour diminuer ou éliminer complètement les émissions de formaldéhyde provenant de produits collés à base de bois, a été articulée autour de deux axes principaux: (a) L'utilisation de durcisseurs qui n'émettent pas de formaldéhyde, et (b) l'autocondensation des tannins.

Le glutaraldéhyde réagit quant à lui avec les tannins en formant un précipité beaucoup plus lentement que le formaldéhyde. 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). Les mêmes études ont été menées sur des modèles simples, à savoir : le résorcinol, le phloroglucinol et le catéchol. Les tannins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde et le glyoxal.

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 (Tondi, 2009):

$$HCHO >> CH_3CHO,\ CH_3CH_2CH_2CHO > CH_3CH_2CHO >$$  $>$  .

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

. $HCHO >>$  $>> CH_3CHO > CH_3CH_2CHO >$  .

1.1.3.2 Avec dialdéhyde

Le glutaraldéhyde réagit quant à lui avec les tannins en formant un précipité beaucoup plus lentement que le formaldéhyde. 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). Les mêmes études ont été menées sur des modèles simples, à savoir : le résorcinol, le phloroglucinol et le catéchol. Les tannins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde et le glyoxal.

Le glyoxal présente plusieurs avantages importants sur le formaldéhyde. Sa toxicité est si basse qu'il est classé comme composé non-toxique par tous les organismes de santé. Ainsi, alors que le LD50 du formaldéhyde est d'environ 70-140 mg/kg, les valeurs de glyoxal s'échelonnent de 3000 à 9000 mg/kg (Organisation Mondiale de la Santé 2004). Son caractère biodégradable fait qu'il peut être rapidement transformé par les bactéries ou les champignons. En outre, le glyoxal n'est pas volatil, contrairement au formaldéhyde, éliminant ainsi la possibilité d'émission nocive du gaz pendant la fabrication des panneaux ou leur utilisation. Il est produit en grandes quantités et reste par conséquent aussi bon marché que le formaldéhyde. Le principal inconvénient du glyoxal est sa réactivité avec les phénols, l'urée et la mélamine qui est plus basse que celle observée avec le formaldéhyde (Ballerini et al., 2005).

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

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

considérablement plus basses pour le premier système. L'utilisation de ce durcisseur peut être envisagée dans des applications pour lesquelles le formaldéhyde est interdit (Tondi et al., 2009b).

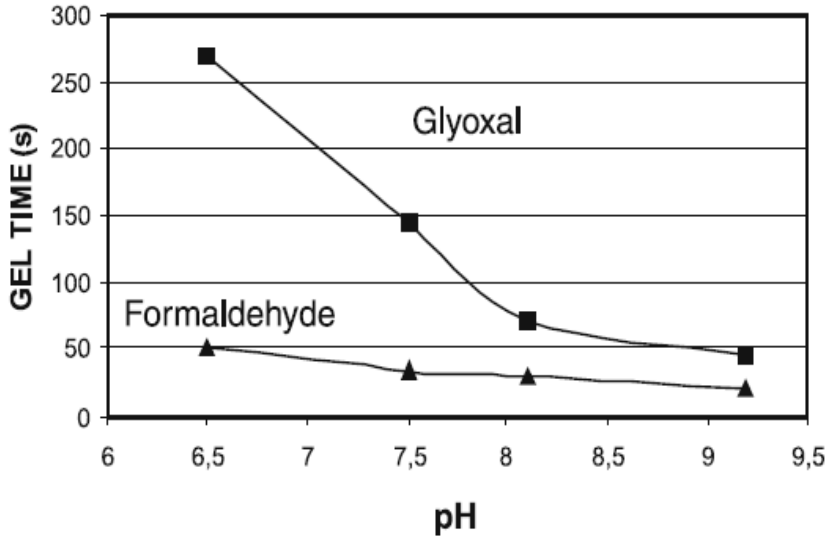


Figure 9 Temps de gel en fonction du pH de colles à base de tannin de pin radiata avec 8% de paraformaldéhyde et 9% de glyoxal (Ballerini et al., 2005).

1.1.3. 3 L'autocondensation de tannins

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 10.

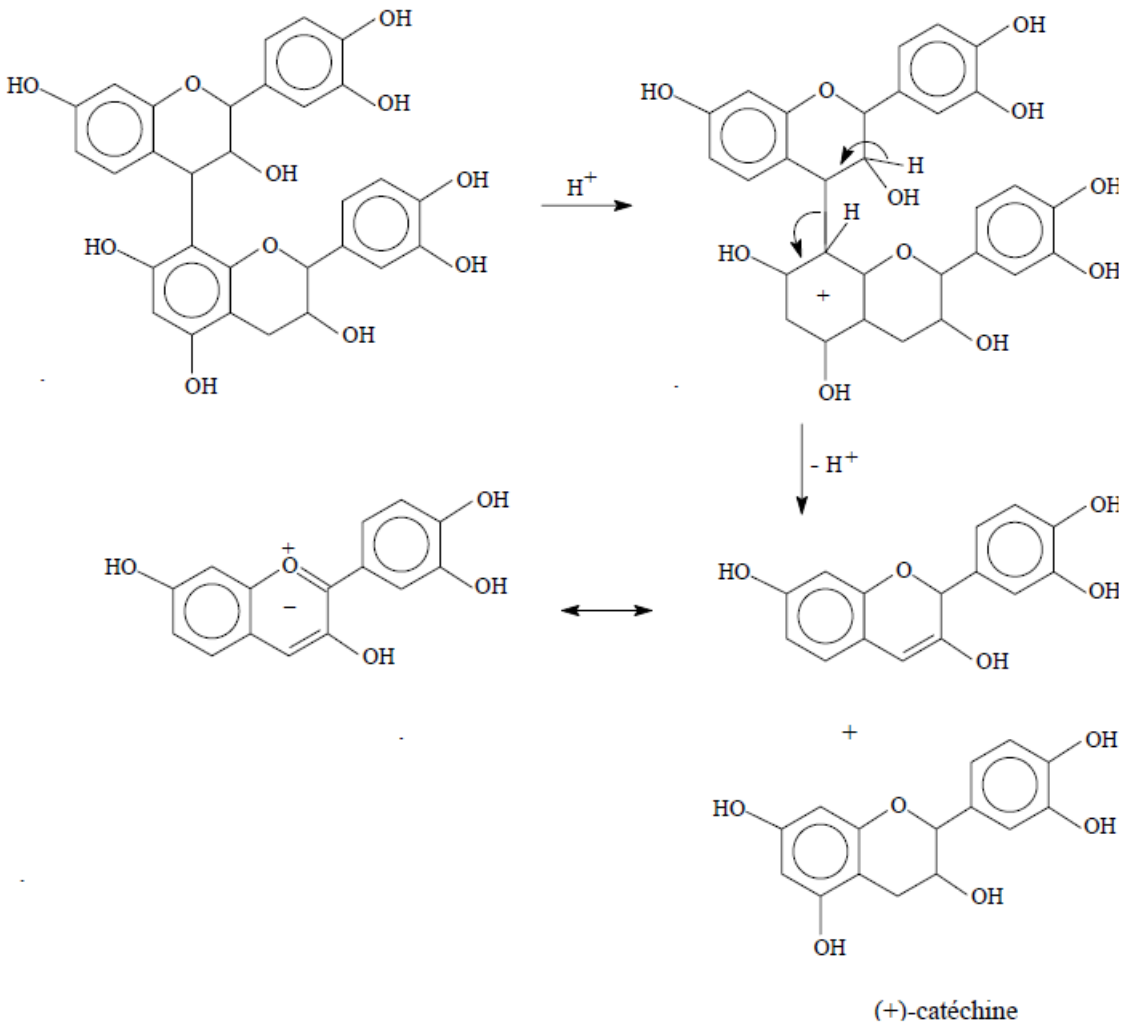


Figure 10 Dégradation des tannins à catéchine et anthocyanidine (Pizzi, 1983).

La deuxième réaction est une condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther) (Roux et al., 1975). Les ions p-hydroxybenzylcarbonium (figure 11) créés se condensent alors avec les sites nucléophiles d'autres unités de tannin pour former les phlobaphènes.

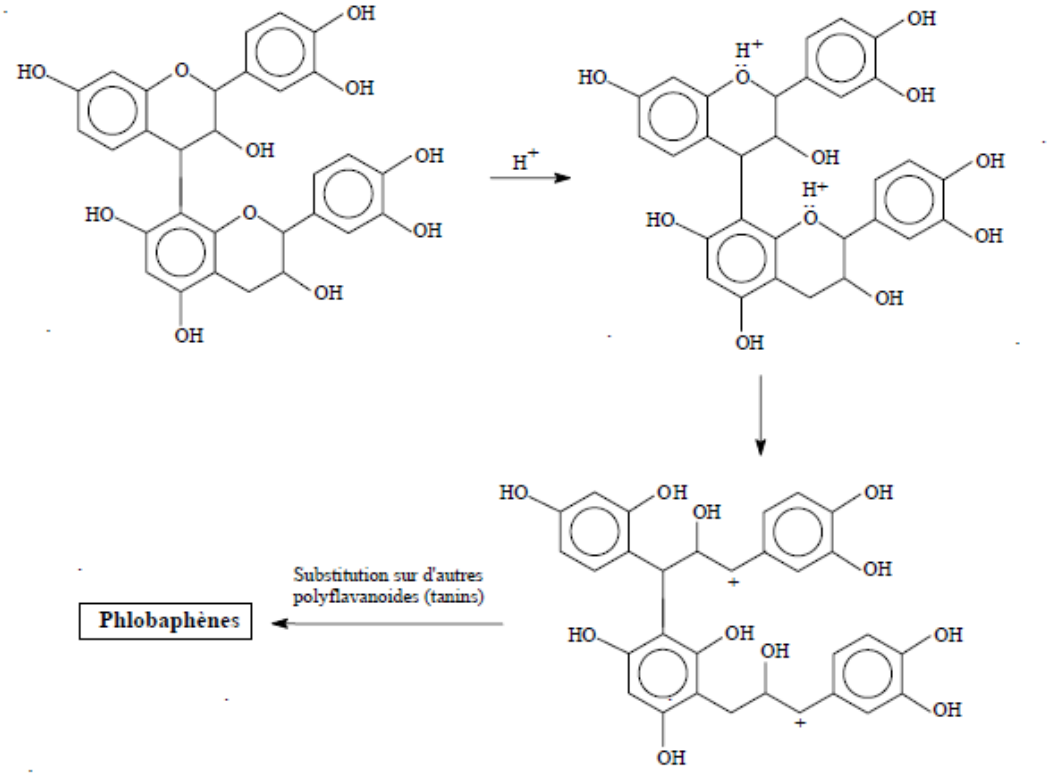


Figure 11 Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles (Pizzi, 1983).

En milieu alcalin, les tannins sont également susceptibles de réagir de deux manières différentes. La première réaction (figure 12) est la rupture de la liaison interflavanoïde 4-8. Cette réaction intervient dans les tannins de pin et de noix de Pécan, 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 13) est une autocondensation partielle due à l'augmentation de réactivité provoquée par l'ouverture de l'hétérocycle. Récemment, il a été montré que les tannins de noix de pécan, majoritairement prodelphinidique, s'autocondensent rapidement, sans pour autant former un réseau tridimensionnel comme une résine durcie (Pizzi, 1994). Ceci est clairement visible lorsqu'en milieu alcalin, la catéchine, monomère, en solution s'autocondense lors du réarrangement catéchinique bien connu.

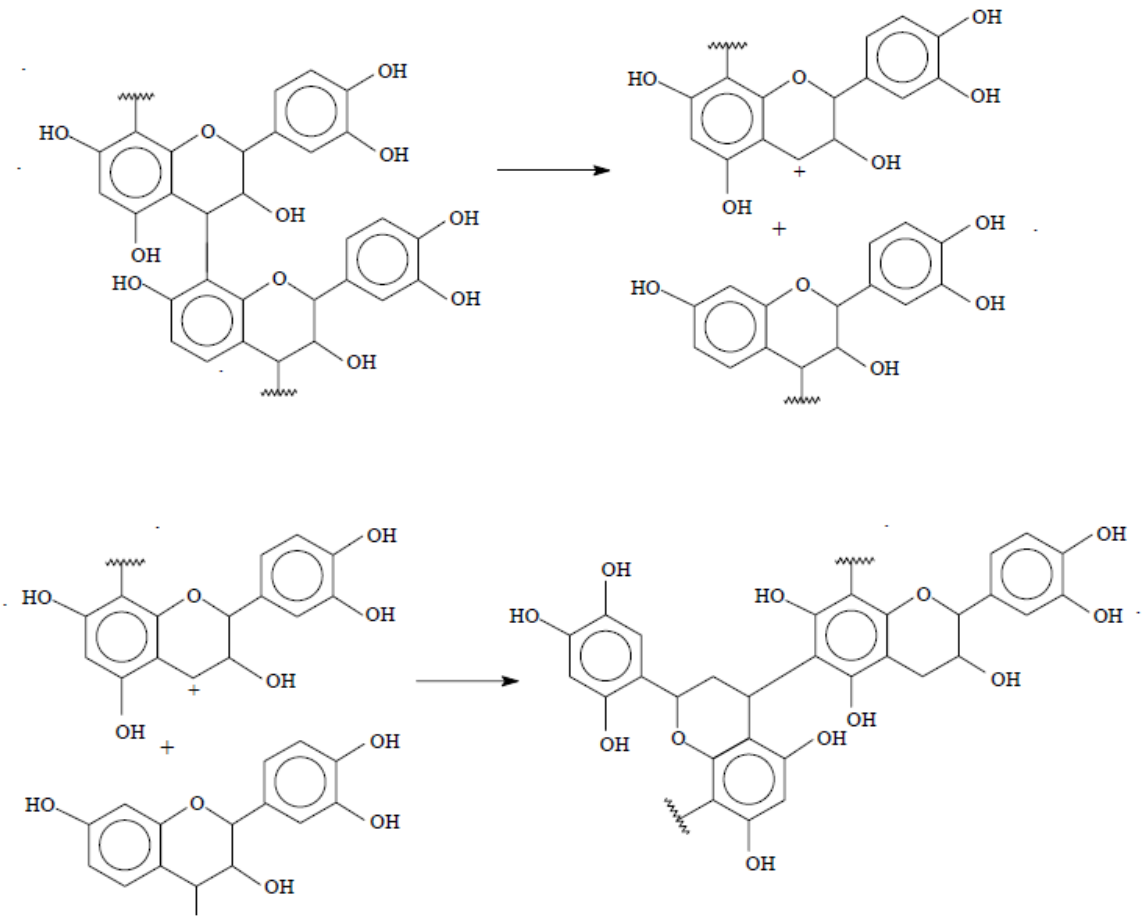


Figure 12 Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavanoïde et autocondensation finale. Exemples: tannins de pin et de noix de pécan (Pizzi et al., 1993).

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 & Pizzi, 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 de le centre réactive forme à C2 avec les sites liberes d'une unité flavonoïde sur une autre chaine de tannin (Garcia & Pizzi, 1998a; Garcia & Pizzi, 1998b; Meikleham & Pizzi, 1994; Pizzi & Meikleham, 1995; Pizzi et al., 1995)

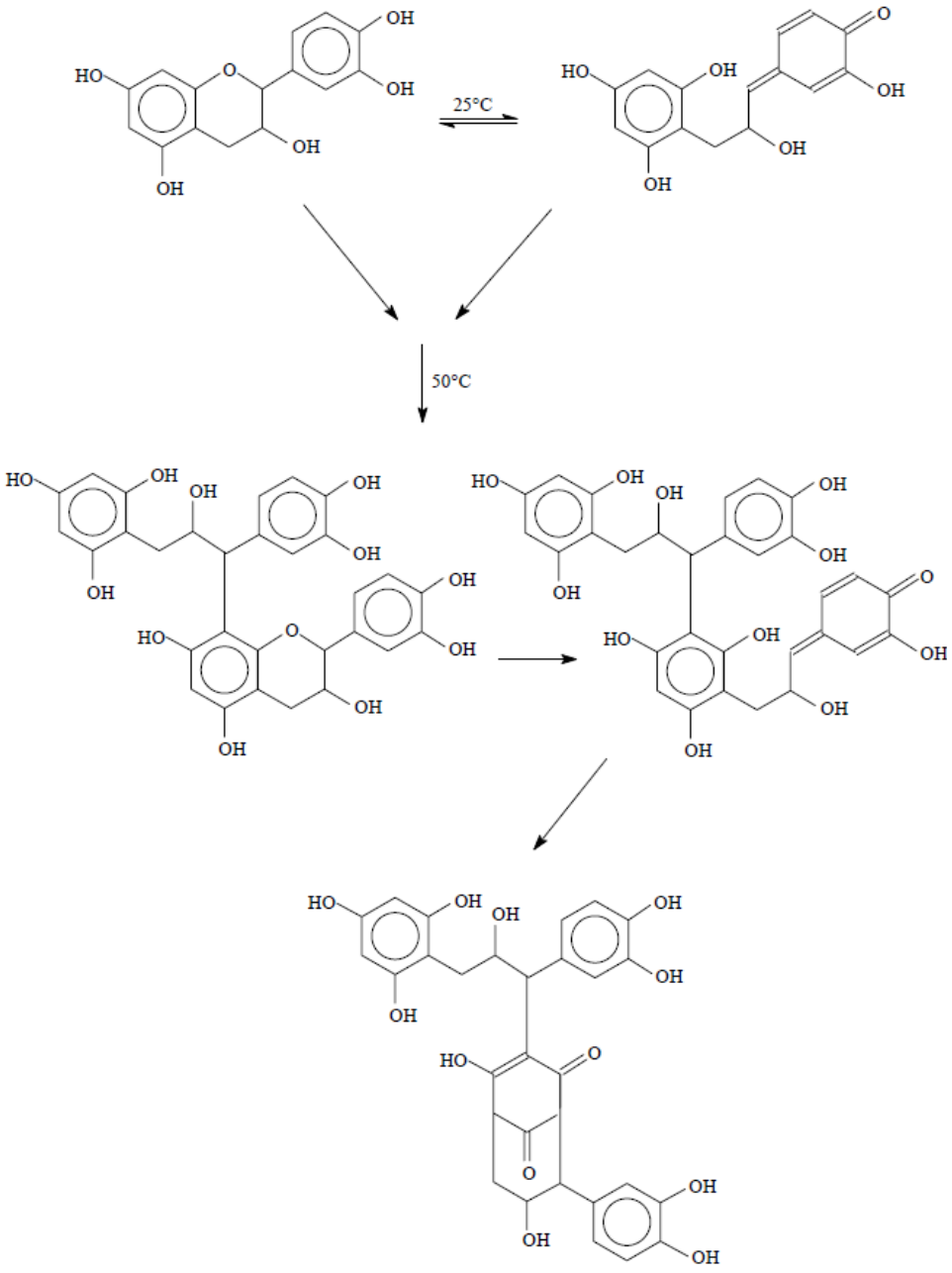


Figure 13 Réarrangement catéchinique (Navarrete, 2011).

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

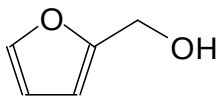
Pizzi, 1994). La différence dans la cinétique de réaction dépend de la structure du tannin (Masson et al., 1997).

La réaction d'autocondensation peut permettre un accroissement considérable de la viscosité, mais il n'y a pas de gélification (Pizzi et al., 1995) sauf en présence d'un catalyseur comme la silice ou une surface lignocellulosique (Pizzi et al., 1993).

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

1.2 L'alcool furfurylique

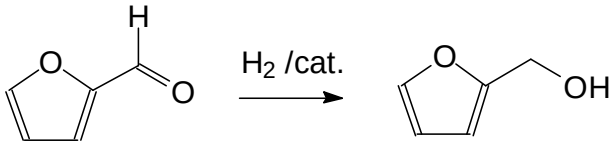
L'alcool furfurylique est un composé organique contenant un groupe furane et un groupe hydroxymethyl. C'est un liquide ambré clair ou jaune clair selon l'état de conservation du produit avec une odeur de brulé et un goût amer. Il est miscible mais instable dans l'eau. Il est soluble dans les solvants organiques courants. 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 alcooliques et une faible aromaticité. A cause de cette dernière propriété il est sujet à nombreuses réaction de type Diels-Alder.



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

1.2.1 La source de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est fabriqué industriellement par réduction du furfural,



Scheme 1

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., 2003).

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique, avec la structure cyclique (furane) indiquée à droite. Il est un composé chimique industriel qui est le dérivé de divers produits secondaires agricoles comme le maïs, le son d'avoine et de blé, et la sciure, et donc est considéré comme un produit naturel (figure 14).



Figure 14 Des exemples de produits naturels pour la production du furfural: maïs, et blé

Le furfural d'origine agricole est obtenu principalement à partir d'hydrolyse des pentosanes des hémicelluloses.

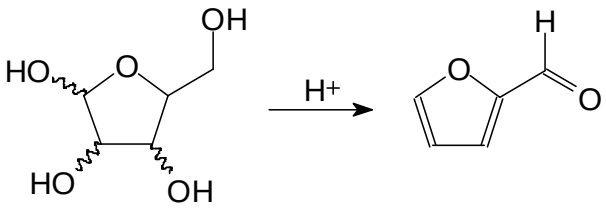
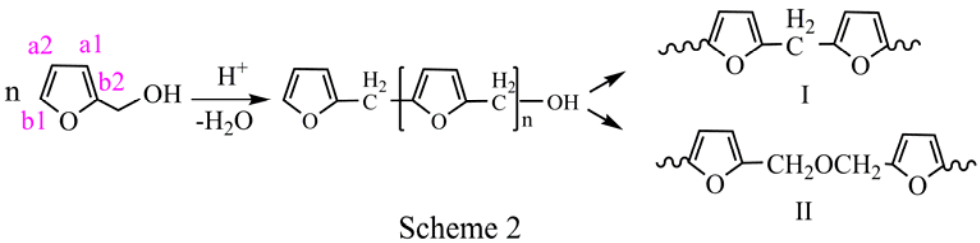


Figure 15 Plusieurs procédés et produits de départ sont décrits dans la littérature pour la production du furfural (Pessoa Jr et al., 1997; Sproull et al., 1986).

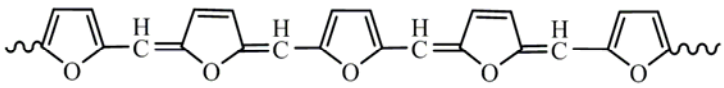
1.2.2 Réactivité de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique polymérise en présence d'un acide. La réaction d'auto-condensation est très exothermique. Pour comprendre le mécanisme de polymérisatio, 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 d'acide-entraîné est supposé comporter deux étapes: 1) la croissance linéaire des chaînes; 2) la réticulation des chaînes. Deux réactions parallèles se produisent au cours de l'étape 1: a) la condensation d'un groupe hydroxyle d'une molécule d'alcool furfurylique avec le C5-hydrogène d'une autre, ce qui conduit à la séquence I; b) la condensation entre deux groupes hydroxyméthyle, ce qui conduit à la séquence III (Choura et al., 1996).



Scheme 2

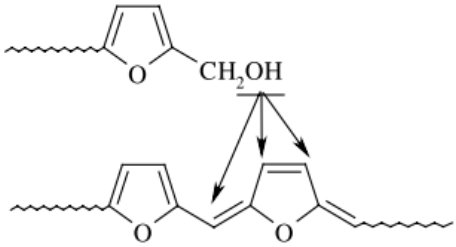


III

Scheme 3

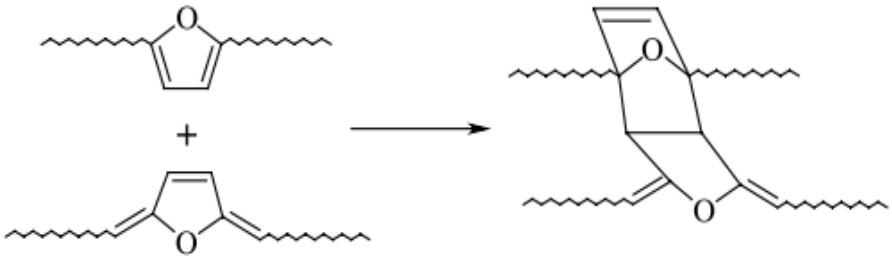
À l'étape 2, la structure III devient la source de réticulation de deux façons:

a) Comme une substitution électrophile ou des réactions de condensation de cationiquement actifs chaînes en croissance sur les sites liés à la conjugaison (Choura et al., 1996; Montero et al., 2006),



Scheme 4

b) Par réaction de Diels-Alder entre des cycles furane (dienes) en molécules oligomères conjugués et des séquences dihydrofuranne (Choura et al., 1996; Montero et al., 2006),

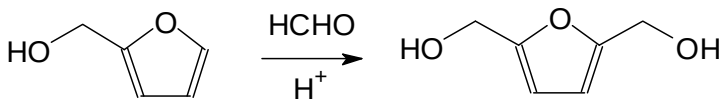


Scheme 5

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

1.2.3 Réactivité de l'alcool furfurylique avec le formaldéhyde

L'alcool furfurylique peut être transformé en 2,5-bis(hydroxymethyl)furane par réaction avec le formaldéhyde (Gandini & Belgacem, 1997):



Scheme 6

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

1.2.4 Réactivité de l'alcool furfurylique avec les tannins

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

Les conditions mises en œuvre dans ce processus ont été choisies de façon à prendre en compte la réactivité de l'alcool furfurylique sur lui même qui est très élevée quand le pH de la solution est très bas. C'est pourquoi la réaction a été faite dans une solution d'acide acétique à une température de 100°C. Après séparation et purification avec HPLC à phase inversée, deux flavonoïdes distincts substitués en positions 8- et 6- par des groupements furanyles ont été obtenus avec un rendement de 4% et 1,5% respectivement (figure 16).

La plus grande réactivité de la position 8- par rapport à la position 6- était prévisible et cela sera d'autant plus vérifiable avec des substituants de fort encombrement stérique.

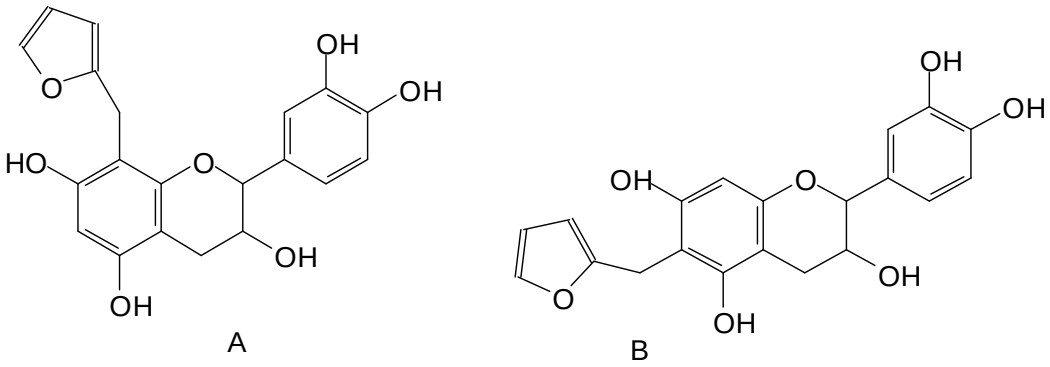


Figure 16 Produits de réaction de l'alcool furfurylique sur la catéchine:A- 4% et B- 1,5% de rendement.

D'autres études ont été menées pour avoir des informations plus précises sur la réactivité de l'alcool furfurylique avec le tannin de mimosa. Le graphique reporté sur la figure 17 montre l'évolution du temps de gel en fonction du type de durcisseur utilisé (formaldéhyde ou alcool furfurylique) et du pH.

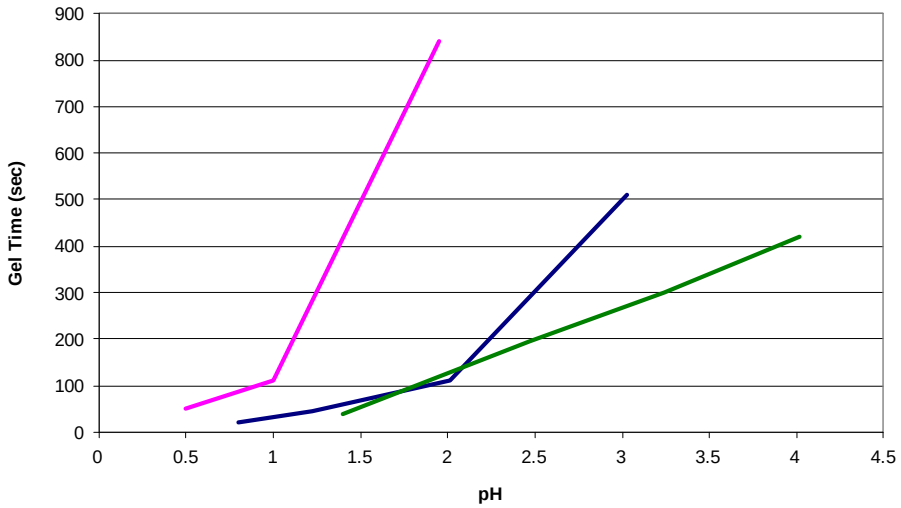


Figure 17 Durcissement de la résine en fonction du pH pour les mélanges : tannin-formaldéhyde (vert); tannin-alcool furfurylique (rose); tannin-formaldéhyde-alcool furfurylique (bleu) (Tondi, 2009).

Ces résultats montrent de façon évidente que le formaldéhyde joue un rôle primordial dans la formation du polymère pour la production de mousses de tannin.

1.3 Les mousses solides

Le mot mousse vient du latin *musci*. Les mousses sont des matériaux complexes constitués par la dispersion d'un gaz dans un milieu condensé. Selon le type de milieu condensé, les mousses peuvent être liquides ou solides. La formation des mousses est un processus que l'on observe régulièrement dans la nature quand en particulier des gaz sont mélangés mécaniquement dans un liquide.

Un exemple banal est la formation d'écume à la surface des vagues dans laquelle l'air reste piégé pour quelques secondes dans l'eau. Les mousses solides sont plus difficiles à trouver dans la nature. En général elles sont produites à partir du dégagement d'un gaz dans un milieu liquide à haute viscosité qui durcit pendant que le gaz s'échappe.

On trouve beaucoup d'exemples dans la vie quotidienne comme le pain, la majorité des gâteaux et des desserts dont la mousse au chocolat. Mais les mousses solides peuvent être produites par durcissement d'un polymère aussi. Les matelas en latex, les canapés et les sofas en mousse polyuréthane, les mousses EVA ou PU pour les semelles des chaussures de sport sont des exemples qui permettent de se rendre compte combien la technologie des mousses est adaptée à la vie de l'homme.

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

1. Les surfaces des mousses sont complètement lisses;
2. la courbure moyenne de chaque portion de paroi est constante;
3. les films de mousse se rencontrent toujours à trois parois et forment un angle de 120°;
4. dans la troisième dimension, les cellules s'organisent toujours pour former un sommet entre quatre parois de mousse où l'angle est de 109°47'.

Les mousses qui n'ont pas cette structure ne sont pas stables et vont vite se réorganiser.

Des études sur la distribution et la forme des différentes cellules dans une structure mousseuse statique ont été menées dans les années 90 (Weaire & Phelan, 1999).

Elles ont permis de comprendre que pour une quantité de matière et un volume donnés, les cellules s'organisent selon une structure constituée par deux types de polyèdres (figure 18).

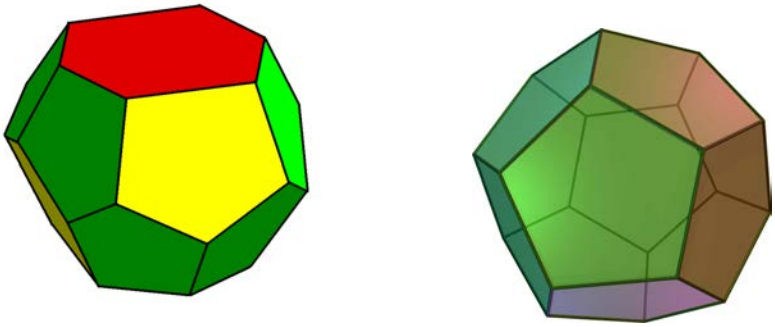


Figure 18 Structure tridimensionelle d' une cellule de mousse: dodécaèdre et tétrakaidécaèdre.

Le volume d'une mousse est donc constitué par 75% de tétrakaidécaèdre (polyèdre formé par 12 pentagones et 2 hexagones) et par 25% de dodécaèdre (12 pentagones) comme reporté dans la figure 19 A.

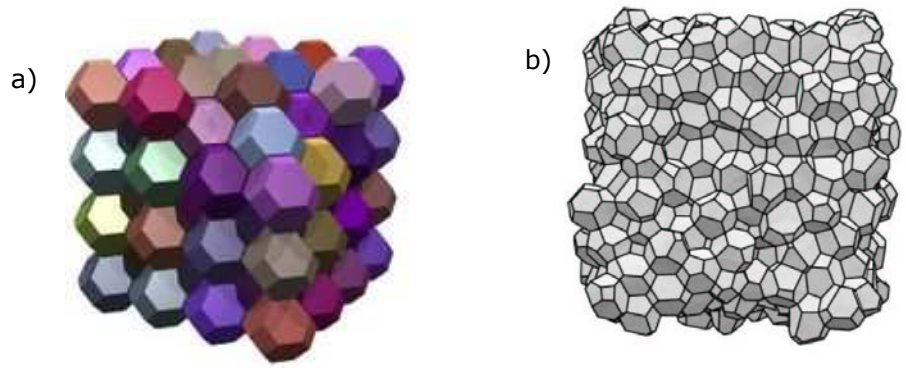


Figure 19 Dispositon schématique pour une mousse: a) réelle faite de 75% de tetrakaidécaèdres et avec 25% de dodécaèdres; b) idéale: faite uniquement de tetrakaidécaèdres.

1.3.1 Classification, propriétés et applications

Actuellement, les mousses solides sont utilisées habituellement. En général, les mousses solides se classèrent selon le type des cellules, les propriétés physiques ou les matrices (figure 20).

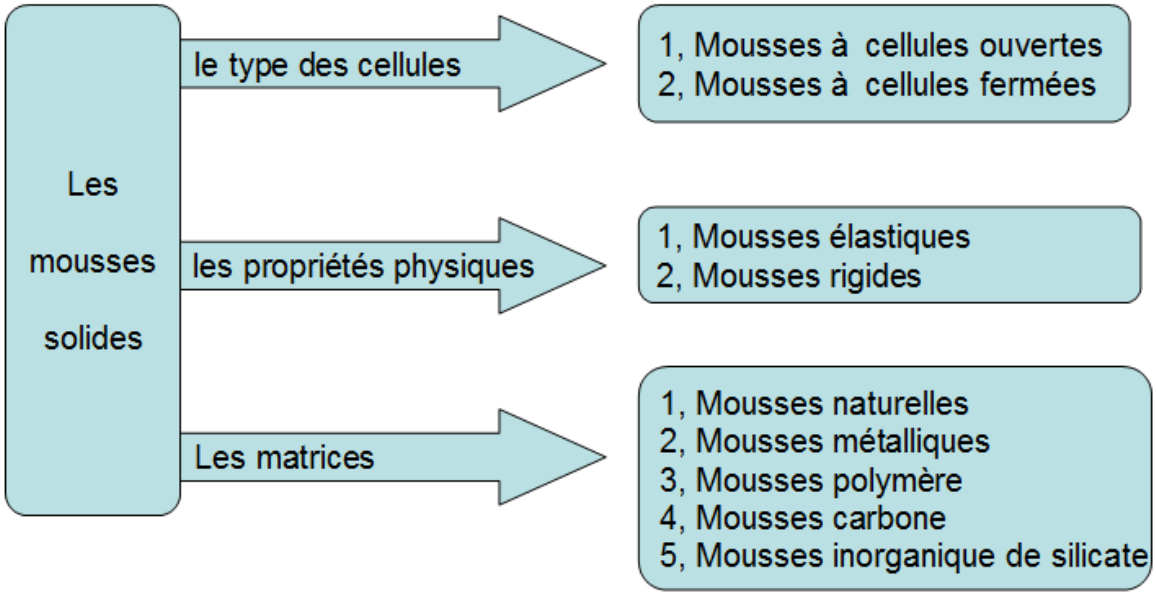


Figure 20 La classification des mousses solides

- Normalement, les mousses à cellules fermées sont les plus appropriés pour l'isolation thermique et les mousses à cellules ouvertes sont les meilleurs pour l'isolation acoustique (Landrock, 1995).

- Les mousses élastiques ont la propriété d'être déformables tout en reprenant leur forme d'origine lorsque la contrainte qu'on leur applique disparaît. Le marché de ces mousses est dominé par les mousses polyuréthane mais les latex et les mousses EVA sont aussi très utilisés dans des secteurs spécifiques comme les matelas et les accessoires sportifs. Les mousses rigides au contraire sont des matériaux que ne se déforment pas et qui trouvent comme principales applications l'isolation thermique et acoustique des bâtiments.

Les mousses rigides sont parfois utilisées pour comme anti-choc dans les automobiles pour leur capacité d'absorber les contraintes et l'énergie mécanique et pour leur légèreté.

En raison de ses deux avantages: faible densité et de la structure cellulaire, les mousses sont largement utilisés (figure 21).


a


b


c


d


e

Figure 21 Applications commerciales des mousses rigides : a) isolation thermique, b) isolation acoustique, c) emballage, d) structurelle et e) flottabilité.

Les mousses sont des matériaux complexes constitués par la dispersion d'un gaz dans un milieu condensé. La formation des mousses est un processus que l'on observe régulièrement dans la nature quand en particulier des gaz sont mélangés mécaniquement dans un liquide. Selon le type de milieu condensé, les mousses peuvent être liquides ou solides. Les premières sont des matériaux que l'on utilise quotidiennement: les mousses tensioactives, la mousse à raser, la mousse du lait, du cappuccino ou de la bière sont des exemples très pertinents pour s'apercevoir que les mousses se trouvent partout.

Les deuxièmes, en général sont produites à partir du dégagement d'un gaz dans un milieu liquide de haute viscosité qui durcit pendant que le gaz s'échappe (Tondi, 2009)

1.3.2 Les mousses tannin/furanique

Dans un contexte global dominé par la nécessité d'économiser les ressources fossiles, de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de limiter l'empreinte carbone des industriels, les chimistes développent des alternatives aux produits dérivés du pétrole en utilisant la biomasse comme matière première. Dans cet esprit, nouveaux solides poreux biosourcés multifonctionnels pour applications énergétiques et environnementales sont été développées. Ces matériaux ont en commun d'être dérivés de tannins condensés, petites molécules polyphénoliques extractibles de certains arbres. Leur structure chimique les apparente au résorcinol, composé synthétique onéreux et toxique. Leur polymérisation permet d'obtenir, selon les conditions expérimentales, des mousses rigides ou des gels solides. Les mousses rigides extannins sont des matériaux alvéolaires dotés de propriétés remarquables : extrême légèreté, résistance mécanique au moins égale à celle de tout autre mousse commerciale d'origine pétrochimique, prix de revient très inférieur, infusibilité et complète ininflammabilité, conductivité thermique exceptionnellement basse. Toutes ces qualités font de ces nouveaux matériaux des concurrents sérieux, écologiques et biosourcés, des isolants thermiques actuels pour le bâtiment. Après pyrolyse, ces mêmes mousses sont converties en carbone vitreux avec la même structure, dont la résistance chimique les rend utilisables comme filtres pour métaux fondus et fluides corrosifs, alors que leur conductivité électrique les destine aussi à des applications comme électrodes poreuses. (Celzard, 2011).

En ce qui concerne les mousses élastiques, les produits commerciaux sont majoritairement constitués de polyuréthanes mais il existe des alternatives naturelles, notamment les latex qui se développent de plus en plus sur le marché. En revanche, dans le cas des mousses rigides, pratiquement aucun produit naturel n'est proposé en substitution des produits synthétiques. Les mousses rigides de tannin représentent donc une innovation technologique à l'avant garde dans ce secteur (Tondi, 2009).

1.3.2.1 Préparation et ses structure cellulaire

Les mousses rigides de tannin sont obtenues par polycondensation des tannins polyflavonoïdes avec l'alcool furfurylique. Les mousses sont préparées selon la table 2 suivant. Donc les mousses rigides de tannins sont des matériaux 95% naturels et ont un coût plutôt restreint (2€/Kg). La formulation des mousses de tannin est présentée à Table 2 (Tondi et al., 2009a; Tondi et al., 2008b).

Table 2 Formulation des mousses de tannins

Eau (g)	FA (g)	Form (g)	DE (g)	Tannin (g)	pTSA (g)
6	10,5	7,4	1~5	30	11

FA : alcool furfurylique ; Form : formaldéhyde ; DE : diéthyléther ;
pTSA : acide *para*-toluènesulfonique

Leur procédé de préparation est comme suit: L'eau, l'alcool furfurylique, le formaldéhyde (ou le glutaraldéhyde ou le glyoxal), le diéthyléther et le tannin sont mélangés sous forte agitation mécanique. Après 60 secondes, on ajoute l'acide *para*-toluènesulfonique et on agite pendant 20 secondes jusqu'à formation d'une mousse. La mousse est laissée au repos pendant 5 jours avant de faire les tests. Les photos numériques de ces mousses sont présentées dans la figure 22 (Tondi et al., 2008b).



Figure 22 Des photos numériques des mousses rigides à base de tannin

Les mousses rigides de tannin de différentes densités ont été examinées par microtomographie à rayons X (Tondi et al., 2009a). Avec cette méthode, il a été possible d'obtenir des images tridimensionnelles de ces matériaux poreux avec une très haute résolution. Le traitement mathématique des images a été extrêmement utile afin de déterminer des propriétés physiques comme la porosité, le pourcentage de cellules ouvertes, la connectivité, la tortuosité et la distribution des tailles des pores en fonction de la masse volumique.

Les informations obtenues à travers l'étude des images ont été comparées aux données calculées indépendamment à partir des mesures de pycnométrie à l'hélium et des images MEB de ces mousses. L'accord entre les méthodes d'analyse est acceptable dans la limite de précision du microtomographe (4µm). Les valeurs de perméabilité des mousses mesurées sont cohérentes avec celles calculées à partir des données issues du microtomographe à rayons X, comme montre dans la figure 23 (Tondi et al., 2008b) et table 3. Plus de 90 % des cellules sont des cellules ouvertes

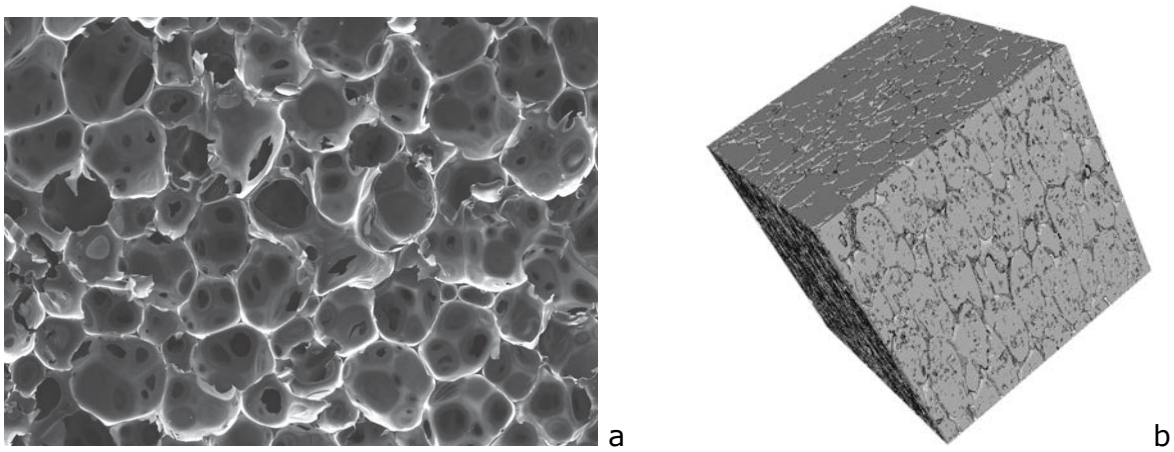


Figure 23 Mousses rigides à base de tannin, a) l'image de microscopie électronique à balayage et b) l'image complémentaire agrandie (tomographie par RX : pores en noir et parois en blanc)

Table 3 Paramètres de la structure des pores issus de l'analyse quantitative des images de microtomographie à rayons X(Tondi et al., 2009a)

					Pore-Size Distribution			
Sample	Total Porosity (±0.005) (%)	Closed Porosity (±0.005) (%)	Connectivity	Tortuosity	X_{25} (μm)	X_{50} (Median) (μm)	X_{75} (μm)	Mean (μm)
DEE2	82	0.02	1.0	1.21 ± 0.03	82.74	141.83	220.63	161 ± 98
DEE3	87	0.01	1.0	1.17 ± 0.06	231.73	376.57	502.09	372 ± 175
DEE4	88	0.03	1.0	1.28 ± 0.02	178.54	297.56	426.51	311 ± 170
DEE2C	80	0.02	1.0	1.20 ± 0.02	70.35	117.15	163.94	128 ± 77
DEE3C	82	0.07	1.0	1.32 ± 0.06	118.80	201.79	284.78	208 ± 111
DEE4C	88	0.01	1.0	1.35 ± 0.01	127.36	199.00	262.68	190 ± 100

Il apparaît que la microtomographie est un instrument fiable qui permet de mesurer les propriétés d'une série homologue de matériaux alvéolaires.

1.3.2.2 Mécanismes de réaction

Les mousses de tannin ont une structure rigide tridimensionnelle, obtenue suite à la polycondensation des flavonoïdes sur le formaldéhyde et l'alcool furfurylique. Le type de structure tridimensionnelle et l'enchaînement chimique des produits ont été caractérisés grâce à des analyses par Maldi-ToF. Cette technique consiste à déterminer la masse des différents fragments obtenus suite à l'ionisation par laser de l'échantillon polymère réticulé. Plus en détail, cette technique d'ionisation douce utilisée en spectrométrie de masse permet l'analyse de biomolécules (des biopolymères comme les protéines, les peptides et les sucres) et des grosses molécules organiques (comme les polymères et autres macromolécules) qui tendent à devenir fragiles et à se fragmenter lorsqu'elles sont ionisées par des méthodes plus conventionnelles. L'ionisation est provoquée par un faisceau laser (normalement un laser à l'azote). Les ions produits sont quasi-moléculaires et ionisés par l'addition d'un cation comme le sodium $[M+Na]^+$. Une matrice est utilisée afin de protéger la biomolécule de la destruction par un faisceau direct et de faciliter la vaporisation et l'ionisation. La spectrométrie en temps de vol (ToF) est utilisée principalement en raison de sa large plage de fonctionnement en masse.

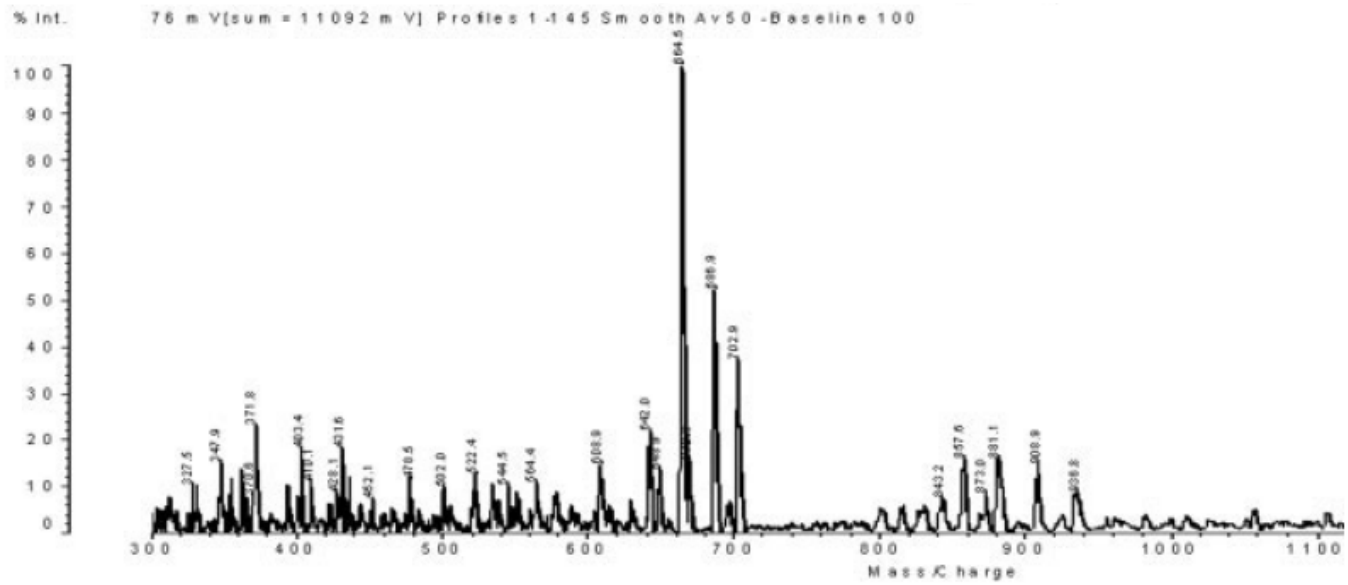


Figure 24 Spectre de masse MALDI-TOF pour des mousses rigide à base de tannin (Pizzi et al., 2008)

Il a été observé que les molécules des différents composants des mousses de tannin sont liées par des liaisons covalentes et que l'ensemble des structures possibles est présent soit : structures des polyflavonoïdes seuls, des tannins avec le formaldéhyde, structures furaniques dérivées par l'homo-condensation de l'alcool furfurylique, structures mixtes tannin-furane et tannin-furane-formaldéhyde. Nous avons pu observer également la formation de plusieurs structures complexes de flavonoïdes et de noyaux de furane liés par des ponts méthylènes dérivés du formaldéhyde (figure 25).

1.3.2.3 Propriétés physiques

Ces mousses peuvent avoir une large gamme de caractéristiques selon la masse volumique et le type d'additifs utilisés. Pour cette raison il est nécessaire de caractériser les différentes mousses de tannin afin de mieux comprendre leurs propriétés physiques et leur composition chimique. Les extraits d'écorce de Mimosa et de Pin et l'extrait du bois de Quebracho ont été utilisés comme bases pour les différentes formulations. Typiques courbes de contrainte-déformation des mousses rigides à base de tannin en cours de compression et en cours de traction sont montrées dans la figure 26 (Tondi et al.,

2009d). Les deux courbes de compression et traction des mousses tannin/furanique ont montré une rupture fragile.

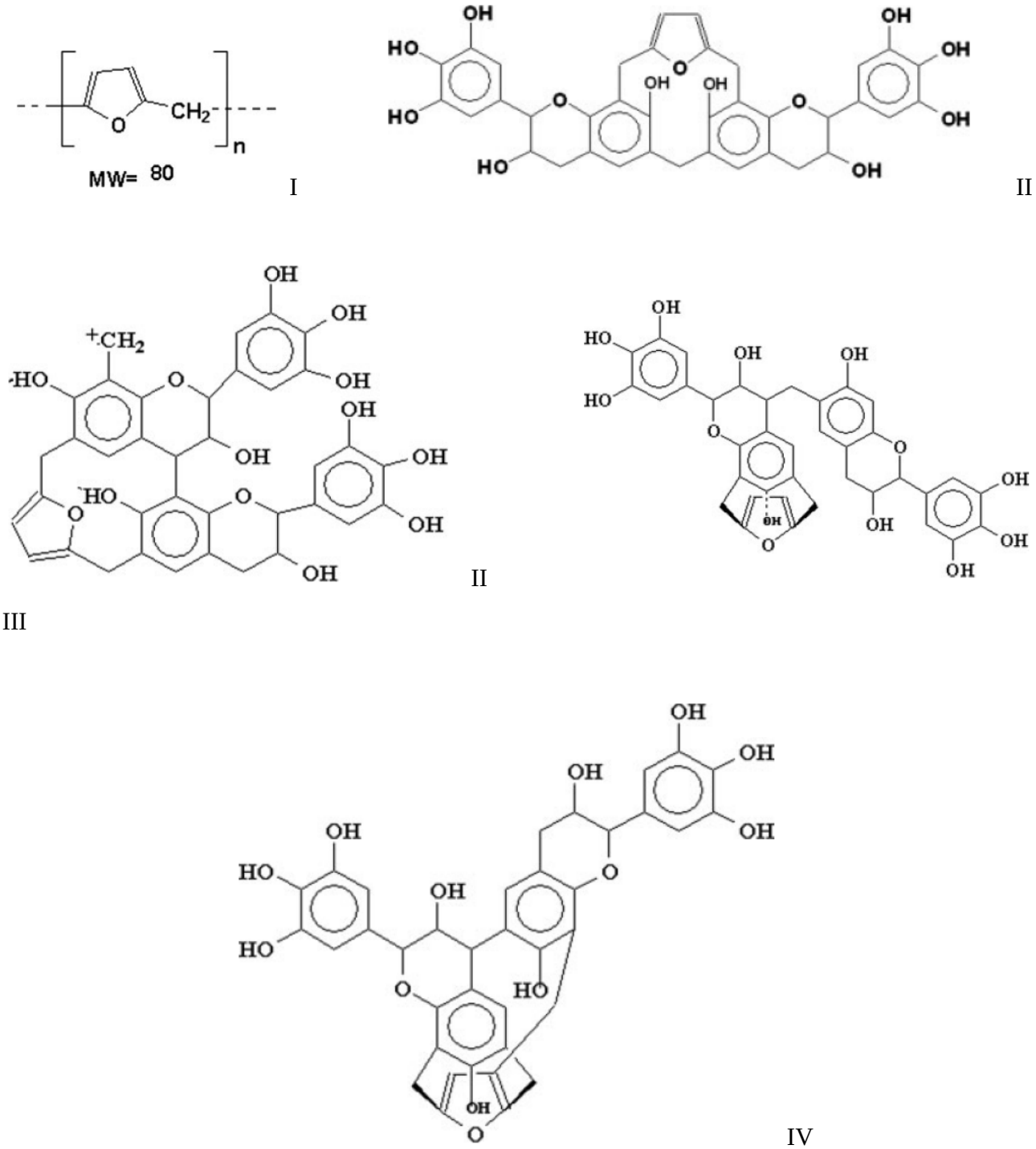


Figure 25 Les oligomères censés cours de la réaction (Pizzi et al., 2008)

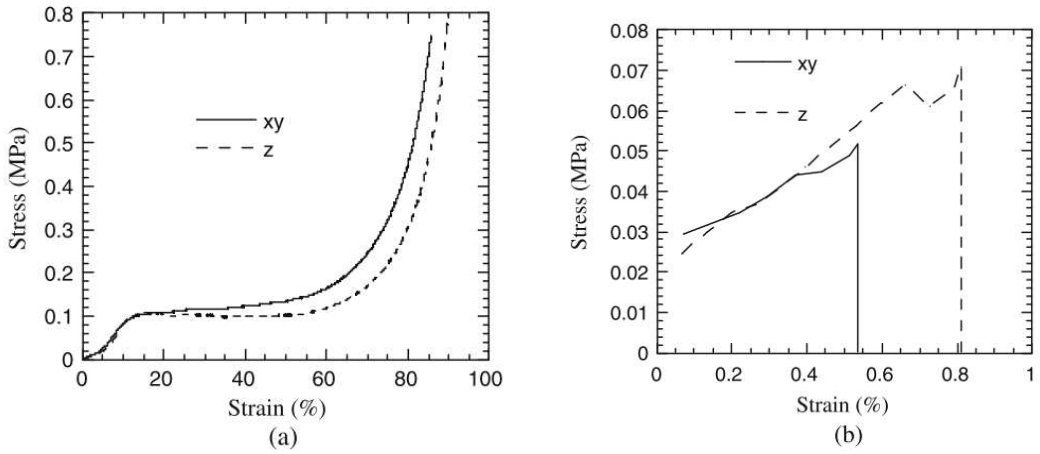


Figure 26 Typiques courbes de contrainte- déformation a) un mousse rigide à base de tannins (densité 0,053 g cm^3) en cours de compression, et b) un mousse rigide à base de tannins (densité 0,047 g/m^3) en cours de traction.

La résistance à la compression et à la traction sont présentés dans les figures 27 (Tondi et al., 2009d). La figure 27 montre que les mousses tannin/furanic ont des bonnes propriétés mécaniques.

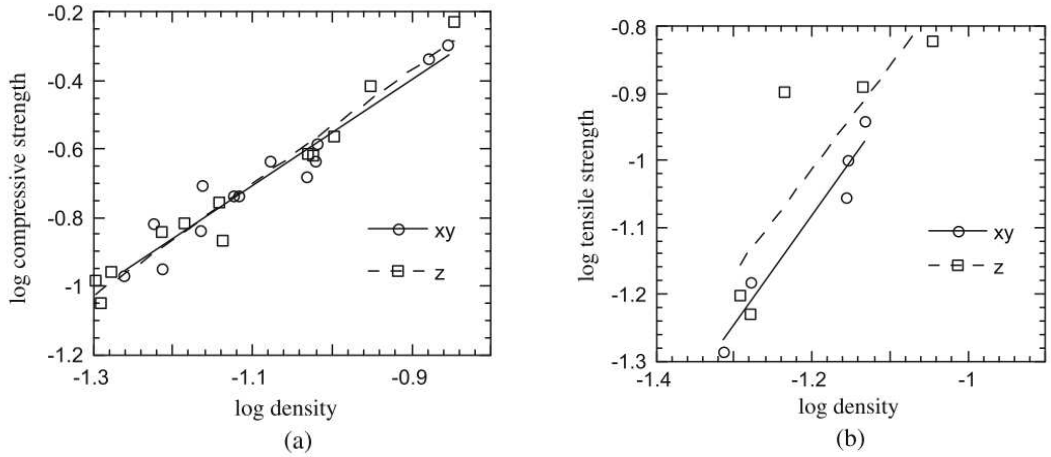


Figure 27 La relation contrainte à la compression/traction avec densité

1.3.2.4 Propriétés thermiques

Il a été observé que les mousses rigides à base de tannin sont de bons matériaux d'isolation thermique qui peuvent être utilisés pour remplir des coffrages et combler des interstices de portes et de plaques. La valeur de conductivité thermique des mousses de tannin est rapportée de suite (Tondi et al., 2008b).

Table 4 Les valeurs de conductivité thermique des mousses à base de tannin(Tondi, 2009)

	Axe	Densité (g/cm^3)	Conductivité thermique (W/m*K)
DEE2	*z*	0,115	0,026
DEE3	*z*	0,091	0,03
DEE4	*z*	0,056	0,027
DEE2	*xy*	0,115	0,024
DEE3	*xy*	0,091	0,026
DEE4	*xy*	0,056	0,023

La capacité d'isolation thermique de ces mousses est comparable à celle des mousses synthétiques dérivées du pétrole comme les polyuréthanes et les phénoliques. On mesure une faible conductivité thermique quelle que soit la direction du matériau. L'avantage des mousses de tannin par rapport aux mousses polyuréthanes est qu'elles ne brûlent pas et n'émettent pas de gaz toxiques.

1.3.2.5 L'absorption de différents liquides

Les propriétés de l'absorption de différents liquides ont été décrites pour pouvoir les comparer à celles des mousses phénoliques. Absorption de liquides autres a été comparée à celle de l'eau. Les résultats rassemblés dans la figure 28b preuvent que l'eau est le liquide le plus absorbé par les mousses à base de tannins. L'absorption d'autres liquides est non seulement beaucoup plus faible que celle de l'eau, mais sature rapidement, alors que l'absorption d'eau est pratiquement linéaire jusqu'à ce que le remplissage des pores complets soit réalisé (Tondi et al., 2009d).

1.3.2.6 Adsorption des métaux par les mousses rigides de tannin

Les mousses rigides de tannin sont des structures dans lesquelles les flavonoïdes sont liés de manière aléatoire à des unités furaniques par des liaisons covalentes. La capacité des tannins de faire des complexes stables avec les métaux est déjà connue soit dans la préservation du bois soit dans le

traitement des eaux polluées. Des résultats remarquables ont été obtenus en utilisant différents mélanges de tannins de mimosa et pin (jusqu'à 40% de tannin de pin). L'utilisation conjointe de ces deux tannins est intéressante parce qu'elle permet d'évaluer la capacité de complexation des deux flavonoïdes vis à vis des métaux. La nature différente des noyaux A et B des deux tannins (le mimosa est une robinetinidine tandis que le pin est une catéchine) pourrait en effet avoir des conséquences du point de vue de l'activité complexante. La capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} à différentes concentrations a été vérifiée par analyse ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) des mousses.

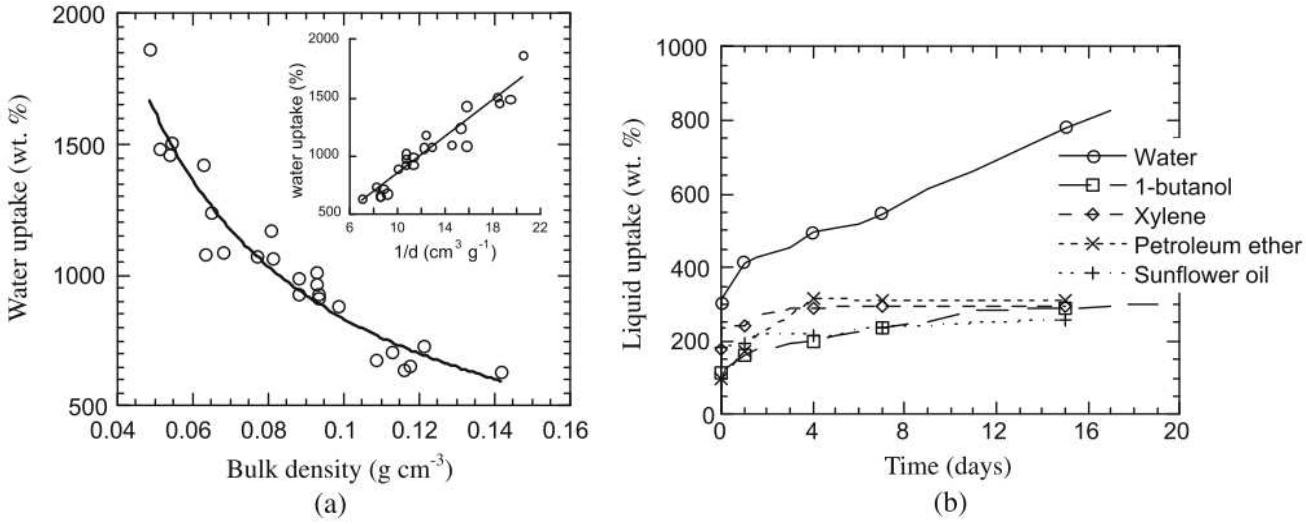


Figure 28 a) L'absorption d'eau maximale de mousses rigides à base de tannin ayant différentes densités, b) l'absorption de mousses à base de tannin trempées dans des liquides différents, en fonction du temps.

Il s'est avéré que robinetinidine et catéchine ne présentent pas de différences de comportement évidentes dans la réaction de complexation des métaux. En revanche, une proportionnalité directe a été trouvée entre la concentration initiale des solutions d'ions métalliques et le pourcentage de métaux adsorbés quelle que soit la proportion de flavonoïdes dans la formulation.

Table 5 Analyse AAS de solutions de métaux lourds après le traitement

Tannin content in foam		Initial ion concentration (ppm)	Immersion time (h)	Foam density (g/cm^3)	Final ion concetration (ppm)	Adsorbed metal (ppm)	Metal adsorbed (%)
Mimosa tannin (%)	Pine tannin (%)						
80	20	20	4	0.0745	16.9	3.1	16
100	0	20	8	0.0727	16.9	3.1	16
60	40	40	8	0.0898	33.5	6.5	16
80	20	40	8	0.0775	34.3	5.7	14
100	0	40	8	0.0795	33.1	6.9	17
80	20	20	4	0.1051	14	6	30
100	0	20	8	0.0659	14.2	5.8	29
60	40	40	8	0.1598	27.6	12.4	31
80	20	40	8	0.0997	29.8	10.2	26
100	0	40	8	0.0697	27.9	12.1	30

Ainsi, les mousses de tannin peuvent adsorber jusqu'à 12,5 % de Cu^{2+} et 20,1% de Pb^{2+} par rapport à la concentration des ions en solution (table 5). Ce résultat peut être expliqué en considérant que le Pb^{2+} a un plus faible rayon d'hydratation que Cu^{2+} et peut donc pénétrer davantage dans la mousse et rester piégé dans les parois (Tondi et al., 2009c).

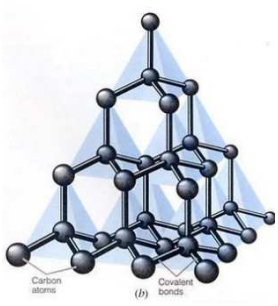
1.4 Les mousses carbone

Le carbone est un élément chimique qui appartient à la famille des non-métaux. Il est capable de se combiner avec une très grande quantité d'autres éléments si bien qu'il se retrouve au centre de domaines scientifiques comme la chimie organique et la biologie. De plus, toute une science est née pour comprendre les différentes propriétés du carbone et de toutes ses formes allotropiques.

L’atome de carbone peut se lier avec d’autres atomes de carbone par des liaisons simples, doubles et triples. De nombreuses combinaisons sont possibles dans la structure du carbone et les principales sont reportées ci-après:

- Diamant: structure complètement régulière de C tétraédriques liés par des liaisons simples. Le produit est transparent et très dur (Valeur 10 dans l’échelle de Mohs, module 442 GPa);
- Graphite: structure constituée de plans parallèles à base de cycles aromatiques faits de carbone planaires (sp^2). Cette structure est bien plus souple que celle du diamant (Valeur 1,5 dans l’échelle de Mohs);
- Graphène est un cristal bidimensionnel (monoplan) de carbone dont l'empilement constitue le graphite. Il a été isolé en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester, qui a reçu pour cette découverte le prix Nobel de physique en 2010 avec Konstantin Novoselov. Il peut être produit de deux manières : par extraction mécanique du graphite (graphène exfolié) dont la technique a été mise au point en 2004, ou par chauffage d'un cristal de carbure de silicium, qui permet la libération des atomes de silicium (graphène epitaxié). Record en conduction thermique jusqu'à 5300 W/(m·K).
- Fullerènes: Structures cages constituées par des cycles aromatiques orientés comme à la surface d’un ballon (Fullerène) ou formant des tubes (nanotubes) (Dresselhaus et al., 1996; Hirsch, 1994; Kroto, 1987).
- Le nanotube monofeuillet est donc constitué d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Cette feuille de graphène présente une structure de type nid-d'abeille. Il existe deux types de nanotubes de carbone : Les nanotubes de carbone monofeuillets (en anglais Single-walled Carbon Nanotubes, SWNT) et les nanotubes de carbone multifeuillets (en anglais Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNT). On parle aussi de nanotubes de carbone double-feuillets (en anglais double-walled carbon nanotubes, DWNT) aux propriétés à mi-chemin entre les deux types précédents.

Il peut se présenter à l’état solide sous des formes et des textures variées: des blocs céramiques aux fibres, du graphite souple au carbone vitreux. Le tableau 6 récapitule les différences allotropiques du matériau carbone (Tondi, 2009).



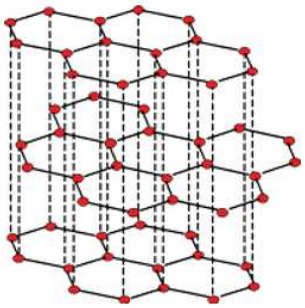
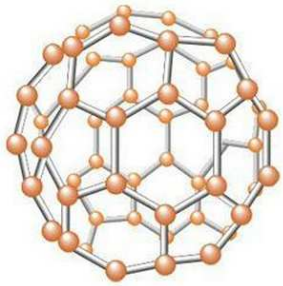
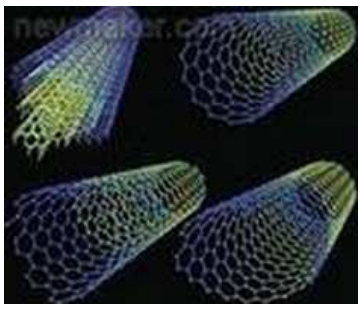
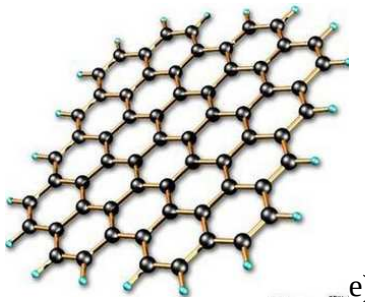
a)

b)

c)

d)

e)

Figure 29 Modèles d'organisation atomique : a) diamant, b) graphite, c) fullerène, d) nanotube et e)graphène

Table 6 Quelques propriétés exceptionnelles du matériau carbone

Les nanotiges de diamant sont les matériaux à plus **haute dureté** jamais produits	Le graphite est l'un des plus **souples** matériaux connus
Le Diamant est un excellent **Abrasif**	Le Graphite est un très bon **Lubrifiant**
Le Diamant est un excellent **isolant électrique**	Le Graphite **conduit l'électricité**.
Le Diamant est le **meilleur conducteur thermique** naturel	Des formes spéciales de graphite sont utilisées comme **isolant thermique**
Le Diamant est **transparent**	Le Graphite est **opaque**
Le Diamant cristallise dans le système **cubique**	Le Graphite cristallise dans le système **hexagonal**
Les carbones amorphes sont complètement **isotropes**	Les nanotubes de carbone sont les matériaux les plus **anisotropes** jamais produits.

1.4.1 Les charbons actifs

Actuellement, une classe d'application du matériau carbone très étudiée dans les dernières années concerne les charbons actifs. Ces produits sont utilisés surtout dans la purification de l'air ou des gaz, dans le traitement des eaux et comme supports de catalyseur. Ces matériaux sont produits par activation de plusieurs types de substrats comme les charbons de bois, les noix de coco ou les noyaux d'olives (Iley et al., 1973).

L'activation peut résulter soit d'une oxydation par la vapeur d'eau à haute température, soit d'une réaction à température moyenne avec des agents déshydratants tels que $ZnCl_2$ ou l'acide phosphorique. Les charbons actifs se caractérisent par des surfaces spécifiques considérables dépassant souvent 1000 m^2/g. Ceci leur confère des propriétés adsorbantes remarquables leur permettant d'adsorber des volumes de solvant organique considerables.

1.4.2 Le carbone vitreux

Le carbone vitreux présente un aspect lisse et brillant, comme un verre. Il présente une cassure conchoïdale et une très forte imperméabilité aux liquides et aux gaz. L'analogie avec le verre s'arrête là, car la microstructure du carbone vitreux n'a rien de commun avec celle d'un verre (figure 30) (Cowlard & Lewis, 1967; Friedrich et al., 2004; Legendre, 1992; Wang, 1981).

Ce type de carbone s'obtient par carbonisation de polymères tels que les résines phénoliques et furfuryliques ou la cellulose régénérée. La pyrolyse intervient en phase solide, en conséquence, les lamelles graphitiques formées ne sont pas alignées et ne peuvent pas croître. Il n'est donc pas possible de graphitiser ce produit lors d'un traitement thermique à haute température. Les lamelles s'organisent avec un maximum de 2-3 couches de carbone vitreux donc les caractéristiques sont celles d'un matériau dur et isotrope. La porosité de ce matériau est de type micro et généralement fermée. Cela explique l'imperméabilité et la difficulté de dégagement des matières volatiles pendant la carbonisation.

Il est principalement utilisé sous forme de corps creux, de plaques et de pièces de petites dimensions. Le carbone vitreux s'usine difficilement. Pour cette raison, la forme de l'objet est définie avant la pyrolyse.

Du fait de ses propriétés de résistance aux agents corrosifs, il est utilisé par exemple comme creuset de tirage des monocristaux, pour remplacer les creusets en platine dans les laboratoires d'analyse ou pour la fabrication de tubes d'insufflation pour le dégazage du chlore des alliages légers. En raison de sa stabilité dimensionnelle, il peut être utilisé comme support pour disque dur, comme moule pour lentilles optiques et réflecteur pour des lampes à très forte puissance.

La forte imperméabilité permet l'utilisation des carbones vitreux pour des applications d'ingénierie médicale comme les électrodes pour pacemaker, les valves cardiaques ou les prothèses de l'oreille interne.

1.4.3 Les mousses de carbone

Différents types de matériaux carbonés ultralégers ont été synthétisés dans les dernières années. Xérogels et aérogels sont produits par pyrolyse d'un gel organique tandis que les mousses de carbone sont produites par carbonisation sous atmosphère inerte de mousses organiques déjà élaborées (Szczurek, 2011; Szczurek et al., 2010).

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 g/cm^3) (Chen et al., 2006; Gallego & Klett, 2003; Moglie et al., 2012; Zhang & Ma, 2010). 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.

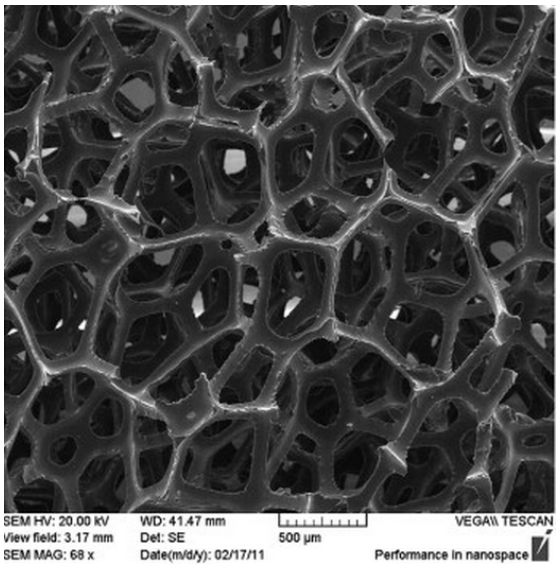


Figure 30 Image MEB de mousse de carbone surface avec un grossissement de 68x
La mousse de carbone présente une caractéristique vitreuse (Moglie et al., 2012).

La pyrolyse des composés organiques se produit toujours dans un environnement privé d'oxygène et conduit à un résidu carboné qui représente au moins 20% de la masse initiale (Legendre, 1992). Ce processus à la base peut se passer suivant deux façons complètement différentes :

- Elévation progressive de la température jusqu'aux environs de 1000°C en atmosphère inerte. Cela s'appelle la carbonisation.
- Traitement direct à des températures supérieures de 1000°C en atmosphère inerte, avec l'obtention de noir de carbone et de pyrocarbone.

La carbonisation est un processus assez complexe où différentes réactions chimiques faisant intervenir des radicaux libres prennent place : Rupture des liaisons des sites moléculaires les plus actifs et par conséquent dégagement des composés volatils; formation de nouvelles liaisons à partir des différents radicaux ; réarrangement moléculaire en direction de produits plus stables : Aromatisations,

polymérisations et condensations interviennent. A des températures proches de 900°C, l'hydrogène s'échappe d'où la baisse du rapport H/C généralement jusqu'à moins de 3%.

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. La figure 31 montre des produits commerciaux à base de mousse de carbone.



Figure 31 Images de mousses de carbone : applications commerciales.

1.4.4 Les mousses de carbone à base de tannins

Les mousses de tannin, préparées par auto-moussage d'un système tannin-alcool furfurylique, ont été pyrolysées à 900°C. Des mousses de carbone vitreux ont été obtenues : elles ont une densité extrêmement basse, sont imperméables, lisses, brillantes et fragiles. Les caractéristiques intrinsèques de ces mousses sont une haute porosité > 96,4% dont 94% ouverte et une faible surface spécifique (inférieure à 1 m^2/g) (Tondi et al., 2009b). La figure 32 présente les courbes de thermogravimétrique d'un échantillon traité à 2 ^oC / min jusqu'à 1050 ^oC sous atmosphère d'argon. La perte de poids à 900 ° C est de 54,8% (Tondi et al., 2009b).

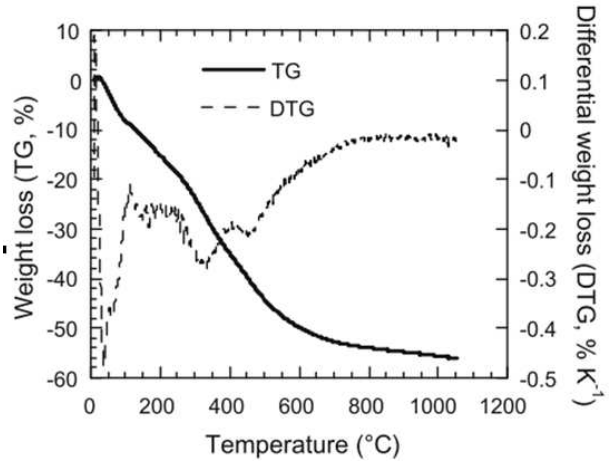


Figure 32 Analyse thermogravimétrique d'une mousse à base de tannin

1.4.4.1 Structures cellulaires

Ces matériaux présentent une légère anisotropie dans leurs propriétés due à celle de la mousse de tannin de départ. La densité linéaire des cellules est de 100 et 190 ppi dans les deux directions orthogonales et la majorité des propriétés physiques ont été mesurées dans ces deux sens (Tondi et al., 2009a; Tondi et al., 2009b).

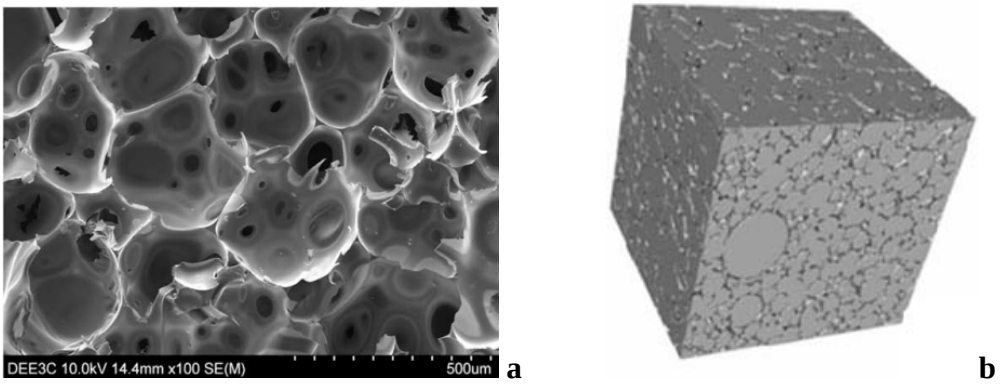


Figure 33 Mousse rigide à base de tannin, a) l'image de microscopie électronique à balayage et b) l'image complémentaire agrandie (tomographie par RX : pores en noir et parois en blanc)

Les mousses de tannin ont pu être comparées à leurs homologues carbonées. Il a été observé par microtomographie à rayons X que pendant le processus de carbonisation, la porosité diminue, la distribution des tailles des pores devient plus étroite, la tortuosité augmente tandis que la connectivité reste inchangée (figure 34).

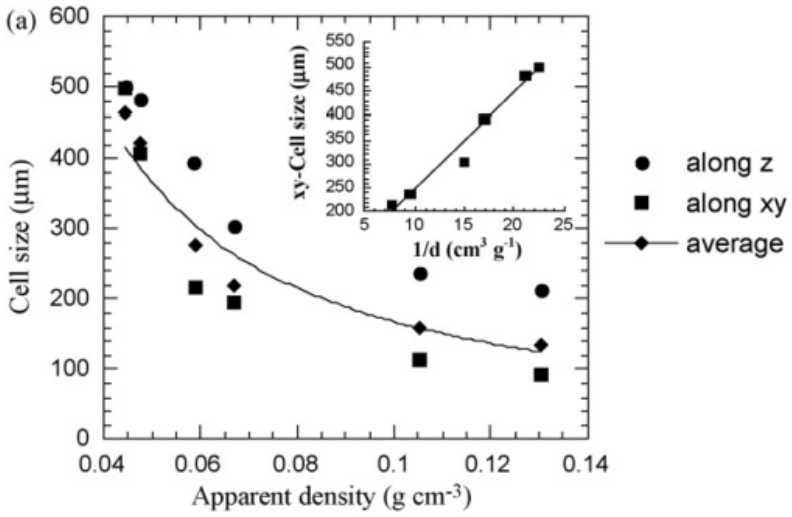


Figure 34 Le diamètre moyen de cellule en fonction de la densité apparente des mousses de carbone, mesurée à la direction de xy et z (Zhao et al., 2010b).

1.4.4.2 Réaction chimique lors de la carbonisation

L'étude par Maldi-ToF de la carbonisation des mousses rigides de tannin constituées par un réseau de tannin, formaldéhyde et alcool furfurylique, montre qu'il existe des fragments qui sont conservés. Avant carbonisation, ces mousses thermodurcissables ont une structure tridimensionnelle de très haut poids moléculaire où les flavonoïdes et les furanes sont liés par des liaisons covalentes. Après carbonisation seule une partie des structures à base d'oligomères furaniques est conservée, le reste subissant des réarrangements aromatiques constitués de benzènes, furanes et ponts méthylènes dérivés par la condensation du formaldéhyde. Les fragments supposés lors de la carbonisation sont montrée dans la figure 35 (Tondi et al., 2008c).

Ces réarrangements peuvent contribuer à la protection des parties furaniques qui résistent au processus de carbonisation.

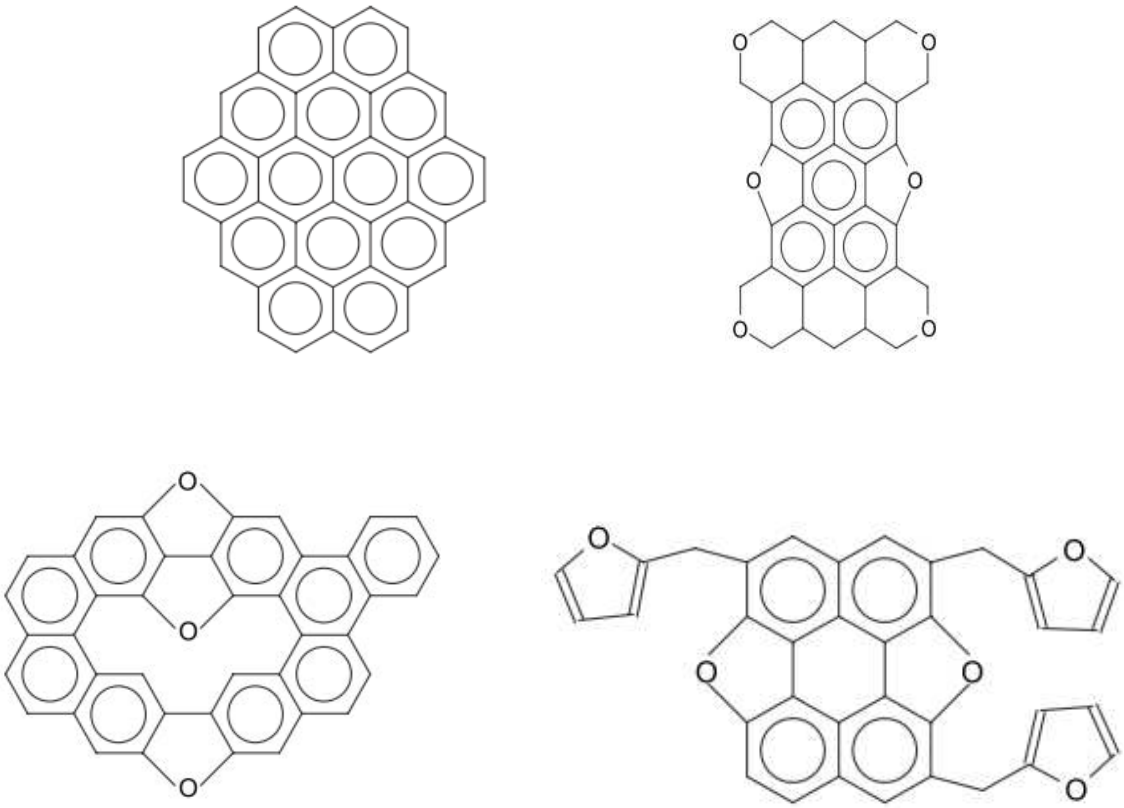


Figure 35 Les fragments supposés lors de la carbonisation

Le MALDI-ToF semble une méthode adaptée pour l'analyse des oligomères résiduels présents dans un polymère carbonisé. Cette méthode permet aussi de donner des informations sur la structure des produits solides complexes qui est très difficile à déterminer par d'autres techniques.

1.4.4.3 Les gaz émis pendant le processus de carbonisation

Les gaz émis pendant la dégradation thermique des mousses rigides à base de tannin ont été collectés pendant le processus de carbonisation sous azote dans des tubes contenant un adsorbant en phase solide puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse

(GC/MS). Les produits émis lors de la carbonisation des mousses sont présentés dans Table 7 (Tondi et al., 2008a).

Table 7 Les produits émis lors de la carbonisation des mousses

Cotton filter	Peak height (%)	Peak area (%)	Description
15.65	8		Methyl thiol benzene
19.44	100	27	Pyrogallol
20.38	11		Phenolic compound (methoxy/carboxy substances)
21.32	5		Resorcinolic compounds (methoxy substances)
22.11	85	36.5	Resorcinol + 1,2-benzenediol-4-methyl
22.62	3		Bifuranic compound
22.98	13		Bifuran
23.23	14		1,3-Benzendiol-2-methyl
23.87	13		Catecholic compounds (methyl substances)
24.67	5		Catecholic compounds (dimethyl substances)
25.32	62		Phenolic compounds (methyl, dicarboxy substances)
25.7	45	12.7	Phenolic compounds (methyl, dicarboxy substances)
28.16	7	1.4	Phenolic compounds (dimethyl, dicarboxy substances)
33.2	2		Tetradecanoid acid
37.36	60	10.9	Hexadecanoid acid
41.08	58	11.1	Octadecanoid acid
52.01	2		Long chain alkane

Les composés les plus représentatifs de la dégradation des mousses de tannin sont le toluène et les dihydroxybenzènes. Phénols et xylènes sont aussi bien représentés dans les chromatogrammes obtenus. Le mécanisme de réaction propose pour la production du toluène est représentée sur la figure 36 (Tondi et al., 2008a).

Des composés furaniques sont présents en très faible quantité sous forme de produits aromatiques condensés comme le benzofurane et l'indène. La carbonisation à 900°C ne permet pas de conserver les structures à base de soufre et une partie des composés soufrés ressort sous forme de SO_2. L'autre partie bien plus importante n'est pas détectée parce qu'elle se volatilise sous forme de H_2S. La prédominance des composés aromatiques dans les gaz analysés alors qu'ils sont initialement peu présents dans la structure polymère confirme que les réarrangements moléculaires pendant la carbonisation doivent être très nombreux. Le fait que l'on n'analyse peu de produits furaniques alors que l'alcool furfurylique est

bien présent dans la formulation des mousses (à hauteur de 20%) laisse penser qu'une partie de ces produits résiste à la carbonisation (Tondi et al., 2008a).

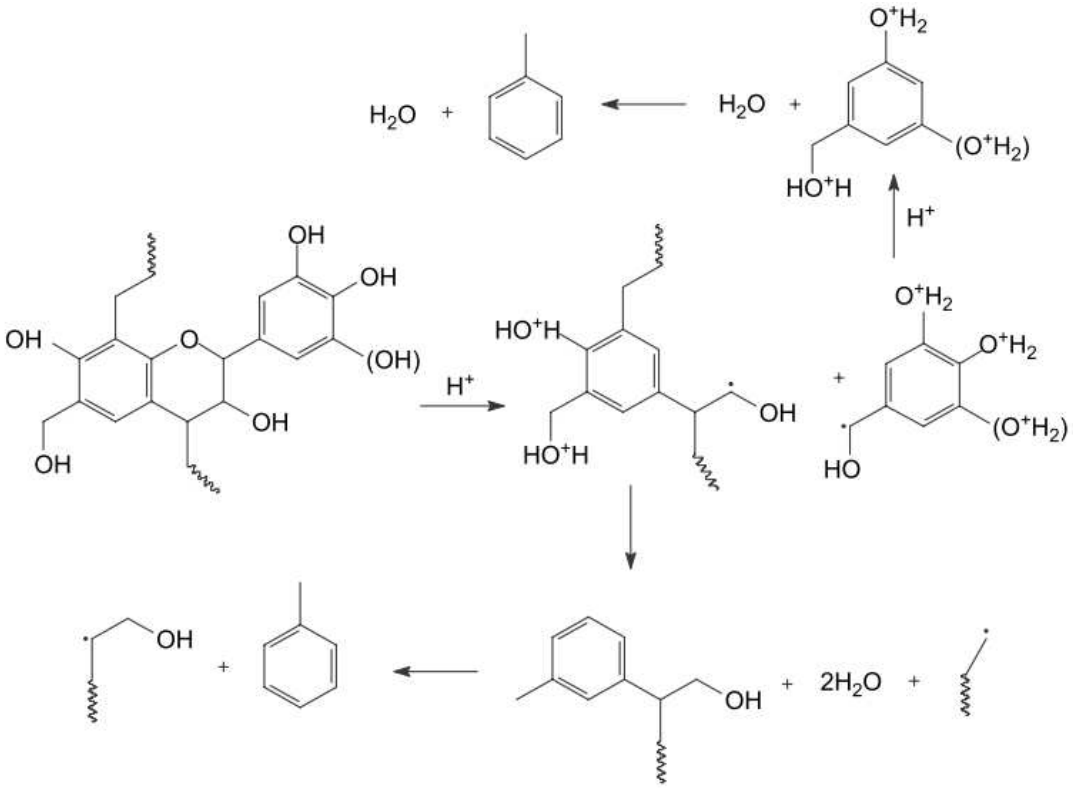


Figure 36 Mécanisme de réaction proposé pour la production du toluène

1.4.4.4 Propriétés physiques

La résistance mécanique des mousses de carbone augmente proportionnellement avec la densité comme pour les mousses de tannin, mais les résistances mesurées sont supérieures, au moins double pour des mousses de densité de 0,1 g/cm^3 (figure 37). En outre, le module d'élasticité des mousses de carbone est de 4 à 6 fois plus important que celui des mousses de tannin même si les parois des cellules sont plus fines (Zhao et al., 2010a).

La plupart de ces propriétés sont en accord avec les données rapportées dans la littérature. Ces matériaux très économiques pourraient remplacer les carbones vitreux commerciaux qui sont actuellement produits à partir de ressources plus chères et non renouvelables.

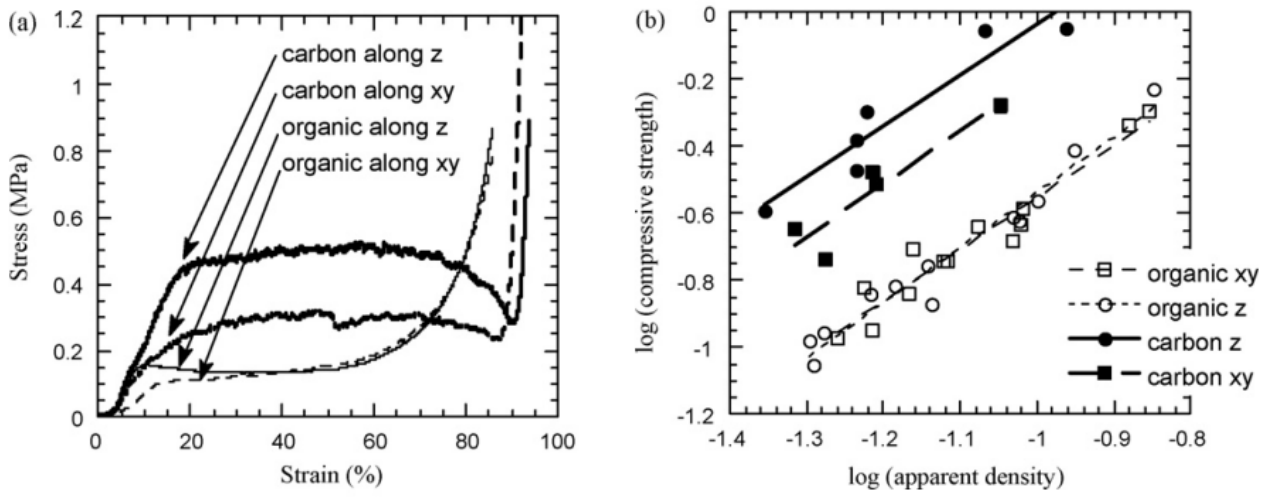


Figure 37 Propriétés mécaniques des mousses organiques et de même densité de carbone (0,061 g/cm^3), en cours de compression à la direction de z et xy: (a) la souche de stress caractéristiques; (b) résistance à la compression par rapport à la densité des mêmes matériaux, tracées en une double échelle logarithmique.

1.4.4.5 Propriétés thermiques et électriques

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 coefficients d'expansion thermique des mousses de carbone ont été mesurés et sont très faibles (1,8-2,2 ppm/K). La résistance au feu de ces mousses est considérable : 30 secondes sont nécessaires pour percer une paroi de 2 cm d'épaisseur avec une flamme oxygène-acétylène à 2750-3050°C (Tondi et al., 2009b).

Les essais de conductivité électrique des mousses de carbone à base de tannins montrent que ces mousses de carbone 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)

1.4.4.6 Activation chimique des mousses de carbone produites à base de tannin

Pour obtenir des mousses de carbone activé, des mousses rigides de tannin ont été carbonisées après avoir été imprégnées avec des solutions de $ZnCl_2$ et H_3PO_4. Les produits obtenus ont gardé une bonne résistance mécanique et ont pu ainsi être analysés par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et par thermodesorption programmée. L'utilisation de la spectrométrie RMN a permis d'évaluer le réarrangement du squelette de la mousse. A travers l'analyse ^{13}C-RMN, il a été possible d'évaluer les groupes fonctionnels résiduels et l'aromaticité des carbones, tandis qu'au travers de la ^{1}H-RMN, les liaisons hydrogène et la mobilité de l'eau dans la structure ont pu être étudiées (Tondi et al., 2010).

Les gaz dégagés pendant les processus de thermodesorption ont d'autre part permis d'étudier les propriétés superficielles des mousses carbonées. Quelques images au MEB (microscope électronique a balayage) ont été prises et ont montré des caractéristiques intéressantes de la surface des mousses avant et après activation. Des mesures de surface spécifiques selon la méthode BET ont été conduites pour évaluer l'évolution de l'activation soit par les différents agents d'activation soit par les différentes concentrations appliquées. Avec cette technique, il a été possible de mesurer les volumes des pores et des micropores produits pendant le traitement thermique. L'activation chimique a révélé une augmentation de la surface spécifique jusqu'à 1875 m^2/g avec le chlorure de zinc, et jusqu'à 1265 m^2/g avec l'acide phosphorique. L'activation chimique avec $ZnCl_2$ comporte la production des mousses que ont des pores plus petits (micropores, pores avec une taille inferieure à 2 nm) et une distribution de la taille des pores plus etroite par rapport aux mousses activées par H_3PO_4. En tout cas, des modifications chimiques ont eu lieu au niveau de la surface des carbones activés. Ces résultats permettent de fonctionnaliser les surfaces de manière différente selon le type d'application finale prévue.
La comparaison des RMN des mousses de carbone pyrolysées à deux températures différentes (450 et 700°C) a permis de voir que, même après un traitement à 700°C pendant 3 heures, il reste des groupes hétéro-aromatiques (typiquement des groupes furaniques). Cette considération confirme une forte tendance des groupes furaniques à résister à la pyrolyse sans perdre leur structure.

1.5 Objectifs de cette thèse

En raison de leur origine biosourcée, de leur faible coût, de leurs bonnes performances en isolation thermique, de leur excellente résistance au feu et de leur haut rendement en carbone à la pyrolyse, les mousses furaniques au tannin sont des matériaux prometteurs pour remplacer les mousses commerciales d'origine pétrochimique.

Cependant, elles ont aussi quelques inconvénients : des propriétés mécaniques inférieures aux mousses commerciales, la présence de formaldéhyde dans leur formulation, leur friabilité, l'utilisation d'éther éthylique comme agent d'expansion, et enfin la difficulté intrinsèque à décorréler la taille moyenne des cellules de la densité de ces mousses.

Les objectifs de cette thèse étaient donc d'étudier les points suivants en vue de les améliorer:

1) Modification de la structure cellulaire des mousses par l'utilisation d'un agent d'expansion permettant des cellules de tailles différentes à densité constante, et de mieux comprendre l'effet de la taille des cellules sur les propriétés de la mousse. Les agents testés sont : (i) le pentane ou un mélange éther éthylique-pentane; (ii) un agent chimique, le pMDI.
2) Amélioration des propriétés mécaniques par addition de pMDI, nanotubes de carbone, et des oligomères d'un polymère hyperbranché (ester-amine).
3) Remplacement du formaldéhyde dans la formulation par d'autres aldéhydes.
4) Diminution du caractère friable par addition de glycérol
5) Elargissement du catalogue de mousses biosourcées par synthèse de mousses à base d'albumine.

2 Références

Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A. 2005. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *European Journal of Wood and Wood Products*, **63**(6), 477-478.

Bertarione, S., Bonino, F., Cesano, F., Damin, A., Scarano, D., Zecchina, A. 2008. Furfuryl alcohol polymerization 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-FTIR and Micro-Raman Studies of a Carbon Film Prepared from Furfuryl Alcohol Polymerization. *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**(31), 10571-10574.

Celzard, A. Nouveaux matériaux poreux dérivés de ressources naturelles. 2011. *Séminaire Chimie ED459*.

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), 13-20.

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

Cowlard, F., Lewis, J. 1967. Vitreous carbon—a new form of carbon. *Journal of Materials Science*, **2**(6), 507-512.

Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C. 1996. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Academic Press.

Drewes, S., Roux, D. 1963. Condensed tannins. 15. Interrelationships of flavonoid components in wattle-bark extract. *Biochemical Journal*, **87**(1), 167.

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

Friedrich, J.M., Ponce-de-León, C., Reade, G.W., Walsh, F.C. 2004. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **561**, 203-217.

Gallego, N.C., Klett, J.W. 2003. Carbon foams for thermal management. *Carbon*, **41**(7), 1461-1466.

Gandini, A., Belgacem, M.N. 1997. Furans in polymer chemistry. *PROG POLYM SCI(OXFORD)*, **22**(6), 1203-1379.

Garcia, R., Pizzi, A. 1998a. Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. I. Final networks. *Journal of applied polymer science*, **70**(6), 1083-1091.

Garcia, R., Pizzi, A. 1998b. Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. II. Polycondensation versus autocondensation. *Journal of applied polymer science*, **70**(6), 1093-1109.

González, R., Figueroa, J.M., González, H. 2002a. Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride. *European Polymer Journal*, **38**(2), 287-297.

González, R., Rieumont, J., Figueroa, J.M., Siller, J., González, H. 2002b. Kinetics of furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene dichloride. *European Polymer Journal*, **38**(2), 281-286.

Haslam, E. 1989. *Plant polyphenols: vegetable tannins revisited*. Cambridge University Press.

Hernes, P.J., Hedges, J.I. 2000. Determination of condensed tannin monomers in environmental samples by capillary gas chromatography of acid depolymerization extracts. *Analytical Chemistry*, **72**(20), 5115-5124.

Hillis, W., Urbach, G. 1959. Reaction of polyphenols with formaldehyde. *Journal of Applied Chemistry*, **9**(12), 665-673.

Hirsch, A. 1994. *The chemistry of the fullerenes*. Wiley Online Library.

Iley, M., Marsh, H., Reinoso, F.R. 1973. The adsorptive properties of carbonised olive stones. *Carbon*, **11**(6), 633-638.

Jurd, L. 1962. *The hydrolysable tannins*. Academic press, New York, London,.

Kraus, T., Yu, Z., Preston, C., Dahlgren, R., Zasoski, R. 2003. Linking chemical reactivity and protein precipitation to structural characteristics of foliar tannins. *Journal of Chemical Ecology*, **29**(3), 703-730.

Kroto, H. 1987. The stability of the fullerenes Cn, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature*, **329**(6139), 529-531.

Kulvik, E. 1977. Chestnut wood tannin extract as cure accelerator for phenol-formaldehyde wood adhesives. *Adhesives Age*, **20**(3), 33-34.

Kulvik, E. 1976. Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives. *Adhesives Age*, **19**(3), 19-21.

Landrock, A.H. 1995. *Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture, and applications*. William Andrew Publishing.

Legendre, A. 1992. *Le matériau carbone: des céramiques noires aux fibres de carbone*. Eyrolles.

Masson, E., Pizzi, A., Merlin, A. 1996. Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. III. Micellar reactions vs. cellulose surface catalysis. *Journal of applied polymer science*, **60**(10), 1655-1664.

Masson, E., Pizzi, A., Merlin, M. 1997. Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. II. Flavonoid units effects. *Journal of applied polymer science*, **64**(2), 243-265.

Meikleham, N.E., Pizzi, A. 1994. Acid-Catalyzed and Alkali-Catalyzed Tannin-Based Rigid Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **53**(11), 1547-1556.

Merlin, A., Pizzi, A. 1996. An ESR study of the silica - induced autocondensation of polyflavonoid tannins. *Journal of applied polymer science*, **59**(6), 945-952.

Moglie, F., Micheli, D., Laurenzi, S., Marchetti, M., Primiani, V.M. 2012. Electromagnetic shielding performance of carbon foams. *Carbon*, **50**(5), 1972-1980.

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

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. *Catalysis Communications*, **4**(6), 287-293.

Navarrete, P. 2011. Adhésifs naturels à base de tannin, tannin/lignine et lignine/gluten pour la fabrication de panneaux de bois. in: *thesis*, Vol. Doctor, université Henri-Poincaré Nancy 1.

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. *European Journal of Wood and Wood Products*, **60**(5), 328-328.

Pessoa Jr, A., Mancilha, I., Sato, S. 1997. Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **14**.

Pizzi, A. 1994. *Advanced wood adhesives technology*. Dekker, New York.

Pizzi, A. 1977. Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives., Vol. Doctor, University of the Orange Free State.

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

Pizzi, A., Meikleham, N. 1995. Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. III. CP‐MAS 13C‐NMR of different tannins and models. *Journal of applied polymer science*, **55**(8), 1265-1269.

Pizzi, A., Meikleham, N., Stephanou, A. 1995. Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II. Cellulose effect and application. *Journal of applied polymer science*, **55**(6), 929-933.

Pizzi, A., Mittal, K.L. 2003. *Handbook of Adhesive Technology*. CRC.

Pizzi, A., Roux, D. 1978. Resorcinol/wattle flavonoids condensates for cold‐setting adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, **22**(9), 2717-2718.

Pizzi, A., Stephanou, A. 2003a. A 13C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. I. Noncolloidal performance determining rearrangements. *Journal of applied polymer science*, **51**(13), 2109-2124.

Pizzi, A., Stephanou, A. 2003b. A 13C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. II. Colloidal state reactions. *Journal of applied polymer science*, **51**(13), 2125-2130.

Pizzi, A., Tondi, G., Pasch, H., Celzard, A. 2008. Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **110**(3), 1451-1456.

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.

Roffael, E., Dix, B., Okum, J. 2000. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF). *European Journal of Wood and Wood Products*, **58**(5), 301-305.

Rossouw, D.d.T. 1979. Reaction kinetics of phenols and tannin with aldehydes, Vol. M.Sc., University of South Africa.

Roux, D. 1972. Recent advances in the chemistry and chemical utilization of the natural condensed tannins. *Phytochemistry*, **11**(4), 1219-1230.

Roux, D., Paulus, E. 1961. Condensed tannins. 7. Isolation of (−)-7: 3′: 4′-trihydroxyflavan-3-ol [(−)-fisetinidol], a naturally occurring catechin from black-wattle heartwood. *Biochemical Journal*, **78**(1), 120.

Roux, D.G., Ferreira, D., Hundt, H.K., Malan, E. 1975. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. *Appl. Polym. Symp*. DTIC Document. pp. 335-353.

Sproull, R.D., Bienkowski, P.R., Tsao, G.T. 1986. Production of furfural from corn stover hemicellulose. *Biotechnology and bioengineering symposium*. Wiley. pp. 561-577.

Szczurek. 2011. Nouveaux gels organiques et carbones derives de composes phenoliques naturels et synthetiques. *thesis*.

Szczurek, A., Jurewicz, K., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. 2010. Structure and electrochemical capacitance of carbon cryogels derived from phenol-formaldehyde resins. *Carbon*, **48**(13), 3874-3883.

Thompson, D., Pizzi, A. 1995. Simple 13C‐NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics. *Journal of applied polymer science*, **55**(1), 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. in: *thesis*, Vol. Doctor, université Henri-Poincaré Nancy-1.

Tondi, G., Blacher, S., Leonard, A., Pizzi, A., Fierro, V., Leban, J.M., Celzard, A. 2009a. X-Ray Microtomography Studies 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., Delmotte, L., Parmentier, J., Gadiou, R. 2010. Chemical activation of tannin–furanic carbon foams. *Industrial Crops and Products*, **31**(2), 327-334.

Tondi, G., Pizzi, A., Masson, E., Celzard, A. 2008a. Analysis of gases emitted during carbonization degradation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams. *Polymer Degradation and Stability*, **93**(8), 1539-1543.

Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R. 2008b. 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. 2008c. 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. *Bioresource Technology*, **100**(21), 5162-5169.

Wang, J. 1981. Reticulated vitreous carbon—a new versatile electrode material. *Electrochimica Acta*, **26**(12), 1721-1726.

Weaire, D., Phelan, R. 1999. The physics of foam. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**(47), 9519.

Zhang, L., Ma, J. 2010. Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere/phenolic resin syntactic foam. *Composites Science and Technology*, **70**(8), 1265-1271.

Zhao, W., Fierro, V., Pizzi, A., Du, G., Celzard, A. 2010a. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: Physical properties. *Materials Chemistry and Physics*, **123**(1), 210-217.

Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Du, G., Celzard, A. 2010b. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure. *Materials Chemistry and Physics*, **122**(1), 175-182.

Zucker, W.V. 1983. Tannins: does structure determine function? An ecological perspective. *American Naturalist*, 335-365.

3 Résultats et discussions

Les 12 publications et 1 brevet présentées dans ce travail de thèse comportent des informations qui permettent d'évaluer dans le détail les caractéristiques des différentes mousses organiques préparées et de leurs mousses de carbone dérivées.

Dans le but de mieux présenter les travaux de cette thèse, les publications sont regroupées en quatre sections:

- **Modification et caractérisation de mousses tannin/furanique**

Li, X., Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A. Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams. Carbon 2012. 50(5), 2026-2036.

Li, X., Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A. Chemical modification of Tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. Maderas-Ciencia Y Tecnologia 2012. 14(3), 257-265.

Li, X., Pizzi, A., Lacoste, C., Fierro, V. and Celzard, A. Physical properties of tannin/furanic resin foamed with different blowing agents. Bioresources 2013. 8(1), 743-752.

Li, X., Srivastava, V.K., Pizzi, A., Celzard, A. and Leban, J. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. Industrial Crops and Products 2013. 43, 636-639.

Li, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Nouen, D., Fierro, V. and Celzard, A. Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester). Journal of Polymer Research 2012, accepted.

Zhou, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Li, X., Rode, K., Radke, W. and Du, G. Upgrading of MUF adhesives for particleboard production using oligomers of hyperbranched poly(amine-ester). Journal of Adhesion Science and Technology 2012, accepted.

- **Des mousses rigides à base de tannins sans formaldéhyde**

Basso, M.C., Li, X., Fierro, V., Pizzi, A., Giovando, S. and Celzard, A. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. Advanced Material Letters 2011. 2(6), 378-382.

Li, X., Pizzi, A., Celzard, A. and Fierro, V., Formaldehyde-free prorobitenidin/profisetinidin tannin/furanic foams based on alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde. En attente de certification finale du brevet

Li, X., Pizzi, A., Fierro, V., and Celzard, A. Mousses naturelles tannin-furaniques utilisant un aldéhyde alternatif au formaldéhyde 'glutaraldehyde', Demande de brevet français Nr. 1350358, déposée 16 janvier (2013)

- **Synthèse et caractérisation de mousses à base de proteines (albumine).**

Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V. and Celzard, A. Insulation rigid and elastic foams based on albumin. Industrial Crops and Products 2012. 37(1), 149-154.

Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V. and Celzard, A. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. Industrial Crops and Products 2012. 37(1), 389-393.

3.1 Modification et caractérisation de mousses tannin/furanique

3.1.1 La modification des mousses rigides à base de tannins par des isocyanates et des polyuréthanes

Maderas-Cienc Tecnol 2012;14:257-265.
Auteurs: Li, X., Basso, M.C., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A.

Les mousses rigides à base de tannins ont été modifiées par le diisocyanate de 4,4' diphénylméthane polymérique (pMDI) ou par un polyuréthanne monocomposant qui présente encore des groupes isocyanates réactifs (PUR). Plusieurs séquences différentes de mélange d'isocyanate et de polyuréthane avec les produits chimiques utilisés pour préparer des mousses à base de tannin ont été testées. La microscopie électronique à balayage (SEM) a démontré que l'addition du pMDI ou du PUR a abouti à une microstructure plus ordonnée et à une plus grande taille de cellule. Des séries de deux tailles différentes de cellules ont été constatées: celles obtenues par l'évaporation de l'agent d'expansion utilisé pour les mousses classiques à base de tannin et celles causées par la formation de CO_2 émis par la réaction des groupes isocyanates avec l'eau. La taille des cellules, la densité, la conductivité thermique et les propriétés mécaniques des mousses tannin / furanique sont contrôlées en modifiant la quantité d'agent gonflant et la fraction massique de pMDI. La taille des cellules de mousses modifiées avec le pMDI était la plus grande lorsque la fraction massique de pMDI était de 5% et continue de diminuer à mesure que le pourcentage pMDI augmente. La densité des mousses augmentait avec l'augmentation de la fraction massique de PMDI. L'addition de pMDI a légèrement augmenté la conductivité thermique de la mousse tannin / furanique pour les mousses présentant une bonne isolation thermique. De plus, l'ajout de pMDI dans les mousses tannin / furanique a nettement amélioré les propriétés mécaniques de la mousse.

ISSN impresa 0717-3644
ISSN online 0718-221X

Maderas. Ciencia y tecnología, 14(3): 257-265, 2012
DOI 10.4067/S0718-221X2012005000001

CHEMICAL MODIFICATION OF TANNIN/FURANIC RIGID FOAMS BY ISOCYANATES AND POLYURETHANES

X. Li[1],2, *M.C. Basso*[2], *V. Fierro*[2], *A. Pizzi*[1♠], *A. Celzard*[2]

ABSTRACT

Tannin/furanic rigid foams were modified by either polymeric 4,4' diphenylmethane diisocyanate (pMDI) or a one-component polyurethane still presenting reactive isocyanate groups (PUR). Several different sequences of mixing the isocyanate and polyurethane with the chemicals used to prepare tannin-based foams were tested. Scanning electron microscopy (SEM) showed that addition of either pMDI or PUR yielded a more ordered microstructure of the foam and a larger cell size. Series of two different cell sizes were noticed: those obtained by the evaporation of the blowing agent used for classical tannin-based foams and those caused by the formation of CO_2 issued by the reaction of the isocyanate groups with water. The cell size, density, thermal conductivity and mechanical property of tannin/furanic foams were controlled by changing the amount of blowing agent and weight fraction of pMDI. The cell size of pMDI modified foams was largest when the weight fraction of pMDI was 5% and kept decreasing as the pMDI percentage became higher. The density of the foams increased with the increase of the weight fraction of pMDI. The addition of pMDI increased slightly the thermal conductivity of tannin/furanic foam with the foams still presenting good thermal insulation. Moreover, the addition of pMDI in tannin/furanic foams improved markedly the foam's mechanical properties.

Keywords: Tannin/furanic rigid foams, Isocyanate modification, Polyurethane modificaton, Microstructure, Mechanical properties.

INTRODUCTION

Tannin/furanic rigid foams are polymeric materials used in the field of packaging, crash protection, catalyst supports and metal ion adsorption (Meikleham and Pizzi 1994, Pizzi *et al.* 2008, Tondi and Pizzi 2009, Tondi *et al.* 2009a,b,c,d). Because of their valuable characteristics of good fire resistance and low thermal conductivity, Tannin/furanic rigid foams are particularly useful as insulating materials (Tondi *et al.* 2008, 2009a). Tannin/furanic rigid foams are networked structures obtained from a highly viscous liquid phase composed of a tannin–formaldehyde resin mixed with furfuryl alcohol (FA). FA is used both for the heat generation due to the exothermic self-condensation and for its polycondensation with the tannin and formaldehyde under acid conditions (Meikleham and Pizzi 1994, Choura *et al* 1996). After adding the acid reaction catalyst the foaming process starts and is completed within 2-5 minutes. The expansion to a low density foam of the viscous liquid is caused by the evaporation of a low temperature boiling solvent during the exothermic reaction. Controlled pyrolysis of such materials yields a reticulated vitreous carbon (RVC) having new properties, such as electrical conductivity, higher mechanical strength and even improved resistance to very high temperatures and chemicals (Tondi *et al.* 2009c,d). Thus, the applications may be extended to porous electrodes, catalytic filters or in carbon composites.

[1] ENSTIB-LERMAB, Nancy-Université, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France.
[2] Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198, CNRS - Nancy-Université - UPV-Metz, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces. ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 1041, 88051 Epinal cedex 9, France.
Corresponding author: ♠antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr
Received: 11.11. 2011 Accepted: 05.04. 2012.

Polymeric 4,4' diphenylmethane disocyanate (pMDI) and one-component polyurethane still presenting reactive isocyanate groups (PUR) could react during foaming process of tannin/furanic system (Frisch *et al.* 1983), thus could modify the skeleton and microstructure of tannin/furanic rigid foams. For the foamed materials, not only the nature of the skeleton material properties, but also the microstructure of the foam plays a very important role on the properties of the foams, such as insulation, compressive strength and Young's modulus. So in this paper, pMDI and PUR were added in order to improve these properties of our foams. However, the addition of pMDI and PUR could highly improve the viscosity of the system. Especially when pMDI is added, the mixture acquires an almost gel-like state, which makes rather difficult to mix the foam chemical components. In order to get foams more homogeneous, of lower thermal conductivity and higher compressive strength, five different mixing sequences were tried.

EXPERIMENTAL

Materials

Commercial tannin, obtained by spray drying of aqueous Mimosa (*Acacia mearnsii* formerly *mollissima*, De Wildt) bark extracts and containing 84% phenolic material (Silva Chimica, St.Michele Mondovi, Italy), was used to synthesize the foams. The single component polyurethane (PUR) used was Mirapur 9521 (Geitslich, Schlieren, Switzerland) and the polymeric pMDI of viscosity 199 mPa·s at 25 °C was from DOW Chemicals. The formulation used is shown in table 1. *para*-Toluene sulphonic acid (pTSA) was added as a 65% water solution and the formaldehyde we used is 37% water solution. Diethyl ether (DE) was used as the blowing agent

Table 1. Formulation of pMDI modified tannin/furanic rigid foams.
Formulation used for p1 to p7 included.

Component	Tannin	pTSA	FA	Water	Formaldehyde	DE	PUR/pMDI
Amount (g)	30	11	10.5	6	7.4	3	8.5(10%)

Preparation of the foams

Different mixing sequences of the materials were tried to optimize the results obtained. The ones that gave best results were as follows:

Mixing sequence 1. Tannin and pMDI were first mixed together. After stirring by a general blender, the mixture of FA, formaldehyde, water and DE were added. The whole mixture was stirred strongly by the blender and after 20 s pTSA was added followed by 20 s strong stirring by the blender.

Mixing sequence 2. FA, formaldehyde, water DE, and pMDI were first mixed together. After stirring by the blender, the mixture was added to tannin. The whole mixture was stirred strongly by the blender and after 20 s pTSA was added followed by 20 s strong stirring by the blender.

Mixing sequence 3. Tannin and pMDI were first mixed together, and then FA was added. After strong stirring by the blender, the mixture of formaldehyde, water and DE were added. The whole mixture was stirred strongly by the blender and after 20 s pTSA was added followed by 20 s strong stirring by the blender.

Mixing sequence 4. The mixture of FA and water was added into the mixture of tannin and pMDI. After strong stirring by the blender the mixture of formaldehyde and DE was added. The whole

mixture was stirred strongly by the blender and after 20 s pTSA was added followed by 20 s strong stirring by the blender.

Mixing sequence 5. The mixture of FA, formaldehyde, water, and DE was added into a 250 mL beaker already containing the tannin, and the whole stirred strongly by the blender for 10 s. The pMDI was then added to the viscous mixture. The whole mixture was stirred strongly by the blender and after 20 s pTSA was added followed by 20 s strong stirring by the blender.

A black foam was obtained within 2 minutes after the adding of pTSA. The five mixing sequences were prepared holding the PUR constant at 10 wt%. For pMDI, preparation followed the procedures of mixing sequences 4 and 5 and the corresponding samples were called p6 and p7. All the foams were prepared according to Table 1, and left to harden and age for 3 days. For comparison, the standard tannin/furanic foam, p0, was prepared according to table 1 only without pMDI.

Based on mixing sequence 5 and formulation table 1, pMDI was maintained in a fixed proportion of 10% and the blowing agent DE was varied between 1g and 5g, and the samples obtained were named DE-1, DE-2, DE-4 and DE-5, correspondingly. Afterwards the weight fraction of pMDI were changed to 5%, 15% and 20% while maintaining the same proportions of all the other components in table 1, and the samples obtained were designated p-5%, p-15% and p-20%.

Measurements

Bulk and skeletal density

Blocks of foam of dimension of 3×3×1.5 cm^3 were weighted to obtain bulk density. Skeletal density, sometimes called true density, was evaluated by helium pycnometry in a lab-made apparatus. The cellular morphologies of the foams were obtained by scanning electron microscope (SEM Hitachi S 4800).Thermal conductivity of foam samples of dimension of 3 × 3 × 1.5 cm was measured by the transient plane source method (Hot Disk TPS 2500) at room temperature. The mechanical resistance to compression was investigated with an Instron 4206 universal testing machine at a load rate of 2.0 mm min^{-1}.

RESULTS AND DISCUSSION

Density and Porosity

After preparation, in p1 and p2 some small white plastic-like particles were observed. This is consequence of the agglomeration and poor dispersion of the pMDI. Thus p1 and p2 gave heterogeneous materials, badly mixed and of unmanageable viscosity. As a consequence these two procedures are not discussed further. The bulk density d and skeletal density d_s for p3, p4, p5, p6 and p7 are shown in table 2. The porosity P of the samples were calculated by (Tondi *et al.* 2009a)

$$P = 1 - d/d_s \quad (1)$$

where d is the bulk density and d_s is the skeletal density. The porosity of all the samples is in the range of 91~94%. For the foams modified with the PUR there was not much difference of apparent density and porosity. However, for the pMDI modified foams p6 showed a lower density and a higher porosity.

Table 2. Density, porosity and thermal conductivity of pMDI modified tannin/furanic foams.

	Skeletal density g/cm³	Apparenty density g/cm³	Porosity %	Thermal conductivity W/mK
p0	1.310 ±0.005	0.065	96	0.044±0.002
p3	0.132±0.003	1.36	91	0.055±0.002
p4	0.119±0.005	1.4	92	0.054±0.002
p5	0.116±0.002	1.41	92	0.054±0.001
p6	0.082±0.002	1.3	94	0.047±0.001
p7	0.103±0.004	1.44	93	0.054±0.001

The relationship between the percentage of pMDI and bulk density and porosity is shown in table 3. The bulk density increased and the porosity decreased when the proportion of pMDI increased. The data fit the following linear regression relationships

$$P = 0.96 - 0.34 * f \quad (R^2=0.990) \tag{2}$$

$$d = 0.0554 + 0.562 * f \quad (R^2=0.930) \tag{3}$$

where f is the weight fraction of pMDI and d is the bulk density. With 10% of pMDI, when varying the amount of DE, the bulk density and porosity are shown in table 5. The bulk density decreased rapidly and porosity increased with the increase in the amount of DE. Thus, in pMDI modified tannin foams the density can be modified by changing the amount of DE.

Table 3. Physical properties of pMDI modified tannin/furanic foams.

	Bulk density g/cm³	Porosity %	Thermal conductivity W/mK	Compressive strenghth MPa	Young`s modulus MPa
DE-1	0.274	81	0.065±0.002	5.22±0.05	148.50±5.3
DE-2	0.166	88	0.056±0.001	2.55±0.05	54.30±3.2
p7	0.103	93	0.054±0.001	0.47±0.02	3.37±0.52
DE-4	0.076	95	0.049±0.001	0.20±0.01	0.65±0.01
DE-5	0.070	95	0.055±0.002	0.16±0.02	0.64±0.02
p0	0.065	96	0.044±0.001	0.15±0.01	3.60±0.10
p-5%	0.081	94	0.049±0.001	0.36±0.02	3.24±0.12
p-15%	0.126	91	0.052±0.002	1.73±0.04	7.27±0.31
p-20%	0.183	89	0.056±0.002	2.57±0.04	62.80±0.6

Note: DE-3 is the same sample with p7

Microstructure of the foams

Examples of the cellular structures of the samples are shown in figure 1. For the SEM image of p0, the cells were small, broken and disordered. However, for the foams with pMDI, each cell is connected with its neighbours through more or less circular windows. Moreover, the cell size of the foams with pMDI was larger than p0. It is very interesting to notice that there are many small cells

among the big cells, thus that two different cell sizes are obtained when pMDI is present. The smaller cells are produced by a different mechanism with the blowing of DE, namely the production of CO_2 resulting by the reaction of the -N=C=O groups of pMDI with water (Frisch *et al.* 1983).

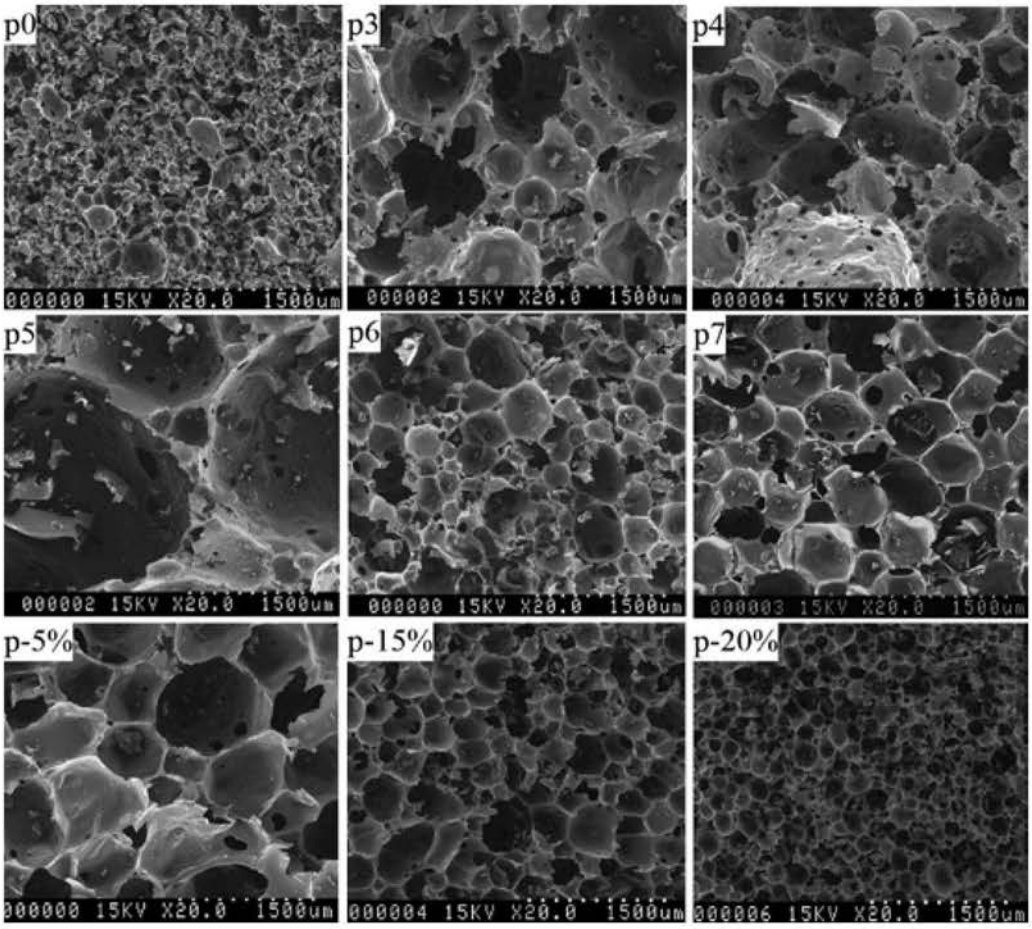


Figure 1. SEM micrographs of pMDI modified tannin/ furanic rigid foams. p0, p3, p4, p5, p6, p7 mixing sequences (see text). p-5%, p-15%, p-20% difference percentages of pMDI.

Thermal conductivity

Thermal conductivities of the samples are presented in table 3. The Thermal conductivities of pMDI modified tannin/furanic foams are about 0.054 W/m·K thus slightly higher than the foams without pMDI (at 0.44 W/m·K). This may be caused by the decrease of porosity after the addition of the pMDI. The foam p6, which had the highest porosity, had the lowest thermal conductivity at 0.47 W/m·K. Thus, the results do not show too much difference in thermal conductivity for the foams with and without pMDI, at least no statistically significant difference (P value = 0.325 at the 0.05 level). The thermal conductivity of the foams shown in Table 3 indicates that when the weight fraction of pMDI was under 20%, the thermal conductivity increased gradually. Fitting the results in Table 3 according to a linear regression shows,

$$k = 0.0456 + 0.054 * f \quad (R^2=0.828) \qquad (4)$$

where k (W/m·K) is thermal conductivity, f is the weight fraction of pMDI. Eq. 4 shows that k increases very slowly as f increases. The results do not show much difference in thermal conductivity for the foams with and without pMDI

Compressive strength

For tannin/furanic foams, the stress-strain curves always show three distinct regions: linear elastic, collapse and densification. These three regions are also shown in PUR and pMDI modified carbon/furanic foams (Figure 2). PUR modification p3 had a better compression resistance than p4 and p5, and better than the pMDI modified foams p6 and p7, where p6 had a better compression resistance than p7. Both p3 and p6 were mixed with mixing sequence 3 (cf. Experimental).

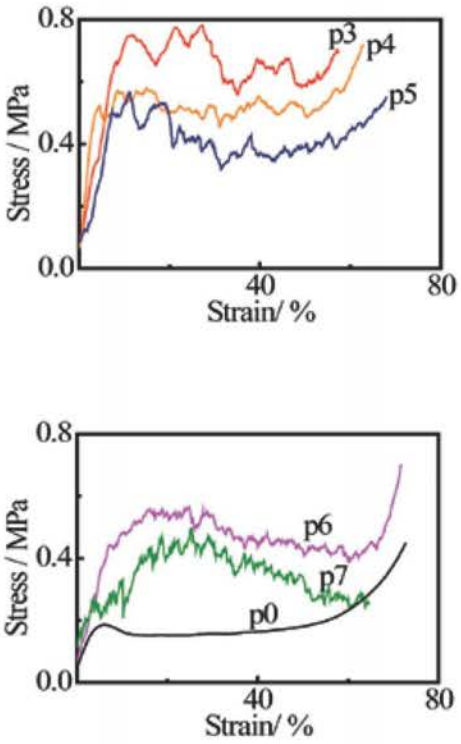


Figure 2. Stress-strain curves of pMDI modified tannin/furanic foams.
a) With different percentage of pMDI; b) With different amount of DE.

The stress-strain curves of the pMDI modified tannin/furanic foams (Figure 3). The foams behaved as typical elastic fragile cellular solids. Moreover, as the percentage of pMDI increased, the compressive strength improved. As the Diethyl ether decreased, hence the density increased, the compressive strength increased too. Especially when the amount of diethyl ether was lower than 3 g, the compressive strength increased rapidly. The compressive strength and the Young`s modulus are shown in table 2 and figure 3.

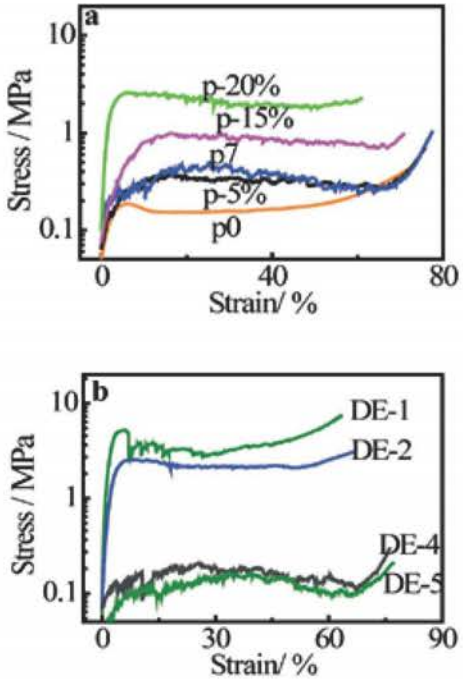


Figure 3. Stress-strain curves of pMDI modified tannin/furanic foams. a) With different percentage of pMDI; b) With different amount of DE.

The results in table 3 show that the compressive strength and the modulus of the foams can become as high as 5.22 MPa and 148.5 MPa respectively. Additionally, the compressive strength depends on the bulk density according to a power law (Sanders and Gibson 2003),

$$\sigma = \sigma_s * d^n \quad (5)$$

where σ_s is the yield strength of the (non-porous) solid and the exponent n is associated with the structure and deformation mechanics of the cellular material. Theoretical values of n are 1.5, 2 or higher and 1.36 if the foams are open-cells, closed-cells and hollow spheres. Fitting the results of table 2 to Eq.5, the following Eq. 6 was obtained,

$$\sigma = 212 * d^{2.69} \quad (6)$$

It must be made clear that under the experimental conditions used Eq.6 is only valid when the percentage of pMDI is 0%-20% range. The fitting result is shown in figure 4. n = 2.69, and do not follow the theoretical values. This is considered as two different cell sizes caused by two different forming processes, as disused previously. Table 2 shows the compression strength and Young`s modulus of all the pMDI modified tannin/furanic foams were much improved compared with p0.

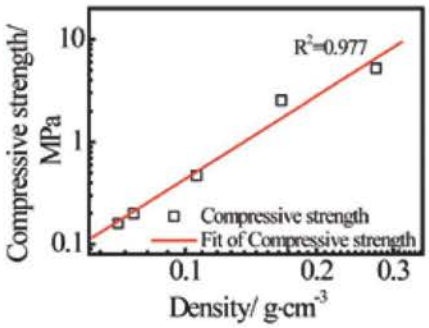


Figure 4. Relationship between bulk density of pMDI-modified tannin/furanic foams and their compression strength.

The results of the PUR modified foams are very similar to those of the pMDI modified foams, so we only report here the results for pMDI modified foams. The similarity of results was due to the PUR used containing a number of active isocyanate groups, thus there was no difference (other than for viscosity) in adding the PUR or the pMDI.

CONCLUSIONS

Two different kinds of fortifiers of tannin/furanic foams were used, namely a single component polyurethane (PUR) and polymeric 4,4' diphenylmethane diisocyanate. (pMDI). In the case of the PUR, better dispersion was achieved by mixing the furfuryl alcohol or the mixture of furfuryl alcohol and water into the mixture of tannin and PUR. For pMDI, it was better to add first the furfuryl alcohol into the mixture of tannin and pMDI. The density and cell size of the foams are larger for pMDI fortified foams and presents two sizes of cells, the smaller one being caused by the CO_2 generated by the reaction of pMDI with water. The cell size of pMDI modified foams had a peak when the weight fraction of pMDI is 5%. This opens a new window to control the sell size, which may play a very important role when our foam is used as catalyst carrier. The density of the foams increased with the increase of the weight fraction of pMDI. However, the density could be adjusted by varying the amount of blowing agent. The addition of pMDI enhanced the thermal conductivity of the foam but not drastically, the pMDI modified tannin/furanic foams being still good thermal insulators. Moreover, the addition of pMDI in tannin/furanic foams improved the mechanical property sharply, the compression strength was improved considerably for both PUR modified foams and pMDI modified foams, the greater the improvement the greater is the proportion of pMDI added. So the pMDI/PUR modified foams, with higher mechanical property and low thermal insulation, are supposed to be more suitable to use as thermal insulation layer of the house wall.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007-2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibre Cluster), through local (Conseil Général des Vosges), regional (Région Lorraine), national (DRRT and FNADT) and European (FEDER) funds. The Chinese author gratefully acknowledges the bursary support of the China Scholarship Council (CSC).

REFERENCES

Choura, M.; Belgacem, N.M.; Gandini, A. 1996. Acid-catalysed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanism of chromophore formation and cross-linking. *Macromolecules* 29:3839-3842.

Frisch, K.C.; Rumao, L.P.; Pizzi, A. 1983. Diisocyanate wood adhesives in *Wood Adhesives: Chemistry and Technology.* Pizzi, A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1983; Vol. 1.

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

Pizzi, A.; Tondi, G.; Pasch, H.; Celzard, A. 2008. MALDI-TOF structure determination of complex thermoset networks: polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. *J. Appl. Polym. Sci*. 110:1451-1456.

Sanders, W.S.; Gibson, L.J. 2003. Mechanics of hollow sphere foams. *Mater. Sci. Eng. A* 347: 70-85.

Tondi, G.; Pizzi, A. 2009. Tannin based rigid foams: characterisation 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. *Biores. Technol.* 100: 5162-5169.

Tondi, G.; Oo, C.W.; Pizzi, A.; Trosa, A.; Thevenon, M.F. 2009b. Metal adsorption of tannin-based rigid foams. *Ind. Crops Prod*. 29:336-346.

Tondi, G.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. 2009c. Tannin-based carbon foams. *Carbon* 47 (6):1480-1492.

Tondi, G.; Pizzi, A.; Olives, R. 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation in wood construction. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 10 (3):219-227.

Tondi, G.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. 2009d. Erratum to tannin-based carbon foams. *Carbon* 47 (11):2761 p.

3.1.2 Etudes de la structure cellulaires des carbones vitreux

Carbon. 2012;50(5):2026-2036.
Auteurs: Li, X., Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A.

Carbones vitreux (CVC) ont été préparés à partir de résine à base de tannin modifiée par des isocyanates de différentes natures, ajoutés dans différentes quantités, et suivant différentes méthodes de mélange. Nous montrons que de faibles quantités d'isocyanate permettent des changements considérables dans les structures poreuses des mousses CVC obtenues. Ces dernières sont désormais plus homogènes, présentent des parois cellulaires épaisses, des structures poreuses, et leurs cellules sont moins liées les unes avec les autres. En outre, la taille moyenne des cellules et la densité peuvent être contrôlées indépendamment, alors qu'elles étaient intimement liées l'une à l'autre dans la première génération de mousses CVC à base de tannin. La gamme accessible de la densité apparente est également beaucoup plus large qu'avant (0.04-0.3 g cm3). Les mousses CVC modifiées avec de l'isocyanate présentent une très faible conductivité thermique (moins de 0,1 W m^{-1} K^{-1}, alors que leurs propriétés mécaniques ont été significativement améliorées (jusqu'à 8,4 et 140 MPa pour la résistance à la compression et le module élastique, respectivement). La modification avec isocyanate a ainsi ouvert une nouvelle voie vers les mousses CVC de porosité et de propriétés contrôlées.

CARBON 50 (2012) 2026–2036

Available at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams

X. Li [a,b], M.C. Basso [a], F.L. Braghiroli [a], V. Fierro [a], A. Pizzi [b], A. Celzard [a,*]

[a] Institut Jean Lamour – UMR CNRS 7198, CNRS – Nancy-Université – UPV-Metz, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 1041, 88051 Épinal Cedex 9, France

[b] LERMAB–ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 91067, 88051 Epinal Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 November 2011
Accepted 3 January 2012
Available online 11 January 2012

ABSTRACT

Cellular vitreous carbon (CVC) foams have been prepared from tannin-based resin modified by isocyanates of different natures, added in different amounts, and according to different mixing methods. We show that low amounts of isocyanate allow considerable changes in the porous structures of the resultant CVC foams. The latter are now more homogeneous, present thicker cell walls, porous struts, and their cells are less connected with each others. Additionally, average cell size and density can be independently controlled, whereas they were intimately related to each other in the first generation of tannin-based CVC foams. The accessible range of bulk density is also much wider (0.04–0.3 g cm^{-3}) than before. CVC foams modified with isocyanate present extremely low thermal conductivity (less than 0.1 W m^{-1} K^{-1}), whereas their mechanical properties have been significantly improved (up to 8.4 and 140 MPa for compressive strength and elastic modulus, respectively). Modification by isocyanate thus opened a new route towards CVC foams of controlled porosity and properties.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In 1994, Meikleham and Pizzi described the first rigid foams derived from tannin, an oligomeric polyphenol extracted from some tree species [1]. Cheap, lightweight, cellular materials were thus prepared from a liquid resin mainly based on tannin and furfuryl alcohol dissolved in water, using a formaldehyde solution as cross-linking agent and para-4-toluene sulphonic acid as catalyst. A low boiling point solvent was used as blowing agent and added to the mixture. A few second after all the components were mixed, the heat generated by the polymerization reactions of furfuryl alcohol with itself and with tannin produced the rising of the foam. Such way of doing is called physical foaming. The composition of the mixture was optimized in order to get stable foam, the hardening of the material starting immediately after the gas generation was completed. From this pioneering work, substantial improvement of the process has been achieved recently [2–4], leading to a number of formulations including one in which formaldehyde could be completely removed [5].

Tannin-based foams were shown to have a great potential for replacing commercial, synthetic, phenolic foams in most applications [2]. Especially, they present extremely low thermal conductivity and outstanding fire resistance [6], making them be promising candidates for in-house thermal insulation. Besides, tannin-based foams are excellent precursors of cellular vitreous carbon (CVC) foam, whose description has been detailed elsewhere [7,8]. It has been also demonstrated that physical foaming imposes that the bulk density of the carbon foam, ρ, is related to the mass of blowing agent, m, and to the resultant average cell size, D, according to [3]:

$$\rho \sim m^{-1} \quad (1)$$

$$D \sim \rho^{-1} \quad (2)$$

* *Corresponding author:* Fax: +33 329 29 61 38.
E-mail address: Alain.Celzard@enstib.uhp-nancy.fr (A. Celzard).
0008-6223/$ - see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.carbon.2012.01.004

Therefore, both cell size and foam density strictly depend on the amount of blowing agent. This finding may be a drawback for these cellular materials, for which no independent control of density and cell size exists. In other words, lightweight foams are always those having very big cells and hence very thin struts and cell walls. As a consequence, mechanical properties of low-density tannin-based carbon foams, though similar to those of other vitreous carbon foams, might be too low for some applications. The authors of the present paper have indeed shown that compressive strength, σ, and Young's modulus, E, vary with density ρ as [4,9]:

$$\sigma \sim \rho^{1.5\text{-}1.7} \quad (3)$$

$$E \sim \rho^{3.2\text{-}3.4} \quad (4)$$

High mechanical properties are thus achieved only at high density, but the range of possible densities was so far limited to 0.04–0.16 g cm^{-3}, using the aforementioned preparation method.

Besides, promising applications of CVC foams are, for example, electrochemical energy storage, catalysis, filtration of corrosive fluids or molten metals, electromagnetic interference shielding, vibration damping, and ablation or composite reinforcement (see [10–12] and references therein). For such uses, the foams should present adapted porosities, especially well-controlled pore sizes and improved mechanical resistance. Even though the major interest of tannin-based foams is the "green" origin of their main components: tannin and furfuryl alcohol, we show here that a small added fraction of synthetic resin: either liquid pMDI or one-component gel polyurethane (PUR) (containing still reactive isocyanate groups), may lead to the desired characteristics.

In the present work, the range of density, and hence the range of physical properties, of tannin-based carbon foams have been considerably broadened by modification of synthesis parameters and composition. In Section 2, we explain how CVC foams were significantly modified through the combination of physical and chemical foaming. Description of porous structure and related properties such as compressive strength, elastic modulus and thermal conductivity is given in Section 3.

2. Materials and methods

2.1. *Preparation of modified CVC foams derived from tannin*

2.1.1. *Tannin*

Commercial tannin powder, sold under the name Tupafin and supplied by the company SilvaChimica (St. Michele Mondovi, Italy) has been used. Tannin was extracted industrially in Tanzania from the whole, dried, bark of 10-years old Mimosa trees (*Acacia mearnsii*, de Wild). Tannin contains more than 80% phenolic (flavonoid) materials, represented in Fig. 1, the remainder being water, amino and imino acid fractions, hydrocolloid gums and carbohydrates, in general broken pieces of hemicelluloses [13]. In Mimosa tannin, prorobinetinidin represents about 70% of the phenolic component. More details about degree of polymerization and average molecular weight of the oligomers have been given elsewhere [14].

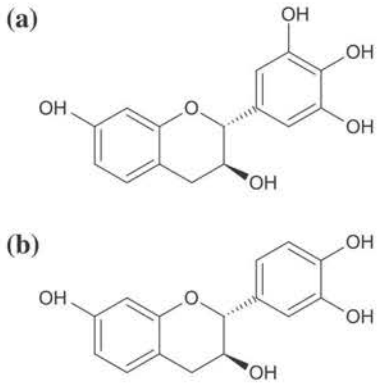


Fig. 1 – Flavonoid tannin units in Mimosa bark extracts: (a) prorobinetinidin (robinetinidol); (b) profisetinidin (fisetinidol).

2.1.2. *Standard and modified foam formulations*

The standard formulation of tannin-based foams has been described in several works from the authors of the present paper [2,3,6,9,15]. Briefly, tannin (base of the resin), furfuryl alcohol (heat generator and component of the resultant furanic foam), water (solvent), formaldehyde (37% aqueous solution: cross-linking agent) and diethyl ether (blowing agent) were mixed together under strong agitation, according to the typical amounts reported in Table 1. When the mixture was completely homogeneous, para-toluene-4-sulphonic acid was added, and the foaming began after a short induction time. Brown-black, hard, foam was thus obtained within a few seconds.

The standard formulation was modified by incorporation of isocyanate, either in the form of one-component gel polyurethane (PUR) presenting still reactive isocyanate groups, or in the form of liquid polymeric 4,4′-methylene diphenyl diisocyanate (pMDI). PUR was purchased under the name Mirapur 9521 from Geitslich (Schlieren, Switzerland), whereas pMDI was supplied by Dow Chemicals and had a viscosity of 0.199 Pa s at 25 °C. Because the tannin-based resin has a rather high viscosity, above 3000 Pa s, incorporating the isocyanate to the mixture was uneasy. Therefore, different mixing

Table 1 – Composition of standard (no isocyanate) and modified (PUR or pMDI ≠ 0) foams before pyrolysis.

Component	Amount (g)
Tannin	30
Furfuryl alcohol	10.5
Formaldehyde (37% solution)	7.4
Para-toluene-4-sulphonic acid (65% solution)	11
Water	6
Diethyl ether	3
PUR or pMDI	0–17

sequences have been tested, but only the three following ones led to homogeneous mixtures before foaming occurred.

Method (1): Tannin powder and isocyanate were first mixed intimately with each other, then furfuryl alcohol was added and the resultant mixture was vigorously stirred. Next, a solution of water, diethyl ether and formaldehyde was added, followed by another stirring until homogeneity. Finally, the solution of catalyst (toluene sulphonic acid) was added under agitation.

Method (2): A solution of furfuryl alcohol in water was first prepared, to which a blend of tannin and isocyanate was added. After stirring the bulk, a mixture of formaldehyde solution and diethyl ether was poured, followed by another stirring until homogeneity. Finally, the solution of catalyst (toluene sulphonic acid) was added under agitation.

Method (3): Tannin was first mixed with water, diethyl ether, formaldehyde and furfuryl alcohol. After stirring until homogeneity, isocyanate was added and the bulk was vigorously stirred again. Finally, the solution of catalyst (toluene sulphonic acid) was added under agitation.

2.1.3. *Preparation of CVC foams*

In all cases, the mixtures were poured in 500 cm^3 glass beakers and the foaming occurred a few seconds later. The resultant organic foams were left for 24 h for completion of polymerization reactions, and their skin was subsequently cut off. Cylindrical samples having a diameter of 7 cm were thus obtained and pyrolysed in a tubular furnace continuously flushed with high-purity nitrogen. The heating rate was 4 °C min^{-1} and the final temperature, 900 °C, was maintained for 2 h before the furnace was switched off for cooling under nitrogen flow. Black, shiny and non-cracked foams were then recovered.

Depending on the samples, the carbon yield changed from 42% to 48%, whereas the volume shrinkage was within the range 47–52%. These values are close to those formerly obtained by pyrolysis of tannin foams free of isocyanate: 45%, but, for the latter, the shrinkage was around 57% [7]. The presence of isocyanate thus decreased the density of the resultant carbon foams by a few%. No significant difference was observed between the effects of PUR and pMDI on both shrinkage and weight loss after pyrolysis.

2.2. *Porous structure and physical properties of foams*

2.2.1. *Description of porous structure*

Small pieces of CVC foams were observed with a Hitachi S 4800 Scanning Electron Microscope (SEM). Many SEM pictures were collected and investigated, in which the dimensions of several tens of cells were systematically measured. We paid much attention for separating cells from windows connecting the cells, also appearing as roughly circular but smaller holes.

The bulk density of the foams was simply calculated as the ratio weight/volume of parallelepiped samples of known dimensions. The skeletal density was determined with an Accupyc II 1340 helium pycnometer (Micromeritics), using CVC samples that were finely crushed in an agate mortar. Doing so, errors due to possible closed porosity could be avoided.

2.2.2. *Thermal conductivity and mechanical properties*

Thermal conductivity was measured at 20 °C by the transient plane source method (Hot Disk TPS 2500). The method is based on a transiently heated plane sensor, used both as a heat source and as a dynamic temperature sensor. It consists of an electrically conducting pattern in the shape of a double spiral, which has been etched out of a thin nickel foil and sandwiched between two thin sheets of Kapton®. The plane sensor was fitted between two pieces of CVC sample, each one with a plane surface facing the sensor. The dimensions of the sample, compared to that of the sensor, were enough for considering the sample as a semi-infinite medium: $3 \times 3 \times 1.5$ cm^3. The thermal conductivity was then calculated with the Hot Disk 6.1 software.

The CVC foams were tested in compression, using an Instron 4206 universal testing machine equipped with a 1 kN head. The compression was carried out at a constant load rate of 2.0 mm min^{-1} during which deformation and load were continuously recorded.

3. Results and discussion

3.1. *Structure of modified CVC foam*

The cellular structure of standard tannin-based vitreous carbon foams, i.e. using different amounts of diethyl ether in the absence of isocyanate, has been described earlier, and Eqs. (1) and (2) were both demonstrated and experimentally observed [3]. Incorporation of a few% of isocyanate significantly changed both average cell size and bulk density, so that Eq. (2) did not apply anymore. In the present paper, only selected examples are given.

3.1.1. *Influence of mixing method and nature of isocyanate*

The effect of the mixing method has been investigated at constant amount of isocyanate. Methods (1), (2) and (3) successfully led to homogeneous foams when PUR was used. Only methods (2) and (3) worked when liquid pMDI was used. CVC foams prepared by different methods but using constant amounts of blowing agent and isocyanate: 3 and 8.5 g, respectively, are shown in Fig. 2. For the sake of comparison, a reference sample containing no isocyanate is also presented. Helium pycnometry always led to an average skeletal density of 2.03 ± 0.11 g cm^{-3}, whether the samples were finely ground or not, thus suggesting the absence of closed porosity. From this value, the total porosity was calculated and is given in Table 2, as well as the other main characteristics of the carbon foams.

Depending on the nature of the isocyanate and on the way the latter was incorporated to the tannin-based resin, drastic changes of cell size were observed, as evidenced by Fig. 2. Such considerable changes were not related to bulk density, whose values are listed in Table 2. The presence of isocyanate indeed led to cell sizes that were systematically higher than those of the reference sample, whereas the corresponding

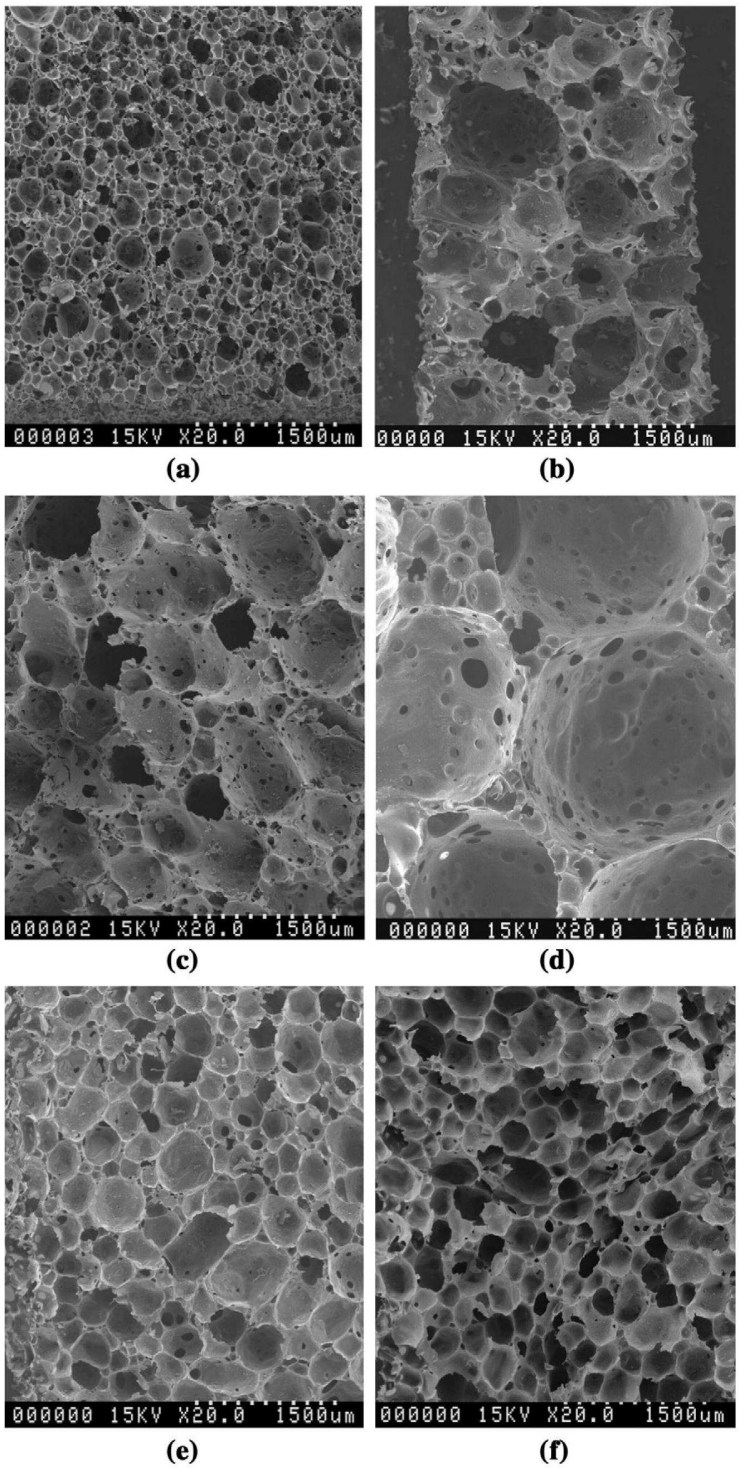


Fig. 2 – SEM pictures of CVC foams prepared at constant amount of blowing agent (3 g of diethyl ether): (a) reference sample without isocyanate; (b–d) samples made with 8.5 g of gel PUR according to methods (1), (2) and (3), respectively; (e and f) samples made with 8.5 g of liquid pMDI according to methods (2) and (3), respectively.

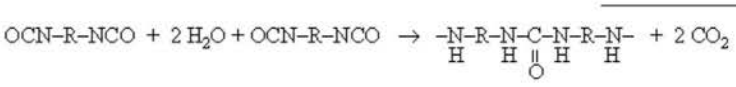
Table 2 – Main characteristics of tannin-based CVC foams presented in Fig. 2.

CVC foam	Bulk density (g/cm^3)	Porosity (%)	Average cell size (μm)
Reference (no –NCO)	0.070	96.6	250
PUR – method (1)	0.134	93.4	680
PUR – method (2)	0.123	93.9	650
PUR – method (3)	0.119	94.1	1830
pMDI – method (2)	0.086	95.8	450
pMDI – method (3)	0.109	94.6	360

density was also higher. This is the first time that Eq. (2) is contradicted with tannin-based carbon foams, according to which wide cells are associated to low densities.

Methods (1) and (2) had very similar effect on both cell size and porosity, and can be considered as equivalent. In the case of gel PUR, method (3) led to a similar porosity but the cells were significantly bigger. Differences in cell size were also observed between methods (2) and (3) when liquid pMDI was used. Differences between methods are related to different contact times between isocyanate and water and tannin before foaming. It has been shown that the formation of urethane linkages between hydroxymethylated resorcinol and reactive isocyanate groups imply reaction of both methylol groups and hydroxyl groups [16]. Based on this, it may be expected that different degrees of cross-linking are induced by the different mixing methods, with consequences on the viscosity of the mixture during foaming. Now, it is known that viscosity has a dramatic impact on bubble growth and foam rise, and therefore on the porous structure [17,18]. Such models developed for polyurethane foams are expected to apply as least qualitatively to tannin-based foams, whose foaming principle is the same. In our case, the extremely fast hardening of the material, associated with the very high viscosities involved, prevents measuring in situ the changes of viscosity as did the authors of Ref. [18].

Finally, compared to the reference sample, addition of isocyanate brought two additional major changes of porous structure. First, the cells were much less connected, whereas many circular windows between adjacent cells were observed in the reference sample. Secondly, pore walls and struts were porous, and the characteristic size of such pores was considerably smaller than that of the cells, see Fig. 2(b)–(f). Both wider cells and porous walls can be explained by the combined foaming processes: physical on one hand, through the use of diethyl ether, and chemical on the other hand, through the reaction of isocyanate with water leading to the evolution of CO_2. The corresponding equation is given in Eq. (5). It also seems that materials made with a small fraction of isocyanate presented narrower distributions of cell sizes, and therefore were more homogeneous than the reference sample in which very big cells could be found (see Fig. 2(a)).



$$OCN\text{–}R\text{–}NCO + 2\,H_2O + OCN\text{–}R\text{–}NCO \rightarrow \text{–}N\text{–}R\text{–}N\text{–}C(=O)\text{–}N\text{–}R\text{–}N\text{–} + 2\,CO_2 \quad (5)$$

It is difficult to compare the effects of PUR and pMDI on porous structure, given that their number of –NCO groups and their reactivity are not the same. In the following, the studies will focus on the effect of pMDI only.

3.1.2. *Influence of the amount of isocyanate*

The effect of the fraction of isocyanate has been investigated at constant amount of physical blowing agent: 3 g of diethyl ether. SEM pictures of CVC foams made with increasing amounts of pMDI according to method (3) are presented in Fig. 3, and the corresponding characteristics are listed in Table 3.

As expected, the presence of pMDI had a strong effect on pore size. However, the average cell diameter went through a maximum for a low amount of isocyanate: 4.25 g. Higher fractions of pMDI led to decreasing cell diameters, so that the average cell size observed at 17 g of pMDI was even smaller than that of the reference sample. Such behaviour can be explained as follows. We know that the structure of the foam is the result of a subtle balance between pore growth, which occurs when the resin is still liquid, and hardening, after which the structure remains fixed. Finding a maximum cell size suggests a competition between two antagonistic effects.

On one hand, more pMDI induces the production of more gas, in favour of bigger cells. On the other hand, more heat is generated when more pMDI is present, so that the polymerization is faster. A fast polymerization of the tannin-based resin prevents the complete rise of the foam, as it has already been observed if the standard formulation (i.e. without isocyanate) is poured in a heated mould. Consequently, higher densities and smaller cells are obtained. Thus, it is extremely interesting to note that the average cell sizes of the reference sample and of the material prepared with 12.75 g of pMDI are identical or so. This means that the modified CVC foam presents much thicker struts and pore walls. This is the first time that density and cell size could be de-correlated, thus opening the route to new foams with desired pore structures.

3.1.3. *Influence of the amount of physical blowing agent*

The modification of tannin-based CVC foams by isocyanate is not in contradiction with previous findings, according to which the porous structure can also be changed through the amount of physical blowing agent. Fig. 4 thus presents SEM pictures of materials in which 8.5 g of pMDI was used along

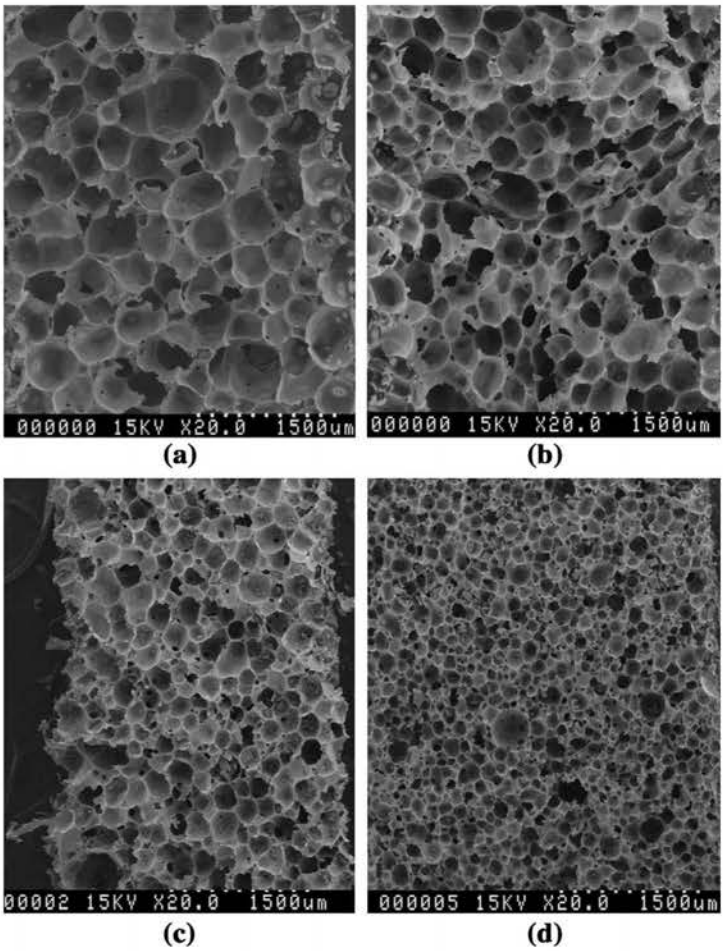


Fig. 3 – SEM pictures of CVC foams prepared by method (3) at constant amount of blowing agent (3 g of diethyl ether) but different amounts of pMDI: (a) 4.25 g; (b) 8.5 g; (c) 12.75 g; (d) 17 g. NB: the sample without pMDI was already shown in Fig. 2(a).

Table 3 – Main characteristics of tannin-based CVC foams presented in Fig. 3.

CVC foam	Bulk density (g/cm^3)	Porosity (%)	Average cell size (μm)
Reference (no –NCO)	0.070	96.6	250
4.25 g pMDI	0.088	95.7	500
8.5 g pMDI	0.109	94.6	360
12.75 g pMDI	0.128	93.7	230
17 g pMDI	0.186	90.8	150

with different fractions of diethyl ether. The corresponding characteristics are given in Table 4.

As expected, the pore size increased with the amount of physical blowing agent, and the bulk density decreased accordingly. The highest density, 0.3 g cm^{-3}, is lower than that of standard foam obtained with the same amount (1 g) of diethyl ether: 0.4 g cm^{-3}. This finding is in agreement with the fact that the presence of isocyanate slightly decreased the density of the resultant carbon foam, and that chemical blowing further decreased the density. However, the standard material made with only 1 g of diethyl ether was not really a foam, but an inhomogeneous porous material lacking the nice cellular structure seen here. In the absence of isocyanate, true, cellular, foam is obtained with amounts of diethyl ether equal to or higher than 1.5 g of diethyl ether, and the highest possible density is around 0.16 g cm^{-3}. Addition of isocyanate thus really widened the range of available bulk densities.

The validity of Eqs. (1) and (2) was checked, and the corresponding plots are presented in Fig. 5. Eq. (1) was perfectly obeyed, as evidenced by the linear behaviour of bulk density

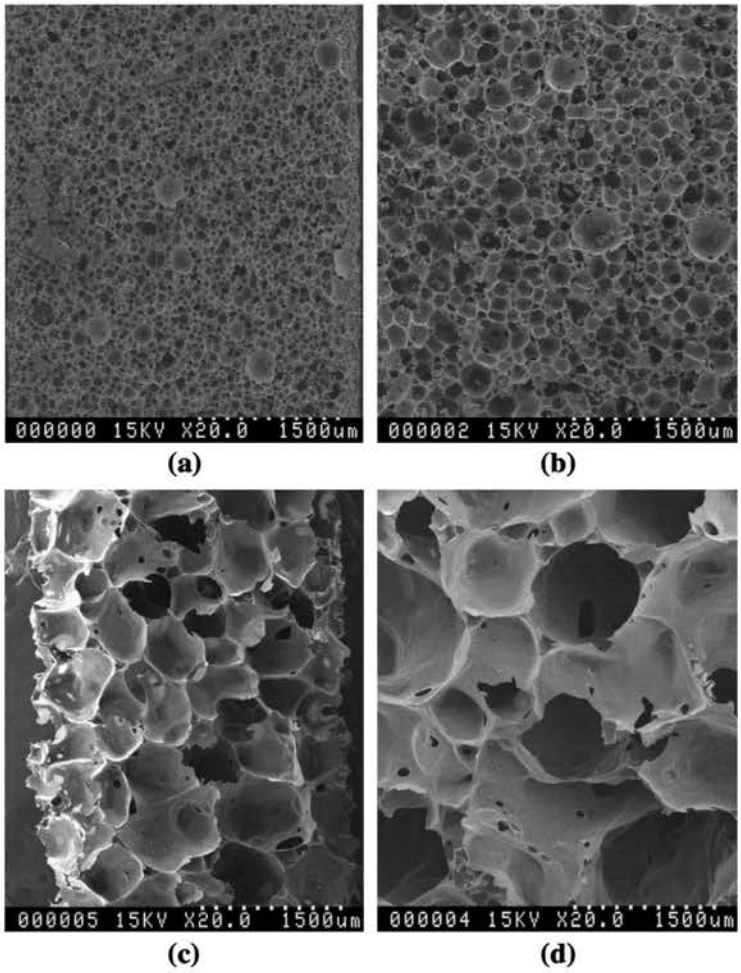


Fig. 4 – SEM pictures of CVC foams prepared by method (3) at constant amount of pMDI (8.5 g) but different amounts of blowing agent (diethyl ether): (a) 1 g; (b) 2 g; (c) 4 g; (d) 5 g. NB: the sample with 3 g of diethyl ether was already shown in Fig. 3(b).

Table 4 – Main characteristics of tannin-based CVC foams presented in Fig. 4.

CVC foam	Bulk density (g/cm^3)	Porosity (%)	Average cell size (μm)
1 g Diethyl ether	0.300	85.2	100
2 g Diethyl ether	0.182	91.0	170
3 g Diethyl ether	0.109	94.6	360
4 g Diethyl ether	0.087	95.7	660
5 g Diethyl ether	0.072	96.5	1360

versus 1/amount of blowing agent, but Eq. (2) was not. The cell size indeed increased faster than the inverse of the density. Eq. (2) thus only works in the case of a purely physical foaming, and is therefore not applicable in the presence of isocyanate leading to an additional chemical blowing.

Nonvalidity of Eq. (2) in the case of combined physical and chemical blowing may be understood on the basis of a simple model considering a close packing of spherical hollow spheres. We formerly showed that the average cell size varies as t/ρ, where t is the thickness of the hollow spheres and ρ is again the bulk density [3]. In standard foams, t could be considered as constant within the explored range of density, hence Eq. (2) worked well. In the presence of isocyanate, the thickness of struts and cell walls was found to be much higher and to vary with density, hence the deviation to linearity observed in Fig. 5(b).

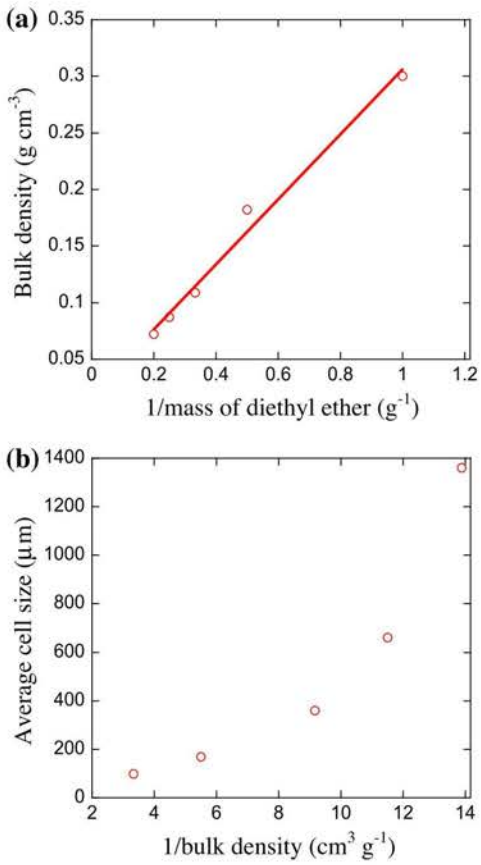


Fig. 5 – Checking of the validity of Eqs. (1) and (2) for CVC samples of Table 4: (a) Eq. (1) works in the presence of pMDI; (b) Eq. (2) is not valid because no linearity is observed.

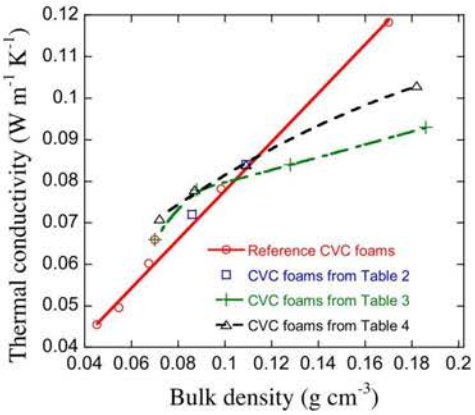


Fig. 6 – Thermal conductivity of tannin-based CVC foams modified by pMDI (samples from Tables 2–4), compared to that of reference samples (i.e. without isocyanate).

3.2. *Physical properties of modified CVC foams*

3.2.1. *Thermal conductivity*

The thermal conductivity of CVC foams modified by pMDI has been measured, and the results are reported in Fig. 6. These values are extremely low, definitely lower than those of graphite foams in the same range of densities, whose thermal conductivities are around 100–200 W m^{-1} K^{-1} [19–21]. They are consistent, however, with values reported for non-graphitized carbon foams: around 0.3 W m^{-1} K^{-1} for a carbon foam made from coal extracts at 1000 °C [22] and for other vitreous carbon foams (Ultramet: density 0.055 g cm^{-3}): 0.05 W m^{-1} K^{-1} [23].

In order to estimate the effect of the changes of porous structure induced by the incorporation of isocyanate, the thermal conductivity of a series of standard CVC foams (i.e. without pMDI) has been measured as well. For such materials, the density was changed through the use of different amounts of diethyl ether, as explained elsewhere [3].

Fig. 6 clearly shows that a simple change of density of reference samples produced a linear change of thermal conductivity. This behaviour is usually observed in highly porous materials having constant pore structure but different total porosities, especially in such narrow range of porosity (here 91.6–97.8%) [24,25]. In contrast, the presence of isocyanate in the precursor of the foams led to a significant deviation from the linear behaviour. The thermal conductivity increased with bulk density, as expected, but was either higher or lower than that of reference samples. This finding may be explained on the basis of the different porous structure induced by pMDI, given that no difference of carbon structure could be evidenced from the XRD patterns (not shown).

We have indeed shown that pMDI generally leads to both wider cells and higher densities than those of reference foams. Therefore, the thickness of struts and pore walls is higher in materials modified with pMDI. This feature should increase the thermal conductivity, and this effect is expected to dominate at low density. Now, isocyanate reacts with water contained in the formulation and leads to the evolution of CO_2, which creates porosity inside the struts. SEM pictures also revealed that the cells had rarer and much narrower connections between them than in reference samples. Consequently, high amounts of pMDI led to materials having porous struts and less connected cells, for which the thermal conductivity is expected to be lower than that of reference foams. For an intermediate amount of pMDI, the conductivity is the same as that of the reference at identical density, as seen in Fig. 6.

3.2.2. *Mechanical properties*

CVC foams are known to be brittle and friable materials. This is especially the case of reference samples whose pore walls may be extremely thin. Addition of pMDI to the precursor resin led to cellular structures having both higher densities and thicker struts and cell walls, so that their compressive strength and Young's modulus have been significantly increased, as shown in Fig. 7. The curves retained their typical shape, characteristic of elastic-brittle foams [26]. However, the foams became very hard, so that the compression curves could not be complete in some cases, because the samples suddenly broke into many pieces that were thrown in all

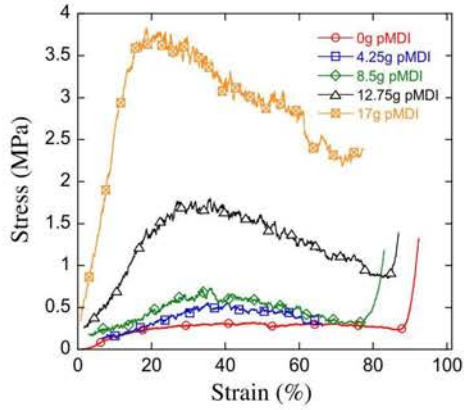


Fig. 7 – Stress–strain compression curves of tannin-based CVC foams modified by pMDI at constant amount of blowing agent (samples from Table 3).

directions during the test. Whereas the materials were harder, their thermal conductivity was either slightly enhanced at low density, or lowered at higher density (see again Fig. 6). This finding was unexpected, given that hardness originates from thicker struts and cell walls, which should be in favour of a higher thermal conductivity at constant carbon structure. Modification of tannin-based CVC foams through the use of pMDI thus allowed preparing tougher materials retaining a highly thermal insulating character.

Compression curves of CVC foams prepared using different amounts of blowing agent but constant amount of pMDI (8.5 g) are given in Fig. 8. As expected, the higher the amount of blowing agent, the lower the density and hence the lower the mechanical resistance. Just like before, some samples broke suddenly during the test, so that some curves are truncated. In order to separate them, the curves have been plotted in a semi-log graph. It can also be observed from Fig. 8 that

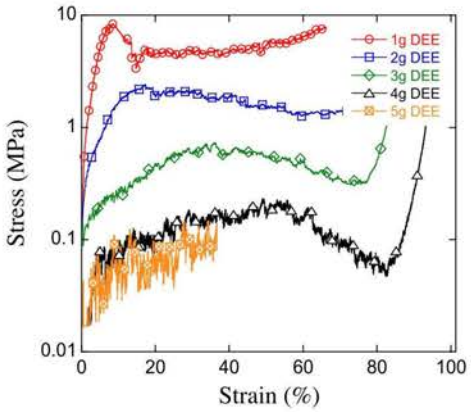


Fig. 8 – Stress–strain compression curves of tannin-based CVC foams modified by a constant amount pMDI (8.5 g) but using different amounts of blowing agent (samples from Table 4).

the measured force increasingly fluctuated when the amount of blowing agent increased. More diethyl ether indeed produced bigger cells so the plateau stress, which corresponds to the collapse of successive cell layers, was serrated with increasingly higher amplitude.

The compressive strength, σ, and the elastic modulus, E, have been determined from Figs. 7 and 8. The former has been defined as the highest stress before densification, which occurred at around 80% strain, and the latter was estimated from the slope of the longest linear region at strain typically lower than 20% [9]. Measured values of compressive strength and compressive modulus range from 0.23 to 8.4 MPa and from 1.5 to 140 MPa, respectively, in the range of bulk density of 0.09–0.3 g cm^{-3}. They are much higher than those reported for standard tannin-based CVC foams at similar bulk density [4,9].

The compressive strength of modified CVC tannin-based foams compare well with that of other graphite, cellular vitreous (CVC) or reticulated vitreous (RVC) carbon foams. With a few exceptions, e.g. Ultramet RVC (density 0.04 g cm^{-3}): 0.16–0.763 MPa [27,28], the present results are higher than those reported so far at similar density. Examples are Poco carbon foam (density 0.56 g cm^{-3}): 2.1 MPa [21]; MER carbon foam: (density 0.19–0.9 g cm^{-3}): 0.25–7 MPa [21]; Touchstone carbon foam: (density 0.27–0.4 g cm^{-3}): 4.8–15 MPa [21]; ERG Corporation RVC of unknown (probably low) density: 0.28–0.48 MPa [21]; carbon foams made from various precursors (density 0.25–0.67 g cm^{-3}): 2.5–18.7 MPa [10]; RVC foams from sucrose (density 0.145 g cm^{-3}): 0.89 MPa [11]; carbon foams made from coal extracts (density 0.17–0.4 g cm^{-3}): 1.3–17 MPa [22]. The compressive strength of our materials would probably be as high as that of carbon foams reinforced with mesocarbon microbeads if the density was the same [29].

The elastic modulus is similar or slightly lower to that of graphite foams, such as Poco foam (density 0.56 g cm^{-3}): 144 MPa [21]; Touchstone carbon foam: (density 0.27–0.4 g cm^{-3}): 200–550 MPa [30]; carbon foams made from coal extracts (density 0.17–0.4 g cm^{-3}): 124–572 MPa [22]. No values could be found for other vitreous carbon foams.

Power law dependences of σ and E on bulk density have been looked for. Therefore, the log of these quantities has been plotted as a function of the log of density in Fig. 9. Fig. 9(a) clearly shows that incorporation of pMDI significantly changed the elastic modulus of the resultant CVC foams. The values of E were indeed much lower than that of the reference (i.e. without pMDI) at similar density. This finding did not apply to the compressive strength, whose values visibly behaved in the same way, and a continuous line might be drawn between the reference sample and those containing various levels of pMDI (see Fig. 9(b)). At similar amount of blowing agent, the compressive strength of modified foams was higher because of the correspondingly higher density. However, at similar density, the resistance of modified foams was lower due to their bigger cells. This behaviour was expected from the works of Gibson and Ashby, who showed that the "crushing strength of brittle open-cell foams of the same relative density decreases with increasing cell size" [26].

The slopes of the straight lines shown in Fig. 9 are different from the exponents in Eqs (3) and (4). Criticizing these values is uneasy, because several possible interpretations are

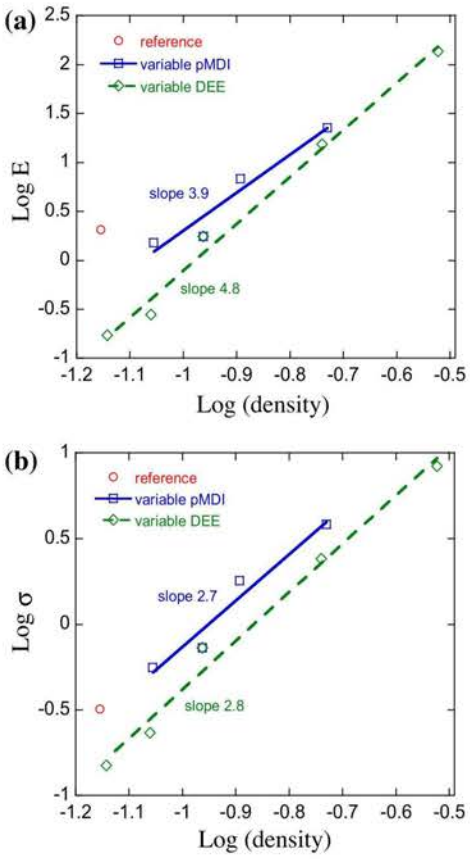


Fig. 9 – Checking of Eqs. (3) and (4) for tannin-based CVC foams modified with various amounts of pMDI and constant fraction of blowing agent (DEE: diethyl ether), and vice-versa: (a) Young's modulus; (b) compressive strength. The slope of the straight line fits is indicated on the plots.

possible [9]. For example, it has been reported that an exponent close to 4 for the elastic modulus may correspond to an elastic behaviour dominated by angle-changing forces [[31] and reference therein]. Other authors have suggested that the exponent was related to the connectivity of the cells [32], or to the presence of elastically ineffective material in hierarchical porous structures [33]. Concerning the compressive strength, the exponent found here was close to 3, much higher than the values of 1.5, 2 and 1.36 usually reported for foams based on open cells, closed cells and hollow spheres, respectively [34].

The important thing is that the values in Fig. 9 are different from what has been obtained with standard CVC foams, whose porosity was formerly changed through the use of different fractions of physical blowing agent. In this latter case, the density changed at constant porous structure, unlike what happened here. The changes of exponents in the power laws are thus symptomatic of some changes of porous structure, even if quantitative information cannot be directly derived from their new values.

4. Conclusion

In this work, tannin-based CVC foams were modified through the use of isocyanates. Doing so, significant advances could be obtained in terms of control of pore structure. It became possible, and for the first time for this kind of material, to separate pore volume and pore size, which were strongly correlated so far: the higher the porosity, the higher the cell diameter in the first generation of tannin-based CVC foams. Therefore, changing the pore size at constant bulk density, or changing total porosity at constant pore size, is now possible. Another consequence of interest is the significant widening of the range of bulk densities that can now be reached: up to 0.3 g cm^{-3}. A considerable increase of the mechanical resistance of the foams (up to 8.4 and 140 MPa for compressive strength and elastic modulus, respectively) was obtained at such high densities. The new materials presented in this work are thus among the most mechanically resistant vitreous carbon foams reported so far in the open literature.

The order of mixing the chemicals was found to have an effect, sometimes very significant, on the resultant pore size. Different cell sizes were also observed using one given mixing method, but changing liquid pMDI by gel PUR. Such differences were much higher than those corresponding to the resultant changes of bulk density. Moreover, wider cells were systematically obtained despite the higher density that was induced. Likewise, the increase of mechanical strength of the foams was found to be higher than what was expected from the increase of density. This finding was explained by the thicker struts and pore walls induced by the presence of isocyanate. Using one given mixing method, increasing fractions of pMDI added to the formulation made the densities and the compression strengths considerably increase, whereas the pore size went through a maximum. Besides, the density and the average cell size could be controlled separately through the change of the amount of blowing agent.

Finally, the presence of isocyanate led to more homogeneous materials in terms of distribution of cell sizes. The cells were also less connected than in standard materials prepared without isocyanate, and the struts were porous. For these reasons, lower thermal conductivities were obtained at high density, whereas the mechanical properties were much higher. Modification by isocyanate thus opened a new route towards vitreous carbon foams of controlled porosity and properties.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007–2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibre Cluster), through local (Conseil Général des Vosges), regional (Région Lorraine), national (DRRT and FNADT) and European (FEDER) funds.

REFERENCES

[1] Meikleham N, Pizzi A. Acid- and alkali-catalyzed tannin based rigid foams. J Appl Polym Sci 1994;53(11):1547–56.

[2] Tondi G, Zhao W, Pizzi A, Du G, Fierro F, Celzard A. Tannin-based rigid foams: a survey of chemical and physical properties. Biores Technol 2009;100(21):5162–9.
[3] Zhao W, Pizzi A, Fierro F, Du G, Celzard A. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: cell structure. Mater Chem Phys 2010;122(1):175–82.
[4] Zhao W, Fierro V, Pizzi A, Du G, Celzard A. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: physical properties. Mater Chem Phys 2010;123(1):210–7.
[5] Basso MC, Li X, Fierro V, Pizzi A, Giovando S, Celzard A. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. Adv Mater Lett 2011;2(6):378–82.
[6] Celzard A, Fierro V, Amaral-Labat G, Pizzi A, Torero J. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. Polym Degrad Stab 2011;96(4):477–82.
[7] Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based carbon foams. Carbon 2009;47(6):1480–92.
[8] Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Erratum to "Tannin-based carbon foam" [Carbon 47 (2009) 1480–1492]. Carbon 2009;47(11):2761.
[9] Celzard A, Zhao W, Pizzi A, Fierro V. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. Mater Sci Eng A 2010;527(16–17):4438–46.
[10] Chen C, Kennel EB, Stiller AH, Stansberry PG, Zondlo JW. Carbon foam derived from various precursors. Carbon 2006;44(8):1535–43.
[11] Prabhakaran K, Singh PK, Gokhale NM, Sharma SC. Processing of sucrose to low density carbon foams. J Mater Sci 2007;42(11):3894–900.
[12] Harikrishnan G, Umasankar Patro T, Khakhar DV. Reticulated vitreous carbon from polyurethane foam-clay composites. Carbon 2007;45(3):531–5.
[13] Pizzi A. Tannins: major sources, properties and applications. In: Belgacem MN, Gandini A, editors. Monomers, polymers and composites from renewable resources. Oxford: Elsevier; 2008. p. 179–99.
[14] Szczurek A, Amaral-Labat G, Fierro V, Pizzi A, Masson E, Celzard A. The use of tannin for preparing carbon gels. Part I. Carbon aerogels. Carbon 2011;49(8):2773–84.
[15] Tondi G, Blacher S, Léonard A, Pizzi A, Fierro V, Leban JM, et al. X-ray microtomography studies of tannin-derived organic and carbon foams. Microsc Microanal 2009;15(5):384–94.
[16] Szczurek A, Pizzi A, Delmotte L, Celzard A. Reaction mechanism of hydroxymethylated resorcinol adhesion promoter in polyurethane adhesives for wood bonding. J Adhes Sci Technol 2010;24(8):1577–82.
[17] Bikard J, Bruchon J, Coupez T, Silva L. Numerical simulation of 3D polyurethane expansion during manufacturing process. Coll Surf A: Physicochem Eng Aspects 2007;309(1–3):49–63.
[18] Bouayad R, Bikard J, Agassant JF. Compressible flow in a plate/plate rheometer: application to the experimental determination of reactive expansion's models parameters for polyurethane foam. Int J Mater Form 2009;2(4):243–60.
[19] Klett J, Hardy R, Romine E, Walls C, Burchell T. High-thermal conductivity mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties. Carbon 2000;38(7):953–73.
[20] Klett J, McMillan A, Gallego N, Walls C. The role of structure on the thermal properties of graphitic foams. J Mater Sci 2004;39(11):3659–76.
[21] Gallego NC, Klett JW. Carbon foams for thermal management. Carbon 2003;41(7):1461–6.
[22] Rogers DK, Plucinski J, Stansberry PG, Stiller AH, Zondlo JW. Low-cost carbon foams for thermal protection and reinforcement applications. In: Proceedings, 45th int. SAMPE symposium and exhibition. Long Beach (California. USA): Society for the Advancement of Material and Process Engineering; 2000. p. 293–305.
[23] Bourret F, Fort C, Duffa G. Conductivité thermique de mousses cellulaires de carbone: mesures par méthode flash et interprétation. Rev Gén Therm 1997;36(7):510–9 [in French].
[24] Wang M, Pan N. Modeling and prediction of the effective thermal conductivity of random open-cell porous foams. Int J Heat Mass Transfer 2008;51(5–6):1325–31.
[25] Druma AM, Alam MK, Druma C. Analysis of thermal conduction in carbon foams. Int J Thermal Sci 2004;43(7):689–95.
[26] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular solids: structure and properties. 2nd ed. Cambridge Solid State Press, Cambridge University Press; 1997.
[27] Kokon L, Piquero T. Les aérogels et les structures alvéolaires, deux exemples de mousses de carbone. Actual Chim 2006;295–296:119–23 [in French].
[28] Sourdiaucourt P, Derré A, Cosculluela A, Lulewicz JD, Delhaès P, David P, et al. Effects of processing conditions on properties of carbon foam. Extended abstracts, Carbon'03. Oviedo (Spain): The Spanish Carbon, Group; 2003. p. 237.
[29] Li S, Song Y, Song Y, Shi J, Liu L, Wei X, et al. Carbon foams with high compressive strength derived from mixtures of mesocarbon microbeads and mesophase pitch. Carbon 2007;45(10):2092–7.
[30] Spradling DM, Guth RA. Carbon foams. Adv Mater Process 2003;161(11):29–31.
[31] Celzard A, Marêché JF, Furdin G. Modelling of exfoliated graphite. Prog Mater Sci 2005;50(1):93–179.
[32] Phani KK, Niyogi SK. Young's modulus of porous brittle solids. J Mater Sci 1987;22(1):257–63.
[33] Gross F, Fricke J. Scaling of elastic properties in highly porous nanostructured aerogels. Nanostruct Mater 1995;6(5–8):905–8.
[34] Sanders WS, Gibson LJ. Mechanics of hollow sphere foams. Mater Sci Eng A 2003;347(1–2):70–85.

3.1.3 Modification des mousses rigides à base de tannins en utilisant des oligomères d'un polymère hyperramifié (ester-amine)

J Polym Res 2012.
Auteurs: Li, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Nouen, D., Fierro, V. and Celzard, A.

La mousse rigide à bases de tannins est une excellente alternative à d'autres mousses commerciales du fait de leur faible coût, de leur bonne résistance à la compression, de leur fort pouvoir isolant et de leur résistance au feu. Cependant, l'utilisation des mousses est limitée à cause de ses propriétés mécaniques inférieures correspondantes. Dans ce travail, nous avons proposé une nouvelle méthode de modification qui a sensiblement amélioré ses propriétés mécaniques par rapport à d'autres approches. La nouvelle modification dépend du renfort de la structure du réseau de la mousse en ajoutant des précurseurs oligomériques (à terminaison hydroxyle) d'un polymère hyperramifié (ester-amine) avec le glutaraldéhyde (réticulant) en tant que parties de la formulation. Et il a été constaté que la résistance à la compression s'est élevée remarquablement et a atteint un maximum de 37%. La nouvelle méthode de modification peut montrer la promesse d'obtenir de tels matériaux pour un coût réduit dans des conditions optimisées par rapport à d'autres modificateurs constatés grâce à l'énorme fonctionnalité d'un polymère hyperramifié.

J Polym Res (2012) 19:21
DOI 10.1007/s10965-012-0021-4

ORIGINAL PAPER

Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester)

X. Li · H. A. Essawy · A. Pizzi · L. Delmotte · K. Rode · D. Le Nouen · V. Fierro · A. Celzard

Received: 3 September 2012 / Accepted: 31 October 2012
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2012

Abstract Tannin-based rigid foam is an excellent alternative for other commercial foams due to price advantage, excellent fire resistance and low thermal conductivity. However, expanding its usability is restricted by its corresponding inferior mechanical properties. In the current work, we proposed a novel modification method which markedly improved its mechanical properties with respect to other approaches. The novel modification depends on boosting the foam network structure by adding oligomeric precursors (hydroxyl-terminated) of a hyperbranched poly (amine-ester) together with glutaraldehyde (crosslinker) as parts of the formulation where it was found that the compressive strength elevated remarkably and reached maximum of 37 % with respect to conventional formulation in absence of these additives or in presence of either of these additives alone. The novel modification method may show promise to obtain such materials for lower price under optimized conditions with respect to other reported modifiers due to the huge functionality of a hyperbranched polymer.

Keywords Tannin/furanic foam · Hyperbranched polymer · Poly(amide-ester) polyol · Mechanical property

X. Li (✉) · A. Pizzi (✉)
ENSTIB-LERMAB, University of Lorraine,
27 rue Philippe Séguin, BP1041,
88051 Epinal cedex 9, France
e-mail: ixinjunli@gmail.com
e-mail: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr

H. A. Essawy
Department of Polymers and Pigments,
National Research Centre,
Dokki,
12311 Cairo, Egypt

L. Delmotte
IS2M, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse,
CNRS LRC 7228,
15 rue Jean Starcky, BP 2488,
68057 Mulhouse, France

K. Rode
Deutsche Kunststoff Institute,
Abteilung Analytik, Schlossgartenstr. 6,
64289 Darmstadt, Germany

D. Le Nouen
ENSCMu Laboratoire COB,
3 rue A.Werner,
68093 Mulhouse, France

V. Fierro · A. Celzard
IJL-ENSTIB, University of Lorraine,
27 rue Philippe Séguin, BP1041,
88051 Epinal cedex 9, France

Published online: 16 November 2012

Introduction

Hyperbranched polymers (HBPs), highly branched, and three dimensional molecules are very attractive materials due to their unique properties [1–4]. They are characterized by high number of reactive terminal groups, relatively low viscosity (melt and solution) and high solubility. These unique features are also known for dendrimers. However, dendrimers require tedious multi-step synthetic procedures. In contrast, HBPs are usually synthesized in a simple one-pot procedure which qualifies them to be a good and cheaper alternative to dendrimers [5].

Generally, the terminal groups of HBPs can strongly affect their reactivity [6] and other properties such as glass transition temperatures [7], viscosity [8] and solubility [9]. This can present enormous potential for applications in industry, e.g., toughening additives [10], rheology modifiers [11] and low shrinkage restorative and reactive formulations [12].

Polymer foam materials, such as polyurethane, phenol formaldehyde, polystyrene, have received much attention

in both scientific and industrial communities [13–17]. Depending on their composition, cell morphology and physical properties, foams can be categorized as either rigid or flexible foams. Rigid foams are widely used in applications such as building insulation, appliances, transportation, packaging, furniture, food, drink containers and others. Flexible foams instead, are used in furniture, transportation, bedding, carpets, textiles, gaskets, sports applications, shock and sound attenuation and shoes.

Condensed tannins are natural polyphenolic materials [13]. Tannin-based rigid foams are potentially a good substitute for synthetic foams as they are cheap, environmentally friendly, have excellent fire resistance and low thermal conductivity [18–22]. The most important restriction to the utilization of tannin-based rigid foams is their inferior mechanical properties. Several approaches have been dedicated to improve the mechanical properties of these foams. However, it was found that sodium montmorillonite with its nanoplatelets could only increase slightly their mechanical properties [16], while polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (pMDI) could not only markedly improve their mechanical properties but also increased their bulk density [17].

This paper deals with the synthesis of oligomeric precursors of a hyperbranched poly(amine-ester) (HPI), their subsequent involvement in a network formation of tannin based foam through their hydroxyl end groups. The role of HP is to activate the network structure thourgth functionalization that makes it liabe for further crosslinking reactions in the presence of a suitable crosslinker like glutaraldehye with a final goal to augment the mechanical integrity of tannin-based rigid foams.

Experiemental

Materials

Diethanolamine, succinic anhydride, furfuryl alcohol and glutaraldehyde were purchased from Acros Organics, Geel-Belgium. Methanol was a product of Carlo Erba. Diethylether was purchased from Sigma-Aldrich. Formaldehyde was provided from Merck-Schuchart OHG, Germany, while mimosa tannin (*Acacia mearnsii*, formerly *mollissima*, de Wildt) in the powder form was supplied by Silva Team.

Preparation of oligomers of the hyperbranched polymer

0.33 mol diethanolamine was added to a glass flask containing a mixture of 0.33 mol succinic anhydride, predissolved in a proper amount of methanol as a solvent. The mixture was left in an ice bath for 5 h under continuous stirring and then the mixture was heated to 60 °C under reduced pressure using a rotary evaporator to eliminate the methanol. 4.5 g of a 65 wt% water solution of *para*-toluene-4-sulphonic acid (pTSA) was then added and the mixture was left under stirring for 4 h at 60 °C. The obtained hyperbranched polymer precursor (hydroxyl-terminated) was denoted HPI. Lastly, 5 g glutaraldehyde and additional 3 ml of pTSA were added and the solution was then homogenized at 70 °C for short time. The resulting polyhydroxy compound-glutaraldehyde mixture was denoted HPII.

Preparation of the foams

Water (6 g), 37 wt% formaldehyde solution (7.4 g), furfuryl alcohol (10.5 g), diethylether (3 g) and HPII (0-5 g) were added and mixed well in a 500 ml beaker. Formaldehyde and furfuryl alcohol were used as crosslinking agents for tannin while diethylether was employed as a blowing agent. Afterwards, this liquid mixture was added to 30 g dried powder of mimosa bark tannin spray (*Acacia mearnsii*, formerly *mollissima*, de Wildt) under intensive stirring. After 60 s, pTSA (11 g) was added to the mixture as an acid catalyst. About 30s later, the foam was grown due to the boiling of diethylether which is caused by the generated heat from the self-condensation of reaction components. The obtained dark, hard foams were aged for additional 3 days. The foam samples were marked according to the added dosages of HPII (0 g, 1 g, 2 g, 2.5 g, 3 g, 4 g and 5 g) thus denoted HPII-0, HPII-1, HPII-2, HPII-2.5, HPII-3, HPII-4 and HPII-5, respectively.

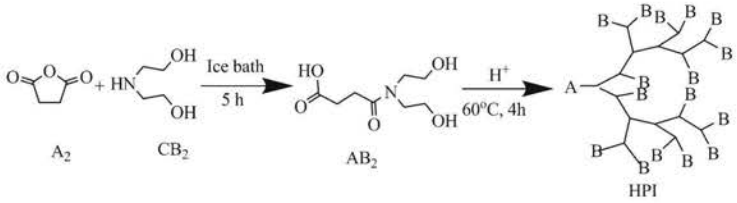
MALDI-TOF measurements

HPI intermediate was analysed using matrix assisted laser desorption ionization-time of flight (MALDI-TOF) mass spectrometry. The sample was initially dissolved in methanol and mixed in equal amounts with dithranol which was employed as a matrix (corresponding peak appear at 226). 0.5-1 μl of the resulting solution was placed on the MALDI target. After evaporation of the solvent, the MALDI target was introduced into the spectrometer. The spectra were recorded on a Shimadzu Biotech Axima MALDI 4 instrument. The irradiation source was a pulsed nitrogen laser with a wavelength of 337 nm. The length of one laser pulse was 3 ns. The measurements were carried out using the following conditions: polarity-positive, flight path-linear, mass-high (20 kV acceleration voltage), 100-150 pulses per spectrum. The delayed extraction technique was used by applying delay times of 200-800 ns.

NMR analysis

HPI was analyzed using 400.17 MHz ^{1}H NMR as well as 100.6 MHz ^{13}C NMR on a Bruker Avance 400 spectrometer. The signal was cumulated 32 times for the ^{1}H NMR spectrum with a pulse angle of 30° (2.3 μs) and 6 s recycling

Scheme 1 Synthesis of a hyperbranched polymer oligomer bearing terminal hydroxyl groups (B represent hydroxyl groups)



time while for the ^{13}C spectrum, the signal was cumulated 800 times with a pulse angle of 6.4 μs and 2 s recycling time. Deuterated methanol (CD_3OD) was used as a solvent.

Testing of foams samples

The bulk density of the foams was simply calculated as the ratio weight/volume of parallelepiped samples of known dimensions. Skeletal density (true density) of foam blocks was measured using Accupyc II 1340 helium pycnometer (Micromeritics). The cellular morphologies of the foams were investigated on a scanning electron microscope, model SEM Hitachi S 4800. Thermal conductivity of foam samples with dimensions of 3 cm ×3 cm×1.5 cm was evaluated at room temperature by employing the transient plane source method (Hot Disk TPS 2500). The mechanical resistance to compression was tested with an Instron 4206 universal testing machine at a load rate of 2.0 mmmin^{-1}.

Results and discussion

Characterization of the oligomers of the hyperbranched polymer

Scheme 1 shows the selected monomers in the "A_2 + CB_2" approach presented. In order to access the hyperbranched polymers or their oligomers with different groups, so carboxyl, hydroxyl, amino and aldehyde groups were selected as main function groups of the monomers (denoted as A, B, and C, respectively). The nucleophilic reactivity of the amino group is much greater than that of the hydroxyl group[23]. Thus, the intermediate compound (AB2) resulting from the reaction of A2 and CB2 in the initial stage of the reaction is presenting a carboxyl group and two hydroxyl groups. Further polymerization of the intermediate would lead to HPI without gelation. These reaction steps are simplified in Scheme 1.

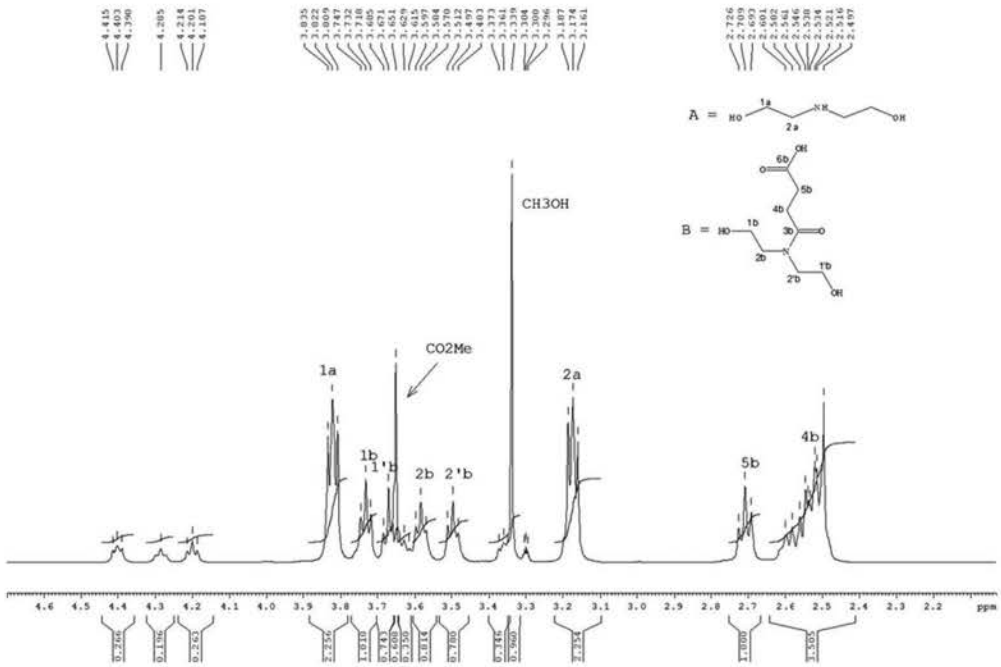
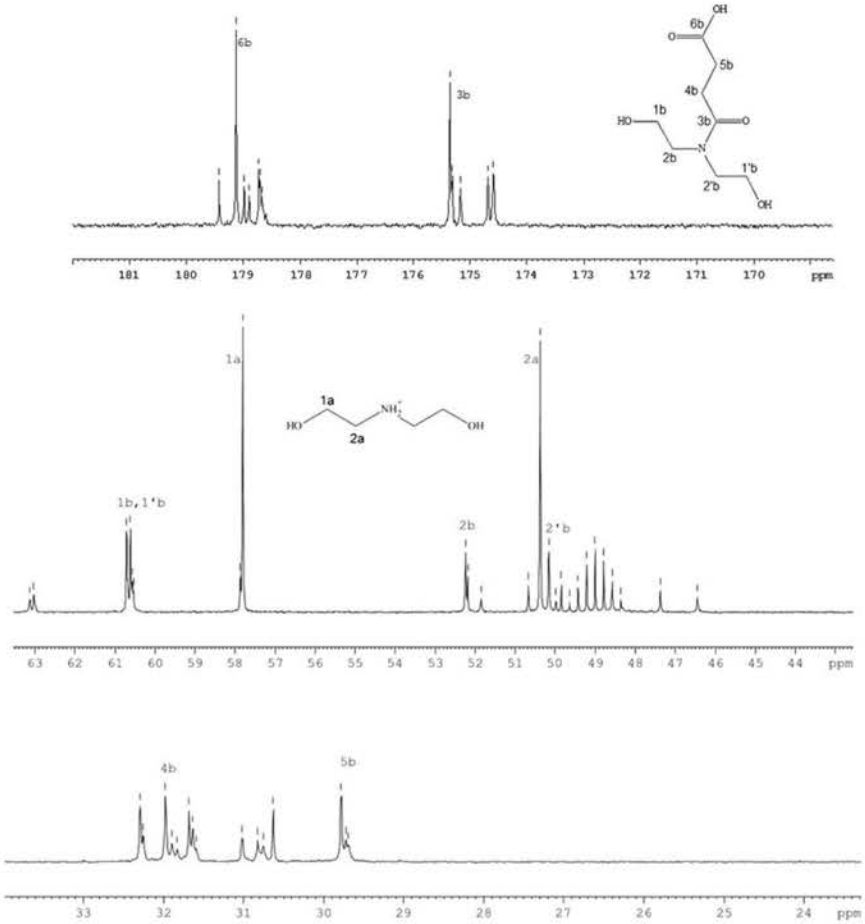


Fig. 1 1H NMR of AB2

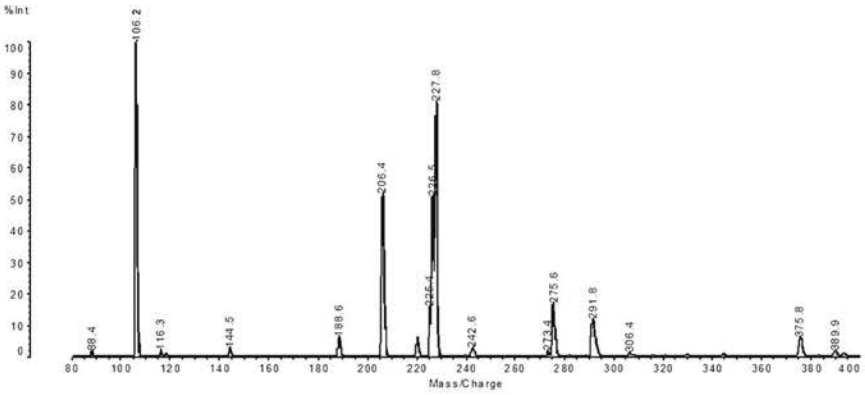
Fig. 2 13C NMR of AB2



NMR

The intermediate HPI was examined by ^{1}H NMR and ^{13}C NMR. The spectra in Figs. 1 and 2a-c show that ethanolammine was still existing as one can still observe the peaks characteristic of ethanolamine. Succinic anhydride converted completely to AB2 as revealed from its ^{1}H NMR characteristic peak at 2.93 ppm is absent. Also, the form of methyl ester of the acid is present as estimated from the peak at 3.65 ppm which would result from some esterification with methanol. ^{13}C spectrum exhibits several -CH_2- signals pertaining to AB2. The spectra allows to put in evidence

Fig. 3 MALDI-TOF spectrum of AB2 in the range 200–400 Da



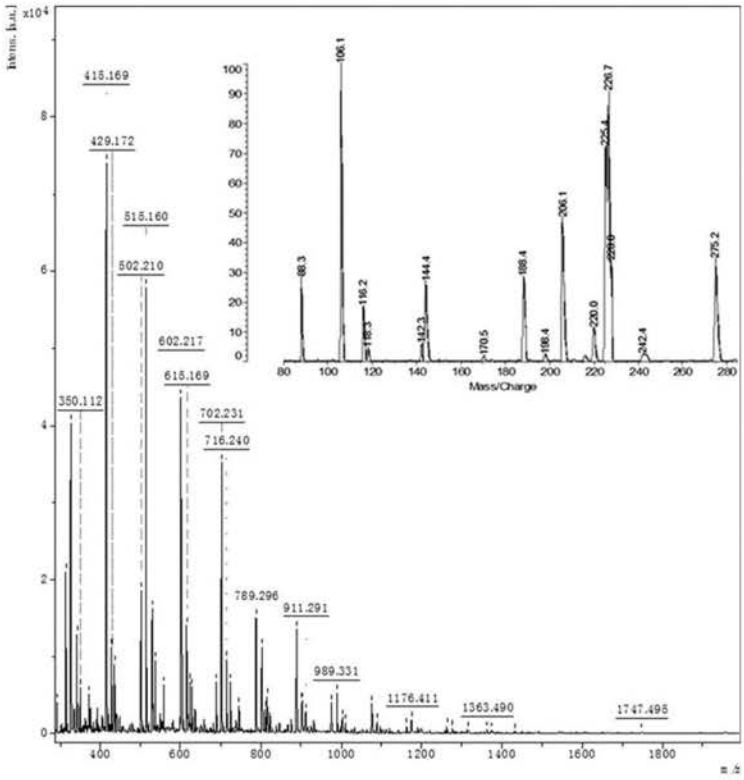


Fig. 4 MALDI-TOF spectrum of HPI

of the formation of the expected compound, namely the 3-(bis(2-hydroxyethyl)carbamoylpropanoic acid (AB2) taking also into account the presence of rotamers issued from hindered rotation around the tertiary amide. It is possible to note also the presence of reaction by-products (protons over 4 ppm (characteristic of the -CH_2-***CH_2***-O-CO- group) that originates from the cyclic structures observed by MALDI-TOF at 188 Da and higher molecular mass or from the condensation products corresponding to the structures at 206 Da or even higher molecular mass (next section).

MALDI-TOF

MALDI-TOF analysis of the formed intermediate compounds during preparation was carried out throughout the different synthesis steps. Figure 3 shows the spectra of AB_2, with its corresponding peak appearing at 206.3 Da while the 106.2 Da peak is ascribed to a residual of CB_2 that did not participate yet in the reaction.

Figure 4 shows the distribution of HPI oligomers formed after step 2 which gives rise to the formation of different proportions with molecular weight up to 1748 Da. On the

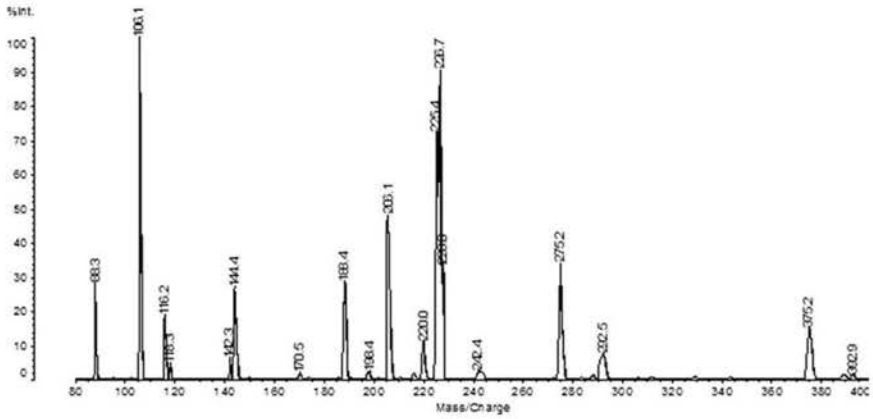
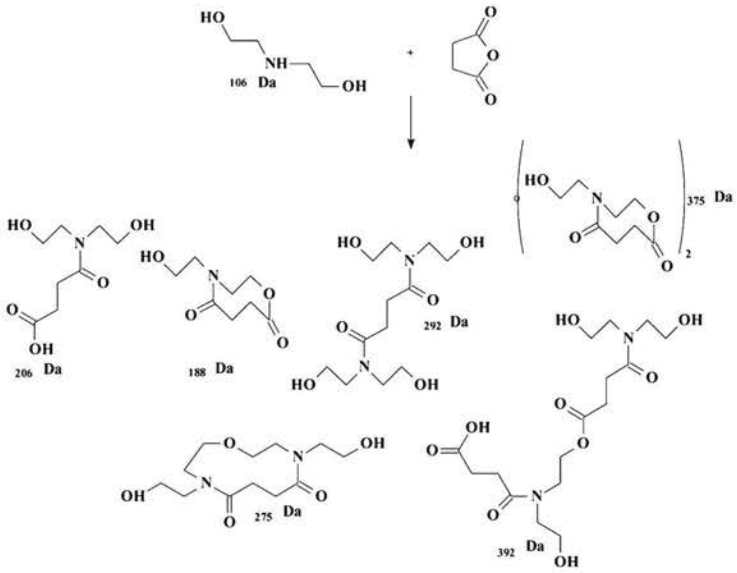


Fig. 5 MALDI-TOF spectrum of HPI in the range 200–400 Da after mixing and homogenization with glutaraldehyde

Scheme 2 Suggested chemical structures for all formed species during the different synthesis steps



other hand, the interpretations of the peaks appearing in the low molecular weight region (inset of Fig. 4) are as follows: after the first step mainly the unreacted aminodiol (106 Da) and the adduct at 206 Da were formed along with traces of oligomers at 275 and 292 Da. After the second reaction step by addition of pTSA at 60 °C the relative proportion of the adduct at 206 Da decreases and the proportions of the compounds at 275, 292, 375 Da increased while a compound at 392 Da started to appear (look at the inset of Fig. 4). It turns out that as the reaction proceeds more branched oligomers started to emerge. It is of interest to note that cyclic compounds may also form as attested by the increase of the 188 Da and 275 Da peaks (compare Fig. 3 with Fig. 4).

Figure 5 reveals obviously that no reaction took place between glutaraldehyde and HPI during the homogenization process as the resulting spectrum is typically the same as compared with that displayed in Fig. 4.

Scheme 2 shows the suggested chemical structures for all formed species during the different synthesis steps. It is clear from these structures that, they are qualified to be involved in a network formation and cause some interpenetration, through their hydroxyl groups, after reaction with all other species such as furfuryl alcohol, formaldehyde, glutaraldehyde and tannin, during foam production step under acidic conditions. The supposed interpenetration may signify a good impact on the mechanical properties upon coupling with other species such as glutaraldehyde.

Density, porosity and thermal conductivityof the resulting strengthened foams

The porosity P of the samples were deduced by:

$$P = 1 - \mathrm{d}/\mathrm{d_s} \quad (1)$$

where d is the bulk density and d_s is the skeletal density. The porosity of all samples is around 95 % (Tab. 1). Thus, the oligomeric precursor of hyperbranched polymer does not appear to alter the level of foam open cells that are characteristics of tannin-based foams.

The thermal conductivities of HPII modified Tannin based rigid foams are about 0.04~0.05 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ as it is shown in Table 1. The measurements of the thermal conductivity of the modified tannin-based foams in relation to the tannin foam control (HP-0) confirmed that good insulation properties of these materials were still retained. Results for lower densities foams (not reported here) show that even in these cases thermal conductivity of the tannin foam is not impaired by addition, up to a certain level, of the hyperbranched polymer oligomers.

Table 1 Bulk density, porosity and thermal conductivity (κ) of modified tannin-based rigid foams

	HP-0	HPII-1	HPII-2	HPII-2.5	HPII-3	HPII-4	HPII-5
Density g/cm^{-3}	0.065	0.068	0.064	0.076	0.088	0.080	0.077
Porosity	95.4 %	95.3 %	95.4 %	94.7 %	94.4 %	94.3 %	94.2 %
κ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0.044	0.046	0.045	0.045	0.049	0.048	0.048

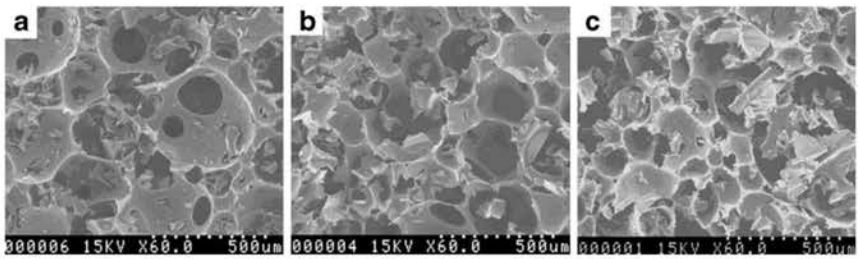


Fig. 6 SEM images of **a** HPII-0; **b** HPII-1; **c** HPII-2.5

Microstructure of the foams

SEM images of HPII modified tannin based foams are shown in Fig. 6. As is known, the cell size of the foam can be controlled by adding different amounts of a blowing agent [14, 16], so the cell size is not considered here. In Fig. 6, the cells structures of the tannin/furanic foams are 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 presents a small window, thus most faces are intact. However the foams with HPII had less open window between the cells than HPII-0.

Compression strength

HPI was also used to modify tannin based foams, however, it was shown that HPI always yielded lower compressive strength of the foams in absence of glutaraldehyde. This was probably due to -OH groups are less active during the curing and foaming process. As a consequence it will not be discussed here. The stress-strain curves of the hyperbranched polymer modified tannin based foams with HPII are shown in Fig. 7a. The stress-strain curves always show three distinct regions: linear elastic, collapse and densification. This behaviour was also maintained in the stress-strain curves of the foams modified by HPII. The foams behaved as typical elastic fragile cellular solids. The improvement of the compressive strength (I_m) of tannin-based foam modified by HPII is defined by,

$$I_m = (\sigma' - \sigma)/\sigma \quad (2)$$

where σ' is the compressive strength of tannin-based foams modified by HPII, and σ is the compressive strength of unmodified tannin-based foam of the same density [24]. As is shown in Fig. 7b, I_m rose as the amount of HPII increased and reached a peak of 36.6 % maximum increment when 2.5 g (3.5 wt%) of HPII was added to the tannin foam basic formulation (Unpublished work in our laboratory showed that adding glutaraldehyde alone had no effect on the mechanical property). A proportion of HPII greater than this value led to decline of I_m.

The improvement of compression strength is supposed to be due to the reaction of the terminal units of glutaraldehyde with the tannin and with hydroxyl groups from all other species leading to increased cross-linking within the material and as a consequence the mechanical intergrity was incremented. Thus, this was of course associated with other crosslinking reactions resulting from participation of furfuryl alcohol, which is a part of the basic formulation, and its possible corresponding polymers resulting during reaction, along with other species such as tannin-formaldehyde, tannin-glutaraldehyde and other hydroxyl-functionalized compounds. Higher amount of HPII means less tannin and furfuryl alcohol, which supply the benzene ring structure and furanic ring structure in the final complicated crosslinked molecular structure. As we know, benzene ring structure and furanic ring structure contribute a lot to the rigidness and compressive resistance, so when the HPII is higher than 3.5 wt%, the compressive strength showed a decrease. The whole process is represented in Scheme 3.

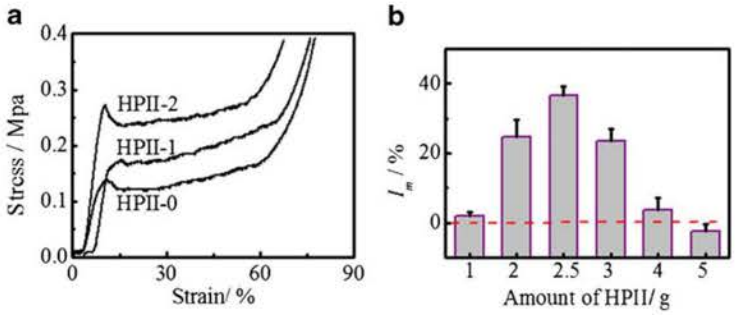
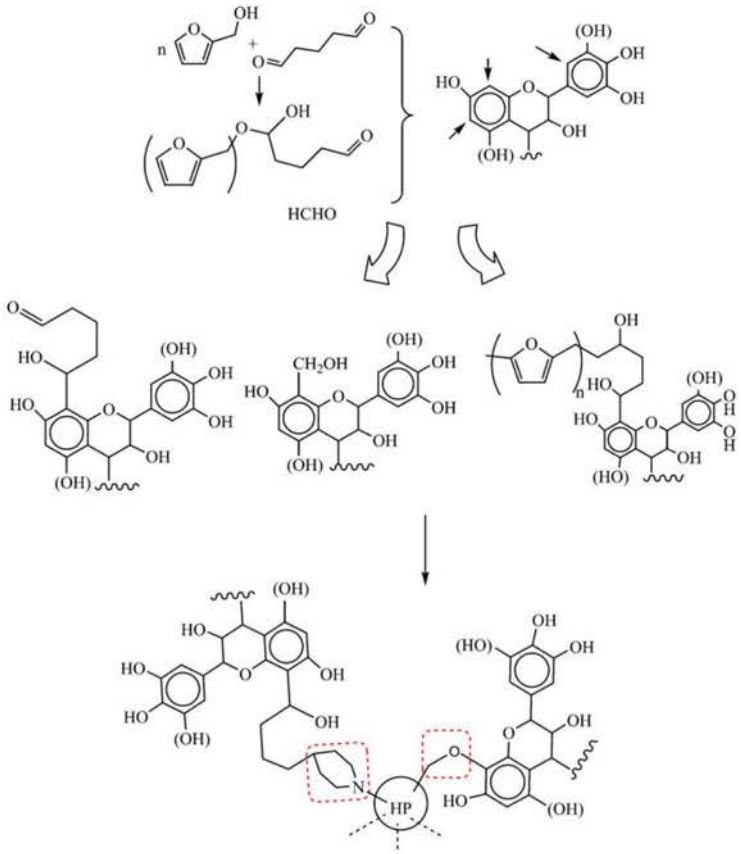


Fig. 7 **a** stress-strain curves of the foams modified by HPII; **b** Variation in the percentage improvement of compressive strength as a function of different amounts of HPII

Scheme 3 Proposed mechanism for the participation of all formulation components in crosslinking reactions and improvement of mechanical properties of the resulting tannin-based foam



Conclusions

The usability of tannin-based rigid foam can be expanded if the mechanical properties of these foams would be enhanced without affecting the thermal conductivity or fire resistance. This can be achieved by a novel modification method that depends on boosting the foam network structure by adding oligomeric precursors (hydroxyl-terminated) of a hyperbranched poly(amine-ester) as parts of the basic foam formulation to chemically activate the network and qualify it for further crosslinking reactions in the presence of a suitable crosslinker such as glutaraldehyde. This contributed well for the sake of the mechanical properties without affecting the thermal insulation of the foam. This was supported by the fact that the obtained remarkable enhancements could not be extended to conventional formulations prepared in absence of this additive (glutaraldehyde) or in presence of either of the other components alone. This helps to expand their usability and applications especially if we consider a probable contribution to a cheaper price of production due to the huge functionality of HP.

References

1. Frechet JMJ (1994) Science 263:1710–1715
2. Newkome GR, Moorefield CN, Vogtle F (1996) Dendritic molecules—concepts, syntheses, perspective. Wiley, Weinheim
3. Gao C, Yan DY (2004) Prog Polym Sci 29:183–175
4. Uhrich KE (1997) Trends Polym Sci 5:388–393
5. Voit B (2000) J Polym Sci Part A: Polym Chem 38:2505–2525
6. Qiu T, Tang L, Fu Z, Tuo X, Li Y, Liu D, Wang W (2004) Polym Adv Techn 15:65–69
7. Kim YH, Beckerbauer R (1994) Macromolecules 27:1968–1971
8. Hult A, Johansson M, Malmstrom E (1995) Macromol Symp 98:1159–1161
9. Tomalia DA, Naylor AM, Goddand WA (1990) Angew Chem Int Ed Engl 29:138–175
10. Jannerfeldt G, Boogh L, Manson JAE (2000) Polymer 41:7627–7634
11. Hong Y, Coombs SJ, Cooper-White JJ, Mackay ME, Hawker CJ, Malmstrom E, Rehnberg N (2000) Polymer 41:7705–7713
12. Gao F, Schricker SR, Tong Y, Culbertson BM (2002) J Macromol Sci Pure Appl Chem 39:267–286
13. Pasch H, Pizzi A, Rode K (2001) Polymer 42:7531–7539
14. Meikleham N, Pizzi A (1994) J Appl Polym Sci 53:1547–1556
15. Tondi G, Pizzi A, Masson E, Celzard A (2008) Polym Degr Stab 93:1539–1543
16. Zhao W, Fierro V, Pizzi A, Du G, Celzard A (2010) Mater Chem Phys 123:210–217

17. Li X, Basso MC, Braghiroli F, Fierro V, Pizzi A, Celzard A (2012) Carbon 50:2026–2036
18. Kim A, Hasan MA, Nahm SH, Cho SS (2005) Compos Struct 71:191–198
19. Chen C, Kennel E, Stiller A, Stansberry P, Zondlo JW (2006) Carbon 44:1535–1543
20. Abdalla MO, Ludwick A, Mitchell T (2003) Polymer 44:7353–7359
21. Ligoure C, Cloitre M, Le Chatelier C, Monti F, Leibler L (2005) Polymer 46:6402–6410
22. Checchin M, Cecchini C, Cellarosi B, Sam FO (1999) Polym Degrad Stabil 64:573–576
23. Wright P, Cumming APC (1969) Solid Polyurethane Elastomers. Maclaren and Sons, London
24. Tondi G, Zhao W, Pizzi A, Du G, Fierro V, Celzard A (2009) Bioresource Technol 100:5162–5169

Amélioration des performances des résines MUF pour panneaux de particules par des oligomères hyperramifiée de poly(amine-ester)

J Adhes Sci Technol 2012. DOI.org/10.1080/01694243.2012.727166
Auteurs: Zhou X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Li, X., Rode, K., Radke W., and Du G.

Des précurseurs oligomériques de poly(amine-ester) ont été synthétisés par une réaction de condensation en deux étapes de l'anhydride succinique avec la diéthanolamine dans des conditions douces. Les oligomères formées ont été caractérisés à chaque étape de synthèse par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Cela montre qu'après l'étape (1), l'adduit de condensation des deux réactifs (206Da) était le principal produit, mélangé à une proportion élevée de diéthanolamine n'ayant pas réagi (106Da). Après l'étape (2), l'adduit à 206Da a sensiblement diminué, tandis que d'autres composés à 275, 292 et 375Da ont commencé à augmenter en proportion, en parallèle avec l'apparition d'un nouveau composé à 392Da. Ceci indique que la réaction se fait lentement dans ces conditions pour donner des oligomères plus ramifiés (HP). En outre, certains composés cycliques ont également été identifiés dans les pics à 188, 275, et 375Da. Les analyses MALDI-TOF de la mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) avant et après la réaction avec le mélange d'hyper-oligomères ont mis en avant la co-réaction d'oligomères simples de mélamine-formaldéhyde avec plusieurs des oligomères hyperramifiés identifiés auparavant. L'addition de faibles proportions d'un mélange des oligomères HP à un adhésif MUF a amélioré la cohésion interne (IB) sèche et humide des panneaux de particules réalisés. Les résultats obtenus indiquent que l'ajout des oligomères HP peut améliorer l'IB à sec de 17-24% selon les conditions de préparation et l'IB humide de 47% par rapport à l'échantillon témoin.

Journal of Adhesion Science and Technology
2012, 1–11, iFirst article

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

SHORT NOTE

Upgrading of MUF adhesives for particleboard production using oligomers of hyperbranched poly(amine-ester)

X. Zhou[a,b], H.A. Essawy[c], A. Pizzi[a]*, X. Li[a], K. Rode[d], W. Radke[d] and G. Du[b]

[a]*ENSTIB-LERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051, Epinal, France;* [b]*Dept of Wood Science, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan, P.R. China;* [c]*Dept of Polymers and Pigments, National Research Center, Dokki, Cairo, Egypt;* [d]*Analytical Dept, Deutsche Kunststoff Institut, Darmstadt, Germany*

(*Received 13 February 2012; final version received 10 May 2012; accepted 21 July 2012*)

Oligomeric precursors of poly(amine-ester) were synthesized by a two-step condensation reaction of succinic anhydride with diethanolamine under mild conditions. The oligomers formed were characterized at each synthesis step using matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF) mass spectrometry. This showed that after step (1), the condensation adduct of both reactants (206 Da) was the main product mixed to high proportion of unreacted diethanolamine (106 Da). After step (2), the adduct at 206 Da decreased substantially, while other compounds at 275, 292, and 375 Da started to increase along with the appearance of a new compound at 392 Da. This indicates that the reaction proceeds slowly under these conditions to give higher branched oligomers (HP). In addition, some cyclic compounds were also identified by the 188, 275, and 375 Da peaks. MALDI-TOF of the melamine–urea–formaldehyde (MUF) resin before and after reaction with the hyperbranched oligomers mix showed clear indication of the coreaction of simple melamine–formaldehyde oligomers with several of the hyperbranched oligomers previously identified. Addition of small proportions of a mixture of the formed HP oligomers to a MUF adhesive improved the internal bond (IB) strength, both dry and wet, of wood particleboards bonded with it. The results obtained indicate that the addition of these HP oligomers can improve the dry IB strength by 17–24% according to conditions of preparation and the wet IB strength by as much as 47% when compared to the control sample.

Keywords: particleboard; MUF adhesives; poly(amine-ester) oligomers; additives

1. Introduction

Hyperbranched polymers have gained significant attention since 1952. They have several unique features such as three-dimensional architecture, low melting viscosity, good solubility, and large amount of terminal functional groups. Hyperbranched polymers, derived from AB_x units, where $x > 1$, can be prepared by one-step polycondensation from appropriately functionalized monomers [1,2]. This single step approach is in direct contrast to the usual sequence of reaction and purification steps involved in the synthesis of perfect dendrimers. To generate a hyperbranched structure based on AB_2 monomer, it should contain one A group and two B groups, which under the polymerization conditions react together to produce highly branched polymers. Some reports [3–5] also proved that a small percentage of hyperbranched polymers

*Corresponding author. Email: pizzi@enstib.uhp-nancy.fr

could enhance many of the properties of urea–formaldehyde (UF) adhesives, used widely in wood industry. The current paper explores if it will be meaningful to use the oligomeric precursors of poly(amine-ester) as additives, to the industrially applicable melamine–urea–formaldehyde (MUF) adhesive for particleboard production, and investigates if some performance enhancements can be also extended to this system.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Diethanolamine and urea were purchased from Acros Organics, Geel-Belgium. Melamine was a product of DSM, Netherlands. Succinic anhydride was provided by Sigma-Aldrich, France. Paraformaldehyde and methanol and were purchased from Merck-Schuchart OHG, Germany. Particleboards were prepared using an industrial mixture of core particles of beech (*Fagus sylvatica*) and Norway spruce (*Picea abies*), the moisture content is 4%.

2.2. Preparation of oligomers of hyperbranched poly(amine-ester) (HP)

In an ice bath under continuous stirring, 33.36 g of succinic anhydride (A_2) was added to 35.04 g diethanolamine (CB_2) (molar ratio of 1:1). Methanol was added to lower the viscosity of the system. The mixture was kept for 5 h in the ice bath just to permit the formation of their adduct (AB_2) and to avoid esterification in the system at this stage. The reaction was subjected to reduced pressure using a rotary evaporator at 60 °C to eliminate the residual methanol and advance the reaction slightly. Finally, 4.5 g of 65% aqueous solution of paratoluenesulphonic acid (pTSA) was added and the mixture was stirred further for 4 h at 60 °C to promote for higher branched (HP) formation as shown in Figure 1.

2.3. Preparation of MUF resin

The MUF resin was prepared according to a commercially well-established procedure. The 62.64 g paraformaldehyde, 39.68 g urea, and 56.68 g water were charged under continuous mechanical stirring in a glass reactor equipped with a reflux condenser and thermometer. Then, the pH was set at 10–10.5. The temperature was increased to 92 °C, while maintaining continuous mechanical stirring, and the reaction continued for additional 30 min. The pH was then adjusted to 5.0–5.5 by addition of a 10% formic acid solution. After 1 h, the pH was brought to 9.5 or higher using 33% NaOH solution. The 41 g melamine and 19 g water were then added to the reaction mixture. The water tolerance of the resin was then checked every

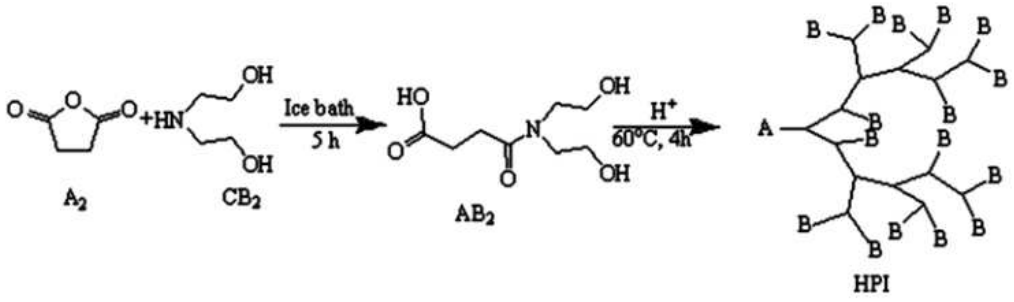


Figure 1. Schematic representation of the reactions involved in the preparation of the HP.

10 min, while the pH was allowed to decrease spontaneously. When the water tolerance of the resin reached 300%, second urea was added to the reaction mixture (6.5 g) and the pH was adjusted again to 9.5. The reaction was continued for 10–15 min until the water tolerance reached 170–180%. The pH was then adjusted again to 9.5 with 33% NaOH solution. The resin was then cooled and stored at room temperature.

Different proportions of HP were added individually to MUF resin at different steps during resin synthesis. Thus, HP-2 means that HP was added, while the resin was at pH 10–10.5 (MUF + HP-2); HP-3 means that the addition was performed to the resin at pH 5.0–5.5 (MUF + HP-3); HP-4 means the additive was added, while the resin was at pH 9.5 or higher (MUF + HP-4); and HP-5 means that HP was mixed with the finished MUF resin (MUF + HP-5).

2.4. MALDI-TOF-MS

The MALDI-TOF-MS spectra of both the hyperbranched oligomers mixture at different reaction times, of the MUF resin alone and of the coreaction of the MUF resin with the hyperbranched oligomers, were recorded on a KRATOS Kompact MALDI AXIMA TOF 2 instrument. The irradiation source was a pulsed nitrogen laser with a wavelength of 337 nm. The duration of a single laser pulse was 3 ns. The measurements were carried out using the following conditions: polarity-positive, flight path-linear, mass-high (20 kV acceleration voltage), and 100–150 pulses per spectrum. The delayed extraction technique was used by applying delay times of 200–800 ns. The samples were mixed with acetone solution (10 mg/mL acetone) of the matrix (2,5-dihydroxy benzoic acid). NaCl was added to the matrix (10 mg/ml in water) for enhancement of ion formation. The solutions of the sample and the matrix were mixed in the following proportions: three parts matrix solution + three parts sample solution + one part NaCl solution and then 0.5–1 μL of the resulting mixture were placed on the MALDI target. After evaporation of the solvent, the MALDI target was introduced into the spectrometer.

2.5. Wood particleboard preparation and testing

Triplicates of one-layer particleboard with 350 × 300 × 14 mm dimensions, press temperature at 195 °C for 7.5 min total pressing time under maximum pressure of 28 kg/cm^2 were carried out. The resin load of solids was 10% based on dry wood particle. All particleboard panels were tested for internal bond strength in the dry state and in the wet state after 2 h immersion in boiling water followed by drying at 103 °C for 16 h.

3. Results and discussion

It was recently suggested [6] that hyperbranched polymers with terminal functional groups can be applied as effective toughening for thermosetting resins such as UF resin. Later, Essawy et al. [3–5] prepared different types of hyperbranched poly(amidoamine)s and used them as modifying additives during the synthesis of UF resin adhesives to enhance some properties such as water resistance, avoiding self-cure during storage and transportation, or lowering formaldehyde emission, and improving the mechanical properties. Thus, we decided to go ahead, to investigate if such enhancements can be validated to particleboards based on MUF, through finite additions of oligomeric precursors of hyperbranched poly(amine-ester) (HP) to MUF during its synthesis.

The detailed procedure for the preparation of HP is presented in Figure 1, while the preparation procedure for the industrial MUF resin has already been presented by previous work [7]. MALDI-TOF analysis of the intermediate compounds formed during preparation was carried out throughout the different synthesis steps. Figure 2 shows the spectra of compound AB_2, which corresponds to the peak at 206.3 Da. Further, another peak at 106.2 Da is attributed to the unreacted diol monomer, CB_2. On the other hand, Figure 3 shows the distribution of the formed oligomers after step (2). It is clear from these profiles that after the first step, a 206 Da adduct was formed in addition to minor traces of oligomers with molecular weights 275 and 292 Da. Up to this stage, a major part of the unreacted aminodiol (106 Da) was still existing. After the second reaction step, the relative proportion of adduct at 206 Da decreased noticeably. In addition, the proportions of the compounds at 275, 292, and 375 Da increased remarkably, while a new compound started to appear at 392 Da. This indicates that as the reaction proceeds more branched oligomers started to form. It is of interest to note that cyclic compounds also formed as attested by the intensity increase of the 188, 275, and 375 Da peaks (compare peaks of the spectrum in Figure 2 with that in Figure 3). Figure 4 presents the suggested chemical structures of all formed compounds.

In the current work, HP was produced after step (2) (Figure 1) is used for the first time in interior and exterior grade MUF resins to study its effect both in upgrading performance of particleboards formulated with the modified resins. From Table 1, HP-2 and HP-4 gave good internal bond (IB) strength even after staying for 2 h in boiling water, the IB increased about 24 and 17%, respectively, with respect to the control sample. It is also obvious from the table that the resin viscosity was lowered initially after HP addition, while its additions at higher stages seem to enhance the condensation process thus elevated the resin viscosity more significantly up to three times that of the control sample. However, MUF + HP-4 and MUF + HP-5 resins became too viscous within one week. Thus, only MUF + HP-2 resin was considered to be the best choice for next evaluation step.

Furthermore, different percentages of HP were used for the modification of MUF resins at the beginning of the MUF resins synthesis. The evaluations of particleboard panels made with these resins (Table 2) indicated that the highest dry IB strength is attained at 4% HP; however, this improvement did not extent to the wet IB strength (after 2 h in boiling water), so it

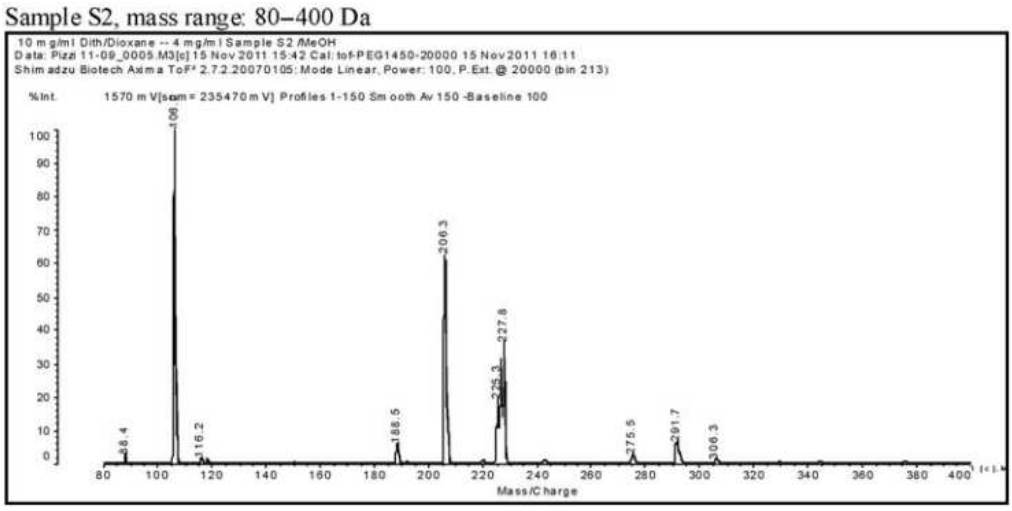


Figure 2. MALDI-TOF spectrum of compounds formed after first reaction step of HP synthesis.

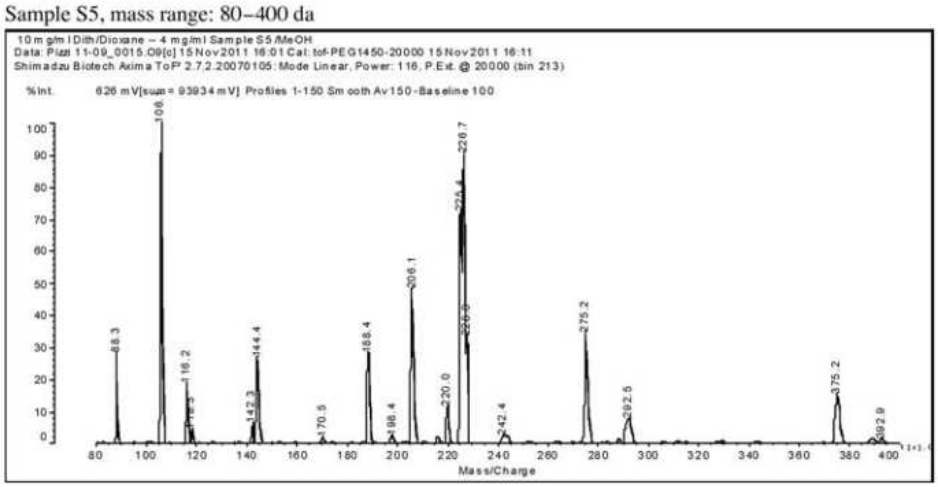


Figure 3. MALDI-TOF spectrum of compounds formed after second reaction step of HP synthesis.

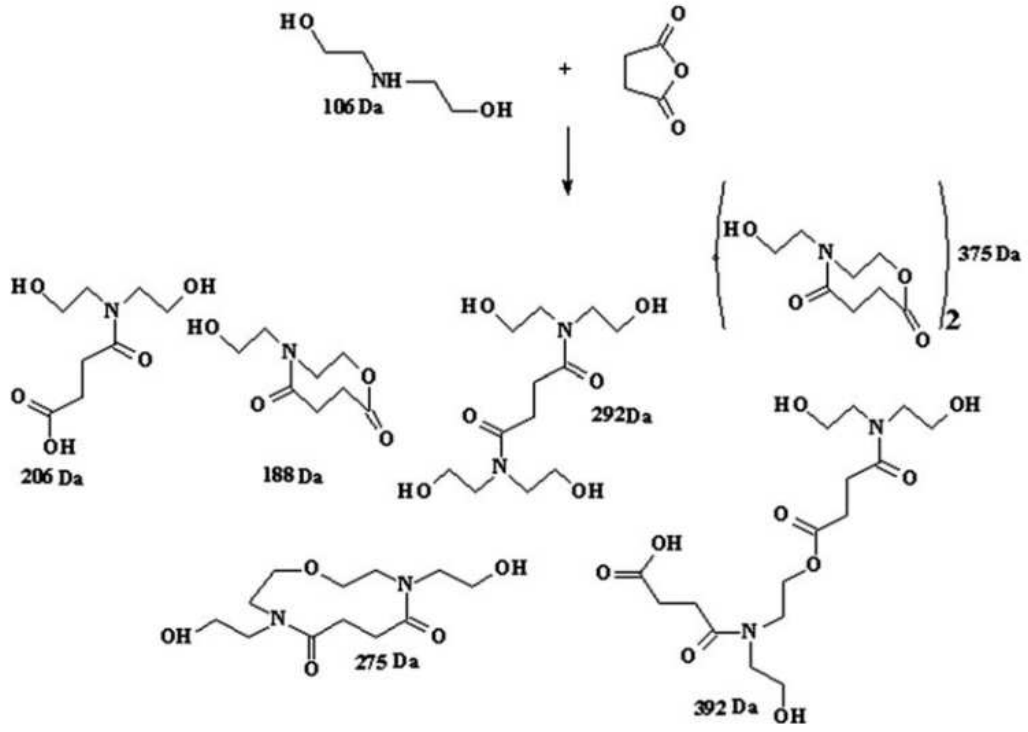


Figure 4. Suggested chemical structures of oligomers formed after step (2) and (5) of HP synthesis.

does not provide any advantage with respect to the MUF control without any addition of HP. The highest wet IB strength, after 2 h in boiling water, was obtained at 3% addition of HP, showing an improvement of 47% with respect to the MUF control. Nevertheless, at the same loading, improvement of the dry IB strength of the panels was not as high as for the wet IB strength and elevated only slightly by 19% with respect to the MUF control.

Table 1. Characteristics of MUF resins, modified at different steps during the resin synthesis using 2% HP based on resin solids and their corresponding particleboards.

Resin	Viscosity (mPa s)	Density (g/m^3)	IB strength (dry) (MPa)	IB strength (2 h in boiling water) (MPa)
MUF	100	0.72	1.03	0.17
MUF + 2% HP-2	75	0.72	1.21	0.21
MUF + 2% HP-3	120	0.72	1.16	0.16
MUF + 2% HP-4	200	0.72	1.13	0.20
MUF + 2% HP-5	300	0.72	1.03	0.14

Table 2. Characteristics of particleboards fabricated with modified MUF resins using different proportions of HP-2.

Resin	Density (g/m^3)	IB strength (dry) (MPa)	IB strength (2 h in boiling water) (MPa)
MUF control	0.720	1.03	0.17
MUF + 1% HP-2	0.713	1.20	0.19
MUF + 2% HP-2	0.720	1.21	0.21
MUF + 3% HP-2	0.718	1.23	0.25
MUF + 4% HP-2	0.715	1.30	0.17
MUF + 5% HP-2	0.717	1.28	0.15

Figure 5 suggests a plausible mechanism for the insertion of these compounds into the network structure of MUF and subsequent participation with their hydroxyl groups in condensation reactions with the wood particles during the particleboard production. It is worthy to note that such reactions can be self-catalyzed by the carboxyl groups of some oligomers, namely those with 206 and 392 Da. The enhancement of IB strength is mainly attributed to their branching, which dilutes the usual intensive crosslinking that causes shrinkage and lead to brittleness and failure of particleboards based on conventional MUF from one hand and from other hand, with their active participation in crosslinking reactions and network formation which gives rise to a mechanical boosting of the resulting particleboards. These are preliminary data and the use of hyperbranched poly(amine-ester)s as modifying additives for MUF, after full growth of its oligomeric precursors through intensive condensation reactions, is being undertaken in our group and will be addressed in the near future.

After suggesting a plausible mechanism, (Figure 5) remains to effectively check if the hyperbranched polymer(HP) mix reacts with the MUF resin. The results of viscosity increase and improved IB strength reported in Tables 1 and 2 appear to indicate that this is the case. To prove that this is indeed the case, MALDI-TOF analysis of the MUF resin before and after reaction with the hyperbranched polymer was done. It must be clearly pointed out that to observe the difference is clearly a difficult exercise due to the small percentage of hyperbranched polymer added to the MUF resin. The results obtained are shown, respectively, in Figures 6 and 7 and Table 3. Due to the small proportion of additive used all that can be observed is the unforeseen increase of some peaks in the treated MUF resin in relation to the MUF resin alone. Some small peaks absent in the spectrum of the MUF alone are present in the MUF+HP, but these are rare. It is evident that the more noticeable changes will be observed at the higher molecular weight peaks, these being caused by the reaction of the simplest melamine–formaldehyde oligomers with one or more of the chemical compounds of the hyperbranched polymer shown in Figure 4 and derived from Figures 2 and 3. Thus, all the following peaks increase well beyond the level of the MUF alone (compare Figures 2 and 3),

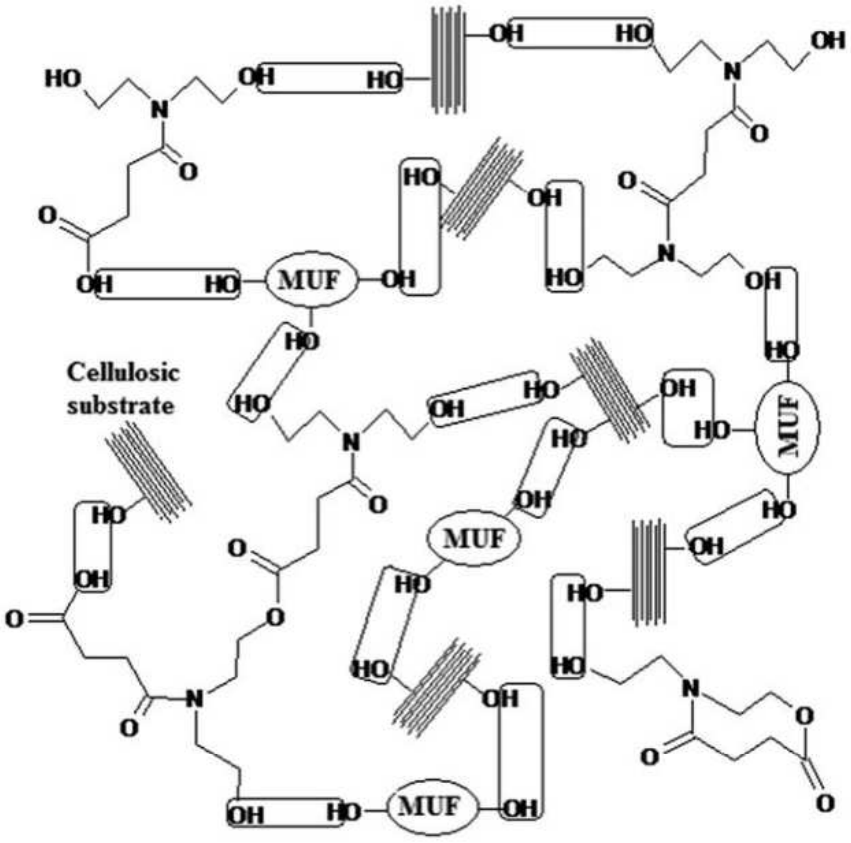


Figure 5. Plausible mechanism for participation of the formed oligomers in the condensation, network formation, and crosslinking reactions during particleboard production.

where they are much lower or completely absent: 366, 432, 462, 496, 529, 546, 564, 570, 576.7, and 582.8 Da. This unforeseen increase or appearance of these peaks is a clear indication of coreaction between the simple MUF oligomers and the species in Figure 4. In Table 3, the coreacted MUF/hyperbranched oligomer species which correspond to such peaks are shown. The interpretation at lower molecular weights of the MUF species involved is also reported in Table 3 to render easier to understand which MUF species have reacted with hyperbranched oligomers (HP). From Table 3 one can notice that there are even melamine–formaldehyde species that have reacted with one of the original reagents still present in the HP mix. This is the case of the peaks at 246, 275.8,and 305.9 Da (Table 3). It is also significative that the 299–300 Da peak representing a pure melamine–formaldehyde species, namely $HOCH_2–M(–CH_2–U)_2$ is not anymore the main peak in the 250–430 Da range once HP is added, but markedly diminishes and is supplanted as the main species in the same range by that represented by 257.8 Da peak. This peak belongs to a mixed species too, namely $^{+}H_2C–M–CH_2–$106(HP). Thus, coreaction of the MUF resin with a number of HP species shown in Figure 4, namely with the species at 106, 188, 206, 226, 275, and 292 Da, is demonstrated. There could be other peaks to which mixed species contribute too, but as these do not appear very different in relative intensity to their appearance in the spectrum of the MUF resin alone one cannot be sure of this.

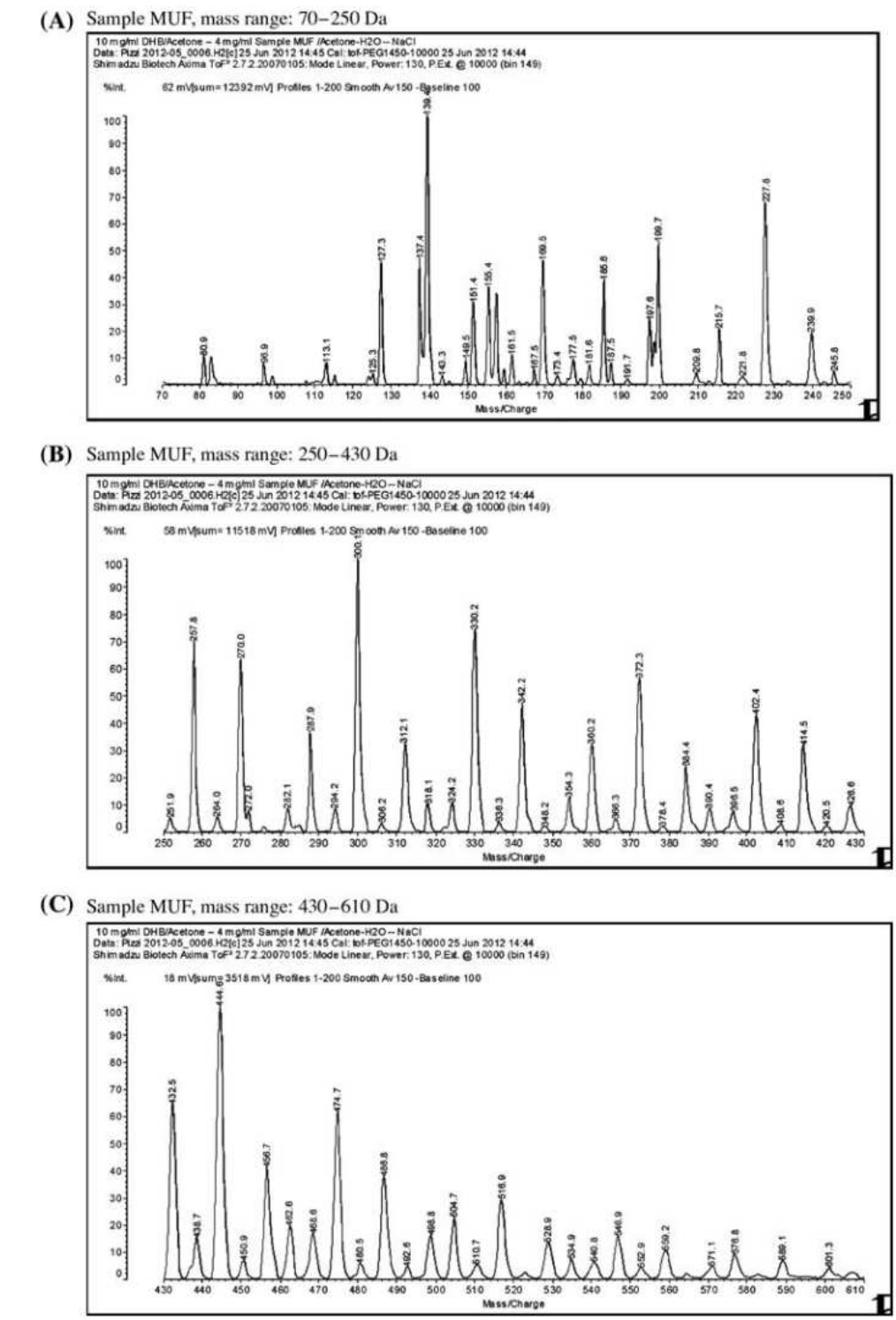


Figure 6. MALDI-TOF spectrum of MUF resin without addition of hyperbranched polymer (HP) mix. Details of the (a) 70–250 Da, (b) 250–430 Da, and (c) 430–610 Da ranges.

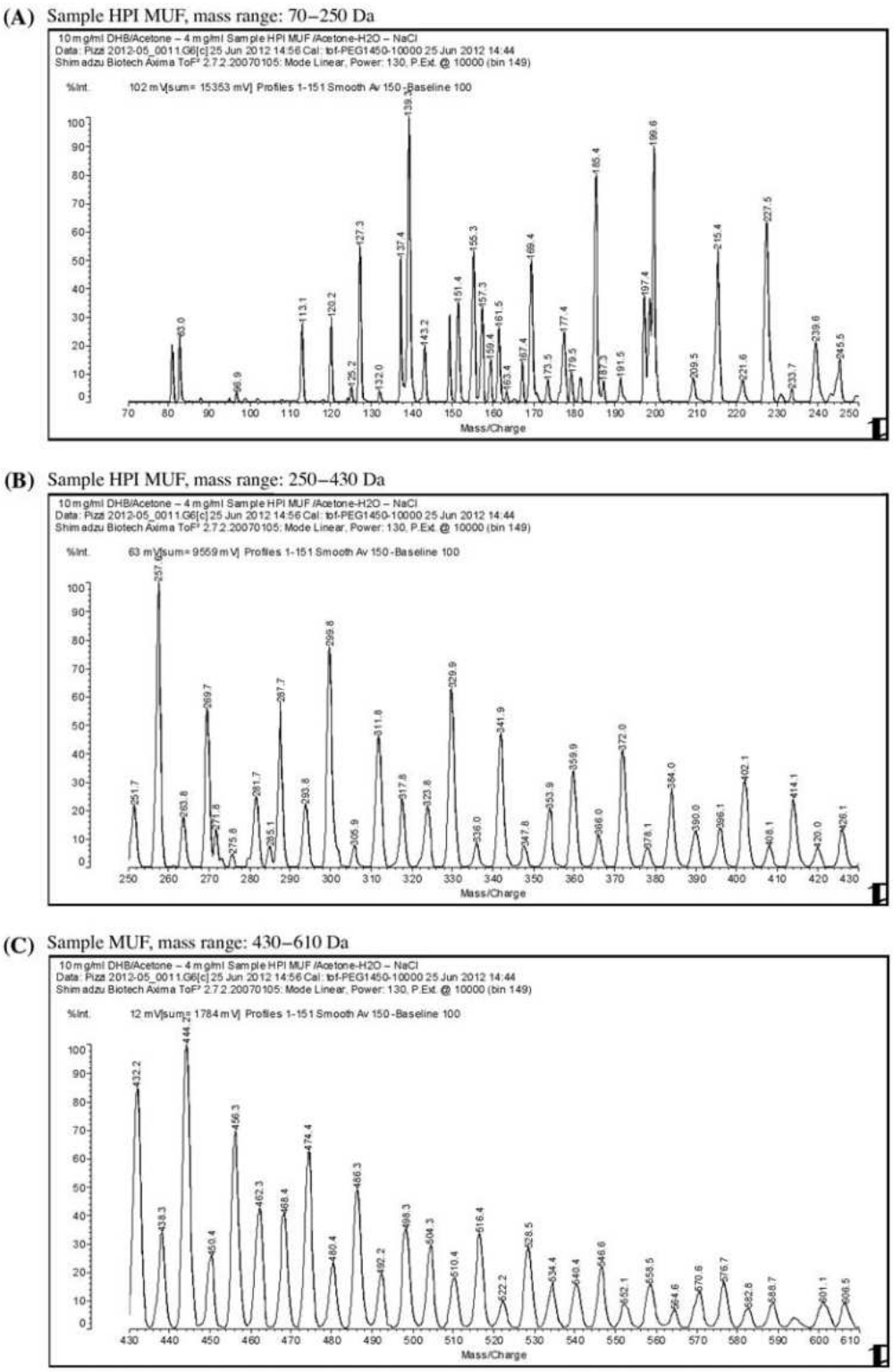


Figure 7. MALDI-TOF spectrum of MUF resin with coreaction of 5% hyperbranched polymer (HP) mix. Details of the (a) 70–250 Da, (b) 250–430 Da, and (c) 430–610 Da ranges.

Table 3. Type and number of MUF resin oligomers capable of reacting, but either reacted or not reacted with hyperbranched polymer (HP) species. The HP species are indicated by the MW in Figures 2–4. M = melamine and U = urea.

	Type and number of hyperbranched polymer species reacted with MUF oligomers						
Peak (Da)	188	206 Da	226 Da	272 Da	292 Da	392 Da	Species
127.3							unreacted melamine (M)
139.3							M–CH_2^+
157.3							M–CH_2OH
169.4							^+H_2C–M–CH_2OH
185.4							M–$(CH_2OH)_2$
199.6							M–CH_2–U or H_2C=M–$(CH_2OH)_2$
215.4							M–$(CH_2OH)_3$
245.5							M–CH_2–106(HP)
257.8							^+H_2C–M–CH_2–106(HP)
275.8							$HOCH_2$–M–CH_2–106(HP)
299.6–300.1							$HOCH_2$–M(–CH_2–U)$_2$
305.9							$(HOCH_2)_2$–M–CH_2–106(HP)
366.0		–	1				M-CH_2–226(HP)
432.2		–	–	–	1	–	M-CH_2–292(HP)
462.3		–	–	–	1	–	$HOCH_2$–M–CH_2–292(HP)
496.3	–	1				–	$^+CH_2$–M–CH_2–M–CH_2–206(HP)
528.5	2						188(HP)–CH_2–M–CH_2–188(HP)
546.6	1	1					188(HP)–CH_2–M–CH_2–206(HP)
564.6	–	2					206(HP)–CH_2–M–CH_2–206(HP)
570.6			1				M-CH_2–272(HP)–CH_2–M
576.7	1	1					188(HP)–CH_2–M(CH_2OH)–CH_2–206 (HP)
582.8					1		$^+CH_2$–M–CH_2–M–CH_2–292(HP)

Conclusion

Oligomeric precursors of hyperbranched poly(amine-ester) can be simply prepared and used as modifying additives during the synthesis steps of MUF resins. This modification can contribute effectively to the dry as well as the wet IB strength of particleboards formulated using the modified MUF.

Acknowledgement

Financial support from The People's Republic of China (NSFC30930074) for Mr Xiaojian Zhou is acknowledged.

References

[1] Kim HY, Webster OW. Water-based hyperbranched polyphenylene: a unimolecular micelle? Journal of the American Chemical Society. 1990;112:4592–3.
[2] Hobson LJ, Feast WJ. Poly(amidoamine) hyperbranched systems: synthesis, structure and characterization. Polymer. 1999;40:1279–97.
[3] Essawy HA, Moustafa A-AB, Elsayed NH. Improving the performance of urea–formaldehyde wood adhesive systems using dendritic poly(amidoamine)s and their corresponding half generations. Journal of Applied Polymer Science. 2009;114:1348–55.
[4] Essawy HA, Moustafa A-AB, Elsayed NH. Enhancing the properties of urea–formaldehyde wood adhesive systems using different generations of core shell modifiers based on hydroxyl-terminated dendritic poly(amidoamine)s. Journal of Applied Polymer Science. 2010;115:370–5.

[5] Essawy HA, Mohamed H. Polyamidoamine dendritic structures bearing different end groups as adhesion promoters for urea–formaldehyde wood adhesive systems. Journal of Applied Polymer Science. 2011;119:760–7.
[6] Maminski ML, Pawlicki J, Zado A, Parzuchowski P. Upgrading the adhesion properties of a fast-curing epoxy using hydrophilic/hydrophobic hyperbranched poly(amidoamine)s. International Journal of Polymeric Materials. 2007;56:1–8.
[7] Zanetti M, Pizzi A. Dependance on the adhesive formulation of the upgrading of MUF particleboard adhesives and decrease of melamine content by buffer and additives. Holz als Roh und Werkstoff. 2004;62:445–51.

3.1.4 Mousses rigides tannin/ furanique renforcées par des nanotubes de carbone

Ind Crop Prod 2013;43:636-639.
Auteurs: Li, X., Srivastava, V.K., Pizzi, A., Celzard, A. and Leban, J.

La résistance à la compression et la résistance aux chocs des mousses tannin/ furanique sont améliorées par addition de faibles pourcentages de nanotubes de carbone multi-parois, après mélange des composants avec choc d'ultrasons avant le moussage. Ces améliorations bien que franches sont limitées par la faible proportion de nanotubes qui sont ajoutés à la mousse, des proportions plus élevées provoquant une augmentation rapide de la viscosité du mélange. Les images au microscope électronique à balayage à fort grossissement des mousses remplies de nanotubes ont montré qu'une répartition uniforme des nanotubes incrustés dans les parois de cellules de mousse dans certaines zones, mais un manque apparent de nanotubes dans d'autres zones de la paroi cellulaire.

Industrial Crops and Products 43 (2013) 636–639

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Industrial Crops and Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams

X. Li[a], V.K. Srivastava[b], A. Pizzi[a,*], A. Celzard[c], J. Leban[d]

[a] LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France
[b] Department of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology, Varanasi, India
[c] IJL, University of Lorraine, Epinal, France
[d] INRA, Centre de Recherches de Champenoux, Champenoux, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 June 2012
Received in revised form 4 August 2012
Accepted 8 August 2012

Keywords:
Tannin foams
Rigid foam
Nanotubes
Compressive strength
Impact resistance
Nanotubes distribution
Scanning electron microscopy

ABSTRACT

Tannin/furanic foams compressive strength and impact resistance are improved by addition of small percentages of multiwall carbon nanotubes after sonication of the mixture of components before blowing of the foam. These improvements although clear are limited by the limited proportion of nanotubes that can be added to the foam, higher proportions causing unhandable increases in viscosity of the blowing mixture. Scanning electron microscopy examination at high magnification of the nanotube filled foams showed an even distribution of the nanotubes imbedded in the foam cell walls in certain zones but an apparent lack of nanotubes in other cell wall zones.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recent work on resins derived from natural products has led to the development of rigid foams based on natural polyphenolic materials such as polyflavonoid tannins coreacted with furfuryl alcohol. These tannin/furanic foams have excellent performance and characteristics (Basso et al., 2011; Meikleham and Pizzi, 1994; Pizzi et al., 2008; Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2008, 2009).

Polyflavonoid tannins are vegetal phenolic materials obtained by water extraction from the wood and bark of trees. Tannin-based, self-expanding, rigid foams are obtained from natural products, are resistant to fire to the same extent as synthetic phenolic foams and can be used for several applications such as floral foams (Meikleham and Pizzi, 1994), 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 as furfuryl alcohol is obtained from several agricultural crops.

In the case of rigid tannin foams one of the points of continuous research in order to upgrade them is the use of additives to increase the foam compressive strength at equal foam density. Thus addition of small amounts of isocyanates (Li et al., 2012a,b, in press), one component polyurethanes (Li et al., 2012a,b, in press; Tondi and Pizzi, 2009) and other systems have been tried to upgrade their compressive strength while maintaining as low as possible the foam density. In the present study, the effect of the addition of multiwall carbon nanotubes (CNT) on tannin/furanic foams has been studied.

2. Experimental

2.1. Foams preparation

Thin multiwall carbon nanotubes (95+% purity and COOH, Ref.: Nanocyl 3101) was supplied by NANOCYL S.A. Water, furfuryl alcohol (FA), 37% water solution of formaldehyde (F) and carbon nanotubes (CNT) were placed into a beaker. The mixture was then ultrasonically vibrated by a Digital sonifier (Branson, model 250, equipped of a 102C probe) with amplitude of 50% max intensity for 5 pulses (pulse "on" for 5 s and pulse "off" for 15 s, cycle repeated 5 times) under icebath. Longer times of pulse-off and in icebath are necessary because the temperature of the mixture rises very quickly under ultrasonic vibration. The suspension was then mixed with tannin and diethylether under strong mechanical stirring. Finally 65% solution of para-toluene-4-sulphonic acid (pTSA) is added under mechanical stirring. After 40 s a black foam is obtained. The foams are left for 3 days before test. The proportions of materials used are shown in Table 1. The cell walls distribution

* Corresponding author. Tel.: +33 329296117.
E-mail address: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr (A. Pizzi).

Table 1
Formulation of tannin–furfuryl alcohol rigid foams at three levels of carbon nanotubes (CNT) addition.

Code	Water (g)	FA (g)	F (g)	CNT (g)	DE (g)	Tannin (g)	pTSA (g)
Std	6	10.5	7.4	0	2–4	30	11
CNT – 0.10%	6	10.5	7.4	0.05	2–4	30	11
CNT – 0.20%	6	10.5	7.4	0.11	2–4	30	11
CNT – 0.37%	6	10.5	7.4	0.20	2–4	30	11

Table 2
Impact factor and derived relative absorption volume (RAV) of tannin furfural alcohol rigid foams with and without addition of carbon nanotubes (CNT).

	NT = 0	NT = 0.37%
Bulk density (g/cm^3)	0.052	0.069
Absorption volume (cm^3)	0.36	0.27
RAV	0.027	0.032

of the sonicated nanotubes in the hardened foams was characterized by scanning electron microscope (Hitachi SEM SU-70) at high magnification.

2.2. Compressive strength

CNT were used to modify tannin based foams by adding to the solids content of the foam respectively 0.10%, 0.20% and 0.37% of CNT. Compressive strength and behavior of the tannin/furanic foams to which CNT were added and without CNT were tested on an INSTRON testing machine at a rate of 2 mm/min. Higher proportions of CNT could not be added as the viscosity increased to unmanageable level. The results are shown in Fig. 1.

2.3. Absorption volume and impact test

We used a hammer of 222.3 g with a diameter of 33.88 mm, dropped from 500 mm, thus with an impact energy of 1.093 J to impact the foams. The change of volume of the foams (V) is defined as the absorption volume V. We defined a relative absorption volume (RAV) as,

$$\mathrm{RAV} = V \times d^n$$

where d is the foam density with $n = 1.66$. The results are shown in Table 2.

3. Discussion

From the stress–strain curves of the modified tannin based foams with CNT and the compressive strength of the standard tannin/furanic foam (Table 1) the improvement in compressive strength could be observed as shown in Fig. 1. All the stress–strain curves from which Fig. 1 was derived showed the three distinct regions characteristic of all these foams, namely linear elastic, collapse and densification (Li et al., 2012b). The foams behaved as typical elastic fragile cellular solids. The improvement of the compressive strength (I_m) of tannin-based foam modified by CNT addition is defined by,

$$I_m = \frac{(\sigma - \sigma_s) \times 100}{\sigma_s}$$

where σ is the compressive strength of the foams with nanotubes and σ_s is the compressive strength of the standard foam of the same density without addition of CNT nanotubes. As is shown in Figs. 1 and 2, I_m rose as the amount of CNT increased by increasing the proportion of CNT which were added, with the 0.37% addition yielding the greatest increase in compressive strength, namely an increase of 31.8% in compression strength (Fig. 2). To be noticed is that an addition of 0.10% CNT does not really show any realm increase in strength of the foam (Fig. 1) the improvement becoming noticeable only from 0.20% CNT addition (Figs. 1 and 2). A proportion of CNT greater than 0.37% led to decline of the I_m value due to too high a viscosity and consequent diffusion problems during foaming.

To measure the increased resistance of the foams once treated with CNT an impact test experiment was performed on the CNT treated and untreated tannin/furanic foams. The results are shown in Table 2 and indicate that addition of nanotubes increases markedly the resistance to impact of the foam. Thus, the relative absorption volume (RAV) of the 0.37% nanotube filled foam yields an impact resistance improvement of 18.5% over the foam without nanotubes (Table 2).

An interesting feature of the use of nanotubes in tannin/furanic foams is to study the distribution of the nanotubes, if these can be detected by electron microscopy, at great magnification of the nanotubes in the foam (Fig. 3a–e, Fig. 4). Thus, in Fig. 3a–e nanotubes are observed imbedded in the wall of the tannin/furanic foam in SEM images at different levels of magnification. Thus, the nanotubes can be observed in the foam wall first at 2000× and 2300×

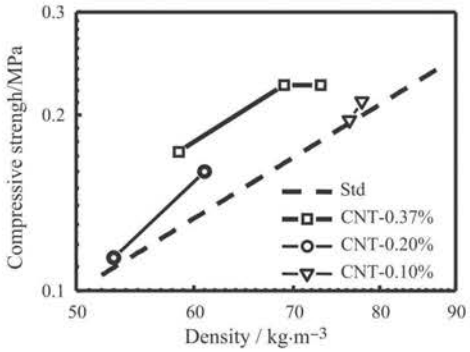


Fig. 1. Compressive strength as a function of density for tannin furanic foams without (Std) and with different percentages of carbon nanotubes (CNT) added.

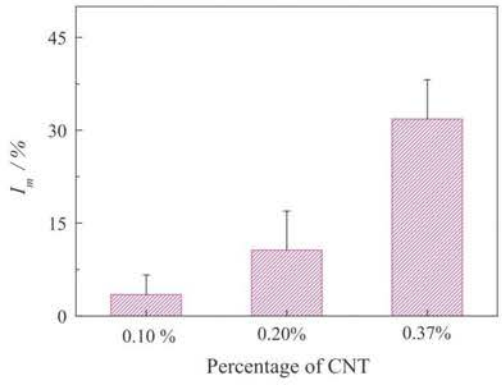


Fig. 2. Percentage improvement in compressive strength for tannin–furanic rigid foams as a function of percentage carbon nanotubes (CNT) added over the standard foam without CNT.

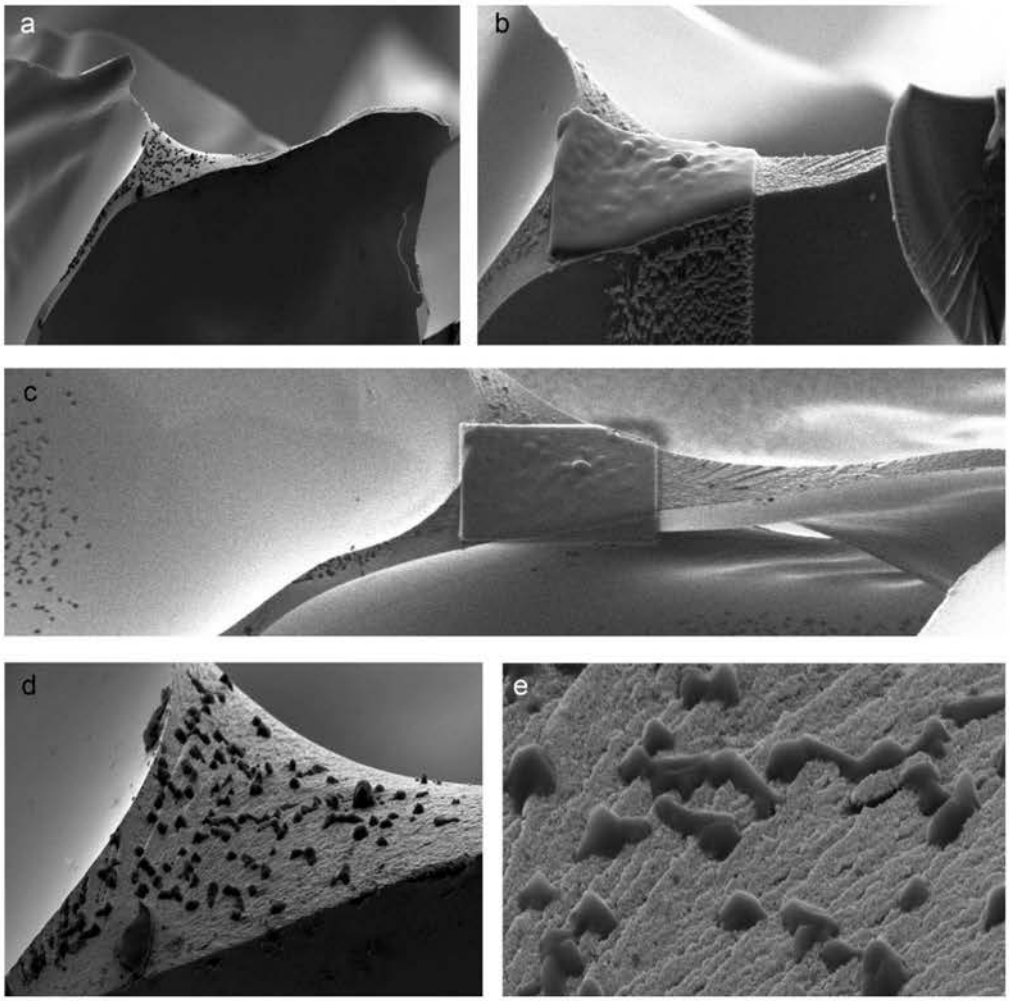


Fig. 3. High magnification scanning electron microscope images of carbon nanotubes (CNT) inbedded in the cell walls of hardened tannin/furanic rigid foams at (a) 2000× magnification, (b) 2300× magnifications, (c) 2300× magnifications, (d) 10,000× magnifications and (e) 41,000× magnifications.

magnifications (Fig. 3a–c), then at 10,000× magnifications (Fig. 3d) and finally at 41,000× magnifications (Fig. 3e). Especially Fig. 3a–c shows that in the foam cell walls the nanotubes are sometime well distributed in certain zones but sometime are well distributed only in small area while in other areas do not appear to be present or present at a lower concentration. Fig. 3d and e shows clearly that the nanotubes are imbedded in the hardened tannin/furanic cell wall.

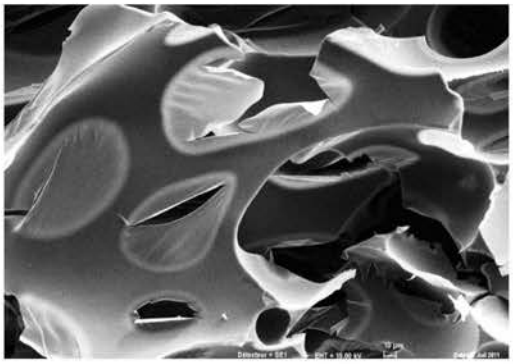


Fig. 4. Control scanning electron microscope image at 1000x magnifications of a hardened tannin:furanic rigid foam not containing any nanotubes.

4. Conclusion

Tannin/furanic foams compressive strength and impact resistance are improved by addition of small percentages of multiwall carbon nanotubes after sonication of the mixture of components before blowing of the foam. These improvements although clear are limited by the limited proportion of nanotubes that can be added to the foam, higher proportions causing unhandable increases in viscosity of the blowing mixture. Scanning electron microscopy examination at high magnification of the nanotube filled foams showed an even distribution of the nanotubes imbedded in the foam cell walls in certain zones but an apparent lack of nanotubes in other cell wall zones.

References

Basso, M.C., Li, X., Giovando, S., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2011. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. Adv. Mater. Lett. 2 (6), 378–382.

Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V., Celzard, A., 2012a. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. Ind. Crops Prod. 37, 389–393.

Li, X., Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2012b. Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams. Carbon 50, 2026–2036.

Li, X., Basso, M.C., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. Chemical modification of tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. Maderas Cienc. Tecnol., in press.

Meikleham, N., Pizzi, A., 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams. J. Appl. Polym. Sci. 53, 1547–1556.

Pizzi, A., Tondi, G., Pasch, H., Celzard, A., 2008. MALDI-TOF structure determination of complex thermoset networks – polyflavonoid tannin–furanic rigid foams. J. Appl. Polym. Sci. 110, 1451–1456.

Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin based rigid foams: characterisation and modification. Ind. Crops Prod. 29, 356–363.

Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation in wood construction. Maderas Ciencia Tecnol. 10, 219–227.

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.

3.1.5 Propriétés physiques des mousses tannin/furanique avec différents agents gonflants

Bioresources 2012;8:743-752.
Auteurs: Li X., Pizzi, A., Lacoste, C., Fierro, V. and Celzard, A.

Les mousses rigides à base de tannins et d'alcool furfurylique constituées de matériaux naturels pourraient être utilisées à la place des mousses polyuréthanes et phénoliques dans de nombreuses applications futures. Dans cette étude, l'éther diéthylique, le pentane, et un mélange des deux sont utilisés pour obtenir des mousses tannin/ furanique avec des microstructures différentes. Il a été constaté que la densité apparente de la mousse pourrait être considérablement étendue jusqu'à 180 kg/m^3. La taille des cellules de la mousse de pentane est plus grande que celle de la mousse d'éther diéthylique à densité comparable, mais tous les deux présentent une augmentation soudaine de la taille des cellules, lorsque la densité diminue. La conductivité thermique et les propriétés mécaniques ont été étudiées pour les deux types de mousse à la même densité, mais à taille de cellules différentes. La conductivité thermique minimum pour les mousses de l'éther diéthylique et de pentane ont été présentées, avec une méthode suggérée pour abaisser la conductivité thermique des mousses. De plus, les résultats des essais mécaniques montrent que la taille des cellules ne joue pas un rôle dans la résistance à la compression.

Physical Properties of Tannin/Furanic Resin Foamed With Different Blowing Agents

Xinjun Li,[a,*] Antonio Pizzi,[a,*] Clément Lacoste,[a] Vanessa Fierro,[b] and Alain Celzard [b]

Tannin/furanic rigid foam made from raw materials of natural origin could be used to replace polyurethane and phenolic foams in many future applications. In this study, diethyl ether, pentane, and a mixture of the two were used to prepare tannin/furanic foams having different microstructures. It was found that the bulk density of the foam could be significantly extended, up to 180 kg/m^3. The cell size of the pentane foam was larger than that of diethyl ether foam with comparable density; however, both presented a sudden increase in cell size when the density decreased. The thermal conductivity and mechanical properties were determined for the two foam types at the same density but different cell size. The minimum thermal conductivity for diethyl ether and pentane foams were presented, along with a suggested method for lowering the thermal conductivity of such foam. Additionally, the results of mechanical tests indicate that cell size does not play a role in compressive strength.

Keywords: Tannin/furanic rigid foam; Different blowing agents; Cell size; Thermal conductivity; Mechanical property

*Contact information: a: LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, Epinal 88000, France; b: IJL-ENSTIB, University of Lorraine, Epinal 88000, France; *Corresponding authors: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy and ixinjunli@gmail.com*

INTRODUCTION

Foams based on metals, ceramics, polyurethane, phenolic resin, polyolefin, *etc.*, are commercial materials of increasing interest (Kim *et al.* 2005; Chen *et al.* 2006; Abdalla *et al.* 2003; Ligoure *et al.* 2005; Checchin *et al.* 1999; Greco and Lionetto 2009; Greco *et al.* 2005; Indennidate *et al.* 2009). However, new tannin/furanic rigid foams present the following advantages: low cost, about 95% of the constituent raw materials are from renewable sources, high thermal insulation, good mechanical properties, and excellent fire resistance (Meikleham and Pizzi 1994; Tondi *et al.* 2009a; Tondi and Pizzi 2009; Celzard *et al.* 2010). Moreover, their high carbon yield makes them an excellent precursor for cellular vitreous carbon (Tondi *et al.* 2009b).

For the foam material, the microstructure is of utmost importance because of its properties and applications. Recent work has shown that polymeric 4,4'-diphenyl-methane diisocyanate (pMDI) 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 studies concerning tannin/furanic foam have been conducted with diethyl ether (DE) as the blowing agent. When the density of the foam is higher than 80 kg/m^3, it becomes difficult to control with the proportion of diethyl ether. Especially when the density is higher than 160 kg/m^3, foams are always flawed (Zhao *et al.* 2010). Pentane has been widely used in PF foams because it is available at a low cost and presents low toxicity. Considering that pentane is not soluble before foaming (unlike DE), it will affect foam performance by causing differences in the foam microstructure. Thus, diethyl ether,

pentane, and mixtures of the two were all used as blowing agents. The 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.

EXPERIMENTAL

Chemicals

The company Silvachimica supplied the commercial mimosa tannin (*Acacia mearnsii*, de Wild), which was predominantly composed of prorobinetinidins and contained more than 80% oligomers of A, B, and C flavonoid units (Pasch *et al.* 2001), as represented in Fig. 1.

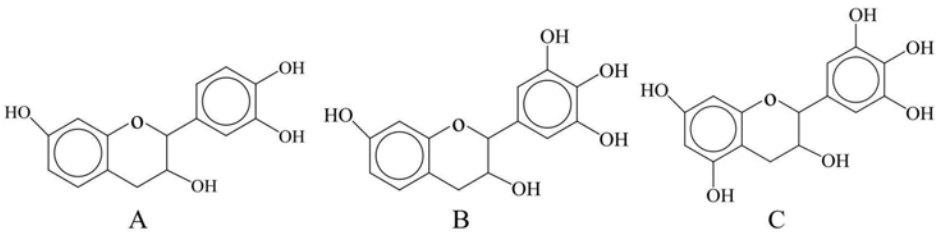


Fig. 1. Mimosa tannin flavonoid units

Formulation and Preparation

The formulation of the foams is given in Table 1. First, water, furfuryl alcohol, formaldehyde, blowing agent, and tannin were mixed together using strong agitation. Then para-toluene-4-sulphonic acid (catalyst) was added with violent stirring for 20 s, and the foaming began after a short induction time. Black foam was thus obtained within a few minutes.

Table 1. Formulation of Tannin/Furanic Foams with Different Blowing Agents

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

The foams were left in a constant temperature and humidity room for 3 days. Diethyl ether, pentane, and the mixture of diethyl ether and pentane (1:1 w/w) were all used as blowing agents. The corresponding foams were called DE foam, pentane foam, and DEP foam.

Measurement

Bulk density and mechanical test

The samples were cut in to 30 × 30 × 15 mm^3 specimens. 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 $mm \cdot min^{-1}$.

Scanning Electron Microscope (SEM)

The samples were put into freezer at a temperature of -40 °C and then cut into 5 × 5 × 4 mm^3 samples for observation with a Hitachi S 4800 scanning electron microscope (SEM) with a magnification of ×20.

Thermal conductivity

The samples were cut to dimensions of 100 × 50 × 30 mm^3 and put in a vacuum oven for 1 day to drive away any possible blowing agents 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.

RESULTS AND DISCUSSION

Density and SEM

The single most important structural characteristic of any foam is its relative density ρ_r, which is defined as,

$$\rho_r = \rho^* / \rho_s \quad (1)$$

where ρ^* is the bulk density and ρ_s is the skeleton density (sometimes also called true density). The skeleton density ρ_s has been found to be 1,580 kg/m^3 (Celzard *et al.* 2010). As expected, an increase in blowing agent content always lowers the density of the foam, as shown is Fig. 2. The error bars in Fig. 2 indicate that it is more reliable and repeatable to produce foams with a density of 30 to 80 kg/m^3 with diethyl ether and to produce the foams with density of 120 to 180 kg/m^3 with pentane. Foams with a density in the 80 to 120 kg/m^3 range can then be produced by mixtures of DE and pentane.

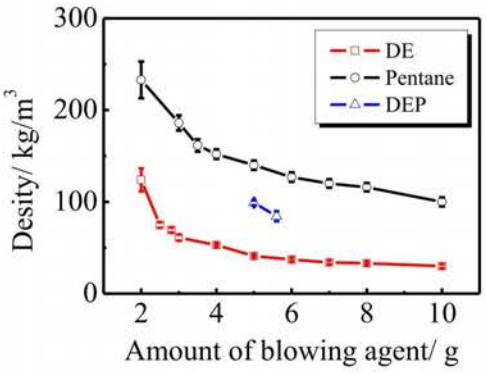


Fig. 2. Relationship of density and amount of blowing agent for tannin/furanic rigid foams

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

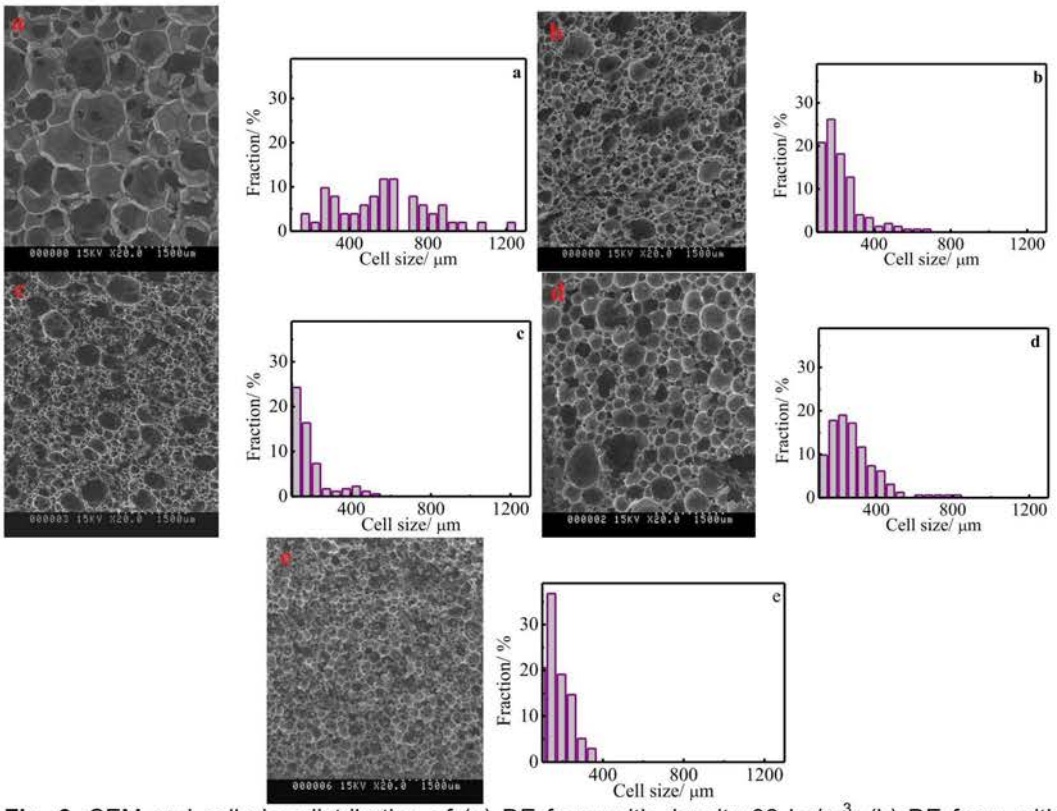


Fig. 3. SEM and cell size distribution of (a) DE foam with density 32 kg/m^3; (b) DE foam with density 62 kg/m^3; (c) DE foam with density 87 kg/m^3; (e) pentane foam with density 120 kg/m^3; (f) DEP foam with density 100 kg/m^3

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. The SEM images in Fig. 3 are obtained from xy-plane; however we must point out that previous work has shown that the cells are elongated in the direction of the z-axis. The mean cell diameter is defined by De Hoff and Rhines (1968) as,

$$\bar{L} = \frac{1.5}{N_c} \qquad (2)$$

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. In this paper, only the mean cell diameter of the xy-plane

is discussed, which is shown in Fig. 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.

Furthermore, in Fig. 4, the mean cell size of pentane foams is larger than 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 as a catalyst carrier, where a large cell size is sometimes preferred. DE is soluble in the mixture of raw materials but pentane can not, so pentane is more like to congregate during the foaming process, which results in a larger cell size than DE foam.

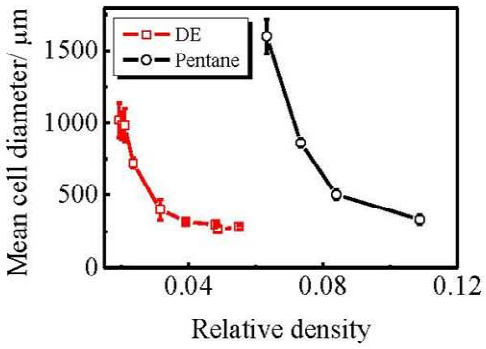


Fig. 4. Changes in mean cell diameter of tannin/furanic rigid foam as a function of relative density

Thermal Conductivity

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

$$\lambda^* = \lambda_s^* + \lambda_g^* + \lambda_c^* + \lambda_r^* \quad (3)$$

where λ_s^* is the heat conduction through the solid, λ_g^* is the conduction through the gas, λ_c^* is the convection within the wall, and λ_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 Schuetz and Glicksman (1984),

$$\lambda_s^* = \frac{2}{3}\left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)\lambda_s \quad (4)$$

and

$$\lambda_g^* = \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho_s}\right)\lambda_g \quad (5)$$

where λ_s and λ_g are 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 that the filling gas in the foams was 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 Fig. 5. As the relative density decreases, both DE foams and pentane foams showed two thermal conductivity regions: a region of gradual linear decrease (region I) and a region of sharp increase (region II). 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. As we can see from Eq. 4 and Fig. 5, the decrease of the thermal conductivity in region I is caused by the decrease of relative density. 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, and the foam's thermal conductivity presents a linear trend. The following equation fits the linear region of the thermal conductivity of the DE foam:

$$\lambda^* = 0.031 + 0.299\left(\rho^* / \rho_s\right) \quad (6)$$

According to Eqs. 2 to 4, the intercept of 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.

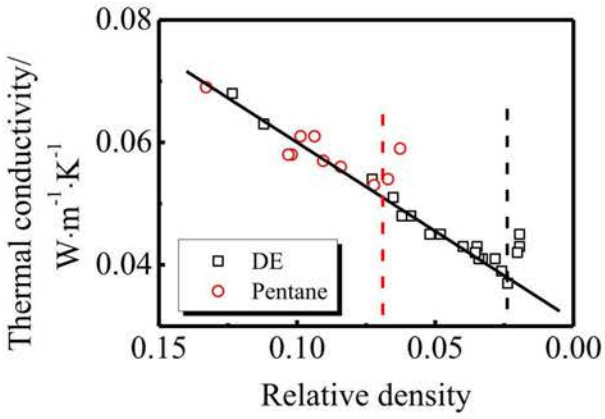


Fig. 5. Effect of relative density of tannin/furanic rigid foam on thermal conductivity. The straight line fits the linear region of DE foam.

In region II the thermal conductivity increased dramatically as the relative density decreased. This may be caused by two factors: 1) a sudden increase of the radiation, and 2) a sudden increase of natural convection. Theoretically, the natural convection is important when the Grashof number, G_r, is higher than 1000, which means that the mean cell size should be larger than 10 mm (Gibson and Ashby 1997). Experimental results showed that heat transfer by convection does not exist for cell diameters smaller than 4 mm (Skochdopole 1961). From Figs. 4 and 5 it can be seen that the transition occurs when the cell size is greater than 700 μm. Thus, at this cell size, heat transfer due to natural convection can still be negligible. According to Eqs. 2 to 4, the sudden, rapid

increase of thermal conductivity is caused by the sharp increase of radiation. Glicksman (1994) used Rossland's equation and found that radiative heat transfer could be expressed as,

$$\lambda_r = 16\sigma T^3 / 3K^* \quad (7)$$

and

$$K^* = 4.10\sqrt{\frac{\phi(\rho^*/\rho)}{l}} + \frac{3.46}{l} \times \frac{1 - \exp\left(-2k_s t_f\right)}{1 + \exp\left(-2k_s t_f\right)} \quad (8)$$

where σ is Stefan's constant, T is temperature, ϕ is the volume fraction of solid in the cell edges, K_s is the extinction coefficient of the solid, λ is the cell size, and t_f is the face thickness. Equations 6 and 7 and Fig. 4 show that the decrease of ρ^*/ρ and the sharp increase of cell size will result in a dramatic increase of radiative contribution. Therefore, the way to lower the thermal conductivity should be to always keep the mean cell size of the foam under 700 μm.

Compressive Strength

A typical full stress-strain curve of tannin/furanic foam under compression is shown in Fig. 6a. The compression curve always shows an elastic failure with three regions: elastic deformation, plateau, and densification. However, the tensile stress-strain curve showed a fragile break (Tondi *et al.* 2009a). The stress-concentration effect always leads to a crack, which will cause damage to the material, no matter if in compression or tension. However, the crack increases far more quickly in tension than in compression, so tannin/furanic foams are elastic in compression and brittle in tension.

The relative density and compressive strength obey a power law (Gibson and Ashby 1997).

$$\sigma^*_{pl} \propto \sigma_{ys}\left(\rho^*/\rho_s\right)^a \quad (9)$$

where σ^*_{pl} is the compressive strength of the foam, σ_{ys} is the compressive strength of solid, and a is constant. By fitting Eq. 8 to the results of DE foams, the following equation is obtained,

$$\sigma^*_{pl} = 100 \times \left(\rho^*/\rho_s\right)^{1.88} \quad (10)$$

The fitting results are shown in Fig. 6b. 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 agents. This means that the cell size does not determine the compressive strength. Thus, pentane can improve the mechanical properties of the foam by extending the density of tannin/furanic foams to 180 kg/m^3. 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, as in applications like metal absorption and catalyst carriers.

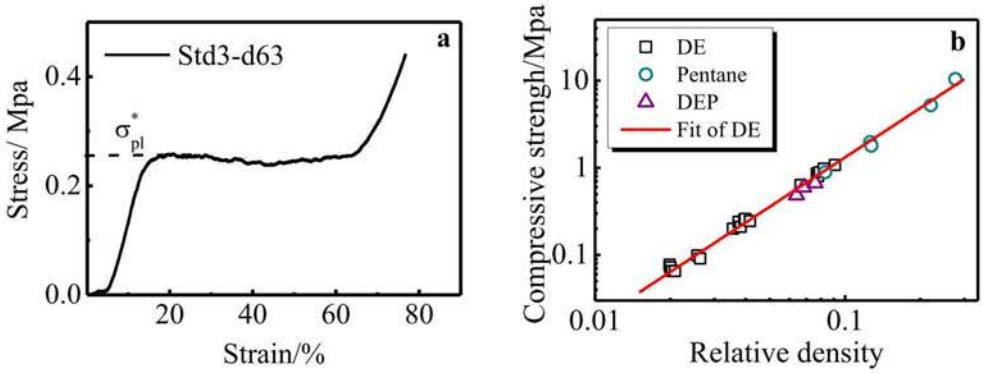


Fig. 6. (a) Typical strain-stress characteristics of a tannin/furanic rigid foam; (b) compressive strength of different tannin/furanic foam as function of relative density

CONCLUSIONS

1. Blowing agents such as DE, pentane, and a mixture of the two, are suitable blowing agents to produce foams with density in the ranges of 30 to 80 kg/m^3, 120 to 180 kg/m^3, and 80 to 120 kg/m^3. Moreover, each blowing agent showed a very quick increase in cell size when the density was lower than a certain value.
2. 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 is 0.037 W/m k and 0.050 W/m k, respectively. This occurs when the mean cell size is 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 the mean cell size of the foam under 700 µm.
3. Though different blowing agents result in different cell sizes, the mechanical performance of the foams is the same. Thus, pentane can improve the foam's mechanical properties by extending the density of tannin/furanic foams to 180 kg/m^3.
4. 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, as in applications like metal absorption and catalyst carriers

REFERENCES CITED

Abdalla, M. O., Ludwick, A., and Mitchell, T. (2003). "Boron-modified phenolic resins for high performance applications," *Polymer* 44(24), 7353-7359.

Celzard, A., Zhao, W., Pizzi, A., and Fierro, V. (2010). "Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression," *Materials Science and Engineering a-*

Structural Materials Properties Microstructure and Processing 527(16-17), 4438-4446.

Checchin, C. C., Cellarosi, B., and Sam, F. O. (1999). "Use of cone calorimeter for evaluating fire performances of polyurethane foams," *Polymer Degradation and Stability* 64, 573-576.

Chen, C., Kennel, E., Stiller, A., Stansberry, P., and Zondlo, J. (2006). "Carbon foam derived from various precursors," *Carbon* 44(8), 1535-1543.

De Hoff, R. T., and Rhines, F. N. (1968). *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, New York.

De Micco, C., and Aldao, C. M. (2006). "On the prediction of the radiation term in the thermal conductivity of plastic foams," *Latin American Applied Research* 36(3), 193-197.

Gibson, L. J., and Ashby, M. F. (1997). *Cellular Solids: Structure and Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Glicksman, R. (1994). *Heat Transfer in Foams*, Chapman & Hall, London, UK.

Greco, A., and Lionetto, F. (2009). "The influence of the stress relaxation and creep recovery times on the viscoelastic properties of open cell foams," *Polymer Engineering & Science* 49(6), 1142-1150.

Greco, A., Maffezzoli, A., and Manni, O. (2005). "Development of polymeric foams from recycled polyethylene and recycled gypsum," *Polymer Degradation and Stability* 90(2), 256-263.

Indennidate, L., Cannoletta, D., Lionetto, F., Greco, A., and Maffezzoli, A. (2009). "Nanofilled polyols for viscoelastic polyurethane foams," *Polymer International* 59(4), 486-491.

Kim, A., Hasan, M. A., Nahm, S. H., and Cho, S. S. (2005). "Evaluation of compressive mechanical properties of Al-foams using electrical conductivity," *Composite Structures* 71(2), 191-198.

Klett, J., McMillan, A., Gallego, N., and Walls, C. (2004). "The role of structure on the thermal properties of graphitic foams," *Journal of Materials Science* 39(11), 3659-3676.

Li, X., Basso, M. C., Braghiroli, F. L., Fierro, V., Pizzi, A., and Celzard, A. (2012). "Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams," *Carbon* 50(5), 2026-2036.

Ligoure, C., Cloitre, M., Le Chatelier, C., Monti, F., and Leibler, L. (2005). "Making polyurethane foams from microemulsions," *Polymer* 46(17), 6402-6410.

Meikleham, N. E., and Pizzi, A. (1994). "Acid-catalyzed and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams," *Journal of Applied Polymer Science* 53(11), 1547-1556.

Modesti, M., Lorenzetti, A., and Dall'Acqua, C. (2004). "New experimental method for determination of effective diffusion coefficient of blowing agents in polyurethane foams," *Polymer Engineering and Science* 44(12), 2229-2239.

Pasch, H., Pizzi, A., and Rode, K. (2001). "MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins," *Polymer* 42(18), 7531-7539.

Schuetz, M. A., and Glicksman, L. R. (1984). "A basic study of heat transfer through foam insulation," *Journal of Cellular Plastics* 20(2), 114-121.

Skochdopole, R. E. (1961). "Thermal conductivity of foamed plastics," *Chemical Engineering Progress* 57, 114-121.

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

Tondi, G., and Pizzi, A. (2009). "Tannin-based rigid foams: Characterization and modification," *Industrial Crops and Products* 29(2-3), 356-363.

Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Du, G., Fierro, V., and Celzard, A. (2009a). "Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties," *Bioresource Technology* 100(21), 5162-5169.

Venkatesan, C., Jin, G. P., Chyu, M. C., Zheng, J. X., and Chu, T. Y. (2001). "Measurement of thermophysical properties of polyurethane foam insulation during transient heating," *International Journal of Thermal Sciences* 40(2), 133-144.

Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Du, G., and Celzard, A. (2010). "Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure," *Materials Chemistry and Physics* 122(1), 175-182.

Article submitted: October 13, 2012; Peer review completed: December 8, 2012; Revised version received and accepted: December 13, 2012; Published: December 14, 2012.

3.2 Mousses rigides à bases de tannins sans formaldéhyde

3.2.1 Mousses vertes, sans formaldéhyde, pour l'isolation thermique

Adv. Mater. Lett 2011;2:378-382
Auteurs: Basso, M.C., Li, X., Fierro, V., Pizzi, A., Giovando, S. and Celzard, A.

Nouvelles, vertes et bon marché, des mousses rigides présentant des performances exceptionnelles pour l'isolation thermique sont décrites. Ces matériaux cellulaires ultralégers sont principalement constitués de produits chimiques renouvelables: les tannins et l'alcool furfurylique sont très faciles à produire et ont une conductivité thermique aussi basse que 38 mW/ m/ K. Comparé aux mousses à base de tannins étudiées jusque-là, ces nouveaux matériaux sont beaucoup plus verts et présente une meilleure résistance à la compression et à l'eau. En particulier le formaldéhyde, anciennement utilisé comme agent de réticulation des tannins, mais connu comme produit chimique volatil et dangereux, pourrait être supprimé avec succès de la formulation. Les mousses ainsi obtenues, de 2ème génération, à base de tannins sont totalement stables et ont l'intérêt attendu pour l'isolation thermique des bâtiments.

Research Article Adv. Mat. Lett. 2011, 2(6), 378-382 ADVANCED MATERIALS Letters

www.vbripress.com, www.amlett.com, DOI: 10.5185/amlett.2011.4254 Published online by the VBRI press in 2011

Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation

Maria C. Basso[1], Xinjun Li[1,2], Vanessa Fierro[1], Antonio Pizzi[2], Samuele Giovando[3], Alain Celzard[1*]

[1]*Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198, CNRS Nancy-Université UPV Metz, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces. ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 1041, 88051 Épinal cedex 9, France*
[2]*ENSTIB-LERMAB, Nancy Université, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France*
[3]*SILVA Chimica, Via Torre, S.Michele Mondovo (CN), Italy*

[*]Corresponding author. Tel: (+33) 329 296114; Fax: (+33) 329 296138; E-mail: Alain.Celzard@enstib.uhp-nancy.fr

Received: 16 April 2011, Revised: 22 July 2011 and Accepted: 26 July 2011

ABSTRACT

New, green and cheap rigid foams presenting outstanding performances for thermal insulation are described. Such ultra-lightweight cellular materials are mainly based on renewable chemicals: tannin and furfuryl alcohol, are very easy to produce and have thermal conductivity as low as 38 mW/m/K. Compared to previously reported tannin-based foams, these new materials are much "greener" and present improved resistance to compression and to water. Especially the formaldehyde, formerly used as cross-linking agent of tannins but known as a volatile and harmful chemical, could be successfully removed from the formulation. The as-obtained, 2nd generation, tannin-based foams are totally stable and have an expected interest for thermal insulation of buildings. Copyright © 2011 VBRI press.

Keywords: Rigid foam; formaldehyde; thermal conductivity; bulk density



M.C. Basso obtained her PhD from the University of Buenos Aires (Chemistry). She worked for years in the industry as head of R&D in Argentina. At present, she is pursing post-doctoral studies in the field of "tannin-based-foams" at Université Henri Poincaré, France.



A. Celzard graduated in Chemical Physics in 1992 and received his PhD in Materials Science in 1995 at the University Henri Poincaré (Nancy, France). His scientific interests deal with disordered, porous, and related materials, ranging from composites and nanoporous adsorbents to macroporous solid foams, with applications in catalysis, depollution, energy and gas storage.



A. Pizzi holds a Dr.Chem. from the University of Rome, Italy, a Ph.D. in organic chemistry from the University of the Orange Free State, South Africa, and a D.Sc. in Wood Chemistry from the University of Stellenbosch, South Africa. His specialities are polycondensation resins and adhesives, resins derived from renewable resources, polymers and composites. He is the holder of several international prizes in his fields of specialization.

Introduction

Organic foams have been suggested and used for long as insulating materials [**1**]. Low density, mechanical resistance, and narrow and closed porosity are the main criteria. However, infusibility, fire retardance, "green" origin, and low cost are highly sought after additional features. No presently commercialised foam is able to combine simultaneously all these benefits. For instance, expanded or extruded polystyrene and polyurethane foams are very sensitive to fires [**2, 3**], whereas phenolic foams are thermally resistant [**4-7**] but are more fragile and expensive [**8-12**]. Moreover, all these materials are synthetic and based on chemicals derived from the petrochemical industry. Lignophenolic foams [**13**] and tannin-resorcinol foams [**14-16**] are much greener but remain brittle and are still based on various amounts of non renewable compounds.

In the present communication, foams based on natural resources at the 90% level are presented for the first time. Their composition is mainly based on flavonoid tannins, being small polyphenolic molecules extracted from some tree species [**17**], and on furfuryl alcohol, a residue from the hydrolysis of the sugars from several agricultural crops [**18**]. The main present advance, compared to materials from the same authors already described in former works

 Copyright © 2011 VBRI press.

[19, 20], is the complete absence of formaldehyde. The latter was indeed used so far as the cross-linking agent in the formulation, allowing a fast and strong hardening of the material after foaming. However, it is known for its volatility and for its toxicity. On 10 June 2011, the US National Toxicology Program has even described formaldehyde as "known to be a human carcinogen" [21]. The major obstacle that could be overcome here is producing more ecologic foams with even improved properties despite the lack of formaldehyde.

The interest for biosourced materials for various purposes is quickly increasing [22-25]. Moreover, biosourced materials are much more acceptable from the societal point of view than synthetic ones, especially for in-house applications. However, this statement is true provided that these new materials don't comprise potentially hazardous chemicals which might be slowly released in the atmosphere. This is the reason why new formaldehyde-free formulations were looked for and motivated the present work. After describing their preparation, characterizations in terms of structure, thermal conductivity and mechanical resistance are carried out. We show that such foams are both greener and present higher performances than previously reported tannin-based foams containing formaldehyde.

Experimental

Foam preparation

Formaldehyde-free tannin-based foams were prepared as follows. Furfuryl alcohol (16 to 22 g), water (6 g) and diethylether (blowing agent: 3 to 5 g) were first mixed together. Then, 30 g of tannin were progressively incorporated, strongly stirring the bulk during 15 s. Finally, p-toluenesulfonic acid (catalyst: 9 to 11 g) was added under stirring during 20 s, and the mixture was poured into a mould. After a several-minutes long induction period, after which heat was generated by the auto-polymerisation of furfuryl alcohol and its reaction with tannin under acid conditions, boiling of diethyl ether occurred and therefore foaming started. Due to a subtle balance between growing and hardening, the foams neither collapsed nor cracked. The same procedure was used for preparing one "standard" tannin-based foam according to the composition optimized in our past works [14, 26, 27]. All the compositions tested are reported in **Table 1**. Absence of formaldehyde in the new foams was compensated by higher amounts of furfuryl alcohol, which had an impact on the amounts of catalyst and blowing agent. Hardening, and hence stabilisation of the material after foaming, indeed strongly depends on temperature: the higher the temperature, the easier the hardening. Adding more furfuryl alcohol, polymerizing in the presence of acid, generated more heat, thus allowed decreasing the amount of catalyst in the formulation. Doing this, more blowing agent was thus needed for reaching the same low densities as in the absence of formaldehyde. However, these effects are not so significant, and different formulations could also be prepared and successfully foamed, except 2 samples (see below).

Foam characterization

All the foams were cut into parallelepipeds and weighed in order to measure their bulk density. All were homogeneous and flawless, except samples F9-16 and F11-16 who did not rose, and were thus not characterized. Small sample pieces were metallised with gold and examined in a Hitachi S 520 scanning electron microscope. Thermal conductivity was measured by the transient plane source method (Hot Disk TPS 2500) at room temperature, and the resistance to compression was obtained with an Instron 4206 universal testing machine at a load rate of 2.0 mm min^{-1}.

Table 1. Composition of new foams, termed Fx-y, where x and y are the amounts of catalyst (p-TSA) and furfuryl alcohol (FA), respectively, compared to the standard (STD) composition. Fo and DEE stand for formaldehyde and diethylether, respectively.

Sample name	F9-16	F9-18	F9-20	F9-22	F11-16	F11-18	F11-20	F11-22	STD
p-TSA (g)	9	9	9	9	11	11	11	11	11
FA (g)	16	18	20	22	16	18	20	22	10.5
Fo (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	7.4
(g)	5	5	5	5	5	5	5	5	3

Results and discussion

Foam structure

SEM pictures of formaldehyde-free foams are presented in **Fig. 1** and compared to the standard formulation with formaldehyde. Most cells are closed and separated from their neighbours by thin membranes. In some places, the membranes were crazed, especially at higher amounts of furfuryl alcohol. Adding more pTSA in the formulation led to smaller cells but the effect was low. In contrast, higher amounts of furfuryl alcohol had no clear impact on the average pore size but decreased significantly the bulk density, as seen in **Fig. 2**. Such an effect has been already observed in the past [15] but, in the present case, only a limited range of FA amounts (18 – 22 g) could be used, otherwise the foam was neither stable nor homogeneous.

The higher amount of furfuryl alcohol, compared to that of the standard formulation, produced a strongly exothermal reaction, allowing the rising of the foam. Because of this, less catalyst (9g instead of 11) could be used without noticeably changing the structure. Tannin absorbed part of the heat, making the foaming homogeneous and rather slow.

Foams properties

Thermal conductivities of new foams are presented in **Fig. 3**, and compared to other values taken from the literature for phenolic (PF) [11, 13], lignophenolic (LPF) [13], polyurethane (PU) [28, 29], urea-formaldehyde-furfuryl alcohol (UFF) [30] and polyethylene (PE) [31] foams. Though the thermal conductivity is not so low as that of PU foams, the latter are highly sensitive to fires, and release highly toxic compounds when burnt [2]. In the present case, the outstanding fire retardance of foams based on tannin and furfuryl alcohol has already been demonstrated [32] and is fully maintained here. Moreover, tannin – furfuryl alcohol mixtures are presently commercialised as binder for consolidating foundry sands [33].

Compression curves have the typical shape expected for cellular solids, already observed with standard formulations

comprising formaldehyde [**14, 16, 27**]. Stress-strain curves indeed presented three well identified regimes: linear elastic, plateau stress, and densification, as shown in **Fig. 4**. However, whereas standard tannin-based foams were brittle, formaldehyde-free materials are elastic and do not crack so easily. Their elastic modulus is also significantly lower. This is a significant improvement compared to the former formulation. Formaldehyde is known to immobilise easily tannin molecules during cross-linking, giving them an extremely low mobility. This feature leads to incomplete polymerization and to a brittle, vitreous polymer network [**34**]. Absence of formaldehyde consequently allowed a much higher flexibility of the polymer chains.

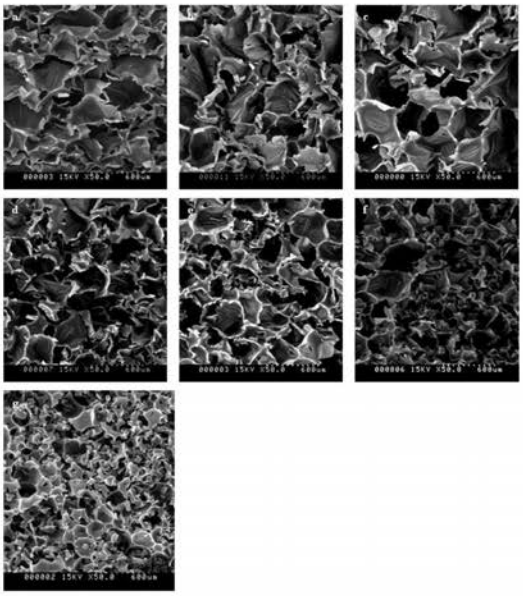


Fig. 1. SEM pictures (magnification 50 ×) of new foams (see Table 1) compared to the standard (STD) formulation. (a) F9-18; (b) F9-20; (c) F9-22; (d) F11-18; (e) F11-20; (f) F11-22; (g) STD.

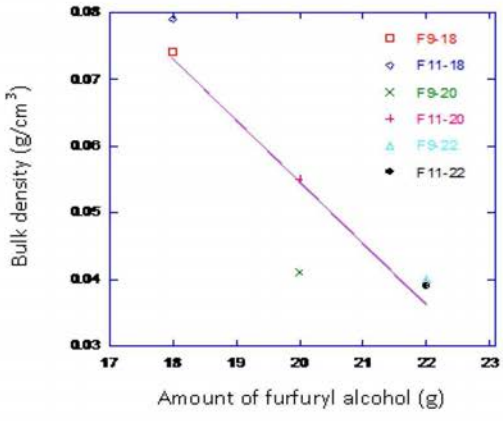


Fig. 2. Bulk densities of foams made from 30 g of tannins as a function of the additional amounts of furfuryl alcohol.

Foams are usually classified as stiff, partly stiff or flexible, according to their compression strength: > 0.08 MPa, 0.015 – 0.08 MPa, and < 0.015 MPa, respectively [**35**]. The new foams are mainly stiff, except the one having the lowest density, F11-22, which is really soft. Given that it is also the material having the lowest thermal conductivity, 0.038 W/m/K, F11-22 is the most interesting material of the series, combining lightness, insulating character, green origin, fire retardance and low cost.

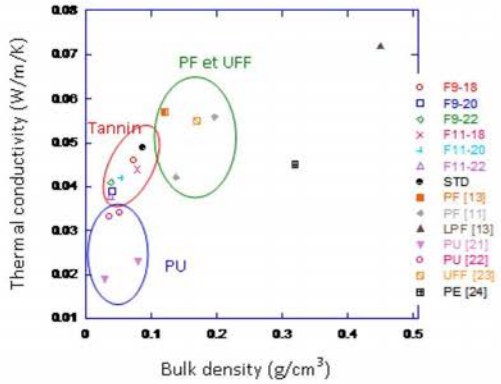


Fig. 3. Thermal conductivities of tannin-based foams as a function of their bulk densities. Several data from the literature were added for comparison (see text).

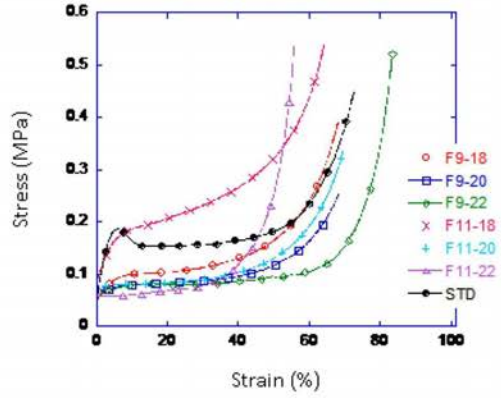


Fig. 4. Strain – stress characteristics of tannin-based foams submitted to compression.

Finally, though not yet investigated in detail, the new foams are considerably less hydrophilic than their formaldehyde-bearing counterparts. One water drop put onto the surface of the new materials require a very long time, between 5 and 10 min, for being slowly absorbed. Given the very low wettability, absorption probably occurs because of the porosity of the material, water gradually spreading onto itself. In contrast, water absorption of the former formulation was fast and significant, up to 7 times the initial weight of the dry foam [**16**]. Water absorption experiments are presently in progress, but much lower hydrophilicity was already clearly evidenced.

Copyright © 2011 VBRI press.

Conclusion

We clearly showed the possibility of preparing "greener", formaldehyde-free, rigid foams for thermal insulation. The new materials have, compared to the first generation of tannin-based foams, lower density, lower thermal conductivity, and lower hydrophilicity but are also much less brittle due to a much higher flexibility. Such significantly improved characteristics could be obtained through the replacement of formaldehyde with furfuryl alcohol, a renewable chemical, and a higher amount of blowing agent.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007-2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibre Cluster), through local (Conseil Général des Vosges), regional (Région Lorraine), national (DRRT and FNADT) and European (FEDER) funds.

Reference

1. Iwasaki, K. In *Handbook of Plastic Foams*; Landrock, A.H.; Noyes Publications: Park Ridge, NJ, **1995**, 183-220.
2. Stec, A.; Hull, T. *Energ. Buildings.* **2011**, *43*, 498. **DOI:** 10.1016/j.enbuild.2010.10.015
3. Lefebvre, J.; Bastinm, B.; Le Bras, M.; Duquesne, S.; Paleja, R.; Delobel, R. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 28. **DOI:** 10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.025
4. De Carvalho, G.; Frollini, E. *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem. A.* **2002**, *39*, 643. **DOI:** 10.1081/MA-120004509
5. Tyberg, C.; Bergeron, K.; Sankarapandiann, M.; Shih, P.; Loos, A.; Dillard, D.; et al. *Constr. Build. Mater.* **1999**, *13*, 343. **DOI:** 10.1016/S0950-0618(99)00022-7
6. Tessier, N. Proceedings 46th International SAMPE Symposium, **2001**, 2593.
7. Auad, M.; Zhao, L.; Shen, H.; Nutt, S.; Sorathia, U. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 1399. **DOI:** 10.1002/app.24405
8. Okzul, M.; Mark, E. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 794. **DOI:** 10.1002/pen.760341003
9. Riahi, F.; Doufroune, R.; Bouremel, C. *Int. J. Polym. Mater.* **2007**, *56*, 929. **DOI:** 10.1080/00914030601139076
10. Shen, H.; Nutt, S. *Composites A.* **2003**, *34*, 899. **DOI:** 10.1016/S1359-835X(03)00136-2
11. Shutov, F. *Cell. Polym.* **1984**, *3*, 95.
12. Rangari, V.; Hassan, T.; Zhou, Y.; Mahfuz, H.; Jeelani, S.; Prorok, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 308. **DOI:** 10.1002/app.25287
13. De Carvalho, G.; Pimenta, J.; dos Santos, W.; Frollini, E. *Polym. Plast. Tech. Eng.* **2003**, *42*, 605. **DOI:** 10.1081/PPT-120023098
14. Tondi, G.; Zhao, W.; Pizzi, A.; Du, G.; Fierro, V.; Celzard, A. *Biores. Technol.* **2009**, *100*, 5162. **DOI:** 10.1016/j.biortech.2009.05.055
15. Zhao, W.; Pizzi, A.; Fierro, V.; Du, G.; Celzard, A. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *122*, 175. **DOI:** 10.1016/j.matchemphys.2010.02.062
16. Zhao, W.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Du, G.; Celzard, A. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 210. **DOI:** 10.1016/j.matchemphys.2010.03.084
17. Pizzi, A. *Advanced wood adhesives technology*; Marcel Dekker Inc: New York, **1994**. **DOI:** 10.1002/pi.1996.210390117
18. Aguilar, R.; Ramirez, J.; Garrote, G.; Vazquez, M. *J. Food Eng.* **2002**, *55*, 309. **DOI:** 10.1016/s0260-8774(02)00106-1
19. Meikleham, N.; Pizzi, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53*, 1547. **DOI:** 10.1002/app.1994.070531117
20. Tondi, G.; Pizzi, A. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *29*, 356. **DOI:** 10.1016/j.indcrop.2008.07.003
21. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program. Report on Carcinogens, Twelfth Edition, 10 June **2011**.
22. Mourya, V.K.; Inamdar, N.N.; Tiwari, A. *Adv. Mater. Lett.* **2010**, *1*, 11. **DOI:** 10.5185/amlett.2010.3108
23. Singha, A.S.; Rana, R.K. *Adv. Mater. Lett.* **2010**, *1*, 156. **DOI:** 10.5185/amlett.2010.6134
24. Kumar, S.; Negi, Y.S.; Upadhyaya, J.S. *Adv. Mater. Lett.* **2010**, *1*, 246. **DOI:** 10.5185/amlett.2010.9164
25. Kalia, S.; Kumar, A.; Kaith, B.S. *Adv. Mater. Lett.* **2010**, *2*, 17. **DOI:** 10.5185/amlett.2010.6130
26. Tondi, G.; Blacher, S.; Léonard, A.; Pizzi, A.; Fierro, V.; Leban J.; Celzard, A. *Microsc. Microanal.* **2009**, *15*, 384. **DOI:** 10.1017/S1431927609990444
27. Celzard, A.; Zhao, W.; Pizzi, A.; Fierro, V. *Mat. Sci. Eng. A.* **2010**, 527, 4438. **DOI:** 10.1016/j.msea.2010.03.091
28. Jarfelt, U.; Ramnäs, O. 10th International Symposium on District Heating and Cooling. Nanover, Germany, **2006**.
29. Wu, J.; Sung, W.; Chu, H. *Int. J. Heat and Mass Transfer.* **1999**, *42*, 2211. **DOI:** 10.1016/S0017-9310(98)00315-9
30. Ramos Salabarria, I.; Galego, N.; Galante, M.; Vazquez, A. *Cell. Polym.* **1991**, *10*, 227.
31. Rodriguez-Perez, M.; Alonso, O.; Souto, J.; de Saja, J. *Polym. Test.* **1997**, *16*, 287. **DOI:** 10.1016/50142-9418(96)00050-5
32. Celzard, A.; Fierro, V.; Amaral-Labat, G.; Pizzi, A.; Torero, J. *Polym. Degrad. Stabil.* **2011**, *96*, 477. **DOI:** 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.014
33. Patent WO/2006/044431 (Ashland licensing and intellectual property LLC), International Application No.: PCT/US2005/036611
34. Roux, D.; Ferreira, D.; Hundt, H.; Malan, E. Appl. Polym. Symp. 28. Proc. Cellul. Conf. 8th, *Vol. 1*, **1975**.
35. Weber H. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VHC: Wiesbaden, **1985**; *Vol. A 11*, 435-463. **DOI:** 10.1002/14356007.a11_435

 Copyright © 2011 VBRI press.

3.2.2 Mousses rigides à base de tannins de type prorobitenidine/profisetinidine sans formaldehyde

Article original en attente de finalisation du brevet correspondent

Auteurs: X. Li, A. Pizzi, A. Celzard, V. Fierro

Les mousses tannin/ furanique, généralement constituées à 95% de matériaux d'origine naturelle, tels que les tannins de type prorobinetinidine/ profisetinidine et l'alcool furfurylique, constituent des alternatives possibles aux mousses synthétiques tels que les mousses phénol-formaldéhydes et polyuréthanes. Dans cet article, les mousses tannin/ furanique de deuxième génération, qui sont non seulement exemptes de formaldéhyde mais aussi qui utilisent des aldéhydes non volatils et non toxiques, sont développées et décrites. Le glyoxal et le glutaraldéhyde ont tous deux été testés pour substituer le formaldéhyde des mousses tannin/ furanique. Les propriétés physiques de ces nouvelles mousses sont décrites et discutées. Il a été constaté que le glutaraldéhyde peut se substituer totalement au formaldéhyde lors de la préparation de mousses tannin/ furanique, mais que le glyoxal ne peux pas. La proportion optimale pour préparer ces nouvelles mousses est tannin: glutaraldéhyde = 30: 4 en poids. Les mousses de glutaraldéhyde exemptes de formaldéhyde présentent une bonne résistance à la compression et une isolation thermique élevée.

Formaldehyde-free prorobitenidin/profisetinidin tannin/furanic foams based on alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde

Xinjun Li [a*], Antonio Pizzi [a*], Alain Celzard [b], Vanessa Fierro[b]

[a]LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France

[b]IJL-ENSTIB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France

*Corresponding author. Tel.: + 33 329296117; Fax: + 33 329296138.
Email address: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr(A. Pizzi); ixinjunli@gmail.com(X. Li).

ABSTRACT

Tannin/furanic foams, typically 95 % composed of materials of natural origin, such as prorobinetinidin/profisetinidin tannins and furfuryl alcohol, are potential alternatives to oil-based synthetic foams such as phenol-formaldehyde, and polyurethane foams. In this paper, second generation tannin/furanic foams, which are not only formaldehyde free but use non-volatile non-toxic aldehydes, are developed and described. Both glyoxal and glutaraldehyde were tried to substitute formaldehyde in tannin/furanic foams. The physical properties of these new foams are described and discussed. It was found that glutaraldehyde can totally substitute formaldehyde during tannin/furanic foam preparation, but that glyoxal can not. The optimised proportion to prepare such new foams is tannin: glutaraldehyde = 30: 4 by weight. Formaldehyde-free glutaraldehyde-containing foams, are open-celled and present good compression resistance and high thermal insulation.

Keywords: *Tannin/furanic foams; Formaldehyde free; Thermal insulation*

1. Introduction

Bioresourced polymeric foams, namely Tannin/furanic foams, based on commercial condensed tannins such as mimosa and quebracho, but using formaldehyde have already been developed [1]. As they were found to be inexpensive and presented good compression resistance and high thermal insulation and fire resistance, they constitute a promising alternative of phenol-formaldehyde foams and polyurethane foams in a variety of applications [2-6] Moreover, tannin/furanic foamed are composed of as much as 95% of natural products. They are composed of two predominant raw materials: a) a prorobinetinidin or profidetinidin flavonoid tannin, namely a vegetable extract derived from trees bark or wood, and b) furfuryl alcohol, obtained throughout catalytic reduction of furfural, which is a natural derivative obtained by hydrolysis of carbohydrates from agriculture waist. Tannin/furanic foams are preferable with low content of formaldehyde or even formaldehyde free for both health environmental reasons. To this purpose tannin/furanic foams with no aldehydes at all have been developed [7], but these appear to present lower mechanical properties than foams containing formaldehyde. As tannins have much higher reactivity with formaldehyde than phenol [8], alternative but lower reactivity aldehydes could be envisaged for this application. Thus, glyoxal and glutaraldehyde were tried as an alternative route to substitute formaldehyde to prepare formaldehyde-free tannin/furanic foam. The physical properties of the obtained foams were also characterized and compared with formaldehyde-containing tannin/furanic foams.

2. Experimental

2.1. Materials

Commercial mimosa tannin (*Acacia mearnsii*, formerly *mollissima*, de Wildt) was supplied by SilvaChimica (S.Michele Mondovi, Italy). Mimosa tannin is predominantly composed of prorobinetinidins and contains more than 80 % oligomers of A, B and C flavonoid units [9], as is represented in Fig. 1, of which B is the predominant unit in this condensed tannin. Furfuryl alcohol (FA), glyoxal 40 wt% water solution (Gly) and glutaraldehyde 25 wt% water solution (Glu) were purchased from Acros Organics, Geel-Belgium. Diethylether was purchased from Sigma-Aldrich. Formaldehyde 37 wt% (Form) water solution was provided by Merck-Stuttgart OHG, Germany.

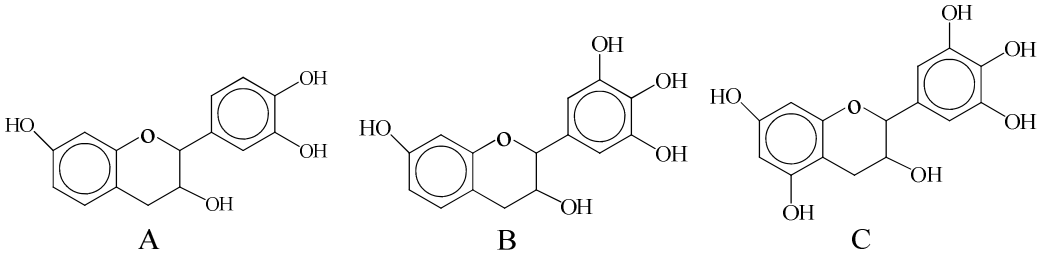


Fig. 1. Mimosa tannin flavonoid units

2.2. Foam formulations and preparation

The foam formulations are shown in Table 1. Water, furfuryl alcohol, Form (or Glu/ Gly), diethyl ether and tannin were first mixed under strong mechanical stirring. After 60 s, 65 wt% water solution of para-toluene-4-sulphonic acid (pTSA, catalyst) was stirred in for 20 s and the mixtures foamed and set. The foams so prepared were left for 5 days before testing according to predefined procedures [10]. The foams made using Form, Glu and Gly are labeled Std, GLY and GLU- respectively.

Table 1. Formulations used for mimosa tannin/furanic foam with different aldehydes

Code	Water (g)	FA (g)	Form (g)	Glu (g)	Gly (g)	DE (g)	Tannin (g)	pTSA (g)
Std	6	10.5	7.4	—	—	1- 5	30	11
GLY	6	10.5	—	—	7.4 - 16	3	30	11
F-Gly	6	10.5	4	—	4	3	30	11
GLU-12	0	10.5	—	12	—	3	30	11
GLU-16	0	10.5	—	16	—	3	30	11
GLU-20	0	10.5	—	20	—	3	30	11

2.3. Measurement

2.3.1 Bulk density and mechanical property

Some foam samples were cut in to 30×30×15 mm^3 specimens and the bulk density, defined as the weight of the bulk divided by its volume, was measured. Compression strength was measured with an

Instron 4467 universal testing machine equipped with a 30 kN head at a constant load rate of 2.0 $mm \cdot min^{-1}$.

2.3.2 Viscosity

Viscosity was recorded with Brookfield DV-II viscometer at the speed of 50 revolutions /min with rotor 27.

2.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM)

Other foam samples were put into freezer at -40 °C and then cut into $5 \times 5 \times 4$ mm^3 specimens for observation in a Hitachi S 4800 Scanning Electron Microscope with a magnification of ×20.

2.3.4 Thermal conductivity

Other foam samples were cut into $100 \times 50 \times 30$ mm^3 and put into vacuum oven for 1 day to drive away any residual blowing agent that could be possibly left in the foam. The thermal conductivity was measured by a Thermal conductivimeter FP2C (NeoTim) at room temperature with a sensor of 13.6, power of 0.04 W and testing time of 180 s.

2.3.5 MALDI-TOF-mass spectrometry

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

3. Results and discussion

3.1. Foams Morphology

Both Std and GLU formulations foamed in 20 s after addition of pTSA catalyst and hardened into a foam after 3 mins. GLU-12 shrunk slightly at the end of foaming. GLY also foamed in 20 s, however, it markedly shrunk at the end of foaming. Photographs of GLU-15 and GLY are shown in Fig. 2a. In the Std foam, 0.091 moles formaldehyde is added. If we take formaldehyde as a difunctional reagent, this is equivalent to say that it presents 0.183 moles of reactive sites. However, there are only 0.061 moles of –CHO groups in Glu-12, which is not enough to crosslink the system well. Thus, its viscosity does not increase quickly enough for the foam to set simultaneously to foaming. The consequence of the two reactions, condensation and foaming, being out of phase led to the observed shrinkage. Glu-16 & Glu-20 instead, which contained sufficient aldehyde groups to have an effective level of cross-linking, did not show any shrinkage. GLY shrinkage instead is likely to be caused by a different mechanism: though the amount of GLY increased from 7.4 g to 16 g (the amount of -CHO groups increased from 0.128 mol to 0.255 mol), shrinkage did not disappear. Thus, glutaraldehyde appears to be a suitable aldehyde to totally replace formaldehyde in the preparation of mimosa tannin/furanic foams, while glyoxal does not.

By adding different amounts of diethyl ether, the density of GLU-16 can be controlled from 60 ~ 400 $kg \cdot m^{-3}$. The microstructure of a typical glutaraldehyde foam is shown in Fig. 2b.

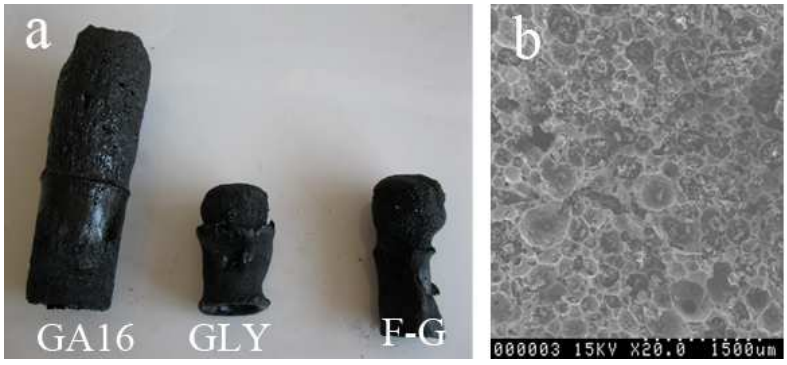


Fig. 2. a) Photograph of glutaraldehyde foam and glyoxal foams; b) SEM image of a typical glutaraldehyde foam.

3.2. Reactivity of tannin with different aldehydes

After the pTSA catalyst addition the reaction starts. As the reaction proceeds, the viscosity should increase until a hardened resin or a foam is obtained. As the furfuryl alcohol selcondenses very rapidly once pTSA is added, only tannin and aldehyde were mixed to study their reaction rates. Thus, 30g tannin, aldehyde (Form, Gly or Glu) and 11 g pTSA were mixed together under strong stirring as shown in Table 2 and the viscosity increases determined (Fig. 3).

Table 2. Formula to study the reactivity of tannin and different dialdehyde

	Water	Tannin	Form	Glu	Gly	pTSA
M1	6	30	7.4	—	—	11
M2	0	30	—	16	—	11
M3	0	30	—	—	16	11

From Table 2, under the same conditions, the viscosity of the mixtures (η) and their increasing rate of the viscosity (I) are in the following order:

$$\eta_{M1} >> \eta_{M2} > \eta_{M3} \quad (1a)$$

$$I_{Form} >> I_{Glu} > I_{Gly} \quad (1b)$$

The viscosity of the mixture with glutaraldehyde is 2-3 times higher than the mixture with glyoxal in the time range 0 s to 600 s (Fig. 3). This indicates that the relative reaction rates (R) of mimosa tannin with the different aldehydes are

$$R_{Formaldehyde} >> R_{Glutaraldehyde} > R_{Glyoxal} \quad (2)$$

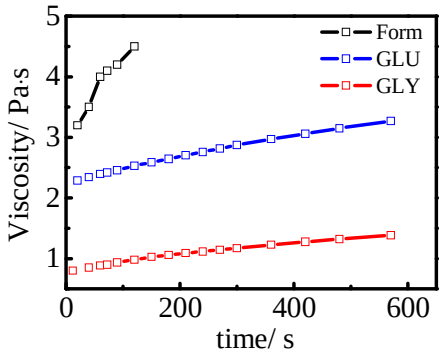
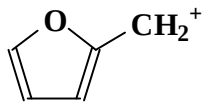
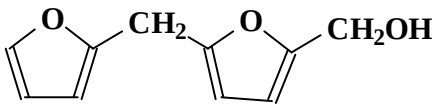
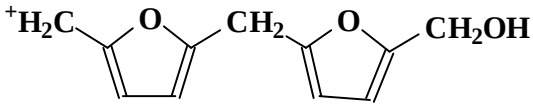
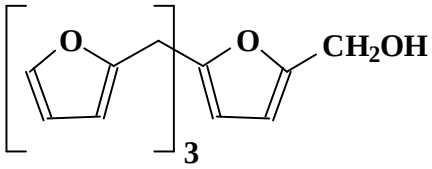


Fig. 3. Viscosity of the mixtures of tannin and different aldehyde

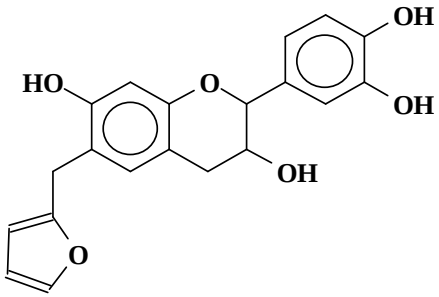
However, it must be pointed out that the reactions among tannin + furfuryl alcohol + aldehyde are complex [11], and involve several simultaneous and sequential reactions of the three materials. The reaction products of tannin + formaldehyde are already well known and identified [12]. Thus, a MALDI-TOF analysis of the reaction of mimosa tannin + furfuryl alcohol with the reaction stopped before gelling yielded the series of oligomers shown in Table 3.

Table 3. Oligomers identified by MALDI-TOF mass spectrometry in the reactionof mimosa tannin + furfuryl alcohol + formaldehyde before gelling.

Peak (Da)		
Experimental	calculated	species
104	**103**	
198/199	**201**	
215	**215**	
365	**365**	

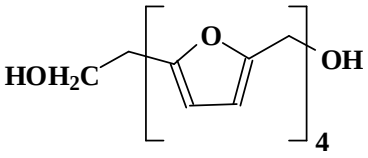
375

376



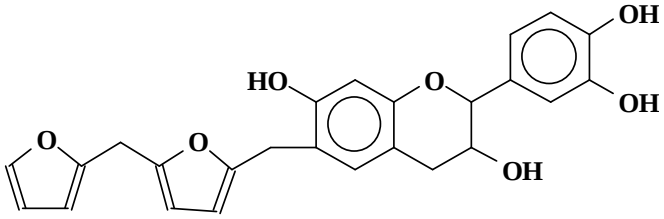
397

401



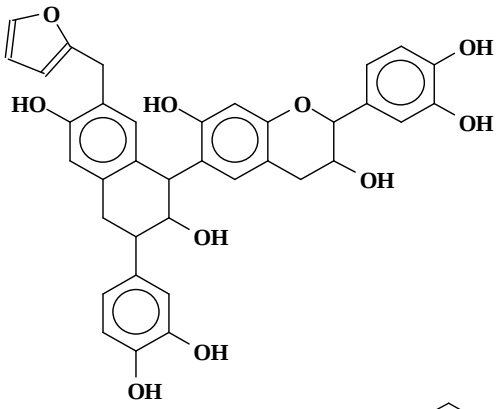
459

457



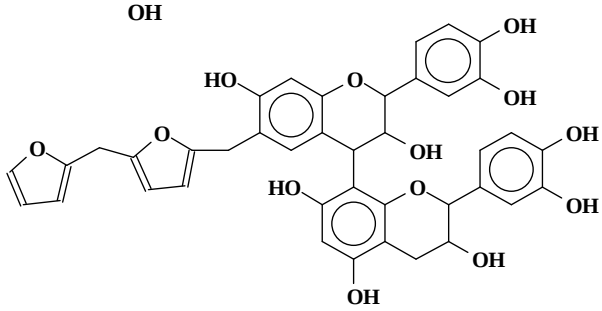
658

651



751

751



946 **946**

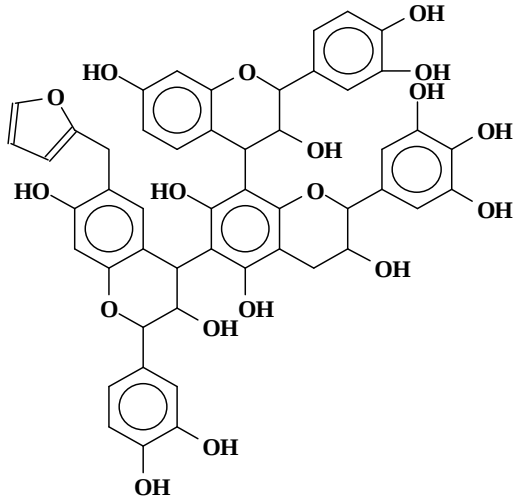


Table 3 shows the different oligomers formed. All the peak values are based on the MW of the species + 23 Da due to the Na^+ of the NaCl matrix used. Both Figs. 4a,b show peaks at 104 Da, 198/199 Da (Table 3), 215 Da, 365 Da and 397 Da. indicating that the self condensation of furfuryl alcohol does indeed occur. The most common flavonoid repeating units present in extracted mimosa tannins are fisetinidin, robinetinidin and delphinidin [9]. The peak at 375 Da is an oligomer formed by a fisetinidin monomer reacted with furfuryl alcohol. and at 658 Da the oligomer is formed by a fisetinidin dimer reacted with one furfuryl alcohol. The whole series of oligomers at 375 Da, 458 Da, 658 Da, 751 Da and 946 Da was identified as products of coreaction between flavonoid monomers, dimers and trimers characteristic of mimosa tannin with furfuryl alcohol and furfuryl alcohol prereacted oligomers.

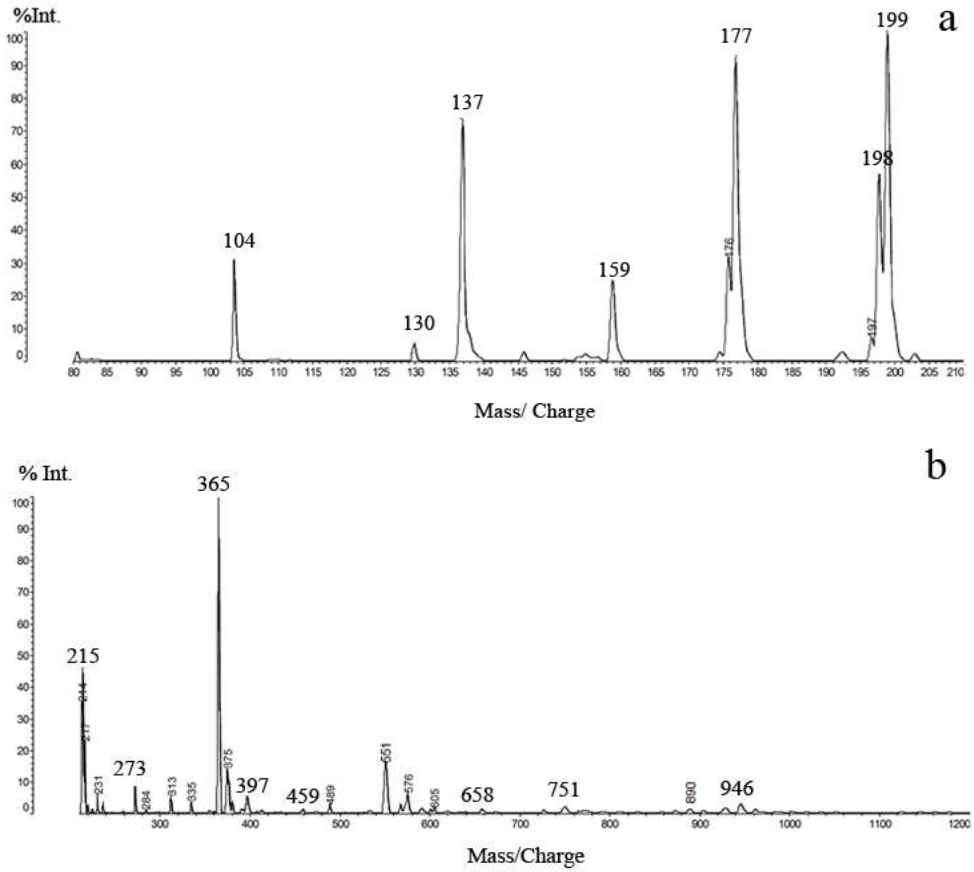
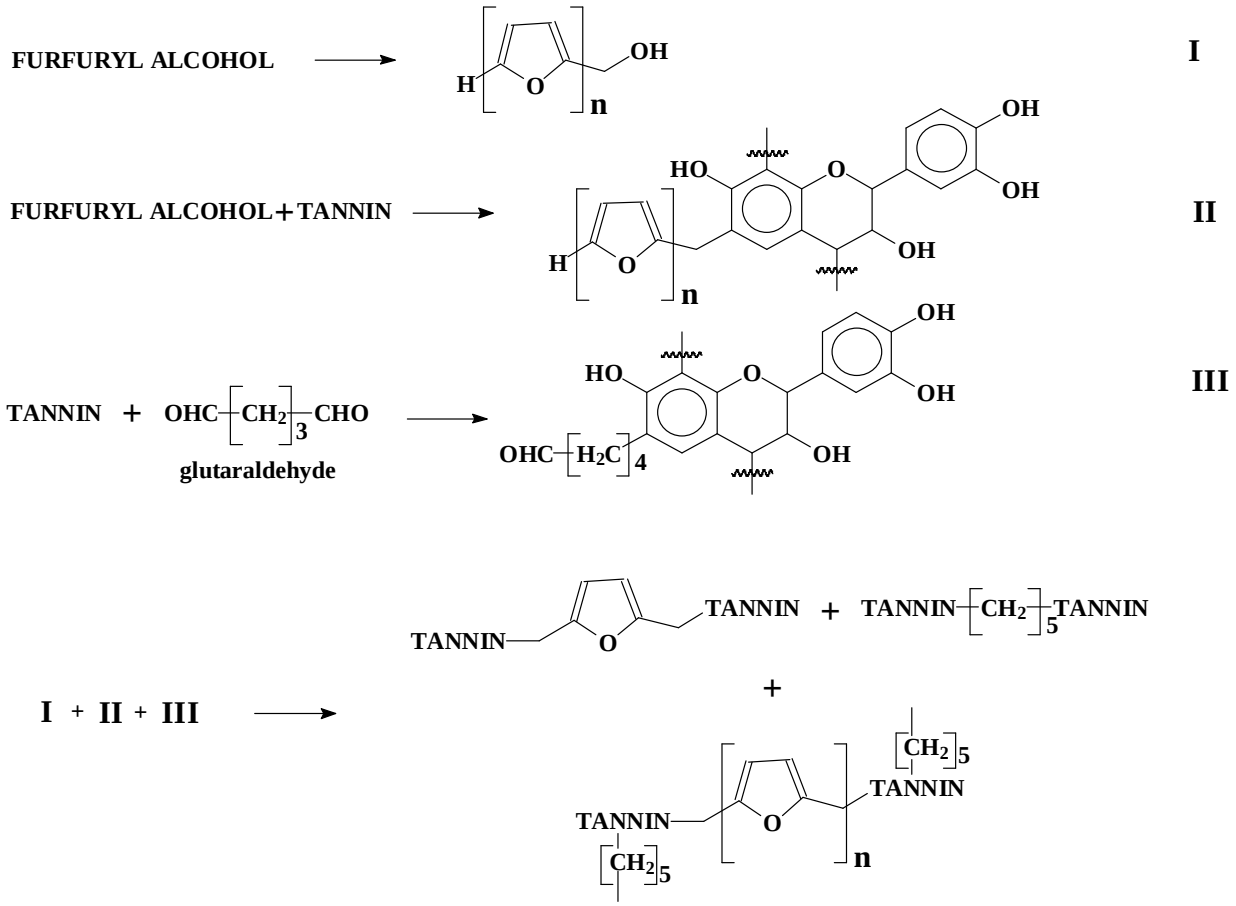


Fig. 4. MALDI-TOF peaks for mimosa tannin + furfuryl alcohol: (a) 80-210 Da range, (b) 210-1200 Da range

For tannin/furanic/glutaraldehyde the reactions can be presented as in scheme 1.



Scheme 1. Proposed reaction scheme of tannin+ furfuryl alcohol + glutaraldehyde.

3.3. Compression strength

Foam compression tests have been performed at 25 ^{o}C. For clarity of presentation, only the results for four samples of Glu-16 are presented in Fig.5. For each sample, three domains can be distinguished: linear elastic (up to 10% strain, on average), long serrated plateau and densification. The long serrated plateau, see Fig. 5a, typically ranging from 10% to 60% strain, originates from the coexistence of collapsed and uncollapsed zones. This is typical of a brittle foam undergoing successive cell wall fractures. Beyond the plateau, densification takes place and the stress rises sharply as complete densification begins. These features are also typical of phenol–formaldehyde foams [13-15]. As expected, higher density yielded higher compression strength.

The compression strength of the foams is derived from Fig. 5a, and its relationship with bulk density is presented in Fig. 5b. Fig.5b presents that GLU-16 foam is as strong as the Std foam. GLU-16 is found to be the one presenting the highest compression strength of the three GLU formulations. If less glutaraldehyde is added, like GLU-12, the resin is not enough crosslinked, resulting in a lower strength. However, considering that glutaraldehyde concentration in water is of only 25 %, to add more glutaraldehyde means to add more water lowering the formulation solids content. When water evaporates, it will introduce defects into the finished foam, thus causing GLU-20 also to be weaker than GLU-16.

The relative density and compressive strength obey a power law [16-18],

$$\sigma_{pl}^{*} \propto \sigma_{ys}\left(\rho^{*}/\rho_{s}\right)^{a} \qquad (3)$$

Where σ_{pl}^{*} is the compressive strength of the foam, σ_{ys} is the compressive strength of solid, ρ^{*} is bulk density, ρ_{s} is true density and a is constant. Fitting the results of GLU-16 in Fig. 4b with Eq. 3 yields

$$\sigma_{pl}^{*} = 10^{-4.16} \times \rho^{*1.95} \text{ (R^2 = 0.998)} \qquad (4)$$

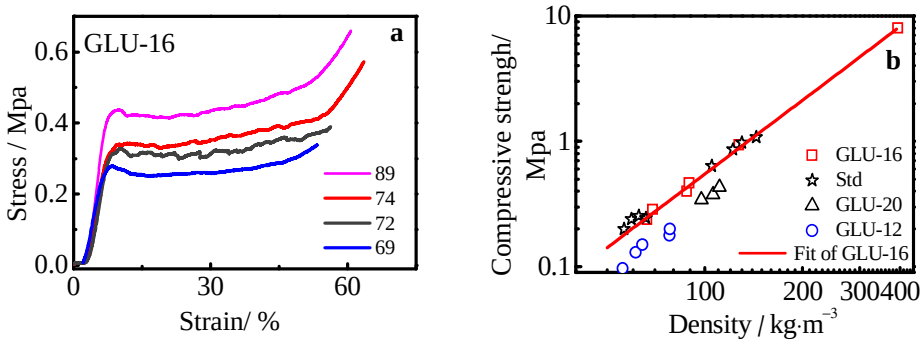


Fig. 5. a) Stress-strain characteristics of a mimosa tannin/furanic/glutaraldehyde foam at different densities (89, 74, 72 and 69 kg/m^3); b) Compression strength of tannin/furanic foams with different amount glutaraldehyde in comparison to the Std formaldehyde foam

3.4. Thermal conductivity

Thermal conductivity of foams consists of four contributions: conduction through the solid, λ_s; conduction through the gas inside of cells, λ_g; convection within the cells, λ_c; and radiation through the

cell walls across the cell voids, λ_r [81, 82]. The convection can be ignored when the diameter of cells is less than 10 mm [78] that is the case for the foams in this article. The thermal conductivity of second generation mimosa tannin/ furanic foams has been measured, and the results are reported in Fig. 6. The thermal conductivity of the foams with density among 50 and 200 kg·m^{-3} as a function of density present a linear relationship. Fitting the thermal conductivity of GLU-16 as a function of its density yield the following linear regression equation

$$\lambda^* = 0.0292 + 1.96 \times 10^{-4} \rho^* \quad (R\text{^}2=0.984) \qquad (5)$$

As density increases, the porosity of the foam decreases, the foam contains more solid and less air, hence this results in a gradual increase in thermal conductivity. Comparing the thermal conductivity of the Std and GLU-16 foams in Fig. 5, the replacement of formaldehyde with glutaraldehyde did not bring an increase of thermal conductivity.

Moreover, as we can see from Fig. 6, the thermal conductivity of the tannin/ furanic/glutaraldehyde foam is much lower than 0.25 W·m^{-1}·K^{-1}, a value which is usually considered to be the limit for insulating materials. This suggests that such a type of formaldehyde free tannin/ furanic foam presents excellent thermal insulation.

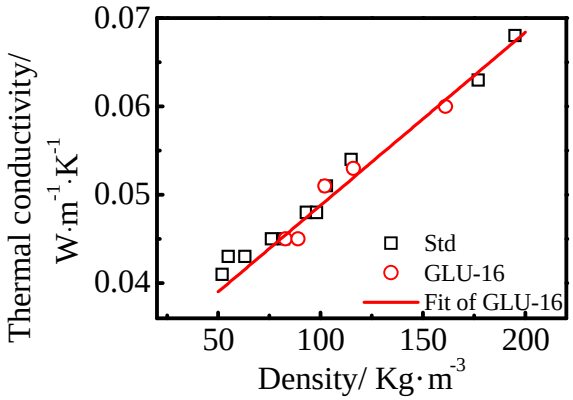


Fig. 6. Thermal conductivity of formaldehyde free tannin/furanic/glutaraldehyde foams

4. Conclusion

1. To prepare prorobinetinidin/profisetinidin type tannin/furanic foams, glutaraldehyde can be used instead of formaldehyde but glyoxal cannot. These formaldehyde free foams are open-celled.

2. Glutaradehdye is more reactive with prorobinetinidin/profisetinidin type tannins such as mimosa than glyoxal.

3. When using glutaraldehyde, the best weight ratio to prepare the foam is tannin/ glutaraldehyde =30 :

4. The tannin/furanic/glutaraldehyde foams have very low thermal conductivity, hence excellent insulation capabilities.

5. The tannin/furanic/glutaraldehyde foam has the same mechanical properties as tannin/furanic/formaldehyde foam, while being free of formaldehyde.

References

[1] Meikleham NE, Pizzi A. Acid-Catalyzed and Alkali-Catalyzed Tannin-Based Rigid Foams. J Appl Polym Sci 1994;53:1547-1556.

[2] Celzard A, Zhao W, Pizzi A, Fierro V. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. Mat Sci Eng a-Struct 2010;527:4438-4446.

[3] Celzard A, Fierro V, Amaral-Labat G, Pizzi A, Torero J. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. Polym Degrad Stabil 2011;96:477-482.

[4] Li X, Basso MC, Braghiroli FL, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Chemical modification of Tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. Maderas-Cienc Tecnol 2012.

[5] Li X, Basso MC, Braghiroli FL, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams. Carbon 2012;50:2026-2036.

[6] Li X, Srivastava VK, Pizzi A, Celzard A, Leban J. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. Ind Crop Prod 2013;43:636-639.

[7] Basso MC, Li X, Fierro V, Pizzi A, Giovando S, Celzard A. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. Adv. Mater. Lett 2011;2:378-382.

[8] Pizzi A. Tannin based wood adhesives, Chapter 4 in Wood Adhesives: Chemistry and technology. New York: Marcel Dekker, 1983.

[9] Pasch H, Pizzi A, Rode K. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. Polymer 2001;42:7531-7539.

[10] Tondi G, Pizzi A. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. Ind Crop Prod 2009;29:356-363.

[11] Pizzi A, Tondi G, Pasch H, Celzard A. Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. J Appl Polym Sci 2008;110:1451-1456.

[12] Pizzi A, Pasch H, Celzard A, Szczurek A. Oligomers distribution at the gel point of tannin–formaldehyde thermosetting adhesives for wood panels. J Adhes Sci Technol 2012.

[13] Gontier C, Bouchou A, Vinot C. A mechanical model for the computation of phenolic foams in compression. Int J Mech Sci 2001;43:2371-2384.

[14] Ozkul M, Mark J. The effect of preloading on the mechanical properties of polymeric foams. Polymer Engineering & Science 1994;34:794-798.

[15] Shen H, Nutt S. Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2003;34:899-906.

[16] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids: Structure and Properties, second ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[17] Sanders WS, Gibson LJ. Mechanics of BCC and FCC hollow-sphere foams. Mat Sci Eng a-Struct 2003;352:150-161.

[18] Sanders WS, Gibson LJ. Mechanics of hollow sphere foams. Mat Sci Eng a-Struct 2003;347:70-85.

[19] Schuetz MA, Glicksman LR. A Basic Study of Heat Transfer Through Foam Insulation. J Cell Plast 1984;20:114-121.

[20] Venkatesan C, Jin GP, Chyu MC, Zheng JX, Chu TY. Measurement of thermophysical properties of polyurethane foam insulation during transient heating. Int J Therm Sci 2001;40:133-144.

CONFIDENTIEL

Mousses rigides à bases de tannins de type prorobitenidine/Profisetinidine et exemptes de formaldéhyde.

Demande de brevet français Nr. 1350358, déposée 16 janvier (2013)
Auteurs: Li, X., Pizzi, A., Fierro, V. and Celzard, A.

ABERGE

Mousse rigide à base de tannins comprenant de 10 à 100% de cellules ouvertes et totalement exempt de formaldéhyde, ladite mousse comprenant au moins un tannin de type prorobinetidine ou profisetinidine, de l'alcool furfurylique comme agent copolymérisant, du glutaraldehyde comme monomère, au moins un agent gonflant et au moins un catalyseur acide, son procédé de préparation et son utilisation.

MOUSSES RIGIDES A BASES DE TANNINS DE TYPE PROROBINETIDINE/PROFISETINIDINE ET EXEMPTES DE FORMALDEHYDE

La présente invention a pour objet des mousses rigides à base de tannins de type prorobinetidine/profisetinidine, leur procédé de préparation et leur utilisation.

Les mousses biosourcées, en particulier des mousses tannin/furaniques à base de tannins condensés tels que les tannins de mimosa et de quebracho contenant du formaldéhyde ont été décrites en 1994 (Meikleham, N.E., *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, (1994), 53(11), 1547-1556). Du fait de leur faible coût, de leur bonne résistance à la compression, de leur fort pouvoir isolant et de leur résistance au feu, ces mousses constituent une alternative très intéressante aux mousses phénoliques et aux polyuréthanes dans diverses applications (Celzard, A., *et al. Polymer Degradation and Stability*, (2011), 96(4), 477-482 ; Celzard, A., *et al. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, (2010), 527(16-17), 4438-4446). Par ailleurs elles sont constituées à 95 % de matériaux naturels et sont composées de deux matériaux bruts principaux :a) des tannins flavonoïdes de type prorobinetidine ou profisetinidine notamment issus d'écorce ou de bois d'arbres et b) de l'alcool furfurylique obtenu par réduction catalytique du furfural, dérivé naturel obtenu par l'hydrolyse de sucres issus des déchets agricoles. Cependant le formaldéhyde libère dans l'atmosphère des substances qui causent des irritations de la peau, des yeux et du système respiratoire, provoquent des maux de tête et des vertiges et pourraient être responsables d'allergies et d'asthme chez l'enfant. En outre le formaldéhyde est classé comme potentiellement cancérogène dans l'Union Européenne et comme agent cancérogène par le Centre international de Recherche sur le cancer (CIRC). Enfin, dans le cadre du deuxième plan national santé environnement (PNSE2), il sera obligatoire d'identifier les émissions des produits contenant du formaldéhyde, en particulier dans les isolants thermiques.

Des mousses exemptes de formaldéhyde ont donc été développées pour répondre aux futures exigences environnementales. Ainsi Link M. *et al.* (*BioResources* (2011), 6(4), 4218-4228) décrivent des mousses à base de tannin de mimosa exemptes de formaldéhyde, lesdites mousses étant obtenues par la réaction de tannin avec de l'alcool furfurylique en absence de formaldéhyde à une température comprise entre 120 et 160 °C. Les mousses obtenues présentent des propriétés mécaniques inférieures à celles des mousses contenant du formaldéhyde. La demande internationale WO 2012/162684 décrit des mousses à cellules fermées à base de tannin sans formaldéhyde qui sont préparées par réaction de tannins avec des monomères comme par exemple le furfural, le glyoxal ou l'acétaldéhyde. Ces mousses présentent des conductivités thermiques comprises entre 0,025 et 0, 036 W/m.K. donc une faible résistance thermique.

Il existe donc un besoin de proposer des mousses exemptes de formaldéhyde qui pourront répondre aux futures exigences environnementales tout en gardant des propriétés intéressantes, en particulier une bonne résistance au feu.

Le but de la présente invention est donc de fournir des mousses exemptes de formaldéhyde qui répondent aux futures exigences environnementales et présentent des propriétés intéressantes.

Or les inventeurs ont trouvé de manière surprenante que le glutaraldéhyde, composé non-volatile, pouvait être utilisé en lieu et place du formaldéhyde.

Aussi la présente invention a pour objet une mousse rigide à base de tannins comprenant de 10 à 100% de cellules ouvertes et totalement exempte de formaldéhyde, ladite mousse comprenant :

a. au moins un tannin de type prorobinetidine ou profisetinidine,
b. de l'alcool furfurylique comme agent copolymérisant,
c. du glutaraldéhyde comme monomère,
d. au moins un agent gonflant et
e. au moins un catalyseur acide.

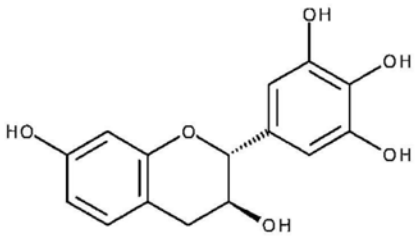
Au sens de la présente invention, l'expression « au moins un tannin de type prorobinetidine ou profisetinidine » signifie que la mousse est

c'est-à-dire qu'elle comprend entre 30 et 100 % de l'un au moins de ces deux types de tannins ou de leurs mélanges.

Au sens de la présente invention on entend par « cellules ouvertes » le fait que les mousses contiennent des pores qui sont connectés les uns aux autres et forment un réseau interconnecté qui est relativement souple. Conformément à l'invention, 10 à 100 % des cellules peuvent être des cellules ouvertes, donc 0 à 90 % des cellules peuvent être des cellules fermées. Avantageusement, les mousses peuvent contenir de 20 à 100 % de cellules ouvertes, ou de 50 à 100 % de cellules ouvertes.

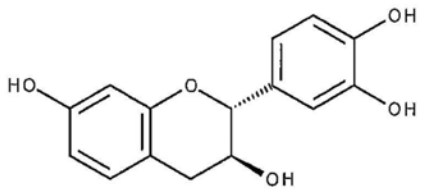
Au sens de la présente invention le terme « exempte de formaldéhyde » signifie que la mousse est préparée par une nouvelle approche utilisant un aldéhyde alternatif au formaldéhyde, à savoir le glutaraldéhyde, qui n'a jamais été utilisé dans cette application ; la mousse est donc réalisée sans utiliser de formaldéhyde comme monomère.

Conformément à l'invention, tout type de tannin de type prorobinetidine ou profisetinidine ainsi que leurs mélanges peuvent être utilisés. Ils peuvent être d'origine naturelle ou d'origine synthétique, ou peuvent être modifiés par des procédés chimiques ou physiques. Les tannins de type prorobinetinidine possèdent un anneau A de type résorcinol et un anneau B de type pyrogallol ; l'élément de base est le robinétinidol de formule



robinétidinol

Les tannins de type profisetinidine possèdent un anneau A de type résorcinol et un anneau B de type catéchol ; l'élément de base est le fisétinidol de formule



fisetinidol

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'agent gonflant est un solvant à bas point d'ébullition ou un mélange de solvants à bas point d'ébullition, c'est-à-dire un ou plusieurs solvants dont le point d'ébullition est compris entre 30 et 60 °C, avantageusement entre 35 et 45 °C. On peut citer à titre d'exemple le pentane, l'isopentane et le diéthyléther et leurs mélanges. De manière avantageuse on utilise le diéthyléther.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention le catalyseur acide qui déclenche les différentes réactions de polycondensation est choisi parmi ceux classiquement utilisés. On peut citer à titre d'exemple l'acide benzènesulfonique, l'acide *para*-toluènesulfonique, l'acide xylènesulfonique, l'acide naphtalènesulfonique, l'acide éthylbenzènesulfonique, l'acide phénolsulfonique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide chlorhydrique, l'acide dichloroacétique, l'acide trichloroacétique et des mélanges de ceux-ci. Avantageusement on utilisera l'acide *para*-toluènesulfonique.

Dans un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le rapport tannin : glutaraldéhyde exprimé en poids est compris entre 10 : 1 et 10 : 2,3, avantageusement compris entre 10 : 1 et 10 : 1,7, encore plus avantageusement égal à 10 : 1,3. Ainsi pour 30 g de tannin, on utilise 3, 5 ou 7 g de glutaraldéhyde, avantageusement 4 g de glutaraldéhyde.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le tannin est choisi dans le groupe comprenant les tannins formés en majorité de tannins de type prorobinétinidine et/ou profisétinidine, en particulier le tannin de mimosa, le tannin de quebracho et le tannin d'acacia mangium.

Conformément à l'invention les tannins sont extraits soit des feuilles, soit des bourgeons, soit des racines, soit des graines, soit des pépins, soit de l'écorce, soit du tronc des végétaux. Ils peuvent également être extraits des résidus solides obtenus après pressage de raisins.

Dans un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, la mousse contient en outre des additifs classiquement utilisés et notamment choisis parmi le noir de carbone, les nanotubes de carbone, la nanoargile, les polymères hyper-ramifiés, les isocyanates, les polyuréthanes, le glycérol et les tensio-actifs. Ces additifs agissent sur les propriétés structurales (densité et texture poreuse) et/ou sur les propriétés physiques (absorption d'eau, résistance à la compression de la mousse, etc.) ou sur la résistance au feu.

L'invention a également pour objet un article comprenant une mousse telle que définie précédemment. On peut citer à titre d'exemple d'article, des panneaux sandwich dans lesquels la mousse est la partie interne de l'assemblage, des pare-chocs de véhicules, des sièges, des cloisons. Les mousses selon l'invention peuvent être utilisées comme ignifuge ou pour l'isolation thermique ou acoustique.

Conformément à l'invention, les mousses peuvent être préparées par mélange du tannin, de l'alcool furfurylique et du glutaraldéhyde éventuellement en présence d'eau, pendant un temps suffisant pour permettre la dissolution du tannin. Le mélange peut être réalisé par toute technique connue de l'homme du métier, notamment par mélange manuel ou par mélange mécanique avec soit un mixer, soit une extrudeuse à double vis, soit un broyeur à boulets, ou à attrition. Ensuite on ajoute le catalyseur et éventuellement les additifs.

Un autre objet de l'invention est une méthode de préparation d'une mousse comprenant de 10 à 100% de cellules ouvertes à base de tannin comprenant une étape de polymérisation d'au moins un tannin de type prorobinetidine ou profisetinidine avec du glutaraldéhyde.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention la méthode comprend en outre une étape d'addition d'eau.

Un autre objet de l'invention est une composition pour la préparation de mousses rigides à base de tannins comprenant de 10 à

100% de cellules ouvertes et totalement exempte de formaldéhyde, ladite composition comprenant :

a. au moins un tannin de type prorobinetidine ou profisetinidine,
b. de l'alcool furfurylique comme agent copolymérisant,
c. du glutaraldéhyde comme monomère,
d. au moins un agent gonflant,
e. au moins un catalyseur acide et
f. optionnellement 5 à 30 % en poids d'eau.

Les mousses selon l'invention présentent une très faible conductivité thermique donc de très bonnes propriétés de résistance au feu et peuvent être utilisées notamment pour l'isolation thermique de bâtiment, et la protection des appareils ménagers et industriels. Elles présentent par ailleurs l'avantage de ne pas émettre de formaldéhyde.

L'invention est illustrée dans les exemples 1 et 2 et les figures 1 à 4.

La figure 1 représente les mousses selon l'invention et des mousses de référence. 1a) illustration du rétrécissement des mousses de référence par rapport aux mousses de l'invention. GLU-16 mousse à base de glutaraldéhyde préparée selon l'exemple 1 ; GLY-7,4 mousse à base de glyoxal ; F-GLY mousse à base de glyoxal et de formaldéhyde préparée selon l'exemple 1 ; 1b) photo de microscopie électronique à balayage illustrant la microstructure spécifique des mousses à base de glutaraldéhyde préparées selon l'exemple 1.

La figure 2 illustre la relation contrainte-déformation de mousses à base de tannin de mimosa / alcool furfurylique / glutaraldéhyde contenant 4 g de glutaraldéhyde (GLU-16) mais de densités différentes exprimées en kg/m^3 (89, 74, 72 ou 69 kg/m^3) et préparées selon l'exemple 1. La mesure est réalisée selon l'exemple 2.

La figure 3 illustre la résistance à la compression de mousses à base de tannin de mimosa / alcool furfurylique / glutaraldéhyde ayant des concentrations différentes en glutaraldéhyde préparées selon l'exemple 1, comparativement à une mousse au formaldéhyde (Std).

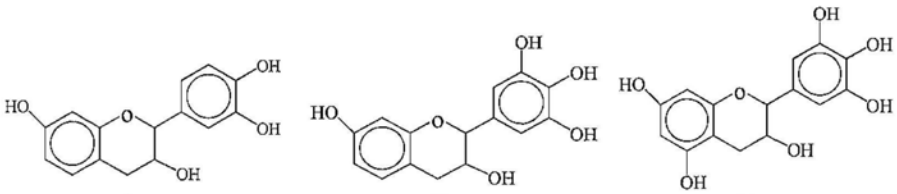
La figure 4 représente la conductivité thermique d'une mousse à base de tannin exempte de formaldéhyde (GLU-16 tannin de mimosa/ alcool

furfurylique / glutaraldéhyde) et la comparaison avec une mousse à base de tannin avec du formaldéhyde (Std).

Exemple 1 : Préparation de mousses selon l'invention

1.1 Matériaux

Le tannin utilisé est du tannin de mimosa (*Acacia mearnsii*, anciennement *mollissima*, de Wildt) fourni par SilvaChimica (S.Michele Mondovi, Italie). Il est composé essentiellement de prorobinetinidines et contient plus de 80 % d'unités oligomériques de A, B et C,



A B C

B étant l'unité majoritaire. L'alcool furfurylique (FA), le glyoxal en solution à 40 % en poids dans l'eau (Gly) et le glutaraldéhyde en solution à 25 % en poids dans l'eau (Glu) proviennent d'Acros Organics, Geel-Belgique. Le diéthyléther (DE) est fourni par Sigma-Aldrich et le formaldéhyde en solution à 37 % en poids dans l'eau (Form) est fourni par Merck-Stuttgart OHG, Allemagne.

1.2. Préparation des mousses

Différentes mousses sont préparées selon le tableau 1 suivant :

Tableau 1

Code	Eau (g)	FA (g)	Form (g)	Glu (g)	Gly (g)	DE (g)	Tannin (g)	pTSA (g)
Std	6	10,5	7,4	0	0	1~5	30	11
GLY-7,4	6	10,5	0	0	7,4	1~5	30	11
GLY-16	6	10,5	0	0	16	1~5	30	11
F-GLY	6	10,5	4	0	4	1~5	30	11

GLU-12	0	10,5	0	12	0	1~5	30	11
GLU-16	0	10,5	0	16	0	1~5	30	11
GLU-20	0	10,5	0	20	0	1~5	30	11

Std : formulation de l'art antérieur comprenant du formaldéhyde (7,4 g d'une solution dans l'eau à 37 %, soit 2,73 g de formaldéhyde).

GLY-7,4 : formulation contenant du glyoxal (7,4 g d'une solution dans l'eau à 40 %, soit 2,96 g de glyoxal) à la place du formaldéhyde.

GLY-16 : formulation contenant du glyoxal (16 g d'une solution dans l'eau à 40 %, soit 6,4 g de glyoxal)à la place du formaldéhyde.

F-GLY : formulation contenant du glyoxal (4 g d'une solution dans l'eau à 40 %, soit 1,6 g de glyoxal) et du formaldéhyde (4 g d'une solution dans l'eau à 37 %, soit 1,48 g de formaldéhyde).

GLU-12 : formulation contenant du glutaraldéhyde (12 g d'une solution dans l'eau à 25 % dans l'eau, soit 3 g de glutaraldéhyde) à la place du formaldéhyde.

GLU-16 : formulation contenant du glutaraldéhyde (16 g d'une solution dans l'eau à 25 % dans l'eau, soit 4 g de glutaraldéhyde) à la place du formaldéhyde.

GLU-20 : formulation contenant du glutaraldéhyde (12 g d'une solution dans l'eau à 25 % dans l'eau soit 5 g de glutaraldéhyde) à la place du formaldéhyde.

Pour chaque type de mousse, il est possible d'obtenir des densités différentes. Ainsi pour la mousse GLU-16, ont été réalisées une mousse de densité 89 kg/m^3 (4 g de DE), une mousse de densité 74 kg/m^3 (3,5 g de DE), une mousse de densité 72 kg/m^3 (3,5 g de DE) et une mousse de densité 69 kg/m^3 (3 g de DE).

FA : alcool furfurylique ; Form : formaldéhyde ; Glu : glutaraldéhyde ; Gly : Glyoxal ; DE : diéthyléther ; pTSA : acide *para*-toluènesulfonique

L'eau, l'alcool furfurylique, le formaldéhyde (ou le glutaraldéhyde ou le glyoxal), le diéthyléther et le tannin sont mélangés sous forte agitation mécanique. Après 60 secondes on ajoute l'acide *para*-toluènesulfonique

sous forme de solution aqueuse et on agite pendant 20 secondes jusqu'à formation d'une mousse. La mousse est laissée au repos pendant 5 jours soit à la température ambiante, soit à une température comprise entre l'ambiante et 60 °C, avant de faire les tests.

1.3. Morphologie des mousses

Des échantillons de mousses sont placés à -40 °C puis découpés en morceaux de 5x5x4 mm^3 qui sont observés avec un microscope à balayage Hitachi S 4800 avec un agrandissement x200.

1.3.2. Résultats

Ils sont illustrés dans les figures 1a et 1b.

La formulation Std et les formulations GLU donnent une mousse 20 secondes après l'addition de l'acide *para*-toluènesulfonique et durcissent au bout de 3 minutes.

La formulation GLU-12 rétrécit légèrement à la fin du moussage. Les formulations GLY-7,4 et GLY-16 donnent également une mousse dans les 20 secondes après l'addition de l'acide *para*-toluènesulfonique mais rétrécissent de manière importante à la fin du moussage. Les formulations GLU-16 et GLU-20 ne présentent aucun rétrécissement.

Les mousses à base de glutaraldéhyde présentent une morphologie particulière illustrée dans la figure 1b pour une mousse GLU-16 ayant une densité de 72 kg/m. Plus de 90 % des cellules sont des cellules ouvertes.

Exemple 2 : Propriétés des mousses selon l'invention

Les tests sont réalisés sur des échantillons de mousse de 30x30x15 mm^3.

1.1 Mesure de la densité

Elle est définie comme le poids de l'échantillon divisé par son volume.

1.2 Résistance à la compression

1.2.1 Mode opératoire

Les tests de compression sont réalisés à 25 °C avec un appareil Instron 4467 équipé d'une tête de 30 kN à une vitesse de charge constante égale à 2mm/min.

1.2.2 Résultats

Ils sont donnés dans les figures 2 et 3.

Pour chaque échantillon, on peut distinguer trois domaines : un domaine linéaire élastique (jusqu'à 10 % de tension en moyenne), un long plateau crénelé pour des tensions comprises entre 10 et 60 % puis une zone de densification pour des tensions supérieures à 60 % (figure 2). Le plateau crénelé est dû à la coexistence de zones effondrées et de zones non effondrées, typique d'une mousse friable subissant des fractures successives des parois cellulaires. Au-delà du plateau, on observe un début de densification et le stress augmente fortement quand la densification complète commence. Ces caractéristiques sont typiques des mousses à base de phénol et de formaldéhydes. La résistance à la compression augmente avec la densité (figure 3). La mousse GLU-16 est aussi résistante que la mousse standard à base de formaldéhyde (Std). La mousse GLU-12 est moins résistante du fait d'une réticulation plus faible. Pour la mousse GLU-20, la quantité d'eau ajoutée étant plus importante, la quantité de solide est plus faible et se traduit lors de l'évaporation par des défauts dans la mousse finale (figure 3).

1.3 Conductivité thermique

1.3.1 Mode opératoire

Des échantillons de mousse sont découpés en morceaux de 100x50x30 mm^3 et placés sous vide pendant 1 jour pour éliminer l'agent gonflant résiduel. La mesure de la conductivité thermique est réalisée avec un conductimètre thermique FP2C Neotim à la température ambiante avec une sonde de 13,6 Ω, une puissance de 0,04 W pendant 180 secondes.

1.3.2 Résultats

La conductivité thermique des mousses comprend quatre volets : la conduction à travers le solide λ_s, la conduction à travers le gaz à l'intérieur des cellules λ_g, la convection dans les cellules λ_c et la radiation à travers les parois cellulaires par les pores λ_r (Schuetz, M.A., Glicksman, L.R., 1984, 20(2), 114-121 ; Venkatesan, C., Jin, G.P., Chyu, M.C., Zheng, J.X., Chu, T.Y. International Journal of Thermal Sciences, 2001, 40(2), 133-144). La convection des cellules peut être ignorée lorsque le diamètre des

cellules est inférieur à 10 mm, ce qui est le cas des mousses de la présente invention et des mousses de référence.

Les résultats sont donnés dans la figure 4 pour la mousse GLU-16 comparativement à une mousse standard. La conductivité de mousses présentant respectivement une densité de 50 ou de 200 kg/m^3 a été mesurée. Elle est linéaire en fonction de la densité et répond à l'équation :

$$\lambda^* = 0,0292 + 1,96x10^{-4}\rho^* \quad (R\text{^}2=0,984)$$

Lorsque la densité augmente, la porosité de la mousse diminue ; la mousse contient en effet plus de solide et moins d'air ce qui conduit à une augmentation graduelle de la conductivité thermique. Non seulement le remplacement du formaldéhyde par du glutaraldéhyde n'augmente pas la conductivité thermique mais celle-ci est très inférieure à la valeur de 0,25 W.m^{-1}.K^{-1} considérée en général comme une limite pour les matériaux résistant au feu (figure 4).

Ces résultats suggèrent que les mousses selon l'invention exemptes de formaldéhyde, ce dernier étant totalement remplacé par du glutaraldéhyde, présentent d'excellentes propriétés de résistance thermique. En revanche les mousses dans lequel le formaldéhyde est partiellement remplacé par du glyoxal ou totalement remplacé par du glyoxal présentent une moindre résistance au feu.

REVENDICATIONS

1. Mousse rigide à base de tannins comprenant de 10 à 100% de cellules ouvertes et totalement exempte de formaldéhyde, ladite mousse comprenant :

a. au moins un tannin de type prorobinetidine ou profisetinidine,
b. de l'alcool furfurylique comme agent copolymérisant,
c. du glutaraldéhyde comme monomère,
d. au moins un agent gonflant et
e. au moins un catalyseur acide.

2. Mousse selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'agent gonflant est un solvant à bas point d'ébullition, notamment du diéthyléther ou un mélange de solvants à bas point d'ébullition.

3. Mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport tannin : glutaraldéhyde exprimé en poids est compris entre 10 : 1 et 10 : 2,3, avantageusement compris entre 10 : 1 et 10 : 1,7, encore plus avantageusement égal à 30 : 1,3.

4. Mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le tannin est choisi dans le groupe comprenant le tannin de mimosa, le tannin de quebracho et le tannin d'acacia mangium.

5. Mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle contient en outre des additifs choisis parmi le noir de carbone, les nanotubes de carbone, la nanoargile, les polymères hyper-ramifiés, les isocyanates, les polyuréthanes, le glycérol et les tensio-actifs.

6. Article comprenant une mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes.

7. Méthode de préparation d'une mousse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en qu'elle comprend une étape de polymérisation d'au moins un tannin avec du glutaraldéhyde.

8. Méthode selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une étape d'addition d'eau.

9. Composition pour la préparation de mousses rigides à base de tannins comprenant de 10 à 100% de cellules ouvertes et totalement exempte de formaldéhyde, ladite composition comprenant :

a. au moins un tannin de type prorobinetidine ou profisetinidine,
b. de l'alcool furfurylique comme agent copolymérisant,
c. du glutaraldéhyde comme monomère,
d. au moins un agent gonflant,
e. au moins un catalyseur acide et
f. optionnellement 5 à 30 % en poids d'eau.



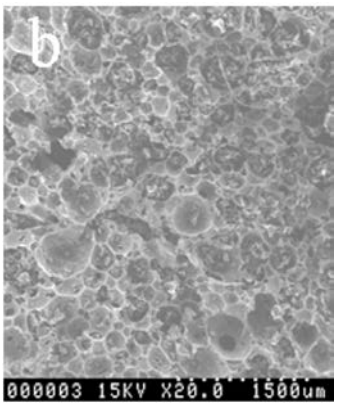


Fig 1

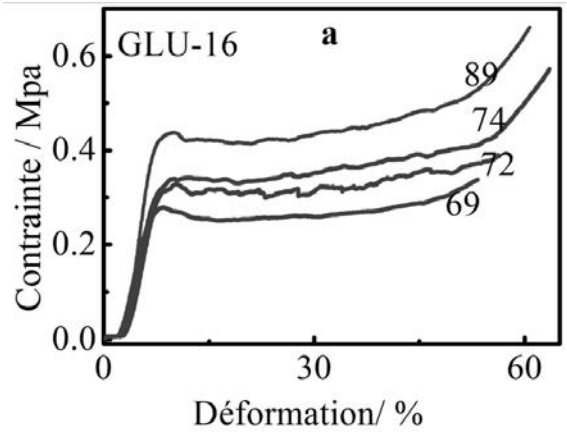


Fig 2

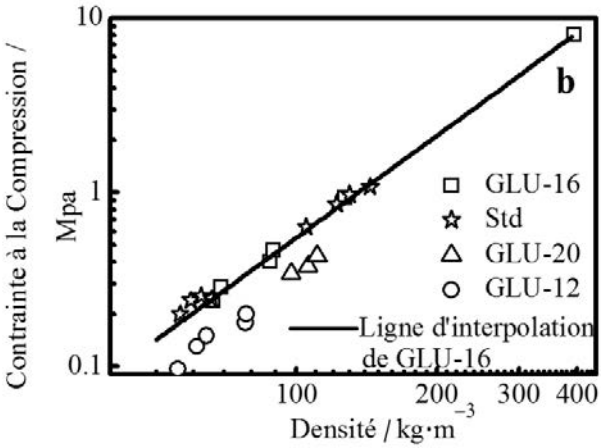


Fig 3

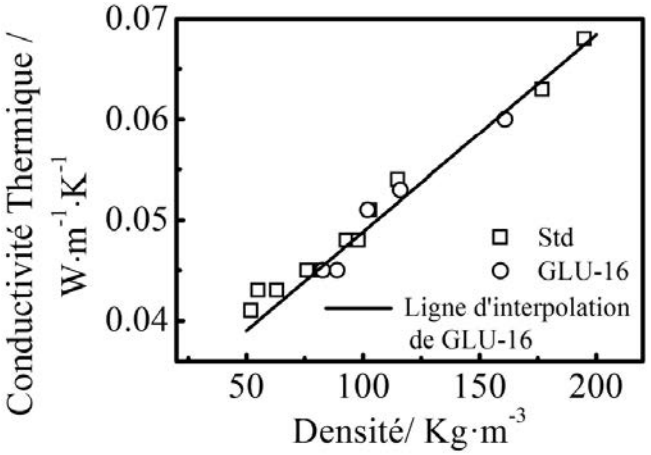


Fig 4

3.3 Synthèse et caractérisation de mousses à base de proteines (albumine)

3.3.1 Mousses rigides et élastiques à base d'albumine pour isolation thermique

Ind Crop Prod 2012;37:149-154.
Auteurs: Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V. and Celzard, A.

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

Industrial Crops and Products 37 (2012) 149–154

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Industrial Crops and Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Insulation rigid and elastic foams based on albumin

X. Li[a], A. Pizzi[a,*], M. Cangemi[a], P. Navarrete[a], C. Segovia[a], V. Fierro[b], A. Celzard[b]

[a] ENSTIB-LERMAB, University Henri Poincaré – Nancy 1, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France
[b] IJL-ENSTIB, University Henry Poincaré – Nancy 1, 27 rue Philippe Seguin, BP 1041, 88051 Epinal, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 September 2011
Received in revised form
24 November 2011
Accepted 29 November 2011

Keywords:
Protein foams
Albumin foams
Elastic foams
Rigid foams

ABSTRACT

Albumin-based rigid and elastic foams were prepared by mechanically beating water solutions of the protein mixed with formaldehyde and camphor. The resulting foams were cross-linked in a traditional or in a microwave oven. Formaldehyde was used as hardener of the protein and camphor as a plasticizer. Thermal conductivity was tested and found to be acceptable for thermal insulation but did not appear to be influenced by variations in foam density. Scanning electron microscopy of the different formulations showed some differences in cells structure. Formulations of different water content, formaldehyde hardener content, camphor content and oven curing time were tested. Within certain limits (a) increases in water proportion rendered the foam more elastic, (b) higher formaldehyde content increased foam rigidity and strength up to a value beyond which no further increase occurred, (c) the amount of camphor influences markedly the compression strength and foam elasticity/plasticity, (d) curing time improving foam strength up to 5 min in microwave curing, without any further effect for longer heating times. Only addition of glycerol, yielded truly soft elastic foams.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recent work on resins derived from natural products has led to the development of rigid foams based on natural polyphenolic materials such as polyflavonoid tannins of excellent performance and characteristics (Meikleham and Pizzi, 1994; Pizzi et al., 2008; Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2008, 2009a,b). The technology developed for these is based on self-blowing due to a very mild exothermic reaction causing the rapid evaporation of an organic volatile solvent. The process takes place at ambient temperature. However, the usual technology on which synthetic phenolic foams are prepared is instead based on the formation of a gas, either CO_2 or water vapour, formed by placing the resin mixture in an oven at high temperature were both blowing/foaming and curing occur (Bakelite, 1995–1999). The same is done for polyurethanes were the evaporating gas is supplied by n-pentane (Landrock, 1995).

Considering the interest in natural, environmental materials for foams and considering the process outlined above for synthetic resin foams, some natural materials other than tannins also lend themselves particularly well to the preparation of foams by oven curing. Thus, it can be envisaged to prepare a foam at ambient temperature by purely mechanical means and, once this is formed, curing it afterwards in an oven at elevated temperature. Some proteins are particularly suited to this purpose, i.e. albumin. Egg albumin, egg white, is well known in cooking to form foams just by mechanical beating, foams that are then cooked into meringues in an oven at elevated temperature (Shakespeare, 1982). As such the material cannot be used for industrial applications, first of all (i) because meringues have poor strength, secondly (ii) because the time and temperature of cooking/hardening just based on the denaturation of the protein are respectively too long and too high.

However, some old technology exists to cross-link proteins effectively. Protein skeletal amido-groups, and also some aminoacid amino groups, i.e. in casein, react readily with formaldehyde or other aldehydes to form cross-linked stable networks once heated (Krische and Spitteler, 1900; Ralston, 2008). While these networks are rather rigid, plasticizers, such as camphor, can be added to make them more plastic. This paper then details (a) the preparation of industrial albumin–camphor–formaldehyde foams, water born at ambient temperature, obtained by mechanical beating and cured first in the oven for a very brief time and then allowed to lose the residual water at ambient temperature, and (b) their initial characterisation.

2. Experimental

2.1. Preparation of the foams

37% water solution of formaldehyde (F), camphor and water were first mixed together. After stirring, industrial powder albumin (Chicken egg, SIGMA Chemical Co., and for one case PROLABO albumin) were added and followed by stirring at 2000 rpm for *S* min

* Corresponding author. Tel.: +33 329296117; fax: +33 329296138.
E-mail address: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr (A. Pizzi).

Table 1
Formulation of albumin foams.

Component	Water	F	Camphor	*S*	*T*
Amount	30 g	8 g	8 g	2 min	4 min

(2 min for all the samples except sample T4S1 that was stirred for 1 min only) then violently beaten with a kitchen electrically driven mechanical whisk to obtain a white foam equivalent to what is known in cooking as whipped egg white. Then the mixture was heated in microwave for *T* min. The basic formula is shown in Table 1. Based on it, a series of samples with the heating time of 4 min, 5 min, 6 min and 10 min were named T4, T5, T6 and T10, respectively. Based on Table 1, samples with 25 g and 35 g of water were named W25 and W35, respectively. Accordingly, F4, F12, F16, CO, C4, C12, and C16 are the samples with different amount of F and different amount of camphor. The sample T4S1 was prepared with the stirring time of 1 min. The mixtures used are detailed in Tables 2 and 3. After drying either in an oven or by microwave oven (see temperatures and times in Tables 2 and 3) the albumin foams were kept in a vacuum oven at 60 °C for 15 h, giving bulk density of 0.29 g/cm^3, true density of about 1.25 g/cm^3 and porosities of around 77%. The true density was obtained by pycnometer measurement (AccuPyc II 1340, Micromeritics Instrument Corporation). In the case of the Elastic foams 5 g of glycerol were added on the formulation shown in Table 1, and this was dried/cured for 4 min in a microwave oven (formulation T4).

2.2. Measurements

Blocks of foam of dimension of 3 cm × 3 cm × 1.5 cm were weighted to obtain their bulk density. The cellular morphologies of the foams were characterized by scanning electron microscope (SEM Hitachi S 4800). Thermal conductivity of the foam samples of dimension of 3 cm × 3 cm × 1.5 cm was measured by the transient plane source method (Hot Disk TPS 2500) at room temperature. Complete stress–strain compression characteristics were investigated with an Instron 4206 universal testing machine at a load rate of 2.0 mm min^{-1}.



Fig. 1. Visual appearance of albumin–formaldehyde–camphor foams as prepared (wet) and after air-drying.

3. Results and discussion

The first albumin foams were produced by curing the foamed mixtures in the oven for some minutes at a mild temperature such as 50 °C (Table 2). It was found more convenient later to use microwave heating for the cure, this assuring a better consistency of the finished foam. The colour of all these foams is a very light, pale yellow with an even surface appearance at the macroscopic level (Fig. 1). The system is supposed to react as Fig. 2.

Table 2
Oven dried albumin foams.

Formulation with SIGMA albumin								
	Water (g)	Albumin (g)	Camphor (g)	F (g)	Process	Density (g/cm^3)		Porosity
						Bulk density	True density	
7	20	10	5	5	50 °C, 20 min	0.28	1.253	78%
8	20	10	5	2.5	50 °C, 20 min	0.29	1.261	77%
11	17	10	5	10	50 °C, 20 min	0.26	1.246	79%
12	17	10	5	5	50 °C, 20 min	0.29	1.250	77%
Formulation with PROLABO albumin								
13	17	10	5	5	50 °C, 20 min	0.29	1.250	77%

Table 3
Microwave cured albumin foams.

1. The effect of water							
	Water (g)	Albumin (g)	Camphor (g)	HCHO 37% (g)	Process	Bulk density (g/cm^3)	Thermal conductivity (W/mK)
W30	30	15	8	8	Microwave, 4 min	0.223 ± 0.022	0.0692 ± 0.002
W25	25	15	8	8	Microwave, 4 min	0.297 ± 0.020	
W35	35	15	8	8	Microwave, 4 min	0.256 ± 0.023	0.0657 ± 0.002
2. The effect of formaldehyde							
F4	32.5	15	8	4	Microwave, 4 min	0.209 ± 0.020	0.0621 ± 0.001
F12	27.5	15	8	12	Microwave, 4 min	0.270 ± 0.022	
F16	25	15	8	16	Microwave, 4 min	0.329 ± 0.021	
3. The effect of camphor							
C0	30	15	0	8	Microwave, 4 min	0.225 ± 0.030	
C4	30	15	4	8	Microwave, 4 min	0.185 ± 0.021	0.0649 ± 0.001
C12	30	15	12	8	Microwave, 4 min	0.232 ± 0.022	
C16	30	15	16	8	Microwave, 4 min	0.278 ± 0.029	
4. The effect of time in microwave oven							
T4	30	15	4	8	Microwave, 3 min/4 min	0.190 ± 0.015	0.0692 ± 0.002
T6	30	15	4	8	Microwave, 6 min	0.227 ± 0.017	
T10	30	15	4	8	Microwave, 10 min	0.247 ± 0.015	
T4S1	30	15	4	8	Microwave, 6 min	0.387 ± 0.021	

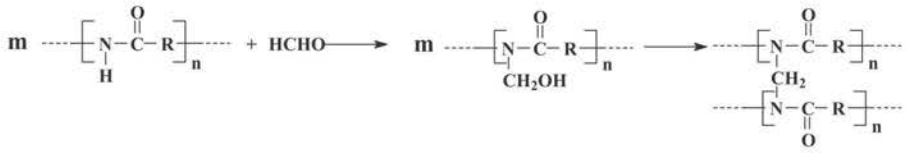


Fig. 2. Schematic representation of the cross-linking reaction with formaldehyde of the albumin amide groups in the protein peptide links to form interchain and intrachain methylene cross-links. Camphor functions only as an unlinked plasticizer.

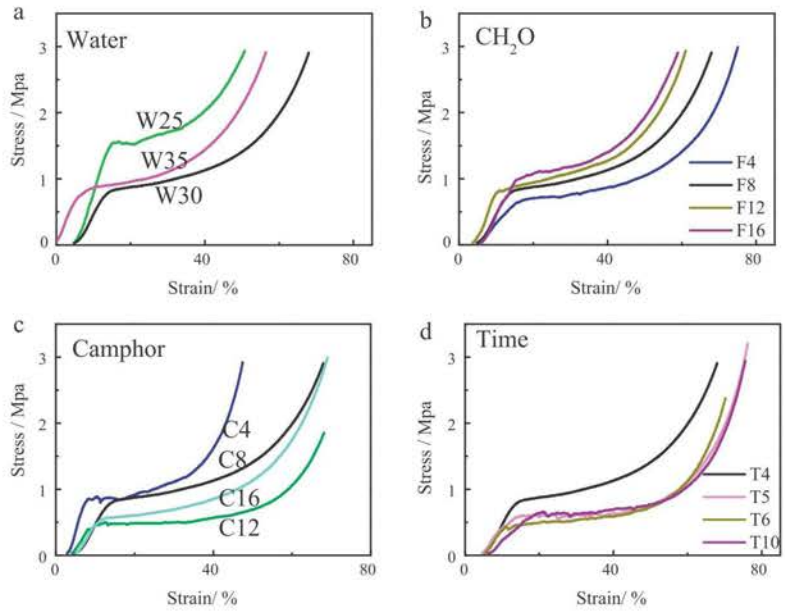


Fig. 3. Stress vs. percentage strain for albumin–formaldehyde–camphor foams when varying the proportion of (a) water, (b) formaldehyde, (c) camphor and (d) oven curing time.

The results in Tables 2 and 3 indicate that albumin foams prepared by mechanical beating and cured in presence of formaldehyde and camphor under the conditions used have densities in the 0.18–0.39 g/cm^3 range, true density of the wall matter around 1.25 g/cm^3 and porosity of 77–79%. These data indicate foams that slightly denser than the tannin/furanic natural foams already developed (Meikleham and Pizzi, 1994; Pizzi et al., 2008; Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2008, 2009a,b), but of lower porosity, in average 77% against 94%, thus with a greater proportion of close cell, although these foams too are predominantly open cell ones.

In Tables 2 and 3 are reported the data for foams prepared under a variety of different conditions and different material mixtures. Contrary to other natural rigid foams where thermal conductivity directly proportional to foam density (Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2008, 2009a,b), this does not appear to be the case for albumin protein foams. What characterizes these foams is the lack of sensitivity of thermal conductivity to foam density. Although thermal conductivity is good, it is not as good as that of some other foams (Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2008, 2009a,b). Thus, all the different variations tried yield a thermal conductivity in the 0.06–0.065 W/mK (Table 3).

Variation of the relative proportions of water, formaldehyde, camphor and heating time of cure yield foams of different characteristics. In general the results of the foams prepared according to the formulations outlined in Table 3 indicate that (i) as water increases the foam becomes softer/elastic as indicated in Fig. 3a where the curves of compression tests indicate the W30 foam to have a greater percentage strain for the same stress than the W25 foam. (ii) Fig. 3b indicates that to an increase in formaldehyde corresponds a higher curve of stress as a function of percentage strain, indicating that the foam becomes more rigid as the percentage of formaldehyde increases from the F4 to the F12 formulation, to eventually stop increasing above a certain amount of formaldehyde. This can be seen from the absence of difference between the F12 and F16 curves in Fig. 1b. (iii) The proportion of camphor also appears to have considerable influence. Camphor is used

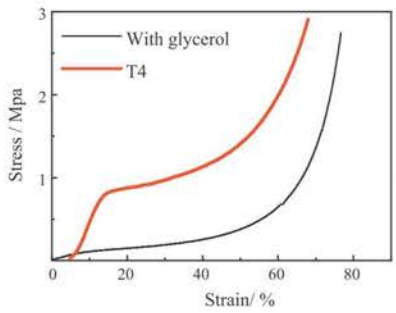


Fig. 4. Comparison of stress vs. percentage strain for albumin–formaldehyde –camphor foams with and without glycerol. The formulation used for both is the T4, thus formulation T3 but microwaved for 4 min.

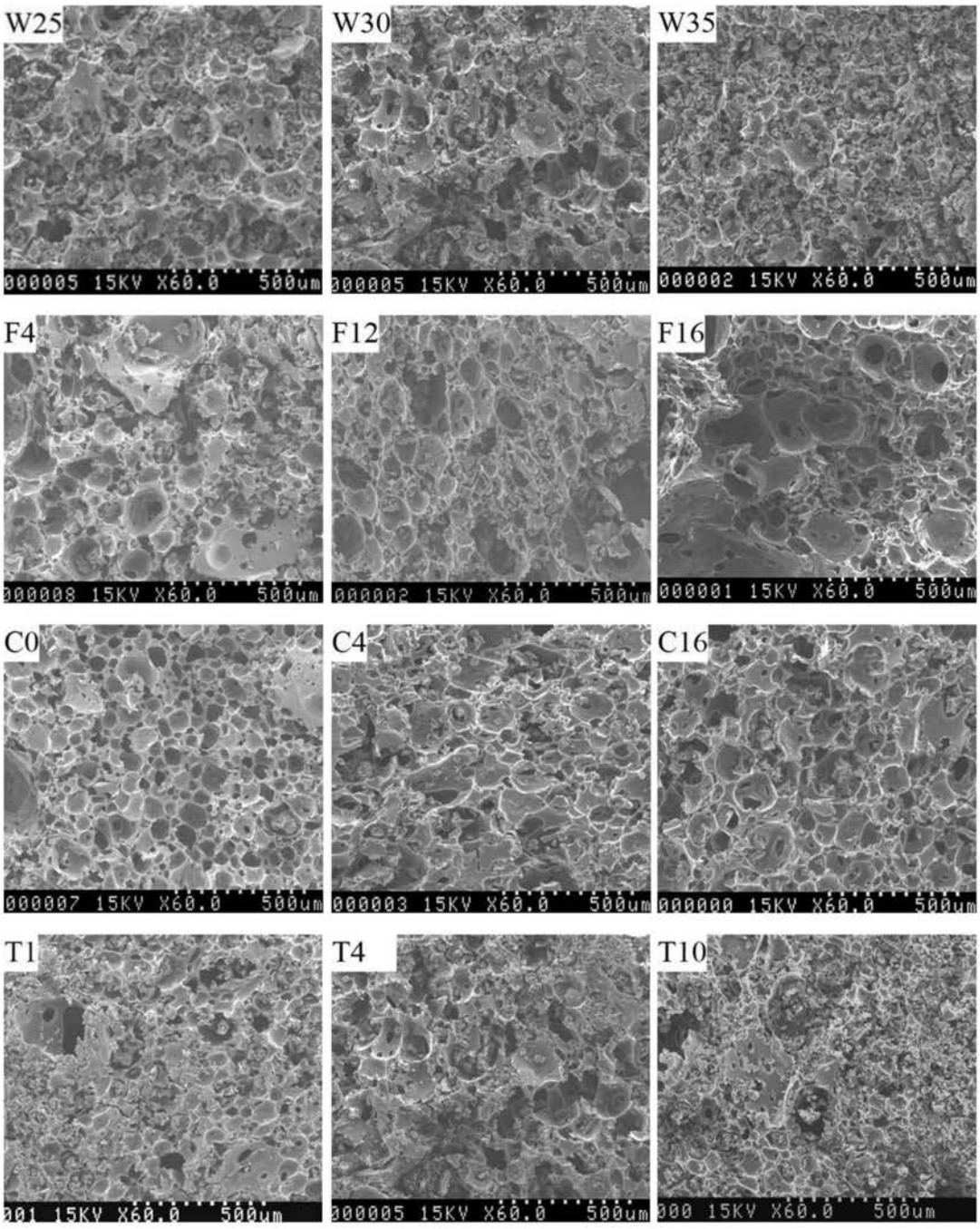


Fig. 5. Scanning electron photographs showing the variation of the micromorphology of albumin–formaldehyde–camphor foams when varying the proportions of water, formaldehyde, camphor and microwave curing time.

here exclusively as an "external" (not coreacted) plasticizer. Fig. 3c shows a considerable difference of the curves from C4 to C12, with little difference between C12 and C16, with the foam becoming progressively more plastic and soft as one passes from low proportions of camphor (C4) to progressively higher ones (C8 and C12). The amount of camphor influences the compressive strength, with 4 g of camphor yielding the best result. (iv) Curing time appears to have a marked effect up to 5 min heating, with 4 min appearing to give the best results, in the microwave oven, with longer curing times not causing any further increase in rigidity, hence in the level of cross-linking of the foam (Fig. 3d). In this respect however the density is highly dependant on mixing time. T4S1 (Table 3) is the only sample that was mixed for 1 min. The density obtained was 0.387 g/cm^3, thus much higher than all the other samples that

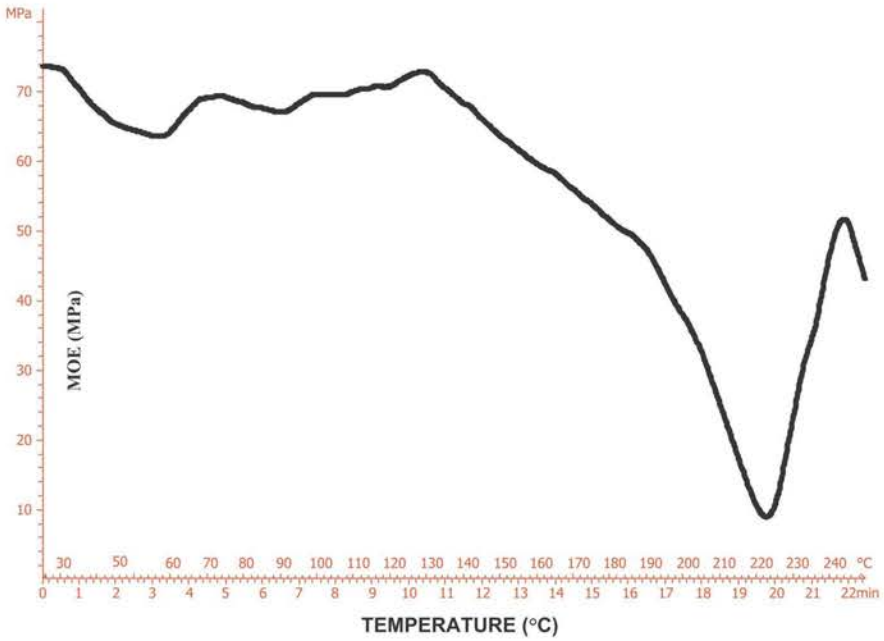


Fig. 6. Therrmomechanical analysis curve of an albumin–formaldehyde–camphor foam after curing.

were mixed for 2 min. The rotating speed of the stirring process also appears to have an effect although this was not quantified.

It is interesting to note that the initial upward slope of all the curves in Fig. 3a–d are much shorter and milder than what observed for other natural foams such as tannin/furanic foams (Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2008, 2009a,b). Thus, the maximum stress reached at parity of initial strain is sensibly lower, hence these foams are less rigid and more plastic/elastic than other natural foams. The albumin foam is even more elastic when glycerol is added as a plasticizer. The stress vs. percentage strain curves shown in Fig. 4 for glycerol-doped albumin foams compared to T4 albumin foam, already more elastic than other natural foams, illustrates clearly this increased elasticity. The initial slope of the glycerol-doped albumin foam is considerably lower than that of the albumin foams, and as for the latter dimensions are fully recovered once the applied force ceases, only the intensity of the force applied needed to observe this elastic recovery is different: higher for albumin foams without glycerol and much lower for glycerol-doped albumin foams. For the foams to which glycerol was added this acted as a strong and very effective external plasticizer and after 2 months these foams remained soft and plastic recovering their shape once pressure was applied and released. The feature appears to be permanent as the plasticity of the foams remained unaltered.

Scanning electron microscopy of the different foam formulations shows some interesting features of these materials. Thus, Fig. 5a show the appearance of the foams with increasing amount of water, the structure at the higher proportion of water (W35) showing the formation of smaller cells. Equally an increase in the proportion of formaldehyde (Fig. 5b) does appear to increase the size of the cells, not too much variation occurring up to 12 g formaldehyde but 16 g formaldehyde causing bigger cells due to an excess formaldehyde either vaporising and thus increasing the flow of gas in the oven, or causing a more marked exotherm with consequent rapid blowing, or both. Fig. 5c shows that the increase in the proportion of camphor yields a foam of very different appearance: thus C0, without any camphor shows a cell structure with the cell of quite even size. As the proportion of camphor increases the shape of the cells becomes progressively more irregular and their dimension increases. Finally, in Fig. 5d, the influence of curing time that has an important effect on rigidity of the foam not causing any clear trend in the dimensions and shape of the foam cells (Fig. 4d).

The thermomechanical analysis curve of an albumin foam after curing is shown in Fig. 6. This shows first a decrease in MOE due to the effect of temperature on foams that initially is not very cross-linked. This is followed by a slow and very mild increase of MOE as a function of temperature starting from 60 °C and peaking at about 130 °C. Degradation of the foam network starts at 133 °C as shown by the slope of the curve after this temperature, with a degradation slope even sharper, hence more extensive degradation, after 192 °C.

4. Conclusions

Albumin-based rigid and elastic foams can be easily produced by mechanically beating water solutions of the protein mixed with formaldehyde and camphor and fixing the resulting foams by cross-linking in a traditional or in a microwave oven. These foams present acceptably low thermal conductivity to function as insulating material and are very light coloured. Water content, formaldehyde hardener content, camphor content, oven curing time and proportion of glycerol content all influence the physical characteristics of the foam and their respective rigidity or elastic behaviour.

References

Bakelite AG, private communications, 1995–1999.
Krische, W., and Spitteler, W. 1900. A process for manufacturing water resistant products from casein, US patent 646, 844.
Landrock, A.H., 1995. Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture, and Applications. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey.
Meikleham, N., Pizzi, A., 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams. J. Appl. Polym. Sci. 53, 1547–1556.
Pizzi, A., Tondi, G., Pasch, H., Celzard, A., 2008. MALDI-TOF structure determination of complex thermoset networks–Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. J. Appl. Polym. Sci. 110, 1451–1456.
Ralston, B.R., 2008. The history of tomorrow's materials: protein-based biopolymers. Plastics Eng., February, 2008.

Shakespeare, M.N., 1982. The Meringue Cookbook. Van Nostrand Reinhold, New York.
Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin based rigid foams: characterisation and modification. Ind. Crops Prod. 29, 356–363.
Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation in wood construction. Maderas Ciencia Tecnol. 10, 219–227.
Tondi, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2009a. Erratum to tannin-based carbon foams. Carbon 47, 2761.
Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Celzard, A., 2009b. Tannin-based rigid foams: a survey of chemical and physical properties. Bioresource Technol. 100, 5162–5169.

3.3.2 Mousses élastiques à base de tannins naturels et protéines biosourcées

Ind Crop Prod 2012;37:389-393.
Auteurs: Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V. and Celzard, A.

Les mousses élastiques à base de tannins, par opposition aux mousses rigides de tannins déjà préparées, ont été obtenues par l'addition d'un plastifiant externe (non-réactif) – le glycérol. Le glycérol a été choisi pour sa température d'ébullition élevée et sa non-évaporation, couplé à son absence de toxicité. Les mousses souples de protéines d'albumine ont également été préparées en utilisant du glycérol comme plastifiant externe. La flexibilité et le retour élastique de ces mousses expérimentales lorsqu'elles sont soumises à une force de compression cyclique suivie d'un retour élastique et d'une compression à nouveau ont été quantifiés par analyse thermomécanique à des températures différentes, ainsi que par la compression/ ressort des tests du cycle d'hystérésis retour dans une machine d'essais mécaniques. Les mousses de tannins contenant du formaldéhyde et sans glycérol ont atteint un plateau de contrainte indicateur de l'écrasement de la structure. Les mousses de tannin sans formaldéhyde et aussi sans glycérol, deviennent très fragiles, cassantes et rigides deux mois seulement après leur préparation présentant encore une structure d'écrasement avec le vieillissement. En revanche, les mousses de tannin sans formaldéhyde, mais avec de la glycérine ne montrent pas de changement de flexibilité dans le temps et restent véritablement flexibles. Les mousses d'albumine auxquelles le glycérol a été ajouté ne montrent pas non plus de changement de flexibilité au vieillissement. La température de transition vitreuse des matériaux constituant les mousses a été mesurée par analyse thermomécanique.

Industrial Crops and Products 37 (2012) 389–393

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Industrial Crops and Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams

X. Li[a], A. Pizzi[a,*], M. Cangemi[a], V. Fierro[b], A. Celzard[b]

[a] LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, Epinal, France
[b] IJL-ENSTIB, University of Lorraine, Epinal, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 November 2011
Received in revised form
18 December 2011
Accepted 25 December 2011

Keywords:
Flexible foams
Tannin foams
Albumin foams
Protein foams
Cyclic tests
Plasticizers
Natural materials

ABSTRACT

Flexible tannin foams as opposed to the rigid tannin foams already prepared, were obtained by the addition of an external (non-reacted) plasticizer, namely glycerol. Glycerol was chosen for its high boiling temperature and the lack of evaporation, coupled to its lack of toxicity. Flexible albumin protein foams were also prepared using glycerol as an external plasticizer. Flexibility and spring-back of these experimental foams when subjected to a cyclic compression force followed by spring-back and compression again was quantified by both thermomechanical analysis at different temperatures as well as by compression/spring back hysteresis cycle tests in a universal testing machine. Tannin foams containing formaldehyde and without glycerol have been shown to reach a stress plateau indicative of structure crushing. Tannin foams without formaldehyde but without glycerol too, becomes very fragile, brittle and rigid just two months after their preparation again presenting structure crushing with ageing. Instead, tannin foams without formaldehyde but with glycerol added do not show any change of flexibility with time and remain truly flexible. Albumin foams to which glycerol was added also do not show any change of flexibility with ageing. The glass transition temperature of the materials constituting the foams was measured by thermomechanical analysis.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recent work on resins derived from natural products has led to the development of rigid foams based on natural polyphenolic materials such as polyflavonoid tannins of excellent performance and characteristics (Meikleham and Pizzi, 1994; Pizzi et al., 2008; Tondi and Pizzi, 2009; Tondi et al., 2008, 2009) as well as based on proteins such as albumin (Li et al., 2012).

The technology developed for tannin-based foams is based on self-blowing due to a very mild exothermic reaction causing the rapid evaporation of an organic volatile solvent. The process takes place at ambient temperature. However, the usual technology on which synthetic phenolic foams are prepared is instead based on the formation of a gas, either CO_2 or water vapour, formed by placing the resin mixture in an oven at high temperature where both blowing/foaming and curing occur (Bakelite, 1995). The same is done for polyurethanes were the evaporating gas is supplied by n-pentane (Landrock, 1995). It can also be envisaged to prepare a foam at ambient temperature by purely mechanical means and, once this is formed, curing it afterwards in an oven at elevated temperature. By this same approach albumin-based rigid and elastic foams were prepared by mechanically beating water solutions of the protein mixed with formaldehyde and camphor. The resulting foams were cross-linked in a traditional or in a microwave oven. Formaldehyde was used as hardener of the protein and camphor as a plasticizer (Li et al., 2012).

All these foams are rather rigid, although some of the tannin foams and the protein foams present a certain residual elasticity and compressibility (Li et al., 2012). However, these are not flexible as some polyurethane foams such as those used, for example, for applications like bed mattresses. Thus, to be able to obtain flexible foams will open a number of additional perspectives to the application of natural materials. This paper then deals with the initial development and testing of flexible foams based on natural flavonoid tannin extracts and on proteins such as albumin.

2. Experimental

2.1. Preparation of the foams

2.1.1. Albumin foams

37% water solution of formaldehyde (F), camphor and water were first mixed together. After stirring, industrial powder albumin (Chicken egg, SIGMA Chemical Co.) were added and followed by stirring at 2000 rpm for 2 min then violently beaten with a kitchen electrically driven mechanical whisk to obtain a white foam equivalent to what is known in cooking as whipped egg white. The basic formula is shown is Table 1. In Table 1 the sample prepared

* Corresponding author. Tel.: +33 329296117; fax: +33 329296138.
E-mail address: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr (A. Pizzi).

0926-6690/$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.indcrop.2011.12.037

Table 1
Albumin foams.

	Water (g)	Albumin (g)	Camphor (g)	F (g)	Glycerol (g)	Process	Density (g/cm^3)	Tg (°C) 0–100 °C range
A1	30	15	8	8	0	Microwave, 4 min	0.24	No Tg
A2	30	15	8	8	5	Microwave, 4 min	0.24	66

according to the basic formula was named A1 and the sample added glycerol into the basic formula is named A2. After drying in a microwave oven for 4 min (Li et al., 2012) the albumin foams were kept in a vacuum oven at 60 °C for 15 h, giving bulk density of 0.29 g/cm^3, true density of about 1.25 g/cm^3 and porosities of around 77%. The true density was obtained by pycnometry. The foams so prepared were subjected to two kinds of mechanical cycling tests to determine their flexibility, thus their capability of shape recovery (springback) after a compression force is applied and released for a number of times.

2.1.2. Tannin foams

Commercial Tannin, obtained by spray drying of aqueous Mimosa (*Acacia mearnsii* formerly *mollissima*, De Wildt) bark extracts and containing 84% phenolic material (Silva Chimica, St. Michele Mondovi, Italy), was used to synthesize the foams. Tannin was first mixed with furfuryl alcohol (FA). After strong stirring, the mixture of formaldehyde, water and diethyl ether (DE) was added. The whole mixture was stirred strongly and after 20 s para-toluensulphonic acid (pTSA) was added followed by 20 s strong stirring. A black foam was obtained within 2 min of the addition of pTSA. This basic foam formula had density of 0.061 g/cm^3. This is the "standard" tannin foam formula (Meikleham and Pizzi, 1994; Tondi et al., 2008, 2009). This standard formula was repeated but with the addition 3 g glycerol, and named G1, and produced at a density of 0.073 g/cm^3. The standard formula but without formaldehyde was also prepared (Basso et al., 2011) and named G0, with density 0.12 g/cm^3. The standard formulation without formaldehyde but with 3 g of glycerol added was also prepared yielding foams of density 0.082 g/cm^3 (G3). The formula of tannin foam is shown in Table 2.

2.2. Thermal analysis

2.2.1. Cyclic thermo mechanical analysis testing

The thermomechanical (TMA) study was conducted under the following two different conditions: a cube 1 cm × 0.8 cm × 0.5 cm of the foams were subjected to an alternate cyclic force in compression varying 6 s by 6 s between 0.1 N and 0.5 N:

(a) at 25 °C, for 10 min an example of the type of results obtained is shown in Fig. 1;
(b) from 25 to 100 °C for albumin foams and 200 °C for tannin foams, with a heating rate of 2 °C/min.

The amplitude of the variation of thickness (cyclic springback) at the maximum and the minimum of the force applied was monitored as a measure of the flexibility of the foams. The thermomechanical analyzer used was a Mettler Toledo TMA40.

The glass transition temperatures (Tg) for the materials composing the standard tannin rigid foam and for the more flexible

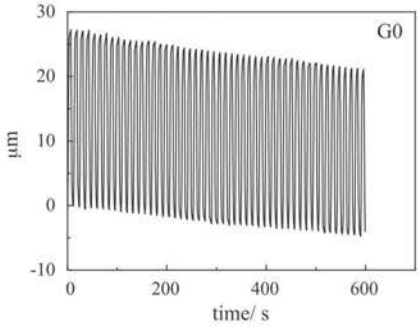


Fig. 1. Example of cyclic compression and spring-back displacement curve obtained for a tannin foam (G0) when tested by an applied cyclic force at 25 °C.

tannin foam G2 as well as of the materials of the albumin rigid and flexible foams A1 and A2 were determined by thermomechanical analysis of the finished material to which no blowing agents had been added. The results are reported in the tables.

2.3. Mechanical resistance analysis

2.3.1. Cyclic universal testing machine testing

The mechanical resistance to compression of all the tannin and albumin foams was investigated with an Instron 4206 universal testing machine at room temperature. Three cyclic tests for each sample were carried out. The process was as followed:

Curve 1*a*, compressing the sample to the strain of 40% (50% for Tannin foams) at a load rate of 2.0 mm min^{-1}
Curve 1*b*, tracting the sample to the strain of 0% at a load rate of 0.5 mm min^{-1}
Curve 2*a*, repeat 1*a*
Curve 2*b*, repeat 1*b*
Curve 3*a*, repeat 1*a*

3. Results and discussion

Tannin-based foams developed up to now have been rigid foams. The formulations in Table 2 show that flexible foams can also be obtained. Glycerol was chosen as external (non-coreacted) plasticizer for its lack of toxicity but particularly for its high boiling and evaporation points that allows it to remain the foams imparting it flexibility. Thus, in Fig. 2 at 25 °C the amplitude of the collapse and recuperation of thickness, hence the flexibility of the foam increases passing from the standard foam to the same but with glycerol added as a flexibilizer and without formaldehyde. The greatest difference in flexibility is noticed when formaldehyde has not been added to a standard foam (G0) (cf. G1 and G2), addition of

Table 2
Tannin-based foams.

Code	Water (g)	FA (g)	F (g)	DE (g)	Glycerol (g)	Tannin (g)	Density (g/cm^3)	κ (Wm^{-1} k^{-1})	Tg (°C) 0–200 °C range
Std	6	10.5	7.4	3	0	30	0.061	0.044	No Tg
G0	4	10.5	0	3	0	30	0.120		
G1	6	10.5	7.4	3	3	30	0.073	0.053	
G2	4	10.5	0	3	3	30	0.082		126

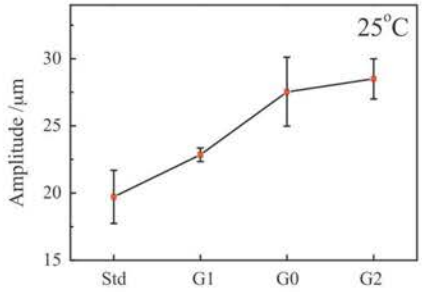


Fig. 2. Comparison of compression and spring-back displacement amplitude for the standard and G0, G1 and G2 tannin foams at 25 °C. Note the increase in flexibility corresponding to a greater spring-back for the experimental foams.

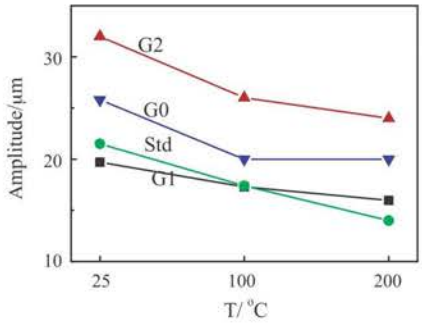


Fig. 3. Variation of spring-back amplitude as a function of temperature, hence of flexibility, for the four types of tannin foams.

formaldehyde from G0 only causing modest improvement when passing to G2. It is also interesting to note the variation in amplitude when the samples are tested at different temperatures. Fig. 3 confirms that there is a direct relationship at lower cross-linking values between amplitude and of type of formulation. The thermal resistance of the flexible tannin foams at 0.053 $Wm^{-1}\,k^{-1}$ compare favourably with the 0.044 $Wm^{-1}\,k^{-1}$ of the standard rigid tannin foams presenting the same type of formulation and promises to yield even better thermal insulation for different rigid tannin foams formulation that show even lower thermal conductivity values (Tondi et al., 2008; Tondi and Pizzi, 2009). Of interest is also the difference between the glass transition temperature of the resin composing the standard rigid foam and the more flexible of the tannin foams, namely G2, obtained by hardening without addition of the blowing agent. The material of the standard rigid foam does not show any glass transition temperature in the temperature range of 0–200 °C. This is in accord with a heavily cross-linked thermosetting material. Addition of glycerol (G2) instead shows Tg at 126 °C, indicating the foam is indeed flexible (Table 2).

If one compares the results of compression thermomechanical analysis for albumin foams (Table 1 and Fig. 4) one can perceive a certain number of characteristics. First of all there is a considerable difference in flexibility of the standard formulation before and after glycerol is added (Fig. 4a). Even more significative is the difference between the two foams the more the temperature increases (Fig. 4b) The amplitude of the shift passing from ambient temperature to 100 °C is very marked, indicating that at higher temperature the albumin foam is more flexible, a fact that does not occur for flexible tannin foams. This is an indication of the lower level of polymer cross-linking and higher proportion of physical entanglement in the albumin foams than in the tannin foams. Measurement of the glass transition temperature for A1 and A2 shows no Tg for A1 in the range of 0–100 °C whilst Tg is at 66 °C for A2 (Table 2). It is likely that A1 presents also a Tg value, but at temperature higher than 100 °C, although with the preliminary data available it is not possible to say.

The cyclical stress/strain curves for tannin foam formulations G0, G1 and G2 in relation to the standard one are shown in Fig. 5a–d. The start of the repeats stress/strain curves 2 and 3 commence much earlier than the standard foam and they are less displaced to the right. The extent of displacement indicates the irreversible deformation of the foam due to crushing. Thus the lower extent of displacement in the percentage strain of curves 2 and 3 are an indication of greater flexibility. The higher the percentage strain at which curves 2 and 3 start, the greater the irreversible deformation and the lower is the flexibility of the foam. As can be seen in Fig. 5 at the beginning of curve 2 the strain of G2 recovered more than 80%, the curve 2 starting at around 15% strain, and curve 3 recovered about 75% strain to start at about 25% strain. Thus, G2 recovered quicker than the other foams and is the most flexible. It is interesting to compare G0 and G2, both foams without formaldehyde, thus by definition less rigid, with G2 having glycerol added. G2 not only recovers quicker, as said above, but also presents a much lower strain at equal percentage strain than G0, such as 0.2 MPa at 10% strain against 0.5 MPa at the same strain for G0. This also clearly shows that G2 has greater flexibility.

The albumin foam formulations A1 and A2 show also in the cyclical stress/strain curves sharper differences in flexibility than the tannin foams. The effect of the plasticizer is more marked. Thus in the standard albumin foam A1 the strain recovered to 33% strain (curve 2*a*) and after the third cycle it recovered to 34.7% strain (curve 3*a*) (Fig. 6). The albumin foam A2 with glycerol instead recovered to 9.2% strain (curve 2) and to 15.5% strain (curve 3) (Fig. 6). This indicates that A2 is much more flexible than A1, confirming the TMA results. Furthermore, at equal strain A2 presents much lower percentage strain (i.e. 0.15 and 0.24 MPa at 10% and 40% strain respectively) than A1 (i.e. 0.55 MPa at both 10% and 40% strain) confirming A2 greater flexibility.

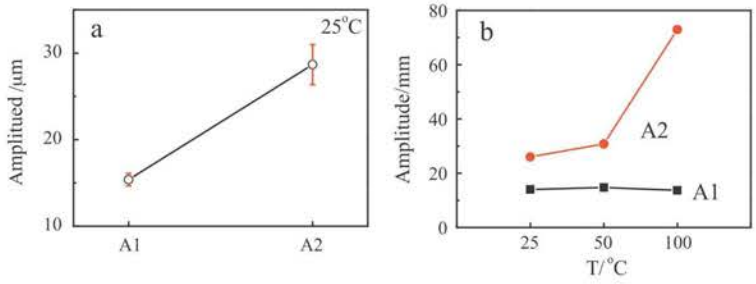


Fig. 4. (a) Comparison of compression and spring-back displacement amplitude for the standard and flexibilized albumin foams. Note the great increase of flexibility of A2 in relation to A1. (b) Variation of spring-back amplitude as a function of temperature, hence of flexibility, for the standard (A1) and flexibilized (A2) albumin foams.

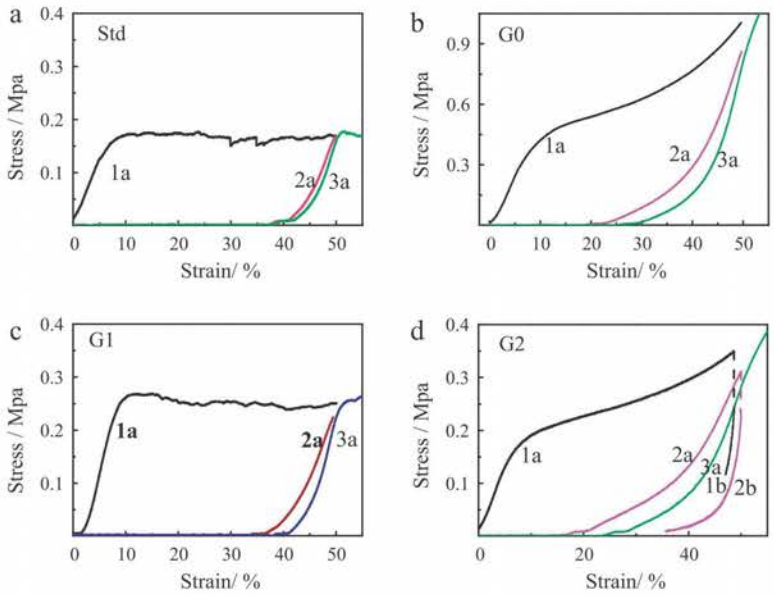


Fig. 5. Stress as a function of percentage strain curves for the (a) standard and (b) G0, (c) G1 and (d) G2 tannin foams. Note the differences in percentage strain at which the second and third compression cycles start for the four tannin foam types.

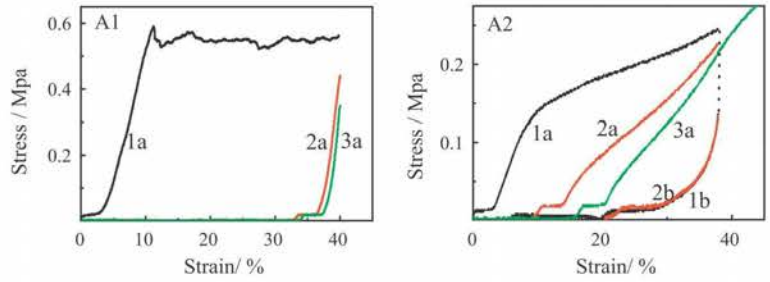


Fig. 6. Stress as a function of percentage strain curves for the (a) standard A1 and (b) flexibilized A2 albumin foams. Note the great differences in percentage strain at which the second and third compression cycles start for the two albumin foam types. Note also the hysteresis cycles formed by the 1*a,b* and the 2*a,b* curves.

When submitted to compression, the standard tannin and albumin foams always present a brittle failure mode, and shows three distinct regions in the stress–strain curve: linear elastic, collapse and densification. The collapse/densification region is characterized by a stress plateau such as can be seen in Figs. 5a and c (cases standard and G1) and in Fig. 6 (case A1). However, when glycerol is added, such as in G0, G2 and A2, the foams do not show the stress plateau characteristic of the collapse region, but present a gradual but continuous stress increase. For tannin foams, when the strain reaches 40% or 50%, the foams is subjected to a greater stress than the standard foams (Tondi et al., 2009). However, comparing the longer term behaviour of G0 with G2, G0 thus a tannin foam without formaldehyde but without glycerol too, becomes very fragile, brittle and rigid just two months after its preparation. G2 instead, a foam without formaldehyde but with glycerol added does not show any change of flexibility with time after two months ageing. Equally stable in time is the flexible A2 albumin foam which also does not show any change in flexibility after two months ageing. Further test for longer ageing periods need to be carried out.

4. Conclusions

Addition of external (non-coreacted) plasticizers such as glycerol to rigid tannin based foams and to albumin protein foams yield very flexible soft foams suitable for different applications than for the standard rigid and semirigid ones previously prepared. Other external plasticizers, such as for instance polyethylene glycol, could be equally used as soon as they presented the same characteristics of glycerol, namely high boiling and evaporation temperatures and lack of toxicity. Tannin foams without formaldehyde but with glycerol added, and albumin foams with glycerol added, do not show any change of flexibility with time, and are truly flexible foams.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007–2013 "Structuration du Pole de Competitivite Fibres Grand Est" (Competitive Fibre Cluster) through local (Conseil Generale des Vosges), regional (region Lorraine), national (DRRT and FNADT) and European (FEDER) funds.

References

Bakelite, A.G.,1995–1999. Private communications.
Basso, M.C., Li, X., Giovando, S., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2011. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. Adv. Mater. Lett. 2 (6), 378–382.
Landrock, A.H., 1995. Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture, and Applications. Noyes Publications, Park Ridge, NJ.
Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V., Celzard, A., 2012. Insulation rigid and elastic foams based on albumin. Ind. Crops Prod. 37, 149–154.
Meikleham, N., Pizzi, A., 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams. J. Appl. Polym. Sci. 53, 1547–1556.
Pizzi, A., Tondi, G., Pasch, H., Celzard, A., 2008. MALDI-TOF structure determination of complex thermoset networks – polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. J. Appl. Polym. Sci. 110, 1451–1456.
Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin based rigid foams: characterisation and modification. Ind. Crops Prod. 29, 356–363.
Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation in wood construction. Maderas Ciencia Tecnol. 10, 219–227.
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.

4 Conclusions Générales

4.1 Structure cellulaire

Le pMDI et le pentane ont été utilisés dans cette thèse pour changer la structure cellulaire des mousses tannin/furanique. Il a été constaté que :

a) Le pMDI peut réagir avec l'eau et produire du CO_2, qui est aussi un agent gonflant des mousses. Les mousses finales subissent donc un moussage mixte physique (par le diéthyléther) et chimique (par la décomposition du pMDI). La structure cellulaire finale comporte ainsi une structure hiérarchisée à base de cellules dont les parois sont elles-mêmes poreuses.

b) À densité équivalente, les mousses au pentane ont des cellules plus grandes que celles de la mousse obtenue avec le diéthyléther (DE).

c) Des agents gonflants tels que le DE, le pentane, et un mélange des deux, sont adaptés pour produire des mousses avec des densités dans les gammes de 30 à 80 kg/m^3, de 120 à 180 kg/m^3, et de 80 à 120 kg/m^3, respectivement. La taille moyenne des cellules augmente systématiquement lorsque la densité diminue. Lorsque le pMDI est ajouté, la densité de la mousse peut aller jusqu'à 300 kg/m^3.

d) La conductivité thermique des mousses tannin/furanique diminue lorsque la densité baisse. Cependant, il y a une conductivité thermique minimum pour les mousses à base de DE et de pentane, 0.037 W/mK et 0.050 W/mK, respectivement. Ces valeurs correspondent à une taille moyenne de cellules de 700 µm. Cette limitation de la conductivité est due à l'augmentation de la taille des cellules quand la densité diminue, entraînant une forte augmentation du rayonnement thermique. La façon de réduire la conductivité thermique doit donc être de toujours garder la taille moyenne de cellules de la mousse inférieure à 700 µm.

4.2 Propriétés mécaniques

L'amélioration des propriétés mécaniques des mousses tannin/furanique a été tentée par des méthodes physiques, notamment par incorporation de charges telles que nanotubes de carbone, noirs de carbone,

montmorillonite micronisée MMT de 2 types (O-MMT et Na-MMT), et par des méthodes chimiques: pMDI, oligomères d'un polymère hyperbranché. Il a été trouvé que :

e) la présence d'O-MMT a fissuré la mousse

f) le noir de carbone, le Na-MMT et le pMDI n'ont apporté aucune amélioration significative des propriétés mécaniques des mousses

g) Cependant, 0.37% CNT ont améliorer la résistance à la compression des mousses de 31.8%, et les oligomères du polymère hyperbranché ont apporté une amélioration de 37%.

4.3 Mousses sans formaldéhyde

Pour rendre potentiellement moins toxiques les mousses tannin/furanique, des formulations sans formaldéhyde ont été préparés. Il a été constaté que :

h) Les mousses sans formaldéhyde ont une densité et une conductivité thermique plus faibles et sont moins hydrophiles, et elles sont aussi beaucoup moins fragiles à cause d'une flexibilité beaucoup plus élevée.

i) Le glycérol a rendu les mousses très flexibles voire élastiques

j) Le glutaraldéhyde a pu remplacer complètement le formaldéhyde dans les mousses à base de tannins de mimosa ou de quebracho. Néanmoins, le glyoxal ne fonctionne pas.

4.4 Les mousses à base d'albumine

Pour les mousses à base d'albumine, il a été constaté que :

k) En utilisant albumine, eau, camphre, solution de formaldéhyde à 37% dans les proportions 15 : 25 : 4 : 16, nous avons obtenu une mousse solide après chauffage pendant 4-6 minutes. Le chauffage aux micro-ondes est préférable à l'étuve.

l) Lorsque du glycérol a été ajouté, la mousse rigide d'albumine devient très élastique.

4.5 Perspectives

Il a été prouvé que les mousses tannin/furanique combinent faible coût, haute isolation thermique, excellente résistance au feu et respect de l'environnement. Au-delà des travaux et des résultats présentés dans cette thèse, il y a encore de nombreuses tâches à effectuer.

Pendant le processus de moussage, les changements de viscosité et la croissance des bulles sur la structure cellulaire finale doivent être pris en considération. Pour autant, toutes les mousses rigides à base de tannins ont actuellement des cellules ouvertes. Etudier mieux le processus de moussage pourrait nous aider à trouver une nouvelle façon de contrôler la structure cellulaire.

Pour les propriétés mécaniques, plus de pistes doivent encore être explorées pour obtenir des matériaux à la fois plus résistants et moins onéreux, ainsi les mousses au tannin pourraient devenir réellement compétitives par rapport aux mousses polyuréthanes, polystyrène ou phénoliques.

Les nouvelles mousses à base d’albumine sont elles aussi biosourcées. Dans le temps imparti à cette thèse, il n’a pas été possible d’étudier d’autres propriétés que la conductivité thermique et la résistance mécanique. Il serait aussi préférable de trouver un nouveau produit biosourcé pour remplacer tout aldéhyde en tant que réticulant dans les formulations.

5 Appendices

5.1 Panneaux sandwich mousse de tannin/composites assembés avec un adhésif à froid à base de tannin

Industrial Crops and Products 43 (2013) 255–260
Auteurs: X.Zhou, A. Pizzi, A. Sauget, A. Nicollin, X. Li, A. Celzard, K. Rode, H. Pasch

Les panneaux sandwichs de mousse furanique aux tannins et de composites fibres/matrice tannique haute densité, ou d'autres panneaux minces comme le contreplaqué, donnent des panneaux légers ayant une meilleure résistance à la flexion du composite de surface et de bonnes propriétés mécaniques à la mousse furanique, rigide et légère mais plus cassante. Les adhésifs de tannin-résorcinol-formaldéhyde utilisés pour coller les composites de surface et la mousse de tannin ont été analysés par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Ces analyses ont révélé que l'adhésif est composé d'oligomères résorcinol-formaldéhyde, de flavonoïdes non réactifs et d'oligomères résorcinol-formaldéhyde co-réactifs avec les unités flavonoïdes des tannins.

Industrial Crops and Products 43 (2013) 255–260

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Industrial Crops and Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

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

X. Zhou[a], A. Pizzi[a,*], A. Sauget[a], A. Nicollin[a], X. Li[a], A. Celzard[b], K. Rode[c], H. Pasch[d]

[a] ENSTIB-LERMAB, University of Lorraine, Epinal, France
[b] IJL, University of Lorraine, Epinal, France
[c] Deutsche Kunststoffe Institut, Darmstadt, Germany
[d] Polymer Institute, University of Stellenbosch, Stellenbosch, South Africa

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 June 2012
Received in revised form 12 July 2012
Accepted 12 July 2012

Keywords:
Foam core sandwich panels
Fibrous tannin matrix composites
Tannin–resorcinol–formaldehyde adhesive
Foam/composite adhesives
Coreaction products distribution
Gel point

ABSTRACT

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

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

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

Composites of good performance formed from non-woven mats of flax and hemp fibres and natural resin matrices have been prepared. Both higher density thin composites as well as lower density thicker composites have been prepared. The natural matrix used was a commercial mimosa flavonoid tannin extract with 5% hexamine added as hardener. These composites present good mechanical characteristic.

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

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

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

* Corresponding author. Tel.: +33 329296117; fax: +33 329296138.
E-mail address: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr (A. Pizzi).

0926-6690/$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.020

2. Experimental

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

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

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

2.2. Preparation of foams

The tannin/furanic foams were prepared as follows: a mixture of 12 parts of water, 14.8 parts of a 37% formalin solution, 21 parts of furfuryl alcohol, 5 parts of diethyl ether as a foaming agent and 60 parts of mimosa tannin extract were mixed for 1 min under mechanical stirring at ambient temperature. Then 20 parts of a 65% PTSA (para-toluene–sulphonic acid) solution was added to the mixture, this was mechanically stirred for 20 s, and the black foam was obtained within 10 s once stirring was stopped. The foams so obtained were cut into slabs of dimensions 50 mm × 50 mm × 15 mm and are shown in Fig. 2a. The foam density was of 80 kg/m^3.

2.3. Preparation of composites

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

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

2.4. Density gradients

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

2.5. Light microscopy

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

2.6. Bending strength

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

2.7. MALDI-TOF sample preparation

The TRF samples were dissolved in acetone (4 mg/ml). The sample solutions were mixed with an acetone solution (10 mg/ml in acetone) of the matrix. As the matrix 2,5-dihydroxy benzoic acid was used. For the enhancement of ion formation NaCl was added to the matrix (10 mg/ml in water). The solutions of the sample and the matrix were mixed in the proportions 3 parts matrix solution + 3 parts polymer solution + 1 part NaCl solution, and 0.5–1 μl of the resulting solution mix were placed on the MALDI target. After evaporation of the solvent, the MALDI target was introduced into the spectrometer. The dry droplet sample preparation method was used.

2.8. MALDI-TOF-MS

The spectra were recorded on a KRATOS Kompact MALDI AXIMA TOF 2 instrument. The irradiation source was a pulsed nitrogen laser with a wavelength of 337 nm. The length of a single laser pulse was 3 ns. The measurements were carried out using the following conditions: polarity-positive, flight path-linear, mass-high (20 kV acceleration voltage), and 100–150 pulses per spectrum. The delayed extraction technique was used by applying delay times of 200–800 ns.

3. Results and discussion

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

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

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

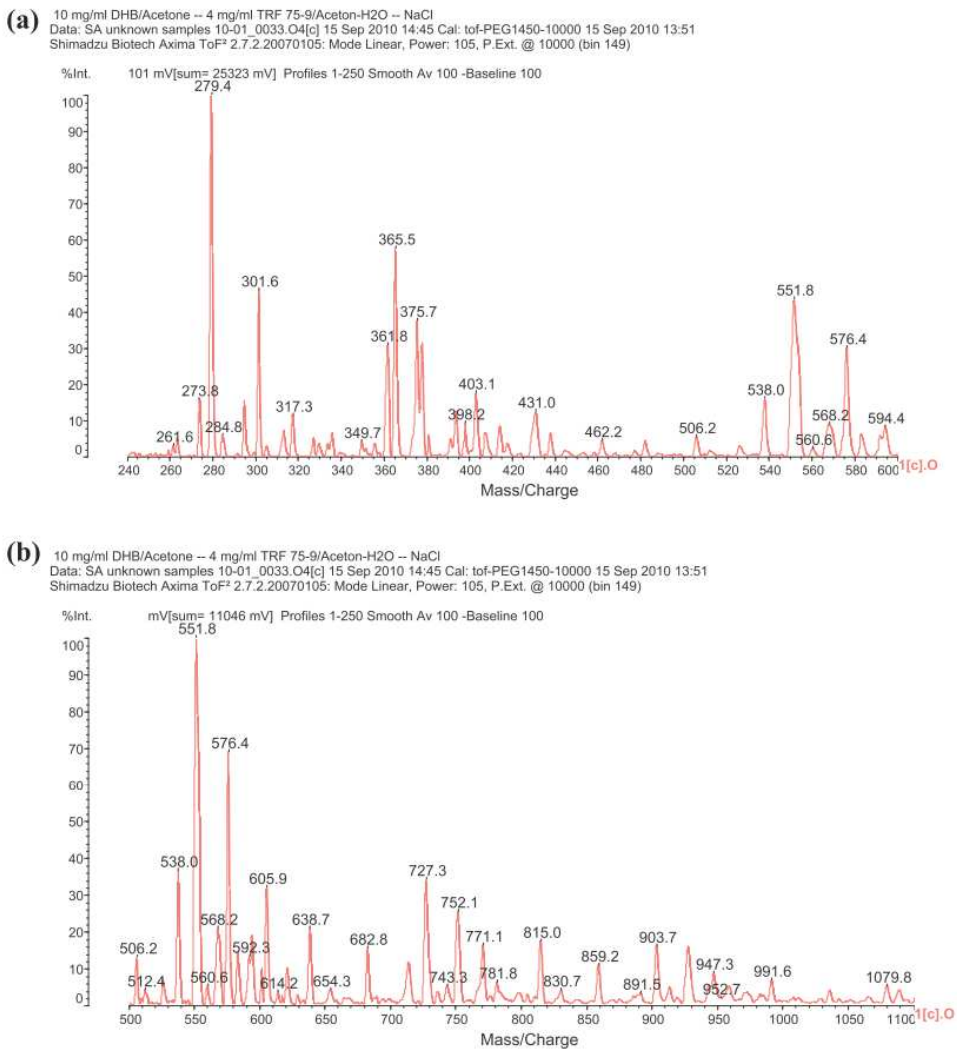
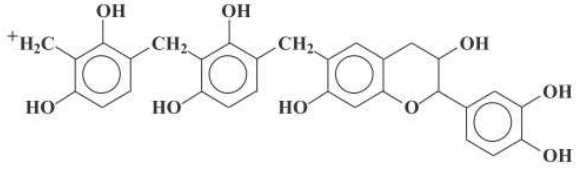


Fig. 1. MALDI-TOF mass spectra of tannin–resorcinol–formaldehyde (TRF) adhesive resins, prepared at pH 9. (a) 240–600 Da range and (b) 500–1100 Da range.

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

Table 1 indicates that two series of oligomers coexist in the resin, namely a series of resorcinol–formaldehyde oligomers, some still presenting reactive $-CH_2^+$ and $-CH_2OH$ groups in their structure, and some not. Both oligomers presenting $-CH_2^+$ and $-CH_2OH$ groups coexist in the polymer mix, and even oligomers presenting both groups. To these oligomers containing reactive $-CH_2^+$ and/or $-CH_2OH$ groups belong the series of oligomers corresponding to the 279.9 Da, 361.8 Da, 403.2 Da, 414.0 Da and 429.3 Da. To the category of oligomers not presenting any reactive $-CH_2^+$ and $-CH_2OH$ groups, but only being composed of resorcinol molecules linked by methylene bridges ($-CH_2-$) belongs oligomers such as the 375.6 Da peak. At higher molecular weight coreacted flavonoid–resorcinol–formaldehyde (FRF) species start to appear. These can be classed as species still presenting reactive $-CH_2^+$ and $-CH_2OH$ groups on the resorcinol rings of the structures these being all the coreacted FRF species. The species at 939.7 Da, and perhaps those at 952.7 Da and 1079.7 Da can, however, be mixes of two species. The 939.7 Da, 952.7 Da and 1079.7 Da species can be either species formed by the reaction of a resorcinol–formaldehyde chain with two flavonoid monomers, or by its reaction with a biflavonoid. Both possibilities are likely and both types of species are likely to coexist. Based on the composition in monomers and dimers of polyflavonoid tannins (Pasch et al., 2001) both species are likely to exist.

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



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

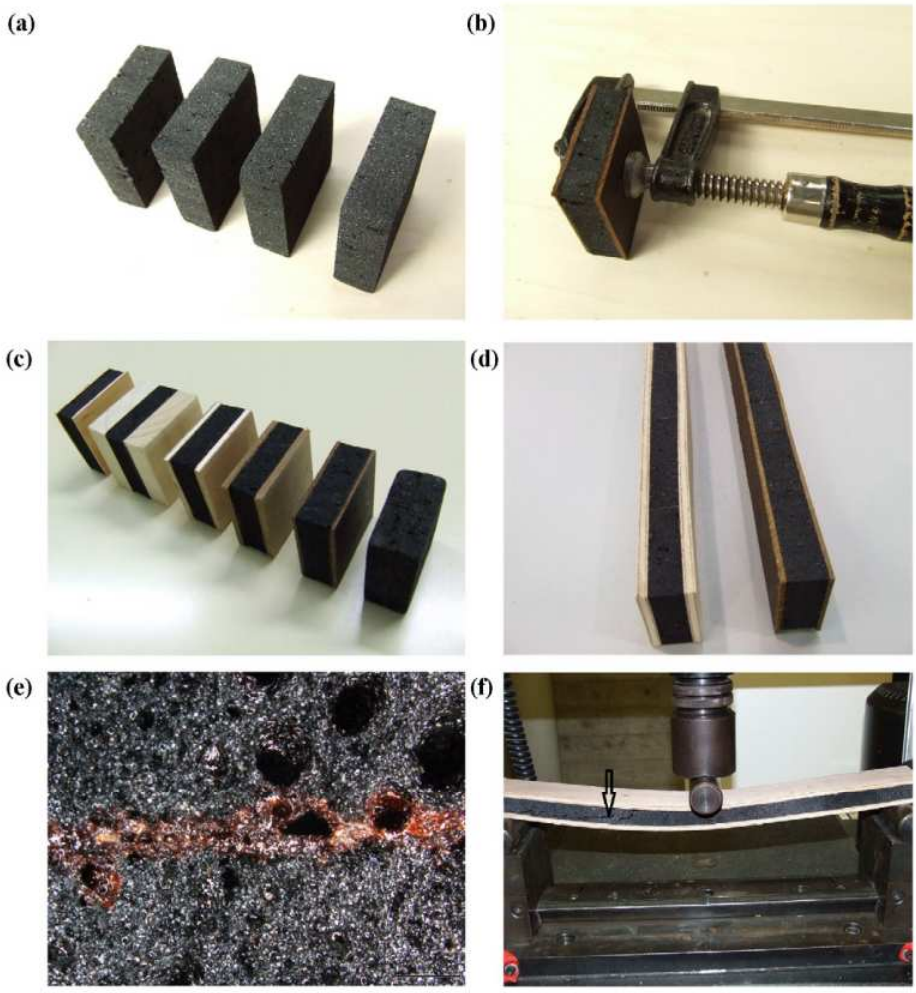
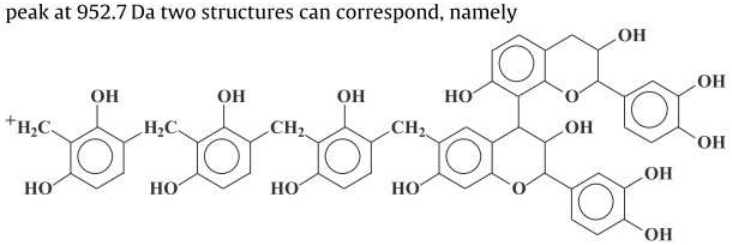


Fig. 2. (a) Tannin foam slab, (b) clamping tannin fibres composite onto tannin foam slabs, (c) samples of different sandwich panels, from left to right, plywood–foam–plywood, solid timber–foam–solid timber, plywood–foam–plywood, MDF–foam–MDF, fibrous composite–foam–fibrous composite, non covered foam, (d) long sandwich panels for bending test, (e) microscope image of bonded foam to foam interface. The lighter colour material is the tannin adhesive used for bonding. (f) Example of three point bending test of sandwich panel sample.

peak at 952.7 Da two structures can correspond, namely



and/or

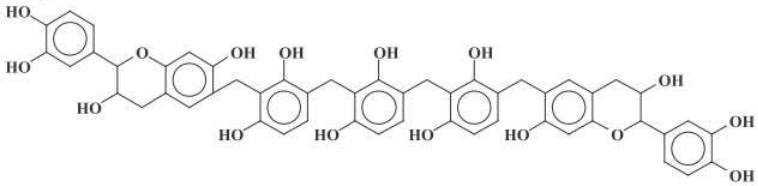


Table 1
Experimental data, relative percentages and type of oligomers formed at the gel point by tannin–resorcinol–formaldehyde adhesive resins prepared at pH 9 (tannin–resorcinol–formaldehyde coreaction oligomers are shown in bold face) (R = resorcinol, **F** = flavonoid unit).

	pH 9		Structure
	Experimental data	(%)	
274.0/273.8	16	3.0	Fragment of fisetinidin monoflavonoid (MW 274)
279.9	100	18.5	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R—CH_2^{+}
301.6	46	8.5	
361.8	32	5.9	$(HOCH_2)_2$—R—CH_2—R(—CH_2^{+})—CH_2OH:
365.6	58	10.7	
375.6	38	7.0	R—CH_2—R—CH_2—R
403.2	18	3.3	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2^{+}
414.0	7	1.3	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R(—CH_2^{+})—CH_2—R—CH_2^{+}
429.3	13	2.4	$HOCH_2$—R—CH_2—R(—CH_2^{+})—CH_2—R—CH_2^{+}
537.9	18	3.3	R—CH_2—R—CH_2—**F**
551.7	45	8.3	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R—CH_2—**F**
567.7	10	1.9	$HOCH_2$—R—CH_2—R—CH_2—**F**
579.0/576.4	31	5.7	$HOCH_2$—R(—CH_2^{+})—CH_2—R—CH_2—**F**
601.6/605.9	14.4	2.7	$(HOH_2C—)_2$—R—CH_2—R—CH_2—**F**
638.7/639.0	9.9	1.8	
682.7	7.2	1.3	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—**F**
713.9	5.4	1.0	$HOCH_2$—R(—CH_2^{+})—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—**F**
727.5	15.3	2.8	$HOCH_2$—R(—CH_2^{+})—CH_2—R(—CH_2^{+})—CH_2—R—CH_2—**F**
750.3/752.1	12.2	2.3	
777.2	8.1	1.5	$HOCH_2$—R(—$CH_2OH_2^{+}$)—CH_2—R(—$CH_2OH_2^{+}$)—CH_2—R—CH_2—**F**—CH_2^{+}
815.0	8.1	1.5	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—**F**
859.2	5.4	1.0	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—**F**—CH_2OH
903.7	7.7	1.4	
939.7/930	7.2	1.3	R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—**F**—**F**
952.7	2.3	0.4	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—**F**—**F** and/or **F**—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—**F**
1032.0	1.8	0.3	
1054	0.7	0.1	
1079.7	3.2	0.6	$^{+}CH_2$—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—**F**—**F** and/or **F**—CH_2—R—CH_2—R—CH_2—R—R—CH_2—CH_2—**F**
TRF coreacted		28.7%	
RF		71.3%	

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

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

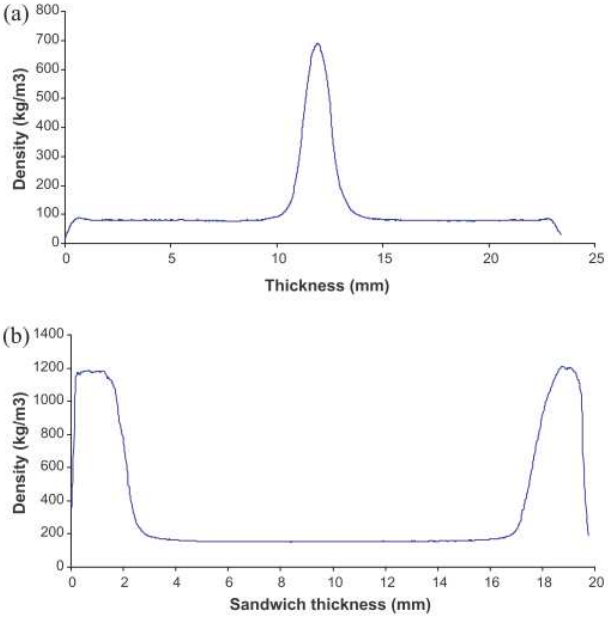


Fig. 3. X-ray microdensitometry map of (a) foam to foam bonded joint and (b) fibrous composite–foam–fibrous composite sandwich panel.

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

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

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

4. Conclusions

Sandwich panels of tannin/furanic foams laminated on the two faces with thin high density natural fibres/tannin resin matrix composites, or other thin panels such as plywood, yield light panels that have better bending strength of the surface composite and better mechanical properties of the brittle rigid tannin/furanic foams. The coldest tannin-based adhesive used to bond foam piece to foam piece and foam to surface composite has been shown not to be just a mix of flavonoid oligomers and resorcinol–formaldehyde species, but produces consistent proportions of coreacted resorcinol oligomers reacted with flavonoid monomers and dimers.

References

Choura, M., Belgacem, N.M., Gandini, A., 1996. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking. Macromolecules 29, 3839–3850.
European Norm EN-310, 1993. Particleboard.
Meikleham, N.E., Pizzi, A., 1994. Acid and alkali-setting tannin-based rigid foams. J. Appl. Polym. Sci. 53, 1547–1556.
Pasch, H., Pizzi, A., Rode, K., 2001. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. Polymer 42, 7531–7539.
Pizzi, A., Roux, D.G., 1978. The chemistry and development of tannin-based weather- and boil-proof cold-setting and fast-setting adhesives for wood. J. Appl. Polym. Sci. 22, 1945–1954.
Pizzi, A., Tondi, G., Pasch, H., Celzard, A., 2008. MALDI-TOF structure determination of complex thermoset networks – polyflavonoid tannin–furanic rigid foams. J. Appl. Polym. Sci. 110, 1451–1456.
Tondi, G., Pizzi, A., 2009. Tannin based rigid foams: characterisation and modification. Ind. Crops Prod. 29, 356–363.
Tondi, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2009a. Tannin-based carbon foams. Carbon 47, 1480–1492.
Tondi, G., Oo, C.W., Pizzi, A., Trosa, A., Thevenon, M.F., 2009b. Metal adsorption of tannin-based rigid foams. Ind. Crops Prod. 29, 336–340.
Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Celzard, A., 2009c. Tannin-based rigid foams: a survey of chemical and physical properties. Bioresour. Technol. 100, 5162–5169.
Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation in wood construction. Maderas Cienc. Tecnol. 10, 219–227.

5.2 Plastiques thermodurcissables tannin/furanique pour moulage

RSC Advances. Soumise
Auteurs: Xinjun Li, Arnaud Nicollin, Antonio Pizzi, Xiaojian Zhou, Alix Sauget, Luc Delmotte

Un nouveau plastique 100% bio-sourcé, à savoir un plastique tannin/furanique thermodurcissable, a été préparé et caractérisé. Ce nouveau matériau est préparé à partir de tannin et de l'alcool furfurylique, les deux étant des produits chimiques à faible cout d'origine végétale. Le processus de co-polymérisation entre les deux a été étudié par résonance magnétique nucléaire 13C (RMN) et par spectrométrie de masse «Matrix Assisted-Laser Desorption/ionization-Time of Flight» (MALDI-ToF). La résine thermodurcissable tannin/furanique dérivée de ressources renouvelables à 100% a montré avoir une température de transition vitreuse montant jusqu'à 211 ° C, et une température pour 5% de perte de masse de 244 °C et 240 °C en atmosphère d'azote et d'air, respectivement. Le rendement de carbonisation monte à 52%. En outre, ce nouveau plastique présente d'excellentes propriétés mécaniques: dureté Brinell de 23 HBS, qui est donc plus élevée que l'acrylique commercial, le polychlorure de vinyle et un peu plus bas que le polystyrène solide. La résistance à la rupture en compression a été mesurée à 194,4 MPa, donc plus élevée que les résines phénoliques chargées et beaucoup plus élevés que les résines polystyrène et acétal.

Natural tannin/furanic thermosetting moulding plastics

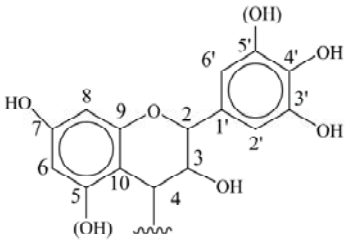
Xinjun Li,[a] Arnaud Nicollin,[a] Antonio Pizzi,[a]* Xiaojian Zhou,[a] Alix Sauget,[a] Luc Delmotte[b]

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

Keywords: Tannin/furanic resin; Condensed Tannins; Thermoset plastics; Biosourced resin; Mechanical properties; Thermal analysis

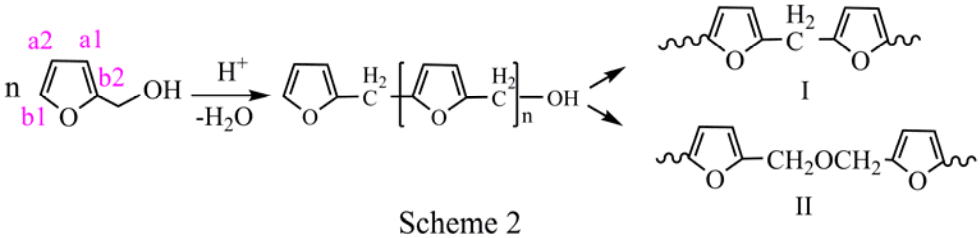
Introduction

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



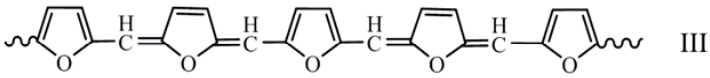
Scheme 1

Furfuryl alcohol (FA), the monomer of polyfurfuryl alcohol, is the major chemical commodity produced from furfural. Furfural is an aldehyde obtained from the hydrolysis of pentosan-rich biomass such as agricultural residues of corn, sugarcane, wheat, oat, cottonseed hulls, rice hulls, birch wood, and hazelnut shells. Almost 85–90% of the furfural produced worldwide is being converted into furfuryl alcohol by a cheap derivatization process.[7] This furanic monomer can be easily polymerized to polyfurfuryl alcohol through cationic condensation.[8-13] However, the characterization of the structure of polyfurfuryl alcohol has always been a difficult task. The acid-driven polymerization process is supposed to comprise two steps: 1) linear chains growth and 2) cross linking of the chains. Two parallel reactions occur during the step 1: a) the condensation of a hydroxyl group of one furfuryl alcohol molecule with the C5-hydrogen of another, leading to sequence I; b) the condensation between two hydroxymethyl groups in scheme II:[14-17]



Scheme 2

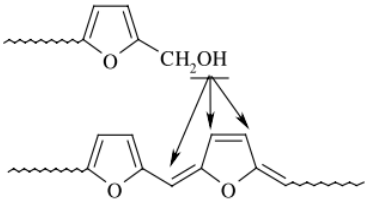
In step 1, species such as shown in scheme III are formed. This could explain the resin color change observed during curing.[12, 18]



Scheme 3

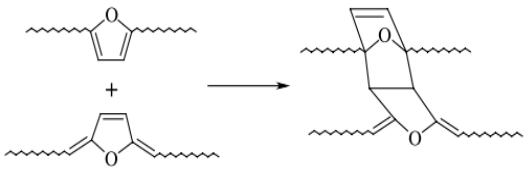
In step 2, structure III becomes the source of reticulation in two ways:

a) As an electrophilic substitution or condensation reactions of cationically active growing chains at the sites associated with conjugation,



Scheme 4

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



Scheme 5

Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets have been tried in 2010, however scanning electron microscope (SEM) images showed that they always had fracture surface and small defects inside the resin.[19]

Tannin/furanic foams, prepared by tannin-furfuryl alcohol-formaldehyde reaction, have been developed and widely researched.[20-25] However, it is always difficult to obtain a solid, well-cured, and non-foamed resin. In this paper, we tried only with tannin and furfuryl alcohol to prepare a 100% "green" solid resin, and compare this with the industrial resins.

Experimental method

Preparation of the resin

Tannin and furfuryl alcohol were mixed well with a magnetic stirrer. Then 65% water solution of Para-toluene-4-sulphonic acid (pTSA) was added as catalyst under magnetic stirrer for 2 minutes. Then leave the mixture at 60 ^{o}C in rotary evaporation under vacuum for 0-2 hours (Pre-polymerization). After that the resin were left in the oven under 60 ^{o}C for 2 days. Finally, raise the temperature of the oven to 100 ^{o}C for another 2 days. The formula and process is shown in Table 1.

Table 1 Formula and the process of the preparation of tannin/ furanic resin

	FA (g)	Tannin (g)	pTSA (mL)	Pre-polymerization	60 ^{o}C	100 ^{o}C
S1	10	10	0.40	2 hours	2 days	2 days
S2	15	5	0.38	0 hour	2 days	2 days
S3	15	5	0.38	1.5 hour	2 days	2 days

SEM

The samples were cut to 5 × 5 × 4 mm^3 for observation in a Hitachi S 4800 Scanning Electron Microscope.

NMR and MALDI-ToF

Tannin/Furanic resins with different pre-polymerization time were analyzed using 400.17 MHz ^{1}H NMR as well as 100.6 MHz ^{13}C NMR on a Bruker Avance 400 spectrometer. For the ^{13}C spectrum, the

signal was cumulated 10000 times with a pulse angle of 6.4 μs and 2 s recycling time.

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

DSC, TMA and TGA

5-10 mg pre-polymerized (1.5 h for pre-polymerization) S3 sample was sealed in hermetic aluminum pans with lids. The polymerization process of the pre-polymerized tannin/furanic resin was examined by differential scanning calorimeter (DSC, Perking-Elmer) from 25 ^{o}C to 240 ^{o}C at a heating rate of 20 ^{o}C/min in a nitrogen atmosphere.

One piece of S3 with dimension of 17×4×6 mm was left into thermomechanical analysis (TMA, Mettier-Toledo AG) from 25 ^{o}C to 300 ^{o}C with a heating rate of 20 ^{o}C/min.

TGA was undertaken in nitrogen atmosphere from room temperature to 900 ^{o}C degree with a heating rate of 5 ^{o}C/min.

Results and discussion

Density and appearance

The density and outlook of the products prepared according to Table 1 are listed in Table 2. Densities of the samples are measured according to ASTM_D792. The cracks in S1 were caused the unreacted

tannin inside, and the bubbles within S2 are are due to the water produced during the self-polymerization. Both cracks and bubbles leaded to lower density than S3. So pre-polymerization is necessary to vapor the water that is produced in the linear polymerization of furfuryl alcohol. The density of tannin/furanic resin is 1.36 g/cm3.

Table 2 Density and appearance of the solid tannin/furanic resin

	Density (g/cm^3)	Outlook
S1	1.26 ± 0.02	Cracks
S2	1.31 ± 0.04	Bubbles
S3	1.36 ± 0.01	Good

More details of the well-cured resin were studied by SEM. The images are shown in Fig. 1 a, b. In Fig. 1 a, the bubbles inside of S2 are mainly in the range of 70-120 μm. However, S3 did not show any bubbles inside the material (See Fig. 1b). The digital photo in Fig. 1 c indicates that the new resin is easy-shaped.

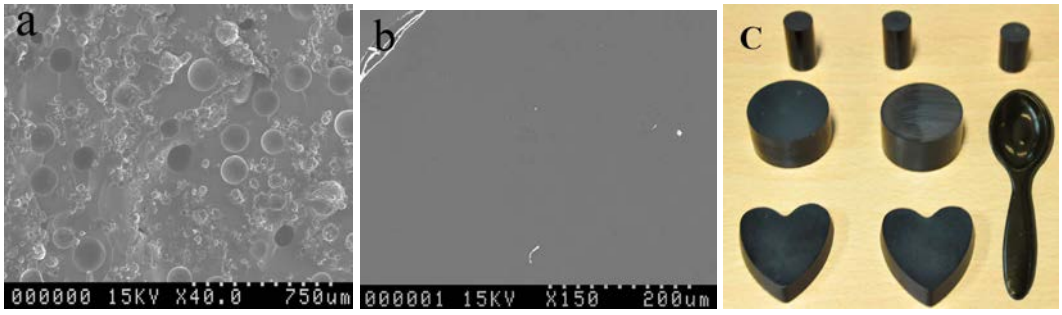


Fig. 1 Images of tannin/furanic resin: a) SEM picture of S2; b) SEM picture of S3; c) digital photo of products of cured tannin/furanic resin

NMR

To investigate the reaction of tannin with furfuryl alcohol, one of the hardened samples was scanned by ^{13}C NMR. The NMR spectrum obtained is shown in Fig 2.

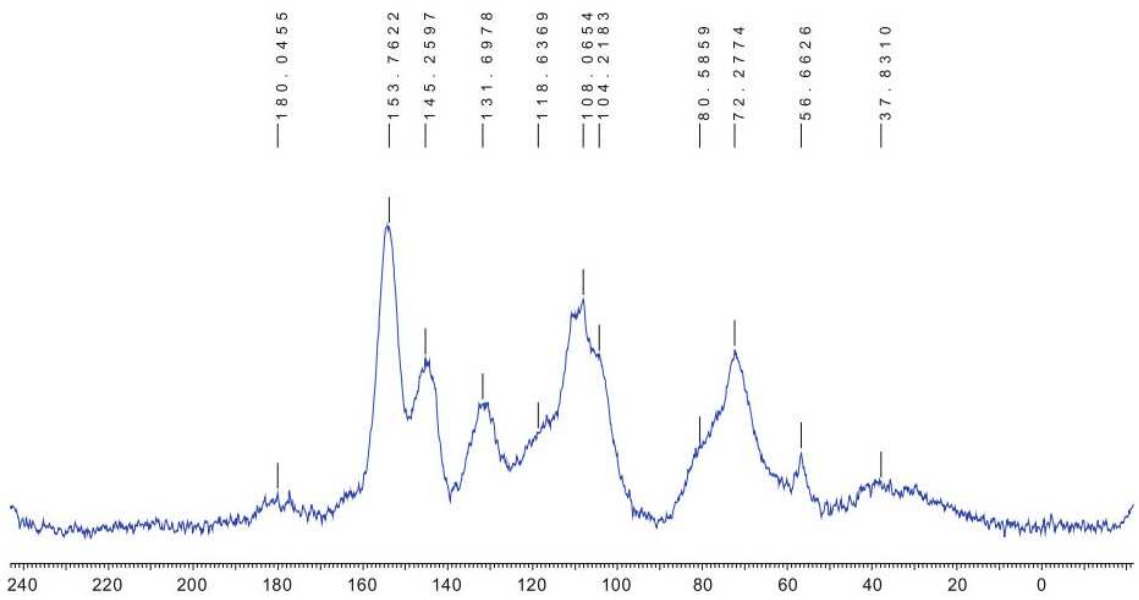


Fig 2 CP-MAS ^{13}C NMR result of tannin/ furanic resin

The peaks most indicative of coreaction are the presence of different kinds of $–CH_2-$ signals in the 30 to 40 ppm region. While this has the immediate appearance of a single very broad peak clear and different peaks are also noticeable. Thus, the signals 30-31 ppm belong to methylene ($-CH_2-$) bridges between two furan structures and between a furan structure and the aromatic ring of tannin. The signal at 38 ppm belongs to the unlinked C4 of the flavonoid heterocyclic ring. The signal at 56 ppm is characteristic of the hydroxymethyl group ($-CH_2OH$) of furfuryl alcohol, indicating that there is still some residual reactivity in the hardened resin. The broad peak between 65 and 75 ppm belongs to the C3 (peak at 72 ppm) of the flavonoid and to the carbohydrate residues present in the tannin extract. The shoulder at 80 ppm belongs to the flavonoid C2. There is a considerable superposition of peaks in the 97-120 ppm range. Thus, the peaks at 104 ppm (a1) and 108 ppm (a2) belongs to carbons of the furfuryl alcohol ring. The peak at 110 ppm is the C4-C8 inter flavonoid linkage while the C4-C6 inter flavonoid linkage signal is superimposed on the a1 signal of the furanic ring. The shoulder at 115-120 ppm belongs equally to the flavonoid C5 without an –OH and to the flavonoid C6 site holding the $–CH_2-$ bridge coming from the reaction between the tannin and the furfuryl alcohol. This wide plateau hides several other flavonoid peaks. The C1 peak of the flavonoid appears clearly at 131 ppm. The peaks centered at 145 ppm represent the C3' and C4' of the flavonoids while the shoulder at 142 ppm is the signal of the unsubstituted site b1 of the furan ring. The peak at 153-154 ppm is the

superposition of different signals, namely the C5 and C7 site carrying a phenolic –OH group (mainly C7 for the type of tannin used) of the flavonoids and substituted b2 site of the furan ring of furfuryl alcohol.

MALDI-ToF

While the reaction products of tannin with formaldehyde are already well identified,[26] the results of a MALDI-TOF analysis of the sequence of products generated by coreaction of furfuryl alcohol with mimosa tannin is shown in Fig. 3 and Table 4.

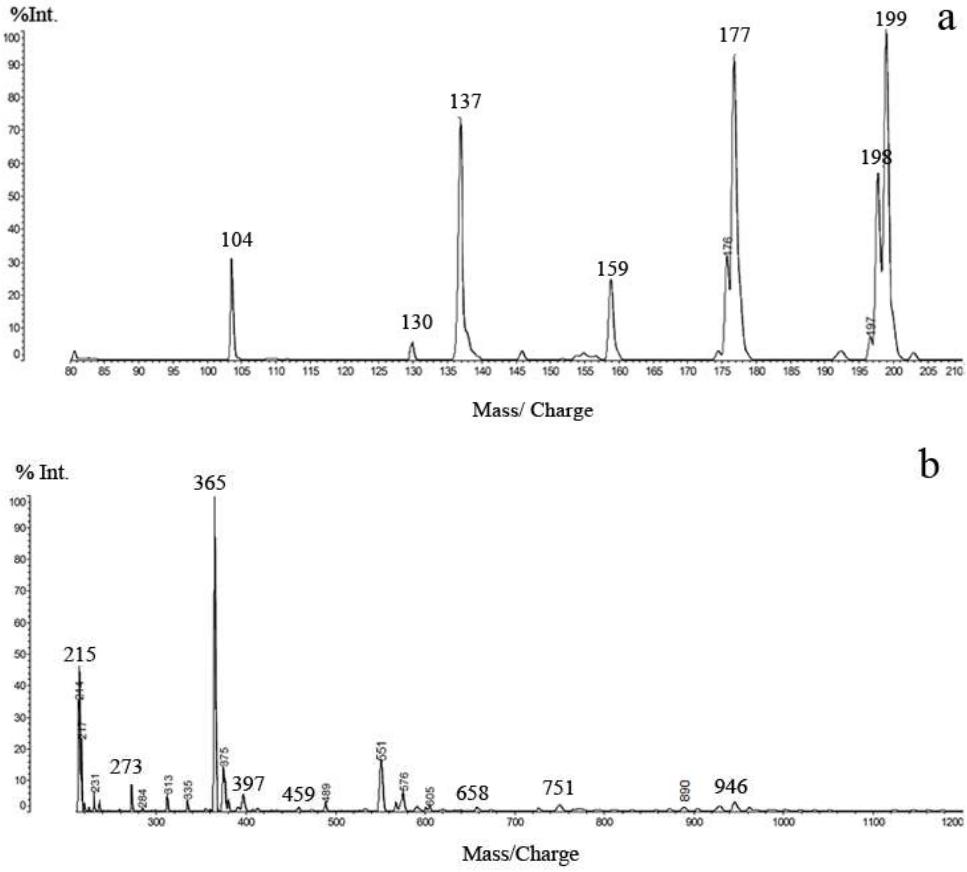
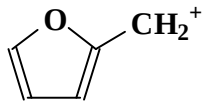
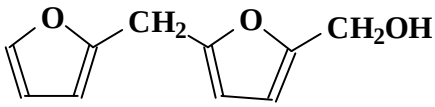
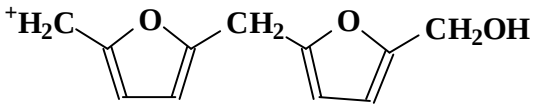
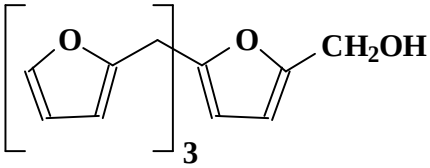
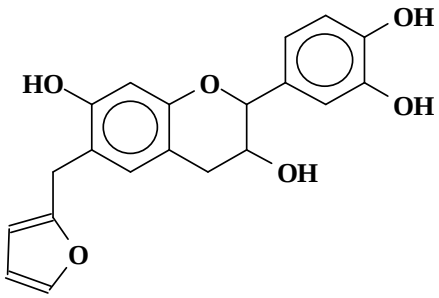


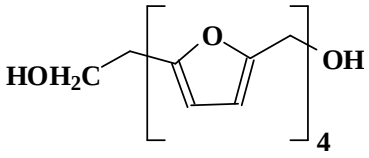
Fig. 3 MALDI-TOF peaks for mimosa tannin + furfuryl alcohol pre-polymer: a) 80-210 Da range, b) 210-1200 Da range

Table 4. Oligomers identified by MALDI-TOF mass spectrometry in the reaction of mimosa tannin + furfuryl alcohol.

Peak (Da) Experimental	Calculated	Species
104	**103**	
198/199	**201**	
215	**215**	
365	**365**	
375	**376**	

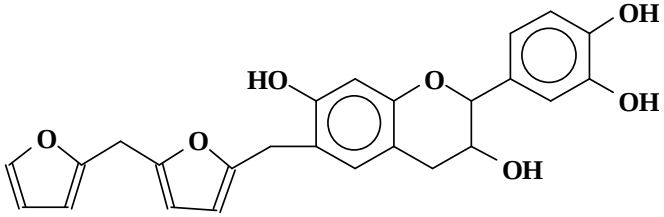
397

401



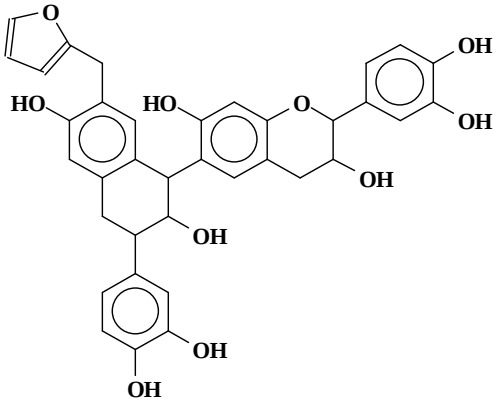
459

457



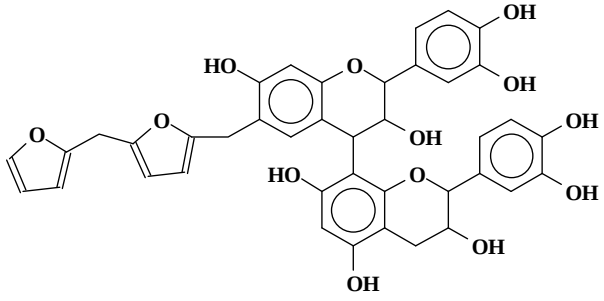
658

651



751

751



946 **946**

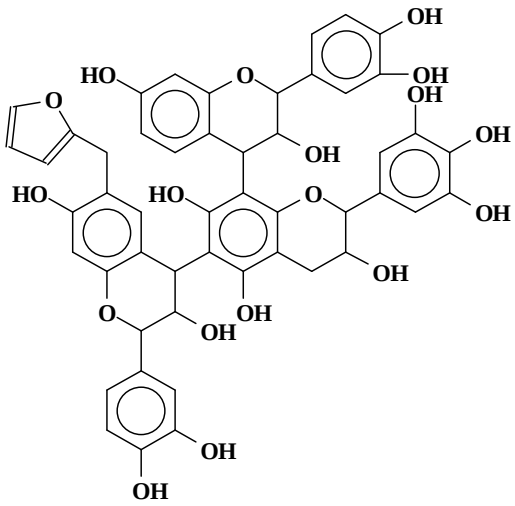
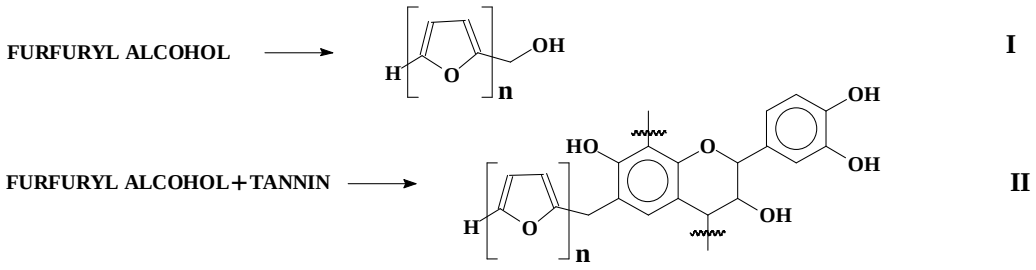


Table 3 shows the different oligomers formed. All the peak values are based on the MW of the species + 23 Da due to the Na^+ of the NaCl matrix used. Both Figs. 3 a, b show peaks at 104 Da, 198/199 Da (Table 3), 215 Da, 365 Da and 397 Da. indicating that the self condensation of furfuryl alcohol does indeed occur. The most common flavonoid repeating units present in extracted mimosa tannins are fisetinidin, robinetinidin and delphinidin.[1] The peak at 375 Da is an oligomer formed by a fisetinidin monomer reacted with furfuryl alcohol. And at 658 Da the oligomer is formed by a fisetinidin dimer reacted with one furfuryl alcohol. The whole series of oligomers at 375 Da, 458 Da, 658 Da, 751 Da and 946 Da was identified as products of coreaction between flavonoid monomers, dimers and trimers characteristic of mimosa tannin with furfuryl alcohol and furfuryl alcohol prereacted oligomers.

For tannin + furfuryl alcohol, the reactions can be summarized as scheme 6.



Scheme 6. Proposed reaction scheme of tannin+ furfuryl alcohol

Thermal analysis

For phenol-formaldehyde resins[27-29] and phenol-urea-formaldehyde resins,[30] the curing process shows two peaks in the differential scanning calorimetry (DSC) curve at higher or lower pH. However, in the pH middle range (pH of about 11) they show a broad peak and a separate sharp peak. This appearance is supposed to be caused by different reaction mechanisms. The polymerization of furfuryl alcohol alone may also show two peaks depending on the pH value.[7, 31, 32] In Fig. 4, The DSC curve for a tannin/furanic solid resin also shows an broad exothermic peak and a distinct, sharp exothermic peak, the first from 53 ^{o}C to 60 ^{o}C, and the second at 149 ^{o}C. The first peak is likely due to the linear self-polymerization of furfuryl alcohol and its copolymerization with the tannin. The second, sharp peak is supposed to be caused by oligomers cross-linking.

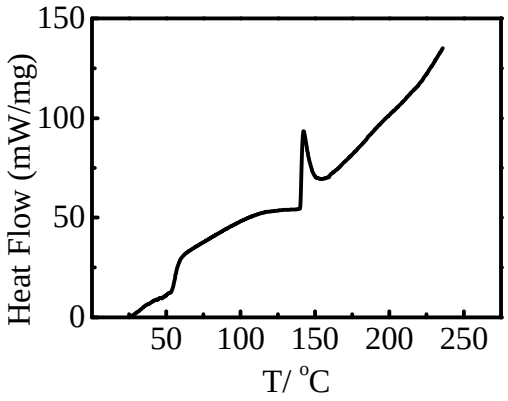


Fig 4. DSC thermograms of the curing process of a tannin/furanic thermoset under nitrogen.

Determining the glass transition temperature (T_g) of a polymer is of interest. If we take as Tg of the tannin/furan resin the peak of tanδ (tanδ = E''/E'), the thermo mechanical analysis (TMA) results in Fig. 5 indicate T_g of this resin to be 211^{o}C. However, for phenolic resins, even after modification by benzoxazine and epoxy,[33, 34] or by silica hybrids,[35] the T_g of the resin is still lower than 180 ^{o}C. Moreover, the T_g of polyfurfuryl alcohol is only 150 ^{o}C, and the T_g of polyfurfuryl alcohol/lignin systems is 87-101 ^{o}C.[19, 36] This means that the rigidity of the structure of the tannin molecule sharply increases the T_g of the final material. This is a rather high T_g value when compared to other polymers (polyurethane is 78-130 ^{o}C, polystyrene is 100 ^{o}C, polycarbonate is 145 ^{o}C, and polyvinyl carbonate is 81 ^{o}C).[37, 38]

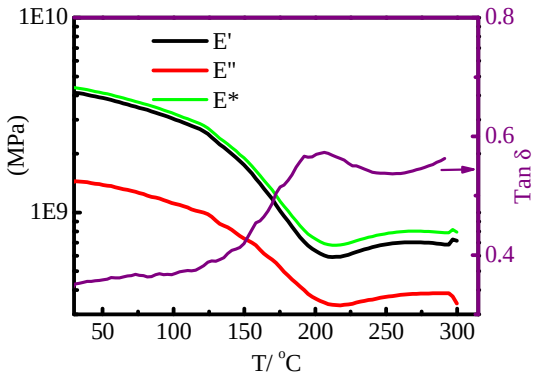


Fig. 5. Thermo mechanical analysis (TMA) spectra of cured tannin/furanic plastics from 30°C - 300 °C under nitrogen.

The thermogravimetric analysis (TGA) results for the tannin/furanic thermoset are shown in Fig. 6. Fig. 6 indicates that under nitrogen atmosphere the weight loss at 95% of original weight occurs at 244 °C (at 240 °C in air, data not shown here), and the carbon yield at 900 °C is as high as 52% (The value remains the same even when the samples were kept at 900 °C for 2 hours). The differential thermal analysis (dW/dt, DTA) in Fig. 6 shows that the most maximum weight loss rate of tannin/furanic resin is only 0.69% per minute at 415 °C.

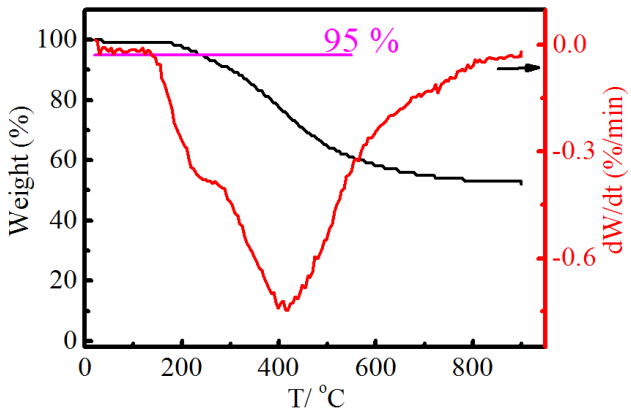


Fig. 6 TGA thermogram of cured tannin/furanic thermoset from 30 °C - 900 °C under nitrogen.

Mechanical properties

The Brinell hardness was measured following the ISO 6056-1 norm, with a 10mm ball diameter and a 250 kgf (2452 N) loading. The measured value was 23 HBS. Comparing this value with hardness

values for industrial plastics, such as acrylics = 20 HBS, polystyrene= 25 HBS, polyvinyl chloride = 20 HBS and polyethylene 2 = HBS,[39] this new tannin/furanic resin reveals itself to be very hard plastic.

Compression of the tannin/furanic hard plastic was measured according to ASTM_D695-10 norm. With a very high T_g, the tannin/furanic hard plastic shows a typical brittle thermosetting material behavior (Fig. 7). Breaking strength and Young's modulus under tensile and compression forces are shown in Table 5. Fig. 7 and Table 5 indicate that the tannin/furanic hard plastic has very high compression resistance and Young's modulus.

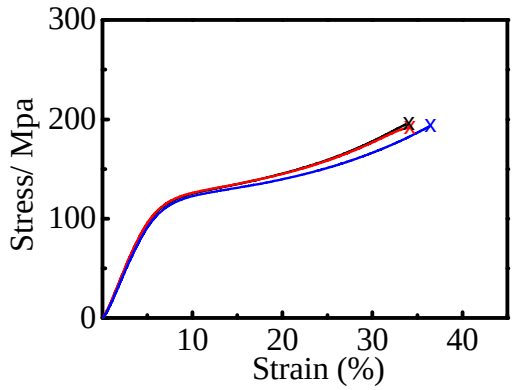


Fig 7. Stress – strain curves of tannin/furanic resin under compression

Table 5 Break strength and Young's modulus of tannin/furanic resin under compression

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

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

Acknowledgments

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

Conclusions

In this paper, a new bioresources material is presented- tannin/furanic resin. At the catalyst of acid, with 10 g of furfuryl alcohol and 3 g of tannin were pre-polymerized in rotary evaporator at 65 ^{o}C for 2 hours. And then, the pre-polymer was transferred to an oven with 60 ^{o}C for 2 days and then change the temperature of the oven to 100 ^{o}C for another 2 days. Confirmed by SEM, no crack and no bubble showed in the final product.

The new tannin/ furanic has an excellent thermal resistance- the T_g of tannin/ furanic resin is as high as 211 ^{o}C, and 95 % weight loss is as high as 244 ^{o}C and 240 ^{o}C in nitrogen and air atmosphere, respectively. The maximum weight loss rate is only 0.69% per minute at 415 ^{o}C. The char yield is up to 52%, which indicates an excellent carbon precursor.

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

The last but no the least, the tannin/ furanic resin is a low cost and environment friendly resin, so it is very prospective further industrial product.

Notes and references

[a] LERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France.

Email: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr

[b] Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS LRC 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, France

Contact information: ENSTIB-LERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France.

1. A. Pizzi, *Tannin based wood adhesives, Chapter 4 in Wood Adhesives: Chemistry and technology*, Marcel Dekker, New York, 1983.
2. A. Pizzi, *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Deeker, New York, 1989.
3. H. Pasch, A. Pizzi and K. Rode, *Polymer*, 2001, **42**, 7531-7539.
4. T. D. du Rossouw and A. Pizzi, *Jounal of Polymer Science*, 1980, **18**, 3323-3343.
5. A. Pizzi, *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Deeker, New York, 1983.
6. A. Pizzi, *Advanced wood adhesives technology*, Dekker, New York, 1994.
7. N. Guigo, A. Mija, L. Vincent and N. Sbirrazzuoli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**, 5359-5366.
8. R. González, R. Martínez and P. Ortíz, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1992, **13**, 1-9.
9. R. González, J. M. Figueroa and H. González, *Eur Polym J*, 2002, **38**, 287-297.
10. R. González, J. Rieumont, J. M. Figueroa, J. Siller and H. González, *Eur Polym J*, 2002, **38**, 281-286.
11. R. González, R. Martínez and P. Ortiz, *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, **193**, 1-9.
12. M. Choura, N. M. Belgacem and A. Gandini, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3839-3850.
13. T. Kim, R. S. Assary, C. L. Marshall, D. J. Gosztola, L. A. Curtiss and P. C. Stair, *Chemcatchem*, 2011, **3**, 1451-1458.
14. A. P. Dunlop and F. N. Peters, *The furans*, Reinhold Pub. Corp., 1953.
15. J. T. Barr and S. B. WALLON, *Journal of Applied Polymer*, 1971, **15**, 1079-1090.
16. A. H. Fawcett and W. Dadamba, *Die Makromolekulare Chemie*, 1982, **183**, 2799-2809.
17. I. S. Chuang, G. E. Maciel and G. E. Myers, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1087-1090.
18. A. L. Montero, L. A. Montero, R. Martínez and S. Spange, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2006, **770**, 99-106.
19. N. Guigo, A. Mija, L. Vincent and N. Sbirrazzuoli, *Eur Polym J*, 2010, **46**, 1016-1023.
20. A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi and J. Torero, *Polym Degrad Stabil*, 2011, **96**, 477-482.
21. N. E. Meikleham and A. Pizzi, *J Appl Polym Sci*, 1994, **53**, 1547-1556.
22. G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi, G. Du, V. Fierro and A. Celzard, *Bioresource Technol*, 2009, **100**, 5162-5169.

23. G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi and A. Celzard, *Carbon*, 2009, **47**, 1480-1492.
24. X. Li, H. A. Essawy, A. Pizzi, L. Delmotte, K. Rode, D. Nouen, V. Fierro and A. Celzard, *J Polym Res*, 2012.
25. X. Li, A. Pizzi, C. Lacoste, V. Fierro and A. Celzard, *Bioresources*, 2012, **8**, 743-752.
26. A. Pizzi, H. Pasch, A. Celzard and A. Szczurek, *J Adhes Sci Technol*, 2012.
27. R. A. Tatara, K. A. Rosentrater and S. Suraparaju, *Ind Crop Prod*, 2009, **29**, 9-15.
28. L. Tonge, J. Hodgkin, A. Blicblau and P. Collins, *J Therm Anal Calorim*, 2001, **64**, 721-730.
29. R. Bindu, C. Nair and K. Ninan, *J Appl Polym Sci*, 2001, **80**, 1664-1674.
30. G. He and N. Yan, *J Appl Polym Sci*, 2005, **95**, 1368-1375.
31. J. Milkovic, G. E. Myers and R. A. Young, *Cellulose chemistry and technology*, 1979, **13**, 651-672.
32. N. Herold, T. Dietrich, W. J. Grigsby, R. A. Franich, A. Winkler, B. Buchelt and A. Pfriem, *Bioresources*, 2013, **8**, 1064-1075.
33. H. Ishida and H. Y. Low, *Macromolecules*, 1997, **30**, 1099-1106.
34. S. Rimdusit and H. Ishida, *Polymer*, 2000, **41**, 7941-7949.
35. C. L. Chiang and C. C. M. Ma, *Polym Degrad Stabil*, 2004, **83**, 207-214.
36. H. Deka, M. Misra and A. Mohanty, *Ind Crop Prod*, 2013, **41**, 94-101.
37. T. Hatakeyama, Y. Matsumoto, Y. Asano and H. Hatakeyama, *Thermochimica Acta*, 2004, **416**, 29-33.
38. V. R. Gowariker, V. R. Gowariker, N. Viswanathan and J. Sreedhar, *Polymer science*, New Age International, 1986.
39. T. L. Richardson and E. Lokensgard, *Industrial plastics: Theory and applications*, Cengage Learning, 2004.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à terminer mes études dans de très bonnes conditions à l'ENSTIB.

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. Antonio Pizzi, mon directeur de thèse, qui m'a donné beaucoup d'aide et a répondu régulièrement à mes questions tout au long de mes études de Doctorat. Pendant ces trois années, j'ai vraiment beaucoup appris avec lui, non seulement des connaissances professionnelles mais aussi les attitudes à avoir face à des résultats pas toujours optimaux. Ses encouragements et sa confiance, comme des trésors précieux, seront toujours dans ma mémoire.

Je remercie également la Dr. Vanessa Fierro et le Pr. Alain Celzard, mes co-encadrants, qui m'ont donné beaucoup d'aide pour le démarrage de mon projet professionnel en Doctorat. Ils étaient toujours très patients avec moi quand j'avais besoin d'aides et de conseils.

Je tiens particulièrement à remercier le Pr. Hisham Essawy et la Dr. Beatrice George, qui m'ont beaucoup soutenu pendant mes études.

Aussi à mes amis: Annie, Andrzej and Anna, Alix, Arnaud, Alicia, César and Karin, Clément, Carmen, Cecilia, Flavia, Gisèle, Liudmila, Paola and Jérôme, Prasanta, Sebastien, Tran Dong, Tran Van Dang, Marion, Maxime, Marie-Christine, Ummi, Weigang, Xavier, et Zhou. Grâce à leurs sympatiques et à leurs chaleureux, j'ai passé une période très heureuse à Epinal.

Finalement je tiens à exprimer des remerciements particuliers à ma famille : mes parents, ma sœur et ma copine Wang Qi pour leur encouragement et leur soutien.

Liste des Publications

1. Basso, M.C., **Li, X.**, Fierro, V., Pizzi, A., Giovando, S. and Celzard, A. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. ***Advanced Material Letters*** 2011. 2(6), 378-382.

2. **Li, X.**, Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A. Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams. ***Carbon*** 2012. 50(5), 2026-2036.

3. **Li, X.**, Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A. Chemical modification of Tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. ***Maderas-Ciencia Y Tecnologia*** 2012. 14(3), 257-265.

4. **Li, X.**, Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V. and Celzard, A. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. ***Industrial Crops and Products*** 2012. 37(1), 389-393.

5. **Li, X.**, Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V. and Celzard, A. Insulation rigid and elastic foams based on albumin. ***Industrial Crops and Products*** 2012. 37(1), 149-154.

6. **Li, X.**, Pizzi, A., Lacoste, C., Fierro, V. and Celzard, A. Physical properties of tannin/furanic resin foamed with different blowing agents. ***Bioresources*** 2013. 8(1), 743-752.

7. **Li, X.**, Srivastava, V.K., Pizzi, A., Celzard, A. and Leban, J. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. ***Industrial Crops and Products*** 2013. 43, 636-639.

8. Zhou, X., Pizzi, A., Sauget, A., Nicollin, A., **Li, X.**, Celzard, A., Rode, K. and Pasch, H. Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the coldset tannin adhesive to assemble them. ***Industrial Crops and Products*** 2013. 43, 255-260.

Publications acceptées

9. **Li, X.**, Essawy, H.A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Nouen, D., Fierro, V. and Celzard, A. Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester). ***Journal of Polymer Research*** 2012.

10. Zhou, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., **Li, X.**, Rode, K., Radke, W. and Du, G. Upgrading of MUF adhesives for particleboard production using oligomers of hyperbranched poly(amine-ester). ***Journal of Adhesion Science and Technology*** 2012.

Publications soumises

11. **Li, X.**, Nicollin, A., Pizzi, A., Zhou, X., Sauget, A., and Delmotteb L., Natural tannin/furanic thermosetting moulding plastics. ***RSC Advanced***

12. **Li, X.**, Pizzi, A., Celzard, A. and Fierro, V., Formaldehyde-free prorobitenidin/profisetinidin tannin/furanic foams based on alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde. En attente de certification finale du brevet.

Brevet

Li, X., Pizzi, A., Fierro, V., and Celzard, A. Mousses naturelles tannin-furaniques utilisant un aldéhyde alternatif au formaldéhyde ‘glutaraldehyde’, Demande de brevet français Nr. 1350358, déposée 16 janvier (2013)

Sommaire

1 INTRODUCTION 5

1.1 Les tannins 5

1.1.1 Rôle naturel et propriétés 5

1.2.1 Classification générale des tannins 7

1.1.3 Réactivité 12

1.2 L'alcool furfurylique 23

1.2.1 La source de l'alcool furfurylique 24

1.2.2 Réactivité de l'alcool furfurylique 25

1.2.3 Réactivité de l'alcool furfurylique avec le formaldéhyde 27

1.2.4 Réactivité de l'alcool furfurylique avec les tannins 27

1.3 Les mousses solides 29

1.3.1 Classification, propriétés et applications 31

1.3.2 Les mousses à base de tannins 33

1.4 Les mousses de carbone 42

1.4.1 Les charbons actifs 45

1.4.2 Le carbone vitreux 45

1.4.3 Les mousses de carbone 46

1.4.4 Les mousses de carbone à base de tannins 48

1.5 Objectifs de cette thèse 56

2 REFERENCES 57

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS 65

3.1 Modification et caractérisation de mousses tannin/furanique 67

3.1.1 La modification des mousses rigides à base de tannins par des isocyanates et des polyuréthanes 67
3.1.2 Etudes de la structure cellulaires des carbones vitreux 79
3.1.3 Modification des mousses rigides à base de tannins en utilisant des oligomères d'un polymère hyperramifié (ester-amine) 93
3.1.4 Mousses rigides tannin/ furanique renforcées par des nanotubes de carbone 119
3.1.5 Propriétés physiques des mousses tannin/furanique avec différents agents gonflants 125

3.2 Mousses rigides à bases de tannins sans formaldéhyde 137
3.2.1 Mousses vertes, sans formaldéhyde, pour l'isolation thermique 137
3.2.2 Mousses rigides à base de tannins de type prorobitenidine/profisetinidine sans formaldehyde 143

3.3 Synthèse et caractérisation de mousses à base de proteines (albumine) 177
3.3.1 Mousses rigides et élastiques à base d'albumine pour isolation thermique 177
3.3.2 Mousses élastiques à base de tannins naturels et protéines biosourcées 185

4 CONCLUSIONS GENERALES 193

4.1 Structure cellulaire 193

4.2 Propriétés mécaniques 193

4.3 Mousses sans formaldéhyde 194

4.4 Les mousses à base d'albumine 194

4.5 Perspectives 195

5 APPENDICES 197

5.1 Panneaux sandwich mousse de tannin/composites assembés avec un adhésif à froid à base de tannin 197

5.2 Plastiques thermodurcissables tannin/furanique pour moulage 205

RESUME

Les mousses solides, en raison de leur faible densité et de leur structure cellulaire, sont des produits commerciaux ayant de plus en plus d'intérêt. Depuis quelques décennies, différentes méthodes pour préparer des mousses à base de matières biosourcées ont été préparées et caractérisées, telles que la lignine, l'amidon et les tannins. Du fait de leur faible coût, de leur bonne résistance à la compression, de leur fort pouvoir isolant et de leur résistance au feu, les mousses tannin/furanique constituent une alternative très intéressante aux mousses phénoliques et aux polyuréthanes dans diverses applications. Par ailleurs elles sont constituées à 95 % de matériaux naturels et sont composées de deux matières premières principales : a) des tannins flavonoïdes de type prorobinetinidine ou profisétinidine notamment issus d'écorce ou de bois d'arbres et b) de l'alcool furfurylique obtenu par réduction catalytique du furfural, un dérivé naturel obtenu par l'hydrolyse de sucres issus de déchets agricoles.

Cependant, les mousses tannin/furanique sont : a) moins résistantes mécaniquement que les mousses synthétiques telles que phénoliques et polyuréthanes; b) potentiellement toxiques si le formaldéhyde utilisé pour les formuler est libéré dans l'environnement ; c) par ailleurs, des mousses légèrement élastiques seraient un plus. Dans cette thèse, des modifications et les caractérisations associées des mousses tannin/furanique sont apportées pour résoudre ces défauts. Ce travail a été réalisé en quatre étapes principales :

1) Etude et compréhension de la relation structure – propriétés des mousses. Dans ce but, les agents gonflants tels que le diéthyléther, le pentane, et des isocyanates et des polyuréthanes ont été particulièrement étudiés.
2) Du noir de carbone, des nanotubes de carbone, de l'argile micronisé, des oligomères d'un polymère hyperramifié (ester-amine), des isocyanates et des polyuréthanes ont été ajoutés dans les formulations des mousses pour tenter d'améliorer leurs propriétés mécaniques et modifier leurs structures cellulaires.
3) Le glutaraldéhyde et le glyoxal ont été essayés pour remplacer le formaldéhyde et préparer ainsi des mousses exemptes de formaldéhyde.
4) Une nouvelle mousse, la mousse d'albumine, a été préparée, caractérisée et optimisée.

1 Introduction

1.1 Les tannins

1.1.1 Rôle naturel et propriétés

Les tannins sont des substances naturelles polyphénoliques utilisés par les plantes pour se défendre des insectes et des champignons. Ils sont des produits qui se trouvent dans toutes les plantes en différentes proportions. Les écorces des arbres, plus particulièrement la partie interne, et le peau de raisin, contiennent en général la quantité la plus significative, mais les tannins sont présents dans l'ensemble du cytoplasme de toutes les cellules végétales (Haslam, 1989) (figure 1). Les tannins sont considérés comme étant le quatrième groupe de composés d'origine végétale le plus abondant après la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, représentant ainsi une part importante du carbone de la biomasse terrestre (Hernes & Hedges, 2000; Kraus et al., 2003).

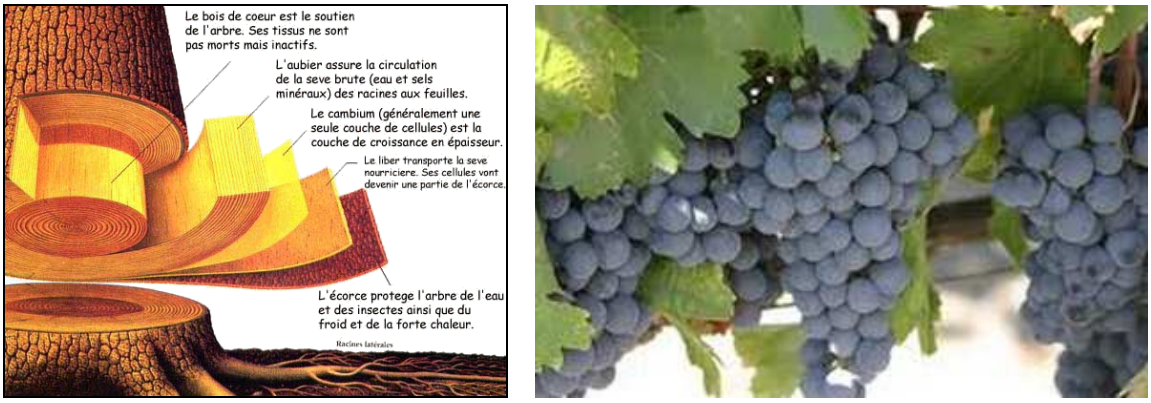


Figure 1 Les extractibles se trouvent principalement dans l'écorce et les peaux de raisin.

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



Foret



Bois



découpage du bois



Ecorces

Extraction du tannin

Préconcentration et décantation des bouillons + Concentration des bouillons



Séchage par atomisation

Figure 2 Procédé traditionnel d'extraction de tannins.

stockent leurs tannins dans toute la structure. Dans la figure 2, un exemple de procédé d'extraction de tannin à partir d'écorces est présenté (Navarrete, 2011; Tondi, 2009).

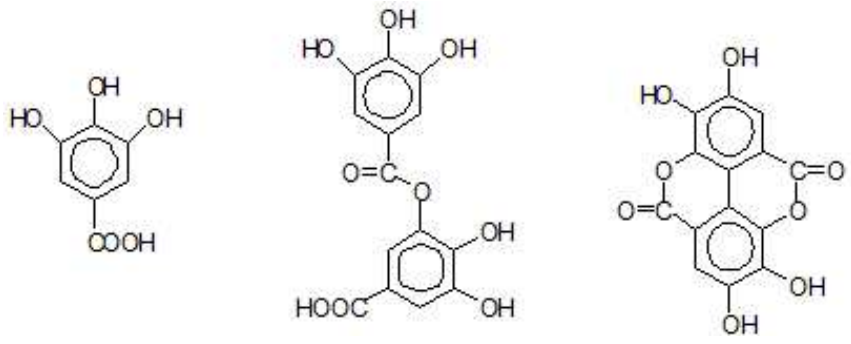
1.2.1 Classification générale des tannins

La structure chimique de tannins est très variable, mais comporte toujours une partie polyphénolique; Du point de vue de la composition chimique, on distingue deux grandes familles de tannins: les tannins hydrolysables et tannins condensés.

1.1.2.1 Tannins hydrolysables

Les tannins hydrolysables, comme la dénomination l'indique, sont constitués de produits phénoliques simples: ce sont des esters d'acide gallique et de ses dimères (acide digallique, acide ellagique) et de monosaccharides (surtout le glucose). Les tannins hydrolysables sont souvent divisés en gallotannins, conduisant à de l'acide gallique après hydrolyse ou en ellagitannins libérant de l'acide ellagique après hydrolyse (Jurd, 1962) (figure 3).

Des tannins hydrolysables ont déjà été utilisés comme substituts partiels du phénol dans la fabrication de résines phénol formaldéhyde (Kulvik, 1977; Kulvik, 1976), néanmoins leur utilisation est limitées au domaine des colles du fait de leur basse réactivité avec le formaldéhyde. L'utilisation des tannins hydrolysables de châtaignier et de tara est importante dans l'industrie du tannage.



Acide gallique Acide digallique Acide ellagique

Figure 3 Différents types de tannins hydrolysables

1.1.2.2 Tannins condensés

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 & Roux, 1963; Roux & Paulus, 1961) et à des carbohydrates, dont la plus ou moins grande proportion influence la viscosité et la réactivité du tannin. Il est possible d'obtenir deux types d'anneau A et deux types d'anneau B : Anneau A type résorcinol et anneau B type catéchol : profisetinidine (l'élément de base est le fisetinidol), comme le montre le schéma dans figure 4.

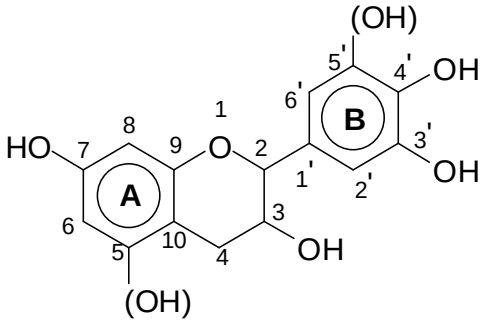


Figure 4 Schéma d'un flavonoïde et sa numérotation

Ce type de tannins est produit dans le métabolisme normal des végétaux ce qui explique qu'ils sont considérés comme physiologiques et sont largement distribués dans le monde végétal (Pizzi, 1983). Ils peuvent être présents dans les écorces, les tiges, le phloème, les graines, les feuilles et aiguilles des plantes dicotylenes (Zucker, 1983). Ils sont toujours constitués d'un mélange de quatre types de polyflavonoïdes (figure 5) en proportions diverses.

Ainsi, pour les noyaux A, la fréquence de noyau de type phloroglucinol par rapport au type résorcinol permet de prévoir la réactivité du tannin avec un aldéhyde et de présager de la qualité du réseau d'enchevêtrement. Pour le noyau B, la fréquence des noyaux de type pyrogallol par rapport au type catéchol influe sur l'ouverture de l'hétérocycle pyranique et détermine le type de réarrangement à envisager pour la structure sous conditions alcalines ou basiques (Pizzi & Stephanou, 2003a; Pizzi & Stephanou, 2003b).

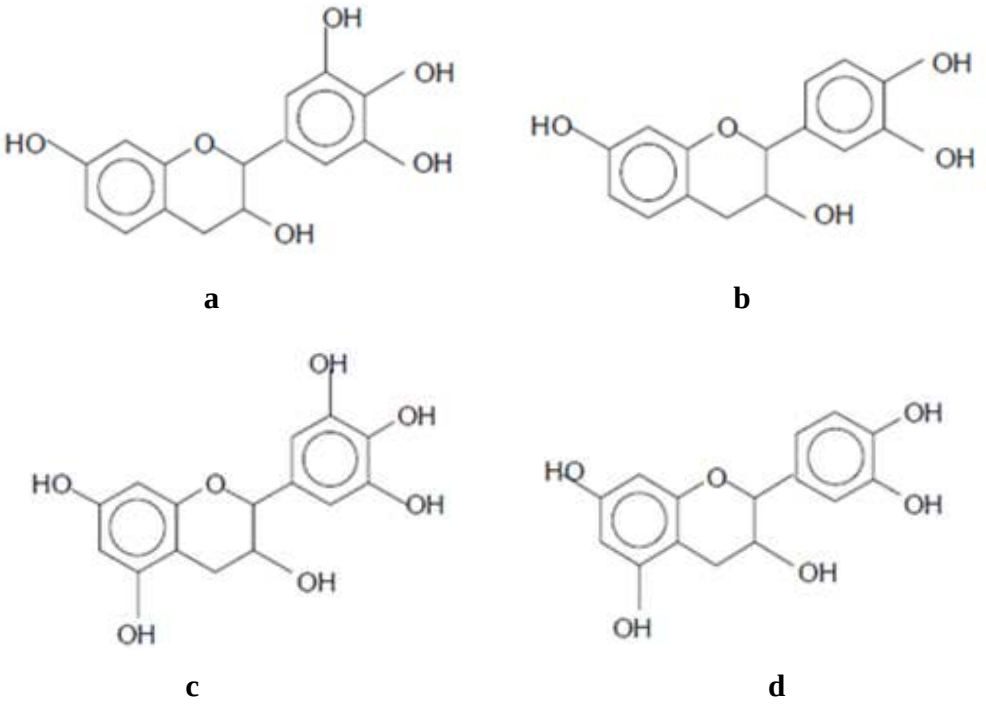


Figure 5 Quatre représentations possibles des structures de type monoflavonoïde (Pizzi 1983). [a] Noyau A de type résorcinol et noyau B de type pyrogallol; [b] noyau A de type résorcinol et noyau B de type catéchol; [c] noyau A de type phloroglucinol et noyau B de type pyrogallol; [d] noyau A de type phloroglucinol et noyau B de type catéchol.

Une technique d'analyse ^{13}C RMN des tannins condensés a permis de mettre en évidence les types de polyflavonoïdes rencontrés pour un tannin déterminé. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de différencier les prodelphinidines des procyanidines, ni les prorobinetinidines des profisetinidines (Thompson & Pizzi, 1995). C'est la raison pour laquelle on compare [prodelphinidines + procyanidines] à [prorobinetinidines + profisetinidines]. Ces tannins sont des polyflavonoïdes de nature polyphénolique qui peuvent durcir par réaction avec le formaldéhyde (Pizzi, 1983) au par autocondensation induite (Meikleham & Pizzi, 1994).

De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de ces tannins condensés (Roux, 1972; Roux et al., 1975). Ils sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles: colles pour produits bois ou teintures pour cuir (Pizzi, 1983). Ils sont composés majoritairement d'unités répétées de flavan-3-ols,

comme profisétidine, prorobinétidine, procyanidine, prodelphinidine, et de petites fractions de sucres simples et autres polysaccharides, des carbohydrates, ainsi que des traces d'amino et imino acides. 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 du noyau 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 entre elles par des liasons C4-C6 ou C4-C8. La première liaison prédomine dans les tannins composés principalement de profisétidines [résorcinol noyau-A: catéchol noyau-B] et prorobinétidines [résorcinol noyau A: pyrogallol noyau-B]. Par ailleurs, les unités répétées dans les procyanidines [phloroglucinol noyau-A; catéchol noyau-B] et prodelphinines [phloroglucinol noyaux A; pyrogallol noyau-B] sont liées aux liaisons C4-C8 (Meikleham & Pizzi, 1994; Pizzi, 1994). On parle réellement de tannins condensés pour une répétition de 3 à 8 unités de flavonoïdes.

Les centres nucléophiles dans le noyau A de l'unité flavonoïde tendent à être plus réactifs que ceux présents dans le noyau B. Ceci est dû aux substituts hydroxyles voisins, qui entrainent une activation dans le noyau B sans effets spécialement localisés contrairement à ceux observés dans le noyau A (Pizzi & Mittal, 2003). Les C6 et/ou C8 libres dans le noyau A sont les sites qui réagissent avec le formaldéhyde, du fait de leur forte nucléophilie pour former des colles.

Les carbohydrates simples (hexoses, pentoses et disaccharides) ainsi que des glucuronates complexes (gommes hydrocolloïdales) sont souvent présents en quantités suffisamment élevées pour influencer les propriétés physiques et chimiques (viscosité, réactivité).

Les tannins condensés constituent plus de 90% de la production mondiale des tannins (actuellement de 220 000 tonnes par an); ils se sont révélés, par ailleurs, très intéressants dans la préparation d'adhésifs et de résines car les réseaux polymères formés sont denses et présentent de bonnes propriétés.
Les tannins condensés suivants sont commercialement exploités (Pizzi, 1994):

- Acacia [mimosa, extraction à partir de l'écorce]. L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride acétique et de la soude caustique;

- Schinopsis [québracho, extraction à partir du bois]. L'extrait utilisé pour les colles est modifié avec de l'anhydride maléique et de la soude caustique;
- Tsuga [Hemlock, extraction à partir de l'écorce];
- Rhus [extrait de Sumac];
- Pinus [Pin radiata, extraction à partir de l'écorce].

Il convient de citer également les tannins extraits de diverses variétés de pin et de pécan (Carya Illinoensis).

Table 1 Classification des différents types de tannins condensés(Tondi, 2009)

Extraits	*Types des flavonoïdes*	*Enchaîne ment*	*Degré de polymérisation*	*Aspect*
Mimosa (*Acacia Mearnsii ou mollissima*)	prorobinetinidine	4-6	Elevé	
Quebracho (*Schinopsis Balansae*)	profisetinidine	4-6	Elevé	
Pin (*Pinus Radiata*)	procyanidine	4-8	Très Elevé	
Pecan (*Carya Illinoensis*)	procyanidine	4-8	Très Elevé	
Gambier (*Uncaria Gambir*)	procyanidine	4-8	Bas	

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

1.1.3 Réactivité

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. La bromation se produit préférentiellement en C8 sur la [+]-tétra-O-méthylcatéchine (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 devient 8>6>>6' (figure 6A). Cependant, pour le résorcinol équivalent, cas de la [-]-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient 6>8>>6' (figure 6B).

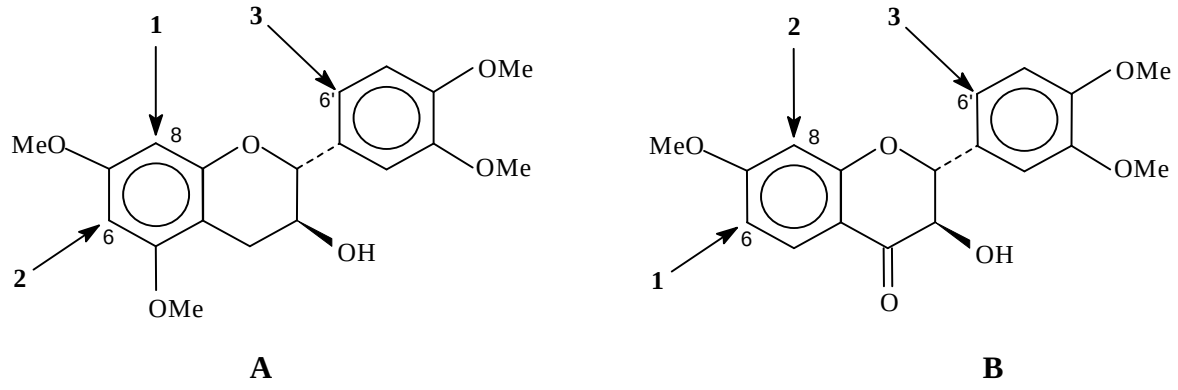


Figure 6 Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation

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

des biflavonoïdes, et confirmée par les réactions de modèles phénoliques, n'est cependant pas respectée à un degré de réticulation supérieur.

1.1.3.1 Avec aldéhydes

Le formaldéhyde réagit avec des tannins pour amorcer la polymérisation à travers des ponts méthylène dans les sites actifs des molécules de flavonoïdes, principalement les noyaux A (figure 7) (Pizzi & Mittal, 2003). 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 [≈ 10] (Roux et al., 1975). Ceci est dû aux groupements hydroxyles qui provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A. Parfois, les noyaux B de type catéchol sont réactifs à températures plus élevées (Osman & 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 & Roux, 1978).

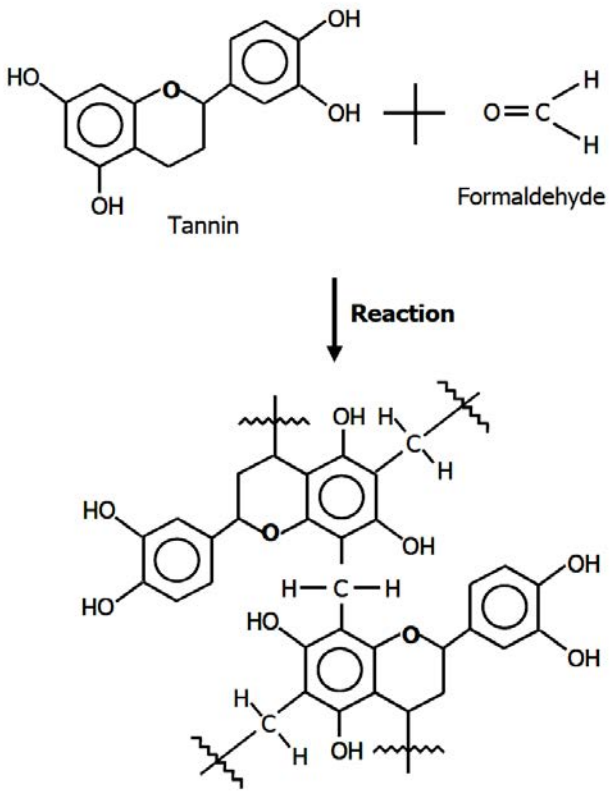


Figure 7 Mécanisme de réaction entre un tannin et le formaldéhyde

Il a été démontré que les tannins polyphénoliques réagissent avec le formaldéhyde, même à température ambiante. Toutefois, la réactivité de différents tannins varie considérablement (Roffael et al., 2000). Pendant la réaction des tannins polyflavonoïdes avec le formaldéhyde, deux réactions compétitives peuvent se produire : (i) La réaction de l'aldéhyde avec les tannins condensés à proprement parler; (ii) la formation d'un nombre important de ponts de type méthylène éther (-CH_2OCH_2-) instables à partir du formaldéhyde non réagi. Ces ponts sont aisément réarrangés pour former des ponts méthylène [-CH_2-] avec libération de formaldéhyde (Pizzi & Mittal, 2003).

En pratique, seuls les noyaux A interviennent dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, il suffit d'un faible degré de condensation avec le formaldéhyde pour que la taille et la configuration des molécules de tannins leur imposent l'immobilité, ceci à un point tel que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir un pont de type méthylène (Roux et al., 1975). Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où des faiblesses et fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tannins-formaldéhyde. Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont capables de réagir avec le formaldéhyde (Pizzi, 1977). Ainsi, lors de l'étude de molécules modèles à température ambiante, Pizzi a observé la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de trimères résorcinol-formaldéhyde. Ceci indique qu'en dépit d'une participation limitée des noyaux B dans la formation d'un réseau tridimensionnel tannin-formaldéhyde, un tel réseau reste toujours faible.

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

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

un haut degré de réticulation ne conférant cependant pas au réseau une force comparable à celle obtenue grâce à l'addition de résines synthétiques (Osman & Pizzi, 2002).

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

A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais également en C2' et C6' des noyaux B de type catéchol ou pyrogallol bien que plus lentement. La Figure 7 (Meikleham & Pizzi, 1994), montre la dépendance du temps de gel du tannin de Mimosa avec le paraformaldéhyde en fonction du pH à 100°C (figure 8).

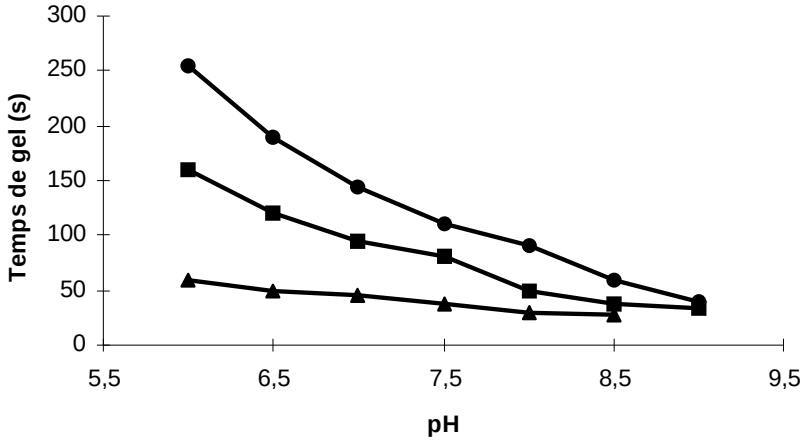


Figure 8 Temps de gel tannin-paraformaldéhyde en fonction du pH (Meikleham & Pizzi, 1994).

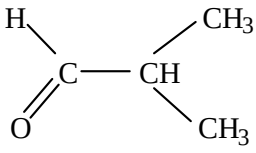
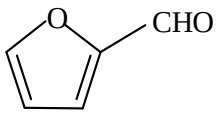
Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement utilisé lors de la préparation et du durcissement d'adhésifs à base de tannins. Il est normalement additionné aux tannins en solution, au pH désiré, sous la forme de formaline liquide ou sous la forme du paraformaldéhyde polymère, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin.

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

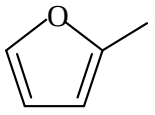
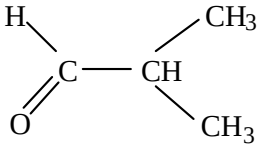
La recherche pour diminuer ou éliminer complètement les émissions de formaldéhyde provenant de produits collés à base de bois, a été articulée autour de deux axes principaux: (a) L'utilisation de durcisseurs qui n'émettent pas de formaldéhyde, et (b) l'autocondensation des tannins.

Le glutaraldéhyde réagit quant à lui avec les tannins en formant un précipité beaucoup plus lentement que le formaldéhyde. 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). Les mêmes études ont été menées sur des modèles simples, à savoir : le résorcinol, le phloroglucinol et le catéchol. Les tannins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde et le glyoxal.

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 (Tondi, 2009):

$$HCHO >> CH_3CHO,\ CH_3CH_2CH_2CHO > CH_3CH_2CHO >$$  $>$  .

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

. $HCHO >>$  $>> CH_3CHO > CH_3CH_2CHO >$  .

1.1.3.2 Avec dialdéhyde

Le glutaraldéhyde réagit quant à lui avec les tannins en formant un précipité beaucoup plus lentement que le formaldéhyde. 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). Les mêmes études ont été menées sur des modèles simples, à savoir : le résorcinol, le phloroglucinol et le catéchol. Les tannins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde et le glyoxal.

Le glyoxal présente plusieurs avantages importants sur le formaldéhyde. Sa toxicité est si basse qu'il est classé comme composé non-toxique par tous les organismes de santé. Ainsi, alors que le LD50 du formaldéhyde est d'environ 70-140 mg/kg, les valeurs de glyoxal s'échelonnent de 3000 à 9000 mg/kg (Organisation Mondiale de la Santé 2004). Son caractère biodégradable fait qu'il peut être rapidement transformé par les bactéries ou les champignons. En outre, le glyoxal n'est pas volatil, contrairement au formaldéhyde, éliminant ainsi la possibilité d'émission nocive du gaz pendant la fabrication des panneaux ou leur utilisation. Il est produit en grandes quantités et reste par conséquent aussi bon marché que le formaldéhyde. Le principal inconvénient du glyoxal est sa réactivité avec les phénols, l'urée et la mélamine qui est plus basse que celle observée avec le formaldéhyde (Ballerini et al., 2005).

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

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

considérablement plus basses pour le premier système. L'utilisation de ce durcisseur peut être envisagée dans des applications pour lesquelles le formaldéhyde est interdit (Tondi et al., 2009b).

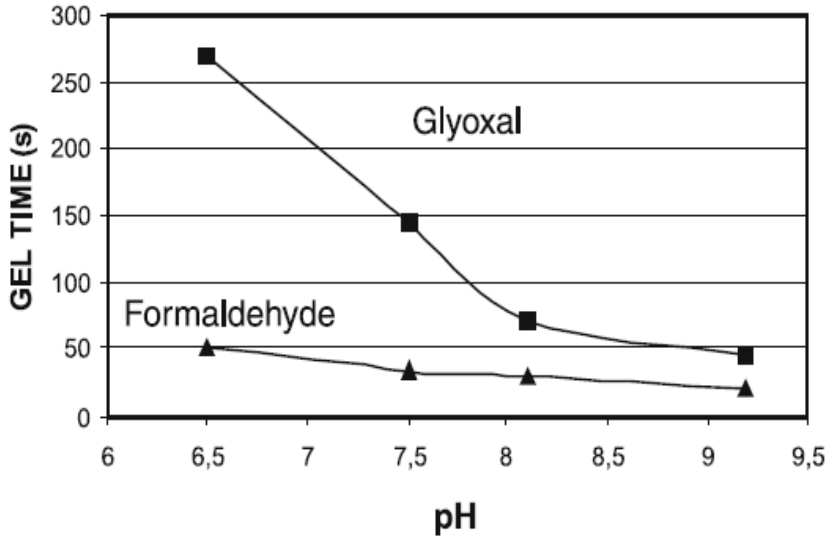


Figure 9 Temps de gel en fonction du pH de colles à base de tannin de pin radiata avec 8% de paraformaldéhyde et 9% de glyoxal (Ballerini et al., 2005).

1.1.3. 3 L'autocondensation de tannins

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 10.

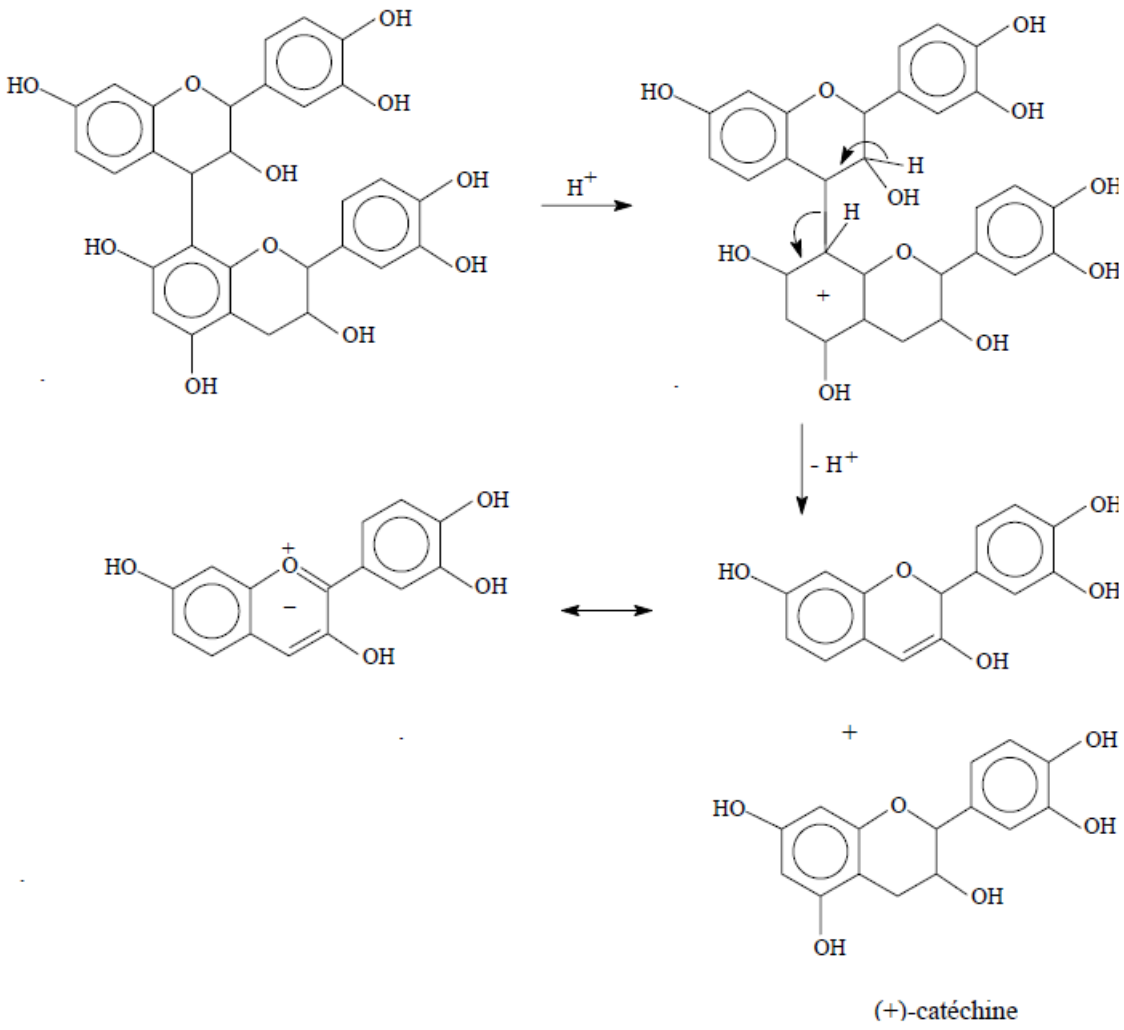


Figure 10 Dégradation des tannins à catéchine et anthocyanidine (Pizzi, 1983).

La deuxième réaction est une condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther) (Roux et al., 1975). Les ions p-hydroxybenzylcarbonium (figure 11) créés se condensent alors avec les sites nucléophiles d'autres unités de tannin pour former les phlobaphènes.

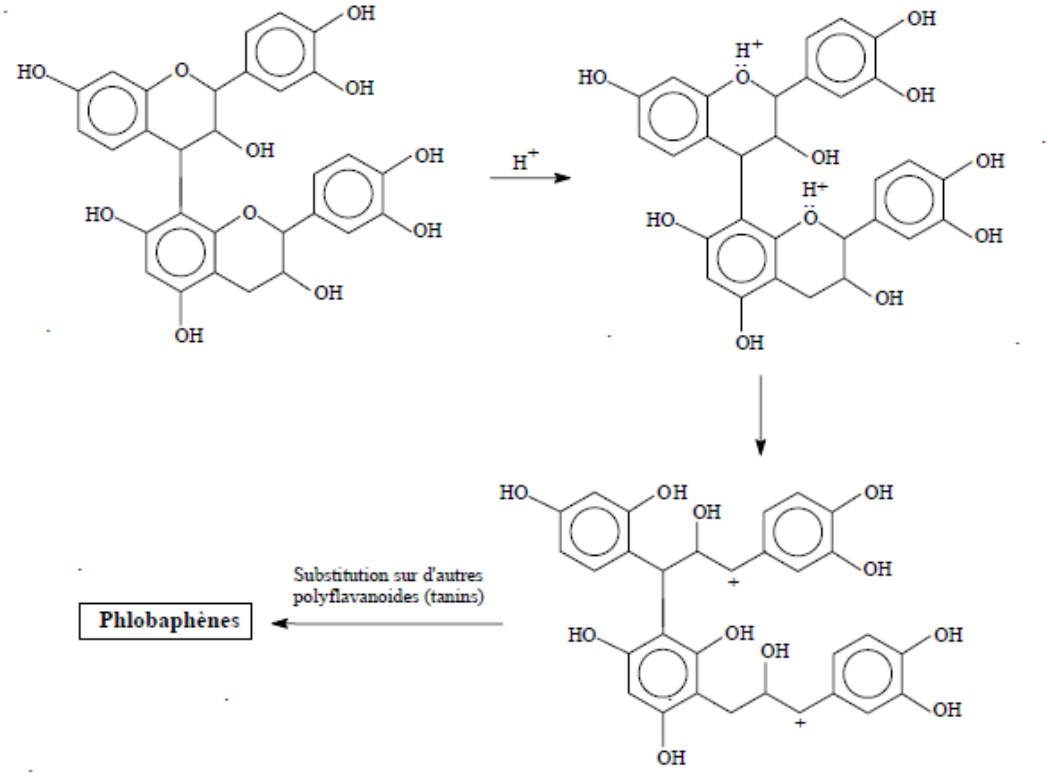


Figure 11 Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles (Pizzi, 1983).

En milieu alcalin, les tannins sont également susceptibles de réagir de deux manières différentes. La première réaction (figure 12) est la rupture de la liaison interflavanoïde 4-8. Cette réaction intervient dans les tannins de pin et de noix de Pécan, 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 13) est une autocondensation partielle due à l'augmentation de réactivité provoquée par l'ouverture de l'hétérocycle. Récemment, il a été montré que les tannins de noix de pécan, majoritairement prodelphinidique, s'autocondensent rapidement, sans pour autant former un réseau tridimensionnel comme une résine durcie (Pizzi, 1994). Ceci est clairement visible lorsqu'en milieu alcalin, la catéchine, monomère, en solution s'autocondense lors du réarrangement catéchinique bien connu.

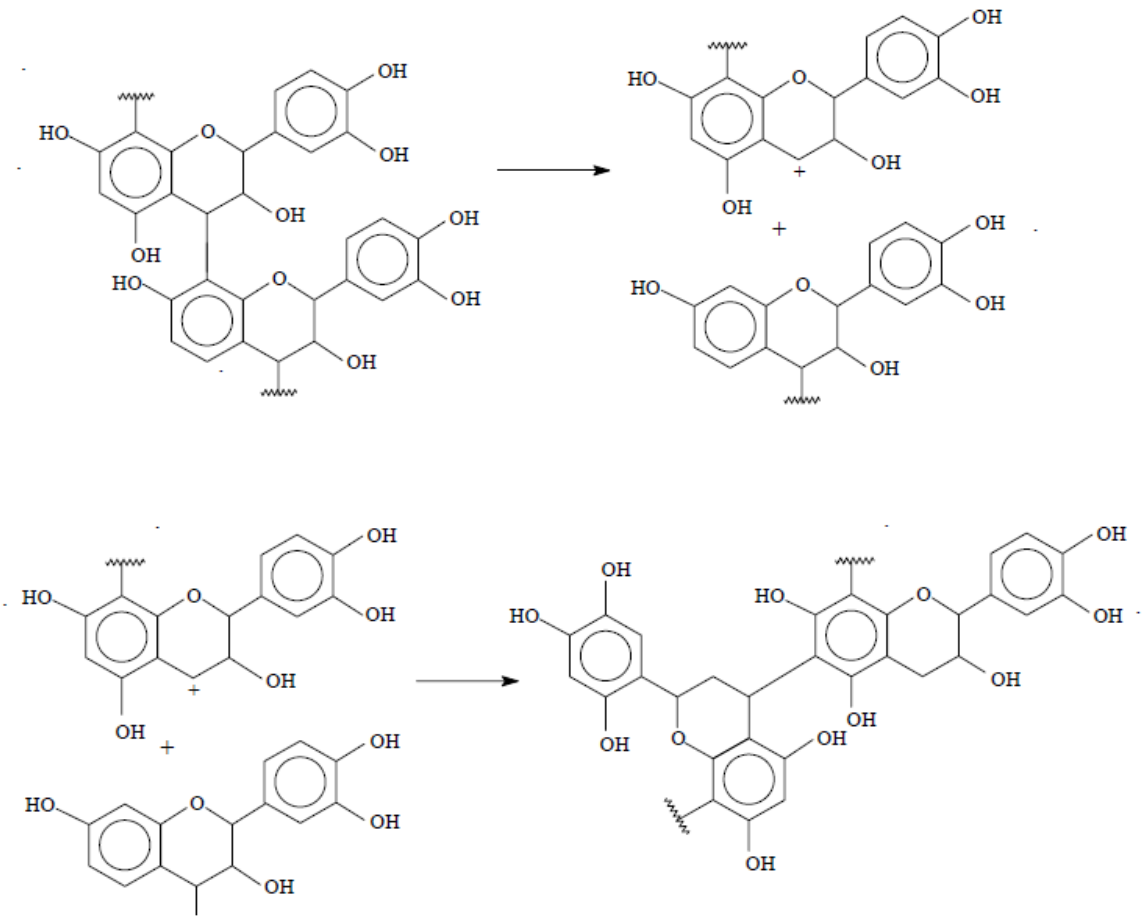


Figure 12 Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavanoïde et autocondensation finale. Exemples: tannins de pin et de noix de pécan (Pizzi et al., 1993).

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 & Pizzi, 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 de le centre réactive forme à C2 avec les sites liberes d'une unité flavonoïde sur une autre chaine de tannin (Garcia & Pizzi, 1998a; Garcia & Pizzi, 1998b; Meikleham & Pizzi, 1994; Pizzi & Meikleham, 1995; Pizzi et al., 1995)

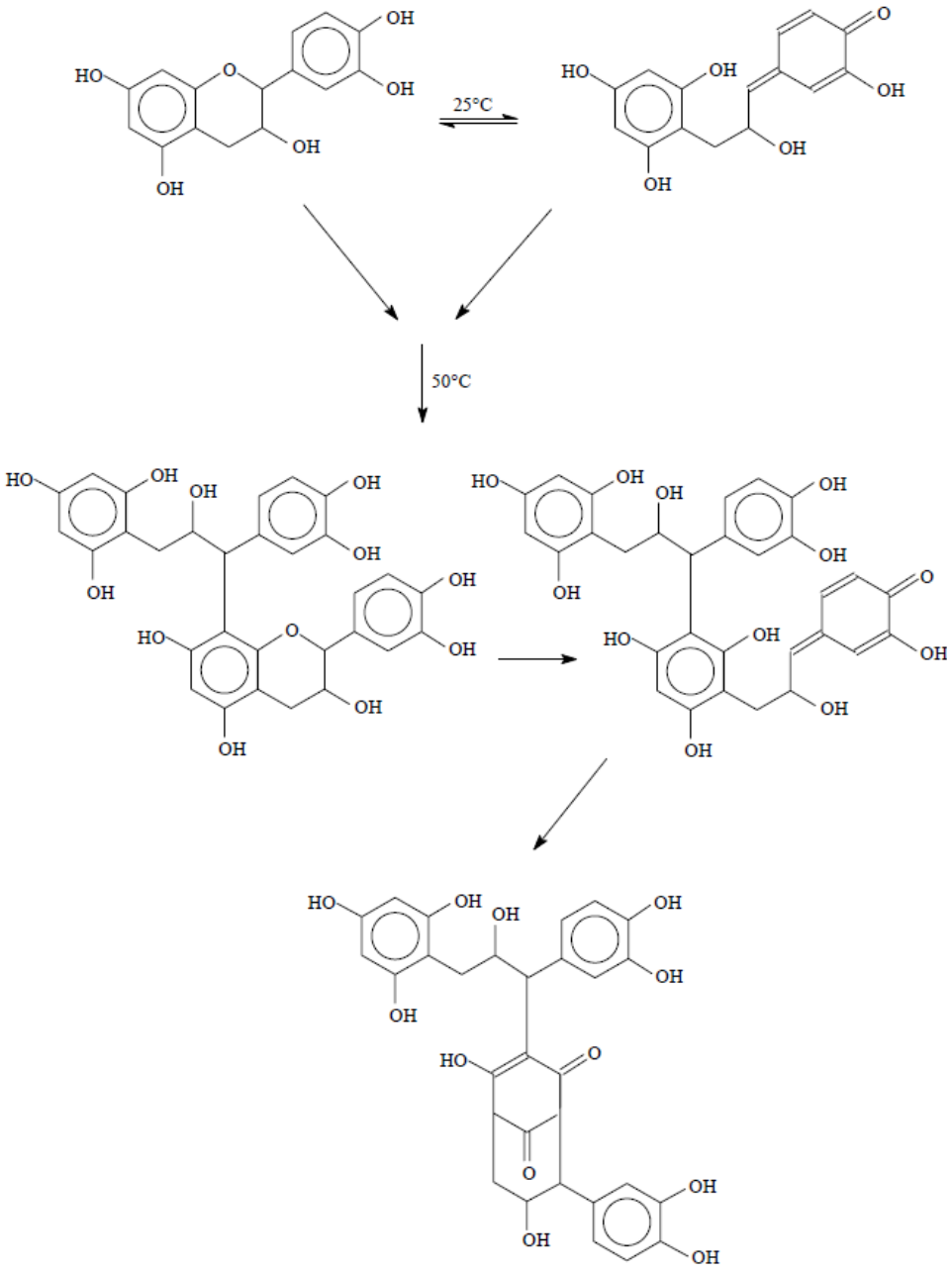


Figure 13 Réarrangement catéchinique (Navarrete, 2011).

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

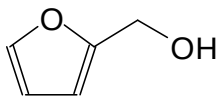
Pizzi, 1994). La différence dans la cinétique de réaction dépend de la structure du tannin (Masson et al., 1997).

La réaction d'autocondensation peut permettre un accroissement considérable de la viscosité, mais il n'y a pas de gélification (Pizzi et al., 1995) sauf en présence d'un catalyseur comme la silice ou une surface lignocellulosique (Pizzi et al., 1993).

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

1.2 L'alcool furfurylique

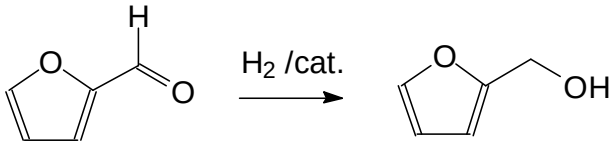
L'alcool furfurylique est un composé organique contenant un groupe furane et un groupe hydroxymethyl. C'est un liquide ambré clair ou jaune clair selon l'état de conservation du produit avec une odeur de brulé et un goût amer. Il est miscible mais instable dans l'eau. Il est soluble dans les solvants organiques courants. 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 alcooliques et une faible aromaticité. A cause de cette dernière propriété il est sujet à nombreuses réaction de type Diels-Alder.



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

1.2.1 La source de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est fabriqué industriellement par réduction du furfural,



Scheme 1

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., 2003).

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique, avec la structure cyclique (furane) indiquée à droite. Il est un composé chimique industriel qui est le dérivé de divers produits secondaires agricoles comme le maïs, le son d'avoine et de blé, et la sciure, et donc est considéré comme un produit naturel (figure 14).



Figure 14 Des exemples de produits naturels pour la production du furfural: maïs, et blé

Le furfural d'origine agricole est obtenu principalement à partir d'hydrolyse des pentosanes des hémicelluloses.

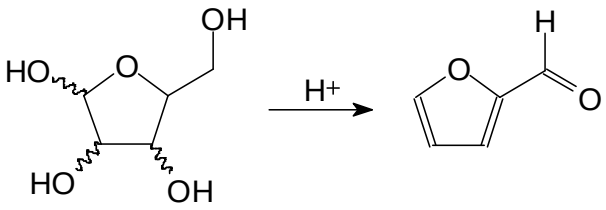
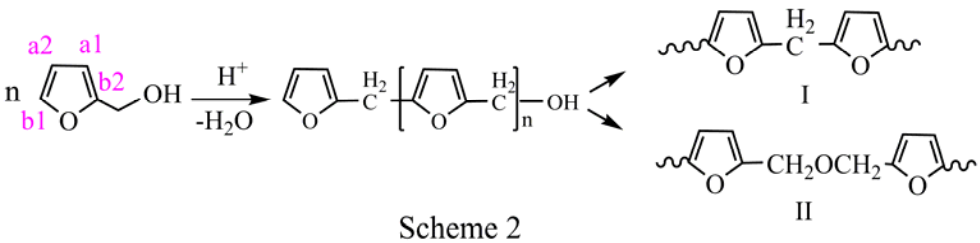


Figure 15 Plusieurs procédés et produits de départ sont décrits dans la littérature pour la production du furfural (Pessoa Jr et al., 1997; Sproull et al., 1986).

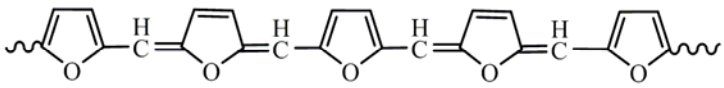
1.2.2 Réactivité de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique polymérise en présence d'un acide. La réaction d'auto-condensation est très exothermique. Pour comprendre le mécanisme de polymérisatio, 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 d'acide-entraîné est supposé comporter deux étapes: 1) la croissance linéaire des chaînes; 2) la réticulation des chaînes. Deux réactions parallèles se produisent au cours de l'étape 1: a) la condensation d'un groupe hydroxyle d'une molécule d'alcool furfurylique avec le C5-hydrogène d'une autre, ce qui conduit à la séquence I; b) la condensation entre deux groupes hydroxyméthyle, ce qui conduit à la séquence III (Choura et al., 1996).



Scheme 2

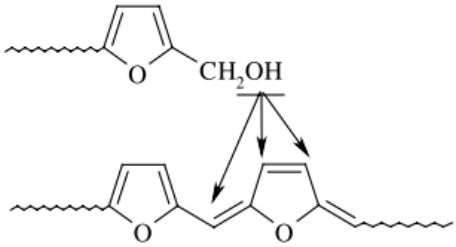


III

Scheme 3

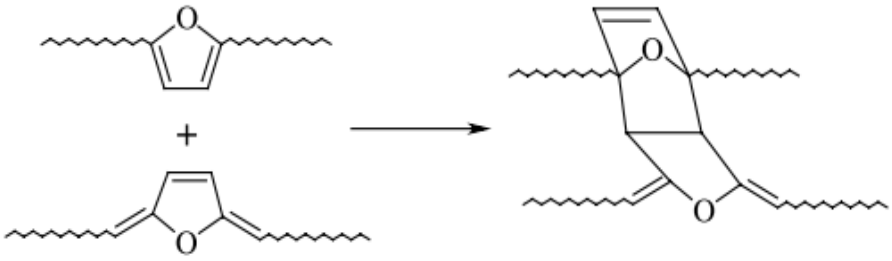
À l'étape 2, la structure III devient la source de réticulation de deux façons:

a) Comme une substitution électrophile ou des réactions de condensation de cationiquement actifs chaînes en croissance sur les sites liés à la conjugaison (Choura et al., 1996; Montero et al., 2006),



Scheme 4

b) Par réaction de Diels-Alder entre des cycles furane (dienes) en molécules oligomères conjugués et des séquences dihydrofuranne (Choura et al., 1996; Montero et al., 2006),

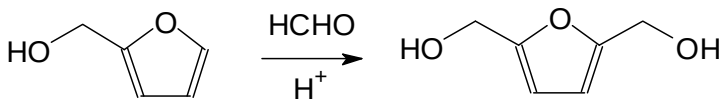


Scheme 5

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

1.2.3 Réactivité de l'alcool furfurylique avec le formaldéhyde

L'alcool furfurylique peut être transformé en 2,5-bis(hydroxymethyl)furane par réaction avec le formaldéhyde (Gandini & Belgacem, 1997):



Scheme 6

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

1.2.4 Réactivité de l'alcool furfurylique avec les tannins

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

Les conditions mises en œuvre dans ce processus ont été choisies de façon à prendre en compte la réactivité de l'alcool furfurylique sur lui même qui est très élevée quand le pH de la solution est très bas. C'est pourquoi la réaction a été faite dans une solution d'acide acétique à une température de 100°C. Après séparation et purification avec HPLC à phase inversée, deux flavonoïdes distincts substitués en positions 8- et 6- par des groupements furanyles ont été obtenus avec un rendement de 4% et 1,5% respectivement (figure 16).

La plus grande réactivité de la position 8- par rapport à la position 6- était prévisible et cela sera d'autant plus vérifiable avec des substituants de fort encombrement stérique.

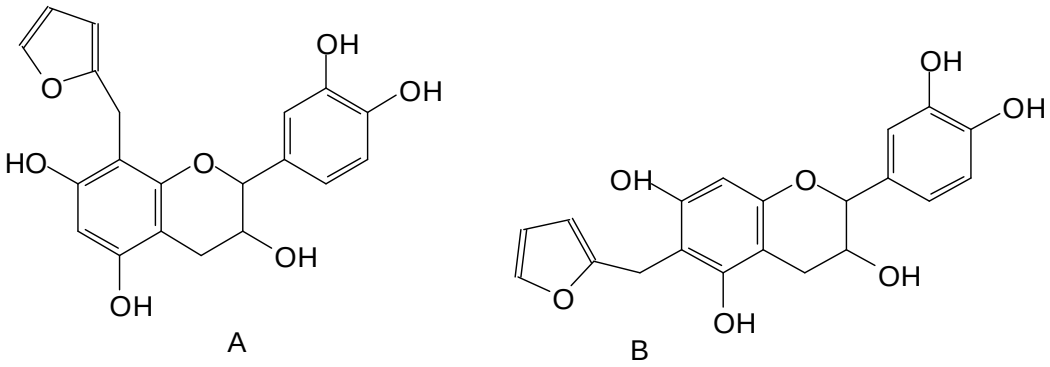


Figure 16 Produits de réaction de l'alcool furfurylique sur la catéchine:A- 4% et B- 1,5% de rendement.

D'autres études ont été menées pour avoir des informations plus précises sur la réactivité de l'alcool furfurylique avec le tannin de mimosa. Le graphique reporté sur la figure 17 montre l'évolution du temps de gel en fonction du type de durcisseur utilisé (formaldéhyde ou alcool furfurylique) et du pH.

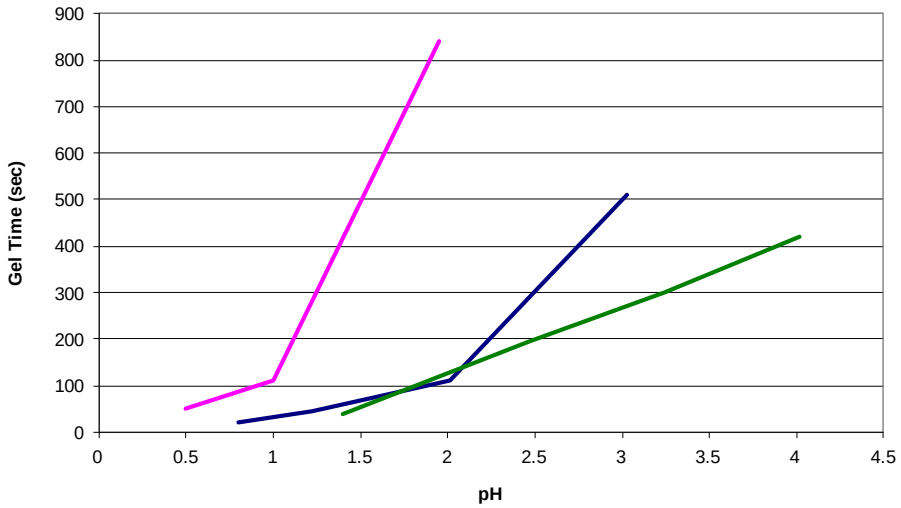


Figure 17 Durcissement de la résine en fonction du pH pour les mélanges : tannin-formaldéhyde (vert); tannin-alcool furfurylique (rose); tannin-formaldéhyde-alcool furfurylique (bleu) (Tondi, 2009).

Ces résultats montrent de façon évidente que le formaldéhyde joue un rôle primordial dans la formation du polymère pour la production de mousses de tannin.

1.3 Les mousses solides

Le mot mousse vient du latin *musci*. Les mousses sont des matériaux complexes constitués par la dispersion d'un gaz dans un milieu condensé. Selon le type de milieu condensé, les mousses peuvent être liquides ou solides. La formation des mousses est un processus que l'on observe régulièrement dans la nature quand en particulier des gaz sont mélangés mécaniquement dans un liquide.

Un exemple banal est la formation d'écume à la surface des vagues dans laquelle l'air reste piégé pour quelques secondes dans l'eau. Les mousses solides sont plus difficiles à trouver dans la nature. En général elles sont produites à partir du dégagement d'un gaz dans un milieu liquide à haute viscosité qui durcit pendant que le gaz s'échappe.

On trouve beaucoup d'exemples dans la vie quotidienne comme le pain, la majorité des gâteaux et des desserts dont la mousse au chocolat. Mais les mousses solides peuvent être produites par durcissement d'un polymère aussi. Les matelas en latex, les canapés et les sofas en mousse polyuréthane, les mousses EVA ou PU pour les semelles des chaussures de sport sont des exemples qui permettent de se rendre compte combien la technologie des mousses est adaptée à la vie de l'homme.

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

1. Les surfaces des mousses sont complètement lisses;
2. la courbure moyenne de chaque portion de paroi est constante;
3. les films de mousse se rencontrent toujours à trois parois et forment un angle de 120°;
4. dans la troisième dimension, les cellules s'organisent toujours pour former un sommet entre quatre parois de mousse où l'angle est de 109°47'.

Les mousses qui n'ont pas cette structure ne sont pas stables et vont vite se réorganiser.

Des études sur la distribution et la forme des différentes cellules dans une structure mousseuse statique ont été menées dans les années 90 (Weaire & Phelan, 1999).

Elles ont permis de comprendre que pour une quantité de matière et un volume donnés, les cellules s'organisent selon une structure constituée par deux types de polyèdres (figure 18).

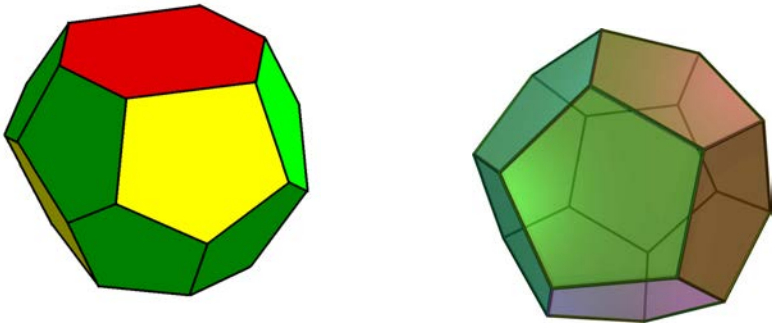


Figure 18 Structure tridimensionelle d' une cellule de mousse: dodécaèdre et tétrakaidécaèdre.

Le volume d'une mousse est donc constitué par 75% de tétrakaidécaèdre (polyèdre formé par 12 pentagones et 2 hexagones) et par 25% de dodécaèdre (12 pentagones) comme reporté dans la figure 19 A.

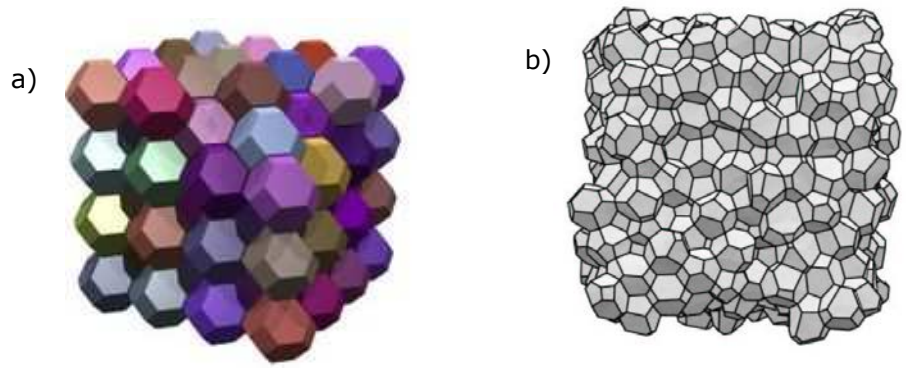


Figure 19 Dispositon schématique pour une mousse: a) réelle faite de 75% de tetrakaidécaèdres et avec 25% de dodécaèdres; b) idéale: faite uniquement de tetrakaidécaèdres.

1.3.1 Classification, propriétés et applications

Actuellement, les mousses solides sont utilisées habituellement. En général, les mousses solides se classèrent selon le type des cellules, les propriétés physiques ou les matrices (figure 20).

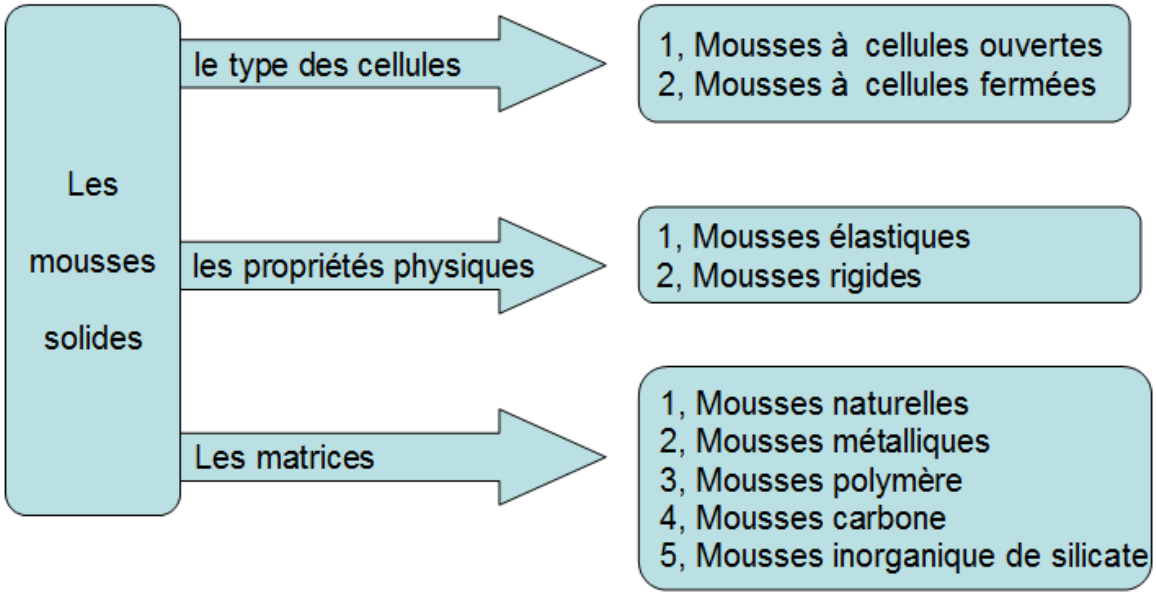


Figure 20 La classification des mousses solides

- Normalement, les mousses à cellules fermées sont les plus appropriés pour l'isolation thermique et les mousses à cellules ouvertes sont les meilleurs pour l'isolation acoustique (Landrock, 1995).

- Les mousses élastiques ont la propriété d'être déformables tout en reprenant leur forme d'origine lorsque la contrainte qu'on leur applique disparaît. Le marché de ces mousses est dominé par les mousses polyuréthane mais les latex et les mousses EVA sont aussi très utilisés dans des secteurs spécifiques comme les matelas et les accessoires sportifs. Les mousses rigides au contraire sont des matériaux que ne se déforment pas et qui trouvent comme principales applications l'isolation thermique et acoustique des bâtiments.

Les mousses rigides sont parfois utilisées pour comme anti-choc dans les automobiles pour leur capacité d'absorber les contraintes et l'énergie mécanique et pour leur légèreté.

En raison de ses deux avantages: faible densité et de la structure cellulaire, les mousses sont largement utilisés (figure 21).


a

b

c


d

e

Figure 21 Applications commerciales des mousses rigides : a) isolation thermique, b) isolation acoustique, c) emballage, d) structurelle et e) flottabilité.

Les mousses sont des matériaux complexes constitués par la dispersion d'un gaz dans un milieu condensé. La formation des mousses est un processus que l'on observe régulièrement dans la nature quand en particulier des gaz sont mélangés mécaniquement dans un liquide. Selon le type de milieu condensé, les mousses peuvent être liquides ou solides. Les premières sont des matériaux que l'on utilise quotidiennement: les mousses tensioactives, la mousse à raser, la mousse du lait, du cappuccino ou de la bière sont des exemples très pertinents pour s'apercevoir que les mousses se trouvent partout.

Les deuxièmes, en général sont produites à partir du dégagement d'un gaz dans un milieu liquide de haute viscosité qui durcit pendant que le gaz s'échappe (Tondi, 2009)

1.3.2 Les mousses tannin/furanique

Dans un contexte global dominé par la nécessité d'économiser les ressources fossiles, de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de limiter l'empreinte carbone des industriels, les chimistes développent des alternatives aux produits dérivés du pétrole en utilisant la biomasse comme matière première. Dans cet esprit, nouveaux solides poreux biosourcés multifonctionnels pour applications énergétiques et environnementales sont été développées. Ces matériaux ont en commun d'être dérivés de tannins condensés, petites molécules polyphénoliques extractibles de certains arbres. Leur structure chimique les apparente au résorcinol, composé synthétique onéreux et toxique. Leur polymérisation permet d'obtenir, selon les conditions expérimentales, des mousses rigides ou des gels solides. Les mousses rigides extannins sont des matériaux alvéolaires dotés de propriétés remarquables : extrême légèreté, résistance mécanique au moins égale à celle de tout autre mousse commerciale d'origine pétrochimique, prix de revient très inférieur, infusibilité et complète ininflammabilité, conductivité thermique exceptionnellement basse. Toutes ces qualités font de ces nouveaux matériaux des concurrents sérieux, écologiques et biosourcés, des isolants thermiques actuels pour le bâtiment. Après pyrolyse, ces mêmes mousses sont converties en carbone vitreux avec la même structure, dont la résistance chimique les rend utilisables comme filtres pour métaux fondus et fluides corrosifs, alors que leur conductivité électrique les destine aussi à des applications comme électrodes poreuses. (Celzard, 2011).

En ce qui concerne les mousses élastiques, les produits commerciaux sont majoritairement constitués de polyuréthanes mais il existe des alternatives naturelles, notamment les latex qui se développent de plus en plus sur le marché. En revanche, dans le cas des mousses rigides, pratiquement aucun produit naturel n'est proposé en substitution des produits synthétiques. Les mousses rigides de tannin représentent donc une innovation technologique à l'avant garde dans ce secteur (Tondi, 2009).

1.3.2.1 Préparation et ses structure cellulaire

Les mousses rigides de tannin sont obtenues par polycondensation des tannins polyflavonoïdes avec l'alcool furfurylique. Les mousses sont préparées selon la table 2 suivant. Donc les mousses rigides de tannins sont des matériaux 95% naturels et ont un coût plutôt restreint (2€/Kg). La formulation des mousses de tannin est présentée à Table 2 (Tondi et al., 2009a; Tondi et al., 2008b).

Table 2 Formulation des mousses de tannins

Eau (g)	FA (g)	Form (g)	DE (g)	Tannin (g)	pTSA (g)
6	10,5	7,4	1~5	30	11

FA : alcool furfurylique ; Form : formaldéhyde ; DE : diéthyléther ;
pTSA : acide *para*-toluènesulfonique

Leur procédé de préparation est comme suit: L'eau, l'alcool furfurylique, le formaldéhyde (ou le glutaraldéhyde ou le glyoxal), le diéthyléther et le tannin sont mélangés sous forte agitation mécanique. Après 60 secondes, on ajoute l'acide *para*-toluènesulfonique et on agite pendant 20 secondes jusqu'à formation d'une mousse. La mousse est laissée au repos pendant 5 jours avant de faire les tests. Les photos numériques de ces mousses sont présentées dans la figure 22 (Tondi et al., 2008b).



Figure 22 Des photos numériques des mousses rigides à base de tannin

Les mousses rigides de tannin de différentes densités ont été examinées par microtomographie à rayons X (Tondi et al., 2009a). Avec cette méthode, il a été possible d'obtenir des images tridimensionnelles de ces matériaux poreux avec une très haute résolution. Le traitement mathématique des images a été extrêmement utile afin de déterminer des propriétés physiques comme la porosité, le pourcentage de cellules ouvertes, la connectivité, la tortuosité et la distribution des tailles des pores en fonction de la masse volumique.

Les informations obtenues à travers l'étude des images ont été comparées aux données calculées indépendamment à partir des mesures de pycnométrie à l'hélium et des images MEB de ces mousses. L'accord entre les méthodes d'analyse est acceptable dans la limite de précision du microtomographe (4µm). Les valeurs de perméabilité des mousses mesurées sont cohérentes avec celles calculées à partir des données issues du microtomographe à rayons X, comme montre dans la figure 23 (Tondi et al., 2008b) et table 3. Plus de 90 % des cellules sont des cellules ouvertes

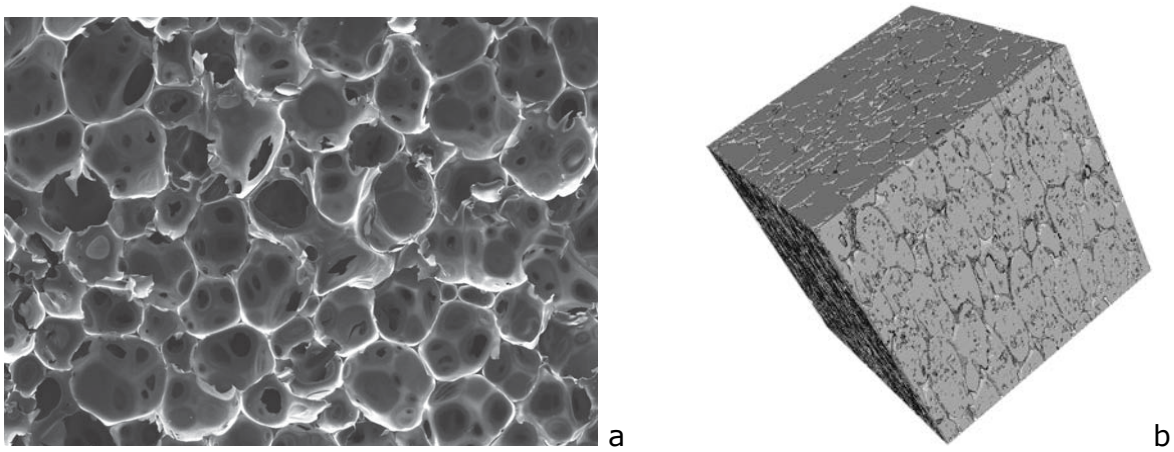


Figure 23 Mousses rigides à base de tannin, a) l'image de microscopie électronique à balayage et b) l'image complémentaire agrandie (tomographie par RX : pores en noir et parois en blanc)

Table 3 Paramètres de la structure des pores issus de l'analyse quantitative des images de microtomographie à rayons X(Tondi et al., 2009a)

					Pore-Size Distribution			
Sample	Total Porosity (±0.005) (%)	Closed Porosity (±0.005) (%)	Connectivity	Tortuosity	X_{25} (μm)	X_{50} (Median) (μm)	X_{75} (μm)	Mean (μm)
DEE2	82	0.02	1.0	1.21 ± 0.03	82.74	141.83	220.63	161 ± 98
DEE3	87	0.01	1.0	1.17 ± 0.06	231.73	376.57	502.09	372 ± 175
DEE4	88	0.03	1.0	1.28 ± 0.02	178.54	297.56	426.51	311 ± 170
DEE2C	80	0.02	1.0	1.20 ± 0.02	70.35	117.15	163.94	128 ± 77
DEE3C	82	0.07	1.0	1.32 ± 0.06	118.80	201.79	284.78	208 ± 111
DEE4C	88	0.01	1.0	1.35 ± 0.01	127.36	199.00	262.68	190 ± 100

Il apparaît que la microtomographie est un instrument fiable qui permet de mesurer les propriétés d'une série homologue de matériaux alvéolaires.

1.3.2.2 Mécanismes de réaction

Les mousses de tannin ont une structure rigide tridimensionnelle, obtenue suite à la polycondensation des flavonoïdes sur le formaldéhyde et l'alcool furfurylique. Le type de structure tridimensionnelle et l'enchaînement chimique des produits ont été caractérisés grâce à des analyses par Maldi-ToF. Cette technique consiste à déterminer la masse des différents fragments obtenus suite à l'ionisation par laser de l'échantillon polymère réticulé. Plus en détail, cette technique d'ionisation douce utilisée en spectrométrie de masse permet l'analyse de biomolécules (des biopolymères comme les protéines, les peptides et les sucres) et des grosses molécules organiques (comme les polymères et autres macromolécules) qui tendent à devenir fragiles et à se fragmenter lorsqu'elles sont ionisées par des méthodes plus conventionnelles. L'ionisation est provoquée par un faisceau laser (normalement un laser à l'azote). Les ions produits sont quasi-moléculaires et ionisés par l'addition d'un cation comme le sodium $[M+Na]^+$. Une matrice est utilisée afin de protéger la biomolécule de la destruction par un faisceau direct et de faciliter la vaporisation et l'ionisation. La spectrométrie en temps de vol (ToF) est utilisée principalement en raison de sa large plage de fonctionnement en masse.

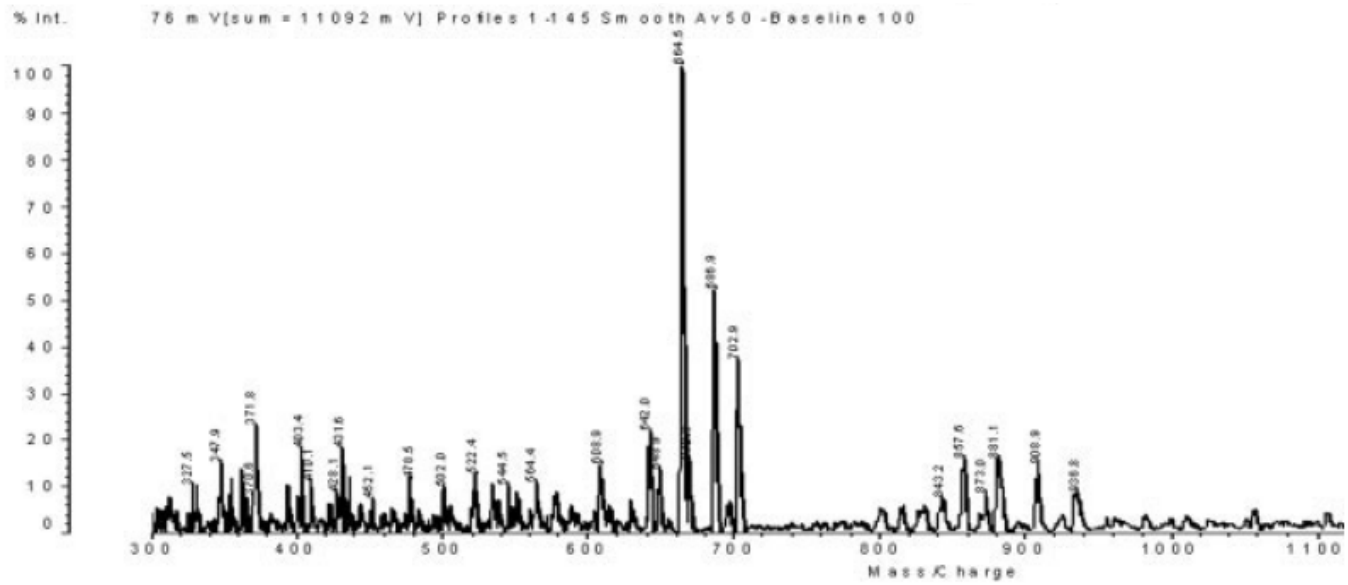


Figure 24 Spectre de masse MALDI-TOF pour des mousses rigide à base de tannin (Pizzi et al., 2008)

Il a été observé que les molécules des différents composants des mousses de tannin sont liées par des liaisons covalentes et que l'ensemble des structures possibles est présent soit : structures des polyflavonoïdes seuls, des tannins avec le formaldéhyde, structures furaniques dérivées par l'homo-condensation de l'alcool furfurylique, structures mixtes tannin-furane et tannin-furane-formaldéhyde. Nous avons pu observer également la formation de plusieurs structures complexes de flavonoïdes et de noyaux de furane liés par des ponts méthylènes dérivés du formaldéhyde (figure 25).

1.3.2.3 Propriétés physiques

Ces mousses peuvent avoir une large gamme de caractéristiques selon la masse volumique et le type d'additifs utilisés. Pour cette raison il est nécessaire de caractériser les différentes mousses de tannin afin de mieux comprendre leurs propriétés physiques et leur composition chimique. Les extraits d'écorce de Mimosa et de Pin et l'extrait du bois de Quebracho ont été utilisés comme bases pour les différentes formulations. Typiques courbes de contrainte-déformation des mousses rigides à base de tannin en cours de compression et en cours de traction sont montrées dans la figure 26 (Tondi et al.,

2009d). Les deux courbes de compression et traction des mousses tannin/furanique ont montré une rupture fragile.

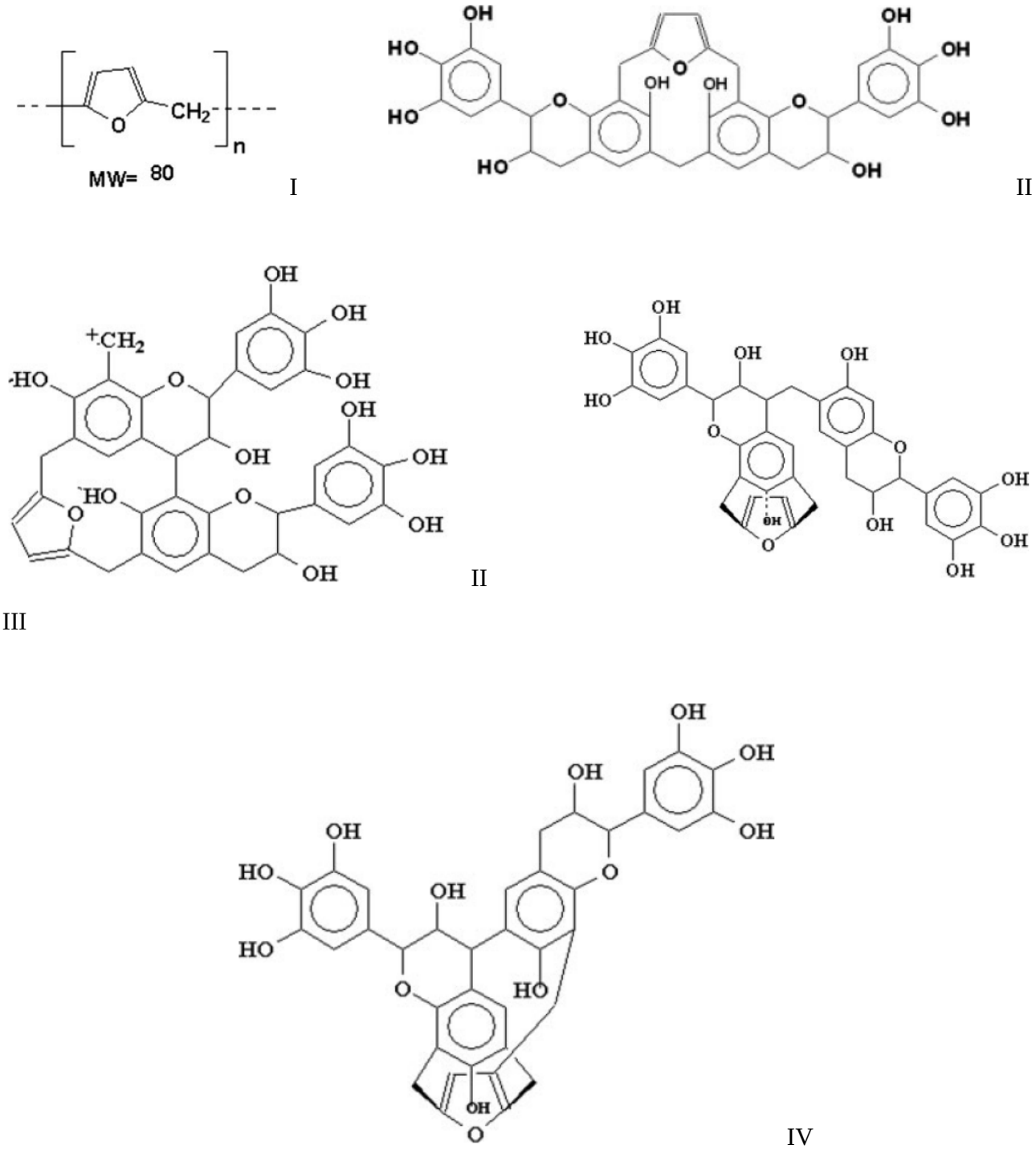


Figure 25 Les oligomères censés cours de la réaction (Pizzi et al., 2008)

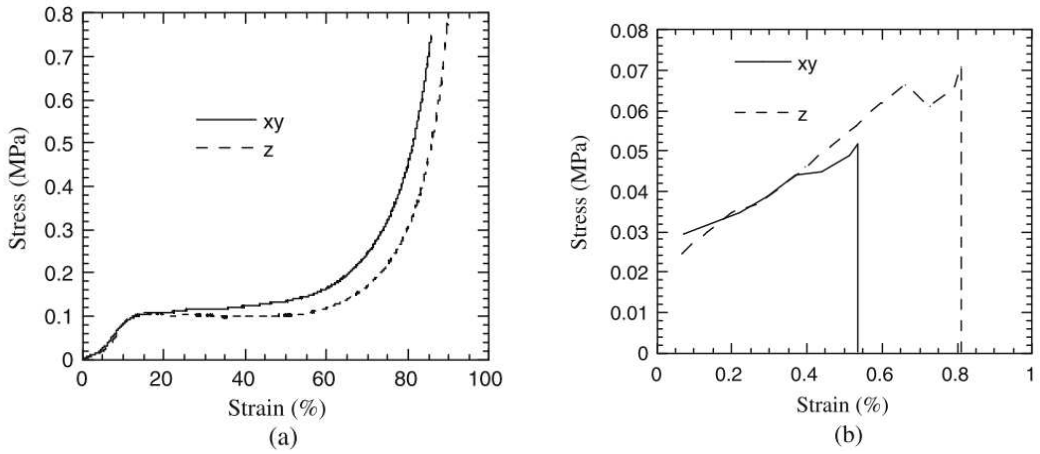


Figure 26 Typiques courbes de contrainte- déformation a) un mousse rigide à base de tannins (densité 0,053 g cm^3) en cours de compression, et b) un mousse rigide à base de tannins (densité 0,047 g/m^3) en cours de traction.

La résistance à la compression et à la traction sont présentés dans les figures 27 (Tondi et al., 2009d). La figure 27 montre que les mousses tannin/furanic ont des bonnes propriétés mécaniques.

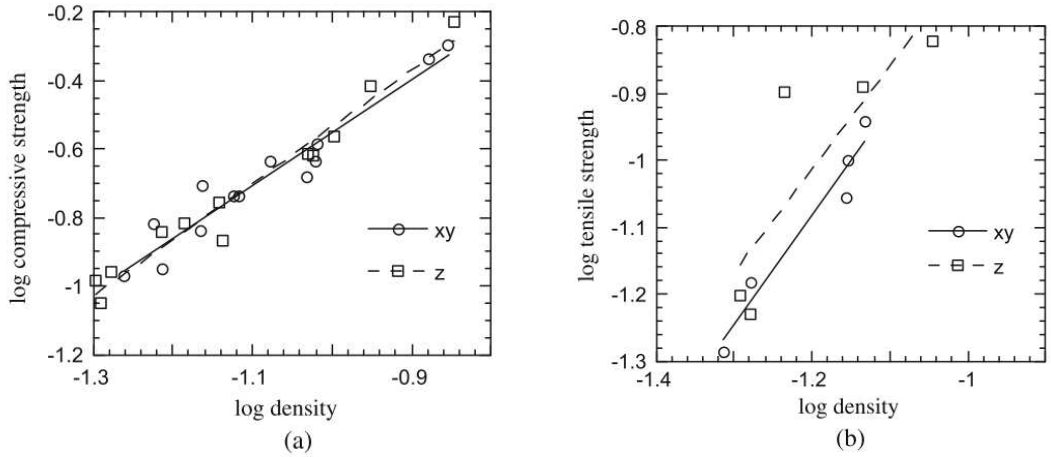


Figure 27 La relation contrainte à la compression/traction avec densité

1.3.2.4 Propriétés thermiques

Il a été observé que les mousses rigides à base de tannin sont de bons matériaux d'isolation thermique qui peuvent être utilisés pour remplir des coffrages et combler des interstices de portes et de plaques. La valeur de conductivité thermique des mousses de tannin est rapportée de suite (Tondi et al., 2008b).

Table 4 Les valeurs de conductivité thermique des mousses à base de tannin(Tondi, 2009)

	Axe	Densité (g/cm^3)	Conductivité thermique ($W/m \cdot K$)
DEE2	*z*	0,115	0,026
DEE3	*z*	0,091	0,03
DEE4	*z*	0,056	0,027
DEE2	*xy*	0,115	0,024
DEE3	*xy*	0,091	0,026
DEE4	*xy*	0,056	0,023

La capacité d'isolation thermique de ces mousses est comparable à celle des mousses synthétiques dérivées du pétrole comme les polyuréthanes et les phénoliques. On mesure une faible conductivité thermique quelle que soit la direction du matériau. L'avantage des mousses de tannin par rapport aux mousses polyuréthanes est qu'elles ne brûlent pas et n'émettent pas de gaz toxiques.

1.3.2.5 L'absorption de différents liquides

Les propriétés de l'absorption de différents liquides ont été décrites pour pouvoir les comparer à celles des mousses phénoliques. Absorption de liquides autres a été comparée à celle de l'eau. Les résultats rassemblés dans la figure 28b preuvent que l'eau est le liquide le plus absorbé par les mousses à base de tannins. L'absorption d'autres liquides est non seulement beaucoup plus faible que celle de l'eau, mais sature rapidement, alors que l'absorption d'eau est pratiquement linéaire jusqu'à ce que le remplissage des pores complets soit réalisé (Tondi et al., 2009d).

1.3.2.6 Adsorption des métaux par les mousses rigides de tannin

Les mousses rigides de tannin sont des structures dans lesquelles les flavonoïdes sont liés de manière aléatoire à des unités furaniques par des liaisons covalentes. La capacité des tannins de faire des complexes stables avec les métaux est déjà connue soit dans la préservation du bois soit dans le traitement des eaux polluées. Des résultats remarquables ont été obtenus en utilisant différents

mélanges de tannins de mimosa et pin (jusqu'à 40% de tannin de pin). L'utilisation conjointe de ces deux tannins est intéressante parce qu'elle permet d'évaluer la capacité de complexation des deux flavonoïdes vis à vis des métaux. La nature différente des noyaux A et B des deux tannins (le mimosa est une robinetinidine tandis que le pin est une catéchine) pourrait en effet avoir des conséquences du point de vue de l'activité complexante. La capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} à différentes concentrations a été vérifiée par analyse ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) des mousses.

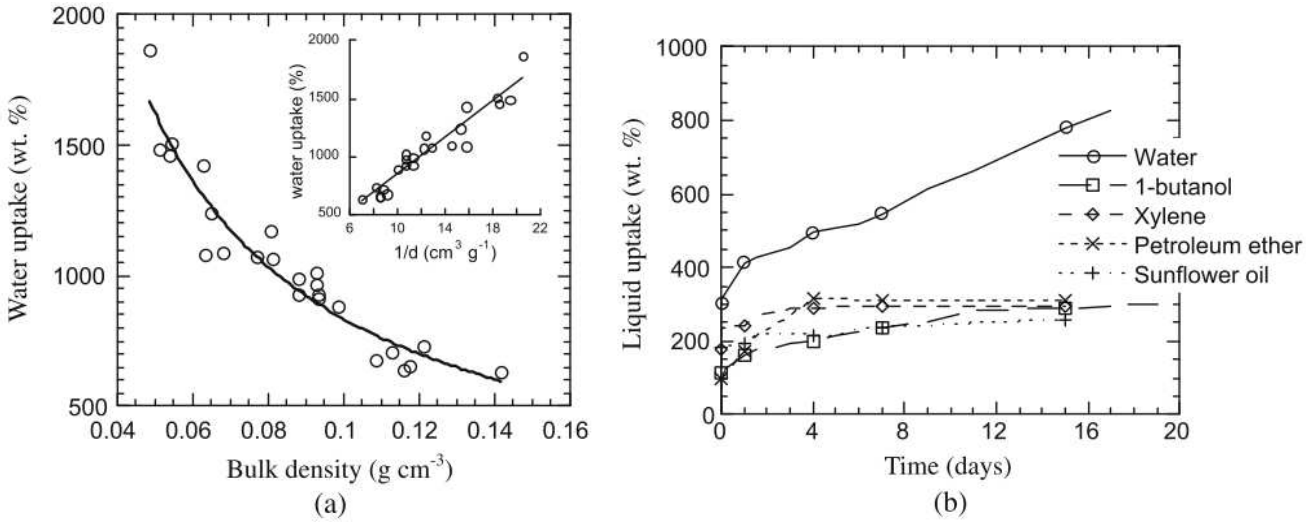


Figure 28 a) L'absorption d'eau maximale de mousses rigides à base de tannin ayant différentes densités, b) l'absorption de mousses à base de tannin trempées dans des liquides différents, en fonction du temps.

Il s'est avéré que robinetinidine et catéchine ne présentent pas de différences de comportement évidentes dans la réaction de complexation des métaux. En revanche, une proportionnalité directe a été trouvée entre la concentration initiale des solutions d'ions métalliques et le pourcentage de métaux adsorbés quelle que soit la proportion de flavonoïdes dans la formulation.

Table 5 Analyse AAS de solutions de métaux lourds après le traitement

Tannin content in foam		Initial ion concentration (ppm)	Immersion time (h)	Foam density (g/cm^3)	Final ion concetration (ppm)	Adsorbed metal (ppm)	Metal adsorbed (%)
Mimosa tannin (%)	Pine tannin (%)						
80	20	20	4	0.0745	16.9	3.1	16
100	0	20	8	0.0727	16.9	3.1	16
60	40	40	8	0.0898	33.5	6.5	16
80	20	40	8	0.0775	34.3	5.7	14
100	0	40	8	0.0795	33.1	6.9	17
80	20	20	4	0.1051	14	6	30
100	0	20	8	0.0659	14.2	5.8	29
60	40	40	8	0.1598	27.6	12.4	31
80	20	40	8	0.0997	29.8	10.2	26
100	0	40	8	0.0697	27.9	12.1	30

Ainsi, les mousses de tannin peuvent adsorber jusqu'à 12,5 % de Cu^{2+} et 20,1% de Pb^{2+} par rapport à la concentration des ions en solution (table 5). Ce résultat peut être expliqué en considérant que le Pb^{2+} a un plus faible rayon d'hydratation que Cu^{2+} et peut donc pénétrer davantage dans la mousse et rester piégé dans les parois (Tondi et al., 2009c).

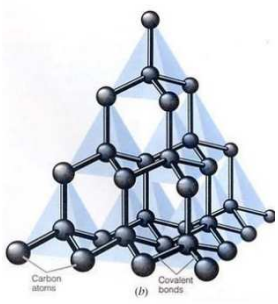
1.4 Les mousses de carbone

Le carbone est un élément chimique qui appartient à la famille des non-métaux. Il est capable de se combiner avec une très grande quantité d'autres éléments si bien qu'il se retrouve au centre de domaines scientifiques comme la chimie organique et la biologie. De plus, toute une science est née pour comprendre les différentes propriétés du carbone et de toutes ses formes allotropiques.

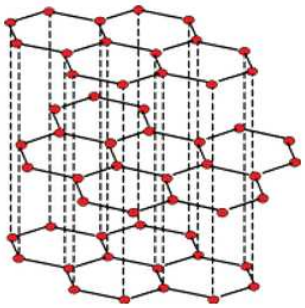
L’atome de carbone peut se lier avec d’autres atomes de carbone par des liaisons simples, doubles et triples. De nombreuses combinaisons sont possibles dans la structure du carbone et les principales sont reportées ci-après:

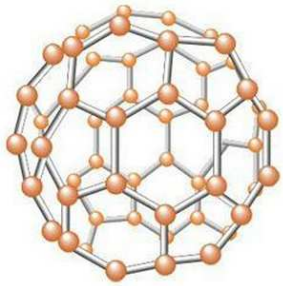
- Diamant: structure complètement régulière de C tétraédriques liés par des liaisons simples. Le produit est transparent et très dur (Valeur 10 dans l’échelle de Mohs, module 442 GPa);
- Graphite: structure constituée de plans parallèles à base de cycles aromatiques faits de carbone planaires (sp^2). Cette structure est bien plus souple que celle du diamant (Valeur 1,5 dans l’échelle de Mohs);
- Graphène est un cristal bidimensionnel (monoplan) de carbone dont l'empilement constitue le graphite. Il a été isolé en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester, qui a reçu pour cette découverte le prix Nobel de physique en 2010 avec Konstantin Novoselov. Il peut être produit de deux manières : par extraction mécanique du graphite (graphène exfolié) dont la technique a été mise au point en 2004, ou par chauffage d'un cristal de carbure de silicium, qui permet la libération des atomes de silicium (graphène epitaxié). Record en conduction thermique jusqu'à 5300 W/(m·K).
- Fullerènes: Structures cages constituées par des cycles aromatiques orientés comme à la surface d’un ballon (Fullerène) ou formant des tubes (nanotubes) (Dresselhaus et al., 1996; Hirsch, 1994; Kroto, 1987).
- Le nanotube monofeuillet est donc constitué d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Cette feuille de graphène présente une structure de type nid-d'abeille. Il existe deux types de nanotubes de carbone : Les nanotubes de carbone monofeuillets (en anglais Single-walled Carbon Nanotubes, SWNT) et les nanotubes de carbone multifeuillets (en anglais Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNT). On parle aussi de nanotubes de carbone double-feuillets (en anglais double-walled carbon nanotubes, DWNT) aux propriétés à mi-chemin entre les deux types précédents.

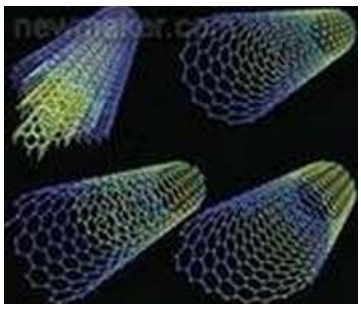
Il peut se présenter à l’état solide sous des formes et des textures variées: des blocs céramiques aux fibres, du graphite souple au carbone vitreux. Le tableau 6 récapitule les différences allotropiques du matériau carbone (Tondi, 2009).



a)


b)


c)


d)

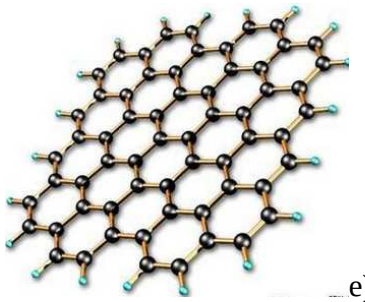

e)

Figure 29 Modèles d'organisation atomique : a) diamant, b) graphite, c) fullerène, d) nanotube et e) graphène

Table 6 Quelques propriétés exceptionnelles du matériau carbone

Les nanotiges de diamant sont les matériaux à plus **haute dureté** jamais produits	Le graphite est l'un des plus **souples** matériaux connus
Le Diamant est un excellent **Abrasif**	Le Graphite est un très bon **Lubrifiant**
Le Diamant est un excellent **isolant électrique**	Le Graphite **conduit l'électricité**.
Le Diamant est le **meilleur conducteur thermique** naturel	Des formes spéciales de graphite sont utilisées comme **isolant thermique**
Le Diamant est **transparent**	Le Graphite est **opaque**
Le Diamant cristallise dans le système **cubique**	Le Graphite cristallise dans le système **hexagonal**
Les carbones amorphes sont complètement **isotropes**	Les nanotubes de carbone sont les matériaux les plus **anisotropes** jamais produits.

1.4.1 Les charbons actifs

Actuellement, une classe d'application du matériau carbone très étudiée dans les dernières années concerne les charbons actifs. Ces produits sont utilisés surtout dans la purification de l'air ou des gaz, dans le traitement des eaux et comme supports de catalyseur. Ces matériaux sont produits par activation de plusieurs types de substrats comme les charbons de bois, les noix de coco ou les noyaux d'olives (Iley et al., 1973).

L'activation peut résulter soit d'une oxydation par la vapeur d'eau à haute température, soit d'une réaction à température moyenne avec des agents déshydratants tels que $ZnCl_2$ ou l'acide phosphorique. Les charbons actifs se caractérisent par des surfaces spécifiques considérables dépassant souvent 1000 m^2/g. Ceci leur confère des propriétés adsorbantes remarquables leur permettant d'adsorber des volumes de solvant organique considerables.

1.4.2 Le carbone vitreux

Le carbone vitreux présente un aspect lisse et brillant, comme un verre. Il présente une cassure conchoïdale et une très forte imperméabilité aux liquides et aux gaz. L'analogie avec le verre s'arrête là, car la microstructure du carbone vitreux n'a rien de commun avec celle d'un verre (figure 30) (Cowlard & Lewis, 1967; Friedrich et al., 2004; Legendre, 1992; Wang, 1981).

Ce type de carbone s'obtient par carbonisation de polymères tels que les résines phénoliques et furfuryliques ou la cellulose régénérée. La pyrolyse intervient en phase solide, en conséquence, les lamelles graphitiques formées ne sont pas alignées et ne peuvent pas croître. Il n'est donc pas possible de graphitiser ce produit lors d'un traitement thermique à haute température. Les lamelles s'organisent avec un maximum de 2-3 couches de carbone vitreux donc les caractéristiques sont celles d'un matériau dur et isotrope. La porosité de ce matériau est de type micro et généralement fermée. Cela explique l'imperméabilité et la difficulté de dégagement des matières volatiles pendant la carbonisation.

Il est principalement utilisé sous forme de corps creux, de plaques et de pièces de petites dimensions. Le carbone vitreux s'usine difficilement. Pour cette raison, la forme de l'objet est définie avant la pyrolyse.

Du fait de ses propriétés de résistance aux agents corrosifs, il est utilisé par exemple comme creuset de tirage des monocristaux, pour remplacer les creusets en platine dans les laboratoires d'analyse ou pour la fabrication de tubes d'insufflation pour le dégazage du chlore des alliages légers. En raison de sa stabilité dimensionnelle, il peut être utilisé comme support pour disque dur, comme moule pour lentilles optiques et réflecteur pour des lampes à très forte puissance.

La forte imperméabilité permet l'utilisation des carbones vitreux pour des applications d'ingénierie médicale comme les électrodes pour pacemaker, les valves cardiaques ou les prothèses de l'oreille interne.

1.4.3 Les mousses de carbone

Différents types de matériaux carbonés ultralégers ont été synthétisés dans les dernières années. Xérogels et aérogels sont produits par pyrolyse d'un gel organique tandis que les mousses de carbone sont produites par carbonisation sous atmosphère inerte de mousses organiques déjà élaborées (Szczurek, 2011; Szczurek et al., 2010).

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 g/cm^3) (Chen et al., 2006; Gallego & Klett, 2003; Moglie et al., 2012; Zhang & Ma, 2010). 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.

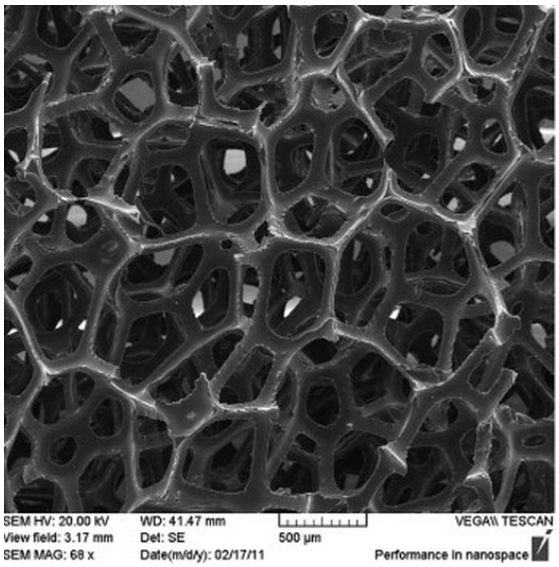


Figure 30 Image MEB de mousse de carbone surface avec un grossissement de 68x
La mousse de carbone présente une caractéristique vitreuse (Moglie et al., 2012).

La pyrolyse des composés organiques se produit toujours dans un environnement privé d'oxygène et conduit à un résidu carboné qui représente au moins 20% de la masse initiale (Legendre, 1992). Ce processus à la base peut se passer suivant deux façons complètement différentes :

- Elévation progressive de la température jusqu'aux environs de 1000°C en atmosphère inerte. Cela s'appelle la carbonisation.
- Traitement direct à des températures supérieures de 1000°C en atmosphère inerte, avec l'obtention de noir de carbone et de pyrocarbone.

La carbonisation est un processus assez complexe où différentes réactions chimiques faisant intervenir des radicaux libres prennent place : Rupture des liaisons des sites moléculaires les plus actifs et par conséquent dégagement des composés volatils; formation de nouvelles liaisons à partir des différents radicaux ; réarrangement moléculaire en direction de produits plus stables : Aromatisations,

polymérisations et condensations interviennent. A des températures proches de 900°C, l'hydrogène s'échappe d'où la baisse du rapport H/C généralement jusqu'à moins de 3%.

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. La figure 31 montre des produits commerciaux à base de mousse de carbone.

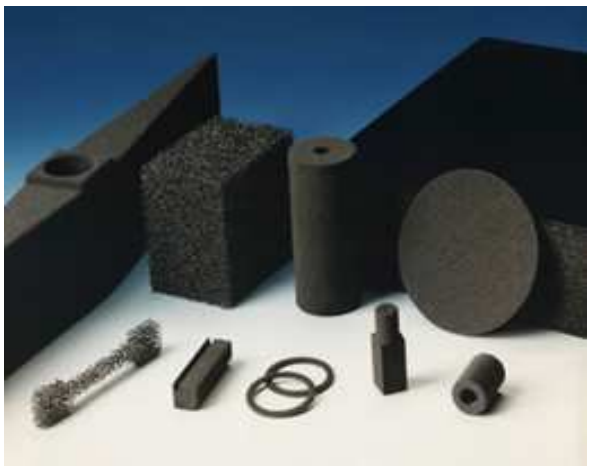


Figure 31 Images de mousses de carbone : applications commerciales.

1.4.4 Les mousses de carbone à base de tannins

Les mousses de tannin, préparées par auto-moussage d'un système tannin-alcool furfurylique, ont été pyrolysées à 900°C. Des mousses de carbone vitreux ont été obtenues : elles ont une densité extrêmement basse, sont imperméables, lisses, brillantes et fragiles. Les caractéristiques intrinsèques de ces mousses sont une haute porosité > 96,4% dont 94% ouverte et une faible surface spécifique (inférieure à 1 m^2/g) (Tondi et al., 2009b). La figure 32 présente les courbes de thermogravimétrique d'un échantillon traité à 2 ^oC / min jusqu'à 1050 ^oC sous atmosphère d'argon. La perte de poids à 900 ° C est de 54,8% (Tondi et al., 2009b).

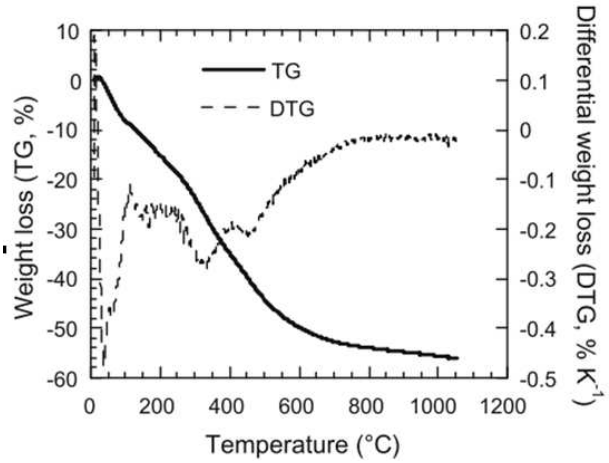


Figure 32 Analyse thermogravimétrique d'une mousse à base de tannin

1.4.4.1 Structures cellulaires

Ces matériaux présentent une légère anisotropie dans leurs propriétés due à celle de la mousse de tannin de départ. La densité linéaire des cellules est de 100 et 190 ppi dans les deux directions orthogonales et la majorité des propriétés physiques ont été mesurées dans ces deux sens (Tondi et al., 2009a; Tondi et al., 2009b).

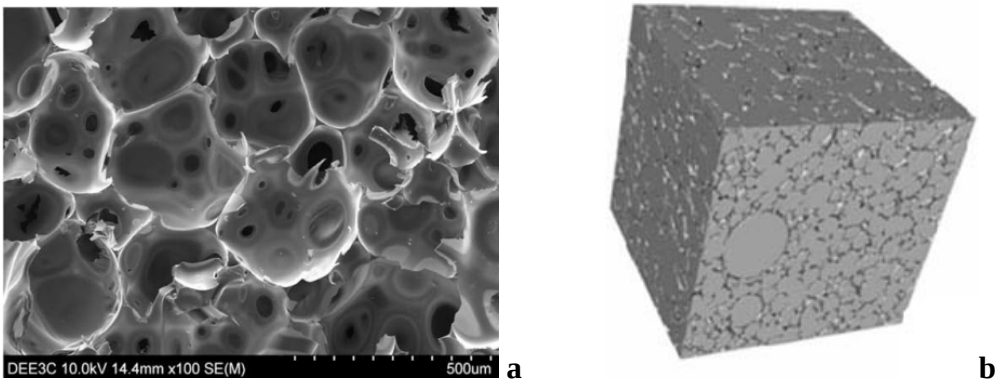


Figure 33 Mousse rigide à base de tannin, a) l'image de microscopie électronique à balayage et b) l'image complémentaire agrandie (tomographie par RX : pores en noir et parois en blanc)

Les mousses de tannin ont pu être comparées à leurs homologues carbonées. Il a été observé par microtomographie à rayons X que pendant le processus de carbonisation, la porosité diminue, la distribution des tailles des pores devient plus étroite, la tortuosité augmente tandis que la connectivité reste inchangée (figure 34).

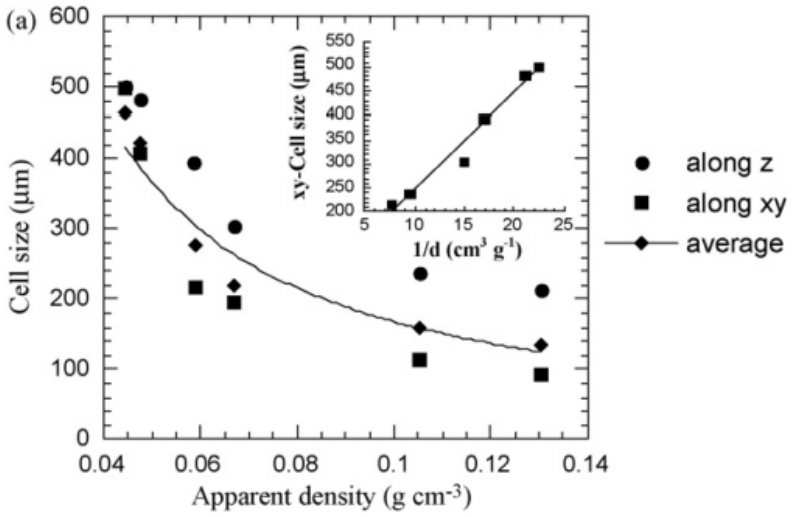


Figure 34 Le diamètre moyen de cellule en fonction de la densité apparente des mousses de carbone, mesurée à la direction de xy et z (Zhao et al., 2010b).

1.4.4.2 Réaction chimique lors de la carbonisation

L'étude par Maldi-ToF de la carbonisation des mousses rigides de tannin constituées par un réseau de tannin, formaldéhyde et alcool furfurylique, montre qu'il existe des fragments qui sont conservés. Avant carbonisation, ces mousses thermodurcissables ont une structure tridimensionnelle de très haut poids moléculaire où les flavonoïdes et les furanes sont liés par des liaisons covalentes. Après carbonisation seule une partie des structures à base d'oligomères furaniques est conservée, le reste subissant des réarrangements aromatiques constitués de benzènes, furanes et ponts méthylènes dérivés par la condensation du formaldéhyde. Les fragments supposés lors de la carbonisation sont montrée dans la figure 35 (Tondi et al., 2008c).

Ces réarrangements peuvent contribuer à la protection des parties furaniques qui résistent au processus de carbonisation.

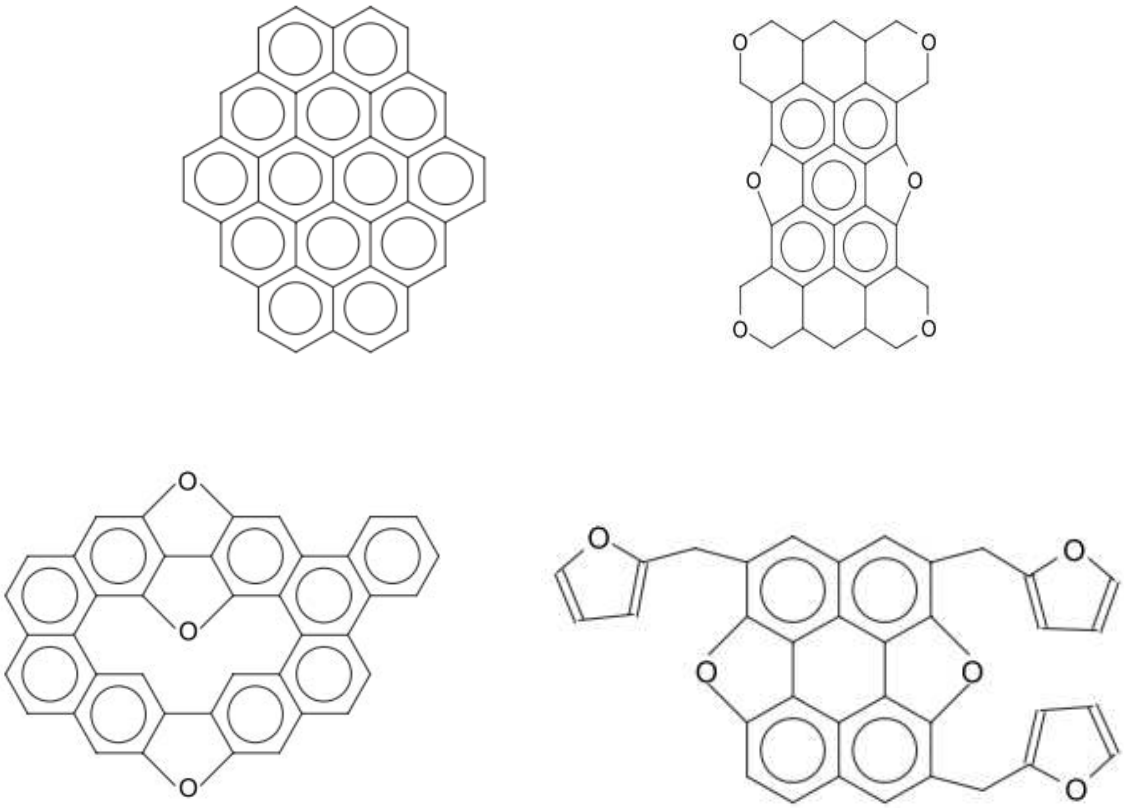


Figure 35 Les fragments supposés lors de la carbonisation

Le MALDI-ToF semble une méthode adaptée pour l'analyse des oligomères résiduels présents dans un polymère carbonisé. Cette méthode permet aussi de donner des informations sur la structure des produits solides complexes qui est très difficile à déterminer par d'autres techniques.

1.4.4.3 Les gaz émis pendant le processus de carbonisation

Les gaz émis pendant la dégradation thermique des mousses rigides à base de tannin ont été collectés pendant le processus de carbonisation sous azote dans des tubes contenant un adsorbant en phase solide puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse

(GC/MS). Les produits émis lors de la carbonisation des mousses sont présentés dans Table 7 (Tondi et al., 2008a).

Table 7 Les produits émis lors de la carbonisation des mousses

Cotton filter	Peak height (%)	Peak area (%)	Description
15.65	8		Methyl thiol benzene
19.44	100	27	Pyrogallol
20.38	11		Phenolic compound (methoxy/carboxy substances)
21.32	5		Resorcinolic compounds (methoxy substances)
22.11	85	36.5	Resorcinol + 1,2-benzenediol-4-methyl
22.62	3		Bifuranic compound
22.98	13		Bifuran
23.23	14		1,3-Benzendiol-2-methyl
23.87	13		Catecholic compounds (methyl substances)
24.67	5		Catecholic compounds (dimethyl substances)
25.32	62		Phenolic compounds (methyl, dicarboxy substances)
25.7	45	12.7	Phenolic compounds (methyl, dicarboxy substances)
28.16	7	1.4	Phenolic compounds (dimethyl, dicarboxy substances)
33.2	2		Tetradecanoid acid
37.36	60	10.9	Hexadecanoid acid
41.08	58	11.1	Octadecanoid acid
52.01	2		Long chain alkane

Les composés les plus représentatifs de la dégradation des mousses de tannin sont le toluène et les dihydroxybenzènes. Phénols et xylènes sont aussi bien représentés dans les chromatogrammes obtenus. Le mécanisme de réaction propose pour la production du toluène est représentée sur la figure 36 (Tondi et al., 2008a).

Des composés furaniques sont présents en très faible quantité sous forme de produits aromatiques condensés comme le benzofurane et l'indène. La carbonisation à 900°C ne permet pas de conserver les structures à base de soufre et une partie des composés soufrés ressort sous forme de SO_2. L'autre partie bien plus importante n'est pas détectée parce qu'elle se volatilise sous forme de H_2S. La prédominance des composés aromatiques dans les gaz analysés alors qu'ils sont initialement peu présents dans la structure polymère confirme que les réarrangements moléculaires pendant la carbonisation doivent être très nombreux. Le fait que l'on n'analyse peu de produits furaniques alors que l'alcool furfurylique est

bien présent dans la formulation des mousses (à hauteur de 20%) laisse penser qu'une partie de ces produits résiste à la carbonisation (Tondi et al., 2008a).

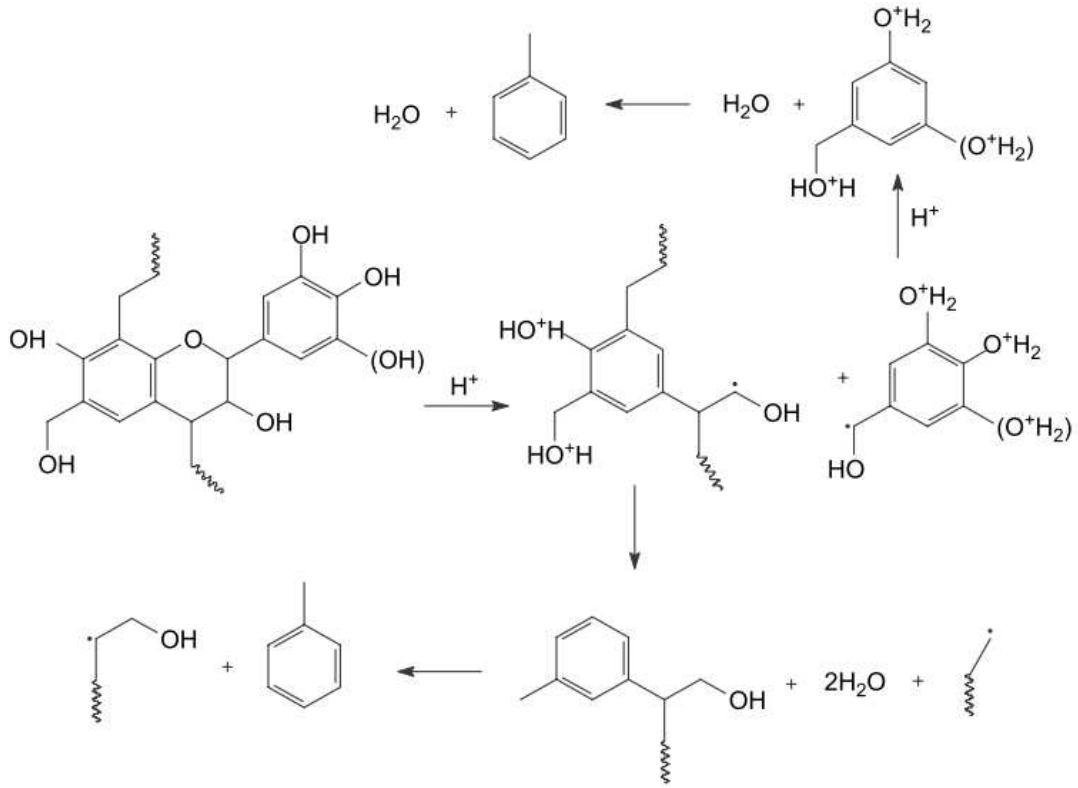


Figure 36 Mécanisme de réaction proposé pour la production du toluène

1.4.4.4 Propriétés physiques

La résistance mécanique des mousses de carbone augmente proportionnellement avec la densité comme pour les mousses de tannin, mais les résistances mesurées sont supérieures, au moins double pour des mousses de densité de 0,1 g/cm^3 (figure 37). En outre, le module d'élasticité des mousses de carbone est de 4 à 6 fois plus important que celui des mousses de tannin même si les parois des cellules sont plus fines (Zhao et al., 2010a).

La plupart de ces propriétés sont en accord avec les données rapportées dans la littérature. Ces matériaux très économiques pourraient remplacer les carbones vitreux commerciaux qui sont actuellement produits à partir de ressources plus chères et non renouvelables.

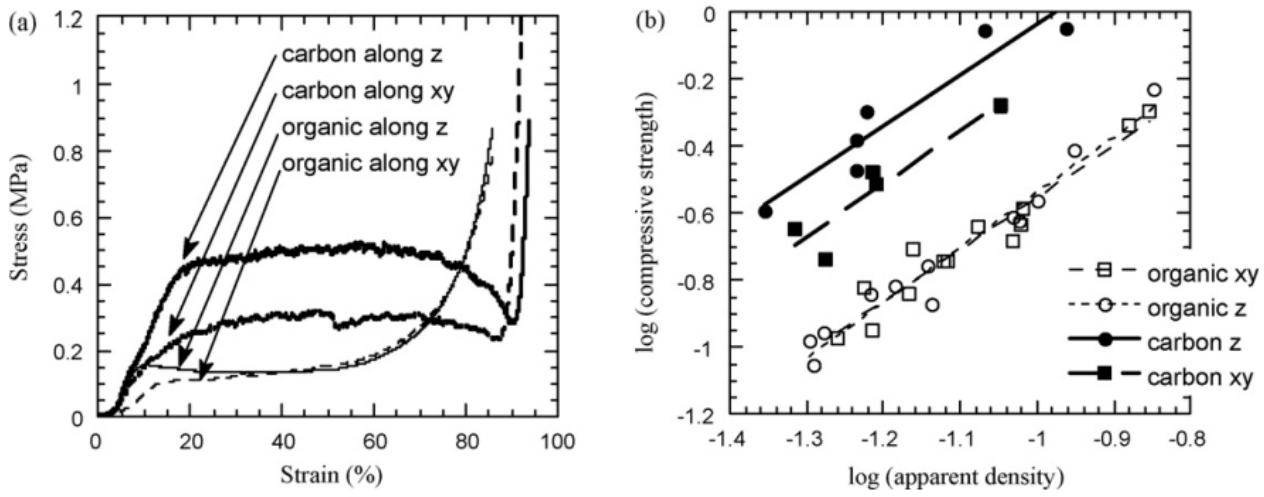


Figure 37 Propriétés mécaniques des mousses organiques et de même densité de carbone (0,061 g/cm^3), en cours de compression à la direction de z et xy: (a) la souche de stress caractéristiques; (b) résistance à la compression par rapport à la densité des mêmes matériaux, tracées en une double échelle logarithmique.

1.4.4.5 Propriétés thermiques et électriques

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 coefficients d'expansion thermique des mousses de carbone ont été mesurés et sont très faibles (1,8-2,2 ppm/K). La résistance au feu de ces mousses est considérable : 30 secondes sont nécessaires pour percer une paroi de 2 cm d'épaisseur avec une flamme oxygène-acétylène à 2750-3050°C (Tondi et al., 2009b).

Les essais de conductivité électrique des mousses de carbone à base de tannins montrent que ces mousses de carbone 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)

1.4.4.6 Activation chimique des mousses de carbone produites à base de tannin

Pour obtenir des mousses de carbone activé, des mousses rigides de tannin ont été carbonisées après avoir été imprégnées avec des solutions de $ZnCl_2$ et H_3PO_4. Les produits obtenus ont gardé une bonne résistance mécanique et ont pu ainsi être analysés par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et par thermodesorption programmée. L'utilisation de la spectrométrie RMN a permis d'évaluer le réarrangement du squelette de la mousse. A travers l'analyse ^{13}C-RMN, il a été possible d'évaluer les groupes fonctionnels résiduels et l'aromaticité des carbones, tandis qu'au travers de la ^{1}H-RMN, les liaisons hydrogène et la mobilité de l'eau dans la structure ont pu être étudiées (Tondi et al., 2010).

Les gaz dégagés pendant les processus de thermodesorption ont d'autre part permis d'étudier les propriétés superficielles des mousses carbonées. Quelques images au MEB (microscope électronique a balayage) ont été prises et ont montré des caractéristiques intéressantes de la surface des mousses avant et après activation. Des mesures de surface spécifiques selon la méthode BET ont été conduites pour évaluer l'évolution de l'activation soit par les différents agents d'activation soit par les différentes concentrations appliquées. Avec cette technique, il a été possible de mesurer les volumes des pores et des micropores produits pendant le traitement thermique. L'activation chimique a révélé une augmentation de la surface spécifique jusqu'à 1875 m^2/g avec le chlorure de zinc, et jusqu'à 1265 m^2/g avec l'acide phosphorique. L'activation chimique avec $ZnCl_2$ comporte la production des mousses que ont des pores plus petits (micropores, pores avec une taille inferieure à 2 nm) et une distribution de la taille des pores plus etroite par rapport aux mousses activées par H_3PO_4. En tout cas, des modifications chimiques ont eu lieu au niveau de la surface des carbones activés. Ces résultats permettent de fonctionnaliser les surfaces de manière différente selon le type d'application finale prévue.
La comparaison des RMN des mousses de carbone pyrolysées à deux températures différentes (450 et 700°C) a permis de voir que, même après un traitement à 700°C pendant 3 heures, il reste des groupes hétéro-aromatiques (typiquement des groupes furaniques). Cette considération confirme une forte tendance des groupes furaniques à résister à la pyrolyse sans perdre leur structure.

1.5 Objectifs de cette thèse

En raison de leur origine biosourcée, de leur faible coût, de leurs bonnes performances en isolation thermique, de leur excellente résistance au feu et de leur haut rendement en carbone à la pyrolyse, les mousses furaniques au tannin sont des matériaux prometteurs pour remplacer les mousses commerciales d'origine pétrochimique.

Cependant, elles ont aussi quelques inconvénients : des propriétés mécaniques inférieures aux mousses commerciales, la présence de formaldéhyde dans leur formulation, leur friabilité, l'utilisation d'éther éthylique comme agent d'expansion, et enfin la difficulté intrinsèque à décorréler la taille moyenne des cellules de la densité de ces mousses.

Les objectifs de cette thèse étaient donc d'étudier les points suivants en vue de les améliorer:

1) Modification de la structure cellulaire des mousses par l'utilisation d'un agent d'expansion permettant des cellules de tailles différentes à densité constante, et de mieux comprendre l'effet de la taille des cellules sur les propriétés de la mousse. Les agents testés sont : (i) le pentane ou un mélange éther éthylique-pentane; (ii) un agent chimique, le pMDI.
2) Amélioration des propriétés mécaniques par addition de pMDI, nanotubes de carbone, et des oligomères d'un polymère hyperbranché (ester-amine).
3) Remplacement du formaldéhyde dans la formulation par d'autres aldéhydes.
4) Diminution du caractère friable par addition de glycérol
5) Elargissement du catalogue de mousses biosourcées par synthèse de mousses à base d'albumine.

2 Références

Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A. 2005. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *European Journal of Wood and Wood Products*, **63**(6), 477-478.

Bertarione, S., Bonino, F., Cesano, F., Damin, A., Scarano, D., Zecchina, A. 2008. Furfuryl alcohol polymerization 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-FTIR and Micro-Raman Studies of a Carbon Film Prepared from Furfuryl Alcohol Polymerization. *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**(31), 10571-10574.

Celzard, A. Nouveaux matériaux poreux dérivés de ressources naturelles. 2011. *Séminaire Chimie ED459*.

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), 13-20.

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

Cowlard, F., Lewis, J. 1967. Vitreous carbon—a new form of carbon. *Journal of Materials Science*, **2**(6), 507-512.

Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C. 1996. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Academic Press.

Drewes, S., Roux, D. 1963. Condensed tannins. 15. Interrelationships of flavonoid components in wattle-bark extract. *Biochemical Journal*, **87**(1), 167.

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

Friedrich, J.M., Ponce-de-León, C., Reade, G.W., Walsh, F.C. 2004. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **561**, 203-217.

Gallego, N.C., Klett, J.W. 2003. Carbon foams for thermal management. *Carbon*, **41**(7), 1461-1466.

Gandini, A., Belgacem, M.N. 1997. Furans in polymer chemistry. *PROG POLYM SCI(OXFORD)*, **22**(6), 1203-1379.

Garcia, R., Pizzi, A. 1998a. Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. I. Final networks. *Journal of applied polymer science*, **70**(6), 1083-1091.

Garcia, R., Pizzi, A. 1998b. Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. II. Polycondensation versus autocondensation. *Journal of applied polymer science*, **70**(6), 1093-1109.

González, R., Figueroa, J.M., González, H. 2002a. Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride. *European Polymer Journal*, **38**(2), 287-297.

González, R., Rieumont, J., Figueroa, J.M., Siller, J., González, H. 2002b. Kinetics of furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene dichloride. *European Polymer Journal*, **38**(2), 281-286.

Haslam, E. 1989. *Plant polyphenols: vegetable tannins revisited*. Cambridge University Press.

Hernes, P.J., Hedges, J.I. 2000. Determination of condensed tannin monomers in environmental samples by capillary gas chromatography of acid depolymerization extracts. *Analytical Chemistry*, **72**(20), 5115-5124.

Hillis, W., Urbach, G. 1959. Reaction of polyphenols with formaldehyde. *Journal of Applied Chemistry*, **9**(12), 665-673.

Hirsch, A. 1994. *The chemistry of the fullerenes*. Wiley Online Library.

Iley, M., Marsh, H., Reinoso, F.R. 1973. The adsorptive properties of carbonised olive stones. *Carbon*, **11**(6), 633-638.

Jurd, L. 1962. *The hydrolysable tannins*. Academic press, New York, London,.

Kraus, T., Yu, Z., Preston, C., Dahlgren, R., Zasoski, R. 2003. Linking chemical reactivity and protein precipitation to structural characteristics of foliar tannins. *Journal of Chemical Ecology*, **29**(3), 703-730.

Kroto, H. 1987. The stability of the fullerenes Cn, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature*, **329**(6139), 529-531.

Kulvik, E. 1977. Chestnut wood tannin extract as cure accelerator for phenol-formaldehyde wood adhesives. *Adhesives Age*, **20**(3), 33-34.

Kulvik, E. 1976. Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives. *Adhesives Age*, **19**(3), 19-21.

Landrock, A.H. 1995. *Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture, and applications*. William Andrew Publishing.

Legendre, A. 1992. *Le matériau carbone: des céramiques noires aux fibres de carbone*. Eyrolles.

Masson, E., Pizzi, A., Merlin, A. 1996. Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. III. Micellar reactions vs. cellulose surface catalysis. *Journal of applied polymer science*, **60**(10), 1655-1664.

Masson, E., Pizzi, A., Merlin, M. 1997. Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. II. Flavonoid units effects. *Journal of applied polymer science*, **64**(2), 243-265.

Meikleham, N.E., Pizzi, A. 1994. Acid-Catalyzed and Alkali-Catalyzed Tannin-Based Rigid Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **53**(11), 1547-1556.

Merlin, A., Pizzi, A. 1996. An ESR study of the silica - induced autocondensation of polyflavonoid tannins. *Journal of applied polymer science*, **59**(6), 945-952.

Moglie, F., Micheli, D., Laurenzi, S., Marchetti, M., Primiani, V.M. 2012. Electromagnetic shielding performance of carbon foams. *Carbon*, **50**(5), 1972-1980.

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

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. *Catalysis Communications*, **4**(6), 287-293.

Navarrete, P. 2011. Adhésifs naturels à base de tannin, tannin/lignine et lignine/gluten pour la fabrication de panneaux de bois. in: *thesis*, Vol. Doctor, université Henri-Poincaré Nancy 1.

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. *European Journal of Wood and Wood Products*, **60**(5), 328-328.

Pessoa Jr, A., Mancilha, I., Sato, S. 1997. Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **14**.

Pizzi, A. 1994. *Advanced wood adhesives technology*. Dekker, New York.

Pizzi, A. 1977. Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives., Vol. Doctor, University of the Orange Free State.

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

Pizzi, A., Meikleham, N. 1995. Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. III. CP‐MAS 13C‐NMR of different tannins and models. *Journal of applied polymer science*, **55**(8), 1265-1269.

Pizzi, A., Meikleham, N., Stephanou, A. 1995. Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II. Cellulose effect and application. *Journal of applied polymer science*, **55**(6), 929-933.

Pizzi, A., Mittal, K.L. 2003. *Handbook of Adhesive Technology*. CRC.

Pizzi, A., Roux, D. 1978. Resorcinol/wattle flavonoids condensates for cold‐setting adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, **22**(9), 2717-2718.

Pizzi, A., Stephanou, A. 2003a. A 13C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. I. Noncolloidal performance determining rearrangements. *Journal of applied polymer science*, **51**(13), 2109-2124.

Pizzi, A., Stephanou, A. 2003b. A 13C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. II. Colloidal state reactions. *Journal of applied polymer science*, **51**(13), 2125-2130.

Pizzi, A., Tondi, G., Pasch, H., Celzard, A. 2008. Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **110**(3), 1451-1456.

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.

Roffael, E., Dix, B., Okum, J. 2000. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF). *European Journal of Wood and Wood Products*, **58**(5), 301-305.

Rossouw, D.d.T. 1979. Reaction kinetics of phenols and tannin with aldehydes, Vol. M.Sc., University of South Africa.

Roux, D. 1972. Recent advances in the chemistry and chemical utilization of the natural condensed tannins. *Phytochemistry*, **11**(4), 1219-1230.

Roux, D., Paulus, E. 1961. Condensed tannins. 7. Isolation of (−)-7: 3′: 4′-trihydroxyflavan-3-ol [(−)-fisetinidol], a naturally occurring catechin from black-wattle heartwood. *Biochemical Journal*, **78**(1), 120.

Roux, D.G., Ferreira, D., Hundt, H.K., Malan, E. 1975. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. *Appl. Polym. Symp*. DTIC Document. pp. 335-353.

Sproull, R.D., Bienkowski, P.R., Tsao, G.T. 1986. Production of furfural from corn stover hemicellulose. *Biotechnology and bioengineering symposium*. Wiley. pp. 561-577.

Szczurek. 2011. Nouveaux gels organiques et carbones derives de composes phenoliques naturels et synthetiques. *thesis*.

Szczurek, A., Jurewicz, K., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. 2010. Structure and electrochemical capacitance of carbon cryogels derived from phenol-formaldehyde resins. *Carbon*, **48**(13), 3874-3883.

Thompson, D., Pizzi, A. 1995. Simple 13C‐NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics. *Journal of applied polymer science*, **55**(1), 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. in: *thesis*, Vol. Doctor, université Henri-Poincaré Nancy-1.

Tondi, G., Blacher, S., Leonard, A., Pizzi, A., Fierro, V., Leban, J.M., Celzard, A. 2009a. X-Ray Microtomography Studies 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., Delmotte, L., Parmentier, J., Gadiou, R. 2010. Chemical activation of tannin–furanic carbon foams. *Industrial Crops and Products*, **31**(2), 327-334.

Tondi, G., Pizzi, A., Masson, E., Celzard, A. 2008a. Analysis of gases emitted during carbonization degradation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams. *Polymer Degradation and Stability*, **93**(8), 1539-1543.

Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R. 2008b. 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. 2008c. 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. *Bioresource Technology*, **100**(21), 5162-5169.

Wang, J. 1981. Reticulated vitreous carbon—a new versatile electrode material. *Electrochimica Acta*, **26**(12), 1721-1726.

Weaire, D., Phelan, R. 1999. The physics of foam. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**(47), 9519.

Zhang, L., Ma, J. 2010. Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere/phenolic resin syntactic foam. *Composites Science and Technology*, **70**(8), 1265-1271.

Zhao, W., Fierro, V., Pizzi, A., Du, G., Celzard, A. 2010a. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: Physical properties. *Materials Chemistry and Physics*, **123**(1), 210-217.

Zhao, W., Pizzi, A., Fierro, V., Du, G., Celzard, A. 2010b. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure. *Materials Chemistry and Physics*, **122**(1), 175-182.

Zucker, W.V. 1983. Tannins: does structure determine function? An ecological perspective. *American Naturalist*, 335-365.

3 Résultats et discussions

Les 12 publications et 1 brevet présentées dans ce travail de thèse comportent des informations qui permettent d'évaluer dans le détail les caractéristiques des différentes mousses organiques préparées et de leurs mousses de carbone dérivées.

Dans le but de mieux présenter les travaux de cette thèse, les publications sont regroupées en quatre sections:

- **Modification et caractérisation de mousses tannin/furanique**

Li, X., Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A. Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams. Carbon 2012. 50(5), 2026-2036.

Li, X., Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A. Chemical modification of Tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. Maderas-Ciencia Y Tecnologia 2012. 14(3), 257-265.

Li, X., Pizzi, A., Lacoste, C., Fierro, V. and Celzard, A. Physical properties of tannin/furanic resin foamed with different blowing agents. Bioresources 2013. 8(1), 743-752.

Li, X., Srivastava, V.K., Pizzi, A., Celzard, A. and Leban, J. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. Industrial Crops and Products 2013. 43, 636-639.

Li, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Nouen, D., Fierro, V. and Celzard, A. Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester). Journal of Polymer Research 2012, accepted.

Zhou, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Li, X., Rode, K., Radke, W. and Du, G. Upgrading of MUF adhesives for particleboard production using oligomers of hyperbranched poly(amine-ester). Journal of Adhesion Science and Technology 2012, accepted.

- **Des mousses rigides à base de tannins sans formaldéhyde**

Basso, M.C., Li, X., Fierro, V., Pizzi, A., Giovando, S. and Celzard, A. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. Advanced Material Letters 2011. 2(6), 378-382.

Li, X., Pizzi, A., Celzard, A. and Fierro, V., Formaldehyde-free prorobitenidin/profisetinidin tannin/furanic foams based on alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde. En attente de certification finale du brevet

Li, X., Pizzi, A., Fierro, V., and Celzard, A. Mousses naturelles tannin-furaniques utilisant un aldéhyde alternatif au formaldéhyde 'glutaraldehyde', Demande de brevet français Nr. 1350358, déposée 16 janvier (2013)

- **Synthèse et caractérisation de mousses à base de proteines (albumine).**

Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V. and Celzard, A. Insulation rigid and elastic foams based on albumin. Industrial Crops and Products 2012. 37(1), 149-154.

Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V. and Celzard, A. Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. Industrial Crops and Products 2012. 37(1), 389-393.

3.1 Modification et caractérisation de mousses tannin/furanique

3.1.1 La modification des mousses rigides à base de tannins par des isocyanates et des polyuréthanes

Maderas-Cienc Tecnol 2012;14:257-265.
Auteurs: Li, X., Basso, M.C., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A.

Les mousses rigides à base de tannins ont été modifiées par le diisocyanate de 4,4' diphénylméthane polymérique (pMDI) ou par un polyuréthanne monocomposant qui présente encore des groupes isocyanates réactifs (PUR). Plusieurs séquences différentes de mélange d'isocyanate et de polyuréthane avec les produits chimiques utilisés pour préparer des mousses à base de tannin ont été testées. La microscopie électronique à balayage (SEM) a démontré que l'addition du pMDI ou du PUR a abouti à une microstructure plus ordonnée et à une plus grande taille de cellule. Des séries de deux tailles différentes de cellules ont été constatées: celles obtenues par l'évaporation de l'agent d'expansion utilisé pour les mousses classiques à base de tannin et celles causées par la formation de CO_2 émis par la réaction des groupes isocyanates avec l'eau. La taille des cellules, la densité, la conductivité thermique et les propriétés mécaniques des mousses tannin/ furanique sont contrôlées en modifiant la quantité d'agent gonflant et la fraction massique de pMDI. La taille des cellules de mousses modifiées avec le pMDI était la plus grande lorsque la fraction massique de pMDI était de 5% et continue de diminuer à mesure que le pourcentage pMDI augmente. La densité des mousses augmentait avec l'augmentation de la fraction massique de PMDI. L'addition de pMDI a légèrement augmenté la conductivité thermique de la mousse tannin/ furanique pour les mousses présentant une bonne isolation thermique. De plus, l'ajout de pMDI dans les mousses tannin/ furanique a nettement amélioré les propriétés mécaniques de la mousse.

3.1.2 Etudes de la structure cellulaires des carbones vitreux

Carbon. 2012;50(5):2026-2036.
Auteurs: Li, X., Basso, M.C., Braghiroli, F.L., Fierro, V., Pizzi, A. and Celzard, A.

Carbones vitreux (CVC) ont été préparés à partir de résine à base de tannin modifiée par des isocyanates de différentes natures, ajoutés dans différentes quantités, et suivant différentes méthodes de mélange. Nous montrons que de faibles quantités d'isocyanate permettent des changements considérables dans les structures poreuses des mousses CVC obtenues. Ces dernières sont désormais plus homogènes, présentent des parois cellulaires épaisses, des structures poreuses, et leurs cellules sont moins liées les unes avec les autres. En outre, la taille moyenne des cellules et la densité peuvent être contrôlées indépendamment, alors qu'elles étaient intimement liées l'une à l'autre dans la première génération de mousses CVC à base de tannin. La gamme accessible de la densité apparente est également beaucoup plus large qu'avant (0.04-0.3 g cm3). Les mousses CVC modifiées avec de l'isocyanate présentent une très faible conductivité thermique (moins de 0,1 W m^{-1} K^{-1}, alors que leurs propriétés mécaniques ont été significativement améliorées (jusqu'à 8,4 et 140 MPa pour la résistance à la compression et le module élastique, respectivement). La modification avec isocyanate a ainsi ouvert une nouvelle voie vers les mousses CVC de porosité et de propriétés contrôlées.

3.1.3 Modification des mousses rigides à base de tannins en utilisant des oligomères d'un polymère hyperramifié (ester-amine)

J Polym Res 2012.
Auteurs: Li, X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Nouen, D., Fierro, V. and Celzard, A.

La mousse rigide à bases de tannins est une excellente alternative à d'autres mousses commerciales du fait de leur faible coût, de leur bonne résistance à la compression, de leur fort pouvoir isolant et de leur résistance au feu. Cependant, l'utilisation des mousses est limitée à cause de ses propriétés mécaniques inférieures correspondantes. Dans ce travail, nous avons proposé une nouvelle méthode de modification qui a sensiblement amélioré ses propriétés mécaniques par rapport à d'autres approches. La nouvelle modification dépend du renfort de la structure du réseau de la mousse en ajoutant des précurseurs oligomériques (à terminaison hydroxyle) d'un polymère hyperramifié (ester-amine) avec le glutaraldéhyde (réticulant) en tant que parties de la formulation. Et il a été constaté que la résistance à la compression s'est élevée remarquablement et a atteint un maximum de 37%. La nouvelle méthode de modification peut montrer la promesse d'obtenir de tels matériaux pour un coût réduit dans des conditions optimisées par rapport à d'autres modificateurs constatés grâce à l'énorme fonctionnalité d'un polymère hyperramifié.

Amélioration des performances des résines MUF pour panneaux de particules par des oligomères hyperramifiée de poly(amine-ester)

J Adhes Sci Technol 2012. DOI.org/10.1080/01694243.2012.727166
Auteurs: Zhou X., Essawy, H.A., Pizzi, A., Li, X., Rode, K., Radke W., and Du G.

Des précurseurs oligomériques de poly(amine-ester) ont été synthétisés par une réaction de condensation en deux étapes de l'anhydride succinique avec la diéthanolamine dans des conditions douces. Les oligomères formées ont été caractérisés à chaque étape de synthèse par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Cela montre qu'après l'étape (1), l'adduit de condensation des deux réactifs (206Da) était le principal produit, mélangé à une proportion élevée de diéthanolamine n'ayant pas réagi (106Da). Après l'étape (2), l'adduit à 206Da a sensiblement diminué, tandis que d'autres composés à 275, 292 et 375Da ont commencé à augmenter en proportion, en parallèle avec l'apparition d'un nouveau composé à 392Da. Ceci indique que la réaction se fait lentement dans ces conditions pour donner des oligomères plus ramifiés (HP). En outre, certains composés cycliques ont également été identifiés dans les pics à 188, 275, et 375Da. Les analyses MALDI-TOF de la mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) avant et après la réaction avec le mélange d'hyper-oligomères ont mis en avant la co-réaction d'oligomères simples de mélamine-formaldéhyde avec plusieurs des oligomères hyperramifiés identifiés auparavant. L'addition de faibles proportions d'un mélange des oligomères HP à un adhésif MUF a amélioré la cohésion interne (IB) sèche et humide des panneaux de particules réalisés. Les résultats obtenus indiquent que l'ajout des oligomères HP peut améliorer l'IB à sec de 17-24% selon les conditions de préparation et l'IB humide de 47% par rapport à l'échantillon témoin.

3.1.4 Mousses rigides tannin/ furanique renforcées par des nanotubes de carbone

Ind Crop Prod 2013;43:636-639.
Auteurs: Li, X., Srivastava, V.K., Pizzi, A., Celzard, A. and Leban, J.

La résistance à la compression et la résistance aux chocs des mousses tannin/ furanique sont améliorées par addition de faibles pourcentages de nanotubes de carbone multi-parois, après mélange des composants avec choc d'ultrasons avant le moussage. Ces améliorations bien que franches sont limitées par la faible proportion de nanotubes qui sont ajoutés à la mousse, des proportions plus élevées provoquant une augmentation rapide de la viscosité du mélange. Les images au microscope électronique à balayage à fort grossissement des mousses remplies de nanotubes ont montré qu'une répartition uniforme des nanotubes incrustés dans les parois de cellules de mousse dans certaines zones, mais un manque apparent de nanotubes dans d'autres zones de la paroi cellulaire.

3.1.5 Propriétés physiques des mousses tannin/furanique avec différents agents gonflants

Bioresources 2012;8:743-752.
Auteurs: Li X., Pizzi, A., Lacoste, C., Fierro, V. and Celzard, A.

Les mousses rigides à base de tannins et d'alcool furfurylique constituées de matériaux naturels pourraient être utilisées à la place des mousses polyuréthanes et phénoliques dans de nombreuses applications futures. Dans cette étude, l'éther diéthylique, le pentane, et un mélange des deux sont utilisés pour obtenir des mousses tannin/ furanique avec des microstructures différentes. Il a été constaté que la densité apparente de la mousse pourrait être considérablement étendue jusqu'à 180 kg/m^3. La taille des cellules de la mousse de pentane est plus grande que celle de la mousse d'éther diéthylique à densité comparable, mais tous les deux présentent une augmentation soudaine de la taille des cellules, lorsque la densité diminue. La conductivité thermique et les propriétés mécaniques ont été étudiées pour les deux types de mousse à la même densité, mais à taille de cellules différentes. La conductivité thermique minimum pour les mousses de l'éther diéthylique et de pentane ont été présentées, avec une méthode suggérée pour abaisser la conductivité thermique des mousses. De plus, les résultats des essais mécaniques montrent que la taille des cellules ne joue pas un rôle dans la résistance à la compression.

3.2 Mousses rigides à bases de tannins sans formaldéhyde

3.2.1 Mousses vertes, sans formaldéhyde, pour l'isolation thermique

Adv. Mater. Lett 2011;2:378-382
Auteurs: Basso, M.C., Li, X., Fierro, V., Pizzi, A., Giovando, S. and Celzard, A.

Nouvelles, vertes et bon marché, des mousses rigides présentant des performances exceptionnelles pour l'isolation thermique sont décrites. Ces matériaux cellulaires ultralégers sont principalement constitués de produits chimiques renouvelables: les tannins et l'alcool furfurylique sont très faciles à produire et ont une conductivité thermique aussi basse que 38 mW/ m/ K. Comparé aux mousses à base de tannins étudiées jusque-là, ces nouveaux matériaux sont beaucoup plus verts et présente une meilleure résistance à la compression et à l'eau. En particulier le formaldéhyde, anciennement utilisé comme agent de réticulation des tannins, mais connu comme produit chimique volatil et dangereux, pourrait être supprimé avec succès de la formulation. Les mousses ainsi obtenues, de 2ème génération, à base de tannins sont totalement stables et ont l'intérêt attendu pour l'isolation thermique des bâtiments.

3.2.2 Mousses rigides à base de tannins de type prorobitenidine/profisetinidine sans formaldehyde

Article original en attente de finalisation du brevet correspondent

Auteurs: X. Li, A. Pizzi, A. Celzard, V. Fierro

Les mousses tannin/ furanique, généralement constituées à 95% de matériaux d'origine naturelle, tels que les tannins de type prorobinetinidine/ profisetinidine et l'alcool furfurylique, constituent des alternatives possibles aux mousses synthétiques tels que les mousses phénol-formaldéhydes et polyuréthanes. Dans cet article, les mousses tannin/ furanique de deuxième génération, qui sont non seulement exemptes de formaldéhyde mais aussi qui utilisent des aldéhydes non volatils et non toxiques, sont développées et décrites. Le glyoxal et le glutaraldéhyde ont tous deux été testés pour substituer le formaldéhyde des mousses tannin/ furanique. Les propriétés physiques de ces nouvelles mousses sont décrites et discutées. Il a été constaté que le glutaraldéhyde peut se substituer totalement au formaldéhyde lors de la préparation de mousses tannin/ furanique, mais que le glyoxal ne peux pas. La proportion optimale pour préparer ces nouvelles mousses est tannin: glutaraldéhyde = 30: 4 en poids. Les mousses de glutaraldéhyde exemptes de formaldéhyde présentent une bonne résistance à la compression et une isolation thermique élevée.

Formaldehyde-free prorobitenidin/profisetinidin tannin/furanic foams based on alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde

Xinjun Li [a*], Antonio Pizzi [a*], Alain Celzard [b], Vanessa Fierro[b]

[a]LERMAB-ENSTIB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France

[b]IJL-ENSTIB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France

*Corresponding author. Tel.: + 33 329296117; Fax: + 33 329296138.
Email address: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr(A. Pizzi); ixinjunli@gmail.com(X. Li).

ABSTRACT

Tannin/furanic foams, typically 95 % composed of materials of natural origin, such as prorobinetinidin/profisetinidin tannins and furfuryl alcohol, are potential alternatives to oil-based synthetic foams such as phenol-formaldehyde, and polyurethane foams. In this paper, second generation tannin/furanic foams, which are not only formaldehyde free but use non-volatile non-toxic aldehydes, are developed and described. Both glyoxal and glutaraldehyde were tried to substitute formaldehyde in tannin/furanic foams. The physical properties of these new foams are described and discussed. It was found that glutaraldehyde can totally substitute formaldehyde during tannin/furanic foam preparation, but that glyoxal can not. The optimised proportion to prepare such new foams is tannin: glutaraldehyde = 30: 4 by weight. Formaldehyde-free glutaraldehyde-containing foams, are open-celled and present good compression resistance and high thermal insulation.

Keywords: *Tannin/furanic foams; Formaldehyde free; Thermal insulation*

1. Introduction

Bioresourced polymeric foams, namely Tannin/furanic foams, based on commercial condensed tannins such as mimosa and quebracho, but using formaldehyde have already been developed [1]. As they were found to be inexpensive and presented good compression resistance and high thermal insulation and fire resistance, they constitute a promising alternative of phenol-formaldehyde foams and polyurethane foams in a variety of applications [2-6] Moreover, tannin/furanic foamed are composed of as much as 95% of natural products. They are composed of two predominant raw materials: a) a prorobinetinidin or profidetinidin flavonoid tannin, namely a vegetable extract derived from trees bark or wood, and b) furfuryl alcohol, obtained throughout catalytic reduction of furfural, which is a natural derivative obtained by hydrolysis of carbohydrates from agriculture waist. Tannin/furanic foams are preferable with low content of formaldehyde or even formaldehyde free for both health environmental reasons. To this purpose tannin/furanic foams with no aldehydes at all have been developed [7], but these appear to present lower mechanical properties than foams containing formaldehyde. As tannins have much higher reactivity with formaldehyde than phenol [8], alternative but lower reactivity aldehydes could be envisaged for this application. Thus, glyoxal and glutaraldehyde were tried as an alternative route to substitute formaldehyde to prepare formaldehyde-free tannin/furanic foam. The physical properties of the obtained foams were also characterized and compared with formaldehyde-containing tannin/furanic foams.

2. Experimental

2.1. Materials

Commercial mimosa tannin (*Acacia mearnsii*, formerly *mollissima*, de Wildt) was supplied by SilvaChimica (S.Michele Mondovi, Italy). Mimosa tannin is predominantly composed of prorobinetinidins and contains more than 80 % oligomers of A, B and C flavonoid units [9], as is represented in Fig. 1, of which B is the predominant unit in this condensed tannin. Furfuryl alcohol (FA), glyoxal 40 wt% water solution (Gly) and glutaraldehyde 25 wt% water solution (Glu) were purchased from Acros Organics, Geel-Belgium. Diethylether was purchased from Sigma-Aldrich. Formaldehyde 37 wt% (Form) water solution was provided by Merck-Stuttgart OHG, Germany.

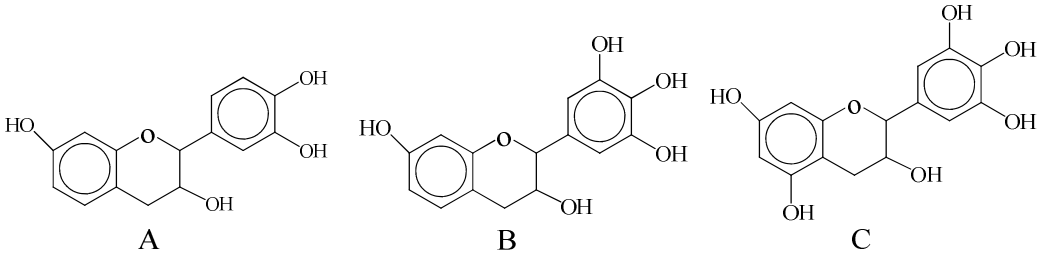


Fig. 1. Mimosa tannin flavonoid units

2.2. Foam formulations and preparation

The foam formulations are shown in Table 1. Water, furfuryl alcohol, Form (or Glu/ Gly), diethyl ether and tannin were first mixed under strong mechanical stirring. After 60 s, 65 wt% water solution of para-toluene-4-sulphonic acid (pTSA, catalyst) was stirred in for 20 s and the mixtures foamed and set. The foams so prepared were left for 5 days before testing according to predefined procedures [10]. The foams made using Form, Glu and Gly are labeled Std, GLY and GLU- respectively.

Table 1. Formulations used for mimosa tannin/furanic foam with different aldehydes

Code	Water (g)	FA (g)	Form (g)	Glu (g)	Gly (g)	DE (g)	Tannin (g)	pTSA (g)
Std	6	10.5	7.4	—	—	1- 5	30	11
GLY	6	10.5	—	—	7.4 - 16	3	30	11
F-Gly	6	10.5	4	—	4	3	30	11
GLU-12	0	10.5	—	12	—	3	30	11
GLU-16	0	10.5	—	16	—	3	30	11
GLU-20	0	10.5	—	20	—	3	30	11

2.3. Measurement

2.3.1 Bulk density and mechanical property

Some foam samples were cut in to 30×30×15 mm^3 specimens and the bulk density, defined as the weight of the bulk divided by its volume, was measured. Compression strength was measured with an

Instron 4467 universal testing machine equipped with a 30 kN head at a constant load rate of 2.0 $mm \cdot min^{-1}$.

2.3.2 Viscosity

Viscosity was recorded with Brookfield DV-II viscometer at the speed of 50 revolutions /min with rotor 27.

2.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM)

Other foam samples were put into freezer at -40 °C and then cut into $5 \times 5 \times 4$ mm^3 specimens for observation in a Hitachi S 4800 Scanning Electron Microscope with a magnification of ×20.

2.3.4 Thermal conductivity

Other foam samples were cut into $100 \times 50 \times 30$ mm^3 and put into vacuum oven for 1 day to drive away any residual blowing agent that could be possibly left in the foam. The thermal conductivity was measured by a Thermal conductivimeter FP2C (NeoTim) at room temperature with a sensor of 13.6, power of 0.04 W and testing time of 180 s.

2.3.5 MALDI-TOF-mass spectrometry

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

3. Results and discussion

3.1. Foams Morphology

Both Std and GLU formulations foamed in 20 s after addition of pTSA catalyst and hardened into a foam after 3 mins. GLU-12 shrunk slightly at the end of foaming. GLY also foamed in 20 s, however, it markedly shrunk at the end of foaming. Photographs of GLU-15 and GLY are shown in Fig. 2a. In the Std foam, 0.091 moles formaldehyde is added. If we take formaldehyde as a difunctional reagent, this is equivalent to say that it presents 0.183 moles of reactive sites. However, there are only 0.061 moles of –CHO groups in Glu-12, which is not enough to crosslink the system well. Thus, its viscosity does not increase quickly enough for the foam to set simultaneously to foaming. The consequence of the two reactions, condensation and foaming, being out of phase led to the observed shrinkage. Glu-16 & Glu-20 instead, which contained sufficient aldehyde groups to have an effective level of cross-linking, did not show any shrinkage. GLY shrinkage instead is likely to be caused by a different mechanism: though the amount of GLY increased from 7.4 g to 16 g (the amount of -CHO groups increased from 0.128 mol to 0.255 mol), shrinkage did not disappear. Thus, glutaraldehyde appears to be a suitable aldehyde to totally replace formaldehyde in the preparation of mimosa tannin/furanic foams, while glyoxal does not.

By adding different amounts of diethyl ether, the density of GLU-16 can be controlled from 60 ~ 400 $kg \cdot m^{-3}$. The microstructure of a typical glutaraldehyde foam is shown in Fig. 2b.

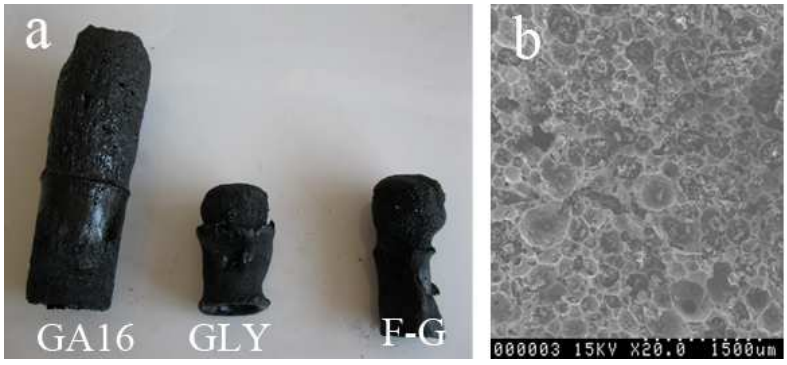


Fig. 2. a) Photograph of glutaraldehyde foam and glyoxal foams; b) SEM image of a typical glutaraldehyde foam.

3.2. Reactivity of tannin with different aldehydes

After the pTSA catalyst addition the reaction starts. As the reaction proceeds, the viscosity should increase until a hardened resin or a foam is obtained. As the furfuryl alcohol selcondenses very rapidly once pTSA is added, only tannin and aldehyde were mixed to study their reaction rates. Thus, 30g tannin, aldehyde (Form, Gly or Glu) and 11 g pTSA were mixed together under strong stirring as shown in Table 2 and the viscosity increases determined (Fig. 3).

Table 2. Formula to study the reactivity of tannin and different dialdehyde

	Water	Tannin	Form	Glu	Gly	pTSA
M1	6	30	7.4	—	—	11
M2	0	30	—	16	—	11
M3	0	30	—	—	16	11

From Table 2, under the same conditions, the viscosity of the mixtures (η) and their increasing rate of the viscosity (I) are in the following order:

$$\eta_{M1} >> \eta_{M2} > \eta_{M3} \quad (1a)$$

$$I_{Form} >> I_{Glu} > I_{Gly} \quad (1b)$$

The viscosity of the mixture with glutaraldehyde is 2-3 times higher than the mixture with glyoxal in the time range 0 s to 600 s (Fig. 3). This indicates that the relative reaction rates (R) of mimosa tannin with the different aldehydes are

$$R_{Formaldehyde} >> R_{Glutaraldehyde} > R_{Glyoxal} \quad (2)$$

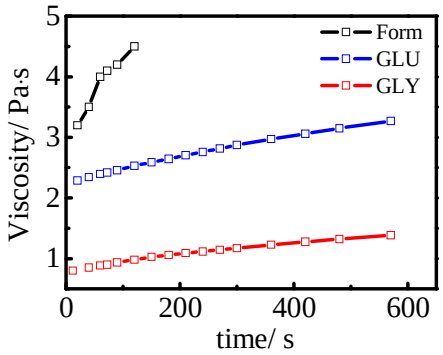
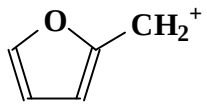
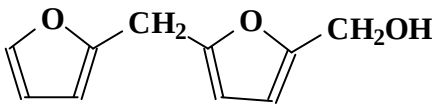
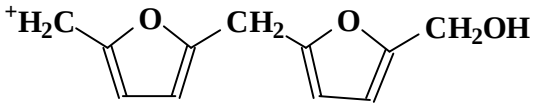
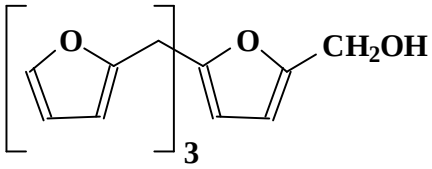


Fig. 3. Viscosity of the mixtures of tannin and different aldehyde

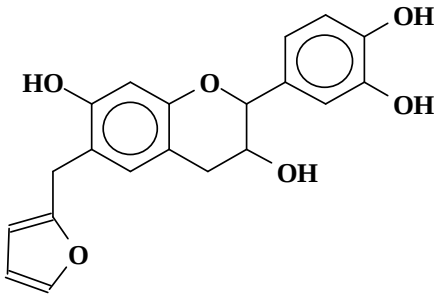
However, it must be pointed out that the reactions among tannin + furfuryl alcohol + aldehyde are complex [11], and involve several simultaneous and sequential reactions of the three materials. The reaction products of tannin + formaldehyde are already well known and identified [12]. Thus, a MALDI-TOF analysis of the reaction of mimosa tannin + furfuryl alcohol with the reaction stopped before gelling yielded the series of oligomers shown in Table 3.

Table 3. Oligomers identified by MALDI-TOF mass spectrometry in the reactionof mimosa tannin + furfuryl alcohol + formaldehyde before gelling.

Peak (Da)		
Experimental	calculated	species
104	**103**	
198/199	**201**	
215	**215**	
365	**365**	

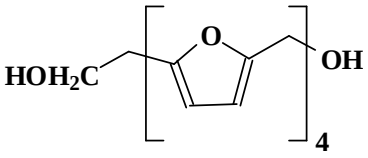
375

376



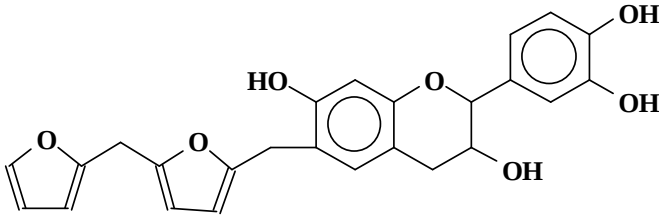
397

401



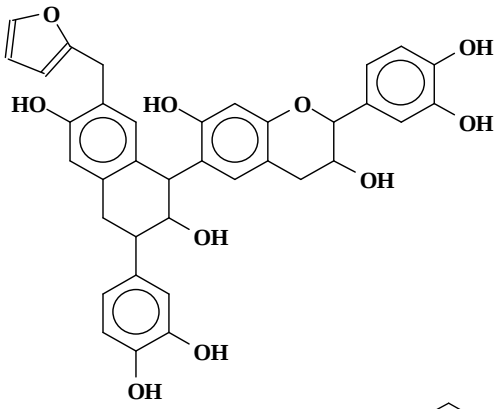
459

457



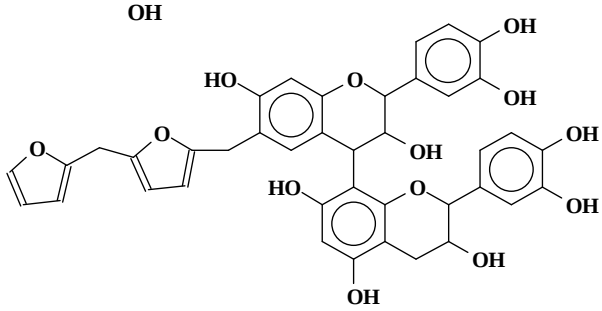
658

651



751

751



946 **946**

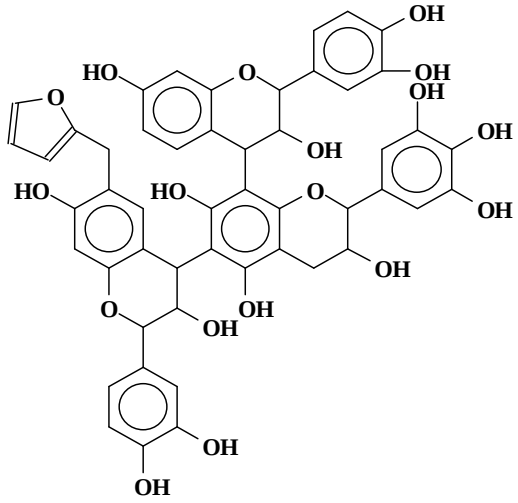


Table 3 shows the different oligomers formed. All the peak values are based on the MW of the species + 23 Da due to the Na^+ of the NaCl matrix used. Both Figs. 4a,b show peaks at 104 Da, 198/199 Da (Table 3), 215 Da, 365 Da and 397 Da. indicating that the self condensation of furfuryl alcohol does indeed occur. The most common flavonoid repeating units present in extracted mimosa tannins are fisetinidin, robinetinidin and delphinidin [9]. The peak at 375 Da is an oligomer formed by a fisetinidin monomer reacted with furfuryl alcohol. and at 658 Da the oligomer is formed by a fisetinidin dimer reacted with one furfuryl alcohol. The whole series of oligomers at 375 Da, 458 Da, 658 Da, 751 Da and 946 Da was identified as products of coreaction between flavonoid monomers, dimers and trimers characteristic of mimosa tannin with furfuryl alcohol and furfuryl alcohol prereacted oligomers.

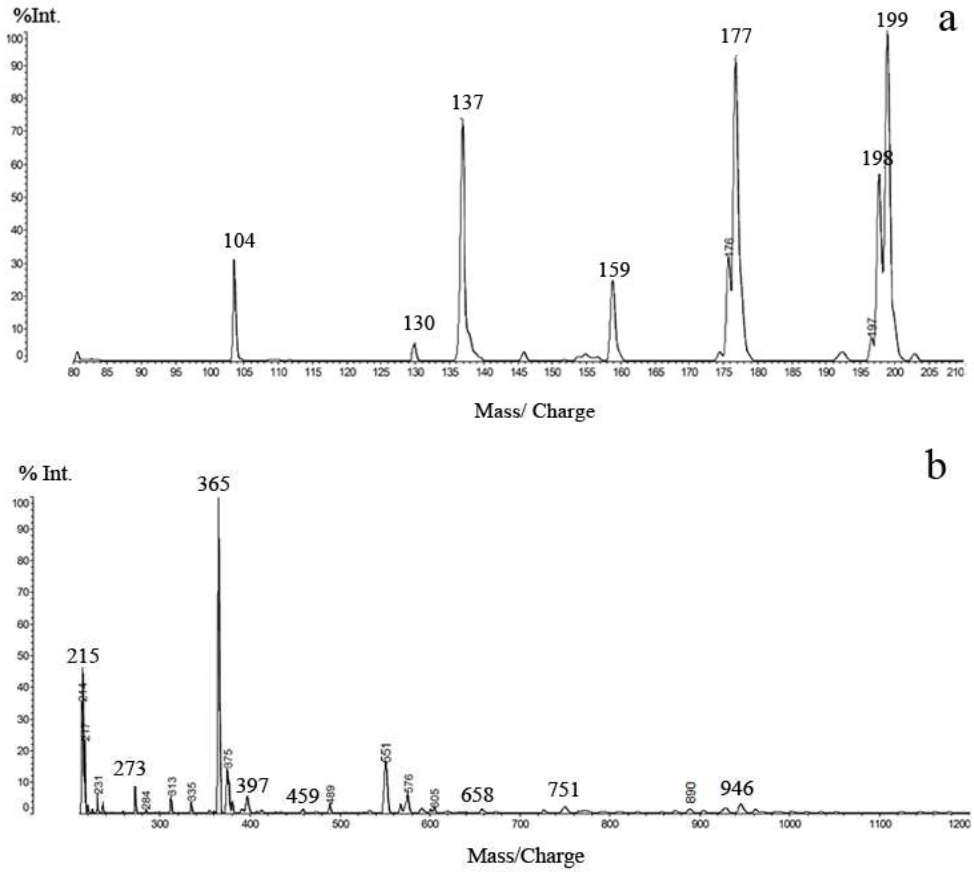
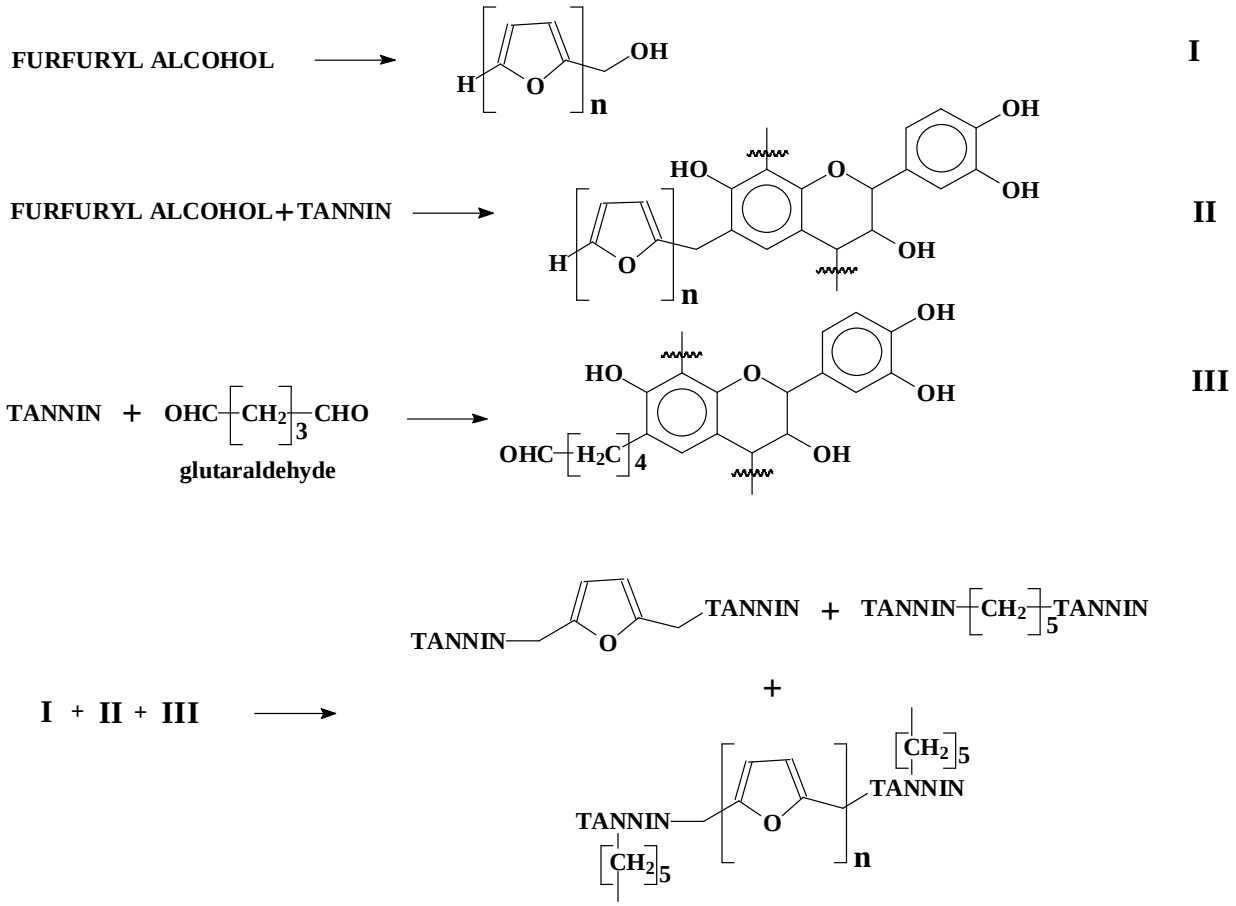


Fig. 4. MALDI-TOF peaks for mimosa tannin + furfuryl alcohol: (a) 80-210 Da range, (b) 210-1200 Da range

For tannin/furanic/glutaraldehyde the reactions can be presented as in scheme 1.



Scheme 1. Proposed reaction scheme of tannin+ furfuryl alcohol + glutaraldehyde.

3.3. Compression strength

Foam compression tests have been performed at 25 ^{o}C. For clarity of presentation, only the results for four samples of Glu-16 are presented in Fig.5. For each sample, three domains can be distinguished: linear elastic (up to 10% strain, on average), long serrated plateau and densification. The long serrated plateau, see Fig. 5a, typically ranging from 10% to 60% strain, originates from the coexistence of collapsed and uncollapsed zones. This is typical of a brittle foam undergoing successive cell wall fractures. Beyond the plateau, densification takes place and the stress rises sharply as complete densification begins. These features are also typical of phenol–formaldehyde foams [13-15]. As expected, higher density yielded higher compression strength.

The compression strength of the foams is derived from Fig. 5a, and its relationship with bulk density is presented in Fig. 5b. Fig.5b presents that GLU-16 foam is as strong as the Std foam. GLU-16 is found to be the one presenting the highest compression strength of the three GLU formulations. If less glutaraldehyde is added, like GLU-12, the resin is not enough crosslinked, resulting in a lower strength. However, considering that glutaraldehyde concentration in water is of only 25 %, to add more glutaraldehyde means to add more water lowering the formulation solids content. When water evaporates, it will introduce defects into the finished foam, thus causing GLU-20 also to be weaker than GLU-16.

The relative density and compressive strength obey a power law [16-18],

$$\sigma_{pl}^{*} \propto \sigma_{ys}\left(\rho^{*}/\rho_{s}\right)^{a} \qquad (3)$$

Where σ_{pl}^{*} is the compressive strength of the foam, σ_{ys} is the compressive strength of solid, ρ^{*} is bulk density, ρ_{s} is true density and a is constant. Fitting the results of GLU-16 in Fig. 4b with Eq. 3 yields

$$\sigma_{pl}^{*} = 10^{-4.16} \times \rho^{*1.95} \text{ (R^2 = 0.998)} \qquad (4)$$

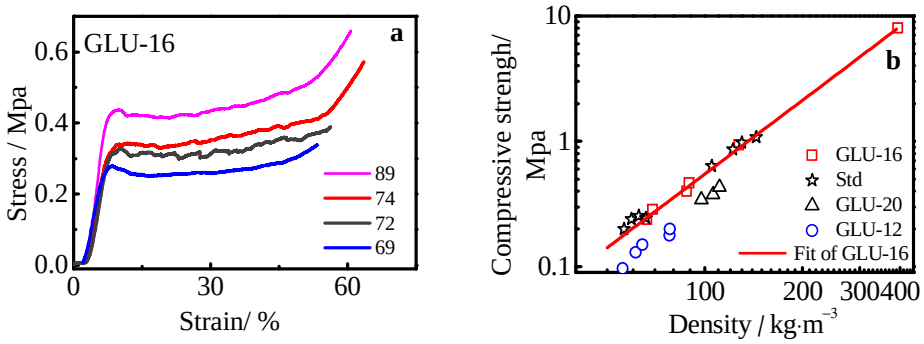


Fig. 5. a) Stress-strain characteristics of a mimosa tannin/furanic/glutaraldehyde foam at different densities (89, 74, 72 and 69 kg/m^3); b) Compression strength of tannin/furanic foams with different amount glutaraldehyde in comparison to the Std formaldehyde foam

3.4. Thermal conductivity

Thermal conductivity of foams consists of four contributions: conduction through the solid, λ_s; conduction through the gas inside of cells, λ_g; convection within the cells, λ_c; and radiation through the

cell walls across the cell voids, λ_r [81, 82]. The convection can be ignored when the diameter of cells is less than 10 mm [78] that is the case for the foams in this article. The thermal conductivity of second generation mimosa tannin/ furanic foams has been measured, and the results are reported in Fig. 6. The thermal conductivity of the foams with density among 50 and 200 kg·m^{-3} as a function of density present a linear relationship. Fitting the thermal conductivity of GLU-16 as a function of its density yield the following linear regression equation

$$\lambda^* = 0.0292 + 1.96 \times 10^{-4} \rho^* \quad (R\text{^}2=0.984) \qquad (5)$$

As density increases, the porosity of the foam decreases, the foam contains more solid and less air, hence this results in a gradual increase in thermal conductivity. Comparing the thermal conductivity of the Std and GLU-16 foams in Fig. 5, the replacement of formaldehyde with glutaraldehyde did not bring an increase of thermal conductivity.

Moreover, as we can see from Fig. 6, the thermal conductivity of the tannin/ furanic/glutaraldehyde foam is much lower than 0.25 W·m^{-1}·K^{-1}, a value which is usually considered to be the limit for insulating materials. This suggests that such a type of formaldehyde free tannin/ furanic foam presents excellent thermal insulation.

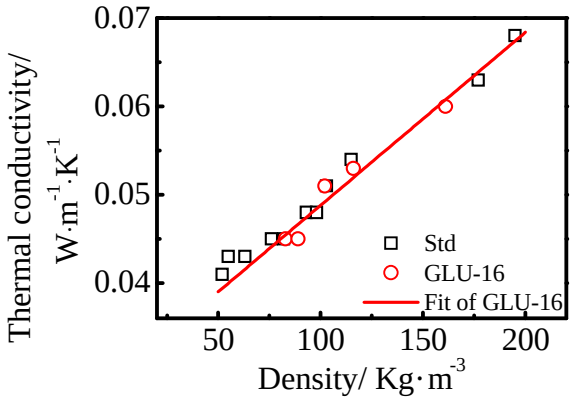


Fig. 6. Thermal conductivity of formaldehyde free tannin/furanic/glutaraldehyde foams

4. Conclusion

1. To prepare prorobinetinidin/profisetinidin type tannin/furanic foams, glutaraldehyde can be used instead of formaldehyde but glyoxal cannot. These formaldehyde free foams are open-celled.

2. Glutaradehdye is more reactive with prorobinetinidin/profisetinidin type tannins such as mimosa than glyoxal.

3. When using glutaraldehyde, the best weight ratio to prepare the foam is tannin/ glutaraldehyde =30: 4

4. The tannin/furanic/glutaraldehyde foams have very low thermal conductivity, hence excellent insulation capabilities.

5. The tannin/furanic/glutaraldehyde foam has the same mechanical properties as tannin/furanic/formaldehyde foam, while being free of formaldehyde.

References

[1] Meikleham NE, Pizzi A. Acid-Catalyzed and Alkali-Catalyzed Tannin-Based Rigid Foams. J Appl Polym Sci 1994;53:1547-1556.

[2] Celzard A, Zhao W, Pizzi A, Fierro V. Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. Mat Sci Eng a-Struct 2010;527:4438-4446.

[3] Celzard A, Fierro V, Amaral-Labat G, Pizzi A, Torero J. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. Polym Degrad Stabil 2011;96:477-482.

[4] Li X, Basso MC, Braghiroli FL, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Chemical modification of Tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. Maderas-Cienc Tecnol 2012.

[5] Li X, Basso MC, Braghiroli FL, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams. Carbon 2012;50:2026-2036.

[6] Li X, Srivastava VK, Pizzi A, Celzard A, Leban J. Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. Ind Crop Prod 2013;43:636-639.

[7] Basso MC, Li X, Fierro V, Pizzi A, Giovando S, Celzard A. Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. Adv. Mater. Lett 2011;2:378-382.

[8] Pizzi A. Tannin based wood adhesives, Chapter 4 in Wood Adhesives: Chemistry and technology. New York: Marcel Dekker, 1983.

[9] Pasch H, Pizzi A, Rode K. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. Polymer 2001;42:7531-7539.

[10] Tondi G, Pizzi A. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. Ind Crop Prod 2009;29:356-363.

[11] Pizzi A, Tondi G, Pasch H, Celzard A. Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams. J Appl Polym Sci 2008;110:1451-1456.

[12] Pizzi A, Pasch H, Celzard A, Szczurek A. Oligomers distribution at the gel point of tannin–formaldehyde thermosetting adhesives for wood panels. J Adhes Sci Technol 2012.

[13] Gontier C, Bouchou A, Vinot C. A mechanical model for the computation of phenolic foams in compression. Int J Mech Sci 2001;43:2371-2384.

[14] Ozkul M, Mark J. The effect of preloading on the mechanical properties of polymeric foams. Polymer Engineering & Science 1994;34:794-798.

[15] Shen H, Nutt S. Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2003;34:899-906.

[16] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids: Structure and Properties, second ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[17] Sanders WS, Gibson LJ. Mechanics of BCC and FCC hollow-sphere foams. Mat Sci Eng a-Struct 2003;352:150-161.

[18] Sanders WS, Gibson LJ. Mechanics of hollow sphere foams. Mat Sci Eng a-Struct 2003;347:70-85.

[19] Schuetz MA, Glicksman LR. A Basic Study of Heat Transfer Through Foam Insulation. J Cell Plast 1984;20:114-121.

[20] Venkatesan C, Jin GP, Chyu MC, Zheng JX, Chu TY. Measurement of thermophysical properties of polyurethane foam insulation during transient heating. Int J Therm Sci 2001;40:133-144.

3.3 Synthèse et caractérisation de mousses à base de proteines (albumine)

3.3.1 Mousses rigides et élastiques à base d'albumine pour isolation thermique

Ind Crop Prod 2012;37:149-154.
Auteurs: Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V. and Celzard, A.

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

3.3.2 Mousses élastiques à base de tannins naturels et protéines biosourcées

Ind Crop Prod 2012;37:389-393.
Auteurs: Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V. and Celzard, A.

Les mousses élastiques à base de tannins, par opposition aux mousses rigides de tannins déjà préparées, ont été obtenues par l'addition d'un plastifiant externe (non-réactif) – le glycérol. Le glycérol a été choisi pour sa température d'ébullition élevée et sa non-évaporation, couplé à son absence de toxicité. Les mousses souples de protéines d'albumine ont également été préparées en utilisant du glycérol comme plastifiant externe. La flexibilité et le retour élastique de ces mousses expérimentales lorsqu'elles sont soumises à une force de compression cyclique suivie d'un retour élastique et d'une compression à nouveau ont été quantifiés par analyse thermomécanique à des températures différentes, ainsi que par la compression/ ressort des tests du cycle d'hystérésis retour dans une machine d'essais mécaniques. Les mousses de tannins contenant du formaldéhyde et sans glycérol ont atteint un plateau de contrainte indicateur de l'écrasement de la structure. Les mousses de tannin sans formaldéhyde et aussi sans glycérol, deviennent très fragiles, cassantes et rigides deux mois seulement après leur préparation présentant encore une structure d'écrasement avec le vieillissement. En revanche, les mousses de tannin sans formaldéhyde, mais avec de la glycérine ne montrent pas de changement de flexibilité dans le temps et restent véritablement flexibles. Les mousses d'albumine auxquelles le glycérol a été ajouté ne montrent pas non plus de changement de flexibilité au vieillissement. La température de transition vitreuse des matériaux constituant les mousses a été mesurée par analyse thermomécanique.

4 Conclusions Générales

4.1 Structure cellulaire

Le pMDI et le pentane ont été utilisés dans cette thèse pour changer la structure cellulaire des mousses tannin/furanique. Il a été constaté que :

a) Le pMDI peut réagir avec l'eau et produire du CO_2, qui est aussi un agent gonflant des mousses. Les mousses finales subissent donc un moussage mixte physique (par le diéthyléther) et chimique (par la décomposition du pMDI). La structure cellulaire finale comporte ainsi une structure hiérarchisée à base de cellules dont les parois sont elles-mêmes poreuses.

b) À densité équivalente, les mousses au pentane ont des cellules plus grandes que celles de la mousse obtenue avec le diéthyléther (DE).

c) Des agents gonflants tels que le DE, le pentane, et un mélange des deux, sont adaptés pour produire des mousses avec des densités dans les gammes de 30 à 80 kg/m^3, de 120 à 180 kg/m^3, et de 80 à 120 kg/m^3, respectivement. La taille moyenne des cellules augmente systématiquement lorsque la densité diminue. Lorsque le pMDI est ajouté, la densité de la mousse peut aller jusqu'à 300 kg/m^3.

d) La conductivité thermique des mousses tannin/furanique diminue lorsque la densité baisse. Cependant, il y a une conductivité thermique minimum pour les mousses à base de DE et de pentane, 0.037 W/m·K et 0.050 W/m·K, respectivement. Ces valeurs correspondent à une taille moyenne de cellules de 700 µm. Cette limitation de la conductivité est due à l'augmentation de la taille des cellules quand la densité diminue, entraînant une forte augmentation du rayonnement thermique. La façon de réduire la conductivité thermique doit donc être de toujours garder la taille moyenne de cellules de la mousse inférieure à 700 µm.

4.2 Propriétés mécaniques

L'amélioration des propriétés mécaniques des mousses tannin/furanique a été tentée par des méthodes physiques, notamment par incorporation de charges telles que nanotubes de carbone, noirs de carbone,

montmorillonite micronisée MMT de 2 types (O-MMT et Na-MMT), et par des méthodes chimiques: pMDI, oligomères d'un polymère hyperbranché. Il a été trouvé que :

e) la présence d'O-MMT a fissuré la mousse

f) le noir de carbone, le Na-MMT et le pMDI n'ont apporté aucune amélioration significative des propriétés mécaniques des mousses

g) Cependant, 0.37% CNT ont améliorer la résistance à la compression des mousses de 31.8%, et les oligomères du polymère hyperbranché ont apporté une amélioration de 37%.

4.3 Mousses sans formaldéhyde

Pour rendre potentiellement moins toxiques les mousses tannin/furanique, des formulations sans formaldéhyde ont été préparés. Il a été constaté que :

h) Les mousses sans formaldéhyde ont une densité et une conductivité thermique plus faibles et sont moins hydrophiles, et elles sont aussi beaucoup moins fragiles à cause d'une flexibilité beaucoup plus élevée.

i) Le glycérol a rendu les mousses très flexibles voire élastiques

j) Le glutaraldéhyde a pu remplacer complètement le formaldéhyde dans les mousses à base de tannins de mimosa ou de quebracho. Néanmoins, le glyoxal ne fonctionne pas.

4.4 Les mousses à base d'albumine

Pour les mousses à base d'albumine, il a été constaté que :

k) En utilisant albumine, eau, camphre, solution de formaldéhyde à 37% dans les proportions 15 : 25 : 4 : 16, nous avons obtenu une mousse solide après chauffage pendant 4-6 minutes. Le chauffage aux micro-ondes est préférable à l'étuve.

l) Lorsque du glycérol a été ajouté, la mousse rigide d'albumine devient très élastique.

4.5 Perspectives

Il a été prouvé que les mousses tannin/furanique combinent faible coût, haute isolation thermique, excellente résistance au feu et respect de l'environnement. Au-delà des travaux et des résultats présentés dans cette thèse, il y a encore de nombreuses tâches à effectuer.

Pendant le processus de moussage, les changements de viscosité et la croissance des bulles sur la structure cellulaire finale doivent être pris en considération. Pour autant, toutes les mousses rigides à base de tannins ont actuellement des cellules ouvertes. Etudier mieux le processus de moussage pourrait nous aider à trouver une nouvelle façon de contrôler la structure cellulaire.

Pour les propriétés mécaniques, plus de pistes doivent encore être explorées pour obtenir des matériaux à la fois plus résistants et moins onéreux, ainsi les mousses au tannin pourraient devenir réellement compétitives par rapport aux mousses polyuréthanes, polystyrène ou phénoliques.

Les nouvelles mousses à base d’albumine sont elles aussi biosourcées. Dans le temps imparti à cette thèse, il n’a pas été possible d’étudier d’autres propriétés que la conductivité thermique et la résistance mécanique. Il serait aussi préférable de trouver un nouveau produit biosourcé pour remplacer tout aldéhyde en tant que réticulant dans les formulations.

5 Appendices

5.1 Panneaux sandwich mousse de tannin/composites assembés avec un adhésif à froid à base de tannin

Industrial Crops and Products 43 (2013) 255–260
Auteurs: X.Zhou, A. Pizzi, A. Sauget, A. Nicollin, X. Li, A. Celzard, K. Rode, H. Pasch

Les panneaux sandwichs de mousse furanique aux tannins et de composites fibres/matrice tannique haute densité, ou d'autres panneaux minces comme le contreplaqué, donnent des panneaux légers ayant une meilleure résistance à la flexion du composite de surface et de bonnes propriétés mécaniques à la mousse furanique, rigide et légère mais plus cassante. Les adhésifs de tannin-résorcinol-formaldéhyde utilisés pour coller les composites de surface et la mousse de tannin ont été analysés par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Ces analyses ont révélé que l'adhésif est composé d'oligomères résorcinol-formaldéhyde, de flavonoïdes non réactifs et d'oligomères résorcinol-formaldéhyde co-réactifs avec les unités flavonoïdes des tannins.

5.2 Plastiques thermodurcissables tannin/furanique pour moulage

RSC Advances. Soumise
Auteurs: Xinjun Li, Arnaud Nicollin, Antonio Pizzi, Xiaojian Zhou, Alix Sauget, Luc Delmotte

Un nouveau plastique 100% bio-sourcé, à savoir un plastique tannin/furanique thermodurcissable, a été préparé et caractérisé. Ce nouveau matériau est préparé à partir de tannin et de l'alcool furfurylique, les deux étant des produits chimiques à faible cout d'origine végétale. Le processus de co-polymérisation entre les deux a été étudié par résonance magnétique nucléaire 13C (RMN) et par spectrométrie de masse «Matrix Assisted-Laser Desorption/ionization-Time of Flight» (MALDI-ToF). La résine thermodurcissable tannin/furanique dérivée de ressources renouvelables à 100% a montré avoir une température de transition vitreuse montant jusqu'à 211 ° C, et une température pour 5% de perte de masse de 244 °C et 240 °C en atmosphère d'azote et d'air, respectivement. Le rendement de carbonisation monte à 52%. En outre, ce nouveau plastique présente d'excellentes propriétés mécaniques: dureté Brinell de 23 HBS, qui est donc plus élevée que l'acrylique commercial, le polychlorure de vinyle et un peu plus bas que le polystyrène solide. La résistance à la rupture en compression a été mesurée à 194,4 MPa, donc plus élevée que les résines phénoliques chargées et beaucoup plus élevés que les résines polystyrène et acétal.

Natural tannin/furanic thermosetting moulding plastics

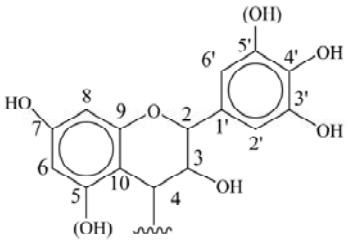
Xinjun Li,[a] Arnaud Nicollin,[a] Antonio Pizzi,[a]* Xiaojian Zhou,[a] Alix Sauget,[a] Luc Delmotte[b]

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

Keywords: Tannin/furanic resin; Condensed Tannins; Thermoset plastics; Biosourced resin; Mechanical properties; Thermal analysis

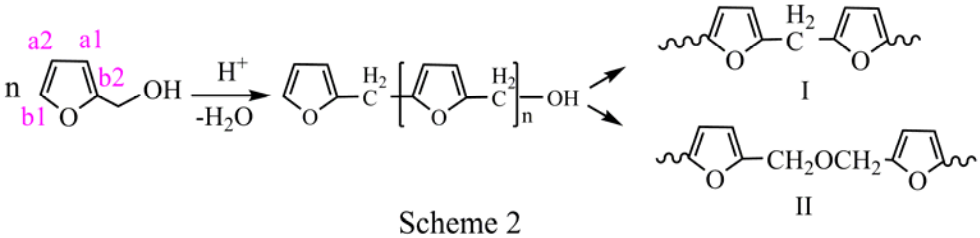
Introduction

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



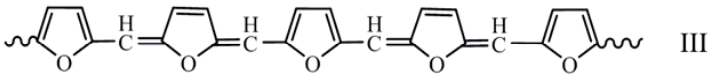
Scheme 1

Furfuryl alcohol (FA), the monomer of polyfurfuryl alcohol, is the major chemical commodity produced from furfural. Furfural is an aldehyde obtained from the hydrolysis of pentosan-rich biomass such as agricultural residues of corn, sugarcane, wheat, oat, cottonseed hulls, rice hulls, birch wood, and hazelnut shells. Almost 85–90% of the furfural produced worldwide is being converted into furfuryl alcohol by a cheap derivatization process.[7] This furanic monomer can be easily polymerized to polyfurfuryl alcohol through cationic condensation.[8-13] However, the characterization of the structure of polyfurfuryl alcohol has always been a difficult task. The acid-driven polymerization process is supposed to comprise two steps: 1) linear chains growth and 2) cross linking of the chains. Two parallel reactions occur during the step 1: a) the condensation of a hydroxyl group of one furfuryl alcohol molecule with the C5-hydrogen of another, leading to sequence I; b) the condensation between two hydroxymethyl groups in scheme II:[14-17]



Scheme 2

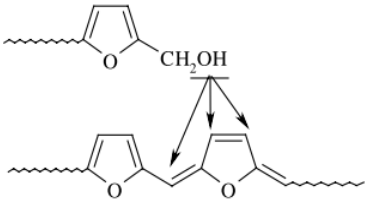
In step 1, species such as shown in scheme III are formed. This could explain the resin color change observed during curing.[12, 18]



Scheme 3

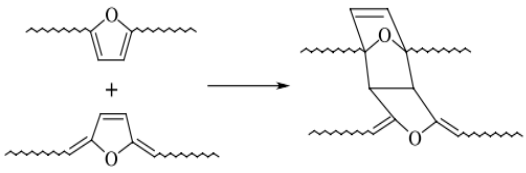
In step 2, structure III becomes the source of reticulation in two ways:

a) As an electrophilic substitution or condensation reactions of cationically active growing chains at the sites associated with conjugation,



Scheme 4

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



Scheme 5

Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets have been tried in 2010, however scanning electron microscope (SEM) images showed that they always had fracture surface and small defects inside the resin.[19]

Tannin/furanic foams, prepared by tannin-furfuryl alcohol-formaldehyde reaction, have been developed and widely researched.[20-25] However, it is always difficult to obtain a solid, well-cured, and non-foamed resin. In this paper, we tried only with tannin and furfuryl alcohol to prepare a 100% "green" solid resin, and compare this with the industrial resins.

Experimental method

Preparation of the resin

Tannin and furfuryl alcohol were mixed well with a magnetic stirrer. Then 65% water solution of Para-toluene-4-sulphonic acid (pTSA) was added as catalyst under magnetic stirrer for 2 minutes. Then leave the mixture at 60 ^{o}C in rotary evaporation under vacuum for 0-2 hours (Pre-polymerization). After that the resin were left in the oven under 60 ^{o}C for 2 days. Finally, raise the temperature of the oven to 100 ^{o}C for another 2 days. The formula and process is shown in Table 1.

Table 1 Formula and the process of the preparation of tannin/ furanic resin

	FA (g)	Tannin (g)	pTSA (mL)	Pre-polymerization	60 ^{o}C	100 ^{o}C
S1	10	10	0.40	2 hours	2 days	2 days
S2	15	5	0.38	0 hour	2 days	2 days
S3	15	5	0.38	1.5 hour	2 days	2 days

SEM

The samples were cut to 5 × 5 × 4 mm^3 for observation in a Hitachi S 4800 Scanning Electron Microscope.

NMR and MALDI-ToF

Tannin/Furanic resins with different pre-polymerization time were analyzed using 400.17 MHz ^{1}H NMR as well as 100.6 MHz ^{13}C NMR on a Bruker Avance 400 spectrometer. For the ^{13}C spectrum, the

signal was cumulated 10000 times with a pulse angle of 6.4 μs and 2 s recycling time.

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

DSC, TMA and TGA

5-10 mg pre-polymerized (1.5 h for pre-polymerization) S3 sample was sealed in hermetic aluminum pans with lids. The polymerization process of the pre-polymerized tannin/furanic resin was examined by differential scanning calorimeter (DSC, Perking-Elmer) from 25 ^{o}C to 240 ^{o}C at a heating rate of 20 ^{o}C/min in a nitrogen atmosphere.

One piece of S3 with dimension of 17×4×6 mm was left into thermomechanical analysis (TMA, Mettier-Toledo AG) from 25 ^{o}C to 300 ^{o}C with a heating rate of 20 ^{o}C/min.

TGA was undertaken in nitrogen atmosphere from room temperature to 900 ^{o}C degree with a heating rate of 5 ^{o}C/min.

Results and discussion

Density and appearance

The density and outlook of the products prepared according to Table 1 are listed in Table 2. Densities of the samples are measured according to ASTM_D792. The cracks in S1 were caused the unreacted

tannin inside, and the bubbles within S2 are are due to the water produced during the self-polymerization. Both cracks and bubbles leaded to lower density than S3. So pre-polymerization is necessary to vapor the water that is produced in the linear polymerization of furfuryl alcohol. The density of tannin/furanic resin is 1.36 g/cm3.

Table 2 Density and appearance of the solid tannin/furanic resin

	Density (g/cm^3)	Outlook
S1	1.26 ± 0.02	Cracks
S2	1.31 ± 0.04	Bubbles
S3	1.36 ± 0.01	Good

More details of the well-cured resin were studied by SEM. The images are shown in Fig. 1 a, b. In Fig. 1 a, the bubbles inside of S2 are mainly in the range of 70-120 μm. However, S3 did not show any bubbles inside the material (See Fig. 1b). The digital photo in Fig. 1 c indicates that the new resin is easy-shaped.

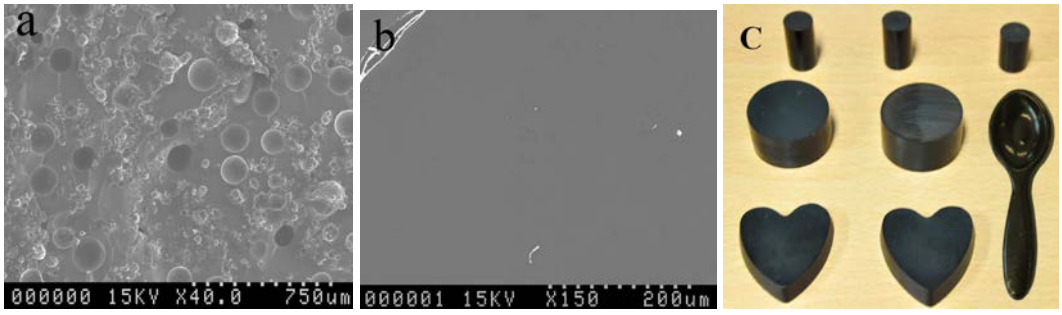


Fig. 1 Images of tannin/furanic resin: a) SEM picture of S2; b) SEM picture of S3; c) digital photo of products of cured tannin/furanic resin

NMR

To investigate the reaction of tannin with furfuryl alcohol, one of the hardened samples was scanned by ^{13}C NMR. The NMR spectrum obtained is shown in Fig 2.

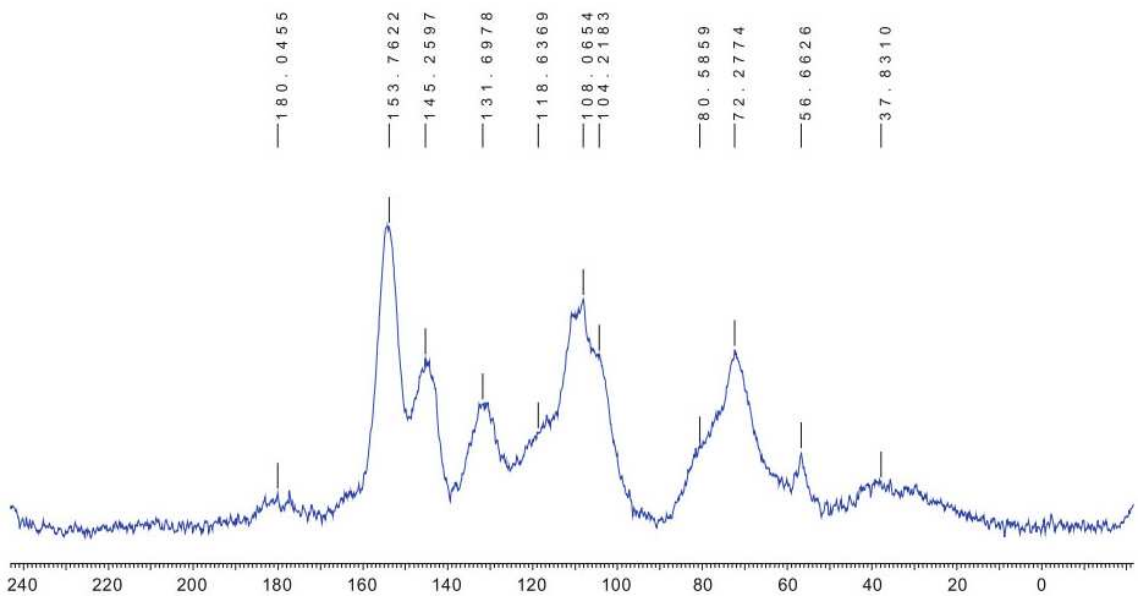


Fig 2 CP-MAS ^{13}C NMR result of tannin/ furanic resin

The peaks most indicative of coreaction are the presence of different kinds of $–CH_2-$ signals in the 30 to 40 ppm region. While this has the immediate appearance of a single very broad peak clear and different peaks are also noticeable. Thus, the signals 30-31 ppm belong to methylene ($-CH_2-$) bridges between two furan structures and between a furan structure and the aromatic ring of tannin. The signal at 38 ppm belongs to the unlinked C4 of the flavonoid heterocyclic ring. The signal at 56 ppm is characteristic of the hydroxymethyl group ($-CH_2OH$) of furfuryl alcohol, indicating that there is still some residual reactivity in the hardened resin. The broad peak between 65 and 75 ppm belongs to the C3 (peak at 72 ppm) of the flavonoid and to the carbohydrate residues present in the tannin extract. The shoulder at 80 ppm belongs to the flavonoid C2. There is a considerable superposition of peaks in the 97-120 ppm range. Thus, the peaks at 104 ppm (a1) and 108 ppm (a2) belongs to carbons of the furfuryl alcohol ring. The peak at 110 ppm is the C4-C8 inter flavonoid linkage while the C4-C6 inter flavonoid linkage signal is superimposed on the a1 signal of the furanic ring. The shoulder at 115-120 ppm belongs equally to the flavonoid C5 without an –OH and to the flavonoid C6 site holding the $–CH_2-$ bridge coming from the reaction between the tannin and the furfuryl alcohol. This wide plateau hides several other flavonoid peaks. The C1 peak of the flavonoid appears clearly at 131 ppm. The peaks centered at 145 ppm represent the C3' and C4' of the flavonoids while the shoulder at 142 ppm is the signal of the unsubstituted site b1 of the furan ring. The peak at 153-154 ppm is the

superposition of different signals, namely the C5 and C7 site carrying a phenolic –OH group (mainly C7 for the type of tannin used) of the flavonoids and substituted b2 site of the furan ring of furfuryl alcohol.

MALDI-ToF

While the reaction products of tannin with formaldehyde are already well identified,[26] the results of a MALDI-TOF analysis of the sequence of products generated by coreaction of furfuryl alcohol with mimosa tannin is shown in Fig. 3 and Table 4.

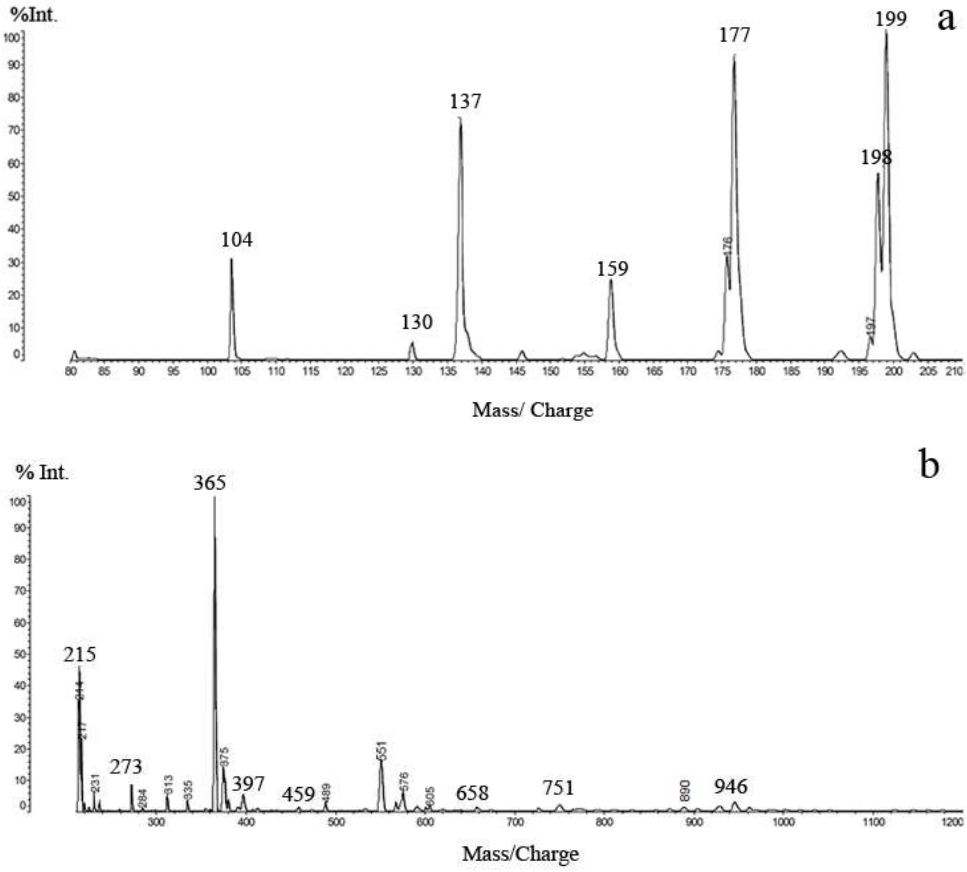
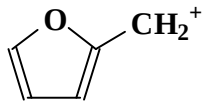
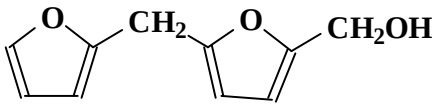
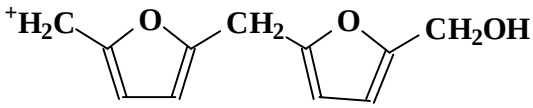
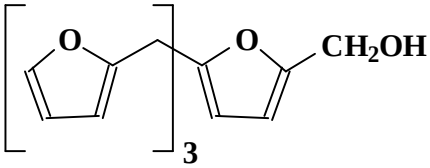
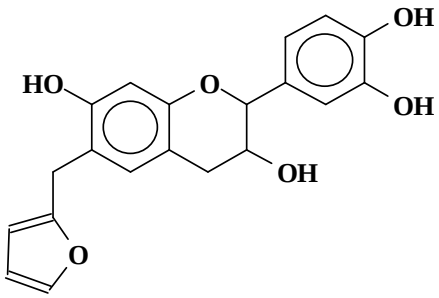


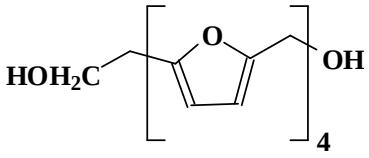
Fig. 3 MALDI-TOF peaks for mimosa tannin + furfuryl alcohol pre-polymer: a) 80-210 Da range, b) 210-1200 Da range

Table 4. Oligomers identified by MALDI-TOF mass spectrometry in the reaction of mimosa tannin + furfuryl alcohol.

Peak (Da) Experimental	Calculated	Species
104	**103**	
198/199	**201**	
215	**215**	
365	**365**	
375	**376**	

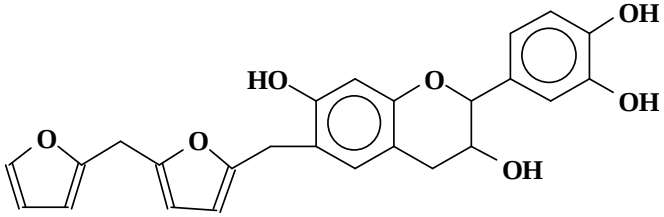
397

401



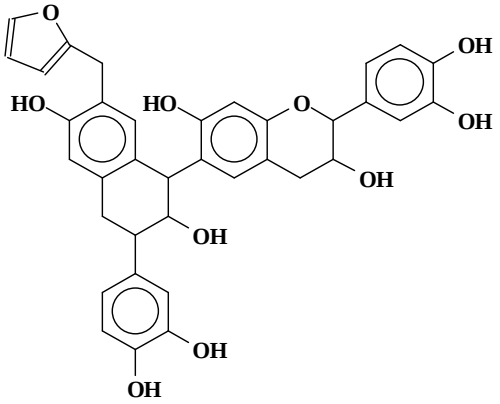
459

457



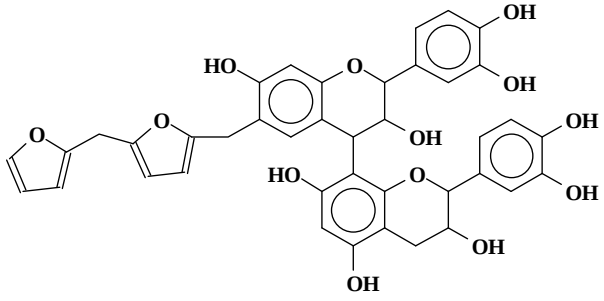
658

651



751

751



946 **946**

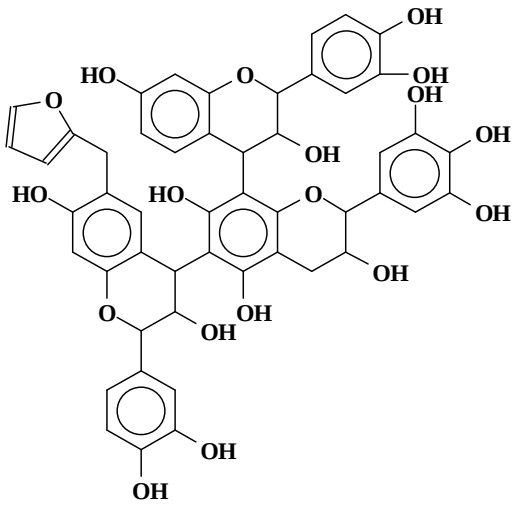
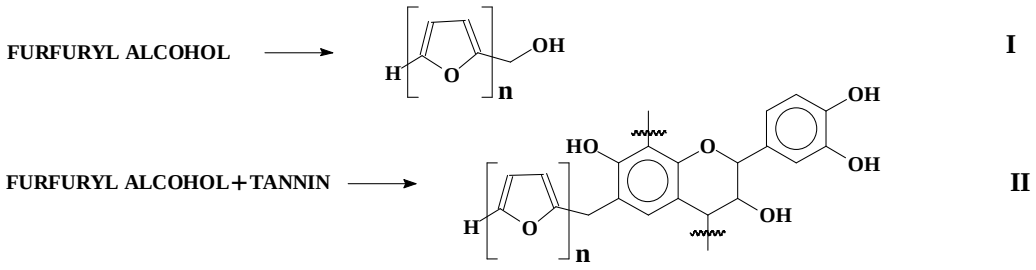


Table 3 shows the different oligomers formed. All the peak values are based on the MW of the species + 23 Da due to the Na^+ of the NaCl matrix used. Both Figs. 3 a, b show peaks at 104 Da, 198/199 Da (Table 3), 215 Da, 365 Da and 397 Da. indicating that the self condensation of furfuryl alcohol does indeed occur. The most common flavonoid repeating units present in extracted mimosa tannins are fisetinidin, robinetinidin and delphinidin.[1] The peak at 375 Da is an oligomer formed by a fisetinidin monomer reacted with furfuryl alcohol. And at 658 Da the oligomer is formed by a fisetinidin dimer reacted with one furfuryl alcohol. The whole series of oligomers at 375 Da, 458 Da, 658 Da, 751 Da and 946 Da was identified as products of coreaction between flavonoid monomers, dimers and trimers characteristic of mimosa tannin with furfuryl alcohol and furfuryl alcohol prereacted oligomers.

For tannin + furfuryl alcohol, the reactions can be summarized as scheme 6.



Scheme 6. Proposed reaction scheme of tannin+ furfuryl alcohol

Thermal analysis

For phenol-formaldehyde resins[27-29] and phenol-urea-formaldehyde resins,[30] the curing process shows two peaks in the differential scanning calorimetry (DSC) curve at higher or lower pH. However, in the pH middle range (pH of about 11) they show a broad peak and a separate sharp peak. This appearance is supposed to be caused by different reaction mechanisms. The polymerization of furfuryl alcohol alone may also show two peaks depending on the pH value.[7, 31, 32] In Fig. 4, The DSC curve for a tannin/furanic solid resin also shows an broad exothermic peak and a distinct, sharp exothermic peak, the first from 53 ^{o}C to 60 ^{o}C, and the second at 149 ^{o}C. The first peak is likely due to the linear self-polymerization of furfuryl alcohol and its copolymerization with the tannin. The second, sharp peak is supposed to be caused by oligomers cross-linking.

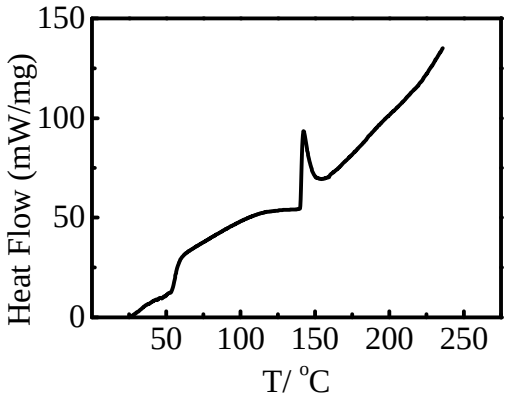


Fig 4. DSC thermograms of the curing process of a tannin/furanic thermoset under nitrogen.

Determining the glass transition temperature (T_g) of a polymer is of interest. If we take as Tg of the tannin/furan resin the peak of tanδ (tanδ = E''/E'), the thermo mechanical analysis (TMA) results in Fig. 5 indicate T_g of this resin to be 211^{o}C. However, for phenolic resins, even after modification by benzoxazine and epoxy,[33, 34] or by silica hybrids,[35] the T_g of the resin is still lower than 180 ^{o}C. Moreover, the T_g of polyfurfuryl alcohol is only 150 ^{o}C, and the T_g of polyfurfuryl alcohol/lignin systems is 87-101 ^{o}C.[19, 36] This means that the rigidity of the structure of the tannin molecule sharply increases the T_g of the final material. This is a rather high T_g value when compared to other polymers (polyurethane is 78-130 ^{o}C, polystyrene is 100 ^{o}C, polycarbonate is 145 ^{o}C, and polyvinyl carbonate is 81 ^{o}C).[37, 38]

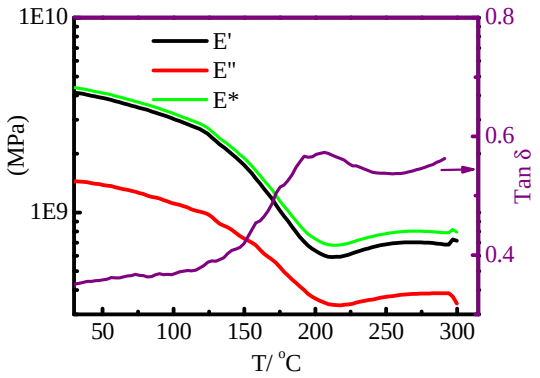


Fig. 5. Thermo mechanical analysis (TMA) spectra of cured tannin/furanic plastics from 30°C - 300 °C under nitrogen.

The thermogravimetric analysis (TGA) results for the tannin/furanic thermoset are shown in Fig. 6. Fig. 6 indicates that under nitrogen atmosphere the weight loss at 95% of original weight occurs at 244 °C (at 240 °C in air, data not shown here), and the carbon yield at 900 °C is as high as 52% (The value remains the same even when the samples were kept at 900 °C for 2 hours). The differential thermal analysis (dW/dt, DTA) in Fig. 6 shows that the most maximum weight loss rate of tannin/furanic resin is only 0.69% per minute at 415 °C.

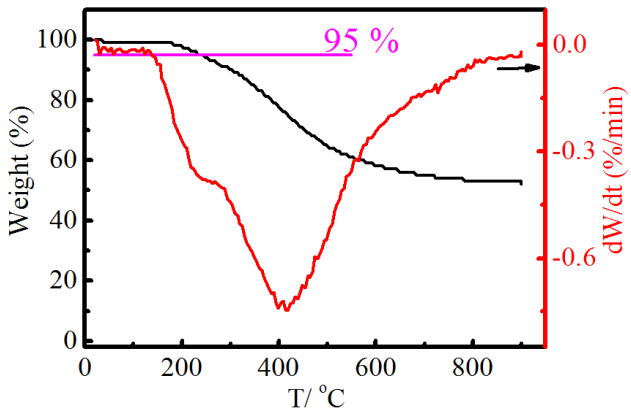


Fig. 6 TGA thermogram of cured tannin/furanic thermoset from 30 °C - 900 °C under nitrogen.

Mechanical properties

The Brinell hardness was measured following the ISO 6056-1 norm, with a 10mm ball diameter and a 250 kgf (2452 N) loading. The measured value was 23 HBS. Comparing this value with hardness

values for industrial plastics, such as acrylics = 20 HBS, polystyrene= 25 HBS, polyvinyl chloride = 20 HBS and polyethylene= 2 HBS,[39] this new tannin/furanic resin reveals itself to be very hard plastic. Compression of the tannin/furanic hard plastic was measured according to ASTM_D695-10 norm. With a very high T_g, the tannin/furanic hard plastic shows a typical brittle thermosetting material behavior (Fig. 7). Breaking strength and Young's modulus under tensile and compression forces are shown in Table 5. Fig. 7 and Table 5 indicate that the tannin/furanic hard plastic has very high compression resistance and Young's modulus.

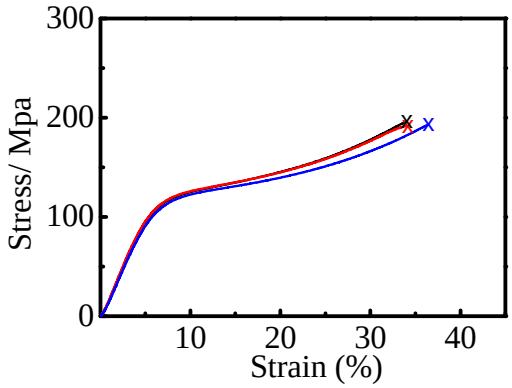


Fig 7. Stress – strain curves of tannin/furanic resin under compression

Table 5 Break strength and Young's modulus of tannin/furanic resin under compression

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

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

Acknowledgments

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

Conclusions

In this paper, a new bioresources material is presented- tannin/furanic resin. At the catalyst of acid, with 10 g of furfuryl alcohol and 3 g of tannin were pre-polymerized in rotary evaporator at 65 ^{o}C for 2 hours. And then, the pre-polymer was transferred to an oven with 60 ^{o}C for 2 days and then change the temperature of the oven to 100 ^{o}C for another 2 days. Confirmed by SEM, no crack and no bubble showed in the final product.

The new tannin/ furanic has an excellent thermal resistance- the T_g of tannin/ furanic resin is as high as 211 ^{o}C, and 95 % weight loss is as high as 244 ^{o}C and 240 ^{o}C in nitrogen and air atmosphere, respectively. The maximum weight loss rate is only 0.69% per minute at 415 ^{o}C. The char yield is up to 52%, which indicates an excellent carbon precursor.

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

The last but no the least, the tannin/ furanic resin is a low cost and environment friendly resin, so it is very prospective further industrial product.

Notes and references

[a] LERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France. *Email: antonio.pizzi@enstib.uhp-nancy.fr*

[b] Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS LRC 7228, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, France

Contact information: ENSTIB-LERMAB, University of Lorraine, 27 rue Philippe Séguin, BP1041, 88051 Epinal cedex 9, France.

1. A. Pizzi, *Tannin based wood adhesives, Chapter 4 in Wood Adhesives: Chemistry and technology*, Marcel Dekker, New York, 1983.
2. A. Pizzi, *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Deeker, New York, 1989.
3. H. Pasch, A. Pizzi and K. Rode, *Polymer*, 2001, **42**, 7531-7539.
4. T. D. du Rossouw and A. Pizzi, *Jounal of Polymer Science*, 1980, **18**, 3323-3343.
5. A. Pizzi, *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Deeker, New York, 1983.
6. A. Pizzi, *Advanced wood adhesives technology*, Dekker, New York, 1994.
7. N. Guigo, A. Mija, L. Vincent and N. Sbirrazzuoli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**, 5359-5366.
8. R. González, R. Martínez and P. Ortíz, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1992, **13**, 1-9.
9. R. González, J. M. Figueroa and H. González, *Eur Polym J*, 2002, **38**, 287-297.
10. R. González, J. Rieumont, J. M. Figueroa, J. Siller and H. González, *Eur Polym J*, 2002, **38**, 281-286.
11. R. González, R. Martínez and P. Ortiz, *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, **193**, 1-9.
12. M. Choura, N. M. Belgacem and A. Gandini, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3839-3850.
13. T. Kim, R. S. Assary, C. L. Marshall, D. J. Gosztola, L. A. Curtiss and P. C. Stair, *Chemcatchem*, 2011, **3**, 1451-1458.
14. A. P. Dunlop and F. N. Peters, *The furans*, Reinhold Pub. Corp., 1953.
15. J. T. Barr and S. B. WALLON, *Journal of Applied Polymer*, 1971, **15**, 1079-1090.
16. A. H. Fawcett and W. Dadamba, *Die Makromolekulare Chemie*, 1982, **183**, 2799-2809.
17. I. S. Chuang, G. E. Maciel and G. E. Myers, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1087-1090.
18. A. L. Montero, L. A. Montero, R. Martínez and S. Spange, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2006, **770**, 99-106.
19. N. Guigo, A. Mija, L. Vincent and N. Sbirrazzuoli, *Eur Polym J*, 2010, **46**, 1016-1023.
20. A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi and J. Torero, *Polym Degrad Stabil*, 2011, **96**, 477-482.
21. N. E. Meikleham and A. Pizzi, *J Appl Polym Sci*, 1994, **53**, 1547-1556.
22. G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi, G. Du, V. Fierro and A. Celzard, *Bioresource Technol*, 2009, **100**, 5162-5169.
23. G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi and A. Celzard, *Carbon*, 2009, **47**, 1480-1492.

24. X. Li, H. A. Essawy, A. Pizzi, L. Delmotte, K. Rode, D. Nouen, V. Fierro and A. Celzard, *J Polym Res*, 2012.
25. X. Li, A. Pizzi, C. Lacoste, V. Fierro and A. Celzard, *Bioresources*, 2012, **8**, 743-752.
26. A. Pizzi, H. Pasch, A. Celzard and A. Szczurek, *J Adhes Sci Technol*, 2012.
27. R. A. Tatara, K. A. Rosentrater and S. Suraparaju, *Ind Crop Prod*, 2009, **29**, 9-15.
28. L. Tonge, J. Hodgkin, A. Blicblau and P. Collins, *J Therm Anal Calorim*, 2001, **64**, 721-730.
29. R. Bindu, C. Nair and K. Ninan, *J Appl Polym Sci*, 2001, **80**, 1664-1674.
30. G. He and N. Yan, *J Appl Polym Sci*, 2005, **95**, 1368-1375.
31. J. Milkovic, G. E. Myers and R. A. Young, *Cellulose chemistry and technology*, 1979, **13**, 651-672.
32. N. Herold, T. Dietrich, W. J. Grigsby, R. A. Franich, A. Winkler, B. Buchelt and A. Pfriem, *Bioresources*, 2013, **8**, 1064-1075.
33. H. Ishida and H. Y. Low, *Macromolecules*, 1997, **30**, 1099-1106.
34. S. Rimdusit and H. Ishida, *Polymer*, 2000, **41**, 7941-7949.
35. C. L. Chiang and C. C. M. Ma, *Polym Degrad Stabil*, 2004, **83**, 207-214.
36. H. Deka, M. Misra and A. Mohanty, *Ind Crop Prod*, 2013, **41**, 94-101.
37. T. Hatakeyama, Y. Matsumoto, Y. Asano and H. Hatakeyama, *Thermochimica Acta*, 2004, **416**, 29-33.
38. V. R. Gowariker, V. R. Gowariker, N. Viswanathan and J. Sreedhar, *Polymer science*, New Age International, 1986.
39. T. L. Richardson and E. Lokensgard, *Industrial plastics: Theory and applications*, Cengage Learning, 2004.