



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE AU SEIN DE L'ICMUB ET DU FEMTO-ST**

Ecole doctorale n°553

Carnot Pasteur

Doctorat de science des matériaux

Par

Monsieur Ruiz Quentin

Élaboration de systèmes époxydiques biosourcés pour la mise en œuvre de composites à fibres végétales imprégnées par voie sèche.

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le deux mars deux-mille-vingt-deux

Composition du Jury :

Monsieur Gérard Jean-François
Monsieur Grohens Yves
Madame Negrell Claire
Monsieur Hierso Jean-Cyrille
Monsieur Placet Vincent
Madame Pourchet Sylvie
Monsieur Bouzouita Sofien

Professeur (INSA, Lyon)
Professeur (IRDL, Lorient)
Ingénieure de recherche (ICG, Montpellier)
Professeur (ICMUB, Dijon)
Ingénieur de recherche (FEMTO-ST, Besançon)
Maître de conférences (ICMUB, Dijon)
Docteur (Fibroligne SA, Limonest)

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Directeur de thèse
Co-directrice de thèse
Invité

Titre : Élaboration de systèmes époxydiques biosourcés pour la mise en œuvre de composites à fibres végétales imprégnées par voie sèche.

Mots clés : Polymères, Biosourcé, Composites, Procédé, Polyépoxyde

Résumé : Les préimprégnés à matrice thermodurcissable sont employés dans l'industrie pour les propriétés thermomécaniques élevées et leur facilité de mise en forme. Cependant, ils présentent deux désavantages majeurs. Le premier réside dans la nécessité d'assurer leur transport et leur conservation à basse température. Le second est lié à l'emploi de solvant dans les futures matrices qui génèrent des COVs lors de la phase de thermocompression. Ces deux points négatifs sont à l'origine d'un surcôt à la fois économique et écologique que la société Fibroline, au moyen d'un procédé d'imprégnation en voie sèche, se propose de résoudre. Ces travaux de thèse traitent alors de la synthèse et de la formulation d'un système biosourcé sous forme de poudre, à impact

environnemental réduit, non toxique pour l'Homme et compatible pour l'impression de réseau fibreux par voie sèche pour le développement de matériaux composites biosourcés semi-structuraux. L'iso-eugénol, dérivé de la lignine, a été employé comme précurseur d'une résine époxydique 100 % biosourcée appelée BioIgénox. La réticulation de ce BioIgénox avec différents anhydrides d'acide a permis l'obtention de polyépoxydes aux propriétés thermomécaniques compatibles avec des applications structurales. Un procédé a été développé pour permettre le passage du BioIgénox, huileux à température ambiante, à une poudre non collante ayant été utilisée avec succès pour la mise en œuvre d'un composite 100% biosourcé imprégné en voie sèche.

Title : Development of bio-based epoxy systems for dry-impregnated vegetable fiber composites implementation.

Keywords : Polymers, Biobased, Composites, Process, Polyepoxide

Abstract : Prepregs find industrial applications thanks to their high thermomechanical properties and easy implementation. However, they have two major drawback. First, they need to be carried and stored at low temperature. The second drawback is linked to the use of solvent in the future matrix, generating VOCs during thermocompression process. Those two points leads to environmental and economical overcharges resolved by a new dry impregnation process developed by Fibroline company. Those PhD works are reporting the synthesis and formulation of a biobased powder system with a low environmental impact, non-toxic for humans

and compatible with dry impregnation for fully bio-based composites implementation. Iso-eugenol, a lignin derived molecule, has been used as a precursor for the synthesis of BioIgenox, a fully biobased epoxidic resin. Reticulation of BioIgenox with several anhydrides has been performed, and lead to polyépoxyde with high thermomechanical properties compatible with structural application. A process has been developed in order to modify the oily BioIgenox into a non-sticky powder at room temperature. This powder has been successfully used for fully biobased prepregs implementation dry impregnated.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Conseil Régional de Bourgogne ainsi que le Fond Européen de Développement Régional pour le financement de ces travaux de thèse réalisés dans le cadre du dispositif Jeune Chercheur Entrepreneur (JCE) en collaboration avec l'institut ICMUB à Dijon et l'institut FEMTO-ST à Besançon.

Je remercie Jean-François Gérard et Yves Grohens pour avoir accepté de rapporter cette thèse. Je remercie également Claire Negrell et Jean-Cyrille Hierso d'avoir accepté d'examiner ces travaux.

Je remercie mon directeur de thèse Vincent Placet ainsi que ma co-directrice de thèse Sylvie Pourchet. Vincent, Sylvie, merci pour l'ensemble des savoirs que vous m'avez transmis, de votre accompagnement tout au long de ces trois années et de la confiance que vous m'avez accordée. Je remercie également Laurent Plasseraud de m'avoir initié à la synthèse organique et aux techniques d'analyse. Enfin, je souhaite remercier Gilles Boni, pour son encadrement et son aide apportée tout au long de ces travaux.

J'adresse à Monsieur Sofien Bouzouita mes sincères remerciements pour sa disponibilité et l'intérêt manifesté quant à ce sujet de thèse. Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de l'entreprise Fibroline, pour l'accueil agréable m'ayant été réservé à chacune de mes visites. Je voudrais remercier Marie-Laure Léonard et Jean-Marc Dachicourt de l'ESIREM pour l'aide qu'ils m'ont apportée, ayant permis l'obtention de nombreux résultats présentés dans ce manuscrit. Mes remerciements vont également à monsieur Patrick Balaguer pour son aide concernant les problématiques toxicologiques. Je remercie également l'équipe de monsieur Karel Van Acker et en particulier Ponnapat Wartjanatepin et Hanie Zarafshani pour leurs travaux sur l'analyse du cycle de vie.

Je tiens également à remercier l'ensemble des stagiaires ayant participé à ce projet, pour l'intérêt et le sérieux dont ils ont fait preuve durant leur séjour à l'ICMUB. Alycia, Marie, Cédric, Heloïse, Ericka, Thomas et Titouan, je vous souhaite une bonne continuation pour la suite.

Ces trois années de thèse ont été l'occasion de rencontres ayant permis de réchauffer le climat Bourguignon. Bien sûr, Camille et Joachim qui ont fait de ce bureau un lieu agréable. Natacha et Anne, pour leur joie de vivre et la bonne humeur qu'elles ont

apportées au premier étage de l'ICMUB. Thierry, l'infatigable informaticien aux qualités humaines rares. Au-delà de ses compétences de travail, je retiendrai nos nombreux moments de partage. Enfin, je voudrais remercier Rémi pour son agréable compagnie, sa bonne humeur et nos discussions jamais sérieuses. Je te souhaite de profiter, de voyager... de mon côté tu m'as laissé de quoi m'occuper pendant les 10 prochaines vies !

Je veux également ici remercier mes amis de longue date, William et Rodolphe, pour votre sincère amitié depuis tant d'années.

Comment ne pas terminer mes remerciements sans adresser toute ma gratitude à ceux qui comptent le plus pour moi : ma famille. Trop nombreux pour que je vous adresse un mot à chacun, veuillez trouver ici toute mon affection. Je voudrais en particulier remercier mes parents pour tout ce qu'ils ont toujours fait pour mon frère et moi. Soyez certains de mon amour et de mon admiration pour vous. Je remercie également mon frère, pour toutes ses histoires qui n'arrivent qu'à lui, ses cris qui réveillent quand je dors, mais surtout son amour. Quiero dar un beso a mi abuelita, gracias por llamar me a menudos y por todas esa velas. J'ai également une pensée tendre pour ma mamie, qui j'en suis sûr aurait préparé un festin pour fêter ça. Enfin, je voudrais remercier celle qui accompagne mes jours et mes nuits depuis tant d'années déjà. Victoire, ma chérie, mon pâté, merci pour ton immense soutien qui, chaque jour, m'a été essentiel. Je voudrais que tu trouves ici l'assurance de tout mon amour. Je suis sûr que la vie nous réserve des jours heureux.

À mes grands-pères
A mis abuelos

TABLE DES MATIÈRES

1	Étude bibliographique	19
1	Introduction	20
2	Les polymères	20
2.1	Quelques généralités	20
2.2	Les paramètres structuraux ayant une influence sur la température de transition vitreuse des thermodurcissables	23
2.2.1	La densité de réticulation	23
2.2.2	Présence de groupement rigide	24
2.2.3	Présence de liaisons faibles	24
2.3	Choix du système thermodurcissable	24
3	Les polyépoxydes	26
3.1	Quelques généralités	26
3.1.1	Applications des polyépoxydes	26
3.1.2	Obtention de fonctions epoxydes	26
3.1.3	Réaction de polymérisation	28
3.2	Les résines époxydiques biosourcées	32
3.2.1	Les huiles végétales	32
3.2.2	Les glucides	33
3.2.3	Les tanins	34
3.2.4	Le Cardanol	36
3.2.5	Terpènes et terpénoïdes	37
3.2.6	La lignine	38
3.3	Les polyépoxydes biosourcés commerciaux	43
3.4	Choix du système étudié	44
3.5	Impact environnemental des monomères dérivants de la lignine	45
4	Les composites	46
4.1	Quelques généralités	46
4.2	Applications des composites	47
4.3	Les renforts fibreux	47
4.4	Les fibres végétales	48
4.5	Mise en œuvre des composites thermodurcissables	51
4.6	Les préimprégnés	53
4.7	Le procédé Fibroline	54
4.7.1	Limitations et contraintes du procédé Fibroline	54

	4.7.2	Avantages du procédé Fibroline	55
5		Conclusion	57
2		Synthèse de monomères époxy à partir d'iso-eugénol et caractérisation des polyépoxydes 100 % biosourcés.	59
1		Introduction	60
2		Matériels et méthodes	60
	2.1	Techniques de caractérisation	60
	2.1.1	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry)	60
	2.1.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	61
	2.1.3	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	61
	2.1.4	Spectrométrie de masse	61
	2.1.5	Analyse élémentaire	62
	2.1.6	Analyse Mécanique Dynamique (DMA : Dynamic Mechanical Analysis)	62
	2.2	Dosage des fonctions oxiranes	65
	2.3	Toxicologie	65
	2.4	Analyse du cycle de Vie	66
	2.5	Synthèses des monomères époxy	66
	2.5.1	Synthèse du BioIgénol	67
	2.5.2	Synthèse du BioIgénox : Voie utilisant l'Oxone®	71
	2.5.3	Exploration de nouvelles voies d'époxydation du BioIgénol :	73
	2.5.4	Synthèse du 1,3-di (isoeugenylxy) propan-2-ol (DiEP1)	73
	2.6	Durcisseurs	73
	2.7	Les catalyseurs	74
	2.8	Réaction de polymérisation	74
	2.8.1	En présence d'anhydride camphorique	74
	2.8.2	En présence d'anhydride hexahydroptalique	74
	2.9	Essais de gonflement	74
3		Résultats et discussion	75
	3.1	Synthèse et caractérisation du BioIgénol	75
	3.2	Synthèse et caractérisation du BioIgénox	77
	3.3	Diminution de l'impact environnemental lié à la synthèse du BioIgénox	80
	3.3.1	Analyse des impacts pour les synthèses initiales	80
	3.3.2	Optimisation de la synthèse du BioIgénol	82
	3.3.3	Réduction des impacts environnementaux de la synthèse du BioIgénox	83
	3.3.4	Influence des modifications du protocole sur les impacts environnementaux	86
	3.4	Essais de toxicologie	89

3.5	Dosage des fonctions époxy	90
3.6	Polymérisation du BioIgénox	94
3.6.1	Détermination des conditions de polymérisation du système BioIgénox/Anhydride Camphorique	94
3.6.2	Polymérisation du BioIgénox avec les anhydrides phtalique et hexahydrophthalique	101
4	Conclusion	104
3	Formulation d'une poudre permettant la mise en œuvre de composites 100 % Biosourcés	107
1	Introduction	108
2	Matériels et méthodes	108
2.1	Techniques de caractérisation	108
2.1.1	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry)	109
2.1.2	Microscopie Électronique à Blayage (MEB)	109
2.1.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	109
2.2	Synthèse et formulation des poudres	109
2.2.1	Première voie : Polymérisation incomplète	109
2.2.2	Deuxième voie : Polymérisation en deux temps	110
2.3	Utilisation des poudres	110
2.3.1	Imprégnation	110
2.3.2	Réticulation de la matrice du semi-produit	111
3	Résultats et discussion	112
3.1	Formulation d'une poudre compatible avec le procédé d'imprégnation de la société Fibroline	112
3.1.1	Première voie : Polymérisation incomplète de système BI/AC et BI/HHPA	112
3.1.2	Deuxième voie : Polymérisation en deux temps	122
3.2	Comparatif poudre biosourcée/pétrosourcée	126
4	Conclusion	129
	Bibliographie	135
	Listes des figures	156
	Listes des tables	158

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En 2018, dans le monde, les réserves prouvées de pétrole atteignent les 200 milliards de tonnes équivalent pétrole (TEP) [1]. Si notre consommation n'évolue pas, ces réserves pétrolières peuvent assouvir nos besoins pour les 50 années à venir. En 1980 déjà, les experts prévoient des réserves pouvant couvrir 50 ans des besoins, avec une fin de la disponibilité du pétrole prévue pour 2030. Cet écart aux prédictions quant à la durée de disponibilité du pétrole est lié à l'évolution des techniques d'extraction, qui permettent d'exploiter des réserves toujours plus difficiles d'accès [2].

Il existe alors différents types de réserves, classées selon l'Insee en fonction de la probabilité d'exploitation du pétrole qu'elles contiennent. Les pétroles dits conventionnels sont les plus faciles à extraire. En 2010, l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) annonçait que le pic des pétroles conventionnels venait de se produire, ce qui signifie que la production de pétroles conventionnels ne peut plus augmenter. Dans son rapport de 2019, l'agence affirme que le nombre de nouvelles réserves de pétrole conventionnel découvertes chaque année diminue et est insuffisante pour couvrir l'augmentation des besoins.

Les producteurs de pétrole se tournent alors vers d'autres sources de pétrole comme les sables bitumineux du Canada ou les schistes bitumineux des États-Unis. Cependant, la rentabilité de l'extraction de ces pétroles non conventionnels, bien plus coûteuse, est bien plus dépendante du cours du baril. Ainsi, un baril situé entre 60 et 80 dollars suffit à peine à combler l'investissement nécessaire à l'extraction [2]. La limite des 80 \$ est fréquemment dépassée, comme lors de la crise des *subprimes* de 2008, de la crise de la dette de la zone euro en 2010, ou en ce début d'année 2022. Ainsi, le cours du pétrole devrait continuer à augmenter du fait de la raréfaction des réserves conventionnelles.

La diminution des réserves de pétroles facilement accessibles pousse les chercheurs des domaines académiques comme industriels à développer des solutions visant à diminuer notre dépendance vis-à-vis de l'or noir, en particulier dans le secteur du transport. Ce seul secteur d'activité représente à lui seul 65 % du pétrole consommé dans le monde en 2019 [3].

Pour réduire la consommation énergétique dans le domaine du transport, l'allègement des structures est un enjeu de premier plan. Il est communément admis qu'une diminution de 100 kg de la masse d'une automobile entraîne une diminution de carburant de 0,4 L/km ou une diminution des émissions de CO₂ de 10 g/km. La réglementation en France pousse les constructeurs automobiles à aller dans le sens d'une diminution des émissions de CO₂ en diminuant constamment la limite autorisée. Ainsi, de 130 g/km en 2015, elle est passée à 95 g/km en 2020, et sera fixée à 59 g/km en 2030 [4]. L'utilisation des matériaux composites, en particulier à matrice polymère, se justifie alors de par les propriétés mécaniques

spécifiques élevées qu'ils présentent. En France, les composites à matrice thermodurcissable renforcée avec des fibres de carbone et de verre représentent une production d'environ 300 000 tonnes/an dont 36 % sont destinés à l'automobile [5]. Sur le plan mondial, un tiers de la production de matériaux composites est utilisé par le seul secteur des transports, 10 à 20 % du poids d'une voiture est constitué de pièces composites.

Le secteur des composites à matrice organique est dominé par les matériaux généralement constitués de renforts formés à partir de ressources non renouvelables imprégnés dans une matrice dérivant de molécules issues du pétrole. Ces matériaux pétrosourcés se distinguent des matériaux composites biosourcés pour lesquels la matrice et le renfort dérivent de ressources renouvelables. Les matériaux composites partiellement biosourcés sont les intermédiaires entre ces deux extrêmes et sont constitués en partie de ressources biosourcées, le reste dérivant du pétrole.

Du fait de leurs propriétés mécaniques insuffisantes pour des applications structurales, la plupart des matériaux composites mis en forme actuellement à partir de ces polymères biosourcés sont des pièces d'habillage intérieur, comme les ciels de toit. Les chercheurs du domaine privé et académique travaillent à développer des composites totalement biosourcés avec des propriétés suffisantes pour satisfaire les exigences pour des applications structurales ou semi-structurales à plus haute valeur ajoutée.

De manière générale dans le domaine du transport, les composites à matrices thermoplastiques sont préférés aux composites à matrice thermodurcissable. En effet, les matrices thermoplastiques, en plus d'une mise en œuvre plus simple, offrent la possibilité de recycler le composite. Cette propriété intéresse particulièrement les constructeurs automobiles qui sont légalement tenus de se préoccuper de la fin de vie de leurs véhicules. Ainsi, 95 % du poids d'une voiture doit être valorisé lorsque celle-ci est hors d'usage, dont 85 % de recyclage/réemploi [6]. Cependant, les polymères thermodurcissables n'offrent pas la possibilité d'envisager un recyclage matière. En effet, la structure tridimensionnelle des polymères thermodurcissables leur confère des propriétés d'infusibilité et d'insolubilité. Néanmoins, le cahier des charges de certaines pièces requiert des propriétés thermomécaniques que seuls les thermodurcissables sont aujourd'hui capables d'atteindre. Les thermodurcissables présentent en moyenne de meilleures propriétés mécaniques et chimiques que les thermoplastiques.

Parmi l'ensemble des matériaux thermodurcissables, les matériaux polyépoxydes sont employés pour leurs excellentes propriétés thermomécaniques. Ils présentent d'excellentes propriétés d'adhésion qui leur permettent de trouver des applications dans les colles, peintures et vernis. Mais ces propriétés d'adhésion sont également indispensables dans le domaine des composites à renfort fibreux, pour assurer une interface fibre/matrice la plus solide possible. Les matériaux de type polyépoxyde thermodurcissable sont synthétisés à partir de monomères contenant au moins deux fonctions époxy, ou oxirane, dont le plus utilisé est le Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA). Le DGEBA, comme son nom l'indique dérive du Bisphénol A (BPA), molécule pétrosourcée connue pour ses effets de perturbateur endocrinien et cancérigène [7, 8]. Ainsi, nombre d'études cherchent à substituer le DGEBA par de nouveaux monomères [9]. Dans ce but, le développement de matrices époxy thermodurcissables dérivées de la biomasse est en cours et certaines formulations sont aujourd'hui commercialisées. Parmi l'ensemble de ces formulations, rares

sont celles qui sont 100 % biosourcées et leurs propriétés thermomécaniques sont souvent insuffisantes pour permettre la mise en œuvre de composites pour des applications structurales. Ainsi, le développement d'une nouvelle formulation, totalement biosourcée et présentant des propriétés thermomécaniques élevées constituerait une avancée importante.

Pour répondre à la problématique du biosourçage, la notion de quantité de carbone biosourcé est fréquemment employée. Il s'agit d'un indicateur traduisant, pour une molécule, le pourcentage de carbone dérivant de ressources issues de la biomasse. Ainsi, il s'agit dans notre cas de produire une nouvelle résine totalement dérivée de la biomasse qui soit :

- économiquement viable,
- non toxique pour l'Homme,
- avantageuse d'un point de vue environnemental,
- présentant des propriétés thermomécaniques élevées.

Au niveau des performances, les structures rigides à l'échelle moléculaire sont recherchées du fait qu'elles apportent des propriétés thermomécaniques supérieures aux structures linéaires. La lignine est le deuxième polymère naturel le plus abondant et présente la particularité d'être constituée de nombreux cycles aromatiques. Dans le domaine des monomères époxydiques, la lignine peut être valorisée de deux manières différentes. Premièrement, elle peut être utilisée comme macromonomère après modification chimique. Cette voie présente l'avantage de présenter peu d'étapes de synthèse, mais du fait de la pluralité de la structure de la lignine, il existe une variabilité dans les propriétés des polyépoxydes résultants. La seconde voie consiste en la défragmentation de la lignine conduisant à l'obtention de synthons de masses molaires inférieures. Ces synthons présentent l'avantage de présenter une structure chimique bien définie permettant de s'affranchir des problèmes de variabilité. Parmi le panel de molécules pouvant être obtenues par cette voie, l'*iso*-eugénol a récemment fait l'objet d'une publication exposant sa valorisation sous la forme d'un monomère diépoxydé. Cette molécule est particulièrement intéressante du fait qu'elle est un des sous-produits de la synthèse de biocarburant [10]. Étant donné les politiques actuelles de développements de ces nouveaux carburants et les intérêts multiples de diminuer notre dépendance aux produits pétroliers, il ne fait nul doute que la production de biocarburant devrait augmenter dans les années à venir. Ainsi, la valorisation des sous-produits de synthèse permettra d'accélérer cette transition en la rendant économiquement plus intéressante, et de diminuer l'impact environnemental global par valorisation des déchets de synthèse. Cette molécule accessible pourrait alors répondre à la problématique économique. De plus, les propriétés du polyépoxyde résultant de la polymérisation de l'*iso*-eugénol modifié permettent d'atteindre des performances thermomécaniques similaires à celles du DGEBA [11, 12, 13]. Le bémol lié à la valorisation de l'*iso*-eugénol telle que décrite précédemment réside dans le protocole de synthèse permettant de passer du synthon au monomère. Ainsi, il a été mené dans le cadre de cette thèse des travaux d'optimisation de la synthèse pour permettre de diminuer les coûts et les impacts écologiques. Une nouvelle résine époxydique a ainsi été obtenue, appelée BioIgénox.

À partir de cette résine, l'objectif est de développer un matériau composite 100% bio-sourcé trouvant des applications dans le domaine du transport, notamment automobile. Pour ce faire, le composite devra présenter des propriétés mécaniques et thermiques en accord avec ce type d'utilisation. Les propriétés requises du matériau utilisé dépendent bien évidemment des contraintes mécaniques qui s'appliquent lors de l'utilisation. Afin d'élargir au maximum les applications du matériau développé, ce dernier devra présenter les propriétés minimales décrites dans le tableau 1. Ces propriétés permettent de viser des applications structurales et semi-structurales.

Propriétés thermiques	Propriété mécanique
$T_g > 100 \text{ °C}$ $T_p < 180 \text{ °C}$	$E' > 2 \text{ GPa}$

TABLE 1 – Cahier des charges du matériau polyépoxyde hautes performances (T_g : température de transition vitreuse, T_p : température de polymérisation, E' : module de stockage)

Dans la quête de performance au niveau composite, le choix du renfort est déterminant pour l'obtention de propriétés mécaniques compatibles avec des applications structurales ou semi-structurales. Les fibres de verre sont les plus largement utilisées dans la conception de composites à matrice plastique et comptent pour environ 95 % de la consommation de fibre. Les renforts à fibres de carbone et d'aramide occupent la majorité des 5 % restants [14]. Bien que ces fibres synthétiques aient d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques, elles présentent des désavantages au niveau économique et écologique. Ainsi, de nombreux travaux traitent de l'utilisation de fibres végétales comme renfort de matrices plastiques. Les fibres de jute, de bambou, de bagasse, d'ananas, de coco, de lin ou encore de chanvre ont par exemple été utilisées [15, 16]. Le lin et le chanvre sont cultivés en Europe depuis des millénaires. La culture du chanvre aurait débuté conjointement en Europe et en Asie entre 4 et 5 000 ans avant Jésus-Christ [17]. La culture de ces végétaux était très importante en France, et revêtait même un aspect stratégique notamment aux XVII^{ème} et XVIII^{ème} siècle. À cette époque, les navires ne sont propulsés qu'à la seule force du vent et nécessitent donc de nombreuses voiles liées par des cordages. Un navire de taille moyenne de l'époque embarquait 70 à 90 tonnes de chanvre sous forme de cordes ou voilages, qu'il fallait renouveler tous les ans [18]. De nos jours, un certain regain d'intérêt est observable pour ces plantes qui présentent des avantages écologiques, car leur culture nécessite peu d'apports en engrais, pesticides et eau, et sont cultivables à grande échelle sur nos sols européens. Ainsi, l'emploi de fibres végétales sera privilégié pour ces travaux de thèse et serviront de renforts au composite à matrice polyépoxyde. Pour la mise en œuvre de ce composite, il a été fait le choix d'utiliser une méthode d'imprégnation en voie sèche.

Parmi les différentes techniques de mise en œuvre utilisées dans l'industrie automobile, le recours aux matériaux préimprégnés est courant. Ils permettent d'atteindre de très hautes performances. En effet, ces matériaux présentent un taux de fibres élevé, et ces dernières ont une répartition uniforme et une architecture contrôlée ce qui permet d'atteindre des propriétés mécaniques élevées. Les préimprégnés se présentent sous la forme de feuilles ou de rouleaux, incluant un renfort fibreux tissé ou non, enduit d'une résine

polymère thermoplastique ou thermodurcissable. Ces préimprégnés présentent l'avantage de contenir l'ensemble des composés nécessaires à la formation de la pièce finale : renfort, résine, catalyseur, charges... Les propriétés rhéologiques de la résine formulée utilisée permettent de garantir l'architecture des fibres en empêchant tout désalignement lors des différentes phases de manipulation. Durant la mise en œuvre du composite, la viscosité de la résine formulée assure une répartition homogène de la matrice dans le moule. Ces produits sont préparés en amont par un formulateur, et livrés directement aux industriels spécialistes de la mise en forme. Cependant, le principal désavantage des préimprégnés thermodurcissables réside dans le fait que la résine formulée est très réactive ce qui diminue considérablement son temps de stockage. Pour éviter toute polymérisation avant l'étape de mise en forme, la réaction est bloquée par une chaîne du froid comparable à ce que l'on trouve dans le secteur agro-alimentaire.

Pour être conservés à basse température, le transport de ces matériaux doit se faire par camions réfrigérés, et il est nécessaire de disposer d'un congélateur pour les stocker. Cette chaîne du froid implique non seulement un coût économique, mais impacte également notre environnement du fait de la grande quantité d'énergie nécessaire au refroidissement. De plus, afin de maîtriser les propriétés rhéologiques de la résine formulée, des solvants sont fréquemment ajoutés à la formulation. Lors de l'étape de thermocompression, sous l'effet de la température, ces solvants s'évaporent. Cette libération de Composés Organiques Volatils (COV) est néfaste pour la santé, et nécessite donc des équipements dédiés à l'élimination de ces produits, et des moyens de protection pour tous les ouvriers dont le poste est soumis à un risque d'exposition [19]. Ainsi, l'émission de COV est très encadrée législativement et les réglementations vont dans le sens d'une diminution des COV [20].

Avec l'objectif de pallier l'ensemble de ces inconvénients, la société Fibroline a développé un nouveau procédé de préparation des préimprégnés [21]. Ainsi, lors de sa conception, le réseau fibreux n'est plus imprégné dans une matrice liquide, mais solide, sous forme de poudre. Cette technologie est basée sur l'application d'un champ électrique alternatif qui va permettre d'ioniser la poudre et la faire pénétrer à l'intérieur du réseau fibreux (ou poreux). L'ensemble du procédé est décrit figure 1, et l'ensemble de la technologie sera décrite plus en détail dans le chapitre 1.

Ainsi, les travaux de ce sujet de thèse seront focalisés sur le développement d'une matrice pouvant être utilisée avec le procédé de la société Fibroline. Pour ce faire, la future matrice formulée devra se présenter sous la forme d'une poudre à température ambiante. Le matériau composite résultant de la mise en œuvre devra se conformer au cahier des charges précédent (tableau 1). Le procédé de la société Fibroline étant compatible avec les fibres végétales, il a été fait le choix de travailler avec ce type de renfort permettant la mise en œuvre d'un composite 100 % biosourcé.

Ce manuscrit de thèse s'organise en trois parties. La première présente l'état de l'art utile à la compréhension des travaux de thèse. Il y sera également justifié l'ensemble des décisions prises quant au développement du matériau composite 100 % biosourcé. La deuxième partie traitera de la synthèse de la résine époxy biosourcée. Il y sera étudié la réaction de réticulation à l'aide de durcisseurs de types anhydrides d'acide et les propriétés du polyépoxyde formé seront analysées. L'ambition de ces travaux n'est pas seulement de produire une nouvelle résine biosourcée, mais également de s'assurer qu'elle est non

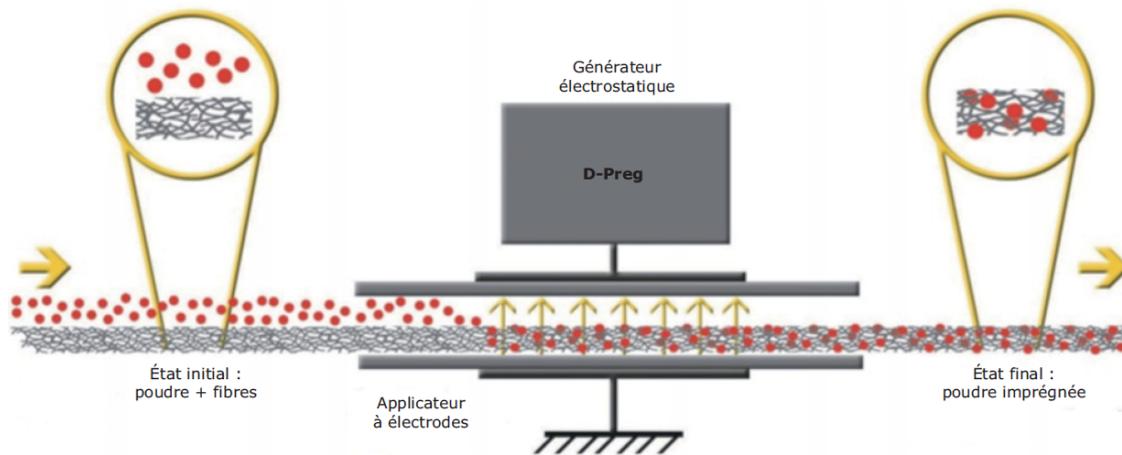


FIGURE 1 – Représentation schématique du procédé d'imprégnation en voie sèche du développé par l'entreprise Fibroline. [22]

toxique, et de prendre en compte l'impact environnemental de sa synthèse. Ainsi, une étude toxicologique d'une part et une analyse du cycle de vie d'autre part permettront d'analyser ces paramètres.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit présentera les travaux de développement de la poudre compatible avec le procédé d'imprégnation de la société Fibroline. L'imprégnation du réseau, ainsi que les propriétés du composite formé seront exposées.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

1	Introduction	20
2	Les polymères	20
2.1	Quelques généralités	20
2.2	Les paramètres structuraux ayant une influence sur la température de transition vitreuse des thermodurcissables	23
2.3	Choix du système thermodurcissable	24
3	Les polyépoxydes	26
3.1	Quelques généralités	26
3.2	Les résines époxydiques biosourcées	32
3.3	Les polyépoxydes biosourcés commerciaux	43
3.4	Choix du système étudié	44
3.5	Impact environnemental des monomères dérivants de la lignine	45
4	Les composites	46
4.1	Quelques généralités	46
4.2	Applications des composites	47
4.3	Les renforts fibreux	47
4.4	Les fibres végétales	48
4.5	Mise en œuvre des composites thermodurcissables	51
4.6	Les préimprégnés	53
4.7	Le procédé Fibroline	54
5	Conclusion	57

1 INTRODUCTION

L'élaboration d'une matrice polymérique permettant la mise en œuvre de composites 100 % biosourcés par un procédé d'imprégnation innovant constitue l'objectif principal des travaux menés lors de cette thèse. Afin de permettre au lecteur d'en comprendre l'essence, ce premier chapitre propose d'exposer quelques généralités ainsi que de passer en revue l'état de l'art en lien avec les idées exposées dans ce manuscrit. L'analyse de cet état de l'art permettra dans le même temps d'exposer et de justifier les décisions qui ont été prises en amont de la phase de développement. Ce chapitre consacré à l'étude de la bibliographie s'articulera autour de trois axes principaux.

La première partie est consacrée aux matériaux polymères. En particulier, les relations entre structures chimiques et propriétés du matériau seront exposées. Il est traité les différences existant entre les principales familles permettant de choisir le système le plus adapté aux objectifs fixés. Cette décision est prise en tenant compte des contraintes du procédé d'imprégnation ainsi que les performances visées.

La deuxième partie est dédiée aux matériaux de type polyépoxyde. Il est étudié l'obtention des fonctions époxy jusqu'aux propriétés des matériaux en passant par les réactions de polymérisation. Un passage en revue de la bibliographie permet en particulier de choisir avec quelles molécules issues de la biomasse il serait judicieux de travailler.

La troisième partie permettra d'exposer quelques généralités sur les matériaux composites, et de discuter des techniques de mise en œuvre traditionnellement utilisées. Le procédé d'imprégnation de l'entreprise Fibroline est décrit et il est comparé aux autres procédés, permettant de justifier le choix de cette méthode d'imprégnation.

2 LES POLYMÈRES

2.1 QUELQUES GÉNÉRALITÉS

L'IUPAC, l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* définit les polymères comme "une substance composée de macromolécules" [23]. Les auteurs définissent alors une macromolécule comme étant une molécule de haute masse molaire, dont la structure est essentiellement composée de la répétition d'unités qui dérivent de molécules de plus faible masse molaire. Ces unités répétitives sont appelées motifs et sont liées les unes aux autres par des liaisons covalentes. Ces liaisons fortes assurent la cohésion à l'échelle de la chaîne macromoléculaire. Les polymères biosourcés sont définis comme des polymères dont au moins une partie des atomes constitutifs dérive de ressources renouvelables [24, 23]. Ces ressources peuvent être végétales, animales, bactériennes ou fongiques. La biomasse regroupe l'ensemble de ces ressources et représente l'ensemble de la matière organique renouvelable. Une ressource est dite renouvelable lorsqu'elle est générée par un procédé naturel à une vitesse équivalente à sa vitesse d'exploitation. Il est courant de définir un taux de biosourçage, comme étant le pourcentage d'atomes de carbone constitutif du polymère issus de la biomasse.

Il existe trois types de polymères en fonction de la structure des chaînes macromoléculaires qui le constituent :

- Les polymères linéaires : les monomères s'enchaînent de manière unidimensionnelle.
- Les polymères ramifiés : aussi appelés polymères branchés, ils présentent des ramifications qui se développent le long d'une chaîne principale.
- Les polymères réticulés : les chaînes macromoléculaires sont liées de manière covalente les unes aux autres. Il y a existence d'un véritable réseau tridimensionnel.

La compréhension de ces paramètres est essentielle, car de la structure des chaînes macromoléculaires découlent les propriétés du polymère. En particulier, la réponse du matériau lors d'une élévation de la température va dépendre de sa structure de chaîne [25]. Par exemple, pour les polymères constitués de chaînes linéaires ou ramifiées, les seules interactions interchaînes existantes sont des liaisons faibles (type liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène). Ces polymères sont appelés polymères thermoplastiques.

Les liaisons faibles peuvent être aisément rompues, par exemple lors d'une élévation de la température. Cet apport d'énergie thermique va casser les liaisons faibles responsables de la cohésion à l'échelle du polymère, permettant alors une mobilité importante des chaînes les unes par rapport aux autres [26]. Ainsi, plus les liaisons faibles sont nombreuses et intenses, plus l'énergie thermique à apporter sera importante, et plus le matériau sera rigide. Les polymères thermoplastiques peuvent présenter, à l'échelle nanoscopique, des zones cristallisées, dans lesquelles les interactions entre les chaînes sont particulièrement élevées. Ces polymères sont dits semi-cristallins, par distinction des polymères amorphes qui ne présentent pas d'organisation périodique dans leur structure.

Les zones cristallisées qui présentent des interactions interchaînes plus fortes, nécessitent un apport d'énergie supplémentaire pour être désorganisées. La température à partir de laquelle il y a rupture des liaisons faibles des zones amorphes et permettant la mobilité est appelée température de transition vitreuse et notée T_g . Les polymères thermoplastiques complètement amorphes sont dans un état caoutchoutique au-delà de la T_g . Il est de coutume de définir une température de transition liquide-liquide notée T_{ll} correspondant à la température de début d'écoulement des polymères thermoplastiques du fait d'un abaissement de viscosité par élévation de la température. Le changement de comportement au passage de la température de transition vitreuse est réversible : lors du passage de la T_g durant un refroidissement, le polymère repasse dans un état solide rigide appelé état vitreux. Il est possible de suivre ces changements de comportement par suivi des propriétés mécaniques, en particulier au travers du module de Young traduisant la rigidité du polymère. Ainsi, lors du passage de la T_g , le module de Young des polymères amorphes est typiquement divisé par mille (voir figure 1.1).

Les matériaux thermoplastiques semi-cristallins sont solides et ductiles entre la T_g et la température de fusion des cristallites appelée T_f . Au-delà de la température de fusion, le polymère passe dans l'état fondu et présente l'aspect d'un liquide visqueux. La fusion des cristallites est un processus thermiquement réversible. À nouveau, la mesure du module de Young permet de suivre le passage du polymère d'un état à l'autre. Le passage de la T_g entraîne une chute du module d'Young d'autant plus marquée que le taux de cristallinité

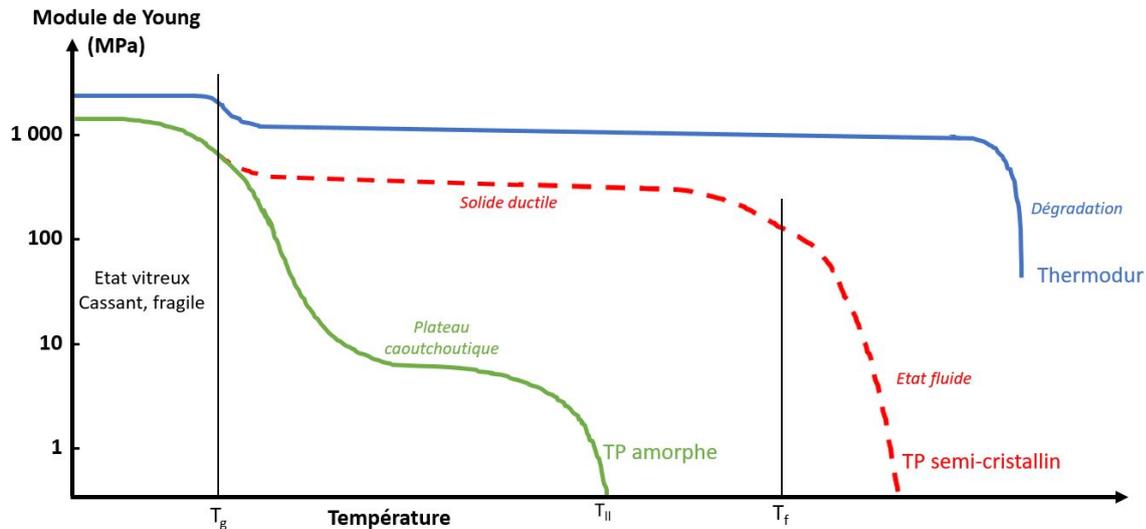


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l'évolution du module de Young des polymères thermoplastiques amorphes, semi-cristallins et thermodurcs en fonction de la température

est faible. Cette diminution de la rigidité est dépendante du taux de cristallinité, les zones cristallisées continuent d'assurer une certaine tenue au matériau. Le passage de la T_f vient supprimer ces zones et le polymère devient alors un liquide très visqueux (voir figure 1.1).

Les polymères thermodurcissables sont une classe de polymère dont les chaînes ne sont plus liées uniquement par des liaisons faibles, mais également par des liaisons covalentes qui forment un véritable réseau tridimensionnel. La réaction de polymérisation donnant lieu à la formation de ces polymères porte le nom de réticulation, de *rete filet* en latin [26]. Lors d'une élévation de température, comme pour les thermoplastiques, il est possible de casser les liaisons faibles par apport d'énergie thermique et passage de la T_g . La température de transition vitreuse permet une mobilité locale de segments de chaînes, sans toutefois permettre le glissement des macromolécules les unes par rapport aux autres du fait des liaisons fortes persistantes. Ce gain de mobilité concerne alors les zones inter-nœuds. Si la température continue d'augmenter, la rupture des liaisons covalentes est possible. Cependant, il s'agit d'un processus de dégradation thermique irréversible, qui est par ailleurs observable pour tous les matériaux polymères. Les polymères thermodurcissables sont donc infusibles. Ils présentent en revanche l'avantage de conserver une part importante de leurs propriétés mécaniques lors du passage de la T_g , car les liaisons covalentes continuent d'assurer la cohésion du matériau. Lors du passage de la T_g , une diminution du module de Young est notable (environ divisé par 10 en fonction du taux de réticulation), du fait de la mobilité acquise par des segments de chaînes (voir figure 1.1).

Il existe une troisième classe de polymère : les élastomères. Il s'agit en général de polymères faiblement réticulés, dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante. Ils sont notamment très utilisés pour leur grande déformation élastique. Ils présentent cependant des propriétés de rigidité très faibles. Pour cette raison, les polymères élastomériques seront exclus des discussions suivantes.

Les polymères thermodurcissables, dont les chaînes sont liées entre elles de manière

covalente, sont en général ceux qui présentent les rigidités les plus élevées. Ainsi, au vu du cahier des charges retenu dans ce travail de thèse, il apparaît judicieux de travailler avec un polymère thermodurcissable.

Il existe un lien entre T_g et propriétés mécaniques [27, 28]. Ainsi, et de manière générale, l'augmentation de la densité de réticulation engendrera une augmentation de la température de transition vitreuse par diminution de la mobilité des chaînes. Une température de transition vitreuse élevée implique des interactions interchaînes fortes. Une T_g élevée (> 100 °C) est généralement synonyme de rigidité élevée ($E > 2$ GPa). La diminution de la mobilité des chaînes a également des contreparties, en particulier une déformation à la rupture faible. Dans la recherche de matériaux présentant des caractéristiques compatibles avec le cahier des charges, il apparaît essentiel de chercher à maximiser cette température de transition vitreuse.

2.2 LES PARAMÈTRES STRUCTURAUX AYANT UNE INFLUENCE SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE DES THERMODURCISSABLES

2.2.1 LA DENSITÉ DE RÉTICULATION

La réaction de réticulation des polymères thermodurcissables conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel infini. Il est alors possible de caractériser ce réseau, notamment au travers de la densité de réticulation. Cette densité de réticulation peut s'exprimer de différentes manières [29] :

- La masse molaire des chaînes élastiquement actives (équivalent à la masse molaire entre nœuds) :
 M_e (en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).
Plus la masse molaire des chaînes élastiquement actives est faible plus le polymère sera densément réticulé.
- La concentration en chaînes élastiquement actives :
 $v = \frac{1}{M_e}$ (en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) ou $v = \frac{\rho}{M_e}$ (en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-3}$, ρ étant la masse spécifique).
Plus la concentration en chaînes élastiquement actives est grande plus le réseau est densément réticulé.
- La concentration en nœuds du réseau :
 $x = \frac{2}{fM_e} = \frac{2}{f}v$ (en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).
Plus il y a de nœuds dans le réseau (et donc plus x est grand) plus le réseau est densément réticulé.

À partir de la structure du ou des monomères mis en jeu dans la réaction de réticulation, il est possible d'anticiper cette densité de réticulation. Pour chercher à maximiser cette densité de réticulation, il sera choisi des monomères dont la masse molaire par unité fonctionnelle sera la plus faible possible. Les monomères hautement fonctionnalisés et de faible masse molaire sont alors à privilégier.

Il est également possible de travailler sur le procédé de mise en œuvre pour augmenter la densité de réticulation. En particulier, l'ajout d'une étape de post-cuisson est couramment employé. Cette étape intervient en fin de polymérisation et consiste à augmenter suffisamment la température pour accéder à des taux de conversion plus importants. L'augmentation de la température engendre un gain de mobilité permettant aux groupements

réactifs toujours disponibles de poursuivre la polymérisation. L'existence de groupement n'ayant pas réagi peut être due à la diminution de la mobilité au fur et à mesure de l'augmentation de la masse molaire des chaînes macromoléculaires en formation.

2.2.2 PRÉSENCE DE GROUPEMENT RIGIDE

La présence de groupements rigides au sein du squelette carboné du polymère limite la mobilité de la chaîne sur laquelle ils se trouvent. En effet, mettre en mouvement une chaîne plus rigide nécessitera plus d'énergie, ce qui induit une T_g et des propriétés mécaniques plus élevées. Dans le domaine des polymères haute performance, les groupements rigides recherchés sont le plus souvent des groupements cycliques ou aromatiques, car ils apportent de la rigidité à l'échelle moléculaire, qui se traduit à l'échelle macroscopique par des propriétés mécaniques et thermiques élevées [30].

2.2.3 PRÉSENCE DE LIAISONS FAIBLES

Dans le but de limiter la mobilité des segments de chaînes, le nombre et l'intensité des liaisons faibles entre les chaînes macromoléculaires sont des paramètres à maximiser. Ainsi, la recherche de groupement polaire permettra des interactions interchaînes. La présence de liaisons hydrogène est également souhaitable. À l'inverse, la présence de groupements flexibles, apolaires ou l'ajout d'additifs tels que les plastifiants ont tendance à diminuer la T_g [31] et seront à éviter.

Ainsi, une forte densité de réticulation, la présence de groupements rigides et de liaisons faibles sera recherchée dans la structure chimique du polymère. Ces impératifs de structures peuvent s'appliquer à divers systèmes thermodurcissables, systèmes que nous devons choisir.

2.3 CHOIX DU SYSTÈME THERMODURCISSABLE

Les polymères thermodurcissables représentent quelques % en volume du marché global des polymères [14]. Parmi ces polymères thermodurcissables, les polyesters insaturés (UP), les polyuréthanes (PU), les phénoplastes (PF), les aminoplastes (AR) et les polyépoxydes (EP) comptent parmi les plus courants et se partagent l'essentiel du marché (Voir figure 1.2).

Le choix du système à employer doit se faire en prenant en compte les propriétés du matériau final, mais également les contraintes liées au procédé de mise en œuvre choisi.

Les polyesters insaturés qui représentent à eux seuls presque un tiers du marché des thermodurcissables se sont imposés notamment grâce à leur faible prix. La réticulation de ces systèmes passe par la polymérisation de monomères présentant plusieurs insaturations utilisées comme sites réactifs. Le styrène est employé comme solvant réactif pour abaisser la viscosité et ainsi faciliter la mise en œuvre selon les méthodes classiques de fabrication de pièces composites renforcées avec des fibres. L'emploi de ce styrène (en général entre 30 et 50 % massique) est à l'origine de COV. Ces résines ainsi formulées ne sont pas compatibles avec la technique de mise en œuvre choisie : l'imprégnation en voie sèche.

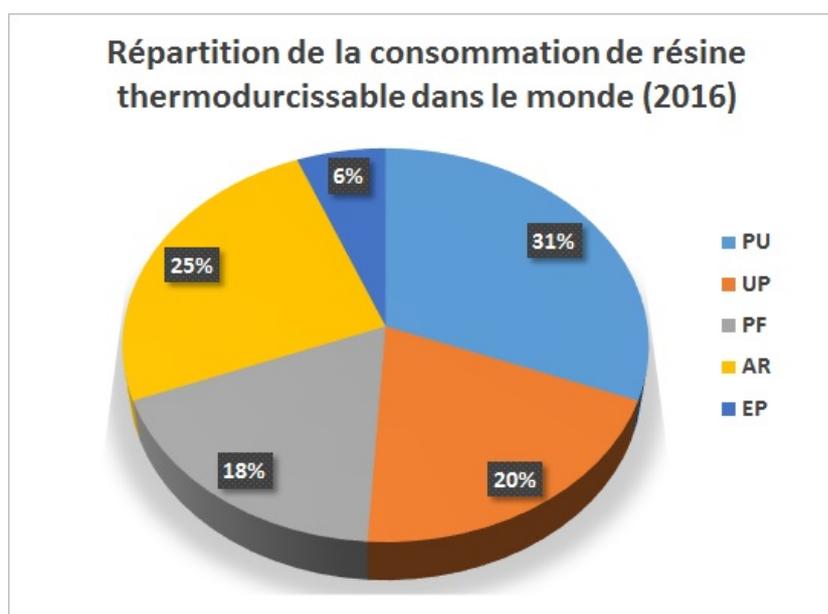


FIGURE 1.2 – Répartition de la consommation de résine thermodurcissable dans le monde (2016), reproduit depuis [32]

Les polyuréthanes qui comptent pour un cinquième du marché des thermodurcissables sont formés par réaction d'un monomère présentant des fonctions isocyanates ($R-N=C=O$) avec un polyol. Les polyuréthanes se présentent fréquemment sous la forme de mousses, pouvant être formées par réaction des fonctions isocyanates avec de l'eau pour former du CO_2 servant d'agent d'expansion. Dans le cadre de ces travaux, l'objectif étant de travailler avec des fibres végétales contenant elles-mêmes de l'eau compromet l'emploi de ce type de réactifs.

Les phénoplastes constituent la première famille de polymère synthétique. C'est en 1907 que Leo Baekland obtient sa célèbre bakélite par réaction entre le phénol et le formaldéhyde. Les phénoplastes sont notamment utilisés pour leur propriété d'auto-extinguibilité, et trouvent des applications dans les vêtements de protection du feu, les plaquettes de frein, disques d'embrayage ou en tant que substitut des polyépoxydes dans les revêtements et adhésifs lorsque la résistance au feu est un critère important du cahier des charges. Cependant, le formaldéhyde étant cancérigène son emploi est à éviter.

Les aminoplastes constituent une famille de thermodurs regroupant principalement deux types de résines : les résines urée-formaldéhyde et les résines mélamine-formaldéhyde. Ces résines constituent respectivement environ 80% et 17% du tonnage mondial des aminoplastes. Cette famille de thermodurs est principalement utilisée pour les propriétés de rigidité exceptionnelle (module de 10 GPa en traction) et de dureté. En revanche, les aminoplastes sont connus pour être sensibles à l'humidité, en particulier les résines urée-formaldéhyde, les rendant incompatibles avec l'emploi de fibres végétales.

Les polyépoxydes sont connus pour leur qualité exceptionnelle d'adhésion, leur résistance chimique ainsi que leur faible sensibilité à l'humidité. Dans le cadre de l'imprégnation de fibres végétales, cette propriété est particulièrement intéressante. De plus, les

propriétés d'un composite dépendent en partie de l'interface fibres/matrices. Les propriétés d'adhésion des époxydes permettent d'éviter tout déchaussement de fibre. Les époxydes sont connus pour être utilisables à haute température (jusqu'à 200 °C). Leur prix est élevé, mais du fait des propriétés mécaniques élevées, les polyépoxydes présentent parmi les meilleurs rapports performance/prix, ce qui leur vaut d'être utilisés dans les composites hautes performances.

Ainsi, il a été fait le choix de travailler avec des matériaux polyépoxydiques.

3 LES POLYÉPOXYDES

3.1 QUELQUES GÉNÉRALITÉS

3.1.1 APPLICATIONS DES POLYÉPOXYDES

En Europe, environ 260 000 tonnes d'époxy sont utilisées annuellement, tous secteurs confondus. Elles sont réputées pour leurs remarquables propriétés de résistance et d'adhésion. Ces propriétés permettent donc d'envisager l'utilisation des époxy dans des pièces massives, dans des applications de surface (peintures) ou d'assemblage (colle). Les composites à matrice époxydique sont utilisés dans les domaines où des performances élevées sont recherchées, de par les propriétés mécaniques de la matrice, mais également pour l'adhésion de la matrice aux renforts. Le secteur de l'énergie et de l'électricité est une source importante d'application pour les polyépoxydes avec près de 70 000 tonnes d'époxy consommées. Elles sont utilisées dans les transformateurs, les cartes mères de circuits imprimés, ou encore les revêtements des éoliennes. 23% des époxy sont destinées au domaine de la construction, soit environ 60 000 tonnes. Les époxy sont utilisés dans les peintures, les revêtements ignifuges ou résistants aux produits chimiques, ou encore comme revêtements de sols. Le domaine du transport est le troisième grand secteur d'application des époxy, avec 19% de la consommation européenne soit 49 000 tonnes. Le secteur aérospatial utilise les composites à matrices époxy dans des applications structurales ou non structurales. On en retrouve alors dans les ailes et le fuselage. Le secteur automobile utilise les époxy comme revêtement anticorrosion principalement. D'autres applications existent pour les époxy, comme l'emballage, le sport ou le réseau d'eau potable.

3.1.2 OBTENTION DE FONCTIONS EPOXYDES

La formation d'un groupement époxy, aussi appelé oxirane, peut être réalisée selon deux mécanismes différents. La première consiste à l'oxydation d'une double liaison carbone-carbone, selon la réaction de Prilezhaev, en utilisant le pouvoir oxydant d'hydroxyperacides [33]. Selon ce mécanisme, il est plus simple d'oxyder des doubles liaisons internes que des doubles liaisons terminales [34]. Cependant, du fait de l'encombrement stérique, les fonctions époxy internes sont souvent moins réactives [35]. L'obtention de groupements époxy peut également passer par l'utilisation du chlorure d'allyle. Le chlorure d'allyle va réagir sur les fonctions hydroxyles d'une seconde molécule pour fixer un

groupement propényle. La double liaison carbone-carbone présente peut alors être oxydée selon les modalités décrites précédemment [36].

Les groupements époxy peuvent également être obtenus selon un mécanisme qui consiste en la réaction de l'épichlorhydrine sur une fonction alcool. L'épichlorhydrine est une molécule qui est traditionnellement synthétisée par chloration du propylène, suivie de l'hydrochloration de l'intermédiaire obtenu avant sa cyclisation. Elle peut également être obtenue via le glycérol selon un procédé développé par la société Solvay, qui la commercialise sous le nom d'épicérol. Le procédé consiste en la réaction du glycérol avec HCl permettant la formation d'un mélange d'isomères du dichloropropanol. Après la déchlorhydratation de ces isomères, l'épicérol est obtenu (figure 1.3). Ce procédé permet l'obtention d'une épichlorhydrine biosourcée, par valorisation du glycérol, sous-produit de l'industrie des biocarburants [37].

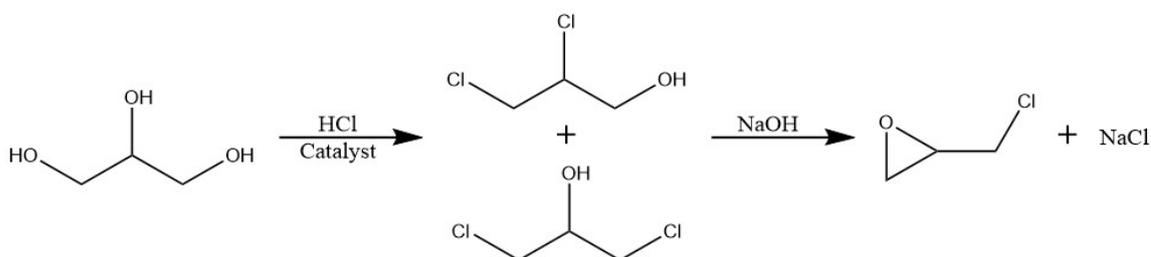


FIGURE 1.3 – Synthèse de l'épichlorhydrine selon le procédé Solvay [37]

L'épichlorhydrine est un liquide très réactif, produit à grande échelle et largement utilisé pour apporter les fonctions époxy sur les molécules qui disposent de groupements hydroxyles. L'épichlorhydrine est cependant référencée sur la liste REACH des substances nocives pour la santé [38]. L'épichlorhydrine est toxique si ingérée, lors de contacts avec la peau ou lorsqu'elle est inhalée. Elle provoque des réactions allergiques, des brûlures cutanées et des yeux. Elle est également suspectée de favoriser les cancers, et d'avoir une action néfaste sur les fœtus [38, 39].

La plupart des polyépoxydes commerciaux sont préparés à partir du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) comme monomère époxydique. Le DGEBA résulte de la réaction entre le bisphénol A (BPA) et l'épichlorhydrine en présence de soude. Le DGEBA est utilisé dans environ 85% des résines époxy et assure au réseau polymère d'excellentes propriétés mécaniques [40] notamment du fait de sa structure chimique rigide présentant deux cycles aromatiques.

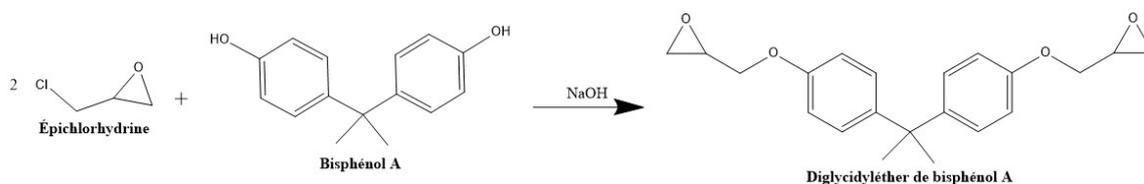


FIGURE 1.4 – Synthèse du DGEBA

3.1.3 RÉACTION DE POLYMÉRISE

Homopolymérisation des époxydes

Les monomères époxydiques peuvent réagir à la fois avec des groupements nucléophiles et des groupements électrophiles [25]. Ainsi, les acides et bases de Lewis peuvent être utilisés comme amorceur de la polymérisation : imidazoles, amines tertiaires pour une polymérisation en chaîne anionique ou encore des complexes de trifluorures de bore pour une polymérisation en chaîne cationique. L'homopolymérisation de monomères diépoxydiques permet de former un réseau présentant des résistances chimiques et mécaniques plus importantes que celles obtenues avec les époxy thermodurs réticulés en présence de durcisseur [25].

Lors de la réticulation de monomères diépoxydiques avec un durcisseur, il existe une compétition entre la copolymérisation et l'homopolymérisation. La température régit la compétition entre ces réactions, l'homopolymérisation étant favorisée par les hautes températures [25, 41]. Ainsi, lors de la réticulation de résines époxydiques, le ratio molaire époxy/durcisseur utilisé ne correspond pas toujours à la stœchiométrie de la réaction du fait des réactions parasites d'homopolymérisation. Le ratio molaire optimal est alors déterminé expérimentalement, il dépendra notamment des conditions opératoires et du cahier des charges [25]. La réaction d'homopolymérisation de monomères diépoxydiques est décrite figure 1.5

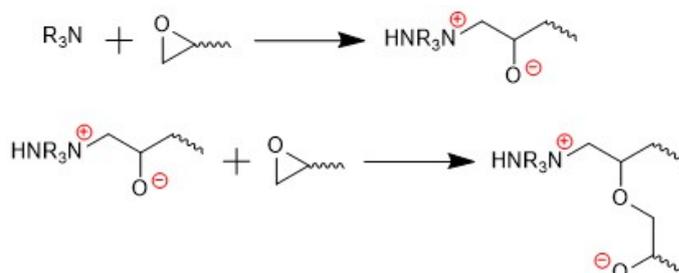


FIGURE 1.5 – Réaction d'homopolymérisation de l'époxy

Système époxy amine

Les durcisseurs les plus fréquemment utilisés avec les époxy sont les amines, notamment parce qu'elles présentent l'avantage de pouvoir réagir à température ambiante. Cette caractéristique permet de se passer de l'utilisation d'un moyen de chauffage pouvant être énergivore. La réaction de réticulation entre l'époxy et l'amine est due à l'attaque nucléophile de cette dernière sur le carbone du cycle époxydique (figure 1.6). La fonction oxirane est monofonctionnelle vis-à-vis de l'amine. Ainsi, pour obtenir un thermodurcissable, trois sites réactifs sur l'un des monomères sont requis. Un diépoxy devra alors réagir avec une amine présentant au moins trois sites N-H.

Il existe de nombreux exemples de diamines utilisées pour la réticulation de résines époxy, quelques exemples sont donnés figure 1.7.

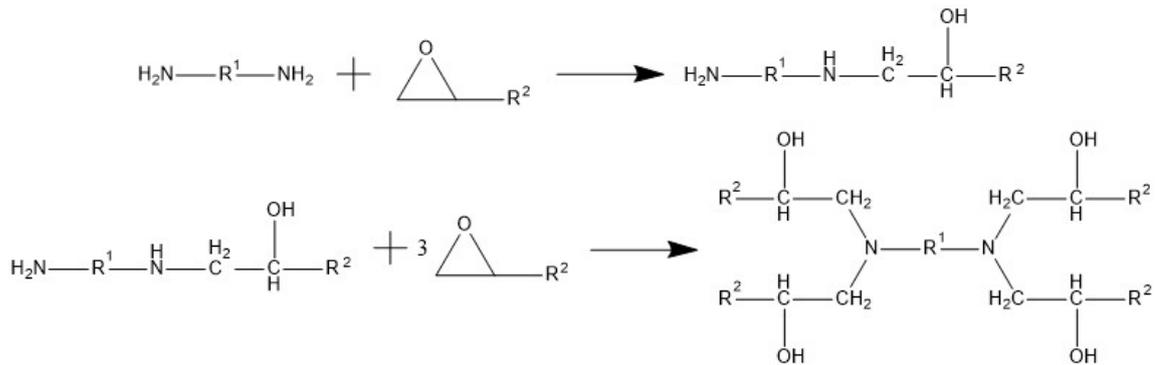


FIGURE 1.6 – Réaction entre une résine époxy et un durcisseur de type amine primaire (1) suivie de la réaction entre l'amine secondaire formée et un nouveau groupe époxy (2).

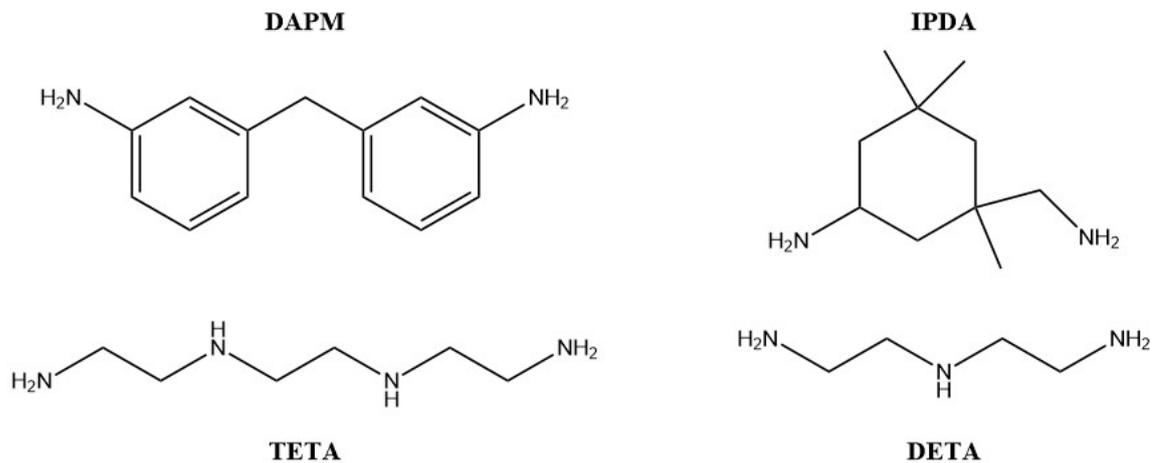


FIGURE 1.7 – Exemples de durcisseurs aminés utilisés pour la réticulation de résine époxy : Di-aminodiphenylmethane (DAPM), Isophorone diamine (IPDA), Triéthylènetétramine (TETA), Diéthylènetriamine (DETA)

Du fait de leur excellente réactivité, les durcisseurs aminés les plus classiques présentent une toxicité élevée. De plus, la thermo-oxydation du réseau époxy/amine entraîne un vieillissement du matériau, diminuant ses propriétés thermiques et mécaniques engendrant une diminution de T_g [42], une perte d'adhésion [43, 44], un jaunissement [45] ou encore de la fissuration [46] sur ce type de matériau.

Système époxy anhydride

Les durcisseurs de types anhydrides d'acides (figure 1.8) sont moins utilisés que les amines, mais ils ont toutefois l'avantage de présenter une réactivité plus importante sur les époxy internes [47]. Ils réagissent en général à plus haute température que les amines, mais leur utilisation permet toutefois d'avoir des réactions de polymérisation généralement moins exothermiques que dans le cas de systèmes époxy/amine [48]. La fonction oxirane est difonctionnelle vis-à-vis des anhydrides. Ainsi, un diépoxyde réagissant sur un

monoanhydride résultera en la formation d'un thermodurcissable.

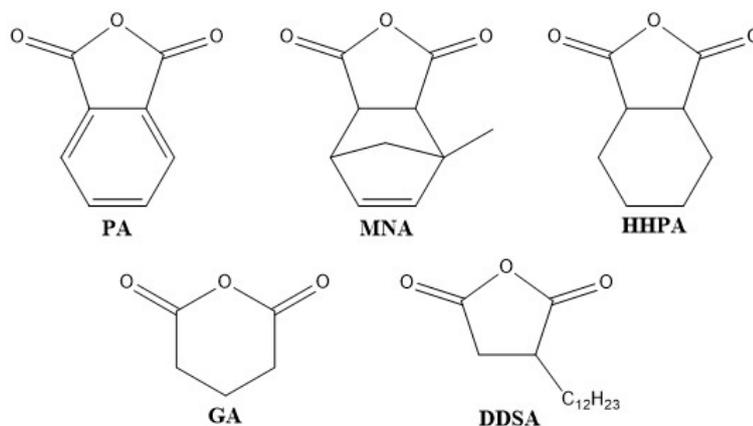


FIGURE 1.8 – Principaux anhydrides d'acides utilisés comme durcisseurs de monomères époxydiques (PA : Anhydride phtalique, MNA : Anhydride méthyl nadique, HHPA : Anhydride hexahydrophthalique, GA : Anhydride glutarique, DDSA : Anhydride dodecyl succinique)

La réaction entre l'époxy et la fonction anhydride nécessite d'être amorcée, par exemple par l'emploi d'un nucléophile : typiquement des amines tertiaires ou des imidazoles. L'amorceur va pouvoir réagir sur le cycle époxy pour entraîner l'ouverture du cycle avant de pouvoir réagir sur l'anhydride. Le mécanisme lié à l'amorçage est toujours sujet à discussion [49, 50, 51, 25, 52], certains travaux proposent que l'amorceur ouvre en premier lieu la fonction anhydride avant que celle-ci ne réagisse sur le cycle époxy figure 1.9.

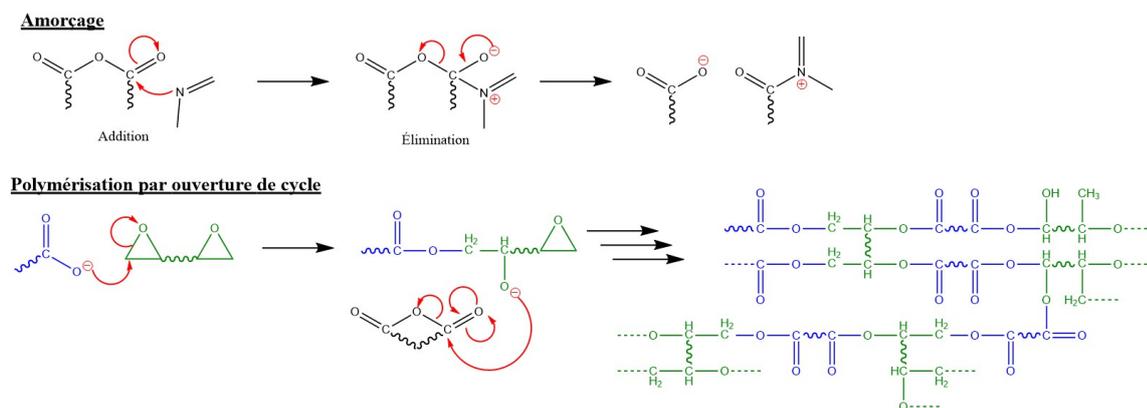


FIGURE 1.9 – Réaction d'amorçage et de polymérisation d'un système époxy/anhydride d'acide.

Les durcisseurs anhydrides sont sensibles à l'humidité, ce qui limite leur conservation dans des environnements humides. De plus, les liaisons esters résultant de la réticulation sont connues pour être sensibles à l'hydrolyse dans des conditions de température et d'humidité élevées [48].

En revanche, leur plus faible réactivité que les amines est un avantage certain dans la mise en œuvre de composites thermodurcissables imprégnés par voie sèche. En effet, la

conservation de la poudre devant se faire à température ambiante, une réactivité nulle est attendue. Ainsi, l'emploi d'anhydride comme durcisseur semble parfaitement indiqué.

Il a été décidé de travailler avec des durcisseurs de types anhydrides d'acide. En effet, la résine qui sera employée présente majoritairement des époxydes internes sur lesquels les anhydrides sont plus réactifs que les amines.

Le cahier des charges impose des performances élevées en termes de T_g et de module, ce qui oriente le choix vers des anhydrides présentant des cycles aromatiques. De plus, le système résine époxy/ durcisseur anhydride devra pouvoir polymériser à des températures inférieures à 180 °C, afin de ne pas endommager les fibres naturelles. L'objectif de formuler une solution se présentant sous la forme d'une poudre à température ambiante oriente le choix du durcisseur vers des molécules solides à température ambiante. Dans le but de développer une matrice 100% biosourcée, les anhydrides phtalique, hexahydrophthalique et camphorique ont été choisis (voir figure 1.10), car ils peuvent être synthétisés à partir de ressources renouvelables. Un groupement cyclique est constitutif des molécules AP, HHPA et AC. Ce cycle étant conservé après la réticulation, il devrait permettre d'atteindre de meilleures performances que celles obtenues via l'utilisation d'anhydrides linéaires.

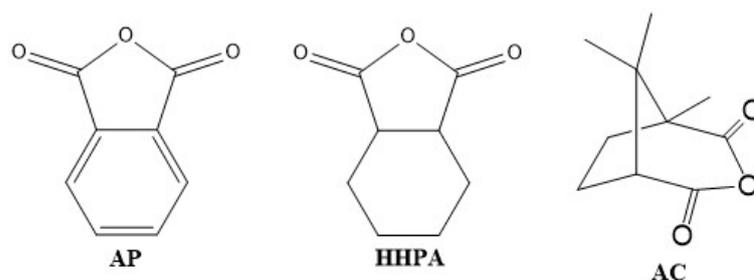


FIGURE 1.10 – Représentation moléculaire des durcisseurs de type anhydride d'acide : Anhydride Phtalique (AP), Anhydride HexaHydroPhtalique (HHPA), Anhydride Camphorique (AC).

L'emploi de durcisseurs de type anhydride d'acide implique d'amorcer. Il a été décidé de travailler avec des imidazoles comme catalyseur (ou amorceur) du fait qu'ils sont connus pour être des catalyseurs de copolymérisation époxy-anhydride. En particulier, le 1,2-diméthylimidazole (DMID) a été choisi pour des raisons pratiques. Premièrement, il est liquide à température ambiante ce qui facilite son incorporation dans les mélanges résine/durcisseur utilisés dans ces travaux. La seconde raison est liée à la non-présence de liaisons N-H comme sur le 2-éthyl-4-méthylimidazole (EMID) (voir figure 1.11). Ce proton labile est susceptible d'engendrer des réactions de terminaison [53].



FIGURE 1.11 – Représentation moléculaire des catalyseurs.

3.2 LES RÉSINES ÉPOXYDIQUES BIOSOURCÉES

La biomasse constitue un vivier de molécules potentiellement intéressantes dans la conception de polymères. Son abondance et la facilité avec laquelle elle est accessible la rendent particulièrement intéressante. Sa valorisation peut alors être envisagée, mais nécessite généralement d'avoir recours à des étapes de purification et de modification chimique. Ces étapes permettent l'obtention de structures plus simples, qui servent de passerelle entre la ressource naturelle et le matériau final (figure 1.12).

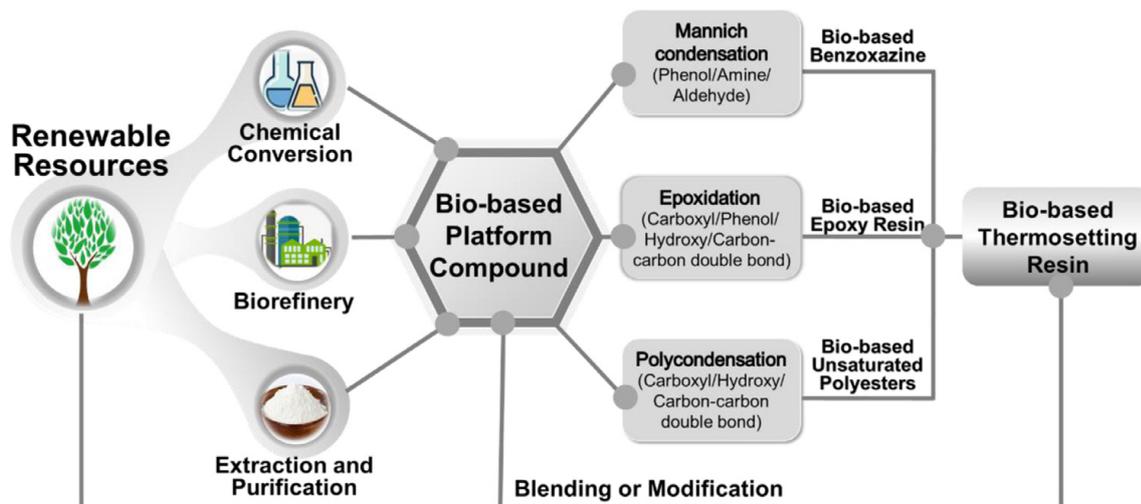


FIGURE 1.12 – Schéma du procédé permettant la production de thermodurs biosourcés depuis la biomasse. [54]

3.2.1 LES HUILES VÉGÉTALES

Les huiles végétales sont des triglycérides, dont les acides gras constitutifs diffèrent entre eux par les diverses fonctions dont ils sont pourvus, notamment le nombre et la position des doubles liaisons carbone-carbone qu'ils peuvent contenir. L'acide palmitique fait partie des acides gras les plus simples avec une chaîne de 16 carbones sans insaturation. Les acides oléique, linoléique, α -linoléique ou arachidonique diffèrent les uns des autres par le nombre d'insaturations qu'ils présentent. L'acide rinoléique est semblable à l'acide oléique, à ceci près qu'il présente une fonction hydroxyle supplémentaire.

Les huiles végétales présentent l'avantage d'être accessibles facilement, la technologie pour obtenir de l'huile à partir de ressources végétales étant bien connue. De plus, les insaturations présentes sur les chaînes carbonées sont oxydables en fonctions oxiranes. Il existe également un acide gras qui présente naturellement une fonction époxyde. L'acide vernoïque, qui correspond à un acide linoléique monoépoxydé, est présent dans l'huile de certaines plantes, et en particulier *Vernonia galamensis* [55]. Cette plante originaire d'Afrique de l'Est produit des graines noires qui contiennent 40% d'huile, dont 80% d'acide vernoïque.

L'huile de lin et l'huile de soja sont parmi les huiles qui ont été les plus étudiées en tant que précurseurs de monomères époxydiques. L'huile de lin a par exemple été impli-

quée dans une réaction de polymérisation avec de l'anhydride méthylhexahydrophthalique comme durcisseur. Le système présente une température de transition vitreuse élevée (130 °C), mais un module de conservation (traduisant la rigidité) inférieur à 1 GPa en traction [56].

Cependant, l'utilisation de ressources alimentaires dans la fabrication de matériaux peut questionner sur le plan moral. Une compétition entre l'alimentation humaine et la fabrication de matériaux plastiques n'est pas souhaitable. Il reste l'utilisation d'huile non alimentaire, comme les huiles de jatropha, de karanja ou de ricin. Il n'en reste pas moins que l'emploi d'huiles végétales dans la conception de matériaux polyépoxydes ne permet pas d'atteindre des propriétés mécaniques compatibles avec des applications structurales. En effet, les longues chaînes carbonées qui constituent les triglycérides entraînent de la mobilité à l'échelle moléculaire. Cette mobilité se traduit par un manque de rigidité à l'échelle macroscopique et proscrit donc l'utilisation des polyépoxydes obtenus dans le cadre de matériaux structuraux. Ainsi, il est nécessaire de chercher des sources de synthons dont la rigidité moléculaire est plus importante.

3.2.2 LES GLUCIDES

L'utilisation des sucres comme plateforme pour des monomères époxydiques a été largement étudiée. L'hydrogénation du glucose suivi d'une déshydratation permet par exemple d'obtenir l'isosorbide (figure 1.13), molécule valorisée dans le domaine des polymères biosourcés. L'isosorbide présente l'avantage de disposer de deux fonctions alcools pouvant être le support de différentes réactions. Il est par exemple possible d'impliquer l'isosorbide dans une réaction avec l'épichlorhydrine sur le même modèle que le DGEBA, pour former du diglycidyl ether d'isosorbide [57]. Impliqué dans une réaction de polymérisation avec l'isophorone diamine (IPDA), le polyépoxyde résultant présente une température de transition vitreuse de 112 °C, soit environ 40 °C de moins que le système pétrosourcé classique DGEBA/IPDA. Malgré cette différence significative, le diglycidyl ether d'isosorbide présente une rigidité comparable, voire supérieure à celui du système DGEBA/IPDA et pourrait permettre d'envisager son utilisation dans les applications structurales. Cependant, il apparaît que le système biosourcé est sensible à l'humidité, ce qui a pour effet d'abaisser les propriétés mécaniques sous l'effet plastifiant et hydrolysant de l'eau. L'utilisation d'un matériau sensible à l'humidité n'est pas compatible avec des applications composites à renforts d'origines végétales, de par l'humidité que contiennent les fibres naturelles (voir section 4.4).

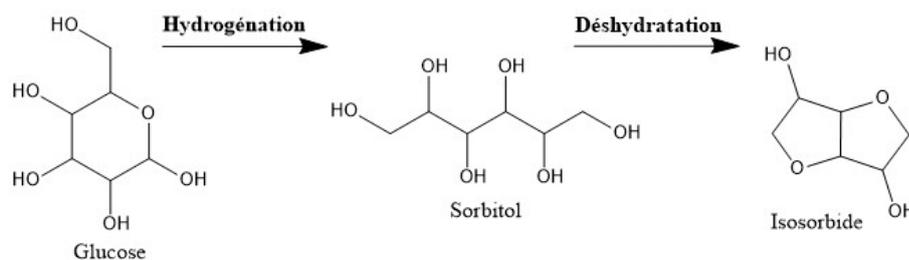


FIGURE 1.13 – Synthèse simplifiée de l'isosorbide depuis le glucose

Les sucres peuvent également être utilisés comme molécules plateformes pour la synthèse de dérivés furaniques [58]. Les structures furaniques sont des molécules hétérocycliques à cinq atomes, dont un d'oxygène. Le cycle peut être porteur de différentes fonctions chimiques : alcool, aldéhyde, acide carboxylique. La déshydratation du xylose conduit à la formation du furfural et la déshydratation du fructose mène à la formation de l'hydroxyméthylfurfural (HMF). L'un comme l'autre ont permis le développement de nombreuses molécules d'intérêt, en particulier des monomères époxydiques et des durcisseurs (figure 1.14).

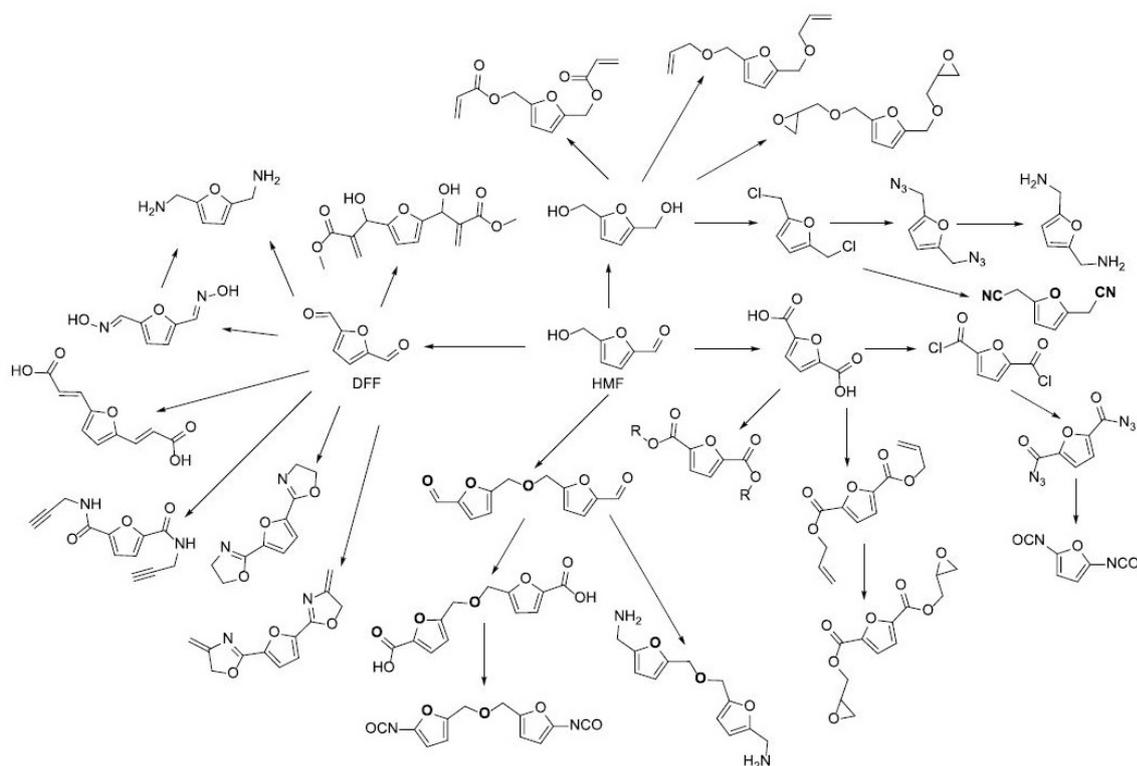


FIGURE 1.14 – Monomères diépoxydiques dérivés du HMF [59]

Les monomères époxydiques dérivés du HMF peuvent présenter des températures de transition vitreuse élevées du fait de la structure rigide apportée par le cycle [60]. Cependant, la formation de dérivés furaniques à partir des sucres reste peu compétitive du fait du prix élevé des précurseurs [61]. Leur synthèse à partir de cellulose et d'hemicellulose est toutefois possible [62].

3.2.3 LES TANINS

Les tanins sont des polyphénols abondamment présents dans la biomasse : ils constituent la deuxième source de phénols naturels, derrière la lignine. Les tanins peuvent être classés en fonction de leur structure, mais les tanins condensés et les tanins hydrolysés (gallotanins ou ellagitannins) sont les plus utilisés dans la synthèse de monomères époxydiques. Les tanins présentent de nombreuses fonctions alcools phénoliques et peuvent donc

être employés directement comme durcisseur de monomères époxydiques. Par réaction de l'épichlorhydrine sur ces fonctions alcools, il est possible d'obtenir des monomères époxydiques polyfonctionnels.

Les gallotanins sont composés de groupes d'acide gallique greffés sur des polyols, tandis que les ellagitanins résultent du couplage oxydatif d'au moins deux unités galliques de gallotanins. Les tanins condensés sont obtenus par polymérisation des flavanols, molécules constituées de 2-phényl-3-chromanol substitué. En fonction des substituants, différents flavan-3-ols existent et peuvent être polymérisés [31]. Parmi ces composés, la catéchine et l'acide gallique, issus des tanins condensés, sont les composés les plus étudiés pour la synthèse de monomères époxy [63].

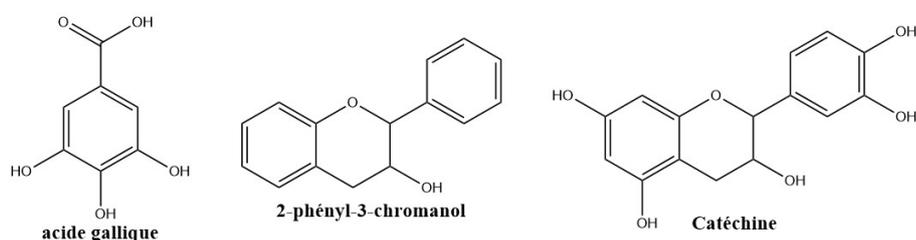


FIGURE 1.15 – Précurseurs de monomères époxydiques issus des tanins.

Acide tannique

L'acide tannique (voir figure 1.16) présente de nombreuses fonctions hydroxyles capables de réagir avec l'épichlorhydrine pour former un monomère polyépoxydé. Dans les faits, seuls 20% de ces groupements OH vont réagir, en raison de l'encombrement stérique important et des nombreuses réactions secondaires [64]. Cet acide tannique époxydé a été réticulé à l'aide diéthylènetriamine. La réactivité du système est moindre qu'avec le DGEBA, mais le polyépoxyde présente une bonne stabilité thermique et une T_g élevée (140 °C). Reste que l'acide tannique est soluble dans l'eau, ce qui pourrait induire des complications dans l'emploi de fibres végétales lors de la mise en œuvre d'un composite.

Catéchine

La catéchine peut être époxydée selon deux voies. La première emploie la réaction de l'épichlorhydrine sur les groupements alcools, la seconde passe par une première réaction entre ces fonctions alcools et un composé halogéné insaturé permettant son alkylation avant une étape d'oxydation de la double liaison carbone-carbone [63].

Il a été montré qu'une partie du DGEBA (50%) pouvait être remplacée par la catéchine époxydée (GEC) lors de la réticulation avec des amines cycloaliphatiques. La température de transition vitreuse et le module élastique de ce polyépoxyde (202 °C et 2,4 GPa respectivement) sont proches des valeurs obtenues lors de l'emploi du DGEBA comme seul monomère époxydique (209 °C et 2,81 GPa) [65].

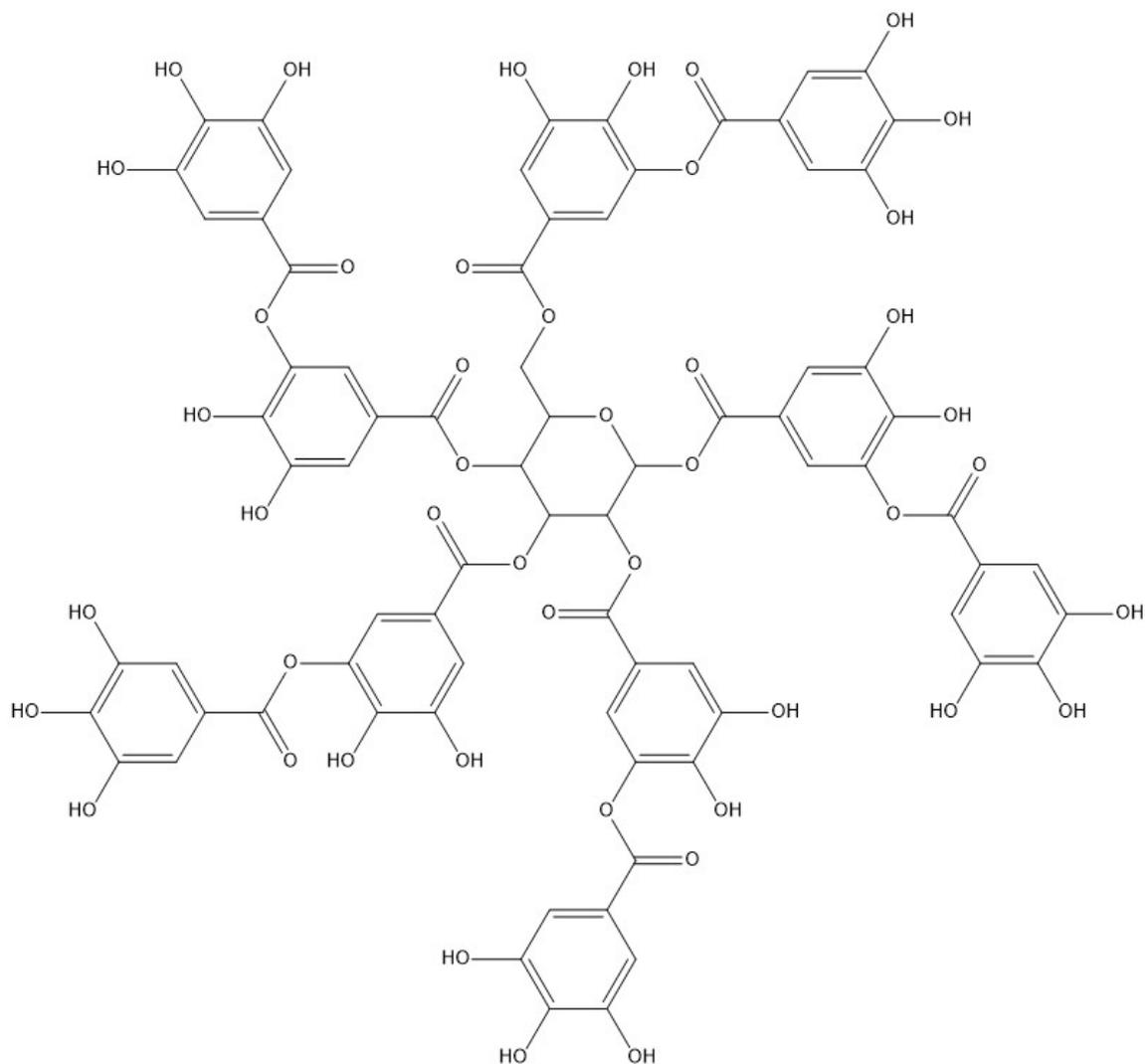


FIGURE 1.16 – Structure chimique de l'acide tannique.

Acide gallique

L'acide gallique est une molécule qui se trouve dans de nombreuses plantes astringentes : sumac, hamamélis, noix de galle, feuilles de thé, écorce de chêne.... [66]. Il présente trois groupes hydroxyles phénoliques, ainsi qu'une fonction acide carboxylique. Aouf et al. [67] ont étudié en particulier la polymérisation de l'acide gallique époxydé, obtenu par allylation à l'aide de bromure d'allyle et oxydation des doubles liaisons carbone-carbone par l'enzyme lipase B en présence d' H_2O_2 et d'acide caprylique. Par réticulation avec l'IPDA, le polyépoxyde résultant présente une T_g très élevée, de l'ordre de 230 °C.

3.2.4 LE CARDANOL

Le cardanol est une molécule phénolique substituée par une chaîne en C_{15} pouvant présenter jusqu'à trois insaturations (voir figure 1.17). Il est naturellement présent dans

l'huile de coque de noix de cajou dont la production avoisinait le million de tonnes en 2009 [68].

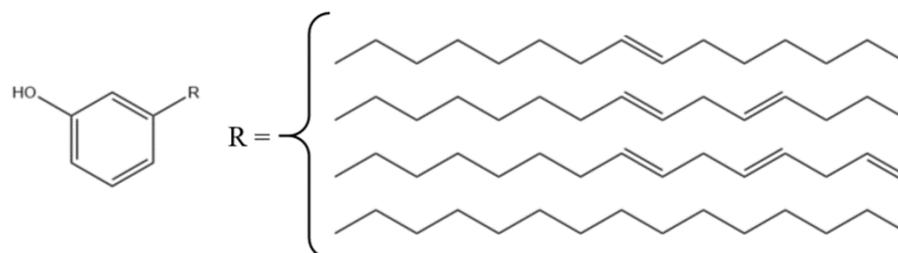


FIGURE 1.17 – Structure du cardanol.

Dans le domaine des monomères époxydiques, le cardanol peut être valorisé de deux manières différentes. La première passe par la réaction d'une épichlorhydrine sur la fonction hydroxyle phénolique pour donner lieu à la formation d'une molécule monoépoxydique. Celle-ci est commercialisée par Cardolite corporation sous le nom de NC-513, mais du fait qu'elle ne présente qu'une fonction époxy elle est surtout utilisée comme solvant réactif.

Les insaturations de la chaîne aliphatique peuvent être oxydées par voie enzymatique en présence d'acide acétique dans le toluène. Cependant, les fonctions époxy résultantes ne sont pas très réactives du fait de leur position en milieu de chaîne [63].

3.2.5 TERPÈNES ET TERPÉNOÏDES

Les terpènes sont des hydrocarbures produits par de nombreuses plantes et arbres, en particulier les conifères. Les terpènes sont les composants majeurs de l'essence de térébenthine, produite à partir de résine.

Limonène

Le limonène (figure 1.18) est un terpène présent dans la plupart des huiles essentielles dont il peut être obtenu par distillation. On le retrouve également en grande quantité dans la peau des agrumes, il peut d'ailleurs être extrait de sous produits de la production de jus d'orange. Sa production mondiale est comprise entre 50 et 75 millions de tonnes par an [69]. Le fait que le limonène soit une des molécules responsables de l'odeur des agrumes entraîne son emploi dans les industries de la parfumerie. Les industries agroalimentaire et pharmaceutique l'utilisent pour donner du goût aux préparations alimentaires ou médicamenteuses. Le limonène est également utilisé comme solvant de peintures ou comme dégraissant.

Dans le domaine des époxy biosourcés, la présence de la double liaison carbone-carbone permet d'envisager son oxydation pour former un monomère monoépoxydique avec 100% de carbone biosourcé. Cette molécule est disponible commercialement et utilisée comme diluant réactif [63].

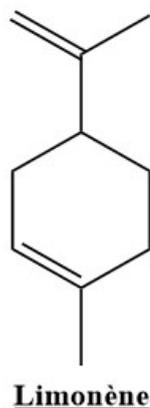


FIGURE 1.18 – Structure du Limonène.

Colophane

La colophane est le composant majoritaire de la résine de pin qui, selon les essences, présente autour de 70% de colophane, 15% de térébenthine et 15% d'autres produits [68]. La colophane est composée à 90 % d'un mélange d'acides organiques de la famille des diterpènes appelés acides résiniques, qui répondent à la formule brute $C_{20}H_{30}O_2$. Ces acides résiniques sont des isomères. Elle constitue la fraction solide non volatile et sa production mondiale annuelle est d'environ 1,2 million de tonnes [63].

De nombreuses sociétés proposent à la vente différentes résines époxydiques dérivants de l'huile de pin (et donc de la colophane) avec un taux de carbone biosourcé variable entre 30 et 70 %. Ces résines seront présentées dans la section 3.3.

3.2.6 LA LIGNINE

La lignine est le second polymère naturel le plus abondant, derrière la cellulose et rassemble près d'un tiers du carbone organique présent sur terre [70, 71]. Elle est présente en part variable dans les végétaux, et forme des structures complexes avec la cellulose et l'hémicellulose. En fonction des espèces, la lignine peut représenter jusqu'à 40% massique du végétal sec [72, 73]. À la surface du globe, la forêt représente un tiers des terres émergées ce qui assure un approvisionnement important et renouvelable.

Chimiquement, la lignine est un polymère tridimensionnel constitué d'un assemblage de différentes molécules. De fait, la lignine est le terme générique utilisé pour décrire un vaste groupe de polymères naturels aromatiques. Elle résulte de la polymérisation des alcools *p*-coumarylique, coniférique et sinapylique qui sont tous trois des monolignols (figure 1.19). La formation de lignine résulte d'une polymérisation radicalaire oxydative des phénols, suivie d'un couplage radicalaire combinatoire [74, 75]. Ces trois molécules diffèrent les unes des autres par leur degré de méthylation des noyaux aromatiques. La polymérisation de ces monolignols conduit à un polymère plus ou moins riche en groupement *p*-hydroxyphénol (H), gaiacol (G) et sinapol (S) en fonction de l'essence végétale utilisée, du tissu végétal considéré, de l'âge du végétal, de l'environnement... Il n'existe pas alors une lignine, mais des lignines constituées des mêmes blocs élémentaires, mais

dans des proportions variables. De plus, la liste faite ici des trois blocs principaux H, G et S n'est pas exhaustive, et il se peut que d'autres blocs apparaissent en proportion variables selon l'espèce considérée (figure [76]).

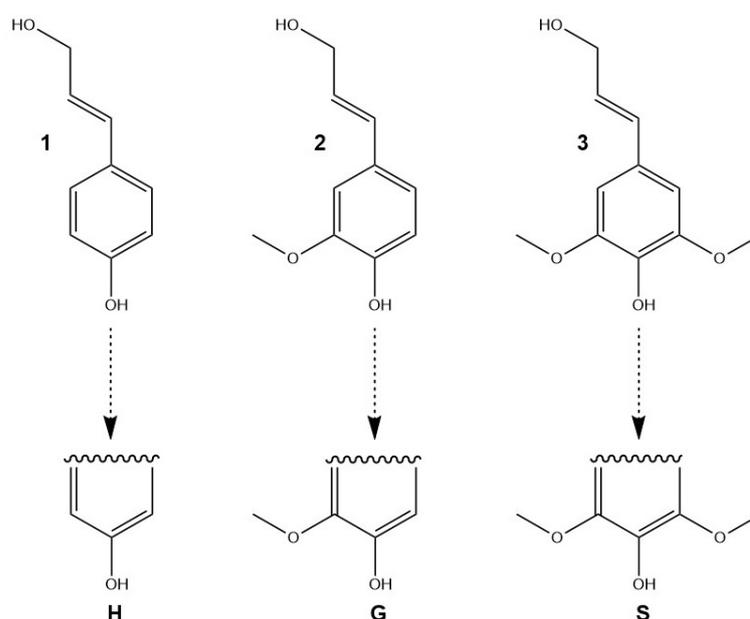


FIGURE 1.19 – Monolignols à l'origine de la lignine : alcool *p*-coumarylique (1), alcool coniférique (2) et alcool sinapylique (3). [76]

Modes de production de la lignine

L'industrie papetière produit à l'échelle mondiale entre 50 et 70 millions de tonnes de lignine par an [77, 78, 79]. La lignine est également disponible comme sous-produit de la production de biocarburants. En effet, la valorisation des sucres végétaux pour la production d'éthanol génère de la lignine comme déchet. Avec l'augmentation de la demande en carburant d'origine végétale, il est estimé que la lignine produite par cette industrie devrait atteindre les 225 millions de tonnes d'ici à 2030 [77]. Pour pouvoir utiliser la lignine, il est nécessaire d'avoir recours à des procédés d'extraction permettant sa séparation de la cellulose et de l'hémicellulose.

L'utilisation de procédés très agressifs permet d'extraire une partie importante de la lignine contenue dans le végétal, mais a pour effet d'entraîner des modifications chimiques importantes. À l'inverse, l'utilisation de procédés plus doux permettra de préserver un peu plus la structure native, mais entraînera une diminution du rendement [80]. En fonction du type de végétal utilisé, de la méthode d'extraction choisie et des paramètres de réaction utilisés, la lignine obtenue sera chimiquement différente. Ces différences peuvent porter sur la masse molaire, la nature des fonctions chimiques présentes ou les résidus de réactifs qu'elle contient [81]. Cette diversité de lignines accessible permet de l'utiliser dans des domaines variés, en permettant d'obtenir des produits différents : fibres de carbone, liants, dispersants tensioactifs, adjuvants pour béton... [82]. Les principales méthodes d'extrac-

tion de la lignine seront présentées ci-dessous, permettant d'avoir une vue d'ensemble des méthodes utilisées.

a. Procédé au sulfite

Le procédé consiste en l'hydrolyse des liaisons éther, permettant la séparation de la cellulose et l'obtention de pâtes de haute pureté [83, 82]. Les lignines obtenues via ce procédé sont riches en groupements fonctionnels (hydroxyles, carbonyle, sulfonate), permettant leur valorisation sous forme de dispersants, agents tensioactifs ou dans les résines échangeuses d'ions [84, 85]. Ces lignines sont également utilisées comme source de vanilline synthétique d'origine naturelle [86, 87]. Cependant, les lignosulfonates possèdent un taux important d'impuretés (sucres, cendres et matériaux inorganiques issus de la cuisson) qui rendent difficile la valorisation de ces lignines pour des applications à haute valeur ajoutée [88].

b. Le procédé Kraft

La pâte à papier est principalement obtenue via le procédé Kraft, qui a remplacé le procédé au sulfite dans l'industrie papetière. Ce procédé chimique permet, à l'aide de sulfure de sodium, de séparer la lignine des fibres de cellulose. La lignine et les hémicelluloses sont ici des sous-produits de la valorisation de la cellulose. Elles sont dissoutes dans ce qui est appelé de la "liqueur noire". En abaissant le pH de la liqueur noire en dessous de 10, la lignine précipite. Cette méthode permet de récupérer une part plus ou moins importante de la lignine en fonction de l'acide utilisé, et du pH final. Cependant, les composés avec les plus faibles masses molaires restent en solution [83]. La lignine issue de ce procédé dans le cadre de la production de la pâte à papier n'est malheureusement pas utilisable dans le domaine des matériaux. En effet, l'industrie papetière valorise cette lignine comme combustible pour alimenter sa propre production, entraînant sa destruction.

c. Procédé organosolv

Les procédés organosolv sont basés sur l'utilisation de solvants organiques permettant une solubilisation de la lignine avant hydrolyse de la cellulose. Cette hydrolyse est fréquemment menée à l'aide d'enzymes, dont le travail peut être facilité par une étape de prétraitement permettant de dégrader l'hémicellulose en sucres. Cette étape permet de faciliter l'accès à la cellulose pour l'hydrolyse enzymatique [83]. Ainsi, les procédés organosolv semblent très prometteurs en permettant d'obtenir des résidus cellulosiques valorisables en carburants (éthanol), mais surtout en délivrant une grande quantité de lignine relativement pure et peu dégradée [70]. Le procédé organosolv n'est, à l'heure actuelle, pas assez rentable pour remplacer les procédés papetiers déjà en place. La pâte à papier obtenue par cette méthode est de moins bonne qualité et le recyclage des solvants est onéreux. Cependant, la société Lignol Innovations Ltd est la première société à avoir commercialisé la lignine issue de ce procédé. Ce dernier est rendu rentable par valorisation de la cellulose dans les biocarburants, ainsi que par la vente du furfural obtenu à partir de l'hémicellulose.

Le procédé organosolv est un traitement doux, peu agressif pour la structure de la lignine contrairement aux deux procédés décrits précédemment. Il permet d'obtenir une lignine de faible masse molaire, contenant peu d'impuretés, et pourvue de nombreuses fonctions disponibles pour subir des modifications chimiques ou enzymatiques [89]. Ainsi, les lignines organosolvs apparaissent comme des candidats de choix pour l'obtention de molécules phénoliques ou aromatiques de faibles poids moléculaires.

Modes d'utilisation de la lignine

La lignine chimiquement modifiée trouve la plupart de ses applications dans le domaine des additifs polymères pour améliorer les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques ou la biodégradabilité. Elle peut également être utilisée directement comme macromonomère pour être polymérisée. Cependant, la modification chimique de la lignine peut s'avérer être une opération délicate : l'encombrement stérique important et la rigidité à l'échelle moléculaire due à la présence de groupes phénoliques réduisent la réactivité de certains groupements internes en vue de l'obtention de fonctions oxirane.

a. Modification chimique de la lignine

La modification chimique de la lignine présente l'avantage d'utiliser l'ensemble de la lignine, contrairement au fractionnement qui n'utilise qu'une partie des synthons disponibles et délaisse les molécules les moins réactives. Elle permet également de se passer de cette étape de fragmentation, qui nécessite l'utilisation de réactifs chimiques, de solvants et consomme de l'énergie. La modification chimique de la lignine consiste à utiliser les différentes fonctions réactives naturellement présentes dans la lignine. L'apport de groupement époxyde par réaction de l'épichlorhydrine sur des groupements hydroxyle est une méthode qui a largement été appliquée à la lignine [90, 91]. La réaction ne permet pas de convertir la totalité des groupements OH, notamment à cause de l'encombrement stérique. Il a été montré [92], que les lignines avec les plus faibles masses molaires permettent d'atteindre des T_g plus élevées. Le fait de réduire la masse molaire permet de diminuer l'encombrement stérique et d'augmenter la proportion massique d'époxyde, et donc la densité de réticulation. Nikafshar et al. [93] ont montré qu'en sélectionnant l'espèce végétale et la méthode d'extraction, il était possible d'atteindre des T_g de plus de 180 °C lorsque la lignine époxydée est polymérisée avec un durcisseur aminé biosourcé (Cardolite® GX-3090). Le DGEBA polymérisé dans les mêmes conditions présente une T_g de 100 °C. Cependant, les T_g décrites sont obtenues par détermination du maximum d'amplitude du facteur d'amortissement en DMA, mais la largeur du pic est bien plus importante sur les systèmes 100% biosourcés. Ainsi, les réseaux formés sont bien moins homogènes et l'analyse du module de conservation montre une diminution du module de stockage importante (environ un tiers) dès 80 °C. Cette importante variabilité peut être problématique lors de l'utilisation de la lignine dans des applications structurales pour lesquelles les propriétés mécaniques et thermiques doivent être assurées.

b. Fragmentation de la lignine

Il existe différentes méthodes permettant de fractionner la lignine, les plus courantes étant les traitements thermo-mécaniques [94, 95, 96, 97, 98], photochimiques [99], biochimiques [100, 101] ou oxydatifs [102, 103]. La dépolymérisation de la lignine conduit à l'obtention de trois grandes familles de monomères qui dérivent des groupements guaiacyle, syringyle et hydroxyphényle (figure 1.20) [104]. Leurs dérivés comme la vanilline [105, 106, 107], la rosine [108], l'eugénol [11, 12, 109] ou l'*iso*-eugénol [110, 111] ont été étudiés comme précurseurs de matériaux polyépoxydes. L'utilisation de ces molécules est préférée à la lignine modifiée du fait de leur structure bien définie supprimant la variabilité, ainsi qu'à leur réactivité plus importante du fait de la faible gêne stérique. [54]. De toutes ces molécules, les plus étudiées dans le domaine des époxy therm durcissables sont l'eugénol et la vanilline (figure 1.1).

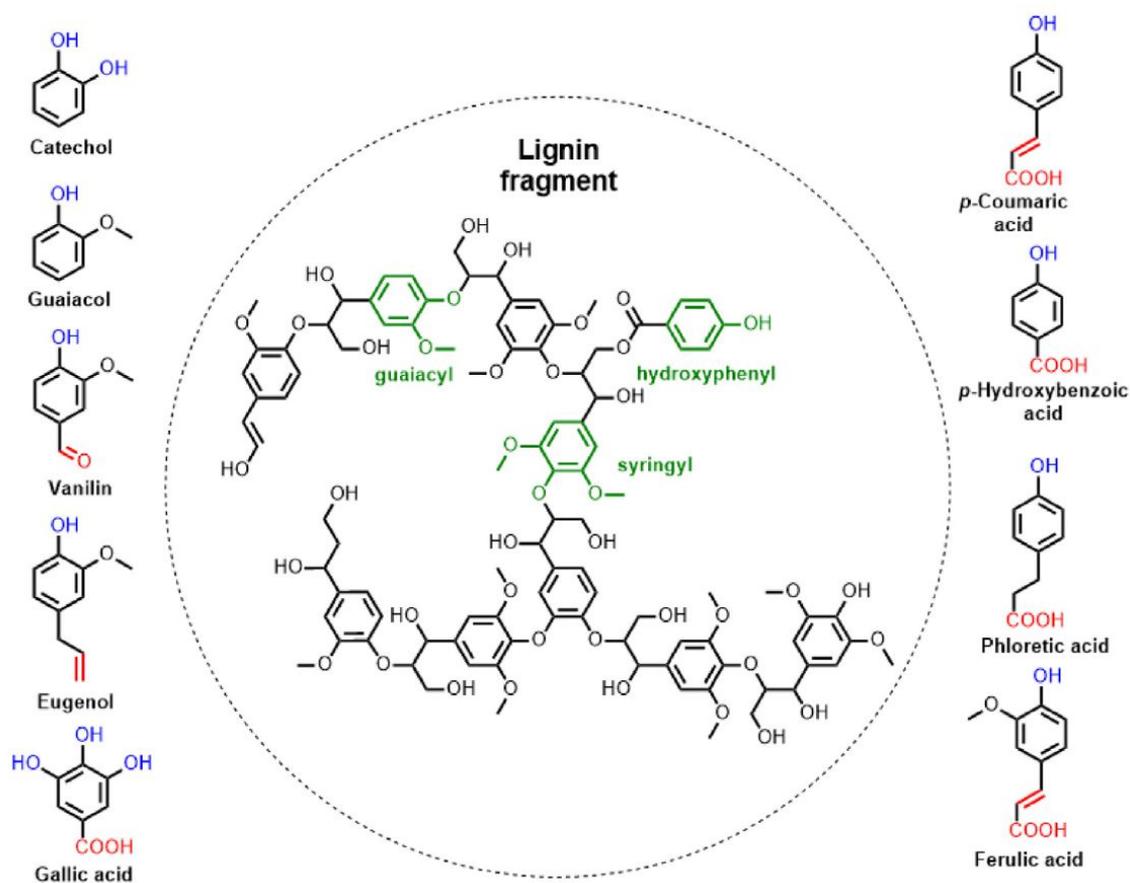


FIGURE 1.20 – Structures chimiques des molécules plateformes dérivées de la lignine [54].

Comme mentionné dans le tableau 1.1, l'utilisation de la vanilline et de l'eugénol permet d'obtenir des matériaux polyépoxydes présentant des températures de transition vitreuse largement supérieures à 100 °C. De plus, il est possible d'obtenir des modules de stockage à température ambiante élevés, de l'ordre de 2,5 GPa. Ces propriétés sont compatibles avec des applications structurales et sont notamment dues à la présence de cycles

Synthon biosourcé	Durcisseur	T_g °C	E' GPa	Référence
Vanilline	IPDA	198 ^a	2.1	[105]
Vanilline	Phenolique	141 ^b	-	[107]
Vanilline	IPDA	109 ^b	-	[112]
Eugenol	DDM	114 ^b	2.6	[13]
Eugenol	Dérivé Vanilline	98 ^b	1.7	[113]
Eugenol	HHPA	114 ^b	2.8	[11]
Eugenol	MPA	155 ^b	2.9	[11]

TABLE 1.1 – Propriétés de polyépoxydes dérivés de la vanilline et de l'eugénol (^a DSC, ^b DMA (Max tan(δ))).

aromatiques dans la structure de la vanilline et de l'eugénol. Dans les trois travaux présentés figure 1.1, la vanilline est à chaque fois dimérisée soit directement ([105, 107], soit à l'aide d'un agent de couplage [112] faisant le lien entre les deux unités de vanilline. L'ajout de cet agent de couplage diminue la densité de cycle aromatique et donc la rigidité, expliquant la diminution de la température de transition vitreuse. Vient ensuite une seconde étape de glycidylation durant laquelle une épichlorhydrine est greffée sur chaque groupement hydroxyle pour venir apporter les cycles oxiranes. Le fait d'avoir sur la molécule deux groupements hydroxyles permet de greffer d'obtenir un monomère présentant les deux cycles époxy permettant d'obtenir in fine un polyépoxyde thermodur. Dans le cas des travaux discutant de l'usage de l'eugénol, l'équipe de Wang [13] et celle de Zhao [12] ont adopté des stratégies semblables à celles décrites pour la vanilline et ont cherché à dimériser l'eugénol. Ensuite, l'apport des groupements oxiranes se fait soit par glycidylation (Zhao), soit par oxydation des doubles liaisons carbone-carbone (Wang). Qin a réussi à fixer deux groupements oxiranes sur un motif *iso*-eugénol en combinant les deux voies précédentes : la glycidylation du groupement hydroxyle et l'oxydation de la double liaison carbone-carbone.

3.3 LES POLYÉPOXYDES BIOSOURCÉS COMMERCIAUX

Étant donné les performances atteintes par les monomères dérivant de la biomasse, certains industriels se sont lancés sur ce segment en proposant des systèmes époxydiques contenant un taux variable de biosourçage. Le tableau 1.2 regroupe quelques propriétés des polyépoxydes résultants de la réticulation de différents produits commerciaux. La teneur en biosourcé des formulations correspond au taux de carbone dérivant de la biomasse présent dans la formulation.

De manière générale, ces polyépoxydes commerciaux présentent des propriétés inférieures à ce qui a été exposé dans la section 3.2.6 relative aux synthons dérivant de la lignine. En effet, les formulations commerciales ne dérivent pas forcément de la lignine, ce

Nom commercial	Entreprise	Biosourcé (%)	Origine	T _g (°C)
Cardanol NC-514	Cardolite Corporation	64 - 100	Cardanol	<50
Cardanol NC-547	Cardolite Corporation	89 - 97	Cardanol	>50
Glycérol glycidyléther	Nagase ChemteX	33 - 100	Glycérol	<50
ERISYS GE-60	Huntsman Corporation	33 - 100	Sorbitol (Amidon)	-
Isosorbide glycidylether	Huntsman Corporation	50 - 100	Isosorbide	>50
Vikoflex	Arkema	100	Huiles végétales (soja, lin)	<50
SUPER SAP ONE	Entropy Resins	31	Huile de pin (Colophane)	>50
epo-biox	Amroy Europe Oy	70	Huile de pin (Colophane)	<80
Gurit AMPRO BIO	Gurit	40 - 60	Huile de pin (Colophane)	<50
Resoltech 1800 ECO	Resoltech	>33	Huile de pin (Colophane)	>50
GreenPoxy56	Sicommin	56	Biomasse végétale	85

TABLE 1.2 – Origine de la résine époxydique et propriétés des matériaux biosourcés obtenus après réticulation de formulations commerciales.

qui peut expliquer les performances plus faibles des polyépoxydes formulés. Par exemple, la résine Epobiox STR est dérivée de déchets d'huile de pin. Même si les valeurs de module mesurées à température ambiante sont équivalentes aux formulations dérivantes de l'eugénol ou de la vanilline, les températures de transition vitreuse sont largement inférieures : aucune formulation ne présente une T_g supérieure à 100 °C. Il est également possible de remarquer qu'il n'y a pas de formulation 100% biosourcée sur le marché. Les formulations commerciales sont des mélanges de monomères biosourcés et pétrosourcés. Le plus souvent, elles allient des synthons issus de la valorisation de déchets avec de la DGEBA, ce qui permet d'atteindre des équilibres prix/performances/taux de biosourcé plus favorables.

3.4 CHOIX DU SYSTÈME ÉTUDIÉ

Il a été développé dans la section "Relation structure-propriété" l'importance d'apporter des groupements rigides. Ainsi, la recherche de groupements aromatiques élimine

l'utilisation d'huiles. La résine époxydique développée permettra de mettre en œuvre des composites renforcés par des fibres végétales, ce qui écarte les dérivés sensibles à l'humidité. Pour permettre une production de la résine à grande échelle, la source des synthons doit être abondante et peu chère. Ces considérations orientent le choix de l'origine des synthons vers la lignine. Ce polymère naturel abondant est une source de nombreuses molécules contenant des cycles aromatiques. Après analyse de cette revue bibliographique, le choix a été fait de travailler sur des synthons dérivants de la fragmentation de la lignine. L'utilisation de telles molécules présentant des structures rigides permet d'atteindre les performances visées. Au prix d'une étape de fragmentation, l'utilisation de synthons plus simples permettra de s'affranchir de la variabilité de la lignine brute. L'abondance de la lignine permet d'assurer que les matériaux développés pourront être développés sur des tonnages importants. Parmi l'ensemble des molécules disponibles à partir de la lignine, l'*iso*-eugénol apparaît comme particulièrement intéressant. Son emploi permet en effet l'obtention de matériaux aux propriétés élevées. De plus, l'*iso*-eugénol est un des sous-produits de la synthèse des biocarburants [10] dont la demande devrait augmenter dans les années à venir.

3.5 IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES MONOMÈRES DÉRIVANTS DE LA LIGNINE

Afin de promouvoir une chimie plus vertueuse, le concept de chimie verte a été développé dans les années 1990, et présenté comme étant une approche permettant de réduire les pollutions imputables à la chimie grâce à l'évolution des pratiques. Ces principes reposent sur douze piliers décrits en 1998 par Anastas et al. [114] qui visent à réduire les moyens engagés dans la conception et la production de produits chimiques. Le concept de chimie verte est fréquemment associé au concept de développement durable. En effet, ils ont en commun la recherche d'un équilibre entre le développement économique, le bien-être social et le respect environnemental. Le développement durable a été défini en 1987 comme "Un développement qui permet de répondre aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs" [115]. Les principes de la chimie verte se sont rapidement étendus à tous les domaines de la chimie, et en particulier aux matériaux polymères. En effet, les polymères sont des matériaux extrêmement répandus et largement utilisés dans la vie de tous les jours. Le succès de ces matériaux les a rendus indispensables, mais la plupart sont synthétisés à partir de ressources fossiles. La vitesse à laquelle l'Homme consomme ces ressources (charbon, pétrole, gaz) est bien plus rapide que la vitesse à laquelle elles sont produites par la nature, ce qui est en opposition avec le concept de développement durable. Ainsi, la planète s'appauvrit en ressources fossiles au fur et à mesure que nous les consommons. De plus, l'exploitation et l'utilisation de ces ressources engendrent l'émission de gaz à effet de serre qui sont connus pour être à l'origine du changement climatique. Les polymères biosourcés (totalement ou en partie) présentent un meilleur bilan écologique d'un point de vue de la consommation des ressources fossiles [54]. L'utilisation préférentielle de ressources renouvelables n'est qu'un des 12 principes de la chimie verte décrits par Anastas. Or, l'impact environnemental n'est pas uniquement quantifiable aux quantités de ressources dérivées du pétrole employées. D'autres paramètres peuvent être choisis : pollution des eaux, du sol ou de l'air, consom-

mation d'énergie ou encore les besoins en surfaces cultivables. Parmi les différents outils développés pour analyser les impacts environnementaux, le facteur environnemental (E) a été largement accepté et utilisé [116, 117, 118]. Ce facteur mesure la masse de déchets résultant d'un procédé rapporté à la masse de produits obtenus et s'exprime en kg de déchet par kg de produit. Ainsi, le facteur E idéal est égal à zéro.

$$E = \frac{\sum m_{\text{ressources brutes}} + \sum m_{\text{réactifs}} + \sum m_{\text{solvants}} - \sum m_{\text{produits recherchés}}}{m_{\text{produits recherchés}}}$$

Ce facteur présente l'avantage d'être simple et peut être utilisé en premier abord pour réaliser une première évaluation d'une synthèse.

En revanche, il présente le désavantage de ne pas inclure des indicateurs comme la toxicité des produits/solvants/ressources utilisés. Pour cela, d'autres méthodes de quantifications existent, en particulier l'Analyse de Cycle de Vie (ACV). Cette analyse a été largement utilisée du fait qu'elle permet une analyse détaillée de toutes les étapes de la vie d'un produit. Depuis l'extraction des ressources jusqu'à la fin de vie, en passant par les différentes étapes de transformation et de transport, l'ACV donne un bilan environnemental selon différents indicateurs. Cette méthode est bien plus complète que le facteur E, mais nécessite de nombreuses données pour être mise en œuvre. De manière générale, il est relativement complexe de comparer les monomères produits à l'échelle laboratoire avec les réactifs produits industriellement. En effet, le changement d'échelle implique des modifications qui peuvent complètement changer les scores d'un produit.

4 LES COMPOSITES

Les sections précédentes ont permis d'introduire et de justifier les choix réalisés relatifs aux systèmes polymères qui sera employé comme matrice du composite que l'on cherche à imprégner par voie sèche. la section suivante introduit quelques généralités en lien avec les matériaux composites et présente les techniques de mise en œuvre usuellement utilisées.

4.1 QUELQUES GÉNÉRALITÉS

Les matériaux composites consistent en l'association d'au moins deux composants non miscibles et sont développés en vue d'améliorer les propriétés des composants pris séparément [119, 120]. Les composites ne représentent pas un concept particulièrement récent : la nature regorge d'exemples de tels matériaux. Par exemple, les os humains sont constitués de fibres de collagène courtes et flexibles dispersées dans une matrice minérale de phosphate de calcium [119]. Le bois est constitué de fibres de cellulose dont la cohésion est assurée par la lignine. Le béton de terre est parmi les plus anciens composites créé par l'Homme. Il est constitué d'une boue dans laquelle peuvent être dispersés différents éléments : gravier, sable, paille... et est utilisé comme matériau de construction depuis au moins 4 000 ans [121]. Aujourd'hui, la distinction entre les différents matériaux composites repose sur la nature de leur matrice. Il existe ainsi trois types de composites :

- les composites à matrice organique (CMO),

- les composites à matrice céramique (CMC),
- les composites à matrice métallique (CMM),

Les composites à matrice céramique et métallique trouvent des applications dans des domaines spécialisés, ou lorsque les conditions d'utilisation ne permettent pas l'emploi de composites à matrice organique. Le terme composite sera exclusivement employé pour désigner les composites à matrice organique dans la suite du manuscrit. Suite aux choix justifiés précédemment, une attention particulière sera portée sur les composites à matrice thermodurcissable.

Au niveau terminologique, la distinction est faite entre les composites pétrosourcés, partiellement biosourcés et complètement biosourcés. Comme son nom l'indique, la première catégorie de composite est fabriquée à partir d'une résine polymère et de renforts dérivants de ressources pétrolières. Les composites 100% biosourcés s'opposent à la première catégorie au sens où les constituants du composite dérivent de ressources renouvelables. Les composites partiellement biosourcés se situent à mi-chemin entre les deux familles précédentes. Ils ne sont pas complètement pétrosourcés, et peuvent présenter à la fois des composants biosourcés et d'autres pétrosourcés. Tout au long de ce manuscrit, les composites biosourcés désignent des matériaux dont l'ensemble des constituants dérivent de la biomasse.

4.2 APPLICATIONS DES COMPOSITES

Les matériaux composites sont utilisés dans le domaine du transport automobile, notamment au niveau de l'habitacle qui est constitué par environ 50% de matériaux plastiques et composites [5]. Ils sont utilisés pour les habillages de porte, les tapis de sol et de toits, le poste de conduite... Ils trouvent également des applications à l'extérieur de l'automobile comme dans les pièces de carrosseries ou les boucliers. Certaines pièces sous le capot sont également réalisées en composites, de même que quelques pièces structurelles telles que les planchers arrières, les bacs de roues de secours ou les supports d'aile absorbeur d'énergie [5]. L'aérospatial (avions civils et militaires, hélicoptères, satellites, missiles), le maritime (bateaux, sous-marin) et le ferroviaire (pièces de garnissage des trains, coques de sièges, planchers, portes...) sont également des secteurs d'applications des matériaux composites [122, 123, 124, 125].

Les matériaux composites sont également très utilisés dans le domaine du sport et du loisir : piscine, cabine de télésiège, ski, clubs de golf, raquette, casque de moto... [126]

4.3 LES RENFORTS FIBREUX

Le renfort assure l'essentiel des propriétés mécaniques du matériau composite. Les renforts se différencient grâce à leur nature chimique, mais il en existe également de différentes structures. Les plus courants sont les renforts fibreux, que les fibres soient courtes ou longues. Leur disposition et leur orientation peuvent également varier. On distingue :

- Les mats : fibres longues non orientées,
- Les renforts continus : fibres longues orientées, les renforts continus peuvent être :

- Tissés : les fibres sont entrelacées régulièrement les unes aux autres de manière ordonnée et contrôlée,
- Non-tissés : les renforts continus non tissés consistent principalement en une nappe où toutes les fibres sont orientées dans le même sens (Nappe unidirectionnelle). La cohésion entre les fibres est assurée par un fil supplémentaire orienté perpendiculairement aux fibres, mais n'apportant pas de propriétés mécaniques supplémentaires.

De manière générale, les fibres courtes sont utilisées dans la conception de matériaux composites pour lesquels les contraintes mécaniques sont plus faibles que pour des composites renforcés par des fibres longues. En effet, ces dernières apportent des propriétés mécaniques plus élevées, mais de manière anisotrope. La sollicitation mécanique devra se faire principalement dans le sens des fibres, alors que pour des composites renforcés par des fibres courtes l'isotropie des propriétés peut être assurée. L'anisotropie des renforts tissés peut être atténuée par superposition de plusieurs plis, dont l'orientation des fibres change d'un pli à l'autre, afin d'obtenir, en moyenne, un matériau plus isotrope.

4.4 LES FIBRES VÉGÉTALES

Les fibres végétales sont des cellules produites par les végétaux caractérisées par des dimensions particulières du fait de leur forme très allongée. Elles présentent un diamètre de quelques dizaines de μm pour des longueurs pouvant varier entre quelques millimètres à 20-30 mm maximum. Il est important de distinguer une fibre unitaire ou élémentaire dont la description vient d'être faite d'un faisceau de fibres qui regroupe plusieurs fibres élémentaires. Les fibres sont principalement composées de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de pectines. Elles sont liées les unes aux autres par de la pectine pour former un faisceau de fibres.

Les fibres végétales peuvent être classifiées en fonction de la partie de la plante dont elles sont issues. On retrouve alors des fibres dans le tronc ou la tige (fibres libériennes), dans les graines (poils séminaux), dans les feuilles ou encore les fruits. Ce sont principalement les fibres libériennes qui sont valorisées en Europe, en particulier les fibres de lin et de chanvre. Les fibres de bois diffèrent des autres fibres végétales en ce sens qu'elles sont plus courtes (< 5 mm) et contiennent une part de lignine plus importante. Ainsi, pour la suite de la bibliographie les fibres de bois seront exclues du propos qui se concentrera sur les fibres libériennes.

Les tiges de plantes annuelles sont constituées de quatre couches concentriques, avec de l'extérieur vers l'intérieur :

- L'écorce extérieure
- Le liber : contenant les fibres regroupées en faisceaux
- Le xylem : moelle interne formée par des cellules riches en lignines
- Le lumen : vide cellulaire

Le procédé permettant d'extraire les fibres des tiges varie en fonction de l'espèce végétale et des fractions de la plante que l'on cherche à valoriser, cependant une trame commune subsiste. Ainsi, lorsque la plante arrive à maturité, elle est fauchée ou arrachée pour pouvoir démarrer le processus de rouissage. Cette première étape consiste à dégrader la pectine assurant la cohésion des fibres dans les faisceaux dans le but de faciliter leur extraction. Différentes techniques de rouissage existent : rouissage à terre, à l'eau, chimique ou enzymatique [127]. Cette étape sera plus ou moins poussée en fonction de l'espèce végétale et des applications visées. Ensuite, différentes actions mécaniques appliquées à la tige vont permettre la dissociation puis la séparation complète des fractions qui la composent. En fonction des paramètres choisis, le nombre de fibres contenues dans un faisceau pourra être diminué jusqu'à, éventuellement, la séparation des fibres unitaires.

Une fois extraites, les fibres pourront subir différents traitements permettant leur mise en forme comme la filature, le tressage ou la fabrication de non tissés.

Type de Fibre	Densité (g/cm ³)	Module de Young (GPa)	Résistance en traction (MPa)	Élongation à la rupture (%)
Abaca ^a	1.5	17.1 - 18.4	755 - 798	6.2 - 8.8
Alfa ^a	1.4	31.0 - 71.0	679 - 1 480	2.4 - 2.8
Bambou ^a	1.15 - 1.41	32.0 - 43.7	1 200 - 1 610	3.8 - 5.8
Coco ^a	1.15 - 1.3	3.39 - 17.3	131 - 343	3.7 - 44.7
Coton ^a	1.5 - 1.6	5.5 - 13.0	287 - 800	3 - 10
Lin ^a	1.53 - 1.54	37.2 - 75.1	595 - 1 510	1.6 - 3.6
Chanvre ^a	1.4 - 1.6	14.4 - 44.5	285 - 889	0.8 - 3.3
Jute ^a	1.38 - 1.40	10 - 31.2	114 - 629	1.5 - 1.8
Kapok ^a	1.3	1.7 - 4.0	45 - 93	1.2 - 4.0
Kéna ^a	1.45	19	983	4.5
Ramie ^a	1.5	24.5 - 65	560 - 900	1.2 - 2.5
Sisal ^a	1.45	9.0 - 25.0	347 - 577	2.3 - 5.45
Aramide	1.4	124	300	
Kevlar	1.4	83	3 620	
Nylon	1.14	3	54	
Verre (E)	2.5	70	3 000	
Carbone	1.4	240	4 000	

TABLE 1.3 – Comparatif des propriétés de différentes fibres végétales [16]^a et synthétiques^b

Quelques propriétés des fibres végétales sont regroupées dans le tableau 1.3, et comparées aux propriétés des fibres principalement employées. Les fibres végétales présentent plusieurs avantages vis-à-vis des fibres synthétiques. Premièrement, elles présentent un prix avantageux et une densité plus faible que les fibres de verre (majoritairement utilisées) ce qui permet un allègement des structures à densité de fibres équivalentes. Les deux types de fibres présentent des rigidités similaires. Par comparaison avec les fibres de verre, les fibres végétales ont un impact environnemental réduit [128], et ce pour plusieurs raisons :

- La mise en œuvre des fibres naturelles est moins consommatrice d'énergie.
- Pour obtenir des performances équivalentes il est nécessaire d'augmenter le taux de fibres et donc de diminuer la quantité de matrice permettant de diminuer les besoins en polymère.
- Leur plus faible densité permet des économies d'énergie dans les applications liées au transport.

En revanche, les fibres naturelles présentent des résistances généralement plus faibles que les fibres de verre ou de carbone, et sont plus sensibles à l'humidité du fait de leur hydrophilie naturelle [128]. Il existe également une variabilité quant aux propriétés des fibres végétales, en raison des conditions météorologiques lors de la pousse, et aux méthodes employées lors des différents traitements employés pour extraire les fibres depuis les plantes.

De plus, lors de la mise en œuvre du composite, la température de polymérisation de la résine doit être particulièrement contrôlée, notamment dans le cadre de l'utilisation de renforts d'origine végétale. En effet, les fibres naturelles sont sensibles à la chaleur, et il faudra veiller à ne pas dépasser les 180 °C, tout du moins sur une période prolongée, pour ne pas les dégrader.

4.5 MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES THERMODURCISSABLES

Le choix de la technique de mise en œuvre va dépendre de la nature chimique de la matrice, ainsi que de la nature et de la forme des fibres utilisées. Chaque procédé de mise en œuvre présente des limites, en termes de cadence de production, de propriétés finales, de besoins en énergie, de coût de revient... Malgré les particularités de chaque procédé, une trame est commune lors de la mise en œuvre des composites à matrice thermodurcissable [129] :

1. Positionnement des fibres selon l'orientation voulue
2. Imprégnation des fibres
3. Mise sous pression ou dépression afin de retirer l'excès de la future matrice
4. Réticulation de la matrice thermodurcissable
5. Retrait du moule
6. Opérations de finition

Cette section vise à présenter les particularités des principales techniques de mise en œuvre des composites. Les avantages et inconvénients de ces procédés seront explicités dans le but de mieux comprendre en quoi le procédé de mise en œuvre développé par

la société Fibroline est innovant. Du fait des applications structurales visées, ne seront abordés ici que les procédés permettant la mise en œuvre de composites renforcés par des fibres longues.

Moulage au contact

La technique de moulage au contact est une technique manuelle qui consiste à déposer le renfort dans un moule avant de l'enduire avec le mélange à réticuler. L'opérateur chasse l'excès de mélange à réticuler et les bulles d'air à l'aide d'un rouleau, avant de déposer une nouvelle couche de renfort qu'il enduira de mélange à réticuler. Ce procédé permet la mise en œuvre de matériaux dits stratifiés et ne nécessite que peu d'équipements. Le moule est l'élément principal, et il est courant d'utiliser un moule par pièce. Cette technique permet la conception de pièces de grandes dimensions et de géométries complexes avec un faible taux de porosité (<1% [129]). Un gel-coat peut être appliqué pour parfaire l'état de surface de la pièce finale. Cependant, ce procédé est plutôt adapté aux petites séries, et il est assez difficile de gérer convenablement le taux de fibre et de résine, la qualité de pièce est alors fortement dépendante du savoir-faire de l'opérateur. De plus, l'utilisation d'un moule ouvert rend les conditions de travail particulièrement difficile du fait des postures pénibles que doit adopter l'opérateur et de l'émanation de composés volatiles. Ces problèmes d'émanations peuvent être atténués par l'utilisation d'une bâche sous vide, qui vient se plaquer contre le stratifié par dépression. Elle évacue alors les COV tout en permettant un meilleur contrôle de la quantité de résine dont le vide va évacuer l'excès. On parle alors d'infusion.

Procédé RTM : *Resin Transfert Molding*

Le procédé RTM est basé sur l'utilisation d'un moule fermé dans lequel est placé le renfort fibreux. Le moule présente un premier orifice permettant à la formulation d'entrer dans le moule et un second orifice permettant d'aspirer l'air par l'application d'une dépression. Une fois que la résine a rempli le moule, les orifices sont scellés et l'ensemble est chauffé pour permettre la réticulation. L'utilisation d'un moule fermé couplé à un système d'aspiration de l'air permet de limiter l'exposition aux COV des opérateurs, et permet d'assurer l'épaisseur de la pièce et donc le taux de fibres. La conception du moule est le point critique de procédé. En effet, le positionnement des buses d'entrées et de sorties est particulièrement important pour l'homogénéité de la pièce. La simulation de remplissage du moule sur ordinateur facilite la conception du moule, qui sera conçu en prévision d'une utilisation avec une formulation de viscosité connue. Les bords et les coins de la pièce obtenue par RTM sont souvent rognés, du fait de leur inhomogénéité avec le reste de la pièce, ce qui peut constituer une limitation dans l'utilisation de ce procédé. Le fait de devoir placer les renforts manuellement dans le moule permet d'optimiser l'alignement des fibres et d'obtenir de meilleures propriétés, mais a pour corollaire de rallonger le temps de fabrication [130].

Compression à chaud de résine liquide

La thermocompression implique l'utilisation d'un moule et d'un contre-moule qui vient en épouser la forme. Une pression est alors appliquée sur chaque partie pour venir comprimer le renfort et la future matrice qui ont au préalable été déposés entre les deux parties du moule. L'ensemble est chauffé pour réticuler le matériau, puis la pièce est éjectée. La thermocompression est un procédé simple et très répandu dans le domaine des composites. Il est facilement automatisable et permet une cadence de production relativement élevée. L'équipement est cependant relativement cher, en particulier la presse et le moule en acier dont la surface peut être chromée pour augmenter la dureté. La compression à chaud de résine liquide présente l'avantage d'être adapté aux grandes séries et une excellente répartition des renforts dans l'ensemble de la pièce. De plus, de forts taux de renforts peuvent être atteints. Cependant, il existe des limitations importantes dans la géométrie des pièces. L'investissement en équipement est important, notamment du fait de la nécessité d'avoir une presse puissante et un système de chauffe performant. Le temps de cycle est également plus long que pour le moulage des préimprégnés [131, 129].

4.6 LES PRÉIMPRÉGNÉS

Les préimprégnés sont, comme le nom l'indique, des fibres qui ont été imprégnées au préalable de la future matrice. La différence majeure avec les autres méthodes de mise en forme repose sur le fait que la mise en forme du composite est réalisée bien après l'imprégnation des fibres et les préimprégnés passent par une étape de stockage. Ils sont vendus sous forme de rouleaux, ou de feuilles pouvant être découpés, et l'épaisseur de la pièce finale peut être contrôlée par ajout de couches successives. Les préimprégnés permettent d'atteindre des taux de fibres importants et leur répartition est relativement uniforme dans la pièce finale. Un taux de fibre important est particulièrement intéressant, car il permet d'atteindre des rapports performance/poids plus élevés [129]. La mise en forme de la pièce finale est facilitée, étant donné que le travail d'imprégnation a déjà été réalisé au préalable. Elle ne nécessite plus qu'une étape de thermocompression, ou une installation sous-vide. Cela permet de retirer l'excès de formulation, les bulles d'air ainsi que les composés volatils. Cependant, les préimprégnés présentent quelques désavantages. Premièrement ils sont plus chers, du fait du travail de formulation et d'imprégnation réalisé en amont. Le stockage des préimprégnés thermodurcissables est limité dans le temps du fait de la réactivité des constituants de la formulation. Pour allonger cette durée, une conservation au congélateur est nécessaire, et il est alors nécessaire d'assurer une chaîne du froid similaire à ce qui existe dans l'agroalimentaire. Le refroidissement des entrepôts de stockage ainsi que des moyens de transport est extrêmement énergivore. Il participe également à l'augmentation du prix des préimprégnés. L'évaporation des composés volatils engendre des conditions de travail difficile pour les opérateurs, particulièrement lorsque la mise en œuvre est réalisée sans système de mise sous vide.

Résoudre ces problématiques liées au prix et au coût énergétique de l'utilisation des préimprégnés leur permettrait d'occuper une place plus importante dans le domaine des

composites. La société Fibroline a développé un procédé de formulation de préimprégnés particulier, qui a pour ambition de proposer des préimprégnés à impact environnemental plus faible, et dont la conservation peut se faire à température ambiante.

4.7 LE PROCÉDÉ FIBROLINE

Le procédé d'imprégnation en voie sèche développé par la société Fibroline permet d'obtenir des composites dont l'imprégnation des fibres est réalisée en voie sèche (voir figure 1 page 18).

Ainsi, lors de la première étape, la future matrice sous forme d'une poudre est déposée à la surface du renfort. Cette poudre contient tous les composés qui, lors de la polymérisation, formeront la matrice, mais à ce stade il est important que la polymérisation n'ait pas encore eu lieu. L'ensemble est emmené par un tapis roulant entre deux électrodes qui vont créer un champ électrique alternatif perpendiculaire au substrat. Deux effets combinés sont alors à l'œuvre :

- L'accélération des grains de poudre les force à s'insérer dans le substrat,
- La répulsion entre les particules chargées de même signe.

La combinaison de ces deux effets va engendrer une répartition homogène de la poudre dans le renfort. Il est également possible en jouant sur différents paramètres (procédés ou matière) d'aboutir à des répartitions particulières de la poudre dans le renfort. Ainsi la granulométrie de la poudre, la densité du renfort, le temps d'exposition ou l'intensité de champ électrique sont des paramètres permettant de contrôler la répartition de la poudre dans son support [22].

4.7.1 LIMITATIONS ET CONTRAINTES DU PROCÉDÉ FIBROLINE

Propriétés de la poudre

Une fois la poudre insérée dans le réseau fibreux, il est nécessaire de la fixer afin d'éviter toute perte de matière, et d'assurer la conservation de la répartition des fibres dans le préimprégné. Pour cela, la poudre utilisée se doit d'avoir un comportement thermique très particulier. Il est nécessaire que la poudre utilisée puisse présenter le comportement d'un liquide ce qui permettra, lors d'une étape de calandrage, de la fixer au sein du renfort et d'enduire au mieux les fibres. Lors du refroidissement, la poudre qui était fondue se solidifie pour donner lieu à la formation d'un préimprégné sous forme de plaque ou de rouleau d'aspect rigide et non pégueux [22].

Dans le cadre de l'utilisation d'un polymère de type thermoplastique, ce comportement thermique est naturellement assuré. Cependant, lorsque la matrice choisie est un thermodurcissable, alors le comportement de la poudre est plus délicat à obtenir. En effet, la matière pulvérulente doit contenir tous les constituants nécessaires à la formation de la matrice sans être réactive à température ambiante. Il est également nécessaire qu'il n'y ait pas de réaction de polymérisation lors de l'étape de calandrage. En effet, la plaque de préimprégné n'a pas forcément sa forme définitive, et il faudra attendre l'étape de mise en forme pour polymériser le système. La future matrice devra alors avoir un comportement

permettant une nouvelle fusion qui cette fois permettra de former la pièce lors d'une étape de thermocompression, avant de polymériser pour produire la pièce finale [22].

Pour résumer, la formulation finale doit donc être

- Pulvérulente à température ambiante
- Non réactive à température ambiante
- Fluide à $T < T_{reticulation}$

Les matériaux conducteurs

L'utilisation de matériaux conducteurs est proscrite, que ce soit au niveau de la poudre ou du renfort. En effet, la propriété de conduction de ces matériaux peut constituer un blindage qui ne permet pas de former un champ électrique. De fait, l'utilisation des fibres de carbone n'est pas envisageable avec ce procédé. Par contre, il est tout à fait possible de traiter des fibres végétales [22].

Le travail des poudres

Le travail des poudres doit être effectué en prenant en compte l'ensemble des contraintes liées aux risques de manipulation des matériaux pulvérulents. Ainsi, le risque ATEX doit être pris en compte et des mesures de travail doivent être prises pour ne pas engendrer d'atmosphère explosive. De même, des équipements spécifiques peuvent être nécessaires pour éviter aux opérateurs d'avoir à respirer les poudres utilisées [22].

L'utilisation de haute tension

Comme tout procédé industriel utilisant les hautes tensions, il est nécessaire de penser des dispositifs de sécurité relatifs à l'emploi de ce genre de tension [22]. D'autres installations existantes présentent des risques similaires sans que cela constitue pour autant un point de blocage dans l'exploitation de la technologie.

4.7.2 AVANTAGES DU PROCÉDÉ FIBROLINE

Il existe un certain nombre de procédés d'imprégnation utilisés dans le domaine des textiles techniques. Les principales technologies sont regroupées dans le tableau 1.4.

Ces procédés d'imprégnation présentent tous des avantages, mais également des inconvénients qui peuvent constituer un frein à l'utilisation de la technologie. En effet, dans l'objectif de proposer des techniques de mise en forme toujours plus propres, les bilans énergétiques constituent un indicateur à prendre en compte lors du choix de la technique de mise en œuvre. Ainsi les procédés de latexage ou d'imprégnation en voie aqueuse/solvant nécessitent une étape de séchage très consommatrice d'énergie.

L'utilisation de méthode d'imprégnation en voie sèche permet de se passer de cette étape de chauffage. Actuellement, les méthodes employées sont le thermoliage par cyclonage, le poudrage entre deux nappes ou le mélange de fibres. Le thermoliage par cyclonage nécessite une pression d'air importante entraînant des consommations d'énergie élevées.

Technique	Avantages	Inconvénients
Procédé de latexage	Technologies standards et « simples » à mettre en œuvre	Bilan énergétique. Taille du four de séchage. Traitement des eaux usées. Problème de recyclage des produits avec latex SBR.
Imprégnation voie aqueuse ou solvant	Technologies standards et simples	Idem que précédemment pour le séchage. Problème de conservation du produit. Rejets de solvants.
Thermoliage par cyclonage/soufflage	Permet de réaliser des nappes épaisses : produits d'isolation	Technologies lourdes et coûteuses associées à de gros volumes. Peu flexibles. Consommation énergétique assez importante. Problème d'homogénéité.
Poudrage entre deux nappes	Simple à mettre en œuvre	Tenue des poudres. Délaminage. Coûts des peaux de surface. Faible efficacité.
Mélange de fibres	Simple à mettre en œuvre dans le cas des technologies par air ou mécanique	Peu de types de fibres utilisables.

TABLE 1.4 – Avantages et inconvénients des technologies d'imprégnation en voie sèche usuelles, utilisées dans le secteur des textiles à usages techniques

Ce procédé est plutôt adapté aux gros volumes et est notamment utilisé dans la conception d'isolants. Le poudrage entre deux nappes (cas des couches pour bébés) permet, à condition d'avoir des nappes de tissus adaptées, de maintenir une poudre à l'intérieur du produit. Toutefois, le procédé ne permet pas d'imprégner la poudre dans l'épaisseur d'un tissu. Enfin, le mélange de fibres consiste à réaliser un matériau constitué de fibres thermoplastiques et de fibres dites de renfort. Les premières seront fondues lors d'une étape de mise en forme pour permettre la formation d'un composite à matrice thermoplastique renforcé par les fibres du second type.

Ainsi, ces procédés couramment utilisés dans le domaine des textiles techniques présentent des défauts majeurs. Le procédé développé par la société Fibroline se présente comme une alternative plus écologique et économique à ces procédés. Ce nouveau procédé est actuellement utilisé à l'échelle industrielle. Il est notamment utilisé pour la production de produits d'hygiène comme des lingettes hygiénique ou cosmétique, des couches

pour bébé ou adultes, des protections féminines... Le procédé peut également être employé dans la fabrication de revêtements, comme des tapis de sol (types salle d'exposition), ou des habillages intérieurs d'automobile. Le procédé Fibroline est également utilisé pour la conception de pièces composites semi-structurales dans des secteurs variés :

- L'automobile : tablette de coffre, pare-choc...
- L'aéronautique : pièces rigides intérieures.
- Le bâtiment : coffrets électriques, renforts d'ouvrages d'art...
- Le sport et le loisir : équipement de protection...

Les pièces semi-structurales fabriquées pour le secteur automobile sont fréquemment mises en œuvre via l'utilisation de résines époxydiques pétrosourcées. L'emploi de fibres naturelles couplées à cette résine permet en particulier de développer des composites partiellement biosourcés. L'emploi de ce type de fibre montre l'intérêt des industriels pour la conception de matériaux dont la conception limite l'emploi de ressources pétrosourcées. À l'heure actuelle, aucune formulation de type époxy thermodurcissable dérivant de ressources renouvelables n'est disponible commercialement. Ainsi, le développement d'une telle poudre présente un réel intérêt industriel.

5 CONCLUSION

Cette étude bibliographique a permis de présenter les systèmes époxydiques les plus couramment utilisés qui sont les époxy/amine et époxy/anhydride. Les durcisseurs aminés sont les plus utilisés, notamment parce qu'ils réagissent à plus basses températures. Les anhydrides d'acides nécessitent l'emploi d'un amorceur, mais présentent l'avantage d'être plus réactifs sur les époxydes internes.

Les relations entre la structure chimique du réseau tridimensionnel et les propriétés finales du matériau thermotur formé ont été rappelées : l'avancement de la réaction, la densité de réticulation ou encore la structure chimique des molécules constitutives du réseau influent sur les propriétés mécaniques (module, résistance) thermiques (T_g , ...) et chimiques (résistance aux acides/bases...). La présence de groupements rigides au niveau moléculaire tels que les doubles liaisons carbone-carbone ou les cycles aromatiques sont ainsi recherchés pour permettre de maximiser les propriétés.

Les différentes sources de synthons biosourcés ont été passées en revue, et la lignine a été choisie pour la suite des travaux de thèse en raison de son abondance, de son prix avantageux, et de sa structure particulière comprenant de nombreux cycles aromatiques et des fonctions chimiques réactives

Les matériaux composites à matrice organique ont été décrits, notamment les matériaux renforcés par des fibres longues d'origine végétale. Ces fibres naturelles viennent concurrencer les fibres de verre en présentant des modules équivalents pour une densité plus faible. Dans le cadre de développement de matériaux composites biosourcés, l'utilisation de telles fibres imprégnées par une matrice époxydique biosourcée sera étudiée tout au long de ce travail de thèse.

La mise en œuvre de ces matériaux a été abordée, au travers notamment du procédé développé par la société Fibroline. Ce procédé innovant permet une imprégnation en voie

sèche qui se différencie des autres procédés de ce type par l'utilisation d'un champ électrique alternatif permettant à une poudre de pénétrer un renfort fibreux. La répartition homogène de la poudre dans le renfort, la faible consommation énergétique et la compatibilité avec les fibres végétales sont les principaux atouts de ce procédé. Il est d'ores et déjà utilisé dans divers secteurs industriels, mais aucune formulation permettant la mise en œuvre de composites 100% biosourcés à matrice polyépoxydique thermodurcissable n'est disponible commercialement.

Le chapitre suivant s'attache alors à développer la synthèse de synthons biosourcés d'origine lignocellulosique, et à caractériser les matériaux obtenus pour s'assurer qu'ils correspondent au cahier des charges fixé en début d'étude.

SYNTHÈSE DE MONOMÈRES ÉPOXY À PARTIR D'*iso*-EUGÉNOL ET CARACTÉRISATION DES POLYÉPOXYDES 100 % BIOSOURCÉS.

Sommaire

1	Introduction	60
2	Matériels et méthodes	60
2.1	Techniques de caractérisation	60
2.2	Dosage des fonctions oxiranes	65
2.3	Toxicologie	65
2.4	Analyse du cycle de Vie	66
2.5	Synthèses des monomères époxy	66
2.6	Durcisseurs	73
2.7	Les catalyseurs	74
2.8	Réaction de polymérisation	74
2.9	Essais de gonflement	74
3	Résultats et discussion	75
3.1	Synthèse et caractérisation du BioIgénol	75
3.2	Synthèse et caractérisation du BioIgénox	77
3.3	Diminution de l'impact environnemental lié à la synthèse du BioIgénox	80
3.4	Essais de toxicologie	89
3.5	Dosage des fonctions époxy	90
3.6	Polymérisation du BioIgénox	94
4	Conclusion	104

1 INTRODUCTION

Ce chapitre se focalise sur la synthèse et l'étude de monomères époxy biosourcés. Au travers de la dépolymérisation de la lignine, il a été vu (voir section 3.2.6) qu'il pouvait être obtenu différents synthons, notamment l'*iso*-eugénol [10]. Il est possible d'obtenir de l'*iso*-eugénol à partir de son isomère, l'eugénol, molécule dérivant également de la lignine et l'*iso*-eugénol est lui-même un précurseur permettant de synthétiser la vanilline. L'emploi de l'*iso*-eugénol au lieu de la vanilline permet alors d'éviter d'avoir recours à une étape de synthèse supplémentaire. De plus, la production de biocarburant génère différents sous-produits parmi lesquels l'*iso*-eugénol [10]. Les décisions politiques actuelles mettent en avant les véhicules pouvant rouler avec ces biocarburants, les sous-produits issus de leurs synthèses apparaissent alors comme une ressource abondante. La structure chimique de l'*iso*-eugénol constituée d'un cycle aromatique et de fonctions réactives est particulièrement intéressante. La structure cyclique devrait permettre d'atteindre les performances mécaniques du cahier des charges et la présence de groupements phénolique et propénylique permet de fonctionnaliser l'*iso*-eugénol en monomère diépoxy. Ce chapitre s'emploie à décrire la valorisation de l'*iso*-eugénol comme monomère époxy biosourcé.

La première section de ce chapitre s'intéresse en particulier à l'étude de la réaction permettant de fonctionnaliser l'*iso*-eugénol en vue de sa valorisation comme monomère époxy biosourcé. La réaction mise en jeu avait été précédemment décrite [110], mais il est ici proposé un certain nombre d'améliorations du protocole afin de rendre la synthèse plus économique et plus respectueuse de l'environnement.

La seconde section se focalise sur la polymérisation de ces réactifs. L'utilisation d'anhydrides d'acides dérivant de la biomasse comme durcisseurs permettra l'obtention de matériaux polyépoxy totalement biosourcés. La caractérisation de ce matériau sera également réalisée, ceci afin de s'assurer que le cahier des charges fixé est bien respecté.

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

2.1.1 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC : DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

La DSC est une technique usuelle permettant de suivre les événements exothermiques ou endothermiques lors d'un cycle thermique. Ainsi, dans le domaine des polymères, il est possible de suivre les réactions de polymérisation ainsi que la cristallisation et la fusion. La température de transition vitreuse peut également être déterminée, du fait du changement de la capacité calorifique lors du passage de la T_g . Les conditions opératoires influent sur les résultats observés. Ainsi, une vitesse de balayage en température plus rapide déplace les valeurs dans le sens du balayage [132]. En revanche, cela permet un gain de temps. Un balayage à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ lors des phases de recherche d'évènements constitue un compromis acceptable, pour les besoins des travaux menés, entre précision et temps de manipulation.

La référence utilisée pour les essais présentés dans ces travaux consiste en une capsule vide et fermée en aluminium, l'échantillon d'une masse mesurée exactement et voisine de 10 mg est déposé dans une capsule identique. Les deux capsules sont placées dans l'enceinte de l'appareil sous atmosphère inerte d'azote (50 mL/min). Les mesures sont réalisées sur un appareil de la marque TA Instruments modèle Discovery. Lors de la polymérisation, il est imposé une vitesse de chauffe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, et la mesure des T_g est réalisée avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats sont traités à l'aide du logiciel TA Universal Analysis. La température de transition vitreuse est déterminée au point d'inflexion. Les enthalpies mesurées résultent de la mesure de l'aire entre la courbe et une ligne de base linéaire.

2.1.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURRIER (IRTF)

La spectroscopie infrarouge permet de réaliser une analyse structurale d'une molécule en mettant en jeu l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la matière. On obtient alors des bandes d'absorption caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans la molécule.

Les analyses sont réalisées sur un appareil de la marque Bruker (modèle Alpha) équipé d'un module ATR modèle ALPHA-P. La plage de longueur d'onde étudiée se situe entre $4\ 000$ et 375 cm^{-1} , 32 scans sont réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

2.1.3 RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est basée sur les propriétés magnétiques des noyaux de spin non nuls qui peuvent passer d'un état d'équilibre énergétique à un état excité une fois placés dans un champ magnétique. Le signal est observé lors de la désexcitation du noyau, et l'énergie émise dépend de la nature du noyau, mais également de son environnement chimique. On accède ainsi à des données structurales de la molécule.

Les analyses RMN $\{^1\text{H}\}$ et $\{^{13}\text{C}\}$ ont été réalisées sur un spectromètre Bruker modèle Avance III 500 MHz. Les noyaux des atomes d'hydrogène et de carbone ont été respectivement étudiés à une fréquence de 500 MHz et de 125 MHz. Le triméthylsilane a été choisi comme référence externe et le chloroforme deutéré comme solvant.

2.1.4 SPECTROMÉTRIE DE MASSE

L'analyse de spectrométrie de masse est une technique permettant d'accéder notamment à la masse molaire exacte des molécules analysées. Ces dernières sont vaporisées, ionisées et séparées en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Un détecteur compte les ions et amplifie le signal pour donner un graphique sur lequel est renseignée l'abondance de l'ion en fonction de son rapport m/z .

Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées sur un appareil de la marque DIONEX, modèle HPLC Ultimate 3000 RSLC, couplé à un ioniseur de type électrospray et équipé d'une trappe ionique amaZon SL de chez BRUCKER pour la détection. Le méthanol a été utilisé comme solvant.

2.1.5 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Les analyses élémentaires permettent d'accéder aux taux massiques d'azote, de carbone et d'hydrogène (entre autres) d'un échantillon. L'échantillon est brûlé à haute température dans une atmosphère d'oxygène pur dans le but de former les gaz CO₂, H₂O et NO_x. Ces gaz sont portés vers des détecteurs de conductivité thermique, qui permettent de remonter à la quantité de chacun d'entre eux et donc, à la quantité de C, H et N dans l'échantillon.

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur un CHNS/O Thermo Électron Flash EA 1112 Series.

2.1.6 ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE (DMA : DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS)

Principe :

L'analyse mécanique dynamique est une méthode de mesure de la viscoélasticité des matériaux. Lors d'une analyse DMA, un échantillon est soumis à une contrainte ou une déformation oscillatoire hors résonance. Pour une contrainte sinusoïdale imposée, il en résulte une déformation sinusoïdale de même pulsation et d'amplitude différente. Si la sollicitation est appliquée à un échantillon purement élastique (figure 2.1a), la déformation ε est telle que :

$$\varepsilon(t) = E \sigma_0 \sin(\omega t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

où $\varepsilon(t)$ est la déformation au temps t , E le module, σ_0 la contrainte maximale, ω la pulsation du signal périodique, ε_0 la déformation pour la contrainte maximale et t le temps. Si la sollicitation est appliquée à un échantillon présentant un comportement purement visqueux (figure 2.1b), alors la déformation ε est telle que :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (2.2)$$

Où $\frac{\pi}{2}$ traduit le déphasage dû au comportement visqueux de l'échantillon. Dans le cas d'un matériau viscoélastique (figure 2.1c), le déphasage δ se situe entre les deux extrêmes précédents : $0 < \delta < \frac{\pi}{2}$. La déformation s'écrit alors :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.3)$$

D'après les règles trigonométriques on a :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta] \quad (2.4)$$

Les deux parties de cette équation traduisent le comportement visqueux et le comportement élastique du matériau. Cette approche permet de décomposer un module en deux termes distincts : l'un traduisant le stockage d'énergie et l'autre l'énergie dissipée. La relation graphique entre ces termes est décrite figure 2.1d, et s'exprime mathématiquement par la relation :

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.5)$$

Où E^* est le module complexe, E' le module de conservation et E'' le module de perte. La tangente de l'angle de phase δ appelé capacité d'amortissement, traduit l'efficacité avec laquelle le matériau étudié dissipe l'énergie via des ré-arrangements moléculaires et en frictions internes. La capacité d'amortissement est telle que :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.6)$$

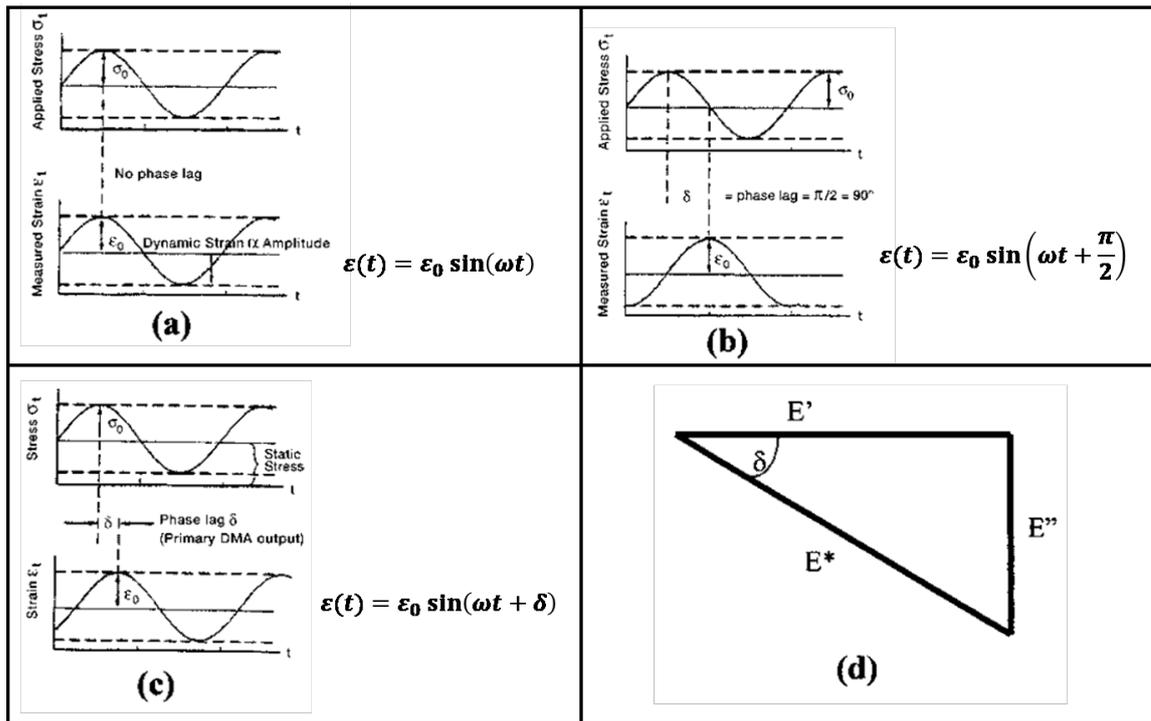


FIGURE 2.1 – Déformation lors de l'application d'une contrainte sinusoïdale a un échantillon avec un comportement purement élastique (a), purement visqueux (b), viscoélastique (c) et représentation graphique de la relation entre δ , E^* , E' et E'' (d) [133]

Les analyses DMA peuvent être menées selon différents modes de sollicitation : traction, compression, flexion, torsion... dont le choix dépend, entre autres, des informations recherchées, des caractéristiques de l'échantillon et de celles de l'appareil.

En régime harmonique, les propriétés mécaniques d'un matériau viscoélastique dépendent du niveau de déformation, de la fréquence d'excitation et de la température. Les mesures doivent être réalisées dans le domaine viscoélastique linéaire, c'est-à-dire pour de faibles niveaux de déformation (ou de contrainte) pour lesquels aucune dépendance des propriétés viscoélastiques n'est observée. Lors de l'analyse DMA, l'effet de la température sur les propriétés du matériau est observable. L'énergie apportée à l'échantillon sous forme de chaleur permet le mouvement de groupements moléculaires par rupture de liaisons faibles.

Outre la température, il est un autre paramètre qui influe sur les mouvements moléculaires : la fréquence de sollicitation. Ainsi, à température fixe et pour de faibles fré-

quences de sollicitations, il est laissé suffisamment de temps au système au niveau moléculaire pour se réarranger : un comportement visqueux prédomine. Au contraire, pour de hautes fréquences de sollicitation, le système n'a pas le temps de se réarranger : un comportement élastique prédomine. Cet effet de relaxation est également observable en faisant varier la température lorsque la fréquence de sollicitation est fixe. En effet, pour des températures de sollicitations élevées, l'énergie thermique apportée entraîne le mouvement de groupes moléculaire permettant la relaxation du système : le comportement visqueux est prédominant. Au contraire, pour des températures plus faibles, la mobilité à l'échelle moléculaire est réduite ce qui empêche la relaxation : le comportement élastique est prédominant. Cette relation entre fréquence de sollicitation ou température et mouvement moléculaire est appelée principe d'équivalence Temps-Température. <https://fr.overleaf.com/project/60532c8dd483291a9d1e3ed9>

Il est également courant de tracer E'' en fonction de E' selon un diagramme traditionnellement appelé Cole-Cole [134, 135]. Cette représentation permet de faire apparaître la ou les relaxations du matériau sur la plage de température et de fréquence étudiée et de déterminer le ou les temps de relaxation du système étudié.

La DMA est plus sensible que d'autres techniques d'analyse thermique et permet une détermination fine des transitions dans les matériaux polymères et composites.

Sur toutes les transitions observables, la transition vitreuse est celle qui est le plus souvent recherchée, car c'est elle qui produit les plus grandes variations de propriétés viscoélastiques. Lors du passage de la T_g , les chaînes des zones amorphes se mettent en mouvement du fait de la rupture de liaisons faibles, augmentant alors le caractère visqueux du matériau (diminuant donc son caractère élastique). La détermination de cette température de transition vitreuse peut se faire par le suivi du module élastique, du module de perte, ainsi que de la capacité d'amortissement en fonction de la température. Lors du passage de la T_g , le module élastique décroît très rapidement. Ainsi, la T_g peut être déterminée comme étant le maximum de la dérivée de E' par rapport à la température. L'augmentation de la température dans l'échantillon induit également une augmentation du module de perte, jusqu'à un maximum lorsque la T_g est atteinte. Enfin, la capacité d'amortissement étant proportionnelle à E'' , elle attend également son maximum pour $T=T_g$.

Ces trois températures caractérisant la T_g , déterminées de trois manières différentes, ne sont pas forcément identiques et traduisent les différents phénomènes ayant lieu en même temps lors du passage de la transition vitreuse.

Les propriétés viscoélastiques sont généralement mesurées lors de rampes de chauffe et/ou refroidissement. Selon les vitesses utilisées, des différences de température entre l'atmosphère de conditionnement et l'échantillon peuvent être observées et conduire à des erreurs sur la détermination de la T_g . Pour minimiser ces erreurs, il est préférable de recourir à de faibles vitesses de chauffe ou de faire les mesures de propriétés viscoélastiques au niveau de paliers isothermes, après stabilisation et homogénéisation de la température dans l'échantillon. Il est également possible de quantifier la densité de réticulation par DMA. En effet, il est possible de déterminer la masse molaire entre deux nœuds de réticulation via la théorie de l'élasticité [136] :

$$M_c = \frac{3RTd}{E'} \quad (2.7)$$

Avec M_c la masse molaire entre deux nœuds de réticulations en g/mol. E' est le module élastique à T_g+30 °C (MPa), R est la constante des gaz parfaits ($8\,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$) et T est la température correspondant à T_g+30 (exprimée en K). Cette équation n'est valable que si l'on se place dans le cas d'un matériau présentant un coefficient de poisson de 0.5

Mode opératoire : Les échantillons étudiés sont de dimension $60 \times 10 \times 1,7$ mm ce qui garantit une raideur d'éprouvette bien inférieure à celle du bâti. Le module élastique (E'), le module de perte (E'') et le facteur de perte ont été mesurés par sollicitation en traction à l'aide d'un appareil METRAVIB modèle DMA50. Une mesure a été réalisée tous les 5 °C sous conditions isothermes (3 minutes de palier avant le début de la mesure) entre 40 et 210 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C min^{-1} . Un balayage en fréquence est réalisé pour chaque température étudiée, au niveau du palier isotherme. La fréquence d'excitation varie de 0,5 à 5 Hz, et un déplacement en traction dynamique de $8\text{ }\mu\text{m}$ et un déplacement statique de $40\text{ }\mu\text{m}$ ont été appliqués.

2.2 DOSAGE DES FONCTIONS OXIRANES

Le dosage des fonctions époxy a été réalisé selon la stricte application de la norme D 1652-97 de l'*American Society for Testing and Material*. La procédure B a été suivie, impliquant l'emploi d'une solution d'acide perchlorique en présence d'un excès de bromure de tétraéthylammonium. Du bromure d'hydrogène est généré *in situ* par l'addition d'acide perchlorique sur l'ammonium quaternaire permettant l'ouverture rapide du cycle époxy. Lorsque l'ensemble des cycles époxy est ouvert, l'excès d'HBr formé induit un changement de couleur de la solution, colorée par l'ajout de quelques gouttes d'une solution de violet de gentiane.

2.3 TOXICOLOGIE

Les monomères époxydiques biosourcés synthétisés ont pour vocation de remplacer le DGEBA couramment utilisé, dont les problèmes toxicologiques ont été évoqués au chapitre précédent. Afin de s'assurer que les molécules proposées ne soient pas, elles aussi, toxiques pour l'homme, des essais de toxicologie ont été menés par l'équipe du Dr. Patrick Balaguer de l'Institut de Recherche en Cancérologie de Montpellier. Les molécules ont été testées dans des lignées cellulaires exprimant différents récepteurs et le gène de la luciférase sous le contrôle de ces récepteurs :

- Deux lignées cellulaires de contrôle exprimant uniquement la luciférase (HELN et HG5LN). Les cellules HELN expriment la luciférase sous le contrôle d'un promoteur qui répond au récepteur des estrogènes $ER\alpha$. Les cellules HG5LN expriment la luciférase sous le contrôle d'un promoteur qui répond au facteur de transcription de levure GAL4.
- La lignée cellulaire HELN exprimant le récepteur d'œstrogène α (HELN $ER\alpha$)
- La lignée cellulaire HG5LN exprimant le récepteur chimérique GAL4-PXR (HG5LN Gal4-PXR). Ce récepteur résulte d'une fusion entre le domaine de

liaison à l'ADN du facteur de transcription de levure GAL4 et du domaine de liaison au ligand du récepteur des xénobiotiques PXR (Pregnan X receptor).

Les lignées cellulaires ont été cultivées dans le milieu Eagle modifié de Dulbecco : mélange de nutriment F-12 (DMEM/F-12) sans rouge de phénol et 1 g/L de glucose supplémenté avec 5% de sérum de veau fœtal, 100 unités/mL de pénicilline, 100 µg/mL de streptomycine, 0,5 µg/ml de puromycine et 1 mg/ml de généticine dans une atmosphère humidifiée à 5% de CO₂ à 37 °C.

2.4 ANALYSE DU CYCLE DE VIE

L'Analyse du Cycle de Vie (ACV) d'un produit est un outil permettant de déterminer la nature des impacts environnementaux d'un produit, mais également de les quantifier. Il existe deux moyens d'utiliser l'analyse du cycle de vie. Le premier consiste à analyser le cycle de vie d'un produit pour comprendre quelles sont les étapes les plus impactantes et comment réduire leur effet. La seconde utilisation vise à comparer le cycle de vie de produits similaires pour déterminer quel est le moins impactant au niveau environnemental. La réalisation d'une ACV passe par plusieurs étapes :

- **Inventaire** : Cette phase permet d'identifier et de quantifier les flux de matière et d'énergie entrants et sortants pour l'ensemble des étapes liées à la conception, la fabrication et l'élimination du produit. Cela va de l'extraction des matières premières, leur transport jusqu'au lieu de transformation, la mise en œuvre, le transport jusqu'aux lieux de vente, l'utilisation du produit, sa fin de vie... Chaque étape est analysée afin de déterminer quels sont les entrants (énergie, matière première, solvant...) et les sortants (déchets, produit transformé...).
- **Analyse des impacts** : L'ensemble des données collectées sur les entrants et sortants va être traduit en termes d'impact sur l'environnement. Il s'agira alors de déterminer la nature de ces impacts qui peuvent être locaux (pollution locale, nuisances sonore, olfactive...) ou globaux (effet de serre, épuisement des ressources naturelles...), et de les quantifier.
- **Interprétation** : Réaliser la synthèse des impacts environnementaux pour répondre à l'objectif fixé initialement.

L'analyse des différents impacts imputables aux étapes de synthèses des monomères a été menée par Ponnapat Wartjanatepin et Hanie Zarafshani de l'équipe de Karel Van Acker basée au sein de l'Université de Louvain (Belgique).

La méthodologie adoptée respecte les standards ISO 14040 (2006) et ISO 14044 (2006) ainsi que le manuel du système international de référence pour les données relatives au cycle de vie publié par le centre commun de recherche de la commission européenne [137]. Les résultats ont été obtenus par l'intermédiaire du logiciel GaBi 8.0.

2.5 SYNTHÈSES DES MONOMÈRES ÉPOXY

2.5.1 SYNTHÈSE DU BIOIGÉNOL

Le BioIgénol résulte de la réaction entre l'*iso*-eugénol et l'épichlorhydrine. Une solution hydroéthanolique (1/1 vol/vol, 200 mL) d'hydroxyde de sodium (24,36 g, 0,609 mol) et l'*iso*-eugénol (100 g, 0,609 mol) sont introduits dans un ballon bicol de 1 L. Le ballon est équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée contenant l'épichlorhydrine (220 mL, 2,38 mol). Les réactifs sont placés sous atmosphère inerte d'argon et le ballon est chauffé à 80 °C. L'épichlorhydrine est ajoutée goutte à goutte durant une heure et le mélange est maintenu à 80 °C sous agitation durant trois heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est filtré et le solide est également lavé trois fois au dichlorométhane (3 x 20 mL) afin d'extraire le produit présent dans la phase solide. Les phases liquides sont alors rassemblées et cette solution est lavée par de l'eau distillée, de l'eau saturée en chlorure de sodium et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, évaporation du solvant et séchage sous vide, une huile orangée est obtenue (rendement de 83 %). Celle-ci se solidifie pour donner un solide de couleur crème appelé BioIgénol, mélange de trois dérivés : le Glycidyl éther d'*iso*-eugénol (GEiE), le 1,3-di(isoeugényloxy)propan-2-ol (DiEP1), et le 2,3-di(isoeugényloxy)propan-1-ol (DiEP2). Leurs structures sont représentées sur la figure 2.2.

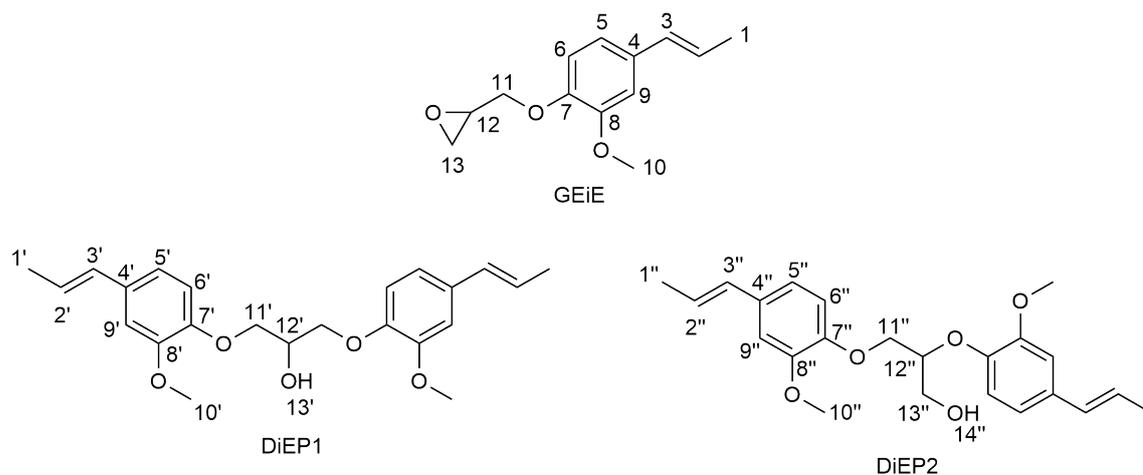


FIGURE 2.2 – Représentation moléculaire des constituants du BioIgénol : Glycidyl éther d'*iso*-eugénol (GEiE), 1,3-di(isoeugényloxy)propan-2-ol (DiEP1), et 2,3-di(isoeugényloxy)propan-1-ol (DiEP2)

Le BioIgénol a été analysé par IRTF et en RMN :

- IRTF (ATR, cm^{-1}) : 3 486 (élongation O-H), 3 019 (élongation C-H aromatique), 1 653 (élongation C = C propényle), 1 601, 1 583, 1 509, 1 464 (élongation C = C aromatique), 910 (élongation C-O-C du cycle époxy du GEiE).
- RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) : δ ppm 1,88 (m, H1, H1' et H1''), 2,74 and 2,89 (m, H13), 3,08 (m, H14''), 3,29 (m, H13'), 3,39 (m, H12), 3,57 (m, H12''), 3,88 (m, H10, H10' et H10''), 4,02–4,28 (m, H11, H11', H11'', H13''), 4,39 (m, H12'), 5,75 (m, H2, H2', H2'' trans), 6,13 (m, H2, H2', H2'' cis), 6,34 (m, H3, H3', H3''), 6,82–6,95 (m, H5, H6, H9, H5', H6', H9', H5'', H6'', H9'')

(voir figure 2.3).

- RMN ^{13}C { ^1H } (125 MHz, CDCl_3) : δ ppm 150,0 (C8, C8', C8''), 147,5 (C7, C7', C7''), 132,6 (C4, C4', C4''), 130,9 (C3, C3', C3''), 124,6 (C2, C2', C2''), 119,0 (C5, C5', C5''), 114,6 (C6, C6', C6''), 109,5 (C9, C9', C9''), 71,6 (C12''), 71,3 (C11'), 70,5 (C12'), 70,4 (C11), 70,0 (C11'') 68,8 (C13''), 56,2 (C10, C10', C10''), 50,6 (C12), 45,4 (C13), 18,7 (C1, C1', C1'') (voir figure 2.4).

La synthèse du GEiE avait été précédemment décrite [111], et les molécules DiEP1 et DiEP2 étaient alors vues comme des impuretés par les auteurs qui les éliminaient. Afin de les caractériser chimiquement, le mélange des molécules DiEP1/DiEP2 a été séparé du GEiE par chromatographie sur colonne de gel de silice. 10 g du produit brut ont été élués avec un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (3/2 vol/vol). Dans ces conditions, les produits DiEP1 et DiEP2 n'ont pas pu être séparés. Cependant, le fait de les avoir isolés du GEiE a permis de les caractériser par IRFT, RMN ^1H et ^{13}C , analyse élémentaire ainsi qu'en spectrométrie de masse :

- IRTF (ATR, cm^{-1}) : 3 474 (élongation O-H), 3 019 (élongation C-H aromatique), 1 653 (élongation C = C), 1 602, 1 584, 1 510, 1 463 (élongation C = C aromatique).
- RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) : δ ppm 1,90 (m, H1' and H1''), 3,42 (m, H12''), 3,85 (m, H10', H10''), 4,13–4,26 (m, H11', H11'', H13''), 4,41 (m, H12'), 5,74 (m, H2', H2'' trans), 6,13 (m, H2', H2'' cis), 6,34 (m, H3', H3''), 6,82–6,95 (m, H5', H6', H9', H5'', H6'', H9'') (Voir figure 2.5).
- RMN ^{13}C { ^1H } (125 MHz, CDCl_3) : δ ppm 149,8 (C8', C8''), 147,3 (C7', C7''), 132,3 (C4', C4''), 130,6 (C3', C3''), 124,3 (C2', C2''), 118,8 (C5', C5''), 114,8 (C6', C6''), 109,1 (C9', C9''), 71,5 (C12''), 71,3 (C11'), 71,0 (C12'), 69,0 (C11''), 67,0 (C13''), 55,8 (C10', C10''), 18,4 (C1' C1'') (Voir figure 2.6).
- Analyse élémentaire : Taux de carbone théorique 66,33 %. Taux de carbone expérimental 64,46 %. Taux d'hydrogène théorique 6,78 %, taux d'hydrogène expérimental 6,86 %.
- MS (m/z, ES+, [M + Na+]) : théorique : 407 183, expérimental : 407 181. Les résultats d'analyses sont en accords avec les molécules proposées.

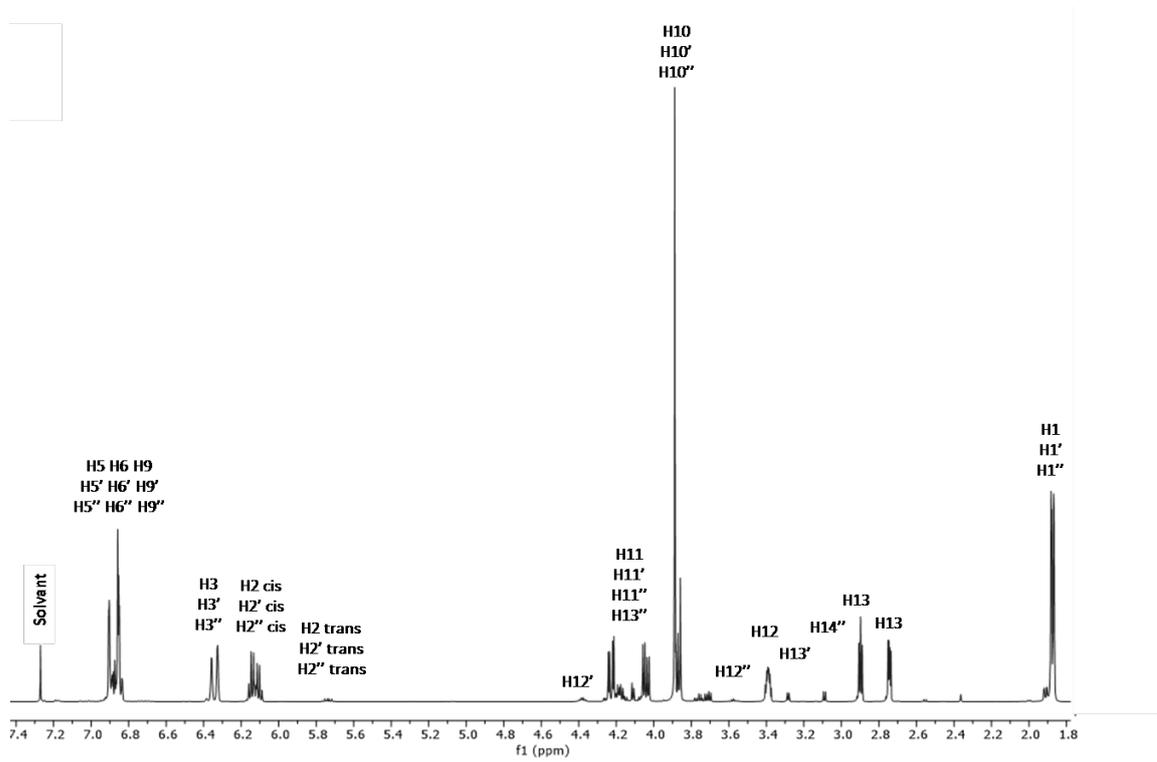


FIGURE 2.3 – RMN ^1H du BioIgéol (CDCl_3 , température ambiante)

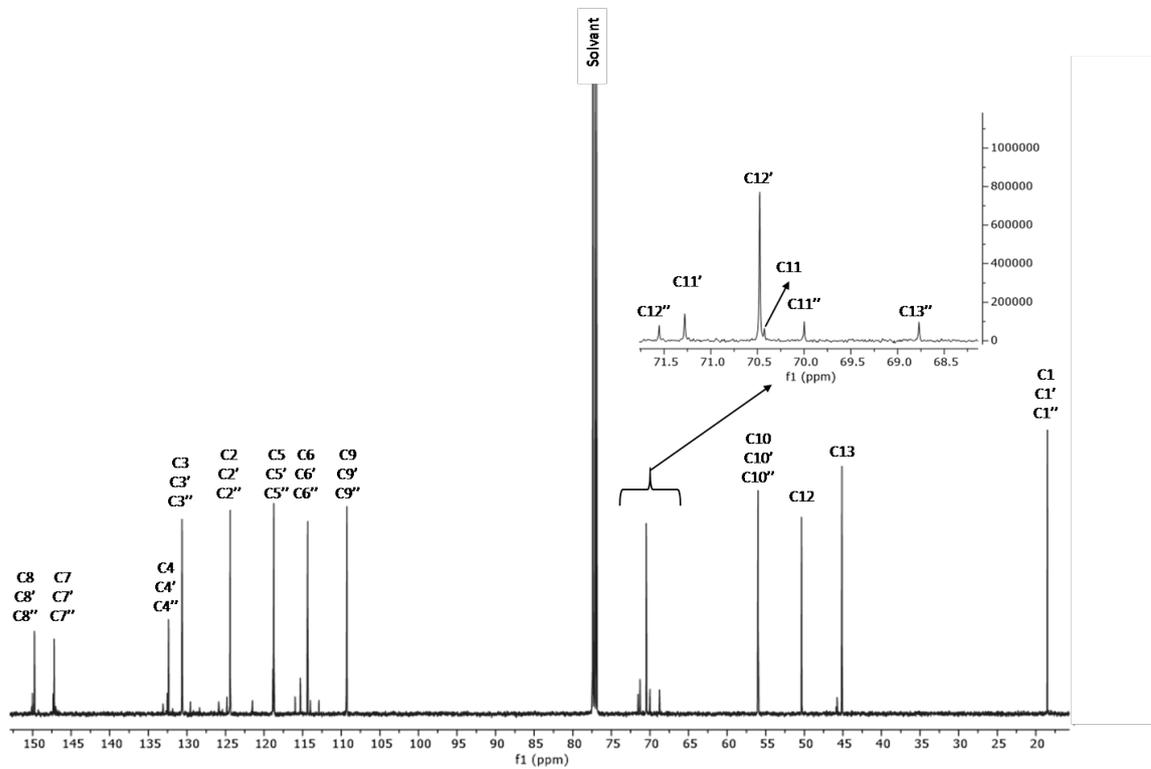


FIGURE 2.4 – RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ du BioIgéol (CDCl_3 , température ambiante)

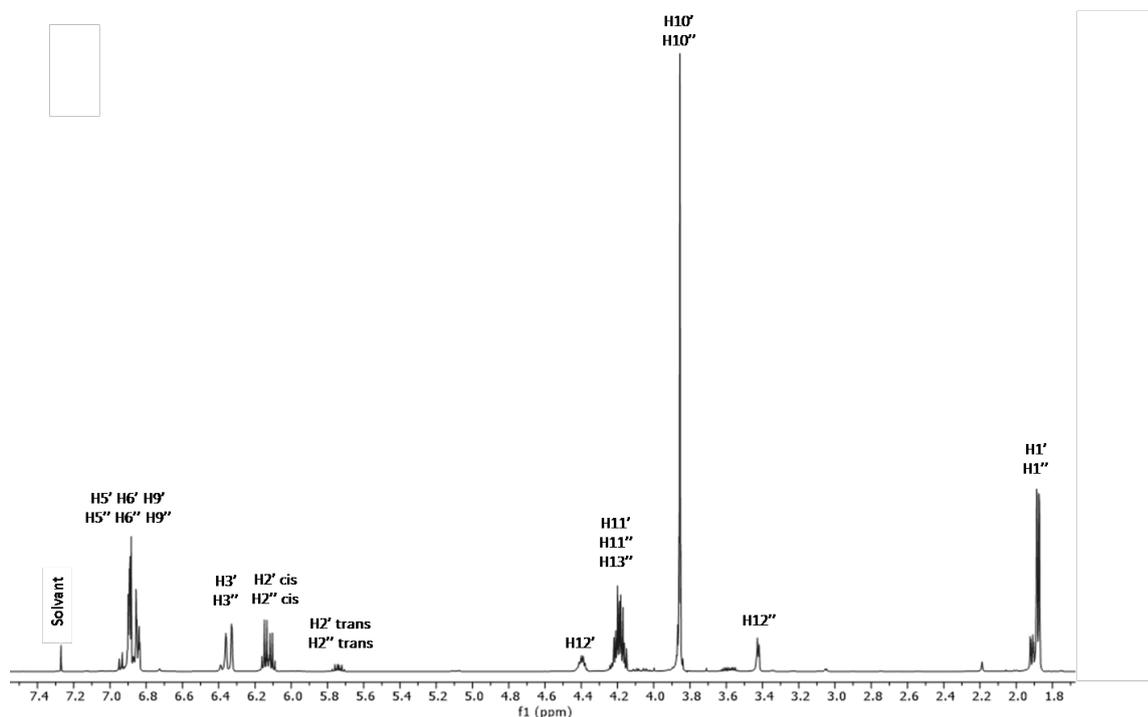


FIGURE 2.5 – RMN ^1H des composés DiEP1 et DiEP2 (CDCl_3 , température ambiante)

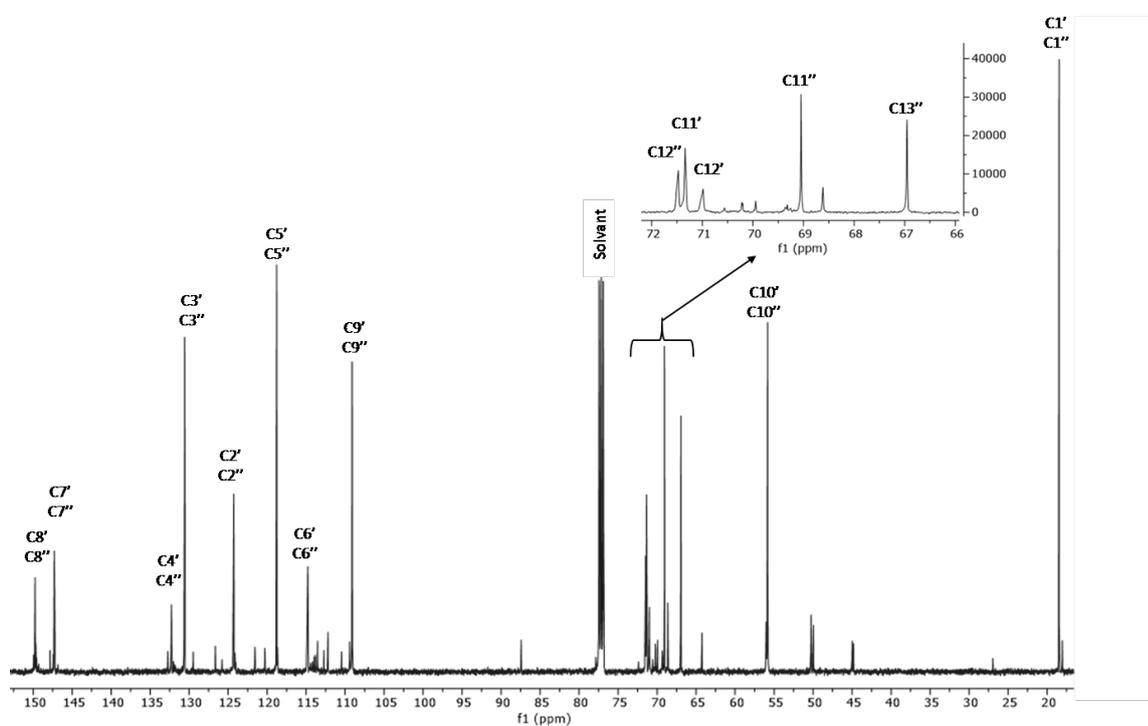


FIGURE 2.6 – RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ des composés DiEP1 et DiEP2 (CDCl_3 , température ambiante)

2.5.2 SYNTHÈSE DU BIOIGÉNOX : VOIE UTILISANT L'OXONE®

Lors de cette deuxième étape, les doubles liaisons extracycliques des molécules constitutives du BioIgénoL vont être oxydées pour former le BioIgénox (BI). Le BioIgénoL (43,15 g, 0,160 mol) est solubilisé dans du dichlorométhane (250 mL) et introduit dans un ballon bicol de 2 L muni d'un réfrigérant. L'eau distillée (840 mL), l'hydrogencarbonate de sodium (92,88 g, 1,10 mol), l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (3,76 g, 0,01 mol) et l'acétone (170 mL) sont ajoutés dans le ballon. L'Oxone® (89,88 g, 0,29 mol) est introduite à température ambiante dans le ballon par cinq ajouts successifs répartis sur une durée d'une heure et l'agitation est maintenue 4 h après le dernier ajout. La phase organique est récupérée, lavée à l'eau distillée, à l'eau saturée en chlorure de sodium et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et évaporation sous vide, on obtient une huile marron qui devient cireuse après refroidissement (rendement de 88 %). Les molécules constitutives du BioIgénox sont décrites figure 2.7. Le BioIgénox a été caractérisé par IRFT et RMN :

- **IRTF (ATR, cm^{-1})** : 3 496 (élongation O-H), 3 027 (élongation C-H aromatique), 1 608, 1 592, 1 514, 1 455 (élongation C = C aromatique), 912 (élongation cycle époxy).
- **RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3)** : δ ppm 1,41 (m, H1, H1' et H1''), 2,71 et 2,86 (m, H13), 2,94 (m, H2, H2', H2''), 3,25 (m, H12), 3,35 (m, H12''), 3,51 (m, H3, H3', H3''), 3,81 (m, H10, H10', H10''), 3,95–4,28 (m, H11, H11', H11'', H13''), 4,36 (m, H12'), 6,69–6,93 (m, H5, H6, H9, H5', H6', H9', H5'', H6'', H9'') (Voir figure 2.8).
- **RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3)** : δ ppm 150,1 (C8, C8', C8''), 148,1 (C7, C7', C7''), 131,5 (C4, C4', C4''), 118,5 (C5, C5', C5''), 114,2 (C6, C6', C6''), 108,7 (C9, C9', C9''), 71,5 (C13''), 71,0 (C12''), 70,4 (C11'), 69,1 (C12'), 68,6 (C11), 67,0 (C11''), 59,5 (C3, C3', C3''), 58,9 (C2, C2', C2''), 55,9 (C10, C10', C10''), 50,2 (C12), 44,9 (C13), 17,9 (C1, C1', C1'') (Voir figure 2.9).

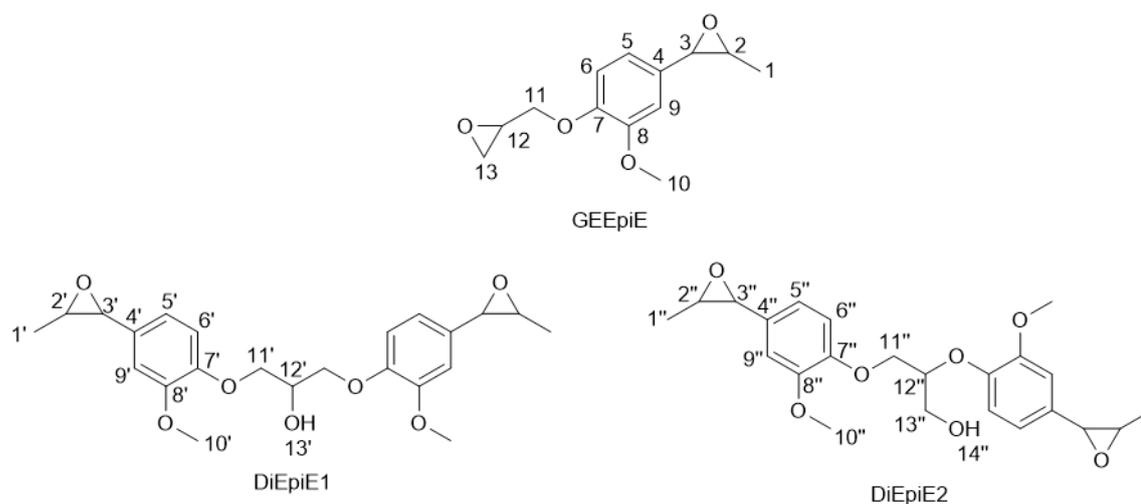


FIGURE 2.7 – Représentation moléculaire des constituants du BioIgénox : Glycidylether epoxy isoeugenol (GEEpiE), di epoxy isoeugenol propanol (DiEpiE1/DiEpiE2).

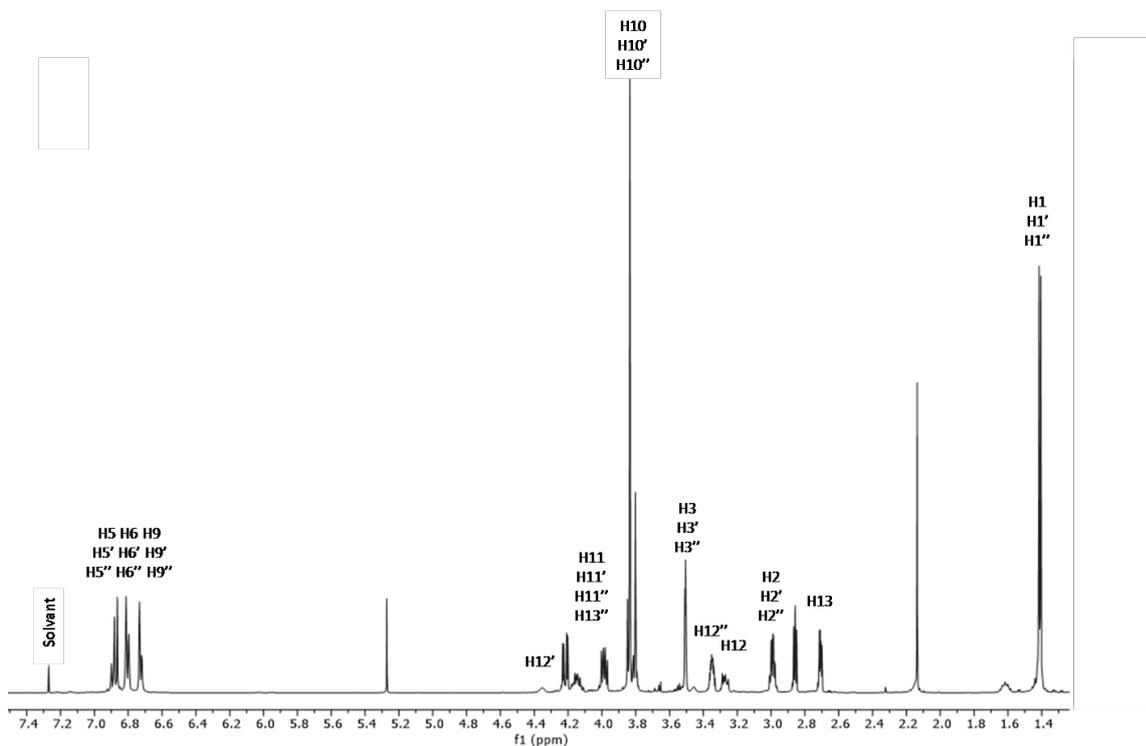


FIGURE 2.8 – RMN ^1H du BioIgénox (CDCl_3 , température ambiante)

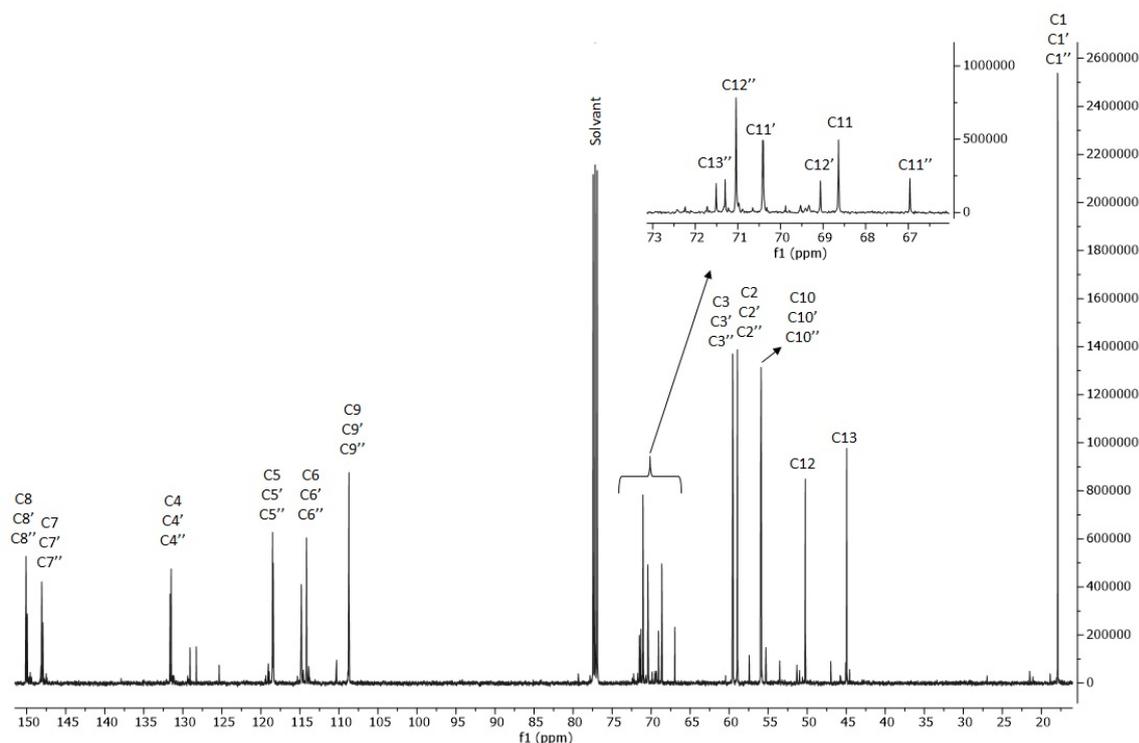


FIGURE 2.9 – RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ du BioIgénox (CDCl_3 , température ambiante)

2.5.3 EXPLORATION DE NOUVELLES VOIES D'ÉPOXYDATION DU BIOIGÉNOL :

D'autres voies de synthèse ont été explorées pour permettre d'oxyder les doubles liaisons carbone/carbone en fonction oxirane. L'objectif de ces essais réside dans l'utilisation de réactifs pouvant être biosourcés, toujours dans une démarche de réduire la dépendance aux produits carbonés. Les synthèses ci-après sont adaptées de protocoles issus de la littérature.

Voie utilisant l'acide performique

Le protocole est adapté de Sun et al [138]. Dans un ballon de 100 mL, 10,0 g de BioIgénol (0,037 mol) sont dissous dans 15 mL de dichlorométhane et 2,8 mL d'acide formique (0,074 mol) sont ajoutés. L'ensemble est chauffé à 40 °C sous agitation. L'eau oxygénée (30%, 100 mL) est ajoutée goutte à goutte durant 1 h, le chauffage et l'agitation sont maintenus 24 h. La phase organique est récupérée, lavée à l'eau distillée, à l'eau saturée en chlorure de sodium et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et évaporation sous vide du solvant, une huile jaune translucide est obtenue. L'analyse spectroscopique de ce composé n'est pas en accord avec le produit attendu.

Voie utilisant l'ion peroxymonocarbonate d'ammonium

Le protocole est adapté de Huirong et Richardson [139]. Le BioIgénol (13,5 g, 0,05 mol) est dissous dans 200 mL d'un mélange acétonitrile/eau (3/2 vol/vol). Le bicarbonate d'ammonium (16 g, 0,2 mol) et l'eau oxygénée (30 %, 100 mL) sont ajoutés. Le mélange est agité durant 16 h. La phase organique est récupérée, lavée à l'eau distillée, à l'eau saturée en chlorure de sodium et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et évaporation sous vide, on obtient une huile jaune translucide. L'analyse spectroscopique de ce composé n'est pas en accord avec le produit attendu.

2.5.4 SYNTHÈSE DU 1,3-DI (ISOEUGENYLOXY) PROPAN-2-OL (DIEPI)

Une solution de soude (2,44 g, 0,061 mol) et l'*iso*-eugénol (10 g, 0,061 mol) sont introduits dans un ballon bicol de 250 mL. Le ballon est équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée chargée d'épichlorhydrine (2,4 mL, 0,031 mol). Le mélange est chauffé à 60 °C et l'épichlorhydrine est ajoutée goutte à goutte pendant 1 h, puis la réaction est poursuivie à 80 °C sous agitation durant 12 h. Après refroidissement à température ambiante, la phase organique est extraite avec 10 mL de dichlorométhane. La solution obtenue est lavée par de l'eau distillée, de l'eau saturée en NaCl et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, évaporation du solvant et séchage sous vide, une huile jaune transparente est obtenue (rendement de 80 %, 9,4 g). L'étape d'oxydation des fonctions propyles est similaire au protocole décrit section 2.5.2.

2.6 DURCISSEURS

Les anhydrides Phtaliques (AP), Hexahydrophthalique (HHPA) et Camphorique (AC) ont été utilisés comme durcisseur du BioIgénol (voir figure 2.10).

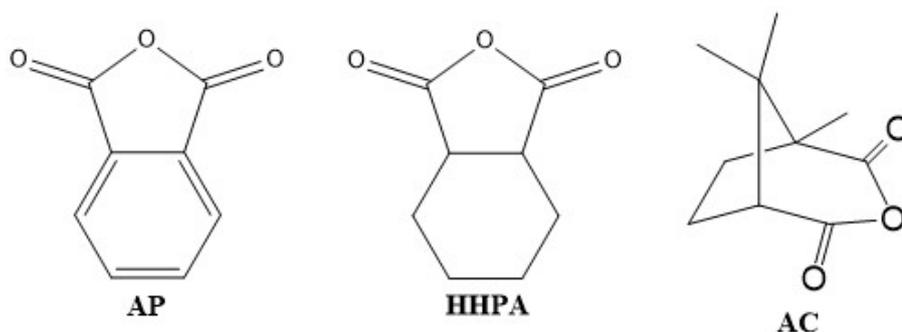


FIGURE 2.10 – Représentation moléculaire des durcisseurs de type anhydride d'acide : Anhydride Phtalique (AP), Anhydride HexaHydroPhtalique (HHPA), Anhydride Camphorique (AC).

2.7 LES CATALYSEURS

Le 1,2-diméthylimidazole (DMID) a été utilisé comme catalyseur de la réaction de réticulation entre la résine époxydique et le durcisseur anhydride d'acide. Le catalyseur est introduit selon un ratio époxy/DMID de 1/0.025.

2.8 RÉACTION DE POLYMÉRISATION

Les protocoles de préparation des échantillons sont ici décrits de manière générique. Les ratios résine / durcisseur / catalyseurs seront discutés aux sections 3.6 et suivantes.

2.8.1 EN PRÉSENCE D'ANHYDRIDE CAMPHORIQUE

Le monomère diépoxy est placé dans une coupelle en aluminium puis chauffé à 100 °C pour permettre, outre le passage de l'état cireux à l'état liquide, l'homogénéisation du durcisseur avec la résine. Le durcisseur est ensuite ajouté et l'ensemble est agité jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène (1 à 2 minutes). Le catalyseur est enfin ajouté et le mélange est à nouveau homogénéisé quelques secondes.

2.8.2 EN PRÉSENCE D'ANHYDRIDE HEXAHYDROPH TALIQUE

Le monomère diépoxy est placé dans une coupelle en aluminium puis chauffé à 50 °C pour permettre, outre le passage de l'état cireux à l'état liquide, la fusion du durcisseur lors de son ajout dans la coupelle. Le durcisseur est alors ajouté et l'ensemble est agité jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène (1 à 2 minutes). Le catalyseur est enfin ajouté et le mélange est à nouveau homogénéisé quelques secondes.

2.9 ESSAIS DE GONFLEMENT

Le gonflement des polyépoxy a été réalisé par immersion des échantillons dans du THF à température ambiante durant 48 h. Le gonflement S a été défini tel que :

$$S = 100 * \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (2.8)$$

avec m_0 la masse de l'échantillon sec et m_1 la masse de l'échantillon après gonflement. Lors de la mesure de m_1 , la surface de l'échantillon a été essuyée avec du papier absorbant pour éliminer la couche superficielle de solvant.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU BIOIGÉNOLE

Cette section vise à décrire la première étape de synthèse permettant d'aboutir à la formation des monomères époxy. Le protocole permettant la production de la résine est basé sur la synthèse du Glycidyl Éther *iso*-Eugénol (GEiE) (figure 2.11), précédemment décrite [110]. Cette résine époxy basée sur l'*iso*-eugénol présentait une T_g et un module compatibles avec le cahier des charges fixé précédemment.

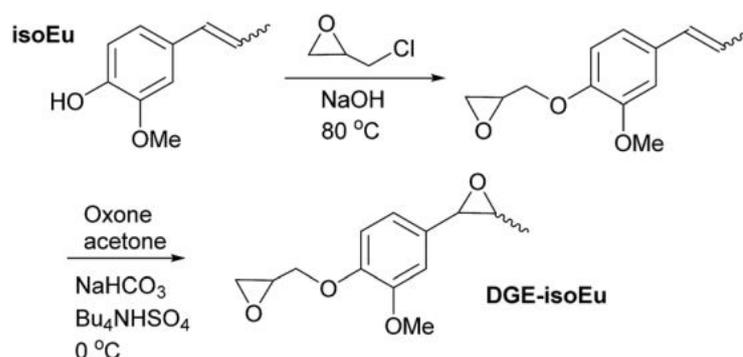


FIGURE 2.11 – Fonctionnalisation de l'*iso*-eugénol par François et al [110].

Dans la description de la synthèse du GEiE (alors appelé DGE-isoEU), l'étape de purification par chromatographie sur colonne est toutefois problématique pour envisager une production de ce monomère à plus grande échelle. En effet, la purification de 10 g de produit brut nécessite d'avoir recours à une séparation par colonne chromatographique sur gel de silice. Le produit brut est élué par un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (80/20 vol/vol). Pour une séparation complète des produits, deux litres de solvants organiques sont nécessaires et l'opération dure environ 7 heures. À la fin de la purification, un rendement de 60 % est obtenu, du fait de l'élimination des sous-produits. La caractérisation des sous-produits extraits par colonne chromatographique a montré la formation de deux molécules pouvant être valorisées, elles aussi, sous forme de monomères diépoxy, et ce, sans ajout d'étapes de synthèse. Le mécanisme décrivant la formation des sous-produits est détaillé figure 2.12.

Placé en milieu basique (solution aqueuse de NaOH), l'*iso*-eugénol est déprotoné. L'ion *iso*-eugénolate formé est un nucléophile susceptible de réagir sur la fonction oxirane du GEiE préalablement formé. En fonction du carbone du cycle attaqué, la réaction va entraîner la formation de DiEP1 ou de DiEP2. Selon un mécanisme de type S_N2 en milieu basique la réaction sur le carbone le moins substitué, et donc la formation de DiEP1 est

SYNTHÈSE DE MONOMÈRES ÉPOXY À PARTIR D'*iso*-EUGÉNOL ET CARACTÉRISATION DES POLYÉPOXYDES 100 % BIOSOURCÉS.

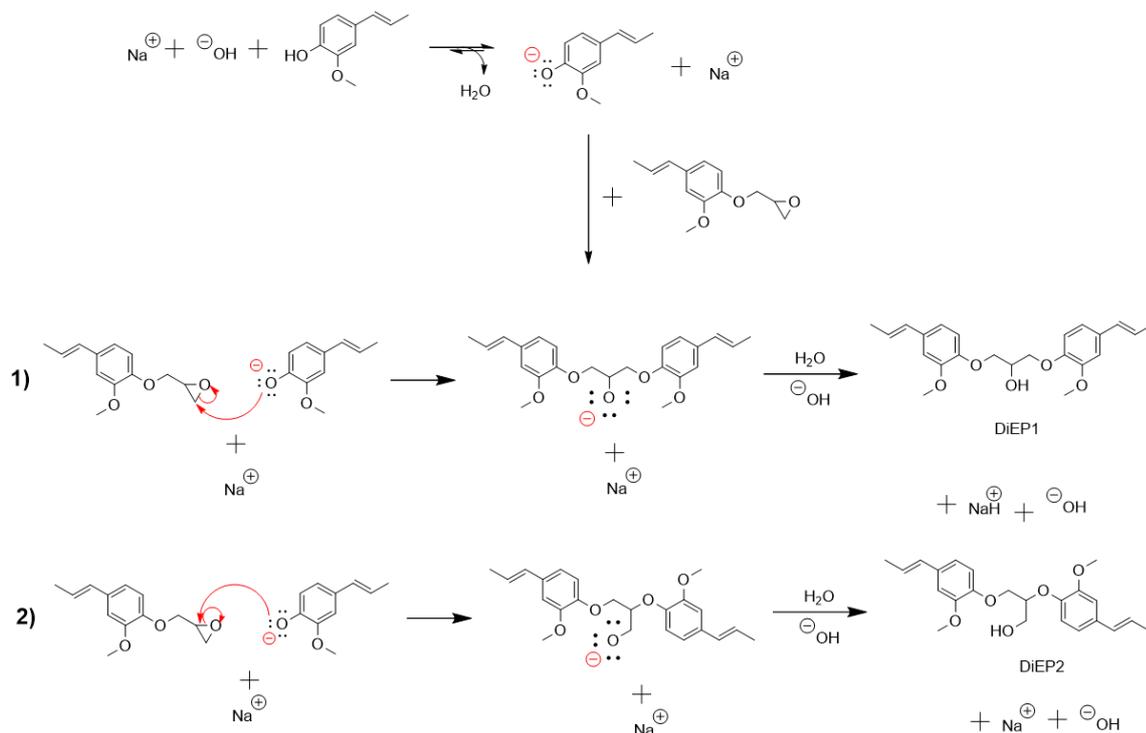


FIGURE 2.12 – Mécanisme réactionnel de la formation des molécules DiEP1 et DiEP2.

favorisée. Les analyses IRTF réalisées sur le BioIgénol confirment la structure des molécules. La bande de vibration d'élongation des liaisons O-H des molécules DiEP1 et DiEP2 est observée à $3\,495\text{ cm}^{-1}$. De plus, les liaisons C=C des fonctions propényles communes aux trois molécules sont présentes à $1\,655\text{ cm}^{-1}$, et celle du cycle oxirane du GEiE est mesurée à 910 cm^{-1} (figure 2.13).

Les molécules DiEP1 et DiEP2 ont été isolées du BioIgénol par colonne chromatographique sur gel de silice. Les analyses RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la spectrométrie de masse ainsi que l'analyse élémentaire ont confirmé la formation de ces dimères. L'analyse $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montre en particulier la présence de cinq signaux différents appartenant à la chaîne carbonée du glycérol (C11' et C12' pour le DiEP1, C11'', C12'' et C13'' pour DiEP2). L'analyse par spectrométrie de masse montre une masse molaire expérimentale de $407,181\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une masse molaire théorique de $407,183\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans les conditions décrites, il n'a malheureusement pas été possible de séparer les molécules DiEP1 et DiEP2 l'une de l'autre par colonne chromatographique, car leurs structures moléculaires sont très proches. De plus, leur quantification par RMN du proton n'a pas été possible. À des fins de comparaison entre les différents monomères époxy, la synthèse du seul DiEP1 a été réalisée (voir section 2.5.4).

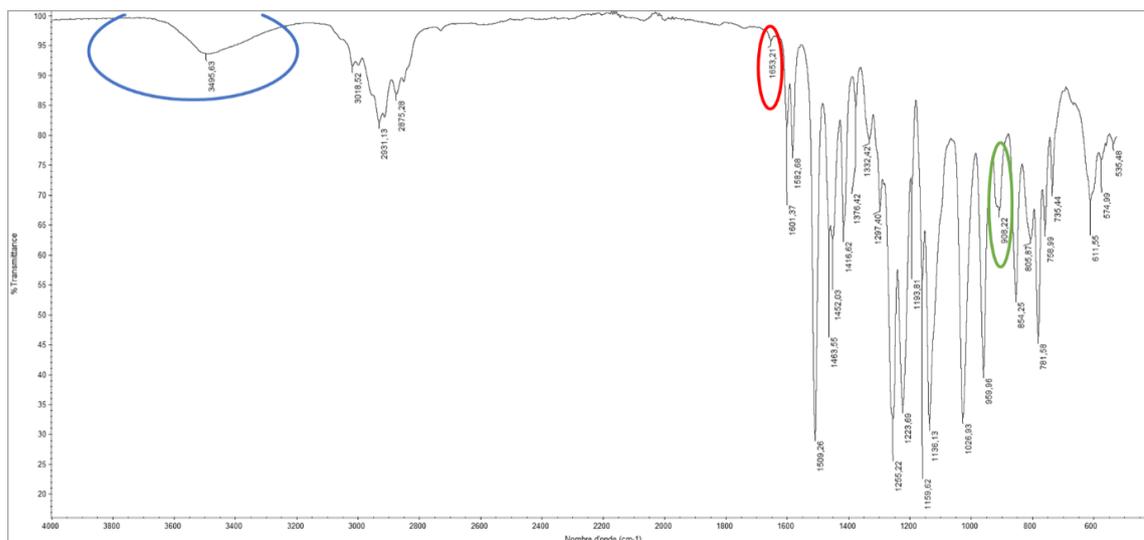


FIGURE 2.13 – Spectre infrarouge du BioIgénol avec mise en évidence des fonctions OH (bleu), C=C (rouge), et époxy (vert)

3.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU BIOIGÉNOX

Les molécules DiEP1 et DiEP2, sous-produits de la synthèse du GEiE, possèdent toutes les deux des fonctions propényliques qui peuvent être facilement oxydées pour donner lieu à la formation de fonctions oxiranes. Le BioIgénol, mélange de trois molécules, a ainsi pu être directement époxydé pour aboutir à la formation du BioIgénox (figure 2.14).

Les analyses IRTF et RMN ^1H et $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ ont confirmé les structures des molécules proposées, notamment la formation du cycle époxy. En particulier, la RMN du proton permet de suivre la disparition des protons allyliques des molécules du BioIgénol (H_2 , H_2' , H_2'' et H_3 , H_3' , H_3'' à 5,75, 6,13 et 6,34 ppm respectivement). Ceux-ci laissent place aux protons époxydiques (H_2 , H_2' , H_2'' et H_3 , H_3' , H_3'' à 2,94 et 3,51 ppm respectivement) (figure 2.15). Lors de l'analyse RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$, le signal correspondant aux atomes de carbone (C_3 , C_3' , C_3'' et C_2 , C_2' , C_2'' à 130,9 et 124,6 ppm respectivement) est remplacé par le signal des atomes de carbone du cycle époxy (C_3 , C_3' , C_3'' et C_2 , C_2' , C_2'' à 59,5 et 58,9 ppm respectivement) (figure 2.16).

SYNTHÈSE DE MONOMÈRES ÉPOXY À PARTIR D'*iso*-EUGÉNOL ET CARACTÉRISATION DES POLYÉPOXYDES 100 % BIOSOURCÉS.

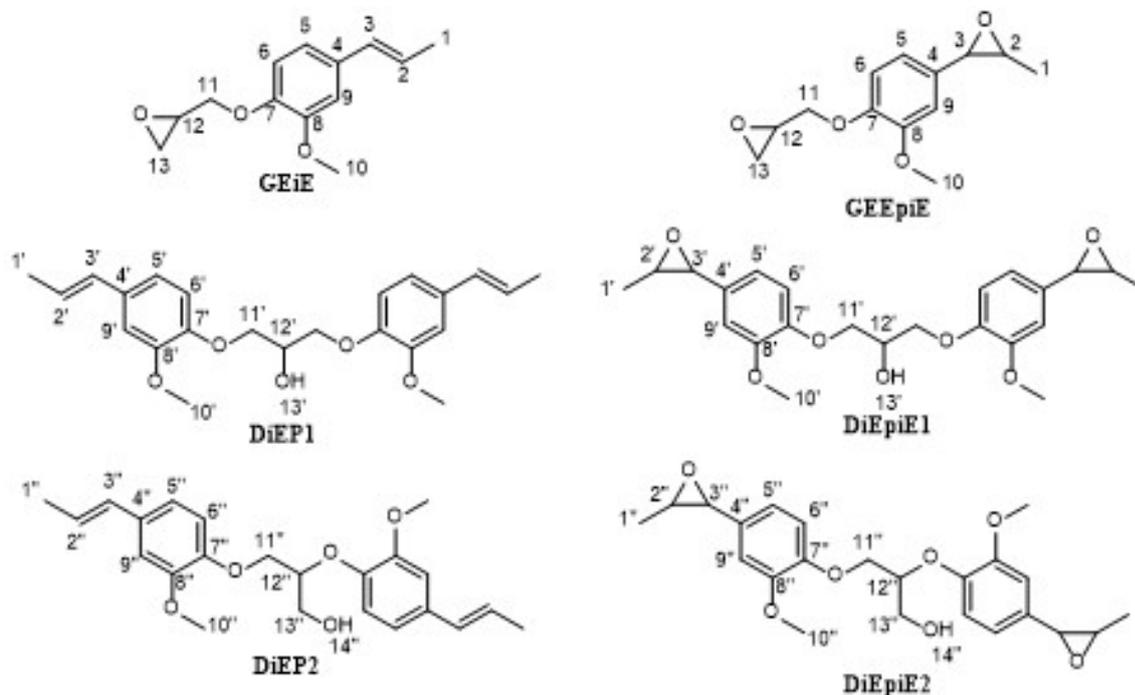


FIGURE 2.14 – Représentation moléculaire des constituants du BioIgénol (gauche) et du BioIgénox (droite).

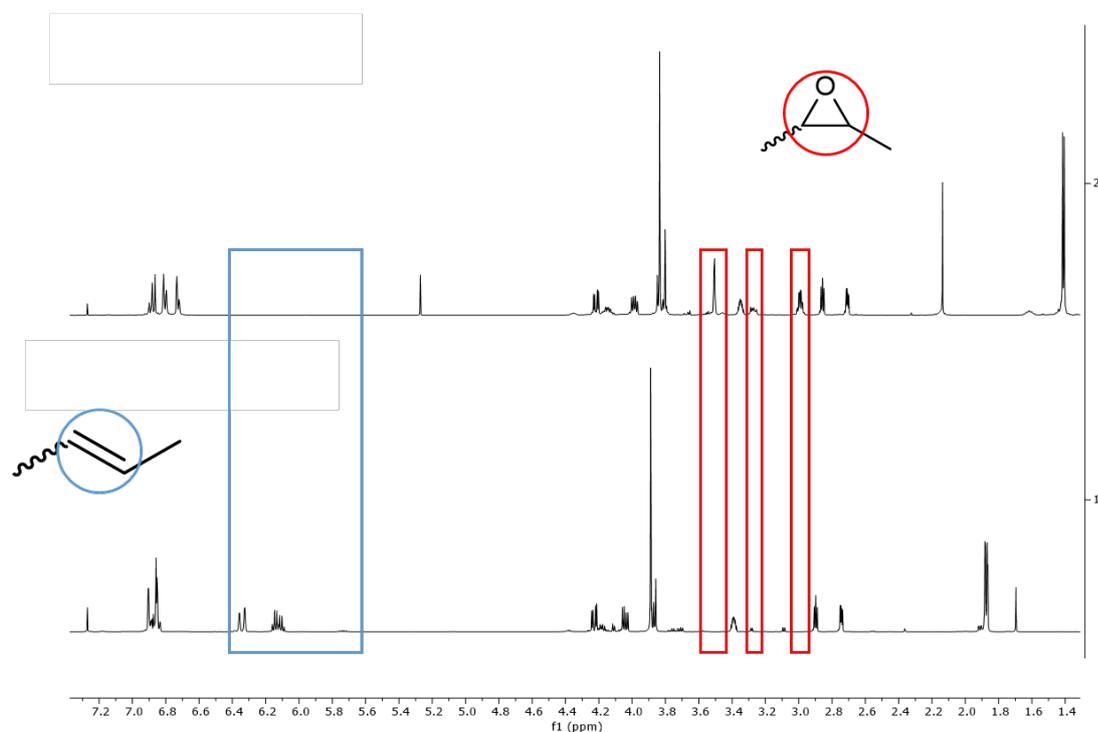


FIGURE 2.15 – Suivi en RMN ¹H de l'époxydation du BioIgénol (Bas) en BioIgénox (Haut), avec mise en évidence de la disparition des protons allyliques du BioIgénol (H2, H2', H2'' et H3, H3', H3'', encadré bleu) au profit de l'apparition des protons époxydiques (H2, H2', H2'' et H3, H3', H3'', encadrés rouge).

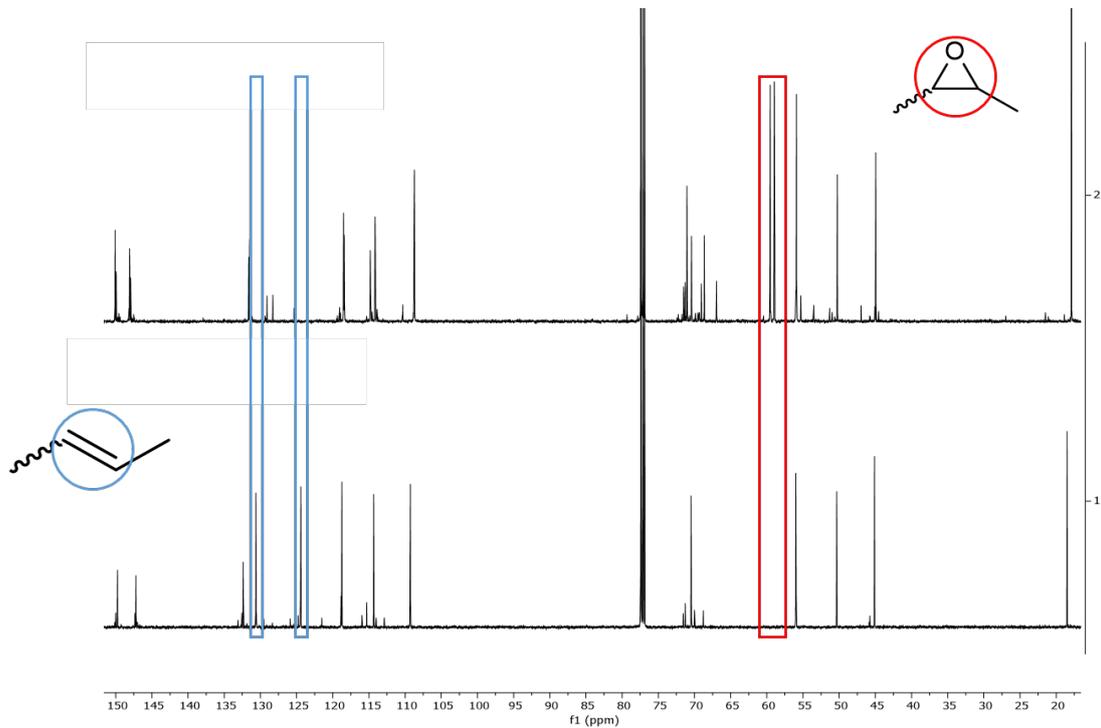


FIGURE 2.16 – Suivi en RMN ^{13}C de l'époxydation du BioIgénol (Bas) en BioIgénox (Haut), avec mise en évidence de la disparition des carbones allyliques du BioIgénol (C3, C3', C3'' et C2, C2', C2'', encadré bleu) au profit de l'apparition des carbones époxydiques (C3, C3', C3'' et C2, C2', C2'' encadrés rouge).

L'analyse du signal obtenu en RMN ^1H a permis d'estimer la proportion de GEEpiE et de DiEpiE1/DiEpiE2 dans le BioIgénox. En particulier, l'intensité du signal H_{12} ($I_{H_{12}}$) et l'intensité totale des protons aromatiques (H5, H5', H5'', H6, H6', H6'', H9, H9' et H9'') (I_{Ar}) sont utilisées pour déterminer les fractions molaires de GEEpiE (x_{H1}) et de DiEpiE (x_{H2}). En effet, l'intensité du signal est proportionnelle au nombre de protons impliqués dans le signal et à la proportion de la molécule au sein du mélange :

$$I = k * \text{Nombre de proton} * \text{Proportion de la molécule dans le mélange} \quad (2.9)$$

Soit pour les protons H_{12} du GEEpiE :

$$I_{(H_{12})} = k * 1 * x_1 \quad (2.10)$$

Et pour les protons aromatiques :

$$I_{Ar} = k * 3 * x_1 + k * 6 * x_2 \quad (2.11)$$

D'où l'équation suivante :

$$\frac{I_{(H_{12})}}{I_{Ar}} = \frac{x_1}{3x_1 + 6x_2} \quad (2.12)$$

Et comme, $x_1 + x_2 = 1$ on a :

$$\begin{cases} x_2 = 1 - x_1 \\ x_1 = \frac{6I_{(H_{12})}}{3I_{(H_{12})} + I_{Ar}} \end{cases} \quad (2.13)$$

Le produit GEEpiE a toujours été trouvé comme étant majoritaire, avec un ratio molaire compris entre 0,55 et 0,85 sur cinq synthèses différentes. Le mécanisme réactionnel décrit figure 2.12 est semblable à ce qui est observable lors de la synthèse du DGEBA. Il semble que le paramètre le plus influent sur la proportion de GEEpiE soit la vitesse d'ajout de l'épichlorhydrine lors de la synthèse du BioIgénol. En effet, une fois une épichlorhydrine fixée sur l'*iso*-eugénol, un autre phénolate présent dans le milieu réactionnel peut ouvrir le cycle époxy pour former les DiEP. Un ajout rapide d'épichlorhydrine consomme rapidement les phénolates sans que ceux-ci ne viennent ouvrir les cycles époxy.

Les monomères constitutifs du BioIgénox dérivent tous de l'*iso*-eugénol, molécule biosourcée. L'utilisation d'épichlorhydrine dérivée de glycérol naturel permet d'obtenir un taux de carbone biosourcé de 100 %. Dans l'objectif de réduire l'impact environnemental de ces monomères complètement biosourcés, il est intéressant de chercher à optimiser leur synthèse. L'optimisation des étapes de synthèse vise à diminuer les quantités de réactifs et solvants utilisés, ou de substituer certains réactifs onéreux, pétrosourcés ou toxiques par d'autres produits plus respectueux de l'environnement et/ou économiquement avantageux.

3.3 DIMINUTION DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL LIÉ À LA SYNTHÈSE DU BIOIGÉNOX

Dans le cadre de ces travaux de thèse, il a été fait le choix de quantifier les économies réalisées en terme d'impact sur l'environnement résultant de l'optimisation des étapes de synthèse.

3.3.1 ANALYSE DES IMPACTS POUR LES SYNTHÈSES INITIALES

Afin de connaître les étapes les plus impactantes dans la synthèse de la résine époxy, une première ACV a été établie par extrapolation des quantités utilisées initialement pour permettre la synthèse d'un kilo de résine. Les données ayant permis cette analyse sont fournies dans le tableau 2.1.

Ces données couplées aux consommations électriques liées aux différentes étapes de synthèse (chauffage, agitation, évaporation de solvants...) ont permis de calculer les différents impacts imputables à la production d'un kilo de BioIgénox. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.2.

Ces résultats donnent une représentation partielle des impacts de la synthèse d'1 kg de BioIgénox. En effet, certains réactifs utilisés n'ont pas pu être comptabilisés du fait qu'ils ne sont pas répertoriés dans la base de données utilisée. Ainsi, l'influence des réactifs marqués par un astérisque dans le tableau 2.1 n'a pas pu être prise en compte. Il est également à noter que la récupération des solvants utilisés (toluène et dichlorométhane) a été prise en compte dans les calculs. Il a été estimé que 95 % de leur volume pouvait être récupéré par évaporation et réutilisé pour les synthèses suivantes.

BioIgénol		BioIgénox	
Synthèse		Synthèse	
Produits	Quantité	Produits	Quantité
NaOH	340 g	BioIgenol	1 118 g
Ethanol	3,5 L	Eau	30 L
<i>iso</i> -eugénol*	1 400 g	Dichloromethane	30 L
Epichlorhydrine	2,9 L	<i>NaHCO</i> ₃	2 573 g
<i>MgSO</i> ₄	150 g	<i>Bu</i> ₄ <i>NHSO</i> ₄ *	81 g
Argon	NA	Acetone	3 500 L
Lavage		Oxone*	4 526 g
Eau	5 L	Eau (pour l'Oxone)	35 L
Saumure	5 L	Lavage	
Toluene	3 L	Eau	5 L
Résultat		Saumure	5 L
BioIgénol	1 118 g	<i>MgSO</i> ₄	150 g
		Résultat	
		BioIgénox	1 000 g

TABLE 2.1 – Quantités de réactifs utilisés permettant la production d'un kilo de BioIgénox avant optimisation du protocole (données extrapolées de synthèses permettant la production de 10 g et 8 g de BioIgénol et BioIgénox respectivement) (* : réactifs absents de la base de données de l'ACV).

Par analyse détaillée de ces résultats, quelques pistes qui pourraient permettre l'amélioration de ces résultats ont été identifiées. L'emploi important de solvant est responsable d'une part non négligeable des impacts et la diminution des quantités utilisées pourrait être envisagée. Les impacts liés aux émissions ionisantes sont imputables au mix énergétique français basé en partie sur l'utilisation d'énergie nucléaire. Ainsi, la diminution des consommations électriques est à envisager. De manière générale, la diminution des quantités de tous les réactifs permet d'améliorer l'impact global de la synthèse. Ainsi, nous allons nous employer à optimiser les différentes étapes de la synthèse du BioIgénox pour améliorer les résultats de l'ACV. En particulier, l'eau, l'Oxone et le dichlorométhane sont des réactifs ou solvants utilisés en grande quantité. La diminution de leur emploi permettrait de diminuer les impacts liés à la synthèse du BioIgénox. Durant la première étape de synthèse permettant l'obtention du BioIgénol, la dissolution de la soude dans l'éthanol est une étape longue (12 h) durant laquelle l'agitation doit être maintenue. Réduire ce temps de dissolution permettrait de réaliser des économies d'énergie, et ainsi de réduire les impacts environnementaux.

Indicateur	Valeur	
Changement climatique	$4.46 \cdot 10^1$	kg CO2 eq.
Formation de particules fines	$8.16 \cdot 10^2$	kg PM2.5 eq.
Epuisement des ressources fossiles	$2.16 \cdot 10^1$	kg oil eq.
Consommation d'eau douce	$1.37 \cdot 10^0$	m ³
Ecotoxicité - Eau douce	$3.40 \cdot 10^1$	kg 1,4 DB eq.
Eutrophisation de l'eau douce	$1.33 \cdot 10^2$	kg P eq.
Toxicité humaine - cancer	$1.81 \cdot 10^0$	kg 1,4 DB eq.
Toxicité humaine - hors cancer	$4.37 \cdot 10^1$	kg 1,4 DB eq.
Radiation ionisante	$2.66 \cdot 10^0$	kBq Co-60 eq. dans l'air
Occupation des sols	$5.63 \cdot 10^0$	Annual crop eq.·y
Ecotoxicité marine	$4.80 \cdot 10^1$	kg 1,4 DB eq.
Eutrophisation marine	$4.77 \cdot 10^3$	kg N eq.
Epuisement des métaux	$1.19 \cdot 10^1$	kg Cu eq.
Formation photochimique d'ozone - Ecosystèmes	$1.17 \cdot 10^1$	kg NOx eq.
Formation photochimique d'ozone - Santé humaine	$1.13 \cdot 10^1$	kg NOx eq.
Epuisement de l'ozone stratosphérique	$1.63 \cdot 10^4$	kg CFC-11 eq.
Acidification terrestre	$1.93 \cdot 10^1$	kg SO2 eq.
Ecotoxicité terrestre	$1.10 \cdot 10^2$	kg 1,4 DB eq.

TABLE 2.2 – Résultats de l'ACV pour la production d'un kilogramme de BioIgénol selon le protocole non optimisé.

3.3.2 OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DU BIOIGÉNOL

Lors de la synthèse du GEiE décrite dans la bibliographie, la soude était solubilisée dans de l'éthanol avant d'être introduite dans le milieu réactionnel. Cette dissolution nécessite au moins douze heures d'agitation continue pour que l'ensemble de la soude passe en solution. Cette étape est un frein à une augmentation de production, consommatrice d'électricité et nécessite donc d'être optimisée. Ainsi, pour permettre une solubilisation plus rapide de la soude, la moitié du volume d'éthanol a été remplacée par de l'eau distillée. La soude est en premier lieu dissoute dans l'eau et l'éthanol est ajouté dans un second temps. Ce changement permet de gagner près de 11 heures d'agitation, sans qu'aucun changement de rendement ou de réactivité ne soit constaté. De plus, la proportion des produits GEiE/DiEP n'est pas modifiée par ce changement. Il est à noter que lors de la substitution totale de l'éthanol par de l'eau, une séparation de phase a lieu durant la synthèse, empêchant la complète réaction de l'épichlorhydrine sur l'*iso*-eugénol. Ainsi, il n'est pas possible de remplacer la totalité de l'éthanol par de l'eau distillée, c'est pourquoi le rapport volumique 1/1 entre l'eau et l'éthanol sera conservé.

3.3.3 RÉDUCTION DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DE LA SYNTHÈSE DU BIOIGÉNOX

Diminution de la quantité d'eau

L'eau constitue le composé qui est de loin le plus employé dans la synthèse du BioIgénox. Ainsi, diminuer les quantités utilisées permettrait une économie de ressource, de retraitement, et d'énergie du fait des plus faibles volumes à mélanger. Premièrement, l'eau est utilisée pour solubiliser le Bu_4NHSO_4 ainsi que le $NaHCO_3$. Ici, la solution préparée est saturée en $NaHCO_3$, et il n'est alors pas possible de diminuer la quantité utilisée. Dans un second temps, elle sert à solubiliser l'Oxone® avant son ajout dans le ballon goutte à goutte via l'utilisation d'une ampoule de coulée. Lors de cette étape, la concentration de la solution aqueuse d'Oxone® a été progressivement augmentée sans qu'une diminution de réactivité ou de rendement ne soit constatée. De plus, il n'a pas été constaté d'élévation de la température du fait de la plus grande concentration du milieu réactionnel. Des synthèses ont été réalisées lors desquelles l'Oxone® a été ajoutée directement, c'est-à-dire sans avoir été solubilisée auparavant. Elle a été incorporée au milieu réactionnel lors de cinq ajouts égaux en masse répartis sur une durée d'une heure. Il n'a pas été constaté de diminution de rendement ou de réactivité. Ainsi, des économies en eau à hauteur de 50 % ont été réalisées sur cette étape d'oxydation des doubles liaisons qui emploie près de 90 % de l'eau nécessaire à la production du BioIgénox. Afin de poursuivre dans cette voie d'optimisation des solvants utilisés, la substitution/diminution du dichlorométhane utilisé va dans le sens des principes de la chimie verte.

Diminution de la quantité de Dichlorométhane

Le dichlorométhane utilisé comme solvant des intermédiaires est un solvant organique pétrosourcé en plus d'être une molécule classée CMR. Le 2-MethylTetraHydroFurane (MTHF) est un solvant fréquemment employé [140, 141] en substitution du DCM, notamment grâce au fait qu'il partage avec le DCM une polarité élevée. De plus, le MTHF est synthétisable à partir de ressources biosourcées, ce qui constitue un avantage certain sur le DCM dans la recherche d'une chimie moins dépendante du pétrole [141, 142]. Ainsi, le DCM a été remplacé par le MTHF en même volume lors de la réaction d'époxydation. Cependant, le remplacement du DCM par le MTHF n'a pas permis de mener à bien la réaction d'époxydation. En effet, l'analyse par RMN de l'intensité des protons propényliques ne montre aucune variation d'intensité. De plus, aucune apparition de protons de fonction époxy n'a été détectée. Il a alors été envisagé de diminuer la quantité de DCM plutôt que de le remplacer. Lors des premières synthèses conduisant à la formation du BioIgénox, 80 mL de DCM étaient utilisés pour traiter 5 g d'intermédiaires. Après une série d'essais, il apparaît que la quantité de DCM utilisée peut être fortement diminuée, et ce, à hauteur de 70%. Au-delà, la faible proportion de phase organique par rapport à la phase aqueuse rend l'extraction délicate et entraîne une diminution de rendement.

Tentatives de substitution de l'Oxone®

L'Oxone® est constitué d'un triple sel de potassium de formule KHSO_5 , $\frac{1}{2} \text{KHSO}_4$, $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$. Ce produit commercial est largement utilisé comme agent d'oxydation en chimie organique, et ici en particulier pour l'oxydation des fonctions propényliques en fonctions oxiranes.

Toutefois, l'Oxone® est un produit relativement cher qu'il est nécessaire d'extraire de la phase aqueuse lors du retraitement des déchets. L'utilisation d'autres réactifs pourrait permettre de diminuer les coûts et l'empreinte écologique. Il a été décrit dans la bibliographie des méthodes traitant de l'époxydation de composés vinyliques par l'intermédiaire d'acide performique et d'hydrogénocarbonate d'ammonium [143, 139]. Dans le premier cas, de l'acide formique et de l'eau oxygénée réagissent pour former de l'acide performique in-situ qui va oxyder les fonctions vinyliques (figure 2.17).

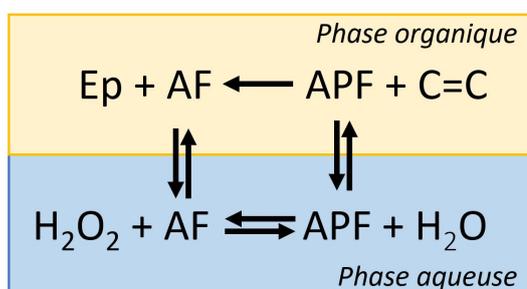
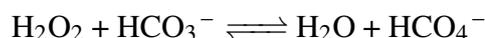


FIGURE 2.17 – Réaction d'époxydation de doubles liaisons carbone-carbone en phase organique par l'acide performique (APF) formé en phase aqueuse par réaction entre l'acide formique et l'eau oxygénée. Traduit de [143]

Dans le second cas, l'hydrogénocarbonate réagit également avec de l'eau oxygénée pour former un ion peroxymonocarbonate de formule HCO_4^- qui se trouve être un oxydant en phase aqueuse :



Les auteurs de travaux sur l'époxydation impliquant l'ion peroxymonopersulfate d'ammonium présentent des rendements d'époxydation très variables en fonction de la position de la double liaison dans la molécule. Pour des doubles liaisons situées sur les extrémités de la molécule, le rendement peut atteindre les 99 %. En revanche, pour des doubles liaisons internes, stériquement encombrées, le rendement chute jusqu'à 20 % [139]. Dans le cas de l'*iso*-eugénol, la double liaison à oxyder est interne. En utilisant le bicarbonate d'ammonium couplé à l'eau oxygénée une très faible époxydation (environ 10 %) des doubles liaisons a été observée en RMN ¹H. De plus, 48 h ont été nécessaires pour atteindre ce faible taux de conversion, et la synthèse implique l'utilisation d'acétonitrile. Au vu de l'allongement de la durée de réaction pour un taux de conversion bien inférieur, cette voie ne semble pas préférable à l'utilisation de l'Oxone®.

Dans le cas de l'époxydation utilisant l'acide formique, aucun signal n'a été détecté permettant de conclure à une époxydation. En effet, par suivi RMN des protons vinyliques,

il n'est pas constaté de diminution de leur intensité. De même, aucun signal attribuable aux protons d'un cycle oxirane n'est détecté.

Au vu des résultats obtenus selon ces deux nouveaux moyens d'époxydation, il est préférable de continuer à utiliser l'Oxone® comme agent oxydant. En effet, les deux stratégies développées ici conduisent à des taux de conversion largement inférieurs pour des temps de réaction bien supérieurs. Afin de poursuivre dans cette voie visant à diminuer les coûts économiques et environnementaux, il a été mené une campagne d'essais ayant pour objectif la diminution de la quantité d'Oxone® utilisée.

Optimisation de la quantité d'Oxone®

La première synthèse décrivant la formation du GEEpiE [111] prévoyait un excès d'Oxone® tel que pour époxyder une mole de l'intermédiaire GEiE, 3 moles d'Oxone® étaient nécessaires. Cet intermédiaire ne comporte qu'une seule fonction vinylique à époxyder, alors que les intermédiaires DiEP en ont deux. Ainsi, lors des premiers essais reprenant le protocole décrit dans la bibliographie [111], le rapport $R = \frac{n_{\text{Oxone}}}{n_{\text{C=C}}}$ était d'environ 3.

L'époxydation utilisant l'Oxone® suit le mécanisme de l'époxydation de Shi, dont le mécanisme est décrit figure 2.18.

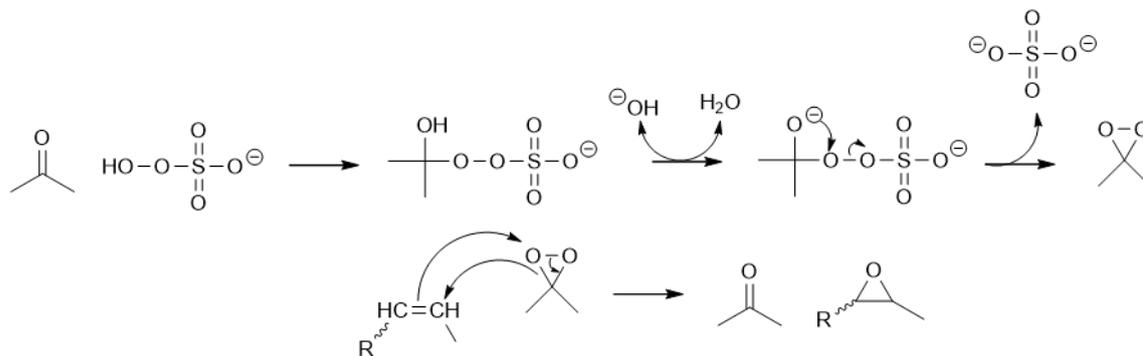


FIGURE 2.18 – Mécanisme de la réaction de Shi.

La première étape consiste en l'addition nucléophile de l'Oxone® sur l'acétone pour donner lieu à la formation d'un intermédiaire dit intermédiaire de Criegee. La seconde étape a lieu en condition basique, et est suivie d'un départ du groupement sulfate. Le groupement dioxirane résultant va alors réagir avec la double liaison C=C en oxydant l'alcène, et régénérant l'acétone de départ. L'intermédiaire de Criegee formé lors de la première étape peut être à l'origine de réactions parasites, et en particulier la réaction de Baeyer-Villiger. Lors de cette réaction, l'acétone est oxydée en ester par réaction avec l'intermédiaire de Criegee qui n'est alors pas utilisé pour oxyder les fonctions vinyliques. Ainsi, il est nécessaire d'être en excès d'Oxone lors de l'époxydation de fonctions vinyliques.

Dans le but de diminuer les coûts et les impacts environnementaux de la synthèse, il est intéressant de travailler à diminuer cette quantité d'Oxone® afin que la quantité utilisée soit juste suffisante à l'oxydation des doubles liaisons en prenant en compte les réactions secondaires. En effet, l'Oxone® utilisé se retrouve en fin de synthèse dans les

eaux à retraiter, et l'allègement de cette étape de retraitement sera bénéfique d'un point de vue environnemental. Ainsi, une série d'essais a permis de déterminer qu'un rapport R = 1,8 était suffisant pour époxyder l'ensemble des liaisons vinyliques sans allongement du temps de réaction ni diminution du rendement. Malheureusement, cette amélioration ne se traduira pas par une diminution des impacts mesurés lors de l'ACV du fait de l'absence de l'Oxone dans la base de données. En revanche, l'Oxone était au départ ajouté dans le milieu réactionnel refroidi à 0 °C par un bain glacé. Cette étape de refroidissement a été supprimée pour permettre une économie d'énergie qui impactera les résultats de l'ACV.

3.3.4 INFLUENCE DES MODIFICATIONS DU PROTOCOLE SUR LES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

Suite aux modifications apportées au protocole, une nouvelle analyse du cycle de vie a été menée. Les données utilisées pour la réalisation de cette étude sont regroupées dans le tableau 2.3 et les résultats de l'ACV sont donnés tableau 2.4.

BioIgénol		BioIgénox	
Synthèse		Synthèse	
Produits	Quantité	Produits	Quantité
NaOH	307 g	BioIgenol	1 038 g
Ethanol	1 L	Eau	30 L
Eau	1 L	Dichloromethane	2 L
<i>iso</i> -eugénol	1 250 g	<i>NaHCO</i> ₃	1 500 g
Epichlorhydrine	1,2 L	<i>Bu</i> ₄ <i>NHSO</i> ₄	78 g
<i>MgSO</i> ₄	150 g	Acetone	2 L
Argon	NA	Oxone	2 700 g
Lavage		Lavage	
Eau	2 L	Eau	2 L
Saumure	2 L	Saumure	2 L
Dichloromethane	0,5 L	<i>MgSO</i> ₄	150 g
Résultat		Résultat	
BioIgénol	1 038 g	BioIgénox	1 000 g

TABLE 2.3 – Quantités de réactifs utilisés permettant la production d'un kilo de BioIgénox après optimisation du protocole (données extrapolées de synthèses permettant la production de 100 g et 48 g de BioIgénol et BioIgénox respectivement).

Indicateur	Valeur	$\frac{\text{ValeurProtocoleOptimis}}{\text{Valeurprotocolenonoptimis}}$
Changement climatique	2.10E+01 kg CO2 eq.	47%
Formation de particules fines	3.65E-02 kg PM2.5 eq.	45%
Epuisement des ressources fossiles	1.19E+01 kg oil eq.	55%
Consommation d'eau douce	6.31E-01 m3	46%
Ecotoxicité - Eau douce	1.60E-01 kg 1,4 DB eq.	47%
Eutrophisation de l'eau douce	6.78E-03 kg P eq.	51%
Toxicité humaine - cancer	8.40E-01 kg 1,4 DB eq.	46%
Toxicité humaine - hors cancer	2.15E+01 kg 1,4 DB eq.	49%
Radiation ionisante	1.68E+00 kBq Co-60 eq. dans l'air	63%
Occupation des sols	1.82E+00 Annual crop eq.·y	32%
Ecotoxicité marine	2.29E-01 kg 1,4 DB eq.	48%
Eutrophisation marine	1.65E-03 kg N eq.	35%
Epuisement des métaux	6.40E-02 kg Cu eq.	54%
Formation photochimique d'ozone - Ecosystèmes	4.97E-02 kg NOx eq.	42%
Formation photochimique d'ozone - Santé humaine	4.74E-02 kg NOx eq.	42%
Epuisement de l'ozone stratosphérique	2.34E-05 kg CFC-11 eq.	14%
Acidification terrestre	8.39E-02 kg SO2 eq.	43%
Ecotoxicité terrestre	5.37E+01 kg 1,4 DB eq.	49%

TABLE 2.4 – Résultats de l'ACV pour la production d'un kilogramme de BioIgénox selon le protocole optimisé et comparaison avec le protocole non optimisé

Les différents changements apportés au protocole ont ainsi permis d'améliorer les résultats d'ACV sur tous les indicateurs analysés qui sont en moyenne divisés par deux. Ces économies d'impact environnemental se traduisent également par une diminution des coûts du fait des économies de réactifs, de temps et de consommation énergétique. À titre de comparaison, une ACV a été réalisée sur la production d'un kilo de DGEBA (figure 2.19). Les résultats de cette comparaison sont à prendre avec précaution. En effet, les ACV dont les résultats sont ici exposés sont un outil d'aide à la décision dans la démarche d'optimisation de la synthèse. En effet, le protocole permettant la production d'un kilogramme de DGEBA est le fruit d'un procédé industriel établi et optimisé pour la production de grandes quantités de DGEBA pour lesquels les circuits d'approvisionnement de ressources ont été optimisés. Pour le BioIgénox, les données utilisées résultent de l'extrapolation de synthèse optimisée pour produire 50 g de résine, et tout laisse à penser que l'augmentation d'échelle pourrait changer complètement les résultats de l'ACV.

Il apparaît que les résultats de l'ACV du BioIgénox sont en moyenne 5 fois supérieurs aux résultats de la DGEBA. Seuls les indicateurs traduisant l'écotoxicité sur l'eau douce et l'écotoxicité marine sont en faveur du BioIgénox. À ces résultats, il faut encore ajouter aux impacts imputables au BioIgénox le poids de l'Oxone et de l'*iso*-eugénol, qui ne sont pas inclus dans la base de données utilisée pour la réalisation de l'ACV. L'inclusion de ces deux réactifs alourdira encore certainement le score de la résine biosourcée. Malgré les réserves importantes quant à la pertinence de la comparaison, ce résultat intermédiaire illustre néanmoins la difficulté que représente le développement de nouvelles résines dérivées de la biomasse à faible impact environnemental.

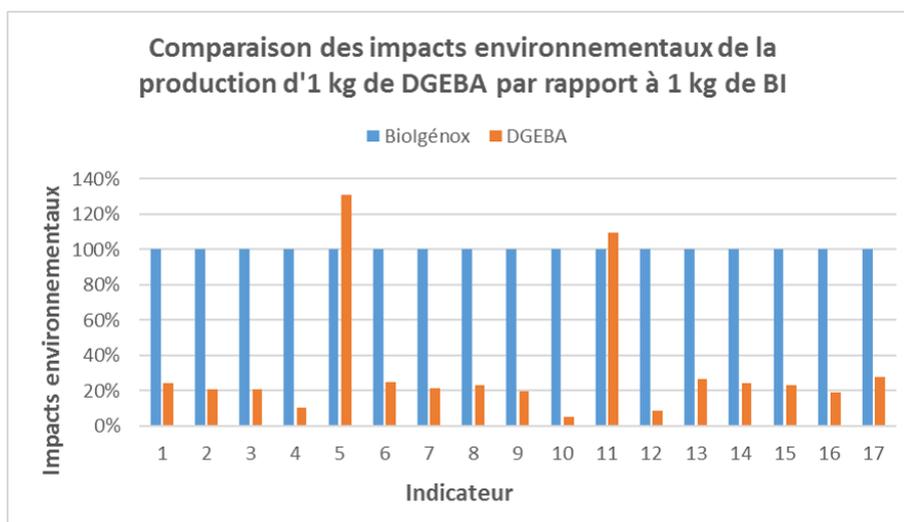


FIGURE 2.19 – Comparaison des impacts environnementaux de la production d'1 kg de DGEBA par rapport à 1 kg de BI. 1 : Changement climatique, 2 : Formation de particules fines, 3 : Epuisement des ressources fossiles, 4 : Consommation d'eau douce, 5 : Ecotoxicité - Eau douce, 6 : Eutrophisation de l'eau douce, 7 : Toxicité humaine - cancer, 8 : Toxicité humaine - hors cancer, 9 : Radiation ionisante, 10 : Occupation des sols, 11 : Ecotoxicité marine, 12 : Eutrophisation marine, 13 : Epuisement des métaux, 14 : Formation photochimique d'ozone - Ecosystèmes, 15 : Formation photochimique d'ozone - Santé humaine, 16 : Acidification terrestre, 17 : Ecotoxicité terrestre.

3.4 ESSAIS DE TOXICOLOGIE

Les effets agonistes et antagonistes de l'*iso*-eugénol, du GEiE et du BioIgénox ont été étudiés sur l'expression de la luciférase dans les différentes lignées cellulaires. À titre de comparaison, le BPA et le DGEBA ont également été testés sur le récepteur d'œstrogène ER α . Un agoniste est une molécule qui se lie à un site spécifique sur un récepteur et active ce dernier de façon telle que le récepteur produise son effet physiologique. Un antagoniste est une molécule qui se lie au même site spécifique sur un récepteur et, en empêchant la liaison d'une autre molécule sur le récepteur, empêche l'activation du récepteur et son mécanisme physiologique.

Ces effets agonistes et antagonistes de l'*iso*-eugénol, du GEiE et du BioIgénox ont été analysés sur le récepteur des œstrogènes α et sur le récepteur des xénobiotiques PXR. L'effet est quantifié par mesure de l'activité de la luciférase sur les lignées cellulaires. Les résultats sont regroupés figure 2.20.

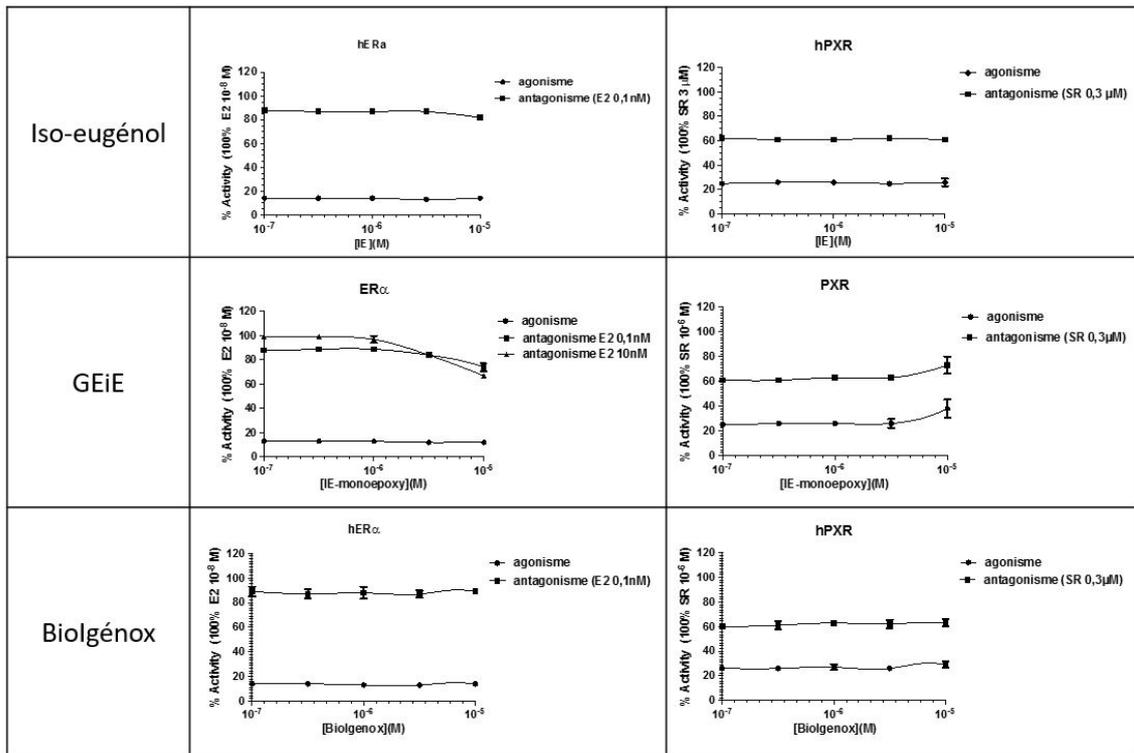


FIGURE 2.20 – Effet agoniste et antagoniste de l'*iso*-eugénol, du GEiE et du BioIgénox sur les récepteurs œstrogène et xénobiotique.

Pour déterminer l'existence d'un effet agoniste d'une molécule sur un récepteur, ce dernier est placé dans des conditions où il est faiblement activé. Lors de l'introduction de la molécule, une augmentation de l'activité est alors recherchée. À l'inverse, pour mettre en évidence un effet antagoniste, l'activité est élevée avant introduction de la molécule. Si la molécule est un antagoniste, une décroissance de l'activité doit être observée.

Les données rapportées sont les résultats obtenus sur les lignées exprimant les récepteurs d'œstrogène et xénobiotique, les molécules étudiées n'ont pas eu d'effet sur les

lignées témoins ne présentant pas ces récepteurs. Aucun effet de l'*iso*-eugénol n'a été constaté sur les récepteurs étudiés, et il en est de même pour le BioIgénox. En revanche, le GEiE pourrait être légèrement actif sur le récepteur xénobiotique aux très fortes concentrations (10 μ M). Aucun effet du GEiE n'a en revanche été détecté sur le récepteur d'œstrogène ER α .

Ainsi, cette étude a permis de s'assurer de la non-toxicité du BioIgénox sur les récepteurs testés. Il peut alors être proposé comme une alternative pertinente, biosourcée et non toxique, au DGEBA. À titre de comparaison, la figure suivante (2.21) montre les effets agonistes et antagonistes du Bisphénol A (BPA), du DGEBA et du BioIgénox (BI). Le BPA est une molécule utilisée dans la synthèse du DGEBA, il peut éventuellement aussi se retrouver après dégradation du monomère époxy. Le BPA est un agoniste partiel du récepteur ER α . L'effet agoniste est mis en évidence par l'augmentation de l'expression de la luciférase. L'effet antagoniste du BPA est lui mis en évidence par une diminution de l'activité de la luciférase obtenue en présence d'estradiol (E2 0,1 nM). Aucun effet (ant)agoniste n'est détecté sur le DGEBA et le BI. Bien que le DGEBA ne présente pas un effet de perturbateur endocrinien, sa dégradation peut donner lieu à la formation de BPA, molécule dont l'effet perturbateur endocrinien est fortement suspecté. Le BioIgénox utilisé dans la suite de l'étude n'a ainsi aucune activité sur les récepteurs testés.

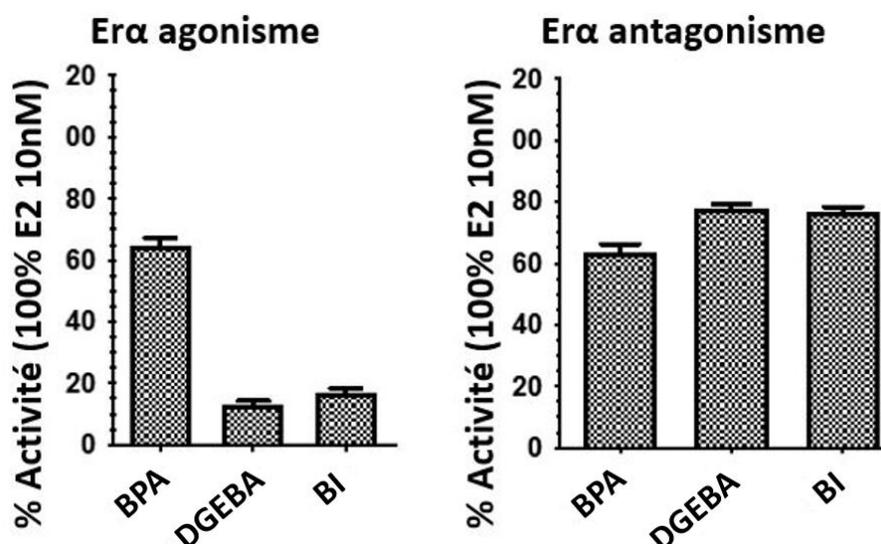


FIGURE 2.21 – Effet agoniste et antagoniste du Bisphénol A (BPA), du DGEBA et du BioIgénox (BI) sur le récepteur ER α . Les cellules ont été incubées 16 h en présence de BPA/DGEBA/BI à hauteur de 10 μ M.

3.5 DOSAGE DES FONCTIONS ÉPOXY

Afin de déterminer avec précision la composition du BioIgénox, il a été réalisé le dosage des fonctions époxy. Le protocole utilisé est dicté par la norme D 1652-97 de l'ATSM, norme largement utilisée. Le dosage a été mené sur le GEiE, le BioIgénox et le BioIgénox.

La méthode permet de déterminer le pourcentage massique d'époxy de la résine testée, noté E. Par exemple, pour une résine composée exclusivement de DGEBA monomère, le E vaut

$$E_{DGEBA} = \frac{\text{Nombre de groupe epoxy} * \text{masse molaire du groupe epoxy}}{\text{Masse molaire DGEBA}} = \frac{2 * 43}{340} = 25,29\%$$

Le BioIgénox est un mélange de monomères dont le pourcentage massique d'époxy est tel que :

$$\begin{cases} E_{GEEpiE} = \frac{1 * 43 + 1 * 42}{236,27} = 35,98\% \\ E_{DiEpiE} = \frac{2 * 42}{416,47} = 20,17\% \end{cases}$$

Ainsi, le pourcentage massique d'époxy déterminé par le dosage chimique permettra de déterminer la proportion de chaque monomère, et donc la masse molaire du BioIgénox.

$$M_{BioIgenox} = x_1 * M_{GEEpiE} + x_2 * M_{DiEpiE}$$

Une estimation des proportions de GEEpiE (x_1) et DiEpiE1/DiEpiE2 (x_2) ayant été réalisée par RMN (section 3.2) elle permet également de calculer une masse molaire moyenne de monomère diépoxy. Ainsi les valeurs de masse molaire déterminées par ces deux méthodes seront comparées.

Ce dosage chimique a été réalisé sur 6 lots de BioIgénox issus de synthèses différentes. La mesure est réalisée deux fois par lot. Les résultats des mesures de E, les masses molaires calculées à partir de E et les masses molaires déterminées par RMN sont regroupées dans le tableau 2.5.

Lot de BioIgénex	E (%)			M (g/mol)			
	Dosage 1	Dosage 2	Moyenne	Dosage 1	Dosage 2	Moyenne	RMN
A	23	23	23 ± 3	385	389	387 ± 22	292 ± 6
B	23	26	25 ± 3	380	349	365 ± 22	299 ± 6
C	23	27	25 ± 3	380	337	359 ± 22	303 ± 6
D	17	22	19 ± 3	Impossible	401	401 ± 22	308 ± 6
E	19	25	22 ± 3	Impossible	365	365 ± 22	287 ± 6
F	16	19	18 ± 3	Impossible	Impossible	Impossible	298 ± 6

TABLE 2.5 – Résultats des dosages chimiques et RMN permettant le calcul de la masse molaire des lots de BioIgénex testés.

Les incertitudes renseignées dans le tableau ont été déterminées comme suit :

- E : plus grand écart à la moyenne obtenu.
- M (dosage) : plus grand écart à la moyenne obtenu.
- M (RMN) : incertitude statistique déterminée par répétition de mesures sur un même lot.

Plusieurs points sont à mentionner quant au résultat de ces dosages. Premièrement, la méthode de détermination par RMN donne des résultats de masse molaire relativement proches les uns des autres, centrés autour de 300 g.mol^{-1} . Ce résultat est conforme à ce qui est attendu. En effet, tous les lots ont été réalisés selon le même protocole, et les différences peuvent s'expliquer par une légère variation dans la vitesse d'ajout de l'épichlorhydrine lors de la synthèse du BioIgénol, entraînant une variation dans les proportions entre GEiE et DiEP.

En revanche, les dosages chimiques donnent des résultats peu cohérents. Parmi les douze essais, un tiers (Les lots B, C et D lors du premier essai, et le lot B lors du second essai) des pourcentages massiques en époxy mesurés ne permettent pas de déterminer une masse molaire correspondant à un mélange de GEEpiE et de DiEP. En effet, les densités en époxy mesurées sont hors de l'intervalle attendu. Les variations intra-lots sont également importantes et peuvent représenter plusieurs dizaines de g.mol^{-1} (lot E et F). Il se trouve qu'au niveau du dosage chimique, la norme renseigne sur un écart maximal entre deux valeurs de E obtenues sur un même échantillon par un même opérateur de 1,22 % maximum. Cette incertitude n'est pas respectée ici. Ces incohérences constatées sur le BioIgénox posent question, d'autant que le protocole décrit par la norme a été validé au préalable sur le DGEBA monomère avec une erreur sur la densité en époxy de seulement 0,5 % soit bien inférieure au 1,22 % de la norme. Une différence entre le DGEBA et le BioIgénox est que les époxy du DGEBA sont toutes externes, alors qu'elles sont pour la plupart internes dans le BioIgénox. Cet encombrement plus important pourrait être un frein à l'ouverture de ces oxiranes et permet d'expliquer des valeurs de masses molaires toujours plus élevées lorsque mesurées par dosage chimique. Cependant, cette hypothèse semble ne pas tenir du fait que la norme a déjà été appliquée avec succès à de la lignine époxydée dont les groupements époxy sont bien plus encombrés stériquement. Reste que le BioIgénox n'a pas subi d'étape de purification, et qu'il contient certainement des impuretés liées aux étapes de synthèse. La réalisation de cette étape de purification (par colonne chromatographique par exemple) en vue d'appliquer la norme n'est pas envisageable, car cela risquerait de modifier les proportions du mélange par élimination de tout ou partie d'un des monomères.

Une autre méthode a alors été envisagée pour parvenir à déterminer avec précision les proportions de GEEpiE et DiEpiE dans le BioIgénox. Cette méthode repose sur le dosage des époxy du BioIgénol, avant l'étape d'époxydation. Le BioIgénol ne présente qu'une seule époxy externe sur le GEiE. En faisant l'hypothèse que les proportions GEiE/DiEP sont les mêmes que les proportions GEEpiE/DiEpiE, ce dosage permettrait de déterminer la masse molaire équivalente du mélange.

Ainsi, le dosage chimique a été réalisé à trois reprises sur un lot de BioIgénol. Les trois essais réalisés respectent l'incertitude de la norme, avec une variation de 0,1 %. La masse

molaire ainsi estimée est de $228 \pm 10 \text{ g.mol}^{-1}$ avec :

$$\begin{cases} x_1 = 95\% \\ x_2 = 5\% \end{cases}$$

Parallèlement, la masse molaire déterminée par RMN sur ce même lot de BioIgénol permet d'estimer une masse molaire de $242 \pm 5 \text{ g.mol}^{-1}$ avec :

$$\begin{cases} x_1 = 87\% \\ x_2 = 13\% \end{cases}$$

En prenant en compte ces marges d'erreur, les masses molaires déterminées en RMN et par le dosage chimique concordent pour le BioIgénol. Ainsi, du fait de la plus grande rapidité de l'analyse RMN vis-à-vis du dosage chimique, et du fait que les masses molaires déterminées par les deux techniques concordent, la détermination de la masse molaire sera, par la suite, réalisée exclusivement sur la base de la RMN.

3.6 POLYMÉRISATION DU BIOIGÉNOX

Cette section a pour objectif d'étudier la réaction de polymérisation du BioIgénox précédemment caractérisé. La réticulation sera menée par réaction entre l'époxy et un durcisseur de type anhydride d'acide. Premièrement, différents ratios époxy/anhydride seront étudiés afin de déterminer le rapport optimal. La T_g des polyépoxydes résultants sera mesurée tout comme les modules de stockage et de perte. Ces informations permettront de déterminer le ratio BioIgénox/durcisseur donnant la densité de réticulation la plus élevée.

3.6.1 DÉTERMINATION DES CONDITIONS DE POLYMÉRISATION DU SYSTÈME BIOIGÉNOX/ANHYDRIDE CAMPHORIQUE

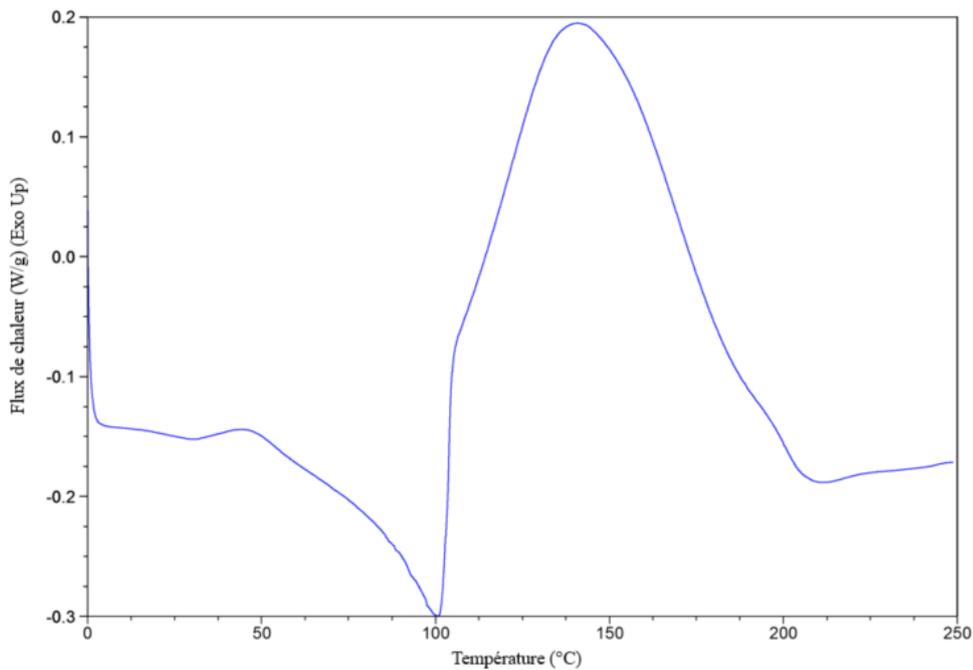
Selon la réaction de polymérisation ayant lieu entre un anhydride et un monomère diépoxy décrite au chapitre précédent (section 3.1.3) il faut, pour être en conditions stœchiométriques, introduire le même nombre de moles de fonctions anhydrides et de fonctions époxy. Cependant, ce rapport ne prend pas en compte les réactions secondaires pouvant se produire lors de la polymérisation. Ainsi, un plus grand nombre de fonctions époxy pourrait être consommé par rapport aux fonctions anhydrides, notamment du fait de l'occurrence de réaction d'homopolymérisation de l'époxy. L'optimisation du rapport époxy/anhydride permet d'atteindre des propriétés thermomécaniques élevées [144, 145]. Dans le but de déterminer ce rapport idéal, des mélanges BioIgénox / Anhydride Camphorique (AC) / DMID ayant des rapports molaires fonction époxy/fonction anhydride/DMID variant de 1/0,5/0,025 à 1/1/0,025 ont été préparés (Tableau 2.6), puis leur réticulation a été étudiée en DSC en imposant une rampe de température de $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ entre 20 et 200 $^\circ\text{C}$. Le thermogramme de la formulation 1/0,8/0,025 est donné figure 2.22, et le comparatif des thermogrammes de polymérisation en fonction du ratio ep/AC est donné figure 2.23.

Sur le thermogramme présenté en figure 2.22, deux phénomènes sont observables. Le premier concerne la zone entre 50 et 100 $^\circ\text{C}$ dans laquelle un pic endothermique (dirigé

Rapport molaire fonctions époxy/anhydride						
	1/0,5	1/0,6	1/0,7	1/0,8	1/0,9	1/1
BI* (mg)	2,64	2,44	2,63	3,03	2,84	2,73
AC (mg)	1,57	1,72	2,16	2,86	3,01	3,26

*Les échantillons utilisés avaient un ratio molaire GEEpiE/DiEpiE de 1,5/1.

TABLE 2.6 – Formulation des échantillons étudiés

FIGURE 2.22 – Thermogramme de polymérisation de la formulation BI/AC/DMIA 1/0,8/0,025 (première montée en température à 5 °C.min⁻¹).

vers le bas) est observé. Il traduit la fusion du mélange résine/durcisseur, due en particulier au fait que le durcisseur (ici l'AC) présente une température de fusion de 225 °C. Il est à noter que l'observation de ce pic étant due à la présence d'AC, l'aire de ce pic augmente avec le ratio fonction anhydride/fonction époxy.

La seconde zone qui nous intéresse est située entre 100 °C et 190 °C. Un pic exothermique (dirigé vers le haut) est alors observable et est attribué à la réaction de réticulation. En raison du chevauchement des phénomènes de fusion et de réticulations dans la zone de température avoisinant les 100 °C, la mesure des enthalpies est impossible. De plus, lors de la préparation de l'échantillon, il est nécessaire de porter le mélange époxy/anhydride/catalyseur à une température d'environ 100 °C pour obtenir un mélange homogène. D'après le thermogramme, la polymérisation débute certainement, ainsi l'enthalpie de réticulation qui pourrait être mesurée en DSC sous-estimerait la valeur réelle d'enthalpie de réaction. Ainsi l'étude de la polymérisation présentée en figure 2.23 ne permet pas de déterminer les enthalpies de polymérisation.

Quel que soit le ratio utilisé, la température pour laquelle le maximum de chaleur est

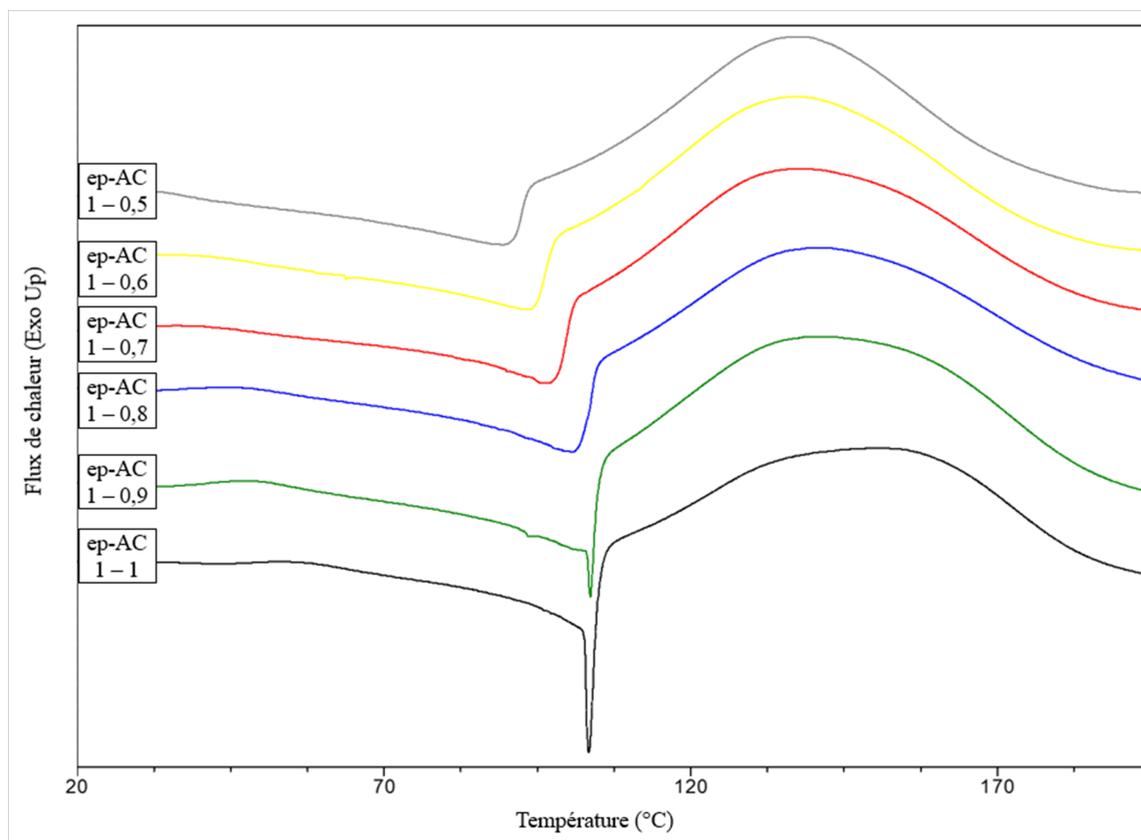


FIGURE 2.23 – Thermogramme de la polymérisation de mélanges BI/AC/DMID de rapports molaire époxy/AC/0,025 (première montée en température à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

dégagée par la réticulation est toujours mesurée à $140 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette constatation est attendue, du fait que la réaction observée est la même quelque soit le ratio employé. La mesure de la chaleur libérée lors de la réticulation aurait été une donnée intéressante, permettant de déterminer le ratio molaire époxy/anhydride présentant une densité de réticulation la plus importante.

La température de polymérisation de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ que présente le système BioIgénox/Anhydride Camphorique/DMID reste en deçà de la température fixée par le cahier des charges. Il est en effet nécessaire de ne pas dépasser les $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, au risque de dégrader les fibres végétales qui seront employées lors de la mise en œuvre du composite. Le début de la polymérisation ayant lieu autour des $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, nous nous proposons alors d'effectuer la réticulation des échantillons avec une première étape à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ suivie d'une post-cuisson à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de compléter la réaction de polymérisation. Cette température est compatible avec l'emploi de fibres végétales qui ne devraient pas être endommagées par l'effet de la chaleur.

Après avoir étudié l'influence du ratio sur les thermogrammes de polymérisation, il est opportun de vérifier son effet sur les propriétés du matériau. En effet, le ratio époxy/anhydride affecte essentiellement la densité de réticulation induisant des variations dans le comportement thermomécanique du matériau.

L'analyse des échantillons en DSC a permis de choisir les conditions de température qui seront adoptées pour la réticulation du système BioIgénox, Anhydride Camphorique et DiMéthylImidazole (BI-AC-DMID). Cependant, la préparation des échantillons étudiés en DSC ne comprend que quelques milligrammes, et ne permet pas de s'affranchir d'éventuels problèmes de manque d'homogénéité. Ainsi, de nouveaux échantillons plus volumineux (de l'ordre de quelques grammes) ont été préparés pour être polymérisés en étuve. Ces échantillons, plus homogènes sont polymérisés en étuve pendant 45 minutes à 120 °C, suivi d'une heure à 150 °C. Une fois réticulés, les polyépoxydes sont analysés en DSC afin de déterminer leur température de transition vitreuse. Les résultats sont regroupés en figure 2.24.

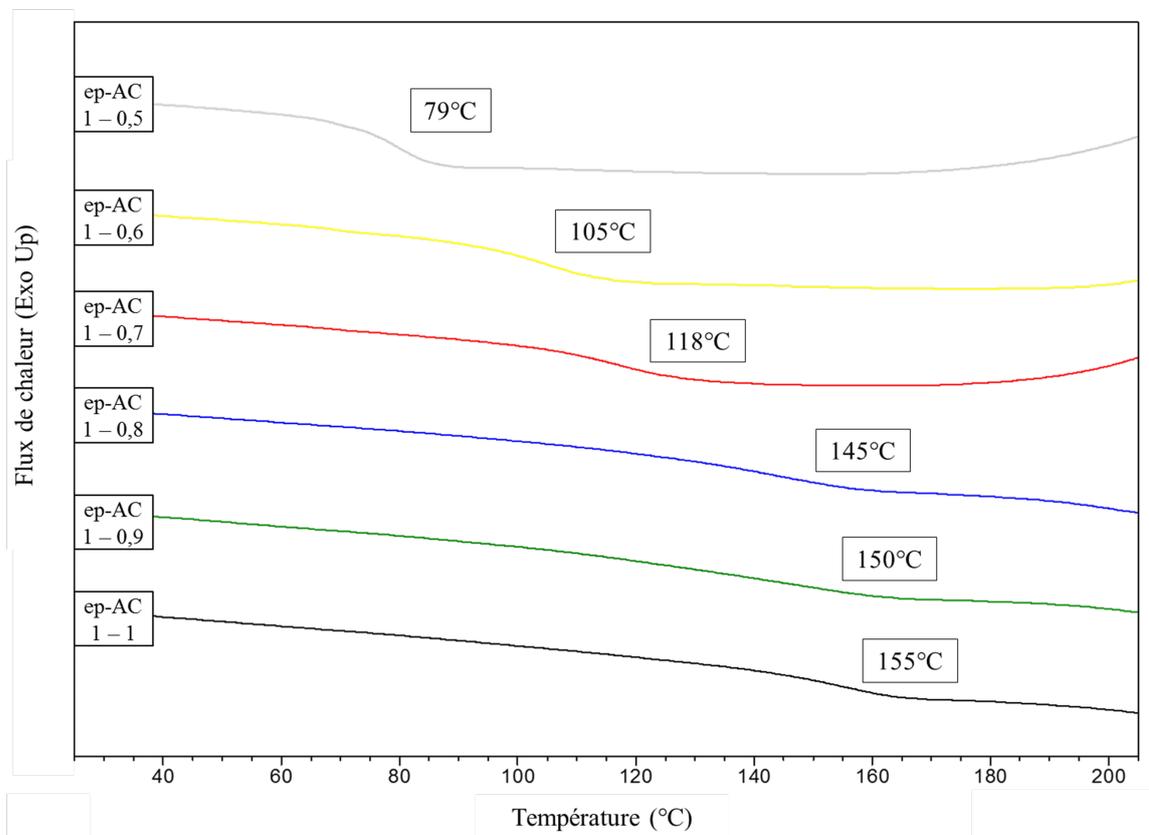


FIGURE 2.24 – Effet du ratio époxy/AC sur la température de transition vitreuse déterminée par DSC (deuxième montée en température à 5 °C.min⁻¹).

L'analyse DSC des échantillons polymérisés en étuve ne présente aucun pic exothermique, signe que la polymérisation est complète. Les températures de transition vitreuse augmentent rapidement lorsque le rapport fonction époxy/fonction anhydride passe de 1/0,5 à 1/0,8. Pour les rapports 1/0,8, 1/0,9 et 1/1, la température de transition vitreuse se stabilise autour des 150 °C, soit 75 °C de plus que la T_g mesurée pour le rapport 1/0,5. Les températures de transition vitreuse mesurées augmentent lorsque l'on tend vers le rapport stœchiométrique. Ainsi, les réactions parasites comme l'homopolymérisation semblent être marginales dans ce système et dans les conditions opératoires adoptées.

L'augmentation de la T_g traduit l'augmentation de la densité de réticulation des poly-époxydes. Cependant, la DSC n'est pas la meilleure technique pour accéder à la T_g des matériaux très densément réticulés. Il est alors préférable d'utiliser la DMA qui est 10 à 100 fois plus sensible [133]. De plus, la très faible masse des échantillons analysés en DSC rend cet essai sensible aux inhomogénéités de mélange. L'essai DMA est quant à lui un essai macroscopique, permettant d'accéder également aux autres propriétés décrites dans le cahier des charges. Ainsi, les données brutes des analyses DMA ont permis de déterminer la température de transition vitreuse de trois manières différentes : le maximum de la dérivée de E' , le maximum de E'' et le maximum de $\tan(\delta)$. L'ensemble de ces valeurs, ainsi que les T_g déterminées par DSC est regroupé dans le tableau 2.7.

ep/AC	Max. de la dérivée de E'	Max. de E''	Max $\tan(\delta)$	T_g DSC
	°C	°C	°C	Rampe 5 °C.min ⁻¹ °C
1/0,5	70 ± 2	75 ± 2	90 ± 2	80 ± 2
1/0,6	85 ± 2	95 ± 2	115 ± 2	105 ± 2
1/0,7	110 ± 2	115 ± 2	130 ± 2	120 ± 2
1/0,8	110 ± 2	110 ± 2	130 ± 2	145 ± 2
1/0,9	140 ± 2	145 ± 2	165 ± 2	150 ± 2
1/1	145 ± 2	145 ± 2	160 ± 2	155 ± 2

TABLE 2.7 – Température de transition vitreuse des matériaux polyépoxy.

Pour chaque formulation testée en DMA le module de conservation à 40 °C, l'amplitude maximale de la capacité d'amortissement ainsi que la température correspondante ont été mesurés, et il a été calculé la densité de réticulation. Lors du calcul, la T_g a été prise comme le maximum de $\tan(\delta)$. La densité de réticulation est ici définie par M_c comme étant la masse molaire entre deux nœuds. Ainsi, plus M_c est faible, plus le réseau est densément réticulé.

Les températures de transition vitreuse mesurées diffèrent en fonction de la méthode utilisée, avec parfois des écarts de plus de 30 °C. Cependant, la même tendance apparaît : la T_g augmente avec le ratio époxy/AC pour des ratios allant de 1/0,5 à 1/0,9, avant de se stabiliser. Cet effet du ratio sur la température de transition vitreuse a été observé sur des systèmes époxy/amine [146, 147, 148].

L'effet du rapport molaire sur la température de transition vitreuse provient de la différence de densité de réticulation qui résulte du changement de ratio époxy/AC. Au fur et à mesure que ce ratio dévie de la valeur idéale, la densité de réticulation diminue. Les analyses DMA ont permis de déterminer les densités de réticulation des différentes formulations [57] 2.8.

ep/AC	E' à 40 °C GPa	Max. tan(δ) °C*	Amplitude	Tg + 30 °C	E' à Tg + 30 °C MPa	Mc g/mol	Gonflement
1/0,5	2,57	90 ± 2	2,11	120 ± 2	1.26	950	180
1/0,6	2,62	115 ± 2	1,29	145 ± 2	7.11	203	79
1/0,7	2,60	130 ± 2	1,23	160 ± 2	8.76	182	54
1/0,8	2,41	130 ± 2	0,84	160 ± 2	12.1	143	55
1/0,9	2,23	165 ± 2	0,75	195 ± 2	14.2	148	36
1/1	2,27	160 ± 2	0,84	190 ± 2	17.6	117	35

* La Tg est prise ici au maximum de tan(δ)

TABLE 2.8 – Évolution du taux de réticulation avec le ratio époxy/AC

Des essais de gonflements ont été réalisés par immersion d'échantillons d'environ 0,5 g dans du THF durant 48 h à température ambiante. La diffusion d'un solvant dans le réseau polymère d'un thermodurcissable est dépendante de sa densité de réticulation. Plus le réseau sera densément réticulé, moins le solvant parviendra à imprégner le matériau [149, 150]. Les résultats des essais de gonflement sont en accord avec les calculs de densité de réticulation et montrent une augmentation de la densité de réticulation avec le ratio ep/AC. Cette augmentation est due au fait que les proportions de fonctions époxy et anhydride tendent vers une valeur qui est celle d'un rapport idéal.

Logiquement, la température de transition vitreuse du matériau augmente avec la densité de réticulation, et c'est ce qui est observé ici. La diminution de la capacité d'amortissement des matériaux confirme le fait que les polyépoxy obtenus sont de plus en plus densément réticulés quand le ratio molaire fonction époxy/fonction anhydride tend vers 1/1. Les réactions d'homopolymérisation de l'époxy semblent être marginales dans le système qui nous intéresse.

Les modules élastiques mesurés à 40 °C sont supérieurs aux 2 GPa fixé dans le cahier des charges initial. La T_g déterminée au maximum de $\tan(\delta)$ augmente avec le ratio, pour passer de 90 °C à plus de 160 °C. Cette augmentation de la T_g suit l'évolution de la densité de réticulation, qui passe 0,7 mol.cm⁻³ à 4,58 mol.cm⁻³ pour les ratios 1/0.5 et 1/1 respectivement. Les mesures de gonflement et de T_g sont cohérentes. Cependant, du fait de l'augmentation de la densité de réticulation, une élévation du module de conservation serait attendue. Cette constatation est bien visible sur la figure 2.25, qui regroupe l'ensemble des courbes issues des essais DMA (E' , E'' , $\tan(\delta)$ et Cole-Cole).

Les courbes de module élastique en fonction de la température présentent trois zones distinctes, la première consiste en la décroissance régulière du module avec la température. Vient ensuite une zone où les propriétés mécaniques sont fortement diminuées du fait du passage de la température de transition vitreuse. Enfin, la dernière zone donne le module élastique du matériau au-delà de sa T_g . Le module de perte augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum lors du passage de la T_g , avant de décroître à nouveau.

Le facteur d'amortissement suit l'évolution du module de perte, avec un décalage vers les basses températures. L'amplitude maximale renseigne sur la capacité d'amortissement, et la température correspondante est assimilée à la T_g .

Cependant, de manière contre-intuitive, les systèmes les plus densément réticulés et ayant les T_g les plus élevées voient leur module élastique mesuré à 40 °C diminuer. Cette observation peut être expliquée par le fait qu'avec une faible densité de réticulation, certaines molécules du réactif en excès s'intercalent entre les chaînes du réseau polymère, en remplissant le volume libre. Leur présence favorise alors les interactions entre les chaînes et induit alors une augmentation du module élastique. Lorsque la densité de réticulation augmente, il y a peu de molécules n'ayant pas réagi. Leur absence diminue l'interaction entre les chaînes polymères et diminue alors la rigidité. Cet effet a déjà été observé, mais pour des systèmes époxy/amine pour lesquels le rapport molaire entre les espèces réactives n'était pas optimal. Les molécules n'ayant pas réagi occupent alors le volume libre, et permettent d'augmenter les interactions entre les chaînes, et donc d'augmenter la rigidité globale du matériau [145, 147, 148]. La perte de rigidité entraînée par cet effet reste cependant modérée, et les valeurs de module mesurées restent supérieures à 2,2 GPa. Pour

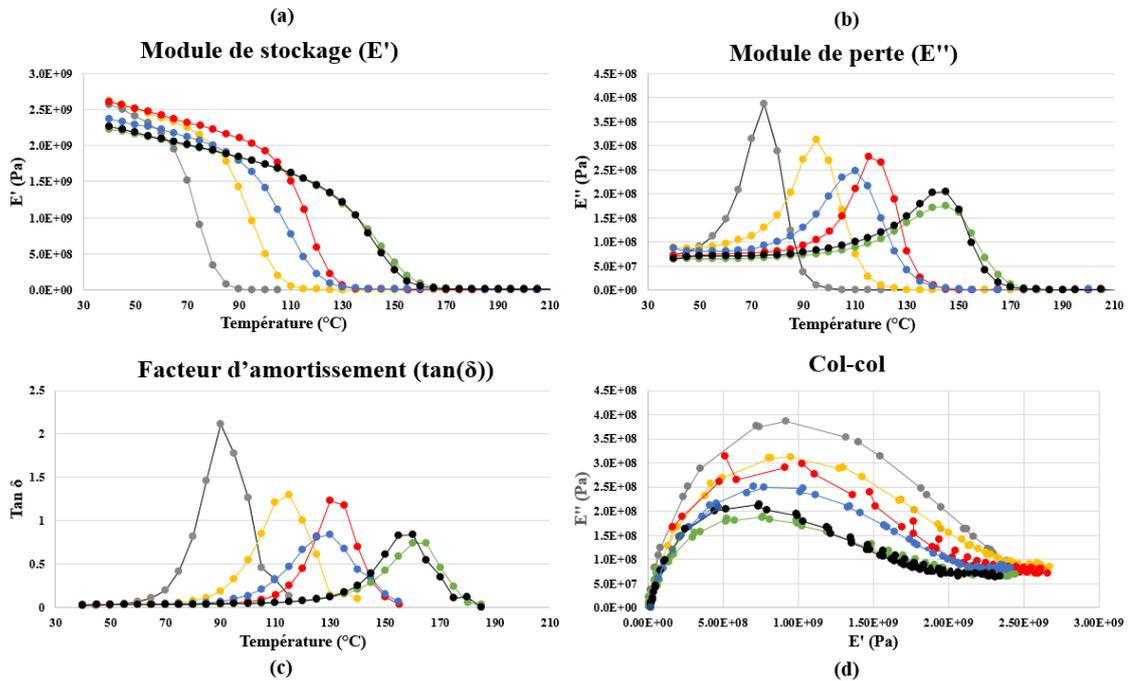


FIGURE 2.25 – Module élastique (a), module de perte (b), amortissement (c) et digramme Cole-Cole (d) pour les formulations ep/AC/DMIA (1/X/0,025) avec X = 1 (noir); 0,9 (vert); 0,8 (bleu); 0,7 (rouge); 0,6 (jaune); 0,5 (gris).

les formulations avec les plus hauts ratios ep/AC (1/0,9 et 1/1), un module élastique supérieur à 1,5 GPa est maintenu jusqu'à des températures de 120 °C (figure 2.25a).

Il a été observé une diminution du module de perte E'' avec l'augmentation du ratio époxy/AC. Ceci est dû au fait que la densité de réticulation augmentant, le matériau perd en capacité de dissipation d'énergie (figure 2.25b).

Un simple changement du ratio époxy/durcisseur permet alors de développer tout un panel de matériaux aux comportements différents, sans pour autant avoir à changer de système réactif. La capacité d'amortissement évolue en fonction du ratio, ce qui permet de modifier tant la température à laquelle l'amortissement est maximal que l'amplitude maximale de $\tan(\delta)$ (figure 2.25c). Tous les systèmes développés ici ne présentent qu'un seul temps de relaxation d'après le diagramme Cole-Cole qui ne présente qu'un seul arc de cercle (figure 2.25d).

3.6.2 POLYMÉRISATION DU BIOIGÉNOX AVEC LES ANHYDRIDES PHTALIQUE ET HEXAHYDROPHTALIQUE

L'utilisation de l'anhydride camphorique rend la mise en œuvre complexe. En effet, la dissolution de l'AC dans le BioIgénox à 120 °C est lente et nécessite de chauffer le mélange résine/durcisseur à des températures où la réticulation a lieu. Cela entraîne une augmentation de la viscosité au cours de la mise en œuvre, parfois même avant de pouvoir couler l'éprouvette en cours de préparation.

Ainsi, l'emploi d'un autre durcisseur a été envisagé. Parmi l'ensemble des durcisseurs anhydrides disponibles, les anhydrides phtalique et hexahydrophthalique ont été sélectionnés du fait de leur structure chimique rigide, et du fait qu'ils peuvent être biosourcés. L'anhydride phtalique a été testé en premier lieu. Il se présente sous la forme d'un solide à température ambiante et son point de fusion est de 130 °C. Cependant, il n'a pas été possible de mettre en œuvre un polyépoxy résultant de la réaction entre le BioIgénox et l'anhydride phtalique, du fait de la trop grande réactivité du système. Il n'a en effet pas été possible de parvenir à chauffer le mélange pour fondre le durcisseur sans observer de réticulation prématurée du système.

L'anhydride Hexahydrophthalique a alors été envisagé. Il est, lui aussi, solide à température ambiante, mais présente un point de fusion à bien plus basse température, autour de 33 °C. L'Anhydride Hexahydrophthalique (HHPA) a alors été testé comme durcisseur du BioIgénox avec un ratio molaire époxy/HHPA de 1/0,9. Ce ratio a été choisi conformément à l'étude précédente, qui prévoit des propriétés de T_g maximale. Le thermogramme du suivi de polymérisation réalisé en DSC à 5 °C.min⁻¹ est donné en figure 2.26.

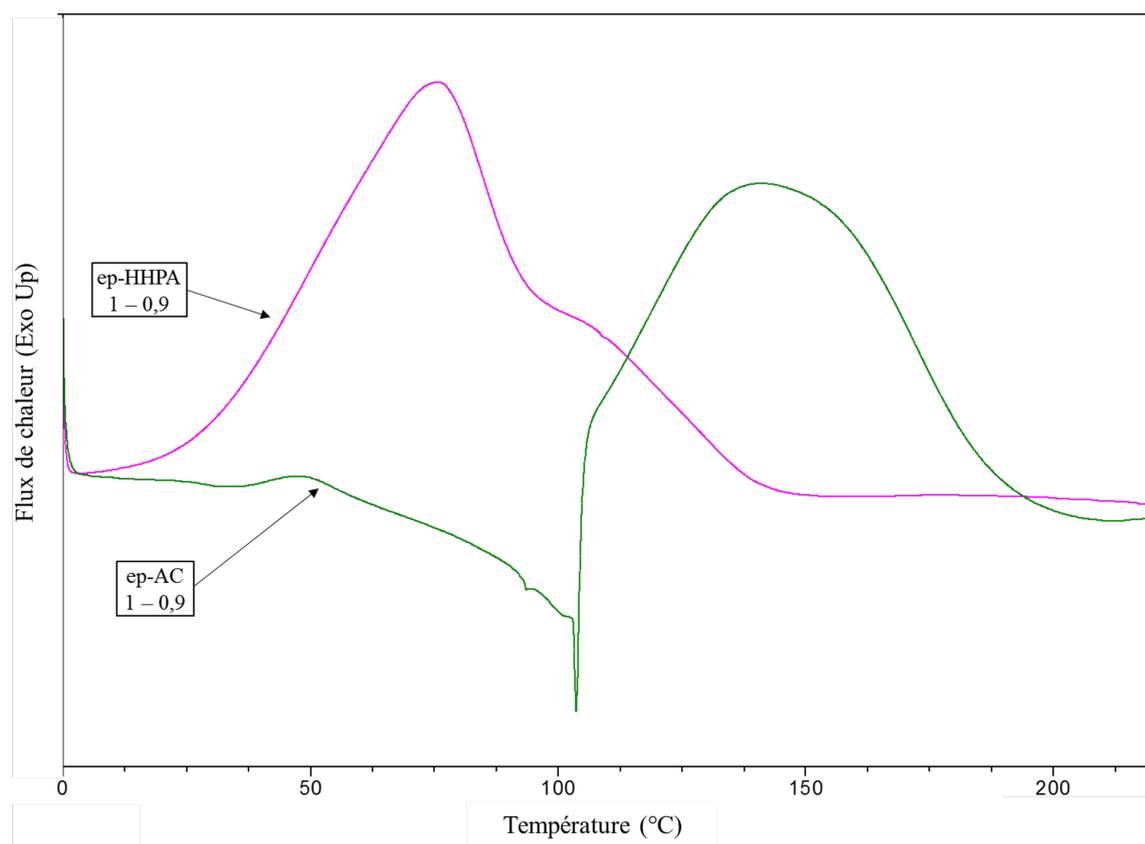


FIGURE 2.26 – Thermogramme de la polymérisation de mélanges BI/HHPA et comparaison BI/AC selon un rapport molaire époxy/AC 1/0,9 (première montée en température à 5 °C.min⁻¹).

Il est alors observé que le HHPA réagit à bien plus basse température (75 °C) que le AC, comme cela avait été rapporté pour le GEEpiE [111]. De plus, le pic endothermique

de fusion a disparu, du fait que le HHPA présente une température de fusion bien plus basse que l'AC, donnant au mélange BI/HHPA l'aspect d'une cire homogène.

Ainsi, le polyépoxyde résultant de la réticulation du BI par le HHPA (ep/HHPA 1/0,9) réalisée en étuve dans les mêmes conditions que pour la formulation BI/AC a été analysé en DSC. Il a ainsi été déterminé la température de transition vitreuse et le thermogramme est présenté figure 2.27. Cette formulation BI/HHPA a également été testée en DMA, dans le but de déterminer le module élastique à 40 °C, l'amplitude maximale de la capacité d'amortissement ainsi que la température correspondante, et il a été calculé la densité de réticulation. Lors du calcul, la T_g a été prise comme le maximum de $\tan(\delta)$. L'ensemble de ces résultats sont regroupés dans le tableau 2.27.

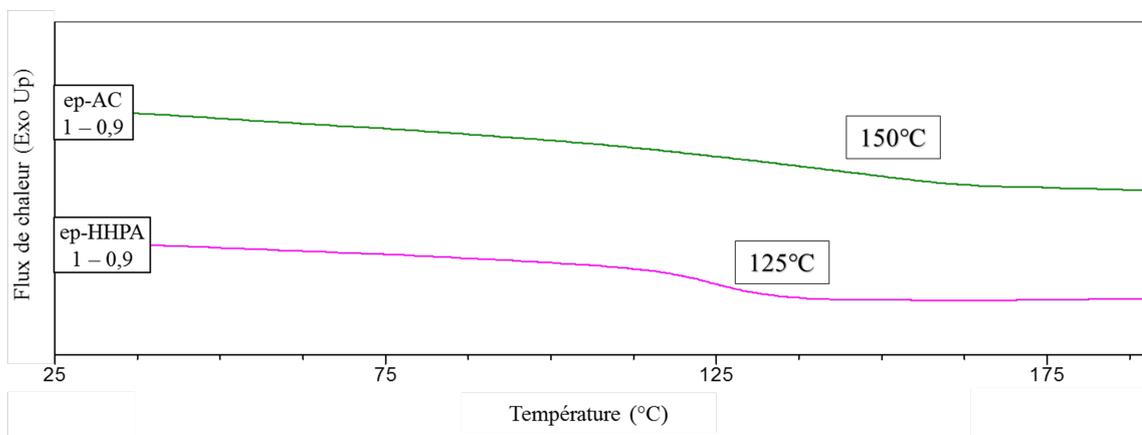


FIGURE 2.27 – Polymérisation du BioIgénox avec du HHPA ou du AC comme durcisseur (deuxième montée en température à 5 °C.min⁻¹).

Durcisseur	E' à 40 °C GPa	Max. tan(d)		Densité de réticulation g/mol
		°C	Amplitude	
AC	2,23	165 ± 2	0,75	148
HHPA	2,59	140 ± 2	0,91	118

TABLE 2.9 – Comparaison des propriétés déterminées par DMA des échantillons de BI polymérisés avec du HHPA ou de l'AC

Il est possible de constater que l'utilisation du HHPA comme durcisseur entraîne une diminution de la température de transition vitreuse. La structure chimique du durcisseur étant différente, cela impacte les propriétés finales du matériau. Cependant, cette diminution de la température de transition vitreuse permet de gagner en capacité d'amortissement. De plus, le HHPA ayant une température de fusion plus faible que l'anhydride camphorique (respectivement 30 °C et 220 °C), sa mise en œuvre est bien plus aisée. La densité de réticulation du polyépoxy obtenu en présence de HHPA est similaire à celle obtenue avec l'anhydride camphorique dans les mêmes conditions de polymérisation. Les propriétés du polyépoxy obtenus par la réticulation du BioIgénox avec le HHPA sont conformes au cahier des charges et son emploi pourra être envisagé en remplacement de l'anhydride camphorique.

4 CONCLUSION

Ce chapitre a traité du développement d'une résine époxydique 100 % biosourcée dérivée de la lignine, ressource abondante et renouvelable. La fragmentation de la lignine permet de récupérer différents synthons d'intérêt pour la chimie des polymères, en particulier l'*iso*-eugénol. Cette molécule a permis le développement d'une résine époxydique appelée BioIgénox.

L'analyse des produits de la synthèse a permis de conclure que le BioIgénox est constitué de trois monomères diépoxydiques. Le mécanisme de formation de chacun des monomères a été exposé. Pour permettre de déterminer précisément les proportions des trois monomères, il a été réalisé le dosage chimique des groupements époxy. Cependant, les résultats obtenus sur le BioIgénox ne concordent pas avec les résultats obtenus par RMN. Il apparaît que le dosage chimique des fonctions époxy des molécules DiEPs ne donnent pas de résultats répétables. Le dosage par RMN, dont la reproductibilité est meilleure est adopté.

La comparaison des résultats ACV avec ceux de la DGEBA donne un net avantage environnemental à l'emploi du monomère pétrosourcé. Ce résultat illustre la difficulté que représente le développement de résines issues de la biomasse dont le bilan environnemental serait plus favorable que celui des produits issus du pétrole. Toutefois, il est important de comprendre que ces résultats résultent de la comparaison d'un procédé industriel parfaitement maîtrisé et optimisé avec un procédé de laboratoire optimisé pour de faibles quantités de matières. Les montées en échelles changent complètement les résultats d'ACV, souvent favorablement du fait des économies d'échelle importantes. Les données permettant de réaliser les calculs des ACV sont défaillantes vis-à-vis des synthons issus de la biomasse. La détermination de ces données pourrait permettre d'orienter les décisions des recherches vers des molécules dont la production serait faiblement impactantes au niveau de l'environnement. À ce stade, l'ACV doit être employé comme un outil d'aide à la décision lors de l'optimisation des étapes de synthèse et de production des molécules d'intérêts. La synthèse du BioIgénox a ainsi été travaillée pour limiter les impacts environnementaux ce qui a permis, en moyenne, de diviser par deux les indicateurs étudiés lors de l'analyse du cycle de vie comme le changement climatique et l'épuisement des ressources fossiles.

Le développement du BioIgénox a été pensé pour que son emploi puisse se substituer au DGEBA, monomère époxydique le plus utilisé. Ce dernier est synthétisé à partir du bisphénol A, suspecté d'être un perturbateur endocrinien. Ainsi, il a été menée une étude toxicologique sur le BioIgénox, le DGEBA et leurs précurseurs. Le BioIgénox a été testé sur les récepteurs d'œstrogène ER α et xénobiotique PXR de lignée cellulaire. Cette étude a permis de conclure à la non-toxicité du BioIgénox vis-à-vis des récepteurs étudiés : aucun signe d'activité agoniste ou antagoniste n'a été détecté.

Le BioIgénox a été impliqué dans des réactions de polymérisation avec différents durcisseurs anhydrides, choisis pour leur plus grande réactivité sur les fonctions époxy internes. En particulier, l'anhydride camphorique et l'anhydride hexahydrophthalique permettent d'obtenir des polyépoxydes ayant des températures de transition vitreuse allant de 120 à 150 °C. Ces deux durcisseurs ont été employés du fait qu'ils peuvent être synthétisés à partir de ressources issues de la biomasse, et de leur structure chimique rigide.

Les modules de stockage mesurés pour différents ratios BI/AC sont supérieurs à 2 GPa, permettant d'envisager l'emploi du BioIgénox dans des applications structurales ou semi-structurales.

Le chapitre suivant s'attache à développer, à partir du BioIgénox, une formulation sous forme de poudre pouvant être employée avec le procédé d'imprégnation de la société Fibroline. Ce procédé d'imprégnation en voie sèche compatible avec les fibres végétales permettra de mettre en œuvre un composite 100 % biosourcé.

FORMULATION D'UNE POUDRE PERMETTANT LA MISE EN ŒUVRE DE COMPOSITES 100 % BIOSOURCÉS

Sommaire

1	Introduction	108
2	Matériels et méthodes	108
2.1	Techniques de caractérisation	108
2.2	Synthèse et formulation des poudres	109
2.3	Utilisation des poudres	110
3	Résultats et discussion	112
3.1	Formulation d'une poudre compatible avec le procédé d'impré- gnation de la société Fibroline	112
3.2	Comparatif poudre biosourcée/pétrosourcée	126
4	Conclusion	129

1 INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre de thèse est de permettre l'utilisation du BioIgénox dans le procédé de mise en œuvre développé par la société Fibroline. L'imprégnation en voie sèche permet l'utilisation de fibres naturelles, mais n'admet comme matrice que des matériaux pulvérulents à température ambiante. Il se trouve que le BioIgénox se présente sous la forme d'une huile de couleur marron à température ambiante ce qui, à première vue, proscrit son utilisation pour une imprégnation en voie sèche.

Le développement d'un procédé permettant de passer de monomères liquides à température ambiante à une poudre permettrait de valoriser le BioIgénox, mais également d'étendre la gamme de monomères utilisables avec la méthode d'imprégnation de la société Fibroline. Il sera alors possible de valoriser l'ensemble des monomères liquides via cette méthode d'imprégnation, moins polluante que les imprégnations classiques.

La poudre développée devra impérativement présenter certaines caractéristiques pour être compatible avec le procédé Fibroline :

- se présenter sous la forme d'une poudre non collante à température ambiante,
- présenter des points de fusion ou une température de transition vitreuse si le matériau est amorphe, qui soient dissociés de la réaction de polymérisation.

En plus de ces propriétés inhérentes au procédé de mise en œuvre, le cahier des charges fixé dans le cadre de ces travaux de thèse impose d'autres contraintes :

- présenter une température de polymérisation < 180 °C pour être compatible avec les fibres végétales,
- le polyépoxyde résultant devra présenter une température de transition vitreuse supérieure à 100 °C.

Pour atteindre ces objectifs, la stratégie adoptée consiste à augmenter la masse molaire de la résine, le durcisseur étant déjà solide à température ambiante. Afin de ne pas compliquer le système par l'ajout de nouveaux réactifs, cette augmentation de la masse molaire sera réalisée par oligomérisation des constituants. Pour ce faire, différentes voies ont été explorées, toutes basées sur le même principe d'augmentation de la masse molaire. Parmi ces différentes voies, deux seront discutées dans ce chapitre. Lors de la première voie, la résine, le durcisseur et le catalyseur sont homogénéisés avant d'être chauffés à une température permettant la polymérisation du système. La réaction est stoppée après un court laps de temps, permettant de contrôler l'avancement de la réaction. La seconde voie exposée ici utilise un défaut de durcisseur comme moyen de contrôle de l'avancement de la réaction.

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

2.1.1 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC : DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

La référence utilisée pour les essais présentés dans ces travaux consiste en une capsule vide et fermée en aluminium, l'échantillon d'une masse mesurée exactement et voisine de 10 mg est déposé dans une capsule identique. Les deux capsules sont placées dans l'enceinte de l'appareil sous atmosphère inerte d'azote (50 mL/min). Les mesures sont réalisées sur un appareil de la marque TA Instruments modèle Discovery. Lors de la polymérisation, il est imposé une vitesse de chauffe de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, et la mesure des T_g est réalisée avec une vitesse de chauffe de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les thermogrammes sont traités à l'aide du logiciel TA Universal Analysis. La température de transition vitreuse est obtenue par la méthode des tangentes. Les enthalpies mesurées résultent de la mesure de l'aire entre la courbe et une ligne de base linéaire.

2.1.2 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur les interactions électrons-matière. Elle permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe repose sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau électronique très fin. Les observations ont été réalisées sur un équipement Hitachi VP-SEM SU1510 (Hitachi High Technologies America). Le mode d'imagerie utilisé pour l'obtention des images est le Back-scattered electrons compositional image (BSECOMP). Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi avec les atomes de l'échantillon. Les images ont été enregistrées avec une tension d'accélération de 15 kV et une pression du vide valant 30 Pa.

2.1.3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURRIER (IRTF)

Les analyses sont réalisées sur un appareil de la marque Bruker (modèle Alpha) équipé d'un module ATR modèle ALPHA-P. La plage de longueur d'onde étudiée se situe entre $4\ 000$ et 375 cm^{-1} , 32 scans sont réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

2.2 SYNTHÈSE ET FORMULATION DES POUDRES

2.2.1 PREMIÈRE VOIE : POLYMÉRISATION INCOMPLÈTE

Lorsque l'anhydride camphorique est utilisé comme durcisseur :

Le BioIgénox (1.79 mmol) et l'anhydride camphorique (3.21 mmol) sont placés dans une coupelle en aluminium et chauffés à 120 °C sous agitation. La température et l'agitation sont maintenues jusqu'à complète homogénéisation du mélange. Le 1,2-diméthylimidazole (0.09 mmol) est ajouté avant une dernière homogénéisation. La coupelle est chauffée à 120 °C selon une durée variant entre 30 secondes et 10 minutes à l'aide d'un bain d'huile pour démarrer la polymérisation, avant d'être refroidie brutalement à l'azote liquide. Le produit est un solide jaune à marron, la poudre est obtenue après broyage au mortier.

Lorsque l'anhydride hexahydrophthalique est utilisé comme durcisseur :

Le BioIgénox (1.79 mmol) et l'anhydride hexahydro Phtalique (3.21 mmol) sont placés dans une coupelle en aluminium et chauffés à 35 °C sous agitation. La température et l'agitation sont maintenues jusqu'à complète homogénéisation du mélange. Le 1,2-diméthylimidazole (0.09 mmol) est ajouté avant une dernière homogénéisation. L'ensemble est alors placé à l'étuve à $30 \leq T \leq 60$ °C durant $15 \text{minutes} \leq t \leq 60 \text{minutes}$ pour démarrer la polymérisation. La coupelle est refroidie brutalement à l'azote liquide. Le produit est un solide jaune à marron, la poudre est obtenue après broyage au mortier.

2.2.2 DEUXIÈME VOIE : POLYMÉRISATION EN DEUX TEMPS

Le BioIgénox (1.79 mmol) et l'anhydride hexahydrophthalique (entre 0.48 et 1.13 mmol) sont placés dans une coupelle en aluminium et chauffés à 35 °C sous agitation. Après homogénéisation, le mélange est placé en étuve à 70 °C durant une heure. L'ensemble est alors placé dans un ballon de 100 mL avec 30 mL de Dichlorométhane et le reste de l'Anhydride Hexahydrophthalique (entre 2.73 et 2.08 mmol). L'agitation est maintenue jusqu'à dissolution complète. Après évaporation du solvant, le produit est un solide jaune à marron, la poudre est obtenue après broyage au mortier ou au moulin à café.

2.3 UTILISATION DES POUDRES

2.3.1 IMPRÉGNATION

L'imprégnation des poudres a été réalisée sur un appareil conçu par la société Fibroline. Il est constitué de deux électrodes permettant l'application d'un champ électrique entraînant la pénétration et la répartition de la poudre dans le renfort (figure 3.1). Ce dernier est un mat de lin de 300 g/m², disponible commercialement. Des plis à section carrée de 120 x 120 mm ont été imprégnés après avoir été séchés 2 minutes à 120 °C.

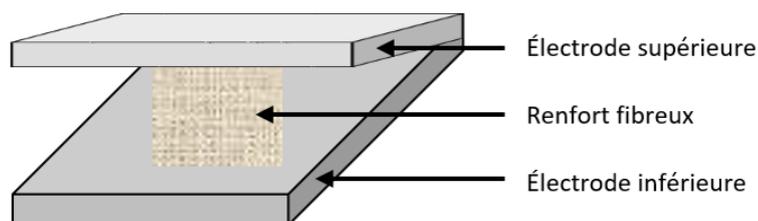


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de l'appareil d'imprégnation utilisé.

Le renfort est déposé sur l'électrode inférieure et la poudre est dispersée sur le dessus du renfort. L'ensemble est alors soumis à un champ électrique de plusieurs milliers de volts durant quelques secondes (figure 3.2). Deux poudres différentes ont été utilisées, toutes deux permettent l'obtention d'un polyépoxyde après réticulation. La première est une poudre pétrosourcée développée par la société Axalta à base de DGEBA, dont la granulométrie est inférieure à 30 µm, elle constitue notre référence. La seconde est la poudre 100 % biosourcée développée durant les travaux de thèse. Elle a été tamisée à 100 µm avant l'imprégnation. La poudre biosourcée a été conservée et transportée à -25 °C, la

poudre pétrosourcée peut être conservée à température ambiante pendant deux ans d'après le fournisseur.

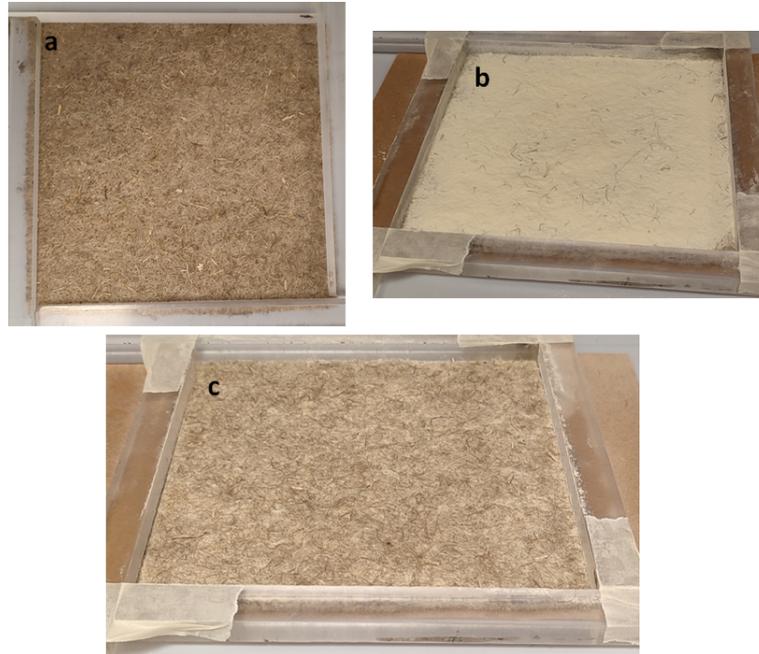


FIGURE 3.2 – Les étapes de l'impregnation : (a) dépôt du renfort sur l'électrode inférieure, (b) dispersion de la poudre en surface du renfort (c) poudre imprégnée dans le renfort après application du champ électrique.

Après application du champ électrique, la poudre déposée grossièrement à la surface a pénétré le réseau de fibre et est répartie de manière homogène dans le volume. Pour permettre le transport du semi-produit, la fusion de la poudre est réalisée entre deux plaques contrôlées en température. Cette dernière est fixée à 50-60 °C pour la poudre biosourcée, et 100 °C pour la poudre pétrosourcée, températures correspondant aux températures de transition vitreuse ou de fusion de la poudre. La température est maintenue une minute avant refroidissement à température ambiante. Le semi-produit est une plaque rigide à température ambiante. Le taux de fibre est de 50 % conformément à ce qui est usuellement employé.

2.3.2 RÉTICULATION DE LA MATRICE DU SEMI-PRODUIT

La réticulation est réalisée par thermocompression sous une pression de 5 bar. Pour la poudre pétrosourcée, la température de 140 °C et la pression sont maintenues 30 minutes avant refroidissement à température ambiante. La poudre biosourcée est polymérisée 30 minutes à 120 °C et 30 minutes à 150 °C, toujours sous pression.

Un moule fermé a été utilisé. Il a été recouvert de téflon pour faciliter le démoulage. La thermocompression est réalisée sur une presse Agila de capacité 100 kN.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 FORMULATION D'UNE POUDRE COMPATIBLE AVEC LE PROCÉDÉ D'IMPRÉGNATION DE LA SOCIÉTÉ FIBROLINE

Cette section a pour ambition de développer un procédé permettant la production d'une poudre non collante, stable à température ambiante, compatible avec le procédé d'imprégnation de la société Fibroline. Le BioIgénox doit subir une étape de modification du fait qu'il est huileux à température ambiante. Les stratégies adoptées reposent alors sur une augmentation de la masse molaire, qui sera réalisée par oligomérisation. La poudre résultant doit présenter une fusion ou une T_g si le matériau est amorphe, qui soit découplée de la phase de polymérisation. Ce découplage doit permettre la fusion de la poudre pour qu'elle soit fixée dans le renfort pour assurer le transport, sans qu'il y ait de réticulation. Cette fusion ou T_g doit avoir lieu au-delà de 40 °C pour que la poudre et les semi-produits puissent être conservés à température ambiante.

Pour mettre en œuvre l'augmentation de la masse molaire, deux stratégies ont été étudiées. Elles reposent sur l'oligomérisation du BioIgénox, et le contrôle du degré d'avancement de la réaction de polymérisation est la clef dans la mise en œuvre de cette voie. Une réaction trop avancée donnerait certes un solide (et donc une poudre) à température ambiante. Cependant, la formation d'un réseau tridimensionnel densément réticulé rendrait la poudre infusible. Par ailleurs, avec un avancement trop important, la mobilité des chaînes apportée par le passage de la T_g serait insuffisante pour permettre une réaction intergrains, rendant la poudre incompatible avec le procédé Fibroline. Au contraire, un degré d'avancement trop faible engendrerait une augmentation de la masse insuffisante pour obtenir une poudre non collante à température ambiante. Ainsi, l'objectif est d'atteindre la masse molaire minimale permettant l'obtention d'un solide à température ambiante. Ce degré d'avancement permettra de se placer dans le cas où les réactions époxy/anhydride intergrains sont possibles.

3.1.1 PREMIÈRE VOIE : POLYMÉRISATION INCOMPLÈTE DE SYSTÈME BI/AC ET BI/HHPA

Afin d'augmenter la masse molaire de la résine BioIgénox, l'oligomérisation en présence d'anhydride a été réalisée. Pour ce faire, le système réactif est préparé comme dans le cas d'une polymérisation complète : le BioIgénox et l'anhydride camphorique sont homogénéisés à 120 °C, le catalyseur est ajouté et après homogénéisation l'ensemble est placé dans un bain d'huile à 120 °C.

Le degré de polymérisation de la résine est contrôlé par le temps de chauffe de l'échantillon. Plus ce temps est long et plus le degré de polymérisation sera important. Cependant, une certaine variabilité dans les résultats est attendue. En effet, la polymérisation démarre plus ou moins rapidement en fonction de l'homogénéité de la température dans le mélange et de l'agitation manuelle qui peut différer d'une formulation à l'autre. Ces facteurs influent sur l'instant t_0 qui marque le début de la polymérisation, durant lequel les monomères commencent à réagir les uns avec les autres. Ces différences font varier ce t_0 de

quelques dizaines de secondes, ce qui modifie l'état d'avancement de la réaction sur une échelle de temps prise arbitrairement vis-à-vis de ce t_0 .

La température de polymérisation a été fixée sur la base du thermogramme de polymérisation du système BioIgénox/anhydride camphorique/1,2-diméthylimidazole (figure 3.3). Elle correspond au début du pic exothermique de polymérisation, après fusion du mélange, cette température a été choisie afin d'avoir une polymérisation la plus lente possible.

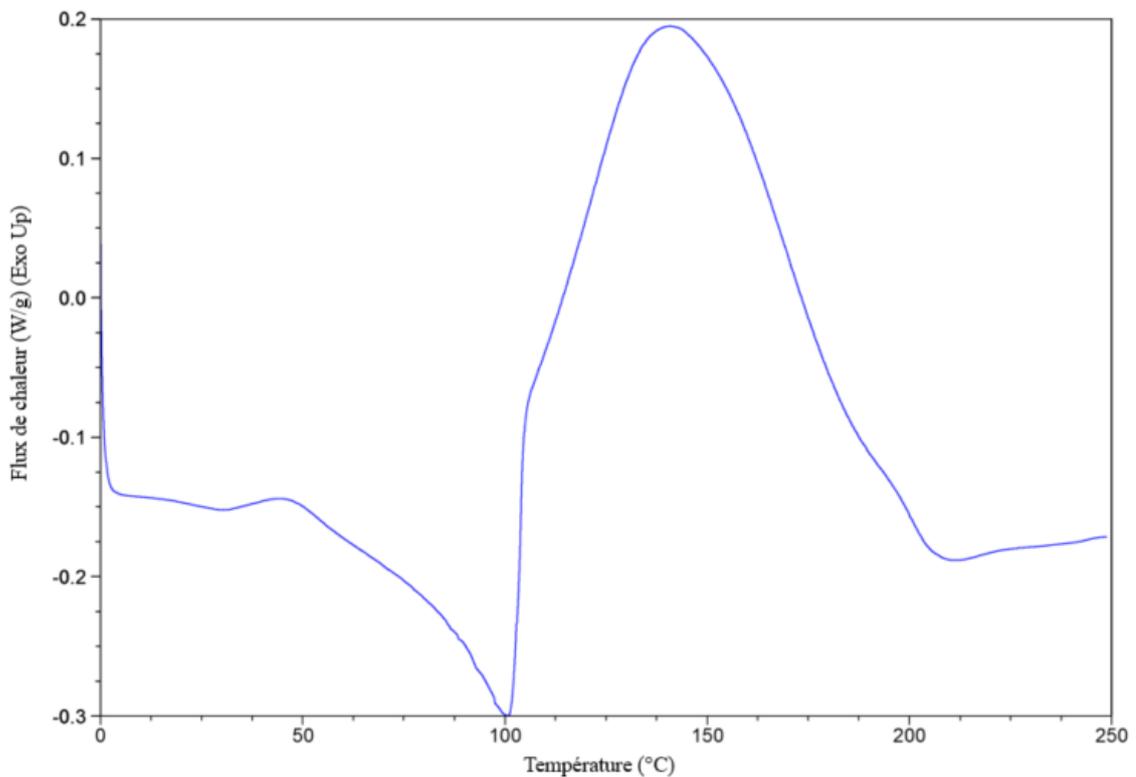


FIGURE 3.3 – Thermogramme de polymérisation d'un système BI/AC/DMID avec des rapports molaire 1/0.8/0.025 (première montée en température à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Lorsque l'anhydride camphorique est utilisé comme durcisseur, les échantillons sont chauffés à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant des durées variants entre 30 secondes et 10 minutes avec des incréments de 30 secondes. Après refroidissement, il a été constaté que le polyépoxyde résultant ne présente pas un aspect solide à température ambiante si le temps de polymérisation est inférieur à 7 minutes. Ainsi, ces échantillons sont incompatibles avec le procédé d'imprégnation de la société Fibroline. Les échantillons obtenus après un chauffage variant entre 7 minutes et 30 secondes et 8 minutes et 30 secondes présentent des aspects variables, qui vont du solide collant au solide non collant. L'aspect collant du produit à température ambiante ne semble pas varier régulièrement avec le temps de chauffe. Ainsi, des échantillons chauffés plus longtemps peuvent être collants au toucher alors que d'autres, chauffés moins longtemps, ne collent pas. Au-delà de 9 minutes, le produit est systématiquement un solide non collant à température ambiante. Étant donné que la masse

molaire minimale pour avoir un solide est recherchée, ce temps de polymérisation est trop important.

Le broyage au mortier a été mené sur les produits issus des mélanges ayant été chauffés entre 7 minutes et 30 secondes et 8 minutes et trente secondes et les poudres obtenues sont analysées en DSC. Leurs thermogrammes sont relativement proches les uns des autres en ce qu'ils présentent les mêmes événements. Pour exemple, le thermogramme d'une formulation chauffée 8 minutes à 120 °C est présenté figure 3.4. Premièrement, une zone de fusion est observable entre 45 et 65 °C, dont l'enthalpie est évaluée à 8 J.g^{-1} . Le second événement est un pic exothermique de réticulation entre 75 et 180 °C.

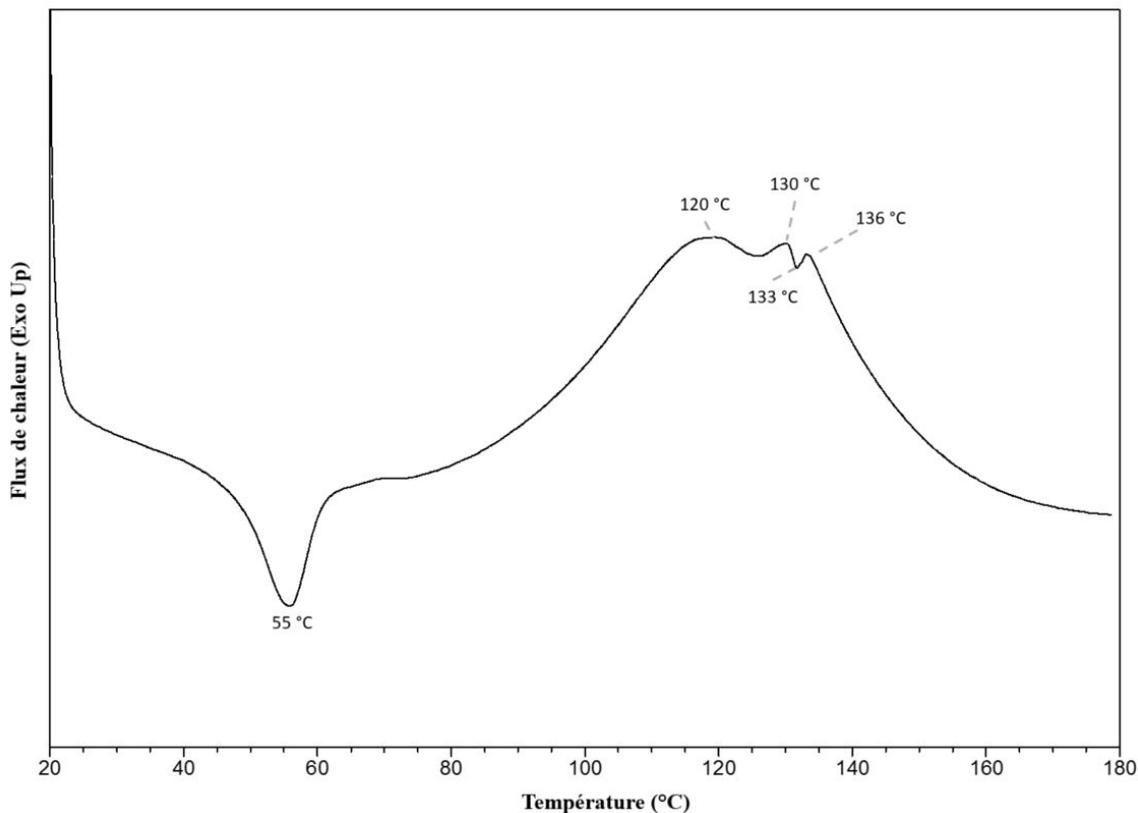


FIGURE 3.4 – Thermogramme de polymérisation d'une poudre obtenue après polymérisation du système BI/AC/DMID 8 minutes à 120 °C (première montée en température à 5 °C.min^{-1})

La présence d'une fusion découplée de la phase de réticulation permet d'envisager l'emploi d'une telle formulation lors d'une imprégnation en voie sèche. Il sera possible de faire pénétrer la poudre dans le renfort fibreux, de la fixer par fusion à 55 °C, puis dans une seconde phase de montée en température, de mettre en forme le composite. La marge de 10 °C entre la fin de la fusion et le début de la polymérisation est certes étroite, mais bien présente. Après la polymérisation en DSC que nous devons d'étudier, une nouvelle montée en température permet d'accéder à la température de transition vitreuse des échantillons. Le thermogramme permettant d'analyser la T_g est donné figure 3.5.

Sur ce thermogramme, aucune trace de polymérisation résiduelle n'est détectée entre 20 et 170 °C. La T_g du système est évaluée à 130 °C. Cette température de transition

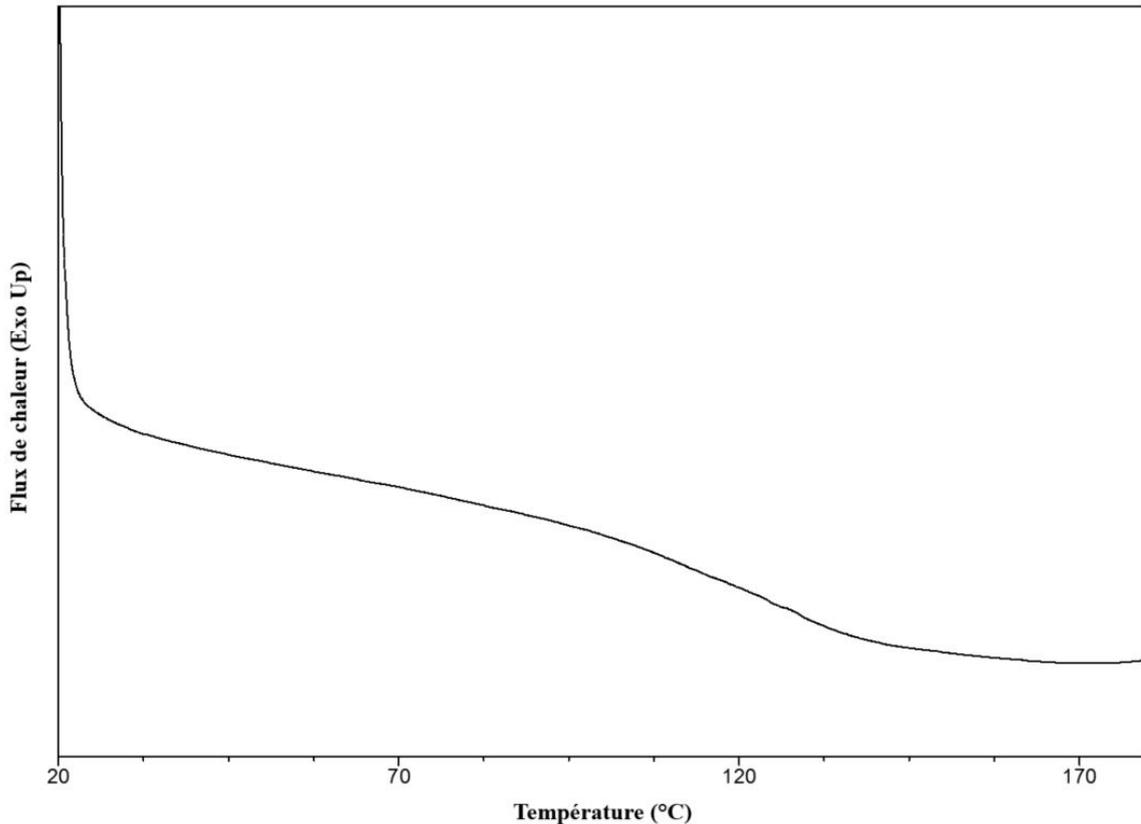


FIGURE 3.5 – Mesure de la T_g d'une poudre formulée sur un système BI/AC/DMID avec des rapports molaires de 1/0.9/0.025 (deuxième montée en température à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

vitreuse est plus élevée que les $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ fixés par le cahier des charges. Cette poudre présente le comportement thermique attendu pour pouvoir être employée selon le procédé d'imprégnation par voie sèche. Cependant, le procédé permettant d'aboutir à cette poudre présente une reproductibilité très faible. En répétant les gestes, les temps et les températures le plus précisément possible, la poudre obtenue ne présente pas systématiquement ce comportement thermique idéal et nécessaire pour pouvoir être utilisée dans un procédé d'imprégnation en voie sèche. Différents modes de contrôle de la température (étuve, bain d'huile, bain de sable, plaque chauffante) ont été testés sans qu'une reproductibilité satisfaisante puisse être obtenue. Les produits obtenus ont alors soit un degré de polymérisation trop faible et ils présentent un aspect collant, soit un degré de polymérisation trop élevé et le système devient infusible, et la mobilité apportée lors du passage de la T_g ne permet pas de réactions intergrains.

Malgré ces difficultés, environ 3 grammes de poudre ont pu être préparés selon cette méthode. Ils ont été testés lors d'une phase d'imprégnation après tamisage à $300\text{ }\mu\text{m}$. Une fois le mat de fibres imprégné par la poudre, celle-ci a été polymérisée par thermocompression à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 minutes et le composite résultant est présenté figure 3.6.

Après tamisage à $300\text{ }\mu\text{m}$, les 3 g de poudres initiaux ont permis d'imprégner une surface de $80 \times 80\text{ mm}$ d'un mat de lin à $300\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. La poudre a été fixée par fusion entre

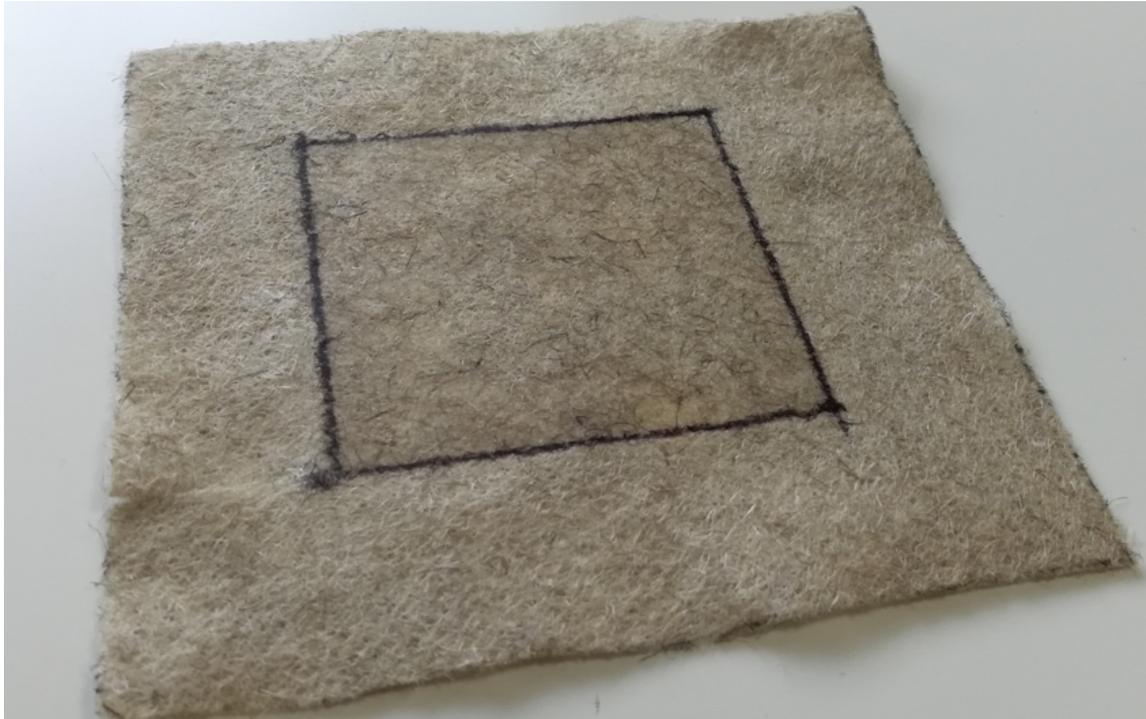


FIGURE 3.6 – Résultat de l'imprégnation d'une formulation poudre Biosourcée dans un renfort de type mat de lin.

deux plaques chauffantes à 55 °C, le produit présente un aspect non collant à température ambiante.

Du fait de la faible quantité de poudre formulée, il n'a pas été possible de caractériser mécaniquement ce composite.

L'exploration de cette voie a permis de valider la faisabilité. Néanmoins, la faible reproductibilité du procédé employé est bloquante pour permettre une montée en échelle, même au niveau du laboratoire.

Pour pallier les problèmes de répétabilité, il a été envisagé un remplacement de l'anhydride camphorique. En effet, son utilisation implique des températures de travail élevées, 120 °C minimum, températures pour lesquelles le contrôle de l'avancement de la réaction est délicat. Il a alors été décidé de travailler avec un autre anhydride : l'anhydride hexahydrophthalique, lui aussi biosourcé. Il a été utilisé lors du chapitre précédent comme durcisseur du BioIgénex et permet d'obtenir des matériaux réticulés ayant des températures de transition vitreuse supérieures à 100 °C. Il présente l'avantage, par rapport à l'anhydride camphorique, d'avoir un point de fusion à plus basse température : environ 33 °C. Ainsi l'homogénéisation du mélange résine durcisseur est réalisée à plus faible température et est plus aisée. La durée d'homogénéisation est en moyenne de 1 minute pour le HHPA (à 40 °C) contre 8 minutes pour l'AC (à 120 °C). Ce meilleur contrôle de l'homogénéisation permet de limiter la variabilité liée au début de polymérisation. De plus, lors de la phase d'homogénéisation, la viscosité augmente plus rapidement lorsque l'AC est employé comme durcisseur comparativement au HHPA. Cette augmentation rapide de la

viscosité est liée à l'avancement de la réaction de polymérisation qui, aux températures de travail, semble plus rapide lorsque l'anhydride camphorique est utilisé. Une réaction plus lente permettra de diminuer la variabilité liée au temps total de réaction.

L'analyse en DSC de la polymérisation d'une formulation BI/HHPA/DMID est donnée figure 3.7. Il est alors observé que la polymérisation démarre un peu avant 30 °C.

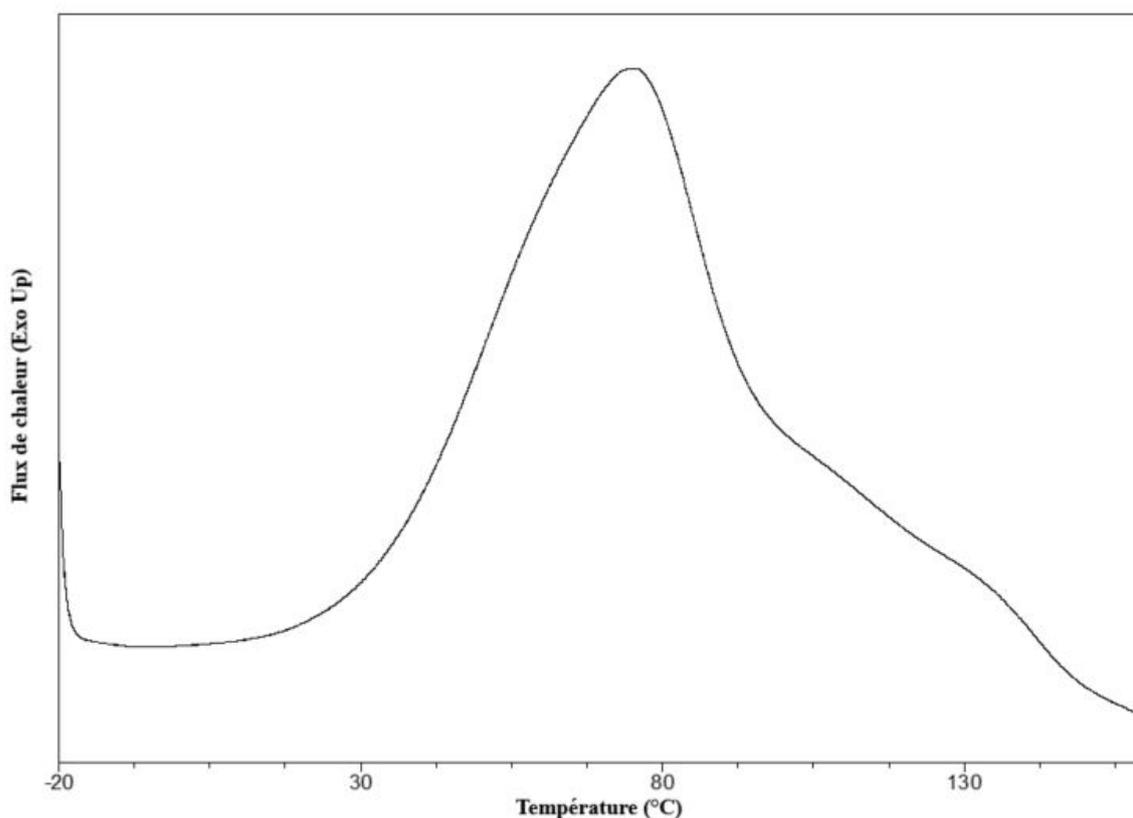


FIGURE 3.7 – Thermogramme de polymérisation d'une formulation BI/HHPA/DMID avec un ratio molaire 1/1,6/0.025 (première montée en température à 5 °C.min⁻¹).

La résine (environ 250 mg) et le durcisseur sont mélangés dans une coupelle en aluminium chauffée à 40 °C, après homogénéisation, le DMID est ajouté et la coupelle mise en étuve pour débiter la polymérisation.

Les échantillons ont été placés en étuve à des températures de 30, 40, 50 ou 60 °C pendant 15, 30, 45 ou 60 minutes. Une fois le temps écoulé, la coupelle est plongée dans de l'azote liquide pour être refroidie rapidement et bloquer la réaction. Le produit récupéré est broyé et analysé en DSC. Les thermogrammes de polymérisation des poudres obtenues sont regroupés figure 3.8.

Ces thermogrammes sont d'aspect similaire et présentent deux zones principales. Entre 60 et 150 °C apparaît un pic exothermique attribué à la polymérisation de l'échantillon. Ce pic exothermique est tronqué au départ. En effet, entre 40 et 60 °C apparaît un second phénomène qui est attribué à la fusion de la poudre. Cette fusion est bien marquée lorsque les poudres ont été obtenues sur des temps courts aux températures les plus faibles. Avec

l'augmentation du degré d'avancement, et donc de la masse molaire, le phénomène de fusion est de moins en moins visible. Le phénomène de fusion voit son amplitude décroître, mais reste cependant centré sur 55 °C signe qu'il ne s'agit pas du passage d'une transition vitreuse dont la position devrait évoluer vers les hautes températures lorsque le degré d'avancement de la réaction augmente. Il pourra être noté sur quelques thermogrammes un point de fusion marqué à 33 °C, résultat de la présence d'anhydride hexahydrophthalique n'ayant pas réagi, certainement à cause d'une homogénéisation imparfaite.

Suite à la polymérisation de ces poudres, la mesure de leur température de transition vitreuse a été réalisée, les résultats sont exposés figure 3.9 et regroupés dans le tableau 3.1.

Sur l'ensemble des thermogrammes présentés figure 3.9, seule la transition vitreuse est observable. Il n'y a pas de pic exothermique de polymérisation résiduelle ni de pic endothermique de fusion d'anhydride n'ayant pas réagi. Toutes les températures de transition vitreuse mesurées sont au-delà des 100 °C ce qui correspond au cahier des charges fixé. Les T_g les plus élevées sont mesurées pour les formulations ayant été prépolymérisées à 30 °C et à 60 °C. Dans le premier cas, les oligomères sont de tailles réduites du fait du faible avancement de la réaction. L'essentiel de la réticulation a lieu lors de la seconde phase de chauffe, permettant la formation d'un réseau de bonne qualité. À l'inverse, pour les échantillons formulés à 60 °C, une part plus importante de la réticulation a lieu lors de la première phase de montée en température. Un réseau de bonne qualité se forme et les fonctions n'ayant pas réagi sont finalement consommées lors de la seconde phase de chauffe. Les échantillons formulés à 40 °C et 50 °C présentent des comportements intermédiaires. Du fait que l'amplitude de la fusion est maximale pour les échantillons polymérisés à 30 °C, et que leurs températures de transition vitreuse sont les plus élevées, cette température de préparation a été retenue.

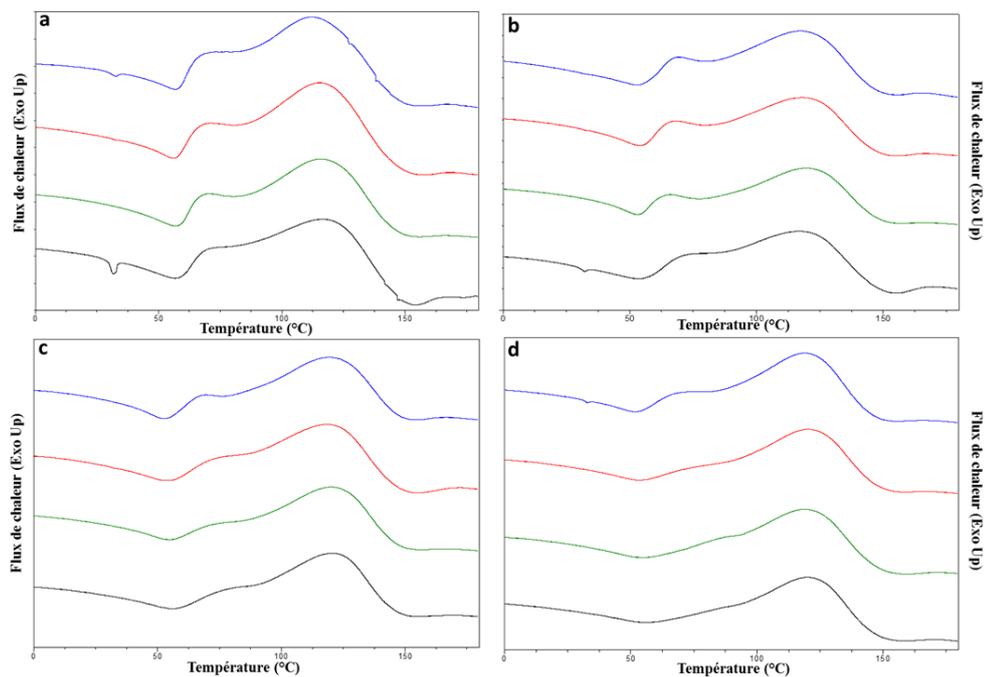


FIGURE 3.8 – Polymérisation des poudres formulées à 30 °C (a), 40 °C (b), 50 °C (c) et 60 °C (d) sur des durées de 15 (bleu), 30 (rouge), 45 (vert) ou 60 (noir) minutes ((première montée en température à 5 °C.min⁻¹)).

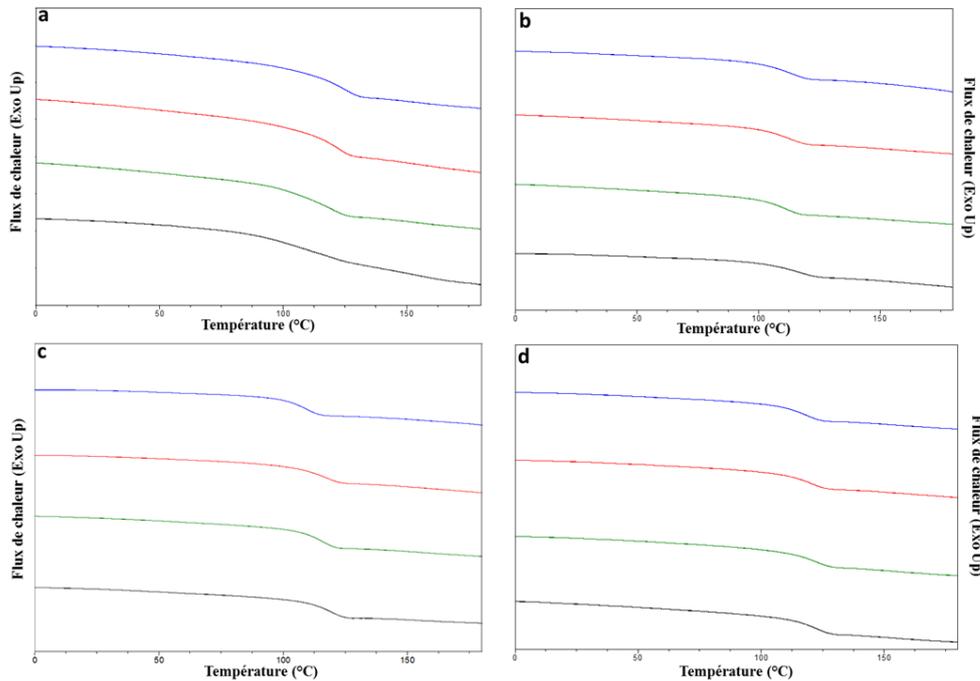


FIGURE 3.9 – Mesure de la T_g des poudres formulées à 30 °C (a), 40 °C (b), 50 °C (c) et 60 °C (d) sur des durées de 15 (bleu), 30 (rouge), 45 (vert) ou 60 (noir) minutes (deuxième montée en température à 5 °C.min⁻¹).

Les échantillons venant d'être décrits ont été préparés à partir de 500 mg de BioIgénox, permettant la production d'environ 1 gramme de poudre. Afin d'envisager l'imprégnation de plusieurs renforts, des quantités de poudre plus importantes sont nécessaires. Ainsi, des échantillons ont été préparés à partir de 4 grammes de BioIgénox, permettant la production d'environ 8 grammes de poudre. Ces échantillons ont été préparés selon le même protocole, à 30 °C durant des temps variant de 15 minutes à une heure. Il apparaît alors que la quantité de poudre préparée influe sur la nature même de cette poudre. En effet, dans les mêmes conditions de polymérisation, deux échantillons de masses différentes présentent un comportement différent. À titre d'exemple, la figure 3.10 permet la comparaison d'une analyse DSC réalisée sur deux échantillons de masse différente prépolymérisés 15 minutes à 30 °C.

Une augmentation de la masse induit une augmentation de la vitesse de réaction de l'échantillon. En effet, pour l'échantillon de 8 grammes, la poudre obtenue ne présente pas de signe de fusion ou de T_g dans l'intervalle de température compris entre 20 et 60 °C comme c'est le cas pour l'échantillon d'un gramme. L'hypothèse émise pour expliquer cette constatation est que l'exothermie de la réaction de réticulation entraîne une augmentation de la température de l'échantillon d'autant plus importante que la masse de l'échantillon est grande. Ainsi, le protocole permettant la production de la poudre devrait être modifié à chaque fois que la quantité de résine de départ est changée. Cette modification du protocole, bien qu'envisageable, pourrait entraîner des variations des propriétés de la poudre entre des lots produits selon des protocoles différents. Il a alors été décidé

T °C	t min	T Polym Max °C	Tg °C
30	15	112	126
	30	116	122
	45	116	120
	60	118	111
40	15	118	115
	30	119	113
	45	120	111
	60	118	118
50	15	120	109
	30	119	118
	45	121	116
	60	121	119
60	15	119	118
	30	120	120
	45	120	122
	60	121	123

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des essais de formulation des poudres selon la deuxième voie.

d'envisager une autre méthode assurant le contrôle de l'avancement de la réaction et qui permettrait une augmentation des capacités de production sans impliquer de nouvelles optimisations du protocole.

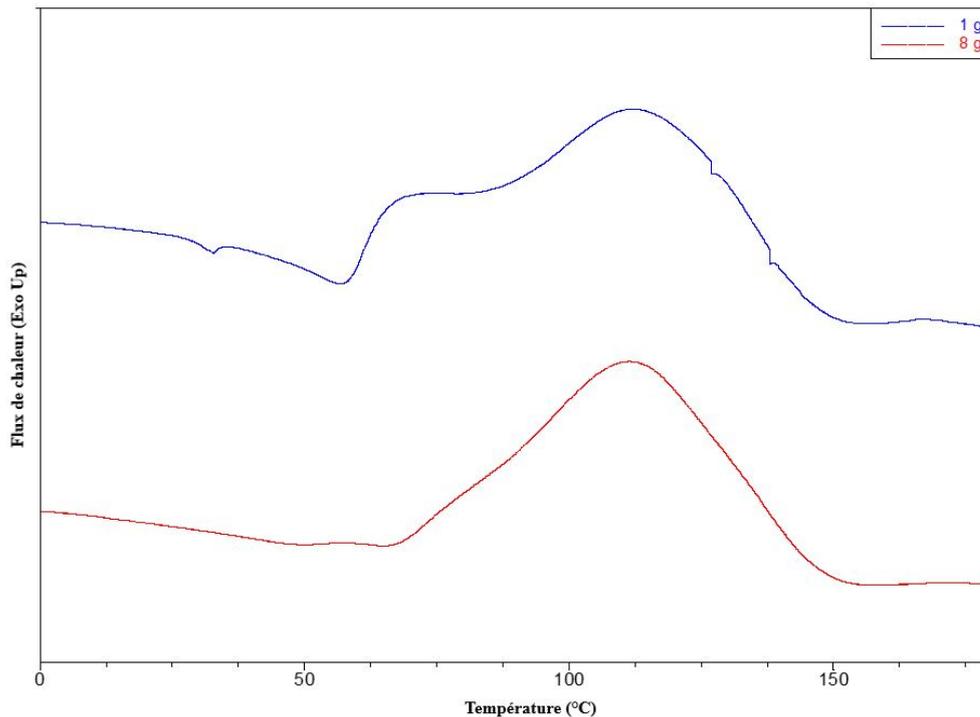


FIGURE 3.10 – Différence de comportement lors de la deuxième phase de chauffe pour deux échantillons polymérisés dans les mêmes conditions (15 minutes à 30 °C) mais de masse différente (bleu : 1 gramme de poudre préparé contre 3 grammes en rouge) mesuré à 5 °C.min⁻¹.

3.1.2 DEUXIÈME VOIE : POLYMÉRISATION EN DEUX TEMPS

Jusqu'ici le temps et la température étaient les paramètres permettant de contrôler ce degré d'avancement, avec les problématiques soulevées dans les sections précédentes. Cette seconde voie de préparation de la formulation poudre emploie un défaut de durcisseur comme moyen de contrôle du degré de polymérisation. Pour ce faire, le BioIgénox et une partie du HHPA sont homogénéisés à 40 °C avant d'être polymérisés pendant une heure à 70 °C. Le durcisseur manquant pour arriver au rapport molaire de 1 époxy pour 0.9 anhydride est ajouté, et l'ensemble prépolymère et durcisseur est solubilisé dans du dichlorométhane. Après dissolution du durcisseur, le solvant est évaporé sous vide à température ambiante. le produit se présente sous la forme d'une mousse (figure 3.11), solide à température ambiante qu'il est aisé de broyer.

Différents avancements de prépolymérisation ont été explorés en faisant varier le pourcentage massique de HHPA introduit lors de la première réaction de polymérisation (x_1). Ainsi, des rapports massiques de 15 à 35 % ont été étudiés. La polymérisation de la poudre obtenue après addition du HHPA manquant (x_2) est alors étudiée en DSC (voir figure 3.12).

Seule la formulation 15/85 (15 % de HHPA lors de la prépolymérisation et 85% ajoutés via la solubilisation dans le dichlorométhane) était collante à température ambiante et a été écartée. Tous les autres essais ont permis l'obtention d'une poudre non collante à T_{amb} . Lors de la phase de chauffe, toutes les poudres testées présentent une fusion dans la zone de température 40 - 60 °C. Cette fusion est suivie d'une réaction exothermique de



FIGURE 3.11 – Mousse obtenue après évaporation du DCM. La structure alvéolée facilite le broyage.

polymérisation dans la zone 80 - 160 °C. Ainsi, le comportement thermique des poudres formulées semble compatible avec le procédé d'imprégnation de la société Fibroline.

Les polyépoxydes obtenus après réticulation de la poudre présentent des T_g de l'ordre de 120 °C ce qui est compatible avec le cahier des charges fixé. Aucune réaction de polymérisation n'est observée lors de cette nouvelle montée en température.

La poudre 20/80, soit 20 % de HHPA introduit lors de la préréticulation a été choisie pour la suite de l'étude. En effet, c'est pour cette formulation que la poudre présente la fusion la plus marquée, la température de transition vitreuse la plus élevée et est la première formulation à ne pas présenter un aspect collant à température ambiante. La poudre est obtenue avec une excellente reproductibilité et aucun changement dans le comportement de la poudre n'a été constaté lors de la montée en échelle (de 1 gramme de poudre à 10 grammes de poudre).

Ainsi, la poudre obtenue par cette voie semble être en tout point compatible avec le procédé d'imprégnation de la société Fibroline.

Il est important de noter que toutes les poudres formulées par cette voie ont été obtenues par la seule réaction du BioIgénox avec du HHPA sans ajout de catalyseur. En effet, il a été constaté que la réaction entre les monomères époxy et le durcisseur anhydride se produisait indifféremment avec ou sans catalyseur. La réaction de réticulation a lieu sur la même plage de température et les polyépoxydes obtenus présentent la même température de transition vitreuse. Le système peut alors être simplifié par suppression du diméthylimidazole. La réaction entre le BioIgénox et le HHPA est certainement amorcée par les fonctions OH présentes sur les DiEPs du BioIgénox. En effet, les époxy sont capables de réagir avec les groupements OH selon la réaction décrite figure 3.13 [151].

Malgré l'absence de catalyseur, il a été constaté un vieillissement de la poudre, qu'elle soit conservée à température ambiante ou à -25 °C. Les données liées à la réaction de réticulation et de T_g des polyépoxydes résultant sont regroupées dans le tableau 3.2.

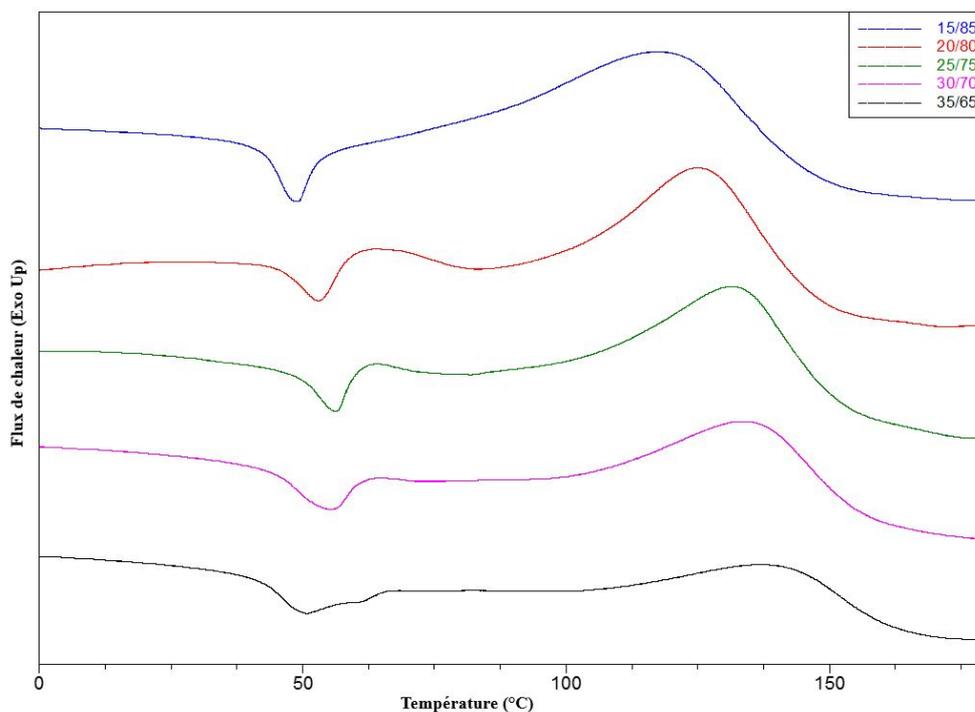


FIGURE 3.12 – Réticulation de différentes poudres obtenues après prépolymérisation du BioIgénox (première montée en température à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

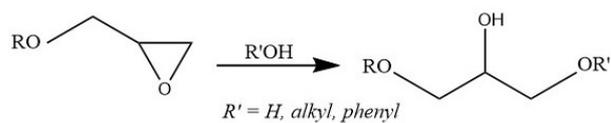


FIGURE 3.13 – Réaction entre une époxy et un groupement OH [151]

Temps de conservation Jours	Conservation à -25 °C			Conservation à 20 °C		
	Enthalpie de polymérisation J/g	Température de polymérisation °C	Tg °C	Enthalpie de polymérisation J/g	Température de polymérisation °C	Tg °C
0	138	121	141	138	121	141
1	131	128	133	105	142	117
3	133	130	130	86	148	110
4	111	134	125	81	149	109
5	115	134	126	71	149	109
7	106	135	124			
9	106	137	122	65	149	108
10	101	138	121			
14	106	146	115			
16	97	142	117	61	149	107

TABLE 3.2 – Données de vieillissement de la poudre formulée selon la troisième voie de synthèse (poudre 20/80).

Lorsque la poudre est conservée à température ambiante, il est observé une diminution de 35 °C de la température de transition vitreuse du matériau obtenu après polymérisation, elle passe d'environ 140 °C à 105 °C. La conservation de la poudre au congélateur permet de limiter la chute de la T_g des polyépoxydes formés après réticulation, mais la diminution est tout de même de 25 °C. Toutefois, ces températures de transition vitreuse restent au-delà de la limite des 100 °C fixés par le cahier des charges. Cependant, lorsque la poudre est conservée à température ambiante, l'enthalpie de polymérisation décroît rapidement au point d'être divisée par deux au bout de 5 jours seulement. Cette diminution traduit le fait que la réaction entre le BioIgénox et le HHPA se poursuit à température ambiante. Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le pic de fusion à 55 °C, dont l'enthalpie n'a pas pu être mesurée du fait de sa valeur quasi nulle après 24 h de conservation à température ambiante et 72 h pour une conservation à -25 °C. La diminution de l'enthalpie de polymérisation est également notable pour la poudre conservée au congélateur, avec une perte de 25 % de l'enthalpie après 16 jours de conservation. Ainsi, pour obtenir un mouillage des fibres qui soit le plus qualitatif possible, l'imprégnation du renfort sera réalisée le même jour que la production de la poudre.

3.2 COMPARATIF POUDRE BIOSOURCÉE/PÉTROSOURCÉE

Le procédé d'imprégnation de la société Fibroline est utilisé pour la mise en œuvre de semi-produits composites à matrice polyépoxyde. La poudre développée durant ces travaux de thèse a pour ambition de pouvoir se substituer à son équivalent pétrosourcé. Des analyses RMN et IR ont été menées sur la poudre pétrosourcée pour tenter de la déformuler, mais rien n'a permis de conclure sur la composition exacte. Certains signaux en RMN ^1H laissent à penser qu'une résine époxy à base de DGEBA est utilisée. La figure 3.14 permet de comparer la polymérisation en DSC de la poudre formulée lors de la section précédente avec la poudre pétrosourcée.

Une fusion du mélange des réactifs constitutifs de la poudre pétrosourcée est observable à 75 °C tandis qu'elle a lieu à 55°C avec la poudre biosourcée.

Pour les deux poudres, cette phase est découplée de la phase de polymérisation, dont l'énergie dégagée est maximale à 150 °C et 125 °C pour les poudres pétrosourcées et biosourcées respectivement. Ce découplage est nécessaire pour ne pas assister à la polymérisation de la poudre lors de la phase de production du semi-produit, durant laquelle seule la fusion de la poudre est recherchée pour permettre de fixer la future matrice dans le renfort. Les températures de polymérisation des deux poudres sont suffisamment basses pour permettre la mise en œuvre de composites à fibres végétales.

Les températures de transition vitreuse du produit réticulé et mesurées en DSC sont voisines de 120 °C, ce qui correspond au cahier des charges fixé pour ces travaux de recherche. Ainsi, la poudre développée dans ce dernier chapitre semble avoir un comportement thermique similaire à la poudre pétrosourcée utilisée industriellement.

Des essais d'imprégnation ont alors été menés sur des mats de lin de 300 g/m². Les renforts ont été séchés 2 minutes à 120 °C. Lors de la phase d'imprégnation, le mat découpé aux dimensions de 120 x 120 mm est déposé sur l'électrode inférieure de l'appareil. La poudre à imprégner est déposée à sa surface après avoir été tamisée à 100 µm. Après

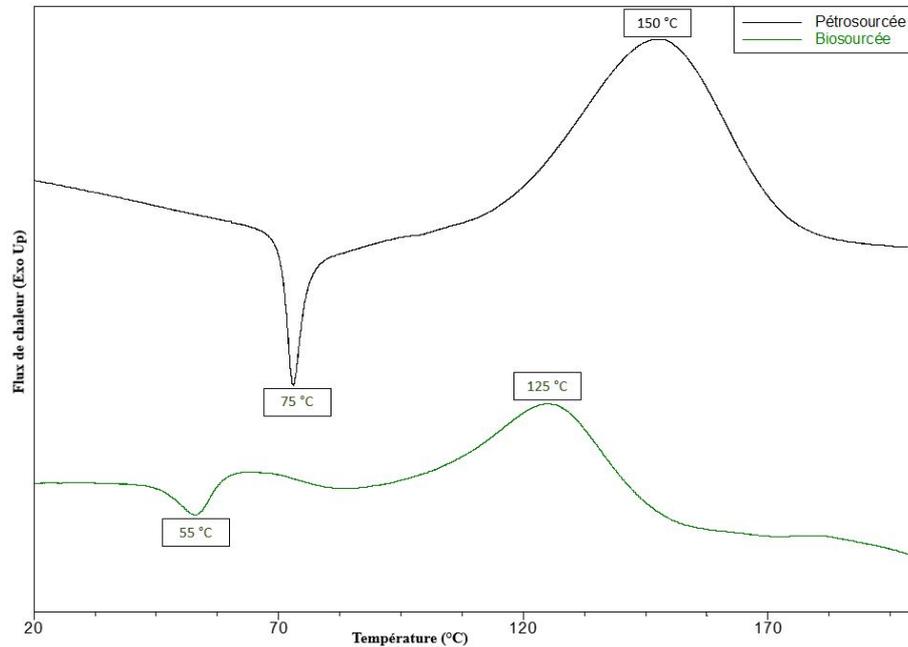


FIGURE 3.14 – Polymérisation des poudres biosourcées et pétrosourcées en DSC (première montée en température à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

application du champ électrique, la poudre a pénétré le réseau de fibres (voir figure 3.15)

Après cette étape d'imprégnation, l'ensemble est placé entre deux plaques préchauffées à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour permettre la fusion de la poudre. Cette étape permet de fixer la future matrice et d'assurer la cohésion du semi-produit durant les différentes phases du transport. Pour s'affranchir des éventuels effets de bord, une zone de $100 \times 100\text{ mm}$ est prélevée dans le cœur des semi-produits et est utilisée pour la mise en œuvre du composite. Ce dernier est obtenu par thermocompression de trois plis en moule fermé sous 5 bars de pression. Les plateaux de l'appareil de thermocompression sont préchauffés à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le composite est chauffé 30 minutes à cette température suivies de 30 minutes à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le composite résultant de la thermocompression de trois plis est présenté figure 3.16.

Le composite obtenu présente quelques zones pauvres en matrice. Ces inhomogénéités sont dues au fait que la répartition des fibres dans le mat n'est pas uniforme, et il existe ainsi des zones riches en fibres comparativement à d'autres. Durant la phase de thermocompression, ces zones riches en fibres sont difficilement mouillées par la matrice époxydique. Il semble possible de réduire ces inhomogénéités au moyen d'un travail de diminution de la granulométrie de la poudre, ou par l'emploi de mat plus uniforme.

Malgré ce défaut, la poudre formulée au travers de la deuxième voie a pu être employée avec succès dans le procédé d'imprégnation de la société Fibroline. Ce résultat apporte la preuve de concept et permet d'envisager la valorisation de monomères liquides pour la formulation de poudres permettant la conception de préimprégnés en voie sèche.



FIGURE 3.15 – Imprégnation d'un mat de lin. À gauche : poudre tamisée à 100 μm déposée à la surface du mat. À droite : résultat après application du champ électrique ; la poudre a pénétré le réseau de fibre.



FIGURE 3.16 – Composites 100 % biosourcés imprégnés en voie sèche.

4 CONCLUSION

Ce chapitre décrit différentes voies permettant la valorisation du BioIgénox au travers du procédé d'imprégnation Fibroline. Ce procédé innovant permet la mise en œuvre de préimprégnés en voie sèche, c'est-à-dire sans l'utilisation de solvants habituellement employés. Compatible avec les fibres naturelles, le procédé Fibroline ne tolère que l'emploi de poudre comme matériau d'imprégnation. Cette dernière doit présenter un comportement thermique précis pour pouvoir être utilisée. Poudre non collante à température ambiante, elle doit pouvoir être fondue pour être fixée dans le renfort fibreux, sans polymériser. Lors d'une seconde phase de chauffe, le préimprégné est mis en forme et la matrice thermodurcissable est réticulée.

Le BioIgénox étant un liquide visqueux à température ambiante, différentes voies permettant la formulation d'une poudre avec un comportement thermique adapté ont été explorées et décrites. Il a été choisi une stratégie impliquant l'augmentation de la masse molaire par oligomérisation. La préréticulation contrôlée par un défaut de durcisseur est la voie ayant été retenue du fait qu'elle est reproductible et simple à mettre en œuvre. Le BioIgénox a été impliqué dans une réaction avec seulement 20 % massique de l'anhydride hexahydroptalique nécessaire pour se placer dans le rapport époxy/anhydride 1/0,9 choisi au chapitre précédent. Après 1 heure de réaction à 70 °C, l'ensemble a été solubilisé dans une solution de dichlorométhane contenant les 80 % massique de HHPA manquants. Environ 200 mL de dichlorométhane sont utilisés pour préparer 100 g de poudre, mais ce solvant peut être récupéré en totalité et réutilisé. Après évaporation du solvant, la poudre est obtenue.

Un renfort de type mat de lin a pu être imprégné par la poudre ainsi produite. Cette dernière a été fixée dans le renfort, puis un composite 100 % biosourcé a été mis en œuvre par thermocompression. Le comportement thermique de la poudre biosourcée développée est proche de celui de son équivalent pétrosourcé actuellement utilisé. Les composites produits présentent des températures de transition vitreuse proches, au-delà de 100 °C, ce qui correspond au cahier des charges fixé.

Il demeure toutefois quelques points d'amélioration. L'imprégnation en voie sèche a pour avantage de supprimer les solvants habituellement employés dans les préimprégnés mais également de se passer des congélateurs utilisés pour la conservation des préimprégnés. Cependant, la poudre biosourcée produite polymérise à température ambiante et doit donc être conservée au congélateur. L'allongement de la durée de vie de la poudre demeure un challenge pour profiter pleinement des avantages de l'imprégnation en voie sèche. L'homogénéité du composite n'est pas parfaite. Il demeure des zones plus pauvres en résine que d'autres. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour améliorer ce point. La multiplication du nombre de plis semble efficace et pourrait constituer une première solution. Ensuite, une diminution de la granulométrie permettrait à la poudre de pénétrer des zones riches en fibres et donc diminuer les inhomogénéités. Néanmoins, ces travaux permettent d'établir la preuve de concept et décrivent un protocole simple à mettre en œuvre pour la valorisation de monomères liquides à température ambiante. Ces derniers peuvent, après augmentation de leur masse molaire, être employés sur le procédé d'imprégnation de la société Fibroline pour permettre la mise en œuvre de composites 100 % biosourcés plus

respectueux de l'environnement.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'ambition de cette thèse était d'élaborer un système époxydique permettant de mettre en œuvre des composites totalement biosourcés imprégnés en voie sèche. L'accomplissement de cet objectif est passé par différentes phases : synthèse de monomère, polymérisation, caractérisation de polyépoxydes, formulation d'une poudre et mise en œuvre de composite. Cette ultime section constitue une synthèse des principaux résultats obtenus et propose des perspectives sur de futurs travaux envisageables.

La première partie des travaux traite de la synthèse du BioIgénox à partir de ressources renouvelables. Il a été fait le choix de travailler avec une molécule issue de la fragmentation de la lignine. La lignine est le second polymère le plus abondant sur terre et sa fragmentation permet l'obtention de molécules rigides. Cette rigidité à l'échelle du monomère est recherchée pour les propriétés thermomécaniques supérieures qu'elle apporte au matériau final. Ainsi, l'*iso*-eugénol a été choisi comme molécule de départ, car il présente plusieurs avantages. Il s'agit d'une molécule présentant un cycle aromatique ainsi que deux fonctions permettant le greffage de fonctions époxydes. Une synthèse similaire a été précédemment décrite et permettait l'obtention d'un monomère diépoxydique. Cependant, le protocole de synthèse employé ne permettait pas d'envisager une production de l'*iso*-eugénol diépoxydé à plus grande échelle, car il nécessitait une étape de purification sur colonne chromatographique. Après caractérisation de l'ensemble des produits de synthèse, les molécules qui étaient éliminées par la purification ont pu être valorisées, elles aussi, sous la forme de monomères diépoxydiques. Ainsi, le mélange de trois monomères différents a pu être obtenu, caractérisé et nommé BioIgénox. Les paramètres de synthèse de ce BioIgénox ont été modifiés pour permettre une diminution des impacts environnementaux mesurés par une analyse du cycle de vie. Cette phase d'optimisation du protocole a permis de diminuer par deux les scores des indicateurs analysés. Par comparaison avec les impacts environnementaux du DGEBA, le BioIgénox pèse plus lourd bien qu'il soit totalement dérivé de la biomasse. La synthèse du DGEBA, monomère époxydique le plus utilisé dans le monde, est industriellement maîtrisée et toutes les étapes sont optimisées. Malgré ce résultat, une augmentation en échelle de la synthèse du BioIgénox pourrait permettre là aussi d'optimiser les circuits d'approvisionnement, de réaliser des économies d'échelle, et d'améliorer le résultat de l'analyse du cycle de vie. Ces résultats d'ACV permettent de mettre en lumière les difficultés liées au développement de solutions biosourcées à impact environnemental réduit. Le DGEBA est décrié, car il est obtenu à partir de bisphénol A, molécule suspectée d'être cancérigène et perturbateur endocrinien. Les analyses toxicologiques menées sur le BioIgénox ont

permis de mettre en évidence la non-toxicité de cette molécule et de ses précurseurs sur les récepteurs étudiés. Aucun effet agoniste ou antagoniste n'a pu être détecté sur les récepteurs œstrogénique ou xénobiotique de lignée cellulaire. Le BioIgénox a ensuite été réticulé avec différents durcisseurs de type anhydride d'acide. En particulier, les poly-époxydes obtenus après réticulation du BioIgénox avec les anhydrides camphorique et hexahydrophthalique ont été caractérisés. Ces durcisseurs ont été choisis, car ils présentent une structure chimique rigide grâce à leur cycle, et qu'ils peuvent être synthétisés à partir de ressources issues de la biomasse. Ainsi le polyépoxyde formé est complètement biosourcé. Une Tg supérieure à 150 °C et un module de stockage supérieur à 2 GPa ont été obtenus lorsque l'anhydride camphorique est utilisé comme durcisseur. Cependant, malgré ces propriétés très élevées obtenues, la mise en œuvre du composite réalisé à partir du couple BioIgénox anhydride camphorique est complexe. La température élevée nécessaire à l'homogénéisation entraîne la polymérisation du mélange avant qu'il soit coulé dans le moule. La préparation de polyépoxyde en utilisant le HHPA comme durcisseur est bien plus aisée du fait de sa faible température de fusion qui permet une homogénéisation sans avoir besoin de chauffer au-delà de 40 °C. La température de transition vitreuse de 125 °C mesurée sur le matériau réticulé permet d'être conforme au cahier des charges fixé.

L'ambition de la thèse étant de parvenir à formuler une poudre compatible avec une mise en œuvre via le procédé développé par la société Fibroline, différentes voies permettant la formation d'une poudre ont été explorées. Ce procédé d'imprégnation de la société Fibroline permet d'imprégner un renfort fibreux par une poudre au moyen d'un champ électrique alternatif. Ce dernier force les grains de poudre à s'insérer dans le réseau de fibre de manière homogène. Une fois que la poudre a imprégné le réseau, elle est fondue par élévation de la température, puis l'ensemble est refroidi à température ambiante pour être stocké et transporté. Il est alors nécessaire que la poudre soit stable à température ambiante pour éviter tout phénomène de vieillissement. Lors de l'étape de mise en œuvre du composite, le semi-produit est à nouveau chauffé et la future matrice est fondue une deuxième fois pour permettre le moulage du semi-produit. Lors de cette étape de chauffe, la température est portée au-delà de la température de fusion pour permettre la réticulation du système et la formation du composite. Ainsi, la poudre employée doit présenter des températures de fusion et de polymérisation découplées pour permettre la fusion de la future matrice sans assister à sa polymérisation. Une augmentation de la masse molaire du BioIgénox huileux à température ambiante, a permis d'obtenir une poudre non collante à température ambiante. Cette étape a été réalisée par oligomérisation du BioIgénox. Parmi les stratégies mises en œuvre, l'oligomérisation réalisée avec un défaut de durcisseur est celle qui s'est avérée être la plus prometteuse et la mieux contrôlée. Elle est simple à mettre en œuvre, répétable et permet la production de quantités de poudre relativement importantes. Après réaction du BioIgénox avec 20 % massique du durcisseur (sur la base d'un rapport époxy/anhydride optimal de 1/0,9), le reste du durcisseur est ajouté dans une seconde étape, l'ensemble solubilisé dans du dichlorométhane et après évaporation du solvant la mousse obtenue est broyée. La poudre obtenue présente le comportement thermique souhaité, et après tamisage à 100 µm, elle a pu être utilisée pour l'imprégnation d'un renfort de type mat de lin selon le procédé développé par la société Fibroline. Les

semi-produits obtenus ont permis de fabriquer une plaque composite par thermocompression de trois plis. Ce composite présente quelques zones d'inhomogénéité, mais permet toutefois d'apporter la preuve du concept.

L'ensemble de ces travaux a permis de développer une nouvelle résine époxydique totalement biosourcée. La polymérisation de cette résine avec un durcisseur a permis l'obtention de polyépoxydes aux propriétés thermomécaniques compatibles avec des applications hautes performances. Une méthode permettant le passage d'une résine huileuse à une poudre utilisable lors d'un procédé d'imprégnation de renfort fibreux en voie sèche a été développée. Il existe toutefois des voies qui pourraient être explorées pour permettre d'améliorer les résultats obtenus et d'aller plus loin :

- Mesurer la sensibilité à l'humidité et la durabilité des polyépoxydes développés et des composites associés
- Une analyse plus détaillée de l'ACV devrait faciliter l'identification des réactifs ou des étapes du protocole les plus impactants vis-à-vis de l'environnement.
- L'obtention d'une poudre non réactive à température ambiante permettrait de pouvoir stocker et transporter les produits à température ambiante et éviter une conservation au congélateur. Cet objectif fixé en début de thèse n'a malheureusement pas pu être atteint.
- Un travail sur le broyage de la poudre pourrait être mené, afin de diminuer la granulométrie de cette dernière. Cela aurait pour effet de faciliter la phase d'imprégnation, et améliorer l'homogénéité des composites obtenus après thermocompression des semi-produits.
- La caractérisation mécanique des composites mis en forme selon le procédé de la société Fibroline permettrait de valider de vérifier que le cahier des charges fixé en début de thèse est respecté.
- La mise en oeuvre des composites par l'intermédiaire de préimprégnés dans le secteur de l'automobile nécessite des temps de thermocompression courts répondant à des contraintes économiques fortes. Les observations faites durant la préparation des échantillons laissent à penser que la poudre préparée pourrait être compatible avec ces temps de polymérisation courts.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] British PETROLEUM. *BP Statistical Review of World Energy*. en. Rapp. tech. 67th. 2018. URL : <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.
- [2] *L'avenir du pétrole, entre impératif économique et urgence écologique*. Avr. 2022. URL : <https://www.vie-publique.fr/eclairage/271741-lavenir-du-petrole-entre-imperatif-economique-et-urgence-ecologique> (visité le 10/01/2022).
- [3] IEA. *iea Data and Statistics*. en. 2020. URL : <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=C02%20emissions&indicator=C02%20emissions%20by%20sector> (visité le 28/04/2020).
- [4] *Règlement (CE) no 715/2007 — réception des véhicules particuliers et utilitaires légers au regard des émissions (Euro 5 et Euro 6) et informations sur la réparation et l'entretien des véhicules*. fr. 2007. URL : [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/LSU/?uri=CELEX%3A32007R0715#:~:text=Le%20r%C3%A8glement%20\(CE\)%20no,nom%20de%20%C2%ABv%C3%A9hicules%20%C3%A9gers%20BB%3B&text=a%20fait%20l'objet%20de,\(UE\)%202018%2F858..](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/LSU/?uri=CELEX%3A32007R0715#:~:text=Le%20r%C3%A8glement%20(CE)%20no,nom%20de%20%C2%ABv%C3%A9hicules%20%C3%A9gers%20BB%3B&text=a%20fait%20l'objet%20de,(UE)%202018%2F858..)
- [5] Nicola PICCIRELLI et Alain GIOCOSA. « Les composites dans l'industrie automobile ». fr. In : (2011), p. 19.
- [6] *Directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 septembre 2000 relative aux véhicules hors d'usage*. Sept. 2000. URL : <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000518580>.
- [7] *RAC proposes to strengthen the classification of bisphenol A*. en. Mar. 2014. URL : <https://echa.europa.eu/fr/-/rac-proposes-to-strengthen-the-classification-of-bisphenol-a> (visité le 26/05/2020).
- [8] Patrick FENICHEL, Nicolas CHEVALIER et Françoise BRUCKER-DAVIS. « Bisphenol A : An endocrine and metabolic disruptor ». en. In : *Annales d'Endocrinologie* 74.3 (juil. 2013), p. 211-220. ISSN : 00034266. DOI : 10.1016/j.ando.2013.04.002. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003426613000772> (visité le 02/01/2022).

- [9] Sudheer KUMAR et al. « Recent Development of Biobased Epoxy Resins : A Review ». en. In : *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57.3 (fév. 2018), p. 133-155. ISSN : 0360-2559, 1525-6111. DOI : 10.1080/03602559.2016.1253742. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03602559.2016.1253742> (visité le 10/10/2018).
- [10] Maxim V. GALKIN et Joseph S. M. SAMEC. « Selective Route to 2-Propenyl Aryls Directly from Wood by a Tandem Organosolv and Palladium-Catalysed Transfer Hydrogenolysis ». en. In : *ChemSusChem* 7.8 (août 2014), p. 2154-2158. ISSN : 18645631. DOI : 10.1002/cssc.201402017. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201402017> (visité le 27/10/2021).
- [11] Jianglei QIN et al. « Use of eugenol and rosin as feedstocks for biobased epoxy resins and study of curing and performance properties : Use of eugenol and rosin as feedstocks ». en. In : *Polymer International* 63.4 (avr. 2014), p. 760-765. ISSN : 09598103. DOI : 10.1002/pi.4588. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.4588> (visité le 27/06/2021).
- [12] Hao JIANG et al. « Novel biobased epoxy resin thermosets derived from eugenol and vanillin ». en. In : *Polymer Degradation and Stability* 160 (fév. 2019), p. 45-52. ISSN : 01413910. DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.007. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391018303938> (visité le 27/06/2021).
- [13] Jintao WAN et al. « A sustainable, eugenol-derived epoxy resin with high biobased content, modulus, hardness and low flammability : Synthesis, curing kinetics and structure–property relationship ». en. In : *Chemical Engineering Journal* 284 (jan. 2016), p. 1080-1093. ISSN : 13858947. DOI : 10.1016/j.cej.2015.09.031. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715012887> (visité le 25/06/2021).
- [14] Michel BIRON. *Thermosets and composites : material selection, applications, manufacturing and cost analysis*. Second edition. PDL handbook series. OCLC : ocn842879454. Oxford ; Amsterdam : Elsevier/William Andrew, 2014. ISBN : 978-1-4557-3124-4.
- [15] Omar FARUK et al. « Biocomposites reinforced with natural fibers : 2000–2010 ». en. In : *Progress in Polymer Science* 37.11 (nov. 2012), p. 1552-1596. ISSN : 00796700. DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670012000391> (visité le 02/01/2022).
- [16] Alain BOURMAUD et al. « Towards the design of high-performance plant fibre composites ». en. In : *Progress in Materials Science* 97 (août 2018), p. 347-408. ISSN : 00796425. DOI : 10.1016/j.pmatsci.2018.05.005. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642518300653> (visité le 11/10/2021).

- [17] Tengwen LONG et al. « Cannabis in Eurasia : origin of human use and Bronze Age trans-continental connections ». en. In : *Vegetation History and Archaeobotany* 26.2 (mar. 2017), p. 245-258. ISSN : 0939-6314, 1617-6278. DOI : 10.1007/s00334-016-0579-6. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s00334-016-0579-6> (visité le 02/01/2022).
- [18] Pierre BOULOC. *Le chanvre industriel : production et utilisations*. fr. Produire mieux. Paris : Éd. France agricole, 2006. ISBN : 978-2-85557-130-0.
- [19] *Directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution*. fr. Sept. 1996. URL : <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000697426>.
- [20] *DIRECTIVE (EU) 2016/2284 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 14 décembre 2016 concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques, modifiant la directive 2003/35/CE et abrogeant la directive 2001/81/CE*. fr. Déc. 2016. URL : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016L2284>.
- [21] Joric MARDUELA. « INSTALLATION ET PROCÉDE D'IMPREGNATION D'UN MATERIAU POREUX PAR DE LA POUDRE ». 2933327. 2008. URL : https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=FR186828016&_fid=W02010001043.
- [22] Laurence CARAMARO et Joric MARDUEL. « Imprégnation voie sèche - Procédé d'imprégnation électrostatique de la société Fibroline ». fr. In : (2016), p. 13.
- [23] Michel VERT et al. « Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012) ». In : *Pure and Applied Chemistry* 84.2 (jan. 2012), p. 377-410. ISSN : 1365-3075, 0033-4545. DOI : 10.1351/PAC-REC-10-12-04. URL : <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/PAC-REC-10-12-04/html> (visité le 31/08/2021).
- [24] *Les fiches techniques de l'ADEME - Les plastiques biosourcés*. fr. Rapp. tech. ADEME, 2016, p. 3.
- [25] Jean-Pierre PASCAULT, éd. *Thermosetting polymers*. en. *Plastics engineering* 64. OCLC : 845481668. New York : Dekker, 2002. ISBN : 978-0-8247-0670-8.
- [26] Marc CARREGA. *Aide-mémoire - Matières plastiques*. French. ISBN : 9782100545360 Place : Paris OCLC : 892785427. 2011.
- [27] D S KUMAR et al. « Effect of post-curing on thermal and mechanical behavior of GFRP composites ». In : *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* 75 (fév. 2015), p. 012012. ISSN : 1757-899X. DOI : 10.1088/1757-899X/75/1/012012. URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/75/1/012012> (visité le 22/08/2021).

- [28] Charlotte CAMPANA et al. « Effect of post curing temperature on mechanical properties of a flax fiber reinforced epoxy composite ». en. In : *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 107 (avr. 2018), p. 171-179. ISSN : 1359835X. DOI : 10.1016/j.compositesa.2017.12.029. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X17304700> (visité le 22/08/2021).
- [29] Jacques VERDU et Xavier COLIN. « Structures macromoléculaires tridimensionnelles ». fr. In : *Technique de l'ingénieur AM3045 V1* (2008), p. 19.
- [30] Danuta SEK. « Structure–Properties Relationship in Polymers with Condensed Aromatic Rings. I. Structure–Thermal Properties of New Polyketanils ». In : *Polymer Journal* 13.1 (jan. 1981), p. 13-22. ISSN : 0032-3896, 1349-0540. DOI : 10.1295/polymj.13.13. URL : <http://www.nature.com/doi/10.1295/polymj.13.13> (visité le 21/07/2021).
- [31] Charles E CARRAHER. *Introduction to polymer chemistry*. English. OCLC : 1056711278. 2013. ISBN : 978-1-4665-5495-5. URL : <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1910645> (visité le 31/08/2021).
- [32] Shrikant K. BOBADE et al. « Bio-Based Thermosetting Resins for Future Generation : A Review ». en. In : *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55.17 (nov. 2016), p. 1863-1896. ISSN : 0360-2559, 1525-6111. DOI : 10.1080/03602559.2016.1185624. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03602559.2016.1185624> (visité le 26/11/2021).
- [33] A. Somasekar RAO. « Addition Reactions with Formation of Carbon–Oxygen Bonds : (i) General Methods of Epoxidation ». en. In : *Comprehensive Organic Synthesis*. Elsevier, 1991, p. 357-387. ISBN : 978-0-08-052349-1. DOI : 10.1016/B978-0-08-052349-1.00195-5. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080523491001955> (visité le 14/06/2021).
- [34] Kazuhiko SATO et al. « A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with 30% Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions ». en. In : *The Journal of Organic Chemistry* 61.23 (jan. 1996), p. 8310-8311. ISSN : 0022-3263, 1520-6904. DOI : 10.1021/jo961287e. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jo961287e> (visité le 14/06/2021).
- [35] ZW WICKS et al. « Epoxy and Phenolic Resins ». en. In : *Organic coatings : science and technology* (2006), p. 271-294. (Visité le 14/06/2021).
- [36] David SANTIAGO et al. « New Epoxy Thermosets Derived from Clove Oil Prepared by Epoxy-Amine Curing ». en. In : *Polymers* 12.1 (déc. 2019), p. 44. ISSN : 2073-4360. DOI : 10.3390/polym12010044. URL : <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/1/44> (visité le 31/08/2021).

- [37] Jan C.J. BART, Natale PALMERI et Stefano CAVALLARO. « Valorisation of the glycerol by-product from biodiesel production ». en. In : *Biodiesel Science and Technology*. Elsevier, 2010, p. 571-624. ISBN : 978-1-84569-591-0. DOI : 10 . 1533 / 9781845697761 . 571. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845695910500139> (visité le 24/11/2021).
- [38] ECHA. *1-chloro-2,3-epoxypropane*. en. URL : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.128>.
- [39] Cynthia DENIZE, Clement LENOBLE et Jean-Marc BRIGNON. « Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Epichlorohydrine, DRC-17-158744-02377A ». fr. In : INERIS (2017), p. 45.
- [40] Elyse A BARONCINI et al. « Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents ». en. In : *Journal of Applied Polymer Science* 133.45 (déc. 2016). ISSN : 00218995. DOI : 10.1002/app.44103. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/app.44103> (visité le 02/06/2021).
- [41] Estève ERNAULT. « Thermo-oxydation de résines époxy/amine ». en. Thèse de doct. Paris : Arts et Métiers Paristech, 2016. URL : <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01563168/document> (visité le 03/06/2021).
- [42] G Z XIAO et M E R SHANAHAN. « Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin ». en. In : (1997), p. 7.
- [43] Silvia G. PROLONGO, Gilberto del ROSARIO et Alejandro UREÑA. « Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins ». en. In : *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26.3 (juin 2006), p. 125-132. ISSN : 01437496. DOI : 10.1016/j.ijadhadh.2005.02.004. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749605000333> (visité le 03/06/2021).
- [44] Y.C. LIN et al. « Effects of hygrothermal aging on epoxy-based anisotropic conductive film ». en. In : *Materials Letters* 60.24 (oct. 2006), p. 2958-2963. ISSN : 0167577X. DOI : 10.1016/j.matlet.2006.02.024. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X06001960> (visité le 03/06/2021).
- [45] Andrey KRAUKLIS et Andreas ECHTERMEYER. « Mechanism of Yellowing : Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy ». en. In : *Polymers* 10.9 (sept. 2018), p. 1017. ISSN : 2073-4360. DOI : 10.3390/polym10091017. URL : <http://www.mdpi.com/2073-4360/10/9/1017> (visité le 03/06/2021).
- [46] L. BELEC et al. « Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale ». en. In : *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 68 (jan. 2015), p. 235-241. ISSN : 1359835X. DOI : 10.1016/j.compositesa.2014.09.028. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X14003091> (visité le 03/06/2021).

- [47] Adlina PARAMARTA et Dean C. WEBSTER. « Bio-based high performance epoxy-anhydride thermosets for structural composites : The effect of composition variables ». en. In : *Reactive and Functional Polymers* 105 (août 2016), p. 140-149. ISSN : 13815148. DOI : 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.06.008. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514816301250> (visité le 02/06/2021).
- [48] Etienne SAVONNET. « Development of bio-based epoxy thermosets for aerospace launchers ». fr. Thèse de doct. Université de Bordeaux, 2018. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03143731/document> (visité le 03/06/2020).
- [49] Klaus SCHNEEMANN. « Abrasion and Erosion ». en. In : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Sous la dir. de WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, juin 2000, b01_09. ISBN : 978-3-527-30673-2. DOI : 10.1002/14356007.b01_09. URL : http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.b01_09 (visité le 03/06/2021).
- [50] L. MATĚJKA et al. « Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism ». en. In : *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition* 21.10 (oct. 1983), p. 2873-2885. ISSN : 03606376, 15429369. DOI : 10.1002/pol.1983.170211003. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1983.170211003> (visité le 03/06/2021).
- [51] Manas CHANDA et Salil K. ROY. *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*. en. Taylor & Francis. CRC Press. 2007. ISBN : 978-1-4200-8058-2.
- [52] A. N. MAURI et al. « Kinetic Model for Gelation in the Diepoxide-Cyclic Anhydride Copolymerization Initiated by Tertiary Amines ». en. In : *Macromolecules* 30.6 (mar. 1997), p. 1616-1620. ISSN : 0024-9297, 1520-5835. DOI : 10.1021/ma9614048. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma9614048> (visité le 03/06/2021).
- [53] BINKS et al. « Examining the Influence of Anion Nucleophilicity on the Polymerisation Initiation Mechanism of Phenyl Glycidyl Ether ». en. In : *Polymers* 11.4 (avr. 2019), p. 657. ISSN : 2073-4360. DOI : 10.3390/polym11040657. URL : <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/4/657> (visité le 21/09/2021).
- [54] Jingkai LIU et al. « Advances in sustainable thermosetting resins : From renewable feedstock to high performance and recyclability ». en. In : *Progress in Polymer Science* 113 (fév. 2021), p. 101353. ISSN : 00796700. DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2020.101353. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670020301465> (visité le 02/06/2021).
- [55] Linsen LIU, Earl G. HAMMOND et Basil J. NIKOLAU. « In vivo studies of the biosynthesis of vernolic acid in the seed of *Vernonia galamensis* ». en. In : *Lipids* 33.12 (déc. 1998), p. 1217-1221. ISSN : 0024-4201, 1558-9307. DOI : 10.1007/s11745-998-0326-3. URL : <http://doi.wiley.com/10.1007/s11745-998-0326-3> (visité le 08/06/2021).

- [56] Jean-Mathieu PIN, Nicolas SBIRRAZZUOLI et Alice MIJA. « From Epoxidized Linseed Oil to Bioresin : An Overall Approach of Epoxy/Anhydride Cross-Linking ». en. In : *ChemSusChem* 8.7 (avr. 2015), p. 1232-1243. ISSN : 18645631. DOI : 10.1002/cssc.201403262. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201403262> (visité le 08/06/2021).
- [57] Marie CHRYSANTHOS, Jocelyne GALY et Jean-Pierre PASCAULT. « Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether ». en. In : *Polymer* 52.16 (juil. 2011), p. 3611-3620. ISSN : 00323861. DOI : 10.1016/j.polymer.2011.06.001. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386111004654> (visité le 13/06/2021).
- [58] Hélène LABAUZE. « Synthèse de structures furaniques à partir de glucose cellulosique en système diphasique eau-CO₂ supercritique ». fr. Thèse de doct. Toulouse : Université de Toulouse, 2019.
- [59] Daihui ZHANG et Marie-Josée DUMONT. « Advances in polymer precursors and bio-based polymers synthesized from 5-hydroxymethylfurfural ». en. In : *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* 55.9 (mai 2017), p. 1478-1492. ISSN : 0887624X. DOI : 10.1002/pola.28527. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.28527> (visité le 13/06/2021).
- [60] Jingjing MENG et al. « New ultrastiff bio-furan epoxy networks with high Tg : Facile synthesis to excellent properties ». en. In : *European Polymer Journal* 121 (déc. 2019), p. 109292. ISSN : 00143057. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2019.109292. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305719316805> (visité le 13/06/2021).
- [61] Nadim EID, Bruno AMEDURI et Bernard BOUTEVIN. « Synthesis and Properties of Furan Derivatives for Epoxy Resins ». en. In : *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (juin 2021), acssuschemeng.0c09313. ISSN : 2168-0485, 2168-0485. DOI : 10.1021/acssuschemeng.0c09313. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c09313> (visité le 13/06/2021).
- [62] Jin Ku CHO et al. « Synthesis of carbohydrate biomass-based furanic compounds bearing epoxide end group(s) and evaluation of their feasibility as adhesives ». en. In : *Journal of Adhesion Science and Technology* 27.18-19 (oct. 2013), p. 2127-2138. ISSN : 0169-4243, 1568-5616. DOI : 10.1080/01694243.2012.697700. URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01694243.2012.697700> (visité le 13/06/2021).
- [63] Sylvain CAILLOL. « Résines époxy biosourcées ». français. In : *Technique de l'ingénieur* AM3468 V1 (oct. 2021), p. 23. URL : <https://www-techniques-ingenieur-fr.proxy-bu2.u-bourgogne.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermodurcissables-monographies-42146210/resines-epoxy-biosourcees-am3468/> (visité le 26/11/2021).

- [64] N. ESMAEILI et al. « Kinetics of curing and thermo-degradation, antioxidizing activity, and cell viability of a tannic acid based epoxy resin : From natural waste to value-added biomaterial ». en. In : *Thermochimica Acta* 655 (sept. 2017), p. 21-33. ISSN : 00406031. DOI : 10.1016/j.tca.2017.06.005. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603117301491> (visité le 27/11/2021).
- [65] Hélène NOUAILHAS et al. « Synthesis and properties of biobased epoxy resins. part 1. Glycidylation of flavonoids by epichlorohydrin ». en. In : *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* 49.10 (mai 2011), p. 2261-2270. ISSN : 0887-624X, 1099-0518. DOI : 10.1002/pola.24659. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.24659> (visité le 27/11/2021).
- [66] Jintao WAN et al. « Epoxy thermosets and materials derived from bio-based monomeric phenols : Transformations and performances ». en. In : *Progress in Polymer Science* 108 (sept. 2020), p. 101287. ISSN : 00796700. DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2020.101287. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670020300800> (visité le 27/11/2021).
- [67] Chahinez AOUF et al. « Chemo-enzymatic functionalization of gallic and vanillic acids : synthesis of bio-based epoxy resins prepolymers ». en. In : *Green Chemistry* 14.8 (2012), p. 2328. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/c2gc35558b. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2gc35558b> (visité le 27/11/2021).
- [68] Pietro CAMPANER et al. « Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins ». en. In : *Journal of Applied Polymer Science* 114.6 (déc. 2009), p. 3585-3591. ISSN : 00218995, 10974628. DOI : 10.1002/app.30979. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.30979> (visité le 27/11/2021).
- [69] Robert J. BRADDOCK et Robert James BRADDOCK. *Handbook of citrus by-products processing technology*. eng. New York, NY : Wiley, 1999. ISBN : 978-0-471-19024-0.
- [70] Roland EL HAGE. « Prétraitement du *Miscanthus x giganteus*. Vers une valorisation optimale de la biomasse lignocellulosique. » fr. Thèse de doct. Vandoeuvre-lès-Nancy : Université de Nancy, oct. 2010.
- [71] Wout BOERJAN, John RALPH et Marie BAUCHER. « LIGNIN BIOSYNTHESIS ». en. In : *Annual Review of Plant Biology* 54.1 (juin 2003), p. 519-546. ISSN : 1543-5008, 1545-2123. DOI : 10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938. URL : <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938> (visité le 06/05/2021).
- [72] Malcolm M. CAMPBELL et Ronald R. SEDEROFF. « Variation in Lignin Content and Composition (Mechanisms of Control and Implications for the Genetic Improvement of Plants) ». English. In : *Plant Physiol* 110 (1996), p. 3-13. DOI : 10.1104/pp.110.1.3.

- [73] Heber DOS SANTOS ABREU, Alexandre Miguel do NASCIMENTO et Marcos Antonion MARIA. « LIGNIN STRUCTURE AND WOOD PROPERTIES ». English. In : *Wood and fiber Science* 31.4 (1999), p. 426-433.
- [74] Jean-Luc WERTZ. *La lignine*. Français. Rapp. tech. Document ValBiom – Gembloux AgroBio Tech, oct. 2010, p. 23. URL : <http://valbiom.be/files/gallery/rapportlignine2411101294320328.pdf> (visité le 20/05/2021).
- [75] Ruben VANHOLME et al. « Lignin Biosynthesis and Structure ». en. In : *Plant Physiology* 153.3 (juil. 2010), p. 895-905. ISSN : 0032-0889, 1532-2548. DOI : 10.1104/pp.110.155119. URL : <https://academic.oup.com/plphys/article/153/3/895-905/6109625> (visité le 20/05/2021).
- [76] Francisco G CALVO-FLORES. « Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials ». en. In : (), p. 521.
- [77] D.S. BAJWA et al. « A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact ». en. In : *Industrial Crops and Products* 139 (nov. 2019), p. 111526. ISSN : 09266690. DOI : 10.1016/j.indcrop.2019.111526. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669019305382> (visité le 21/05/2021).
- [78] Hao LUO et Mahdi M. ABU-OMAR. « Chemicals From Lignin ». en. In : *Encyclopedia of Sustainable Technologies*. Elsevier, 2017, p. 573-585. ISBN : 978-0-12-804792-7. DOI : 10.1016/B978-0-12-409548-9.10235-0. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095489102350> (visité le 21/05/2021).
- [79] Neeraj MANDLEKAR et al. « An Overview on the Use of Lignin and Its Derivatives in Fire Retardant Polymer Systems ». en. In : *Lignin - Trends and Applications*. Sous la dir. de Matheus POLETTI. InTech, mar. 2018. ISBN : 978-953-51-3901-0 978-953-51-3902-7. DOI : 10.5772/intechopen.72963. URL : <http://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/an-overview-on-the-use-of-lignin-and-its-derivatives-in-fire-retardant-polymer-systems> (visité le 21/05/2021).
- [80] Zhen FANG et Richard L. SMITH, éd. *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*. en. Biofuels and Biorefineries. Singapore : Springer Singapore, 2016. ISBN : 978-981-10-1964-7. DOI : 10.1007/978-981-10-1965-4. URL : <http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-1965-4> (visité le 20/05/2021).
- [81] Ksenija RADOTIĆ et Miodrag MIĆIĆ. « Methods for Extraction and Purification of Lignin and Cellulose from Plant Tissues ». In : *Sample Preparation Techniques for Soil, Plant, and Animal Samples*. Sous la dir. de Miodrag MICIC. Series Title : Springer Protocols Handbooks. New York, NY : Springer New York, 2016, p. 365-376. ISBN : 978-1-4939-3184-2 978-1-4939-3185-9. DOI : 10.1007/978-1-4939-3185-9_26. URL : http://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-3185-9_26 (visité le 20/05/2021).

- [82] Jean-Luc WERTZ. *Molécules issues de la valorisation de la lignine*. fr. Rapp. tech. Valbion, 2015. (Visité le 21/05/2021).
- [83] A. J. RAGAUSKAS et al. « Lignin Valorization : Improving Lignin Processing in the Biorefinery ». en. In : *Science* 344.6185 (mai 2014), p. 1246843-1246843. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1246843. URL : <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1246843> (visité le 21/05/2021).
- [84] Tobias STERN et Peter SCHXARZBAUER. « Wood-based lignosulfonate versus synthetic polycarboxylate in concrete admixture systems : The perspective of a traditional pulping by-product competing with an oil-based substitute in a business-to-business market in central Europe ». en. In : *Forest Products Journal* 58 (2008), p. 5. URL : <https://www.thefreelibrary.com/Wood-based+lignosulfonate+versus+synthetic+polycarboxylate+in...-a0176049425> (visité le 01/09/2021).
- [85] N. ACAR et al. « Effect of Improved Pellet Quality from Using a Calcium Lignosulfonate Binder on Performance and Carcass Yield of Broilers Reared Under Different Marketing Schemes ». en. In : *Poultry Science* 70.6 (juin 1991), p. 1339-1344. ISSN : 00325791. DOI : 10.3382/ps.0701339. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032579119332316> (visité le 01/09/2021).
- [86] H. PRIEFERT, J. RABENHORST et A. STEINBÜCHEL. « Biotechnological production of vanillin ». In : *Applied Microbiology and Biotechnology* 56.3-4 (août 2001), p. 296-314. ISSN : 0175-7598, 1432-0614. DOI : 10.1007/s002530100687. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s002530100687> (visité le 01/09/2021).
- [87] Hans-René BJØRSVIK et Francesco MINISCI. « Fine Chemicals from Lignosulfonates. 1. Synthesis of Vanillin by Oxidation of Lignosulfonates ». en. In : *Organic Process Research & Development* 3.5 (sept. 1999), p. 330-340. ISSN : 1083-6160, 1520-586X. DOI : 10.1021/op9900028. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/op9900028> (visité le 01/09/2021).
- [88] Alex RAKOTOVELO, Frédéric PERUCH et Stéphane GRELIER. « Lignine : structure, production et valorisation chimique ». fr. In : (2019), p. 33.
- [89] Feng XU et al. « Comparative study of organosolv lignins from wheat straw ». en. In : *Industrial Crops and Products* 23.2 (mar. 2006), p. 180-193. ISSN : 09266690. DOI : 10.1016/j.indcrop.2005.05.008. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669005000695> (visité le 01/09/2021).
- [90] Nour-Eddine El MANSOURI, Qiaolong YUAN et Farong HUANG. « SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF KRAFT LIGNIN- BASED EPOXY RESINS ». en. In : *BioResources* 6.3 (2011), p. 2647-2662. URL : https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_3_2492_ElMansouri_YH_Synth_Char_Kraft%2BLignin_Epoxy_Resins (visité le 14/06/2021).

- [91] Klaus HOFMANN et Wolfgang G. GLASSER. « Engineering Plastics from Lignin. 22. Cure of Lignin Based Epoxy Resins ». en. In : *The Journal of Adhesion* 40.2-4 (mai 1993), p. 229-241. ISSN : 0021-8464, 1545-5823. DOI : 10.1080/00218469308031286. URL : <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00218469308031286> (visité le 13/06/2021).
- [92] Korneel VAN AELST et al. « Low molecular weight and highly functional RCF lignin products as a full bisphenol a replacer in bio-based epoxy resins ». en. In : *Chemical Communications* 57.46 (2021), p. 5642-5645. ISSN : 1359-7345, 1364-548X. DOI : 10.1039/D1CC02263F. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1CC02263F> (visité le 13/06/2021).
- [93] Saeid NIKAFSHAR et al. « Choosing the Right Lignin to Fully Replace Bisphenol A in Epoxy Resin Formulation ». en. In : *ChemSusChem* 14.4 (fév. 2021), p. 1184-1195. ISSN : 1864-5631, 1864-564X. DOI : 10.1002/cssc.202002729. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.202002729> (visité le 13/06/2021).
- [94] Shimin KANG et al. « Hydrothermal conversion of lignin : A review ». en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (nov. 2013), p. 546-558. ISSN : 13640321. DOI : 10.1016/j.rser.2013.07.013. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113004589> (visité le 27/06/2021).
- [95] Wu-Jun LIU, Hong JIANG et Han-Qing YU. « Thermochemical conversion of lignin to functional materials : a review and future directions ». en. In : *Green Chemistry* 17.11 (2015), p. 4888-4907. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/C5GC01054C. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC01054C> (visité le 27/06/2021).
- [96] Evguenii I. KOZLIAK et al. « Thermal Liquefaction of Lignin to Aromatics : Efficiency, Selectivity, and Product Analysis ». en. In : *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4.10 (oct. 2016), p. 5106-5122. ISSN : 2168-0485, 2168-0485. DOI : 10.1021/acssuschemeng.6b01046. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.6b01046> (visité le 27/06/2021).
- [97] M. P. PANDEY et C. S. KIM. « Lignin Depolymerization and Conversion : A Review of Thermochemical Methods ». en. In : *Chemical Engineering & Technology* 34.1 (jan. 2011), p. 29-41. ISSN : 09307516. DOI : 10.1002/ceat.201000270. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.201000270> (visité le 27/06/2021).
- [98] Liangliang FAN et al. « Bio-oil from fast pyrolysis of lignin : Effects of process and upgrading parameters ». en. In : *Bioresource Technology* 241 (oct. 2017), p. 1118-1126. ISSN : 09608524. DOI : 10.1016/j.biortech.2017.05.129. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852417307976> (visité le 27/06/2021).

BIBLIOGRAPHIE

- [99] Shao-Hai LI et al. « A sustainable approach for lignin valorization by heterogeneous photocatalysis ». en. In : *Green Chemistry* 18.3 (2016), p. 594-607. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/C5GC02109J. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC02109J> (visité le 27/06/2021).
- [100] Omar Y. ABDELAZIZ et al. « Biological valorization of low molecular weight lignin ». en. In : *Biotechnology Advances* 34.8 (déc. 2016), p. 1318-1346. ISSN : 07349750. DOI : 10.1016/j.biotechadv.2016.10.001. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975016301288> (visité le 27/06/2021).
- [101] Gregg T BECKHAM et al. « Opportunities and challenges in biological lignin valorization ». en. In : *Current Opinion in Biotechnology* 42 (déc. 2016), p. 40-53. ISSN : 09581669. DOI : 10.1016/j.copbio.2016.02.030. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166916300520> (visité le 27/06/2021).
- [102] Ruoshui MA, Yan XU et Xiao ZHANG. « Catalytic Oxidation of Biorefinery Lignin to Value-added Chemicals to Support Sustainable Biofuel Production ». en. In : *ChemSusChem* 8.1 (jan. 2015), p. 24-51. ISSN : 18645631. DOI : 10.1002/cssc.201402503. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201402503> (visité le 27/06/2021).
- [103] R. BEHLING, S. VALANGE et G. CHATEL. « Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals : what results ? What limitations ? What trends ? » en. In : *Green Chemistry* 18.7 (2016), p. 1839-1854. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/C5GC03061G. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC03061G> (visité le 27/06/2021).
- [104] A. K. METREVELI et al. « Aromatic products of radiation-thermal degradation of lignin and chitin ». en. In : *High Energy Chemistry* 47.2 (mar. 2013), p. 35-40. ISSN : 0018-1439, 1608-3148. DOI : 10.1134/S0018143913020070. URL : <http://link.springer.com/10.1134/S0018143913020070> (visité le 14/06/2021).
- [105] Etienne SAVONNET et al. « Divanillin-Based Epoxy Precursors as DGEBA Substitutes for Biobased Epoxy Thermosets ». en. In : *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6.8 (août 2018), p. 11008-11017. ISSN : 2168-0485, 2168-0485. DOI : 10.1021/acssuschemeng.8b02419. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b02419> (visité le 27/06/2021).
- [106] Anne-Sophie MORA et al. « Vanillin-derived amines for bio-based thermosets ». en. In : *Green Chemistry* 20.17 (2018), p. 4075-4084. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/C8GC02006J. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8GC02006J> (visité le 27/06/2021).
- [107] Mitsuhiro SHIBATA et Tomoyuki OHKITA. « Fully biobased epoxy resin systems composed of a vanillin-derived epoxy resin and renewable phenolic hardeners ». en. In : *European Polymer Journal* 92 (juil. 2017), p. 165-173. ISSN : 00143057. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2017.05.007. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305717305153> (visité le 27/06/2021).

- [108] Xiaoqing LIU et Jinwen ZHANG. « High-performance biobased epoxy derived from rosin ». en. In : *Polymer International* (2010), n/a-n/a. ISSN : 09598103, 10970126. DOI : 10.1002/pi.2781. URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.2781> (visité le 27/06/2021).
- [109] Ibrahima FAYE et al. « Eugenol bio-based epoxy thermosets : from cloves to applied materials ». en. In : *Green Chem.* 19.21 (2017), p. 5236-5242. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/C7GC02322G. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7GC02322G> (visité le 27/06/2021).
- [110] Camille FRANÇOIS et al. « Diglycidylether of iso-eugenol : a suitable lignin-derived synthon for epoxy thermoset applications ». en. In : *RSC Advances* 6.73 (2016), p. 68732-68738. ISSN : 2046-2069. DOI : 10.1039/C6RA15200G. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA15200G> (visité le 27/06/2021).
- [111] Camille FRANÇOIS et al. « Design and synthesis of biobased epoxy thermosets from biorenewable resources ». en. In : *Comptes Rendus Chimie* 20.11-12 (nov. 2017), p. 1006-1016. ISSN : 16310748. DOI : 10.1016/j.crci.2017.10.005. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631074817301959> (visité le 09/08/2021).
- [112] Maxence FACHE et al. « Biobased epoxy thermosets from vanillin-derived oligomers ». en. In : *European Polymer Journal* 68 (juil. 2015), p. 526-535. ISSN : 00143057. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.048. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305715001834> (visité le 25/06/2021).
- [113] Hao JIANG et al. « Novel biobased epoxy resin thermosets derived from eugenol and vanillin ». en. In : *Polymer Degradation and Stability* 160 (fév. 2019), p. 45-52. ISSN : 01413910. DOI : 10.1016/j.polyimdegradstab.2018.12.007. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391018303938> (visité le 25/06/2021).
- [114] Paul ANASTAS et John WARNER. *Green Chemistry : Theory and Practice*. English. Oxford University Press. New York, 1998. URL : <https://global.oup.com/academic/product/green-chemistry-theory-and-practice-9780198506980?cc=fr&lang=en#> (visité le 06/05/2021).
- [115] *Our Common Future*. English. 1987. URL : <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/5987our-common-future.pdf> (visité le 06/05/2021).
- [116] Roger A. SHELDON. « The E Factor : fifteen years on ». en. In : *Green Chemistry* 9.12 (2007), p. 1273. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/b713736m. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=b713736m> (visité le 06/01/2022).
- [117] Roger A. SHELDON. « The E factor 25 years on : the rise of green chemistry and sustainability ». en. In : *Green Chemistry* 19.1 (2017), p. 18-43. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/C6GC02157C. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6GC02157C> (visité le 06/01/2022).

BIBLIOGRAPHIE

- [118] Sami FADLALLAH et al. « Are lignin-derived monomers and polymers truly sustainable? An in-depth green metrics calculations approach ». en. In : *Green Chemistry* 23.4 (2021), p. 1495-1535. ISSN : 1463-9262, 1463-9270. DOI : 10.1039/D0GC03982A. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0GC03982A> (visité le 06/05/2021).
- [119] Krishan K. CHAWLA. *Composite Materials*. en. New York, NY : Springer New York, 2012. ISBN : 978-0-387-74364-6 978-0-387-74365-3. DOI : 10.1007/978-0-387-74365-3. URL : <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-74365-3> (visité le 06/11/2021).
- [120] Camille FRANÇOIS. « Contribution au développement de composites 100% bio-sourcés : synthèse de polyépoxydes bio-sourcés, traitement de fibres de chanvre au CO2 supercritique et incidence sur les propriétés des matériaux ». Thèse de doct. Dijon : Universt de Bourgogne, 2018.
- [121] TEHRANTIMES. *Oldest Ziggurat in Iran Discovered in Kashan*. en. Jan. 2002. URL : <https://www.tehrantimes.com/news/74145/Oldest-Ziggurat-in-Iran-Discovered-in-Kashan> (visité le 06/11/2021).
- [122] Jacques CINQUIN. « Les composites en aérospatiale ». fr. In : (2002), p. 19.
- [123] Pascal CASARI et al. « Applications marines des matériaux composites - Cas des voiliers de compétition ». fr. In : (2008), p. 21.
- [124] Dominique CHOQUEUSE et al. « Enceintes sous-marines en matériaux composites ». fr. In : (2013), p. 19.
- [125] Jean-Michel GUILLEMOT et Yves-Henri GRUNEVALD. « Les composites en construction ferroviaire ». fr. In : (2000), p. 19.
- [126] Maurice REYNE. « Les composites dans les sports et les loisirs ». fr. In : (1998), p. 15.
- [127] Clément MEIRHAEGHE. *Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France*. fr. Rapp. tech. ADEME, mar. 2011, p. 84. URL : <https://librairie.ademe.fr/energies-renouvelables-reseaux-et-stockage/3557-evaluation-de-la-disponibilite-et-de-l-accessibilite-de-fibres-vegetales-a-usage-materiaux-en-france.html> (visité le 12/10/2021).
- [128] S.V JOSHI et al. « Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? » en. In : *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 35.3 (mar. 2004), p. 371-376. ISSN : 1359835X. DOI : 10.1016/j.compositesa.2003.09.016. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X03002951> (visité le 24/06/2021).
- [129] Ever J BARBERO. *Introduction to composite materials design*. English. third edition. OCLC : 1015545605. 2018. ISBN : 978-1-138-19680-3.
- [130] Michel CHATAIN. « Matériaux composites : présentation générale ». fr. In : *Techniques de l'Ingénieur* (2001), p. 14.

- [131] François BERBAIN et Alain CHEVALIER. « Mise en œuvre des composites ». fr. In : *Technique de l'ingénieur A 3 720* (), p. 34.
- [132] Ge WANG et Ian R. HARRISON. « Polymer melting : heating rate effects on DSC melting peaks ». en. In : *Thermochimica Acta* 231 (jan. 1994), p. 203-213. ISSN : 00406031. DOI : 10.1016/0040-6031(94)80023-5. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603194800235> (visité le 01/09/2021).
- [133] Kevin P. MENARD. *Dynamic mechanical analysis : a practical introduction*. Boca Raton, Fla : CRC Press, 1999. ISBN : 978-0-8493-8688-6.
- [134] Kenneth S. COLE et Robert H. COLE. « Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 9.4 (avr. 1941), p. 341-351. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.1750906. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750906> (visité le 27/10/2021).
- [135] Kenneth S. COLE et Robert H. COLE. « Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 10.2 (fév. 1942), p. 98-105. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.1723677. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1723677> (visité le 27/10/2021).
- [136] Paul J FLORY. « Molecular theory of rubber elasticity ». en. In : *Polymer* 20.11 (nov. 1979), p. 1317-1320. ISSN : 00323861. DOI : 10.1016/0032-3861(79)90268-4. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386179902684> (visité le 09/08/2021).
- [137] EUROPEAN COMMISSION et JOINT RESEARCH CENTRE. *ILCD handbook : general guide for life cycle assessment : detailed guidance*. English. OCLC : 711747737. Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2010. ISBN : 978-92-79-19092-6. URL : <http://lct.jrc.ec.europa.eu/pdf-directory/ILCD-Handbook-General-guide-for-LCA-DETAIL-online-12March2010.pdf> (visité le 09/12/2021).
- [138] Zhuohua SUN et al. « Bright Side of Lignin Depolymerization : Toward New Platform Chemicals ». en. In : *Chemical Reviews* 118.2 (jan. 2018), p. 614-678. ISSN : 0009-2665, 1520-6890. DOI : 10.1021/acs.chemrev.7b00588. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00588> (visité le 09/08/2021).
- [139] Huirong YAO et David E. RICHARDSON. « Epoxidation of Alkenes with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide ». en. In : *Journal of the American Chemical Society* 122.13 (avr. 2000), p. 3220-3221. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja993935s. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja993935s> (visité le 09/08/2021).
- [140] Wei ZHANG et Berkeley W. CUE. *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry* | Wiley. 2012. ISBN : 978-1-118-30865-3. (Visité le 14/06/2020).

- [141] David H. BROWN RIPIN et Michael VETELINO. « 2-Methyltetrahydrofuran as an Alternative to Dichloromethane in 2-Phase Reactions ». en. In : *Synlett* 15 (2003), p. 2353-2353. ISSN : 0936-5214, 1437-2096. DOI : 10.1055/s-2003-42091. URL : <http://www.thieme-connect.de/DOI/DOI?10.1055/s-2003-42091> (visité le 09/08/2021).
- [142] H. E. HOYDONCKX et al. « Furfural and Derivatives ». en. In : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Sous la dir. de WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, avr. 2007, a12_119.pub2. ISBN : 978-3-527-30673-2. DOI : 10.1002/14356007.a12_119.pub2. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a12_119.pub2 (visité le 09/08/2021).
- [143] Alejandrina CAMPANELLA, Carina FONTANINI et Miguel A. BALTANÁS. « High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ ». en. In : *Chemical Engineering Journal* 144.3 (nov. 2008), p. 466-475. ISSN : 13858947. DOI : 10.1016/j.cej.2008.07.016. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894708004154> (visité le 09/08/2021).
- [144] Roger J MORGAN, Fung-Ming KONG et Connie M WALKUP. « Structure-property relations of polyethertriamine-cured bisphenol-A-diglycidyl ether epoxies ». en. In : *Polymer* 25.3 (mar. 1984), p. 375-386. ISSN : 00323861. DOI : 10.1016/0032-3861(84)90291-X. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003238618490291X> (visité le 09/08/2021).
- [145] Olga A. AMARIUTEI et al. « Modelling the properties of a difunctional epoxy resin cured with aromatic diamine isomers ». en. In : *Polymer* 156 (nov. 2018), p. 203-213. ISSN : 00323861. DOI : 10.1016/j.polymer.2018.10.016. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386118309327> (visité le 09/08/2021).
- [146] L. NUNEZ et al. « Determination of the optimum epoxy/curing agent ratio : A study of different kinetic parameters ». In : *Pure and Applied Chemistry* 67.7 (jan. 1995), p. 1091-1094. ISSN : 1365-3075, 0033-4545. DOI : 10.1351/pac199567071091. URL : <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199567071091/html> (visité le 09/08/2021).
- [147] Stefano PANDINI et al. « Thermomechanical and large deformation behaviors of antiplasticized epoxy resins : Effect of material formulation and network architecture ». en. In : *Polymer Engineering & Science* 57.6 (juin 2017), p. 553-565. ISSN : 00323888. DOI : 10.1002/pen.24555. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.24555> (visité le 09/08/2021).
- [148] G. R. PALMESE et R. L. MCCULLOUGH. « Effect of epoxy-amine stoichiometry on cured resin material properties ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 46.10 (déc. 1992), p. 1863-1873. ISSN : 00218995, 10974628. DOI : 10.1002/app.1992.070461018. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1992.070461018> (visité le 09/08/2021).

- [149] Bibekananda DE et Niranjan KARAK. « A room temperature cured low dielectric hyperbranched epoxy adhesive with high mechanical strength ». en. In : *Journal of Chemical Sciences* 126.3 (mai 2014), p. 587-595. ISSN : 0974-3626, 0973-7103. DOI : 10.1007/s12039-014-0595-y. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s12039-014-0595-y> (visité le 09/01/2022).
- [150] Mélanie DECOSTANZI et al. « Eugenol-based thermally stable thermosets by Alder-ene reaction : From synthesis to thermal degradation ». en. In : *European Polymer Journal* 117 (août 2019), p. 337-346. ISSN : 00143057. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2019.05.018. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305719305622> (visité le 09/01/2022).
- [151] Michael DORNBUSCH, Ulrich CHRIST et Rob RASING. *Epoxy Resins*. In English. OCLC : 1105882250. 2016. ISBN : 978-3-7486-0030-5 978-3-86630-640-0. URL : <https://doi.org/10.1515/9783748600305> (visité le 26/11/2021).

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

1	Représentation schématique du procédé d'imprégnation en voie sèche du développé par l'entreprise Fibroline. [22]	18
1.1	Représentation schématique de l'évolution du module de Young des polymères thermoplastiques amorphes, semi-cristallins et thermodurs en fonction de la température	22
1.2	Répartition de la consommation de résine thermodurcissable dans le monde (2016), reproduit depuis [32]	25
1.3	Synthèse de l'épichlorhydrine selon le procédé Solvay [37]	27
1.4	Synthèse du DGEBA	27
1.5	Réaction d'homopolymérisation de l'époxy	28
1.6	Réaction entre une résine époxy et un durcisseur de type amine primaire (1) suivie de la réaction entre l'amine secondaire formée et un nouveau groupe époxy (2).	29
1.7	Exemples de durcisseurs aminés utilisés pour la réticulation de résine époxy : Diaminodiphenylmethane (DAPM), Isophorone diamine (IPDA), Triéthylènetétramine (TETA), Diéthylènetriamine (DETA)	29
1.8	Principaux anhydrides d'acides utilisés comme durcisseurs de monomères époxydiques (PA : Anhydride phtalique, MNA : Anhydride méthyl nadique, HHPA : Anhydride hexahydrophthalique, GA : Anhydride glutarique, DDSA : Anhydride dodécényl succinique	30
1.9	Réaction d'amorçage et de polymérisation d'un système époxy/anhydride d'acide.	30
1.10	Représentation moléculaire des durcisseurs de type anhydride d'acide : Anhydride Phtalique (AP), Anhydride HexaHydroPhtalique (HHPA), Anhydride Camphorique (AC).	31
1.11	Représentation moléculaire des catalyseurs.	31
1.12	Schéma du procédé permettant la production de thermodurs biosourcés depuis la biomasse. [54]	32
1.13	Synthèse simplifiée de l'isosorbide depuis le glucose	33
1.14	Monomères diépoxydiques dérivés du HMF [59]	34
1.15	Précurseurs de monomères époxydiques issus des tanins.	35
1.16	Structure chimique de l'acide tannique.	36
1.17	Structure du cardanol.	37
1.18	Structure du Limonène.	38

LISTE DES FIGURES

1.19	Monolignols à l'origine de la lignine : alcool <i>p</i> -coumarylique (1), alcool coniférique (2) et alcool sinapylique (3). [76]	39
1.20	Structures chimiques des molécules plateformes dérivées de la lignine [54].	42
2.1	Déformation lors de l'application d'une contrainte sinusoïdale a un échantillon avec un comportement purement élastique (a), purement visqueux (b), viscoélastique (c) et représentation graphique de la relation entre δ , E^* , E' et E'' (d) [133]	63
2.2	Représentation moléculaire des constituants du BioIgénoI : Glycidyl ether d' <i>iso</i> -eugénoI (GEiE), 1,3-di(isoeugényloxy)propan-2-ol (DiEP1), et 2,3-di(isoeugényloxy)propan-1-ol (DiEP2)	67
2.3	RMN ^1H du BioIgénoI (CDCl_3 , température ambiante)	69
2.4	RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ du BioIgénoI (CDCl_3 , température ambiante)	69
2.5	RMN ^1H des composés DiEP1 et DiEP2 (CDCl_3 , température ambiante)	70
2.6	RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ des composés DiEP1 et DiEP2 (CDCl_3 , température ambiante)	70
2.7	Représentation moléculaire des constituants du BioIgénoX : Glycidylether epoxy isoeugenol (GEEpiE), di epoxy isoeugenol propanol (DiEpiE1/DiEpiE2).	71
2.8	RMN ^1H du BioIgénoX (CDCl_3 , température ambiante)	72
2.9	RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ du BioIgénoX (CDCl_3 , température ambiante)	72
2.10	Représentation moléculaire des durcisseurs de type anhydride d'acide : Anhydride Phtalique (AP), Anhydride HexaHydroPhtalique (HHPA), Anhydride Camphorique (AC).	74
2.11	Fonctionnalisation de l' <i>iso</i> -eugénoI par François et al [110].	75
2.12	Mécanisme réactionnel de la formation des molécules DiEP1 et DiEP2.	76
2.13	Spectre infrarouge du BioIgénoI avec mise en évidence des fonctions OH (bleu), C=C (rouge), et époxy (vert)	77
2.14	Représentation moléculaire des constituants du BioIgénoI (gauche) et du BioIgénoX (droite).	78
2.15	Suivi en RMN ^1H de l'époxydation du BioIgénoI (Bas) en BioIgénoX (Haut), avec mise en évidence de la disparition des protons allyliques du BioIgénoI (H_2 , H_2' , H_2'' et H_3 , H_3' , H_3'' , encadré bleu) au profit de l'apparition des protons époxydiques (H_2 , H_2' , H_2'' et H_3 , H_3' , H_3'' , encadrés rouge).	78
2.16	Suivi en RMN ^{13}C de l'époxydation du BioIgénoI (Bas) en BioIgénoX (Haut), avec mise en évidence de la disparition des carbones allyliques du BioIgénoI (C_3 , C_3' , C_3'' et C_2 , C_2' , C_2'' , encadré bleu) au profit de l'apparition des carbones époxydiques (C_3 , C_3' , C_3'' et C_2 , C_2' , C_2'' encadrés rouge).	79
2.17	Réaction d'époxydation de doubles liaisons carbone-carbone en phase organique par l'acide performique (APF) formé en phase aqueuse par réaction entre l'acide formique et l'eau oxygénée. Traduit de [143]	84

2.18 Mécanisme de la réaction de Shi.	85
2.19 Comparaison des impacts environnementaux de la production d'1 kg de DGEBA par rapport à 1 kg de BI. 1 : Changement climatique, 2 : Formation de particules fines, 3 : Epuisement des ressources fossiles, 4 : Consommation d'eau douce, 5 : Ecotoxicité - Eau douce, 6 : Eutrophisation de l'eau douce, 7 : Toxicité humaine - cancer, 8 : Toxicité humaine - hors cancer, 9 : Radiation ionisante, 10 : Occupation des sols, 11 : Ecotoxicité marine, 12 : Eutrophisation marine, 13 : Epuisement des métaux, 14 : Formation photochimique d'ozone - Ecosystèmes, 15 : Formation photochimique d'ozone - Santé humaine, 16 : Acidification terrestre, 17 : Ecotoxicité terrestre.	88
2.20 Effet agoniste et antagoniste de l' <i>iso</i> -eugénol, du GEiE et du BioIgénox sur les récepteurs œstrogène et xénobiotique.	89
2.21 Effet agoniste et antagoniste du Bisphénol A (BPA), du DGEBA et du BioIgénox (BI) sur le récepteur ERα. Les cellules ont été incubées 16 h en présence de BPA/DGEBA/BI à hauteur de 10 µM.	90
2.22 Thermogramme de polymérisation de la formulation BI/AC/DMIA 1/0,8/0,025 (première montée en température à 5 °C.min ⁻¹).	95
2.23 Thermogramme de la polymérisation de mélanges BI/AC/DMID de rapports molaires époxy/AC/0,025 (première montée en température à 5 °C.min ⁻¹).	96
2.24 Effet du ratio époxy/AC sur la température de transition vitreuse déterminée par DSC (deuxième montée en température à 5 °C.min ⁻¹).	97
2.25 Module élastique (a), module de perte (b), amortissement (c) et digramme Cole-Cole (d) pour les formulations ep/AC/DMIA (1/X/0,025) avec X = 1 (noir); 0,9 (vert); 0,8 (bleu); 0,7 (rouge); 0,6 (jaune); 0,5 (gris).	101
2.26 Thermogramme de la polymérisation de mélanges BI/HHPA et comparaison BI/AC selon un rapport molaire époxy/AC 1/0,9 (première montée en température à 5 °C.min ⁻¹).	102
2.27 Polymérisation du BioIgénox avec du HHPA ou du AC comme durcisseur (deuxième montée en température à 5 °C.min ⁻¹).	103
3.1 Représentation schématique de l'appareil d'imprégnation utilisé.	110
3.2 Les étapes de l'imprégnation : (a) dépôt du renfort sur l'électrode inférieure, (b) dispersion de la poudre en surface du renfort (c) poudre imprégnée dans le renfort après application du champ électrique.	111
3.3 Thermogramme de polymérisation d'un système BI/AC/DMID avec des rapports molaire 1/0.8/0.025 (première montée en température à 5 °C.min ⁻¹).	113
3.4 Thermogramme de polymérisation d'une poudre obtenue après polymérisation du système BI/AC/DMID 8 minutes à 120 °C (première montée en température à 5 °C.min ⁻¹)	114

LISTE DES FIGURES

3.5	Mesure de la T_g d'une poudre formulée sur un système BI/AC/DMID avec des rapports molaires de 1/0.9/0.025 (deuxième montée en température à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).	115
3.6	Résultat de l'imprégnation d'une formulation poudre Biosourcée dans un renfort de type mat de lin.	116
3.7	Thermogramme de polymérisation d'une formulation BI/HHPA/DMID avec un ratio molaire 1/1,6/0.025 (première montée en température à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).	117
3.8	Polymérisation des poudres formulées à 30 °C (a), 40 °C (b), 50 °C (c) et 60 °C (d) sur des durées de 15 (bleu), 30 (rouge), 45 (vert) ou 60 (noir) minutes ((première montée en température à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)).	119
3.9	Mesure de la T_g des poudres formulées à 30 °C (a), 40 °C (b), 50 °C (c) et 60 °C (d) sur des durées de 15 (bleu), 30 (rouge), 45 (vert) ou 60 (noir) minutes (deuxième montée en température à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).	120
3.10	Différence de comportement lors de la deuxième phase de chauffe pour deux échantillons polymérisés dans les mêmes conditions (15 minutes à 30 °C) mais de masse différente (bleu : 1 gramme de poudre préparé contre 3 grammes en rouge) mesuré à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$	122
3.11	Mousse obtenue après évaporation du DCM. La structure alvéolée facilite le broyage.	123
3.12	Réticulation de différentes poudres obtenues après prépolymérisation du BioIgénox (première montée en température à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).	124
3.13	Réaction entre une époxy et un groupement OH [151]	124
3.14	Polymérisation des poudres biosourcées et pétrosourcées en DSC (première montée en température à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).	127
3.15	Imprégnation d'un mat de lin. À gauche : poudre tamisée à $100\text{ }\mu\text{m}$ déposée à la surface du mat. À droite : résultat après application du champ électrique ; la poudre a pénétré le réseau de fibre.	128
3.16	Composites 100 % biosourcés imprégnés en voie sèche.	128

LISTE DES TABLES

1	Cahier des charges du matériau polyépoxyde hautes performances (T_g : température de transition vitreuse, T_p : température de polymérisation, E' : module de stockage)	16
1.1	Propriétés de polyépoxydes dérivés de la vanilline et de l'eugéno (^a DSC, ^b DMA (Max tan(δ)).	43
1.2	Origine de la résine époxydique et propriétés des matériaux biosourcés obtenus après réticulation de formulations commerciales.	44
1.3	Comparatif des propriétés de différentes fibres végétales [16] ^a et synthétiques ^b	50
1.4	Avantages et inconvénients des technologies d'imprégnation en voie sèche usuelles, utilisées dans le secteur des textiles à usages techniques	56
2.1	Quantités de réactifs utilisés permettant la production d'un kilo de BioIgéno avant optimisation du protocole (données extrapolées de synthèses permettant la production de 10 g et 8 g de BioIgéno et BioIgéno respectivement) (* : réactifs absents de la base de données de l'ACV).	81
2.2	Résultats de l'ACV pour la production d'un kilogramme de BioIgéno selon le protocole non optimisé.	82
2.3	Quantités de réactifs utilisés permettant la production d'un kilo de BioIgéno après optimisation du protocole (données extrapolées de synthèses permettant la production de 100 g et 48 g de BioIgéno et BioIgéno respectivement).	86
2.4	Résultats de l'ACV pour la production d'un kilogramme de BioIgéno selon le protocole optimisé et comparaison avec le protocole non optimisé	87
2.5	Résultats des dosages chimiques et RMN permettant le calcul de la masse molaire des lots de BioIgéno testés.	92
2.6	Formulation des échantillons étudiés	95
2.7	Température de transition vitreuse des matériaux polyépoxy.	98
2.8	Évolution du taux de réticulation avec le ratio époxy/AC	99
2.9	Comparaison des propriétés déterminées par DMA des échantillons de BI polymérisés avec du HHPA ou de l'AC	103
3.1	Tableau récapitulatif des essais de formulation des poudres selon la deuxième voie.	121

LISTE DES TABLES

3.2	Données de vieillissement de la poudre formulée selon la troisième voie de synthèse (poudre 20/80).	125
-----	---	-----

