

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉLABORATION DE RÉSINES ET DE MATÉRIAUX COMPOSITES
THERMODURCISSABLES RENOUVELABLES

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
ERIC DESNOES

SEPTEMBRE 2021

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (PH. D.)

Direction de recherche :

Daniel Montplaisir	
Prénom et nom	Directeur de recherche

Lotfi Toubal	
Prénom et nom	Codirecteur de recherche

Jury d'évaluation

Daniel Montplaisir	Directeur de recherche
Prénom et nom	Fonction du membre de jury

Lotfi Toubal	Codirecteur de recherche
Prénom et nom	Fonction du membre de jury

Benoît Daoust	Président de jury
Prénom et nom	Fonction du membre de jury

Adam Duong	Évaluateur interne
Prénom et nom	Fonction du membre de jury

Rachida Zerrouki	Évaluatrice externe
Prénom et nom	Fonction du membre de jury

“To my mind it appears that the difficulty is only imaginary and not real. Rigidity and plasticity are not absolute terms but relative, and all solids are in fact both rigid and plastic ... When great masses and great forces are involved ... the distinction loses value.”

Grove Karl Gilbert

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Daniel Montplaisir pour son encadrement, et pour m'avoir donné l'opportunité de pouvoir étudier, découvrir et apprécier dans un cadre de vie unique à l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Je remercie particulièrement mon codirecteur de recherche Lotfi Toubal pour ses nombreux et précieux conseils pour la rédaction d'articles scientifiques, en plus de son engouement pour la recherche dans l'ingénierie de matériaux biosourcés.

J'exprime ma gratitude à Dominic Thibeault pour m'avoir donné la possibilité de travailler sur ce projet ambitieux, et auquel je souhaite de grandes réussites dans ses nouveaux projets.

Je tiens aussi à remercier particulièrement Amel Hadj Bouazza pour ses conseils, sa motivation, et les occasions professionnelles qui m'ont été accordés.

Je remercie très spécialement Jocelyn Bouchard, Jean-Philippe Marineau, Francis Lafontaine, Simon Ricard, et toute l'équipe du département de chimie biochimie et physique pour leur accueil chaleureux au sein de leurs laboratoires.

Je remercie aussi Agnès Lejeune et Isabelle Boulan pour leur enthousiasme et leur soutien inconditionnel à mes recherches.

Une attention particulière est aussi apportée à Michael Vachon, et toute l'équipe de Kémitex sans qui ce projet n'aurait jamais pu aboutir.

Je porte aussi une attention particulière à Nathalie Bourdeau et Julien Bley pour leur dynamisme et les opportunités professionnelles qu'ils m'ont proposées.

Enfin je remercie encore pleinement les techniciens, chercheurs, et les étudiants du centre, dont la compagnie fut très appréciable tout au long de mon projet de thèse.

Résumé

Les matériaux composites ont toujours existé dans la nature et ont été ensuite façonnés par l'homme. Par exemple, le bois est un composite naturel, fait de fibres de cellulose résistantes, renforcées par une matrice de lignine rigide. Les premiers constructeurs en ont fait bon usage en renforçant de la boue avec des brindilles, et certaines de ces structures sont encore debout aujourd'hui. Dans les dernières 50 années, beaucoup de recherche ont été menées pour comprendre les propriétés des composites, dans le but de s'assurer qu'ils sont largement acceptés par les architectes et les ingénieurs. L'avenir du marché des composites semble attrayant dans les transports, la construction, la marine, l'électronique et l'aérospatiale. Le besoin croissant de véhicules légers devrait être le moteur de la croissance du marché dans les années à venir. Toutefois, la composition et le mode de production de ces derniers soulèvent plusieurs questions environnementales. Leur production consomme énormément d'énergie, et ils sont également constitués d'une matrice composée de molécules sujettes à caution. On peut ainsi citer le styrène, issu du pétrole ; ou encore le bisphénol A qui est un perturbateur endocrinien reconnu. Ces molécules volatiles présentent toutes un danger pour la santé et l'environnement. C'est la raison pour laquelle on a pu observer au cours des dernières décennies une tendance vers le développement de molécules et de méthodes de production plus « écologiques ». Un des axes de recherche est basé sur l'utilisation de biomasse végétale renouvelable et non polluante. Les molécules produites sont attrayantes pour l'industrie, leur abondance et leur faible impact carbone en font des substituts fiables aux produits pétroliers. Ce projet de thèse, directement lié aux besoins industriels, propose le développement de nouvelles résines et composites thermodurcissables. Inspirées du bois, les résines thermodurcissables et autres composites renouvelables sont produits selon des protocoles facilement transposables à l'échelle industrielle. La vanilline est un composé monophénolique largement disponible, et qui a été utilisé pour produire une plateforme de résine époxy biosourcée. La cellulose microfibrillée a été utilisée comme substitut aux fibres de verre pour produire des composites biosourcés. De plus, une résine thermodurcissable sans styrène produite par Kémitex a été utilisée comme matrice pour produire des composites entièrement biosourcés comme alternative durable à l'industrie des composites.

Mots-clés : Composites; Thermodurcissable; Industrie; Renouvelable; Biomasse.

Abstract

Composite materials have always existed in nature and were later shaped by man. Wood, for example, is a natural composite made of strong cellulose fibers reinforced with a rigid lignin matrix. The first builders put it to good use by reinforcing mud with twigs, and some of these structures are still standing today. Much research has been carried out in the past 50 years to understand the properties of composite materials, with the goal of ensuring that they are widely accepted by architects and engineers. The market for composite materials has a bright future in transportation, construction, shipping, electronics, and aerospace. The growing need for light vehicles is expected to drive the growth of the market in coming years. However, the composition of these materials and their mode of production raise several environmental questions. Their production consumes a large amount of energy, and they are also made up of a matrix made up of questionable molecules. One might mention styrene, obtained from petroleum, or bisphenol A, a recognized endocrine disruptor. These volatile molecules all pose a danger to health and the environment. This is why there has been a trend in recent decades towards the development of more "ecological" molecules and production methods. One axis of research is based on the use of renewable and non-polluting plant biomass. The molecules produced are attractive to industry, and their abundance and low carbon impact make them reliable substitutes for petroleum products. This thesis project, directly linked to industrial needs, proposes the development of new thermosetting resins and composites. Inspired by wood, thermosetting resins and other renewable composites are produced using protocols that can be easily transposed to an industrial scale. Vanillin is a widely available monophenolic compound that has been used to produce a bio-based epoxy resin platform. Microfibrillated cellulose has been used as a substitute for glass fibers in the production of bio-based composite materials. Additionally, a styrene-free thermosetting resin produced by Kemitec has been used as a matrix to produce fully bio-based composites as a sustainable alternative to the composite materials industry.

Keywords: Composites; Thermosets; Industry; Renewable; Biomass.

eric desnoes

Étudiant



Directeur de recherche

Table des matières

Remerciements.....	iv
Résumé.....	v
Abstract.....	vi
Table des matières.....	vii
Liste des Tableaux.....	xiii
Liste des Figures	xiv
Liste des sigles et abréviations.....	xviii
Liste des équations	xx
Liste des fonctions chimiques	xxi
Introduction générale : Composites thermodurcissables industriels	1
Chapitre 1 – État de l’art – L’élaboration de composites thermodurcissables renouvelables.....	5
Matrices thermodurcissables	5
I- Matrice époxy.....	5
A) Synthèse et caractérisation des résines époxy	5
B) Production industrielle	7
C) Réticulation des résines époxy	8
D) Applications industrielles des résines époxy.....	10
E) Toxicologie des résines époxy.....	11
II- Matrice vinylester.....	12
A) Synthèse et caractérisation des résines vinylesters.....	12
B) Réticulation des résines vinylesters.....	13
C) Applications industrielles des résines vinylesters	15
D) Toxicologie des résines vinylesters	16
III- Résines polyesters insaturées.....	17

IV- Matrices polyuréthanes	18
V- Résines phénoliques	20
Renforts et mise en œuvre des composites thermdurcissables.....	22
I- Renforts synthétiques.....	22
II- Mise en œuvre des composites thermdurcissables.....	27
Résines thermdurcissables renouvelables	28
I- Les résines thermdurcissables à base d'huiles végétales.....	28
A) Synthèse d'huiles végétales époxydes.....	29
B) Synthèse acrylique.....	30
C) Modification par réaction de maléinisation.....	32
D) Synthèse de thiol-ène à partir de triglycérides	33
II- Les résines thermdurcissables à base de polysaccharides	33
A) Saccharides.....	33
B) Isosorbide	35
C) Furanes	35
III- Les résines thermdurcissables à base de phénols.....	36
A) Les tannins.....	37
B) Le cardanol.....	39
C) Lignines et dérivés.....	40
Vanilline	42
Renforts renouvelables.....	43
I- Structure	44
II- Microfilaments de cellulose	46
A) Méthodes d'extraction des microfibrilles.....	47
Objectifs de recherche.....	48

Chapitre 2 – Production de résines époxy renouvelables.....	50
Synthèses de résines époxy renouvelables à base de vanilline.....	50
Introduction.....	50
Synthèse de dimères de vanilline par condensation aldolique	52
Synthèse des dimères de vanilline.....	52
Glycidylation des dimères de vanilline	55
Propriétés et production des polymères.....	58
Propriétés thermiques.....	59
Propriétés mécaniques	64
Propriétés de surface et comportement à l’hydrolyse.....	66
Conclusion.....	68
Synthèse de bases de Schiff.....	69
Synthèse des dimères de vanilline.....	69
Glycidylation des dimères de vanilline	74
Propriétés et production des polymères.....	78
Propriétés rhéologiques	78
Production des polymères	79
Propriétés thermiques.....	79
Propriétés mécaniques.....	85
Hydrophobicité des polymères et comportements hydrolytiques	87
Conclusion.....	90
Chapitre 3 – Dispersion de renforts renouvelables en matrices thermodurcissables	92
Introduction.....	92
Propriétés rhéologiques et production de composites	93

Caractérisation des composites thermodurcissables par analyses mécanique et morphologique.....	96
Comportement thermique et stabilité des composites thermodurcissables	100
Mesures de l'angle de contact statique avec l'eau.....	104
Conclusion.....	105
Chapitre 4 – Composites thermodurcissables stratifiés à base de filaments de cellulose	107
Introduction	107
Formulation de composites thermodurcissables stratifiés.....	107
Caractérisation des composites thermodurcissables par analyses mécanique et morphologique.....	109
Comportement thermique et stabilité des composites thermodurcissables	113
Mesures de l'angle de contact statique avec l'eau.....	117
Conclusion.....	120
Chapitre 5 – Composites thermodurcissables stratifiés produits par compression	121
Introduction	121
Formulation de composites thermodurcissables stratifiés par compression.....	121
Caractérisation des composites thermodurcissables par analyses mécanique et morphologique.....	124
Comportement thermique et stabilité de la résine EP et des composites thermodurcissables	128
Mesures de l'angle de contact statique avec l'eau.....	131
Conclusion.....	132
Conclusion générale :	134
Articles scientifiques	138
Chapitre 6 – Partie expérimentale.....	165
Réactifs de synthèse, résines et renforts.....	165

Caractérisations	166
Chimiques.....	166
FT-IR	166
RMN ^1H et ^{13}C	166
Spectroscopie de masse MS.....	166
Thermomécaniques	166
DSC	166
TGA.....	166
DMA.....	167
Mécaniques.....	167
Tests en tension	167
Tests en flexion	167
Physico-chimiques.....	167
Viscosité.....	167
Angles de contact	167
Hydrolyse	168
Microscopie électronique à balayage - MEB	168
Dosage de l'équivalent époxy (EEW).....	168
Procédés de mise en forme des matériaux et composites.....	168
Renforts	168
Microfibrilles de cellulose.....	168
Pâte Kraft.....	169
Fibres de Verre	169
Renfort sous forme d'aditifs.....	169
Renfort sous forme de mats.....	169

<i>Hand-layup process</i>	169
Compression.....	170
Formulation des matériaux époxy	170
Résine époxy solide réticulée avec le MDA	170
Résine époxy solide réticulée avec le DETA	170
Synthèses.....	171
Cross-aldolisation.....	171
Bisphénol.....	171
Monomère époxy.....	171
Bases de Schiff.....	172
Bisphénol.....	172
Monomère époxy.....	175
Références bibliographiques	180
Annexes	196

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Propriétés physiques des différents types de fibres de verre.....	24
Tableau 2 : Exemples de propriétés physiques de fibres naturelles et synthétiques. ¹⁷¹	44
Tableau 3 : Composition chimique de quelques fibres lignocellulosiques.....	45
Tableau 4 : Propriétés thermiques des matrices époxy durcis avec le MDA.....	61
Tableau 5 : Dégradation thermique des résines époxy durcies au MDA sous N ₂ et air.....	62
Tableau 6 : Propriétés mécaniques des résines époxy durcies.....	64
Tableau 7 : Numérotation et structures des différentes bases de Schiff synthétisées.....	71
Tableau 8 : Propriétés rhéologiques et physiques des monomères époxy.....	79
Tableau 9 : Transition vitreuse mesurée par DSC et propriétés viscoélastiques mesurées par DMA pour chacun des polymères produits.....	80
Tableau 10 : Analyses TGA des polymères produits sous air et sous atmosphère inerte (N ₂).....	83
Tableau 11 : Propriétés mécaniques en traction des résines époxy polymérisées avec le DETA.....	85
Tableau 12 : Résumé des systèmes et de leurs viscosités respectives à température ambiante....	95
Tableau 13 : Propriétés en traction des résines et composites thermodurcissables produits.....	97
Tableau 14 : Propriétés en flexions des résines et composites thermodurcissables.....	100
Tableau 15 : Comportement de dégradation thermique des composites sous atmosphères oxydante (air) et inerte (N ₂).....	102
Tableau 16 : Angles de contact moyens avec l'eau des composites thermodurcissables.....	104
Tableau 17 : Propriétés physiques des différents composites produits.....	109
Tableau 18 : Propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (résines seules et composites).....	110
Tableau 19 : Dégradation thermique des différents composites et des résines sous atmosphère oxydante (air) et inerte (N ₂).....	116
Tableau 20 : Propriétés mécaniques de la résine EP et des composites produits.....	124
Tableau 21 : Les propriétés mécaniques en flexion des thermodurcissables époxy durcis.....	127
Tableau 22 : Analyses TGA de la résine seule et des composites EP30GF et EP30KF. Les essais ont été réalisés sous atmosphère oxydante (air).....	130

Liste des Figures

Figure 1 : Production des polymères renforcés de fibres de verre (GFRP) en Europe (2018), kt : kilotonnes. ⁹	2
Figure 2 : Deux estimations de la production pétrolière mondiale basées sur les réserves mondiales. ¹¹	3
Figure 3 : Schéma de formation des glycidyles éthers à partir d'un phénol. ²⁴	6
Figure 4 : Schéma de synthèse industrielle des résines époxy à partir du BPA (a), du « taffy process » (b) et du processus de fusion (c). ²³	8
Figure 5 : Schéma de la réaction de polyaddition d'un système époxy/amine.	9
Figure 6 : Demande globale des résines époxy par secteur industriel. ³³	11
Figure 7 : Schéma de la structure chimique des ligands. a) bisphénol A (BPA) ; b) œstradiol. ⁴⁵	12
Figure 8 : Schéma de la préparation des monomères d'esters vinyliques par addition de l'acide méthacrylique avec les monomères DGEBA. ⁴⁸	13
Figure 9 : Schéma de synthèse des résines UPE : (a) réaction de polycondensation, et (b) réaction de polymérisation. ⁶⁹	18
Figure 10 : Schéma général (a) d'addition nucléophile des composés isocyanates, et (b) structure modèle d'un polymère de type polyuréthane.	20
Figure 11 : Schéma général de la synthèse des résines phénoliques. ⁹⁰	21
Figure 12 : Représentation des différents types de composites thermodurcissables, par inclusion de nanoparticules (a), dispersion de microfibres (b), et par laminage (c). ⁹³	23
Figure 13 : Illustration du processus de fabrication des fibres de verre. ⁹⁷	25
Figure 14 : Représentation des complexes fibres de verre/agent de couplage. ⁹⁹	26
Figure 15 : Procédés de formulation de composites thermodurcissables. a) : « hand lay-up process » ; b) infusion sous vide, c) Moulage par Transfert de Résine (RTM) et d) moulage par compression. ¹⁰⁰	27
Figure 16 : Schéma général des triglycérides et des acides gras couramment utilisés dans la chimie des polymères.	28
Figure 17 : Schéma d'un exemple de synthèse d'acides gras époxydés. ¹⁰⁵	29
Figure 18 : Schéma général de la synthèse de l'AESO. ¹¹⁶	31
Figure 19 : Schéma général de la modification de l'AESO par maléinisation. ¹²¹	32

Figure 20 : Schéma général de la modification des sucres (a) ¹²⁷ et du D-isosorbide (b). ¹²⁸	34
Figure 21 : Voies de synthèses des composés furaniques préparés à partir de polysaccharides issus de la biomasse. ¹⁴³	36
Figure 22 : Schéma de tannins étudiés pour la synthèse de résines époxy : acide gallique, catéchine et acide tannique.....	38
Figure 23 : Schéma des structures chimiques du cardanol.....	39
Figure 24 : Schéma des monomères de base de la lignine : alcool <i>trans</i> -coumarylique (a), alcool coniférylique (b) et alcool sinapylique (c).	41
Figure 25 : Schéma du procédé industriel de production de vanilline biosourcée (Borregaard®).	43
Figure 26 : Vue schématique des composants de la fibre de cellulose. ¹⁷³	46
Figure 27 : Filaments de pâte Kraft (a) et filaments FiloCell® (b).....	48
Figure 28 : Schéma d'une plateforme de vanilline pour la synthèse de polymères (a) ¹⁷⁹ et synthèse de l'alcool de divanilline (b). ¹⁶⁹	51
Figure 29 : Schéma de synthèse de la molécule (1).....	53
Figure 30 : Spectre RMN ¹ H de la divanilline cyclopentanone (1) dans le DMSO-d ₆	54
Figure 31 : Superposition des spectres FT-IR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) de la vanilline (spectre noir) et divanilline (1) (spectre rouge).	55
Figure 32 : Spectre RMN ¹ H de la molécule (2) dans le CDCl ₃	57
Figure 33 : Superposition des spectres FT-IR des composées (1) (spectre noir), (2) (spectre rouge), et du thermodurcissable 2/MDA durci (spectre bleu).	58
Figure 34 : Thermogrammes DSC des matériaux DGEBA/MDA (a) et 2/MDA (b).....	60
Figure 35 : Thermogrammes TGA des matériaux DGEBA/MDA (spectre noir) et 2/MDA (spectre vert), sous atmosphère inerte N ₂ (a) et air (b).....	63
Figure 36 : Courbes de contrainte typiques des systèmes DGEBA/MDA (courbe noire) et 2/MDA (courbe verte).	65
Figure 37 : Images des angles de contact d'une goutte d'eau sur les matériaux époxy durcis : DGEBA/MDA : 95,2 ± 0,5° (a), 2/MDA : 92,4 ± 0,4° (b).	66
Figure 38 : Evolution de la masse relative des matériaux DGEBA/MDA (courbe noire) et 2/MDA (courbe verte) ; en fonction du temps d'exposition dans une solution de HCl 3M à 60 °C.	67
Figure 39 : Schéma général des monomères époxy de type base de Schiff synthétisés.	69

Figure 40 : Spectre RMN ^1H de la molécule (3) dans le DMSO- d_6	73
Figure 41 : Spectre RMN ^1H de la molécule (7) dans le DMSO- d_6	75
Figure 42 : Superposition des spectres FT-IR des molécules (3) (spectre noir), (7) (spectre rouge), et enfin du produit polymérisé 7/DETA (spectre bleu).....	77
Figure 43 : Thermogrammes DSC des polymères DGEBA/DETA (a) et 7/DETA (b).....	81
Figure 44 : Thermogrammes DMA des polymères époxy DGEBA/DETA (a) et 7/DETA (b) .	82
Figure 45 : Thermogrammes TGA des polymères obtenus par polymérisation avec le DETA. Analyses réalisées sous atmosphère inerte N_2 (a), et sous air (b).	84
Figure 46 : Courbes contrainte/déformation en traction des résines époxy durcies avec le DETA.	86
Figure 47 : Analyses des angles de contact des polymères issus de la réaction avec le DETA comme durcisseur: DGEBA $76,9 \pm 0,4^\circ$ (a) ; (7) $65 \pm 0,5^\circ$ (b) ; (8) $60 \pm 0,4^\circ$ (c) ; (9) $54,1 \pm 0,5^\circ$ (d) ; (10) $77,1 \pm 0,5^\circ$ (e).....	88
Figure 48 : Etude de la dégradation au cours du temps des polymères obtenus après réaction avec le DETA. Deux conditions ont été testées : en solution aqueuse à 60°C (a) et en milieu acide (HCl 3M) à 60°C (b).	89
Figure 49 : Schéma de la synthèse de la résine BVE selon le procédé développé par Kémitex...	94
Figure 50 : Courbes typiques de contrainte-déformation en traction des matériaux à base de résines BVE (a) et VE(b). La résine UPE est utilisée comme référence.....	96
Figure 51 : Images MEB (10,0 kV, x200-250), de la surface de fracture des composites fabriqués au laboratoire : BVEMCF1(a) BVEMCF2 (b), VEMFC1 (c), VEMFC2 (d).	98
Figure 52 : Courbes typiques de contrainte/déformation en flexion des matériaux à base de résines BVE (a) et VE (b). Le composite UPE est utilisé comme référence commerciale.....	99
Figure 53 : Thermogrammes DSC des composites thermodurcissables BVEMFC (a) et VEMFC (b) obtenus après polymérisation. Le composite commercial UPE est utilisé comme référence.	100
Figure 54 : Thermogrammes TGA des composites thermodurcissables sous atmosphère inerte N_2 (a,b) et sous air (c,d).....	103
Figure 55 : Courbes de contrainte-déformation en traction des composites à matrice BVE (a) et VE (b).....	110
Figure 56 : Micrographies MEB des fractures de surface des composites après les essais en traction. Les photos représentent respectivement : (a) BVEMFC10, (b) BVEMFC20, (c)	

BVEMFC30, (d) BVEGF30, (e) VEMFC10, (f) VEMFC20, (g) VEMFC30, (h) VEGF30. Les prises de vue ont été réalisées à 10,0kV et avec un grossissement entre 100 et 250 en fonction des échantillons.....	112
Figure 57 : Thermogrammes DSC des résines et composites produits.....	114
Figure 58 : Thermogrammes TGA des composites et de la résine pétrosourcée (VE) sous N ₂ (a) et air (b).....	115
Figure 59 : Thermogrammes TGA des composites et de la résine biosourcés (BVE) sous N ₂ (a) et air (b).....	117
Figure 60 : Images des analyses d'angles de contact des résines et composites biosourcés avec l'eau comme solvant. L'ordre d'apparition est le suivant : (a) BVE : $80,6 \pm 0,5^\circ$, (b) BVEMFC10 : $79,1 \pm 0,5^\circ$, (c) BVEMFC20 : $77,0 \pm 0,5^\circ$, (d) BVEMFC30 : $70,2 \pm 0,6^\circ$, (e) BVEGF30 : $88,7 \pm 0,5^\circ$	118
Figure 61 : Images d'angle de contact d'une goutte d'eau sur les matériaux thermodurcissables durcis à base de VE : (a) VE : $84,7 \pm 0,5^\circ$, (b) VEMFC10 : $67,8 \pm 0,5^\circ$, (c) VEMFC20 : $58,0 \pm 0,6^\circ$, (d) VEMFC30 : $49,8 \pm 0,4^\circ$, (e) VEGF30 : $93,2 \pm 0,4^\circ$	119
Figure 62 : Superposition des spectres obtenus par spectrométrie FT-IR de la résine EP (spectre noir), des fibres Kraft (spectre rouge) et du composite EP30KF (spectre bleu).	123
Figure 63 : Courbe typique de contrainte de traction/déformation pour la résine EP ainsi que les composites EP30KF et EP30GF.....	125
Figure 64 : Images MEB de la surface de fracture après traction des composites EP30GF (a,b,c) et EP30KF (d,e,f).....	126
Figure 65 : Courbes typiques de contrainte/déformation en flexion de la résine EP et des composites EP30GF et EP30KF.....	128
Figure 66 : Thermogrammes DSC de la résine EP et des composites EP30GF et EP30KF.....	129
Figure 67 : (a) thermogrammes TGA réalisés sous atmosphère oxydante (air); (b) courbes DTG obtenues.....	131
Figure 68 : Images des angles de contact réalisés respectivement sur : (a) EP = $104,3 \pm 0,4^\circ$, (b) EP30KF = $95,5 \pm 0,7^\circ$, et (c) EP30GF = $113,2 \pm 0,5^\circ$	132

Liste des sigles et abréviations

AESO: Huile de soja époxydée et acrylée

AHEW: Poids moyen équivalent de l'hydrogène d'amine

BPA: Bisphénol-A

CCTT: Centre collégial de transfert technologique

CNSL: Liquide de coquille de noix de cajou

COV: Composé Organique Volatil

CPN: Cyclopentanone

DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DDP: Degré De Polymérisation

DETA: Diethylenetriamine

DGEBPA: Bisphenol A diglycidyl ether

DMA: Analyse mécanique dynamique

DSC: Calorimétrie différentielle à balayage

ECH: Épichlorohydrine

ECO: Huile de ricin époxydée

EEW: Poids équivalent d'époxy

ESO: Huile de soja époxydée

FAME: Ester méthylique d'acides gras

GF: Fibre de verre

GFRP: Polymères renforcés de fibres de verre

HEXA: Hexaméthylènetétramine

IPDA: Isophoronediamine

KF: Pâte Kraft

m-CPBA: Acide métachloroperbenzoïque

MDA: 4,4-diaminodiphénylméthane

MEKP: Peroxyde de méthyléthylcétone

MFC: Cellulose microfibrillée

NFC: Composites de fibres naturelles

PU: Polyuréthanes

RTM: Transfert de résine par injection

RMN : Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

TEBAC: Chlorure de benzyltriéthylammonium

TGA: Analyse thermogravimétrique

UPE: Résine de polyester insaturée

UV: Ultra-violets

Va: Vanilline

VE: Résine vinylester

Liste des équations

Équation 1.

$$m_{amine} = \frac{AHEW}{EEW} \times m_{epoxy}$$

Équation 2.

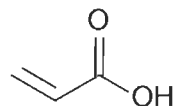
$$T_S = 0.49 \times (T_{d5\%} + 0.6 \times (T_{d30\%} - T_{d5\%}))$$

Équation 3.

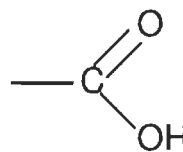
$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

Liste des fonctions chimiques

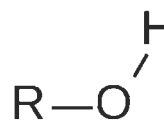
Acide acrylique



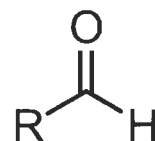
Acide carboxylique



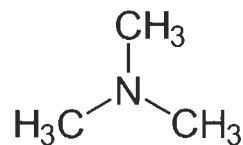
Alcool



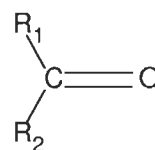
Aldéhyde



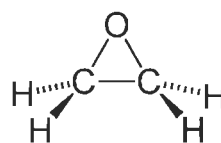
Amine



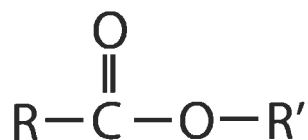
Cétone



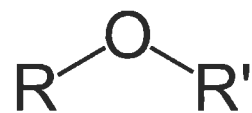
Epoxy



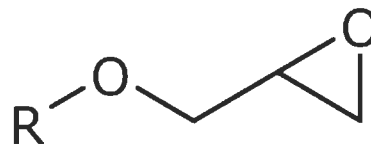
Ester



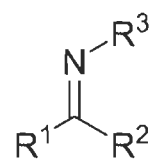
Ether



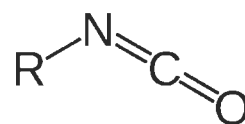
Glycidyle éther



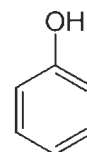
Imine



Isocyanates



Phénol



Introduction générale : Composites thermodurcissables industriels

Le raffinage du pétrole brut a permis depuis près de cent ans la production d'une multitude de polymères synthétiques. De manière générale, les polymères synthétiques sont constitués d'un enchaînement de molécules carbonées (monomères), liées entre elles de manière covalente lors du processus chimique de polymérisation.¹ La résultante de cette réaction induit la formation d'une longue chaîne moléculaire. Dans l'industrie pétrochimique ces polymères représentent la moitié des molécules produites.² On les retrouve sous la forme de polymères thermoplastiques, thermodurcissables, d'élastomères ou de fibres. Les thermoplastiques et thermodurcissables sont plus communément dénommés matières plastiques.³ Ces polymères se différencient par leurs compositions chimiques, induisant ainsi des propriétés différentes à ces matériaux. Les thermoplastiques sont constitués de longues chaînes polymérisées reliées entre elles par des interactions faibles.⁴ La structure tridimensionnelle est alors amorphe, semi-cristalline, ou cristalline. Les propriétés et les structures cristallines du matériau solide sont issues de l'agencement des chaînes moléculaires dans l'espace, des interactions qui les lient, et de la nature chimique qui les constitue.⁵ Les thermoplastiques, du fait de ces interactions faibles, peuvent fondre, être recyclés et reformés en matériaux solides. Les polymères thermodurcissables au contraire, forment un réseau tridimensionnel de polymères liés de façon covalente ; ce qui leur confère une structure rigide et infusible.⁶

Un matériau composite se définit par l'association d'au moins deux composants non miscibles (avec une forte adhésion), possédant des propriétés physico-chimiques différentes et complémentaires. En les combinant par un processus, qu'il soit de nature chimique, thermique, ou mécanique ; on obtient alors un matériau présentant des propriétés mécaniques supérieures.⁷ L'ère moderne des composites a commencé peu après l'apparition des polymères plastique. Jusqu'alors, la biomasse était la seule source de « colle et de liant » pour former ces matériaux. En 1935, *Owens Corning* combina des fibres de verre avec un polymère plastique, formant ainsi un matériau extrêmement rigide et léger.⁸ Ce fut le début de l'industrie des polymères renforcés de fibres de verre (GFRP). Les composites à matrice organique thermodurcissable sont utilisés dans l'industrie sous de nombreuses formes. Leur facilité de conception, leurs propriétés mécaniques avantageuses (pour une densité « faible »), et leur résistance à la corrosion en font des matériaux de plus en plus prisés par des secteurs aussi divers et variés que l'aérospatiale, l'automobile ou la construction

(Figure 1).⁹ Les GFRP représentent 95 % en volume des composites produits dans le monde, avec un marché estimé à plus de 41 milliards de dollars (USD) en 2016, et un taux de croissance annuel estimé à plus de 6 % pour la période 2016-2021.¹⁰

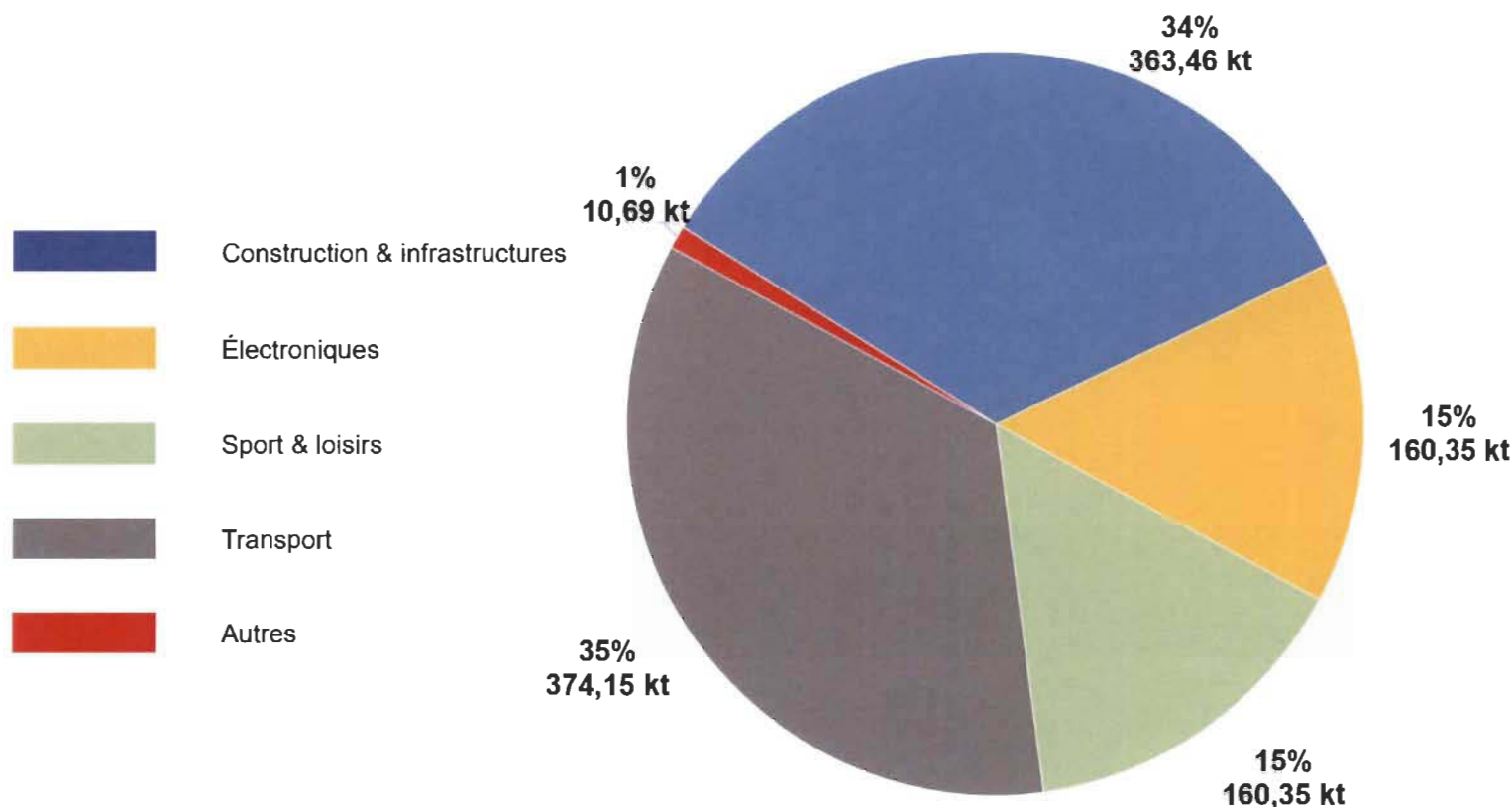


Figure 1 : Production des polymères renforcés de fibres de verre (GFRP) en Europe (2018), kt : kilotonnes.⁹

Le développement continu de matériaux plus léger dans les secteurs de l'automobile et de l'aérospatiale induit une augmentation permanente de la demande en pétrole (conventionnel et non-conventionnel), se traduisant par un pic qui sera atteint dès 2020 (Figure 2).^{11,12} Les matériaux composites remplacent de façon croissante les matériaux traditionnels comme l'acier, l'aluminium ou le titane, puisqu'étant jusqu'à quatre fois moins denses que ces derniers. De ce fait, ils sont principalement destinés à des applications à forte charge ou à des composants de structure. Ils ont également le potentiel de s'ouvrir à de nouveaux domaines d'application.^{13,14} Par leurs faibles densités, les composites peuvent aider à réduire les émissions de gaz à effets de serre libérés par les industries du transport et de la construction.¹⁵

Production annuelle de pétrole
(10⁹ barils / an)

40

35

30

25

20

15

10

5

0

1870 1880 1890 1900 1910 1920 1930 1940 1950 1960 1970 1980 1990 2000 2010 2020 2030 2040 2050 2060 2070 2080 2090 2100

— Efforts de production et investissements accrus

— Efforts de production et investissements constants

Figure 2 : Deux estimations de la production pétrolière mondiale basées sur les réserves mondiales.¹¹

Cependant, deux obstacles majeurs se dressent quant à leur utilisation : la composition chimique des matrices thermdurcissables, et la difficulté de recycler les fibres ou renforts synthétiques. Dans le premier cas, l'utilisation des composés organiques volatils pétrosourcés, tel le styrène ou le bisphénol A (BPA), posent des problèmes d'ordre écologiques, éthiques et sanitaires. En effet, le styrène est toxique et cancérigène probable ; tandis que le BPA, utilisé depuis les années soixante et présent dans de nombreux matériaux tels que les plastiques polycarbonates (contenants alimentaires), ou les plastiques thermdurcissables (résine époxy) est considéré comme un perturbateur endocrinien de catégorie 1B depuis mars 2018 par l'agence européenne des produits chimiques.¹⁶ Il est soupçonné de provoquer chez l'homme diverses complications telles qu'une puberté précoce, cancers, diabète, obésité, et troubles neurologiques.¹⁷ Bien que banni des matériaux alimentaires en France et au Canada, il est encore largement utilisé dans l'industrie. L'autre problème rencontré est de nature économique et écologique. En effet, l'incinération de ces matériaux n'est pas envisageable, ces derniers étant constitués entre 40 et 60 % de fibres de verre

inorganiques. Cette masse résiduelle se retrouve alors dans les cendres après le processus d'incinération, et nécessite d'être enfouie par la suite. Une autre solution consisterait à utiliser une voie chimique (hydrolyse), cependant les matrices thermodurcissables présentent une forte stabilité et sont très résistantes aux produits chimiques, l'une des raisons de leur succès dans l'industrie.¹⁸ Ainsi, le broyage mécanique est à l'heure actuelle la seule alternative utilisée pour recycler ces matériaux. Une fois broyés, les résidus sont valorisés comme agent de charge ou mastic dans les ciments. Cependant, le caractère abrasif des fibres de verre nécessite d'utiliser un équipement spécialisé, et augmente les coûts en énergie et en main d'œuvre (entretien des appareils) ; ce qui explique que cette filière est peu développée.

Ces problématiques causées à la fois par la synthèse et le recyclage de ces composites, ainsi qu'une prise de conscience mondiale, ont provoqué un engouement de la recherche scientifique vers le développement de molécules et de méthodes de production plus « éco responsables ». L'un des axes de recherche explorés s'appuie sur l'utilisation de la biomasse végétale. Les molécules qui en sont issues sont attrayantes pour l'industrie, leur abondance et leur faible impact carbone en faisant des substituts crédibles aux produits pétroliers.¹⁸ C'est dans ce contexte que Kémitex entre en jeu. Il s'agit d'un Centre Collégial de Transfert Technologique (CCTT) situé à Thetford Mines, et qui a pour mission d'aider les entreprises à innover dans divers secteurs tels que la chimie renouvelable, la chimie verte, ou encore le pilotage de procédés et/ou de bioproduits industriels. Ainsi, au printemps 2014, Kémitex a breveté une résine thermodurcissable de type vinylester à base de cardanol (une huile végétale issue de la coque de noix de cajou).¹⁹ Cette résine a été utilisée dans le cadre de ce projet de recherche pour la conception de composites thermodurcissables renouvelables. Ce projet de thèse, en lien direct avec les besoins industriels, propose ainsi le développement de nouvelles résines thermodurcissables répondant à trois critères majeurs : l'absence de BPA et de molécules organiques volatiles (COVs) dans les matrices thermodurcissables produites ; l'utilisation de fibres renouvelables ; et l'obtention de composites biosourcés selon des protocoles aisément transposables à l'échelle industrielle. Le caractère innovant des recherches élaborées ici propose le développement de résines et composites thermodurcissables issus de matières renouvelables et avec l'emploi de produits disponibles à une échelle industrielle pouvant ainsi répondre aux besoins de l'industrie en comparant aux produits conventionnels leurs propriétés thermiques et mécaniques.

Chapitre 1 – État de l’art – L’élaboration de composites thermodurcissables renouvelables

Matrices thermodurcissables

Les thermodurcissables (ou polymères thermodurcissables) font partie de la famille des plastiques. Ils sont caractérisés par un état initial liquide (résine prépolymère), qui conduit *par* polymérisation et réticulation à la formation d’un matériau insoluble, infusible et rigide. La composition des résines thermodurcissables varie selon les applications ainsi que selon les propriétés du matériau recherché.²⁰ Cependant, elles ont toutes en commun d’être composé d’une mixture de co-monomères pouvant réagir entre eux quand une contrainte physico-chimique est appliquée (chaleur, irradiations UV, catalyseur...). Une grande variété de polymères thermodurcissables est utilisée dans l’industrie, les plus connus étant les résines de type époxyde, vinylester, polyester et enfin polyuréthane. Bien que les polymères thermodurcissables ne représentent aujourd’hui que 20 % de la production des plastiques, ils deviennent de plus en plus populaires dans l’industrie du fait de leurs propriétés physiques (résistance, densité, flexibilité d’utilisation, etc.).²¹

I- Matrice époxy

A) Synthèse et caractérisation des résines époxy

Le nom époxy ou époxyde fait référence au pont oxirane entre deux atomes de carbone et un atome d’oxygène. Si ce pont est situé en bout de chaîne d’un monomère, le terme glycidyle est alors utilisé, suivi d’un préfixe éther, ester, amine, etc., selon le groupement auquel le pont oxirane est lié. La dénomination « résine époxy » fait référence à la fois à la résine non polymérisée et au matériau rigide après la réaction de réticulation.²² De nombreuses méthodes ont été développées pour la synthèse d’un pont oxirane. De nos jours, les voies courantes pour la production de résine époxy sont la réaction d’une halohydrine avec des composés hydroxylés et l’oxydation de composés insaturés avec un peracide. La première de ces réactions est majoritairement réalisée et illustrée ci-dessous avec la réaction entre l’épichlorhydrine (ECH, **1.1**) et un composé hydroxylé, comme les phénols (**Figure 3**). Les glycidyles éthers constituent la majorité des résines époxy. Lors de la réaction, de nouveaux groupes époxy sont formés, et peuvent à leur tour réagir avec les groupements hydroxyles présents. Cette réaction est minimisée par l’ajout d’un excès d’ECH.

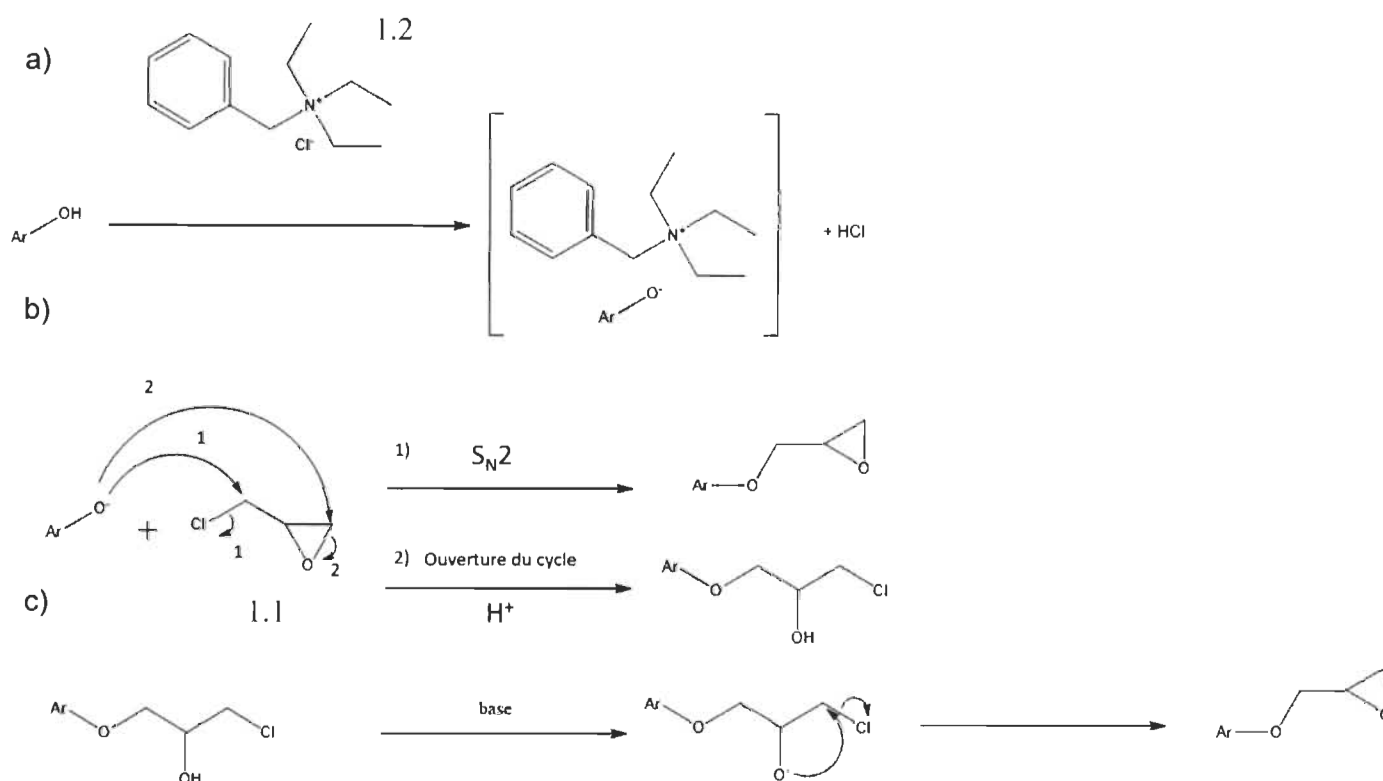


Figure 3 : Schéma de formation des glycidyles éthers à partir d'un phénol.²⁴

Ainsi, la formation de monomères est favorisée et évite la condensation des réactifs ; cette dernière ayant pour conséquence de former des produits de haut poids moléculaire.²³ L'ajout d'un catalyseur de transfert de phase est aussi fréquemment utilisé dans les synthèses de glycidyles éthers. Il permet ainsi à l'ECH d'agir comme solvant réactif. En accord avec les travaux de Fache *et al.*,²⁴ le mécanisme de glycidylation peut être décrit en trois étapes (**Figure 3**). Dans un premier temps, le catalyseur de phase (chlorure de benzyltriéthylammonium ou TEBAC, **1.2**) permet la formation de l'ion phénolate en solution organique (**Figure 3a**).²³ Et dans un second temps, l'ion formé peut réagir selon deux mécanismes ; à savoir un mécanisme de substitution nucléophile de type 2 (S_N2) (**Figure 3b-1**) ou par l'ouverture du cycle (**Figure 3b-2**). Le mécanisme S_N2 donne le produit glycidylé, tandis que l'ouverture du cycle mène à un intermédiaire chloré. Une fois ce dernier formé, une autre réaction de type S_N2 peut alors se produire en présence d'ions hydroxydes avec l'ajout d'une solution aqueuse pour obtenir le produit glycidylé (**Figure 3c**).²⁴

B) Production industrielle

Le bisphénol-A (BPA) et l'ECH sont les réactifs majoritairement utilisés dans l'industrie pour la production de résines de type époxy. Le produit de cette réaction est connu sous le nom de bisphénol-A diglycidyle éther (DGEBA). Plus de soixante-quinze pour cent des résines époxy commercialisées sont actuellement issus de cette réaction, et se retrouvent sous forme liquide à température ambiante avec un degré de polymérisation bas. Cette position dominante sur le marché des produits à base de BPA est attribuée à la combinaison de leurs excellentes propriétés thermomécaniques et de leur coût de production relativement faible.

Le BPA (**1.5**) est obtenu par l'addition d'un équivalent d'acétone (**1.3**) pour deux équivalents de phénol (**1.4**) (**Figure 4a**).²² Les résines époxy sont formulées dans l'industrie selon deux processus distincts, soit le « taffy process » et le processus de fusion. Dans le premier cas, un excès stœchiométrique d'ECH par rapport au BPA est introduit afin d'obtenir une résine époxy de faible degré de polymérisation n (DDP) (« Taffy process » - **Figure 4b**). Le ratio ECH-BPA détermine le poids moléculaire des polymères de DGEBA (**1.6**) obtenus lors de la réaction. Les produits de cette réaction sont obtenus après l'ajout de soude caustique (**Figure 4b**).²³ La phase organique est récupérée par séparation liquide-liquide, et concentrée sous vide afin d'évaporer l'excès d'ECH et l'eau résiduelle. Le processus de fusion quant à lui consiste à l'allongement de la chaîne des monomères DGEBA par ajout de BPA en présence d'un catalyseur. La résultante de cette réaction est une résine époxy avec un poids moléculaire élevé. Le produit obtenu est soit un liquide de très haute viscosité ou un solide à température ambiante. Le degré de polymérisation $2n$ (**Figure 4c**) est régi par le ratio DGEBA-BPA.²³ La formation de l'ion phénolate est favorisée par l'ajout du catalyseur (*e.g.* NaOH, KOH, LiOH, Na₂CO₃, amines, ou sels d'ammonium quaternaires). Afin de faciliter la mise en application des résines époxy de haut poids moléculaire (**1.7**), l'ajout de diluants réactifs et non réactifs est alors employé. Ces derniers permettent de réduire la viscosité des résines facilitant ainsi une mise en œuvre industrielle. Un diluant réactif est utilisé (*e.g.* diglycidyl éther de polyéthylène glycol). Il se caractérise par ces fonctions glycidyles qui permettent, contrairement aux diluants non réactifs (*e.g.* alcool benzylique), de diminuer le taux de réticulation au sein du polymère lors de sa formation.

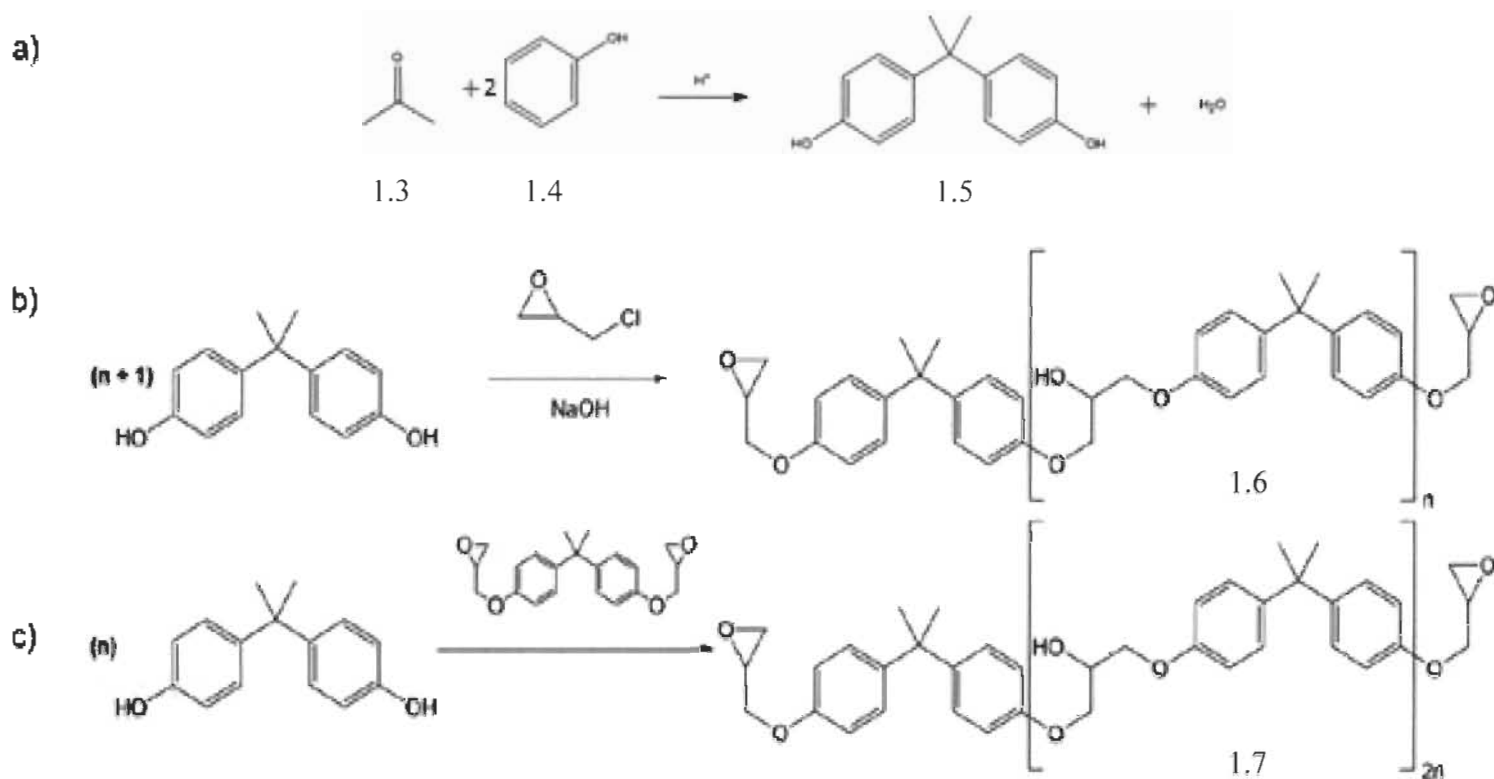


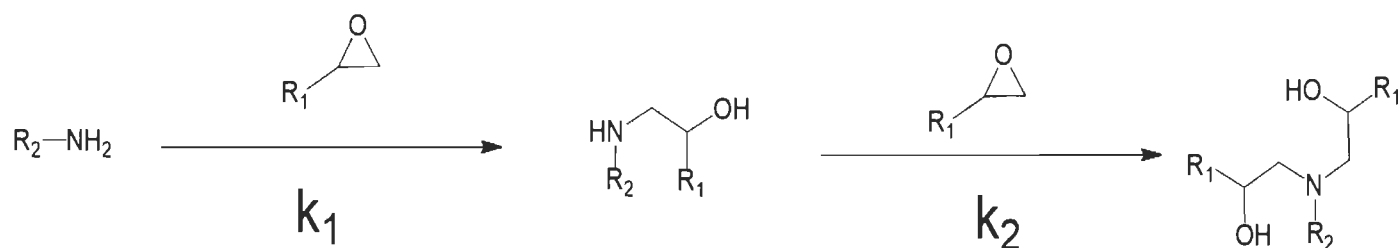
Figure 4 : Schéma de synthèse industrielle des résines époxy à partir du BPA (a), du « taffy process » (b) et du processus de fusion (c).²³

C) Réticulation des résines époxy

Pour convertir les résines époxy en réseaux thermodurcissables durs et infusibles, il est nécessaire d'utiliser des agents de réticulation. Les propriétés du polymère durci dépendent de l'agent de réticulation utilisé (également appelé durcisseur ou encore catalyseur). Les agents durcisseurs des résines époxy sont classés par ordre d'importance de la façon suivante : amines, amides et enfin anhydrides.²⁵ Les résines époxy polymérisées à température ambiante sont généralement employées avec des agents durcisseurs de type polyamines ou polyamides. Contrairement aux polymères présentés dans la **figure 4c** (durcis avec des amines aromatiques), la polymérisation à température ambiante conduit à des polymères présentant une plus faible température de transition vitreuse (T_g), une plus grande flexibilité, et enfin une plus faible résistance à l'impact et aux chocs thermique et électrique.^{26,27} Les résines époxy peuvent aussi être polymérisées à haute température,

avec des agents durcisseurs de types polyamines aromatiques ou anhydrides. Les systèmes époxy polymérisés dans ces conditions démontrent généralement une forte résistance à la dégradation thermique, une haute T_g et de hautes propriétés mécaniques.^{28,29} Les agents de réticulation les plus communs pour les résines époxy sont les amines, où les doublets non liants de la fonction amine réagissent avec les cycles oxiranes électrophiles et produisent des groupement hydroxyles. Cette réaction est une polyaddition, et de ce fait aucun sous-produit de réaction n'est observé.

Les amines primaires ($R-NH_2$) peuvent réagir avec les fonctions époxy (**Figure 5**) pour former un système époxy/amine hautement réticulé. Le taux de réticulation est un paramètre essentiel pour obtenir un matériel avec de hautes propriétés. La cinétique de réaction dépend de la disponibilité du doublet non liant de l'azote de la fonction amine ($k_1 > k_2$), cela peut induire une étape de « *post curing* » ou une seconde étape de polymérisation. De ce fait, les amines secondaires sont moins réactives que les amines primaires, et les amines aromatiques moins réactives que les amines aliphatiques (délocalisation possible du doublet non-liant) (**Figure 5**).³⁰ La réaction est accélérée par des matériaux qui stabilisent les intermédiaires d'ions alcoolate.³⁰ Par conséquent, les groupes hydroxyle sont des accélérateurs, y compris ceux générés pendant le durcissement. Ils peuvent également être ajoutés comme accélérateurs et plus ils sont acides, plus ils sont efficaces.³⁰



$k_1 \gg k_2$

Figure 5 : Schéma de la réaction de polyaddition d'un système époxy/amine.

Dans la littérature et l'industrie des résines époxy, les hydrogènes de ce type de durcisseur (de type amines) sont communément appelés hydrogènes actifs.³¹ Cette impropriété (emploi incorrect d'un mot) d'un point de vue mécanistique permet néanmoins de faciliter la mise en œuvre de ces résines

afin de calculer les proportions de résine et de durcisseur en utilisant l'équation suivante (Équation 1) :

Équation 1.

$$m_{amine} = \frac{AHEW}{EEW} \times m_{epoxy}$$

Le poids équivalent d'hydrogène d'amine ou « *amine hydrogen equivalent weight* » (AHEW dans la littérature³¹) et le poids équivalent d'époxy ou « *epoxy equivalent weight* » (EEW dans la littérature³²) représentent la quantité de produits nécessaire pour un équivalent de la fonction réactive. La teneur en fonctions époxy au sein des résines dépend de leurs poids moléculaires, et est exprimée en équivalent époxy par poids (EEW). L'EEW d'une résine peut être déterminé par de nombreuses méthodes.³² Généralement, on le dose par titrage colorimétrique en utilisant de l'acide bromhydrique dissous dans de l'acide acétique glacial, en présence de violet de méthyle comme indicateur coloré.

D) Applications industrielles des résines époxy

Les résines époxy se retrouvent dans une grande variété d'applications industrielles (**Figure 6**). Cette diversité est due principalement à leurs propriétés caractéristiques : une haute résistance thermique et mécanique, une forte résistance à la dégradation chimique, et enfin une production et une manipulation aisées à faibles coûts.³³ La majorité des résines époxy sont utilisées principalement pour leur capacité à résister à la corrosion, leur faible densité et leur excellente adhésion à de nombreux substrats, faisant d'elles un matériau de premier choix pour les revêtements de tous types. On peut ainsi citer le revêtement de divers métaux afin d'éviter la corrosion et la formation de rouille, par exemple comme revêtement des boîtes de conserve alimentaires. Une autre application majeure est le domaine des composites et adhésifs structuraux. Imprégnés de fibres, les matériaux obtenus permettent de remplacer une partie des métaux utilisés dans l'aérospatiale et l'industrie du transport, permettant de gagner en légèreté.³⁴ Les résines époxy sont aussi d'excellents isolants électriques et protègent les composants électriques contre les courts-circuits ou bien l'humidité.³⁵ Ces résines sont majoritairement renforcées par des métaux ou de la silice, afin de réduire les interférences électromagnétiques dans l'encapsulation de pièces électriques.^{36,37}

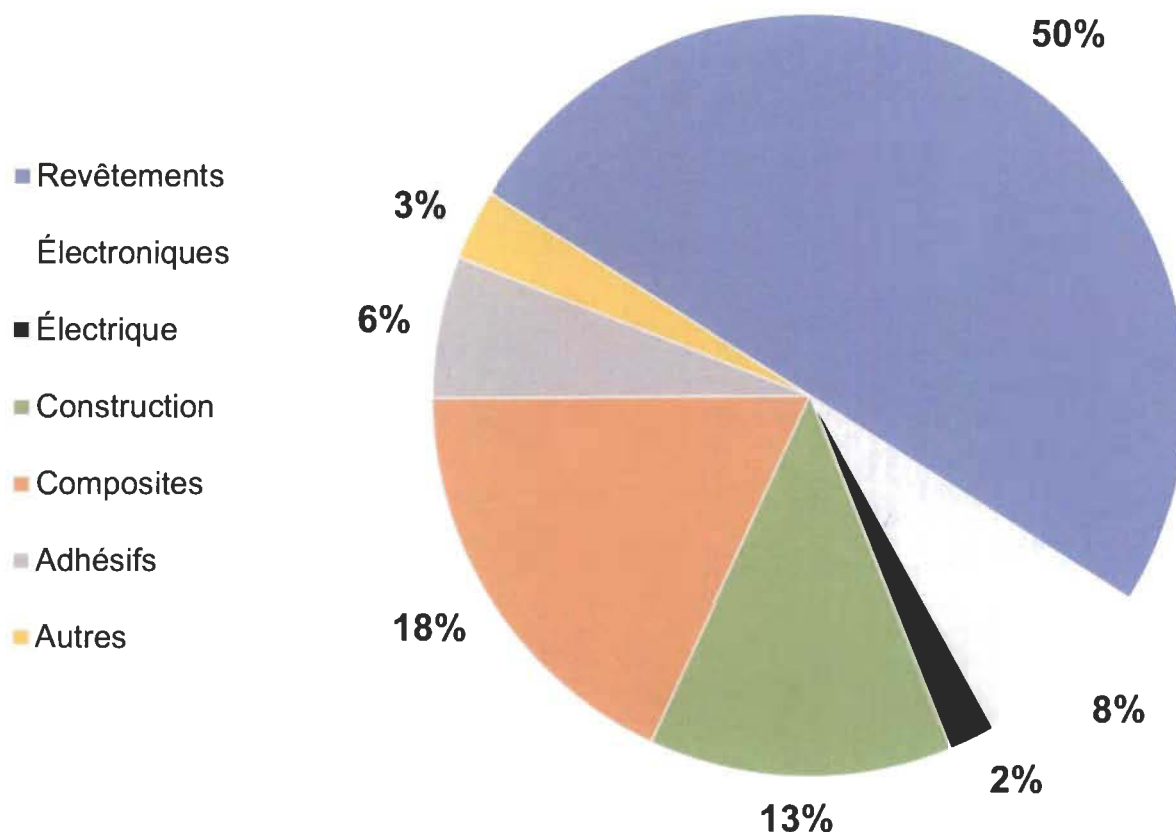


Figure 6 : Demande globale des résines époxy par secteur industriel.³³

E) Toxicologie des résines époxy

Le bisphénol A (1.5, **Figure 7a**) est fréquemment utilisé dans les plastiques de type polycarbonate et résines époxydes. Les polycarbonates et les résines époxydes sont utilisés dans une vaste gamme de produits allant des produits alimentaires aux produits d'entretien, en passant par les contenants de boissons, les appareils électroniques, les scellants dentaires, le papier-monnaie ou bien les reçus.³⁸ Cette utilisation généralisée du BPA a induit une concentration élevée de cette molécule dans les fluides humains et dans l'environnement.³⁹ Cette situation suscite de nombreuses inquiétudes dans la mesure où de nombreuses études démontrent que le BPA, en raison de sa similarité de structure avec l'œstradiol (1.8, **Figure 7b**), agit comme « perturbateur endocrinien » en se liant aux récepteurs nucléaires des œstrogènes et aux récepteurs thyroïdiens (ligands), pouvant induire de nombreux dérèglements des activités biologiques (inhibition d'hormones,

obésité...^{.40} Au cours de la dernière décennie, le BPA a attiré l'attention parce qu'il agit comme une molécule xénoestrogène, capable de déclencher des troubles de la reproduction chez les animaux en laboratoire.^{.41,42} Plus récemment, des études ont montré des effets avérés sur le comportement et les fonctions cognitives chez les animaux ; et des effets suspectés chez l'homme tels que des pathologies cardiovasculaires et l'apparition de l'obésité.^{.43,44} L'exposition humaine au BPA est une réalité et ses conséquences possibles sont devenues un enjeu majeur de santé publique.

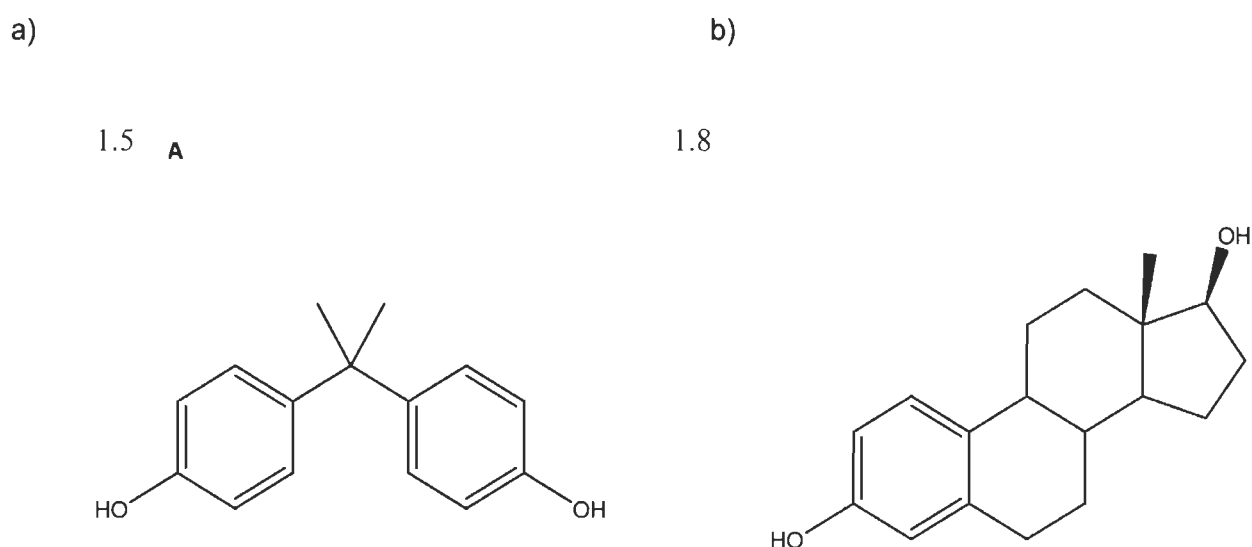


Figure 7 : Schéma de la structure chimique des ligands. a) bisphénol A (BPA) ; b) œstradiol.^{.45}

II- Matrice vinylester

A) Synthèse et caractérisation des résines vinylesters

Les résines vinylesters (VE) sont utilisées dans les composites à matrice polymère pour des applications militaires et commerciales reliées principalement au transport.^{.46} La raison en est leurs bonnes propriétés thermiques et mécaniques ainsi qu'une faible densité ; le tout pour un coût de production faible. Ces résines contiennent généralement de fortes concentrations de diluants réactifs, comme le styrène, afin de diminuer la viscosité globale de la résine et permettre le moulage par infusion liquide, ou toutes autres techniques de mise en œuvre peu coûteuses. Les précurseurs des résines VE ont une grande variété de structures chimiques. Ils sont synthétisés en faisant réagir

des résines époxy avec des acides insaturés (*p. ex.* acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléique, acide fumarique, acide itaconique et acide crotonique).¹⁹

La réaction la plus commune afin de préparer ces résines consiste à réaliser une estérification entre le DGEBA (**1.9**) et un acide carboxylique α - β insaturé (*p. ex.* acide méthacrylique) en présence d'un catalyseur, permettant d'obtenir le précurseur vinylester (**1.10**, **Figure 8**).⁴⁶ Dans la synthèse des résines VE, l'estérification est normalement favorisée par l'utilisation de catalyseurs appropriés tels que des catalyseurs basiques (*p. ex.* le diméthylbenzylamine), pouvant ainsi favoriser l'ouverture du cycle époxy.⁴⁷ De plus, l'utilisation d'un inhibiteur de radicaux libres est généralement privilégiée afin d'empêcher la gélification du système lors de la synthèse. Les précurseurs VE présentant des doubles liaisons réactives terminales peuvent facilement développer des structures de réseaux réticulés par polymérisation radicalaire, contrairement aux réticulations des résines époxy qui nécessitent un durcisseur (**Figure 5**).⁴⁸ Afin d'obtenir un meilleur contrôle de la polymérisation et des propriétés des polymères, les précurseurs VE nécessitent souvent un précurseur vinylique monofonctionnel comme diluant réactif pour la copolymérisation.⁴⁹ Le styrène est le diluant réactif le plus couramment utilisé dans la formulation des résines VE, et il peut rapidement polymériser avec des agents de réticulation multifonctionnels comme des dérivés acrylates et méthacrylates.⁵⁰

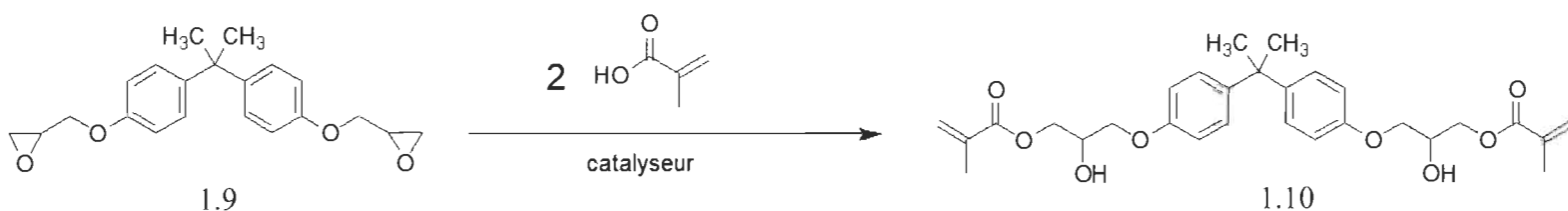


Figure 8 : Schéma de la préparation des monomères d'esters vinyliques par addition de l'acide méthacrylique avec les monomères DGEBA.⁴⁸

B) Réticulation des résines vinylesters

Les résines VE commerciales contiennent de nombreuses insaturations du fait de leurs chaînes prépolymères, et sont généralement transformées en un réseau macromoléculaire par copolymérisation radicalaire avec la présence d'un renfort ou d'autres additifs. Le processus de

réticulation est un phénomène complexe en raison des trois types de réactions possibles et pouvant se produire simultanément : 1) des réactions de copolymérisation entre les différents monomères présents dans la résine (styrène-VE), 2) des réactions d'homopolymérisation du styrène (styrène-styrène) et 3) des réactions d'homopolymérisation du VE (VE-VE). Ces réactions se produisent en fonction des conditions de durcissement.⁵¹ Afin de résoudre ce problème, de nouveaux initiateurs, promoteurs et comonomères, sont continuellement développés. Le processus de réticulation est complexe, mais crucial pour les propriétés finales de la résine, les changements cinétiques et physiques dans un système de résine sont étudiés analytiquement et décrits à l'aide de modèles mathématiques.⁵¹

Les résines VE sont généralement polymérisées à température ambiante avec une combinaison d'agents de réticulation. Le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP) est l'initiateur de type peroxyde organique le plus couramment utilisé dans l'industrie. Le MEKP est généralement employé avec le cobalt naphthénate, et la N,N-diméthylaniline. L'ajout de ces derniers favorise la formation de radicaux au sein de la matrice prépolymère, diminuant ainsi le temps de gel. La première espèce radicalaire se forme entre l'amine et le peroxyde, qui se décomposent pour donner un cation radicalaire ainsi qu'un radical peroxyde.⁵² Les ions Cobalt (II) réduisent aussi les peroxydes et forment des radicaux, avec des ions hydroxydes et Cobalt (III). L'amine tertiaire peut aussi complexer les ions Co^{3+} et les réduire en Co^{2+} , favorisant ainsi la polymérisation radicalaire.⁵² Malgré les grands progrès réalisés dans l'étude du système peroxyde-cobalt au cours des dernières décennies, très peu d'études expérimentales ont été axées sur les voies de décomposition et les mécanismes d'initiation du système MEKP-cobalt (II).^{53,54} Les principales raisons peuvent être dues à la complexité du MEKP, étant un peroxyde il est instable et est donc vendu dilué dans un solvant stabilisant tel que le phtalate de diméthyle ; et à l'absence de techniques expérimentales suffisamment sensibles. Des inhibiteurs tels que l'hydroquinone, le 4-tert-butyl catéchol et le toluène-hydroquinone sont ajoutés en très faibles quantités (ppm) aux formulations de résines. Ils vont ainsi pouvoir inhiber la gélification prématurée en consommant des radicaux naturellement générés pouvant être présents dans la résine, et améliorent ainsi la durée de vie des résines (ou « shelf life »).

C) Applications industrielles des résines vinylesters

Depuis les années 1960, les revêtements vinylesters ont été largement utilisés pour leur résistance à la corrosion chimique (acide ou basique). On les retrouve régulièrement dans des structures en plastique renforcé de fibres de verre (GFRP) ; par exemple dans les réservoirs, les tuyaux et les conduits. Ces résines thermodurcissables ont une très bonne adhérence aux fibres de verre, aux fibres d'aramide et aux fibres de carbone. En plus du renforcement par les fibres de verre, les résines contiennent des éléments de charge tels que de la silice, du carbone ou des particules minérales solides.⁴⁶ Ces charges sont particulièrement nécessaires pour les applications à température élevée. Une étude comparative du comportement chimique et thermique de deux principaux types de polymères thermodurcissables, à savoir les résines polyester et VE, a montré que la réaction de durcissement de la résine VE se déroulait plus lentement, ce qui lui a permis de former une structure plus compacte. Par conséquent, les composites VE/fibres de verre présentent une résistance chimique à l'eau de mer plus élevée que les composites à base de résine polyesters.⁵⁵ C'est la raison pour laquelle les résines VE sont utilisées comme revêtements dans de nombreuses industries.

Des résines VE contenant des particules de TiO_2 ont été produites comme matériau de revêtement autorégénérant pour le revêtement d'un alliage d'aluminium, protégeant ainsi les surfaces métalliques.⁵⁶ Dans le cas d'une abrasion du revêtement, l'aluminium réagit avec le BPA, qui est un précurseur chimique de la résine, et forme une barrière sur la partie endommagée. Ceci diminue les dommages causés par les conditions extérieures sur la surface.⁵⁶ La modification chimique de la résine, par réaction du groupe hydroxyle de l'éther glycidique des résines VE avec des aminophénols et de l'isocyanate pour obtenir des liaisons uréthanes, a donné un revêtement présentant une adhérence supérieure aux panneaux en acier doublée d'une bonne résistance chimique (hydrolyses acide et basique, et solvants organiques).⁵⁷ Une large gamme de produits de revêtement à base de résines vinylesters est ainsi utilisée comme revêtements de hautes performances pour l'acier ou le béton, qui sont des matériaux régulièrement soumis à des environnements chimiques corrosifs. Parmi les autres avantages de ces systèmes, on retrouve leur adhérence, leur solidité, leur flexibilité, mais aussi leur résistance aux solvants et à la chaleur. Une charge ou un agrégat particulaire peut être ajouté dans les systèmes de revêtements d'esters vinyliques pour prolonger la durée de vie de la résine. Il est également possible de les renforcer avec différents types de fibres de verre pour assurer une protection efficace, et ainsi les intégrer dans une vaste gamme d'utilisations industrielles.⁴⁶

D) Toxicologie des résines vinylesters

L'éther diglycidyle méthacrylé de bisphénol A (**1.10, Figure 8**) est le prépolymère vinylester le plus couramment utilisé dans l'industrie, et il représente près de 60 % (m/m) du poids total de la résine. Il permet d'obtenir des matériaux ayant une bonne résistance thermique et en particulier une température de transition vitreuse (T_g) élevée (supérieure à 100 °C). Cependant, le BPA est classé comme cancérigène, mutagène et reprotoxique, ce qui soulève de nombreuses inquiétudes citoyennes quant à ses limites d'innocuité et d'exposition. Plusieurs pays, dont l'Union européenne et le Canada ont récemment adopté des lois pour limiter l'utilisation du BPA dans certains produits.^{58,59} Ces résines contiennent généralement de fortes concentrations de diluants réactifs (40 % (m/m)) comme le styrène, afin de diminuer la viscosité et permettre à ces résines d'être moulées en utilisant des techniques (compression infusion et « *hand lay-up process* ») peu coûteuses de mise en œuvre.⁶⁰ Par sa nature volatile et toxique, de nombreuses législations ont été mises en place pour limiter les émissions de styrène lors de la production de ces matériaux à base de résines thermodurcissables. En effet, le styrène est une molécule volatile (pression de vapeur : 4,5 mm Hg à 20 °C) et moins dense que l'eau (densité spécifique : 0,9 à 25 °C), ce qui favorise son ingestion accidentelle par les employés en contact avec ce solvant réactif.⁶¹

Les effets sur les hommes et les animaux sont bien documentés, et se traduisent par une irritation cutanée ainsi que des voies respiratoires, une faiblesse musculaire voire des troubles du système nerveux central.⁶² De plus, des essais biologiques ont ainsi démontré que cette molécule causait des cancers du poumon chez plusieurs espèces animales étudiées en laboratoire. Le métabolite principal du styrène, le styrène-7,8-oxyde, est quant à lui génotoxique et cancérigène.⁶³ Son métabolite a causé l'apparition de tumeurs de l'estomac et du foie chez le rat et la souris.⁶⁴ On notera également plusieurs études épidémiologiques chez des travailleurs en contact avec le styrène, démontrant une augmentation de l'incidence des cancers (leucémie ou lymphomes) avec des tumeurs pancréatiques et œsophagiennes.^{65,66} Enfin, le risque d'incendie se retrouve accru par les fumées produites lorsque les polymères durcissent, limitant ainsi l'utilisation des résines vinylesters dans les bâtiments.⁶⁷

III- Résines polyesters insaturées

Les résines polyester insaturées (UPE) sont actuellement utilisées pour les revêtements et pour l'élaboration d'une large gamme de matériaux composites. Ces résines sont constituées de chaînes de polyesters insaturés, produites par la polycondensation d'un polyol avec un acide ou un anhydride insaturé. Une résine polyester insaturée industrielle est généralement issue de la réaction entre le 1,2-propylene glycol (**1.13**), l'anhydride phtalique (**1.12**) et l'anhydride maléique (**1.11**) (**Figure 9a**).⁶⁸

Les produits de cette réaction, appelés oligo-esters, sont généralement dilués avec un diluant réactif de type vinylique, usuellement le styrène (**1.14**). La copolymérisation radicalaire entre le styrène et les doubles liaisons de la matrice UPE permet d'obtenir un polymère hétérogène thermodurcissable présentant une structure rigide tridimensionnelle réticulée (**1.16, Figure 9b**).⁶⁹ Le MEKP est un catalyseur de type peroxyde qui déclenche la réaction de polymérisation des UPE (**1.15**), en combinaison avec un système accélérateur à base de cobalt ou de cobalt-amine.⁷⁰ Les UPEs présentent certains inconvénients tels qu'un rétrécissement lors de la polymérisation, une fragilité des matériaux produits, ou encore une faible résistance à la propagation des fissures en raison du degré élevé de réticulation.⁷¹ De nombreux chercheurs ont tenté d'adapter les propriétés mécaniques, thermiques, ainsi que la résistance à la corrosion et au feu des résines UPE. La proportion en monomères d'anhydrides et de diols impacte les propriétés mécaniques (rigidité, résistance à l'impact et flexibilité) des matériaux reportés.^{72,73} Une forte teneur en diols semble augmenter la flexibilité des matériaux et une forte teneur en anhydrides semble avoir pour effet d'augmenter les propriétés mécaniques. Les propriétés de la résine, une fois polymérisée, dépendent également du degré de réticulation et de la distance entre chaque site actif.⁷⁴ En 1942, la « *United States Rubber Company* » découvre que la fibre de verre peut être utilisée pour renforcer les plastiques de type polyester permettant ainsi le développement des composites thermodurcissables industriels.⁷⁵

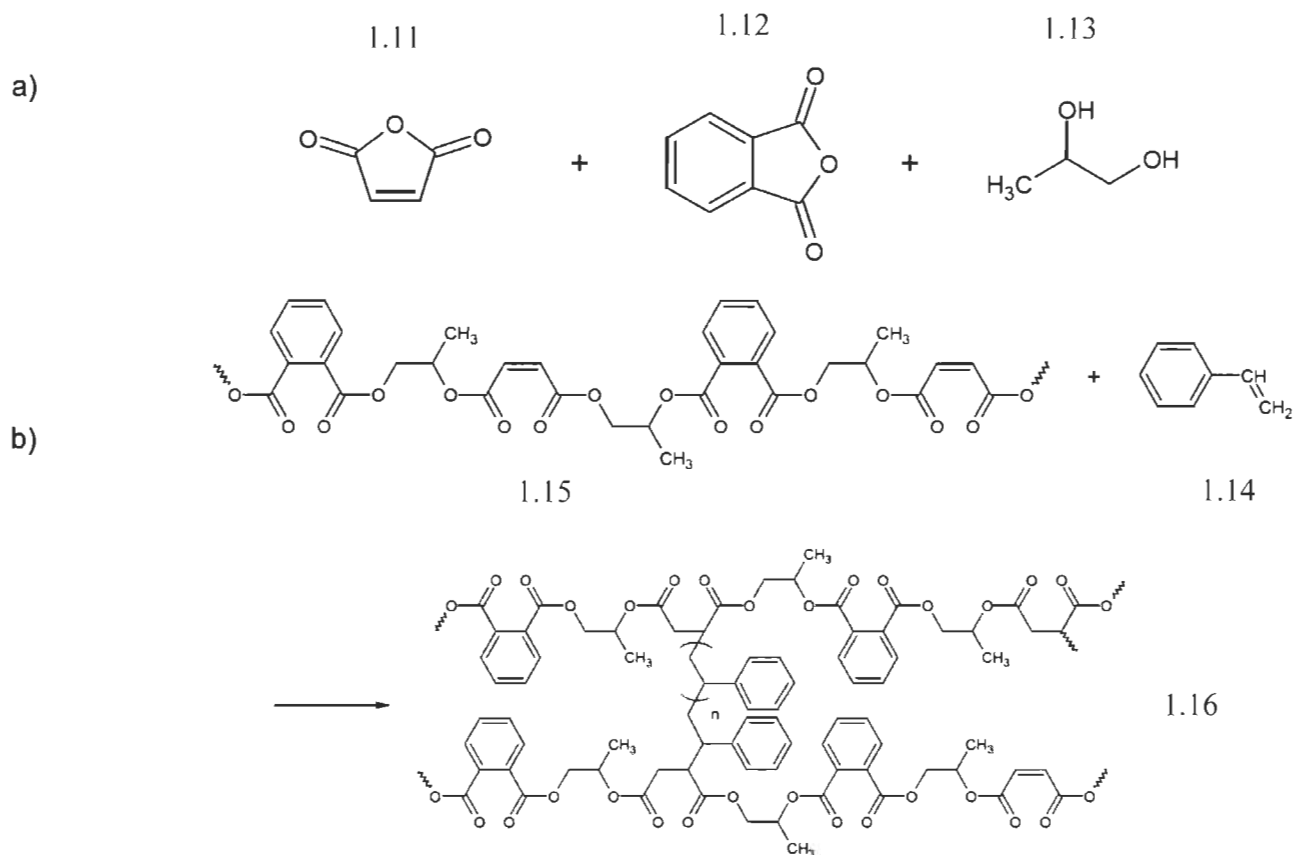


Figure 9 : Schéma de synthèse des résines UPE : (a) réaction de polycondensation, et (b) réaction de polymérisation.⁶⁹

IV- Matrices polyuréthanes

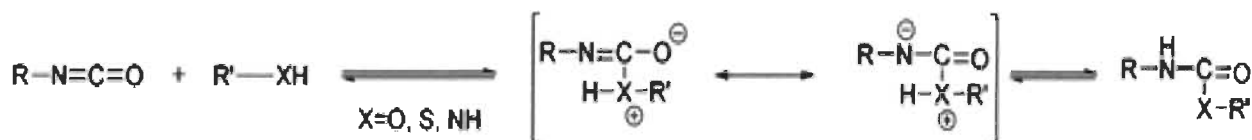
La découverte des polyuréthanes (**1.17**, PU), par la réaction d'un polyester diol avec un diisocyanate, a été introduite par *Bayer* et ses collaborateurs en 1937 ; et a fait des diisocyanates l'un des principaux produits chimiques produits dans le monde.⁷⁶ Les résines de type PU sont une classe de polymères thermodurcissables utilisés dans une vaste gamme d'application : milieu médical, transport, revêtements, adhésifs ou encore composites. Les polyuréthanes sont des polymères dont le groupement uréthane se répète sur la chaîne moléculaire. Cette structure peut être représentée par un carbonate d'amide-ester.

Un grand nombre de polyuréthanes a été développé, les propriétés des matériaux obtenus dépendant de la nature des groupements (R et R'). Cette polyvalence structurale permet d'obtenir des composés possédant des propriétés spécifiques pour des applications ciblées.⁷⁷ Le groupement

uréthane est généralement issu de la réaction de condensation entre un groupement isocyanate et un alcool. L'hydrogène de la fonction hydroxyle/amine ou thiol est transféré à l'azote du groupement isocyanate (**Figure 10-a**).⁷⁸ La synthèse typique est effectuée par des réactions de polyaddition de diisocyanates avec des polyols en présence d'un catalyseur de type amine tertiaire (*e.g.* 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane ou DABCO). En dépit des propriétés polyvalentes des PU, la synthèse industrielle de ces derniers implique des réactifs hautement toxiques, les diisocyanates, qui sont volatils et toxiques par inhalation et/ou contact.⁷⁹ Ces derniers sont le plus souvent synthétisés par réaction du phosgène avec les amines correspondantes. Parmi tous les composés existants, les plus fréquemment utilisés sont le diisocyanate de méthylène diphényle (MDI) et le diisocyanate de toluène (TDI).⁸⁰ Concernant les polyols, les plus utilisés actuellement dans la synthèse des polyuréthanes sont des polyétherpolyols ; produits de la réaction entre un polyol et un oxyde d'alcène. D'autres polyols peuvent aussi être utilisés comme les polyesters-polyols, obtenus par polycondensation entre un acide dicarboxylique et un polyol en excès.⁸¹

Réaliser une addition nucléophile sur un isocyanate est une réaction populaire et largement utilisée.⁸² Pour accélérer la cinétique de la réaction, une amine tertiaire comme le DABCO peut être ajoutée au milieu réactionnel. Les fonctions isocyanates peuvent réagir avec de nombreuses fonctions chimiques pour former des fonctions urées, amides etc....^{83,84} Les isocyanates sont donc des molécules très polyvalentes pour la synthèse de polymères. Cependant les composés utilisés pour la synthèse des polyuréthanes, particulièrement les isocyanates, sont généralement toxiques, irritants et provoquent l'asthme.^{85,86}

a)



b)

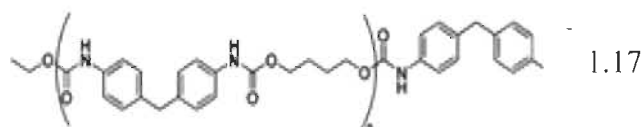


Figure 10 : Schéma général (a) d'addition nucléophile des composés isocyanates, et (b) structure modèle d'un polymère de type polyuréthane.

V- Résines phénoliques

Depuis la fin des années 1920, les résines phénoliques, en tant qu'adhésifs, ont été abondamment utilisées pour la production de contreplaqué du fait de leurs propriétés particulières : hautes propriétés mécaniques, retardateurs de flammes, faible coût de production et stabilité de la résine lors de la mise en forme.^{87,88} Cependant, les résines phénoliques nécessitent de hautes températures afin de polymériser, ce qui engendre une réaction lente de polymérisation et l'émission de fumées nocives.⁸⁹ Les résines phénoliques thermodurcissables sont généralement obtenues par la polycondensation entre des composés phénoliques et le formaldéhyde en condition acide ou basique.

La structure chimique des monomères, le rapport molaire entre le phénol (**1.4**) et l'aldéhyde (**1.18**), le pH du milieu, et le type de catalyseur sont les principaux facteurs régissant les propriétés de la résine.^{90,91,92} La réaction produit une résine dite résol (**1.19**) si une base est utilisée et une résine dite novolaque (**1.20**) si c'est un catalyseur acide. Le procédé de synthèse des résines phénoliques

thermodurcissables se divise en deux étapes : en premier lieu une réaction d'hydroxylation, puis une réaction de polycondensation (**Figure 11**).⁹⁰

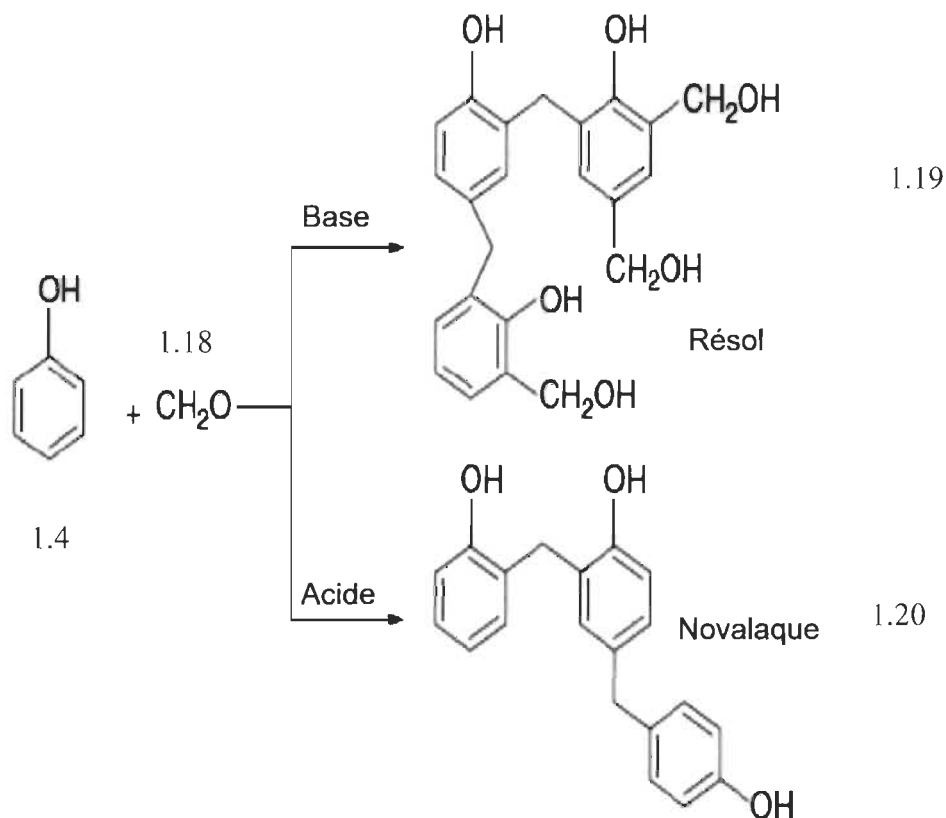


Figure 11 : Schéma général de la synthèse des résines phénoliques.⁹⁰

Dans des conditions alcalines, le phénol réagit pour former un ion phénolate. Les résines Résols sont ainsi obtenues à la suite d'une catalyse alcaline en présence d'un excès de formaldéhyde. Le chauffage provoque la condensation des molécules, sans ajout de durcisseur. Les trois étapes des réactions sont brièvement décrites de la façon suivante. En premier lieu, il y a formation des produits de condensations qui sont principalement des alcools. Avec le temps, on observe l'augmentation du degré de condensation et donc de la réticulation ce qui entraîne une augmentation de la viscosité. Cependant, la synthèse se faisant à chaud, la résine reste fluide tout au long du processus. Dans une dernière étape, la résine est complètement durcie et infusible.

Les résines novolaques quant à elles sont obtenues par catalyse acide, avec le formaldéhyde comme réactif limitant. Trois possibilités de substitution aromatique électrophile sont possibles sur le

phénol, donnant lieu à trois types de liaisons possibles : ortho-ortho ; ortho-para ; para-para. La deuxième étape de polymérisation (durcissement) consiste à mélanger la résine novolaque brute avec de l'hexaméthylènetétramine (HEXA) pour produire un composé qui pourra ensuite être moulé. En chauffant les résines novolaques à environ 165 °C dans un moule, l'HEXA se décompose pour fournir le formaldéhyde nécessaire au durcissement final. Les produits à base de résine phénolique sont largement employés dans l'industrie automobile.^{90,91,92} En effet, les résines phénoliques sont connues pour leurs résistances mécanique et thermique et sont facilement manipulables sous forme d'adhésifs ou de composites. Devant les avantages que procurent ces polymères, une explosion des applications les intégrant est attendue pour les prochaines décennies.

Renforts et mise en œuvre des composites thermodurcissables

I- Renforts synthétiques

Les composites à matrice organique thermodurcissable sont utilisés dans l'industrie sous de nombreuses formes. Leur facilité de conception, leurs propriétés mécaniques avantageuses (pour une densité « faible ») et leur résistance à la corrosion chimique en font des matériaux de plus en plus prisés par des secteurs aussi divers et variés que l'aérospatiale, l'automobile ou la construction. Un matériau composite se définit par l'association d'au moins deux composants non miscibles présentant une forte capacité d'adhésion, et possédant des propriétés physiques et chimiques différentes bien que complémentaires.

En les combinant par un processus de nature chimique, thermique ou mécanique, on obtient alors un matériau présentant des caractéristiques mécaniques supérieures. Les renforts ne doivent pas nécessairement être sous forme de fibres longues. On peut les avoir sous forme de particules, de flocons, de filaments, de fibres courtes, de fibres continues ou de feuilles (**Figure 12**).⁹³ Le comportement mécanique d'un composite renforcé par des fibres dépend essentiellement de la résistance et du module des fibres, de sa stabilité chimique, de la résistance de la matrice et enfin de la liaison d'interface entre les fibres et la matrice pour permettre le transfert des contraintes.⁹⁴

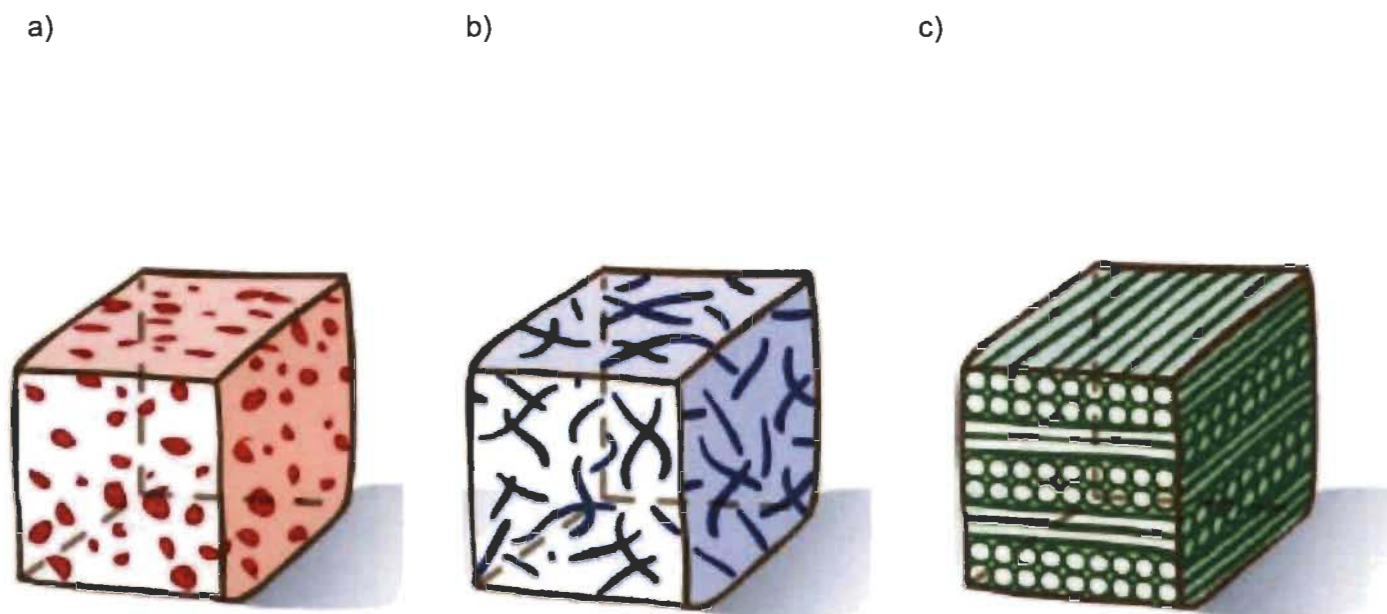


Figure 12 : Représentation des différents types de composites thermodurcissables, par inclusion de nanoparticules (a), dispersion de microfibres (b), et par laminage (c).⁹³

La production industrielle de fibres de verre a été introduite par *Edward Drummond Libbey* en 1893 avec un mat de fibres soie/verre.⁹⁵ Presque 50 ans plus tard, *Russel Games Slayter* déposa le premier brevet sur la production de laine de verre en 1938.⁹⁶ De par leurs propriétés d'isolation électrique, ces fibres ont été dénommées « *electrical glass* » ou encore E-Glass. Par la suite les fibres de verre ont donc été utilisées comme isolants. De plus, avec le développement de résines thermodurcissables telles que les résines polyesters insaturées (UPE), la production de pièces structurales dans l'aviation et l'automobile avec des composites thermodurcissables a été mise en place par des entreprises telles que General Motors ou Chevrolet. Les différents types majeurs de fibre de verre, leurs compositions, et leurs propriétés ont été reportés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Propriétés physiques des différents types de fibres de verre.

Type	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	B ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Densité	Module de Young (GPa)
E-glass	55,0	14,0	0,2	7,0	22,0	1,0	0,5	0,3	2,58	72,3
C-glass	64,6	4,1	-	5,0	13,4	3,3	9,6	0,5	2,52	68,9
S-glass	65,0	25,0	-	-	-	10	-	-	2,46	86,9
A-glass	67,5	3,5	-	1,5	6,5	4,5	13,5	3,0	2,44	68,9
D-glass	74,0	-	-	22,5	-	-	1,5	2,0	2,14	51,7
R-glass	60,0	24,0	-	-	9,0	6,0	0,5	0,1	2,54	85,5
EGR-glass	52,0	17,2	1,0	-	8,6	5,2	5,0	1,0	2,72	80,3

Comme le montre ce tableau, différents types de fibres de verre aux propriétés mécaniques et physiques variées ont été fabriqués pour répondre aux exigences industrielles. Elles ont pour point commun d'être toutes exclusivement constituées de matière inorganique, ce qui leur confère des propriétés particulières. Par exemple, les fibres E-Glass sont d'excellents isolants électriques, tandis que les fibres R-Glass sont résistantes à de fortes pressions et températures, permettant leur utilisation dans des domaines aussi variés que le matériel sportif, le bâtiment, le transport ou encore l'énergie.⁹⁷ La nécessité d'améliorer certaines propriétés comme la résistance à la corrosion ou les performances mécaniques, couplées à un besoin impérieux de réduire les émissions lors de la production des fibres a conduit au développement de nouveaux types de fibres de verre (**Tableau 1**).

La majorité des fibres de verre produites sont de type E-glass (**Tableau 1**) du fait d'un meilleur ratio coûts de production/propriétés. Pour cela, les matières premières sont introduites dans un four à 1600 °C. Lorsque le verre est en fusion, il quitte le four pour être moulé sous forme de fils.⁹⁷ Une fois dans le commerce, les différents types de fibres de verre se retrouvent généralement vendus sous la forme de flocons ou de tapis de fibres tissés ou non (**Figure 13**).

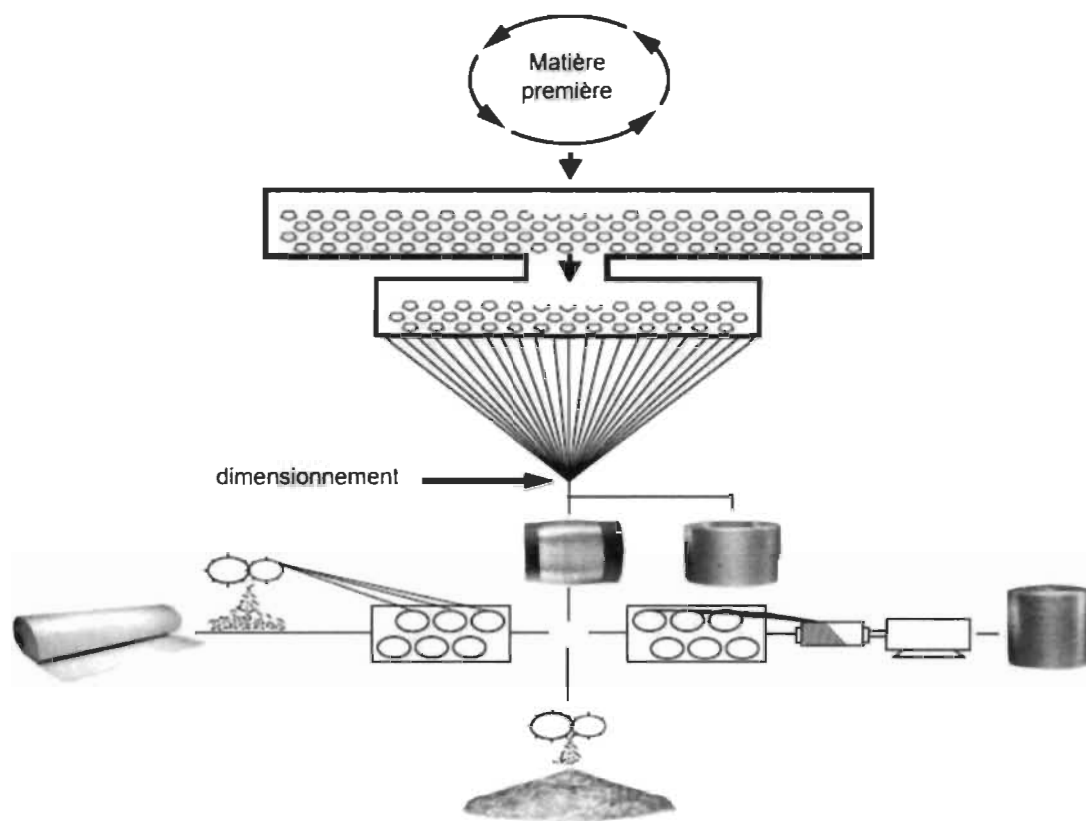


Figure 13 : Illustration du processus de fabrication des fibres de verre.⁹⁷

Les flocons sont généralement incorporés aux résines thermoplastiques comme renfort pour les composites issus du processus d'injection. Les tapis de fibres de verre sont quant à eux issus de l'association de filaments en un seul brin, enroulés sur des tubes. Ces renforts sont couramment utilisés dans les applications de tissage, d'enroulement filamentaire et de pultrusion dans lesquelles on utilise des résines thermodurcissables. La compatibilité de la matrice et des fibres peut affecter les propriétés mécaniques des composites produits.⁹⁸ Afin d'améliorer l'interface matrice/fibres, des agents de couplages sont largement utilisés dans l'industrie des composites. Ces agents de couplage sont utilisés pour améliorer les propriétés des GFRP. Les plus communs sont des dérivés d'organosilanes.

Par leurs structures chimiques particulières, les organosilanes présentent des propriétés hydrophobes qui ont une double utilité dans l'industrie des composites. D'une part, ils permettent d'éliminer l'eau présente à la surface des fibres après leur production. D'autre part, ils créent une surface hydrophobe permettant l'imprégnation des résines polymères.⁹⁹ Ainsi on observe avec ces

agents de couplage une meilleure interface fibres/matrice, induite par des liaisons covalentes ou des liaisons faibles (ponts hydrogènes), en fonction des structures en jeu. En conditions acides, les groupements éthers des agents de couplages sont hydrolysés et vont former une liaison covalente avec les atomes de silice présents sur la surface des fibres. La compatibilité entre la matrice et l'agent de couplage dépend des groupements ou chaînes présentes sur les organosilanes (**Figure 14**).⁹⁹ L'utilisation des fibres de verre comme renfort dans l'industrie des composites a connu ces dernières années une nette progression. En, effet, le prix des fibres de verre est relativement bas par rapport à celui des fibres de carbone ou de Kevlar (Aramide). Les fibres de verre présentent de plus l'avantage de pouvoir être utilisées dans des procédés traditionnels de fabrication (« hand layup process ») ou dans des technologies plus récentes d'infusion ou de moulage par transfert de résine.⁹⁹

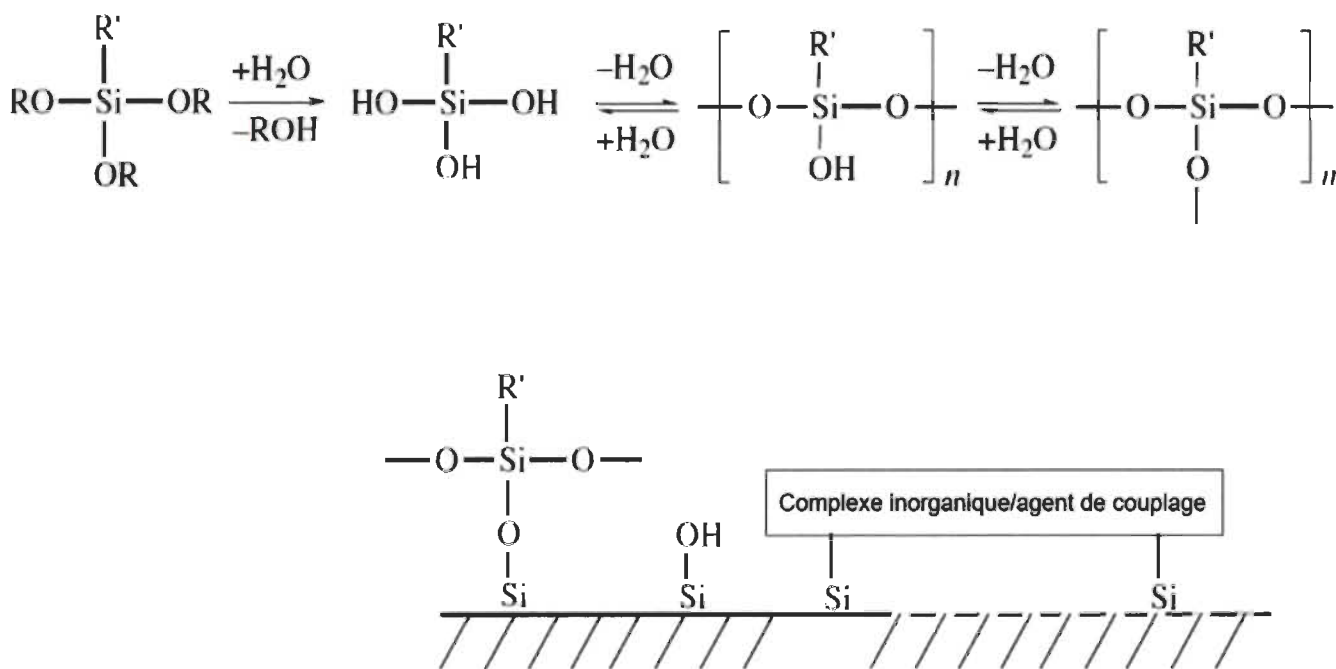


Figure 14 : Représentation des complexes fibres de verre/agent de couplage.⁹⁹

II- Mise en œuvre des composites thermodurcissables

L'imprégnation des fibres par la résine peut être réalisée de multiples façons (**Figure 15**).¹⁰⁰ Les composites thermodurcissables peuvent être moulés à la main : technique appelée « hand lay-up process » (**Figure 15a**), qui consiste à imprégner des couches successives de fibres avec une matrice polymère (résine thermodurcissable) à l'aide d'un rouleau. Le tout est moulé, sous la forme désirée, dans un moule recouvert d'un revêtement antiadhésif. Un autre processus fréquemment utilisé dans l'industrie est l'infusion sous vide (**Figure 15b**). Les couches de fibres sont déposées sur un moule, lui-même placé dans un sac fermé hermétiquement. L'utilisation d'une pompe à vide permet alors de retirer tout l'air du sac et la résine est ensuite injectée (en utilisant la différence de pression créée par le vide) pour imprégner les fibres. Cette méthode permet d'éviter à la fois les excès de résines dans le matériau, ainsi que les bulles d'airs pouvant occasionner des fragilités au sein du matériau. Troisième possibilité, le Moulage par Transfert de Résine (RTM), qui consiste à injecter de la résine sous pression dans un moule fermé (**Figure 15c**). Enfin, le moulage par compression permet de chauffer et de presser les fibres et la résine entre deux plaques (**Figure 15d**).¹⁰¹

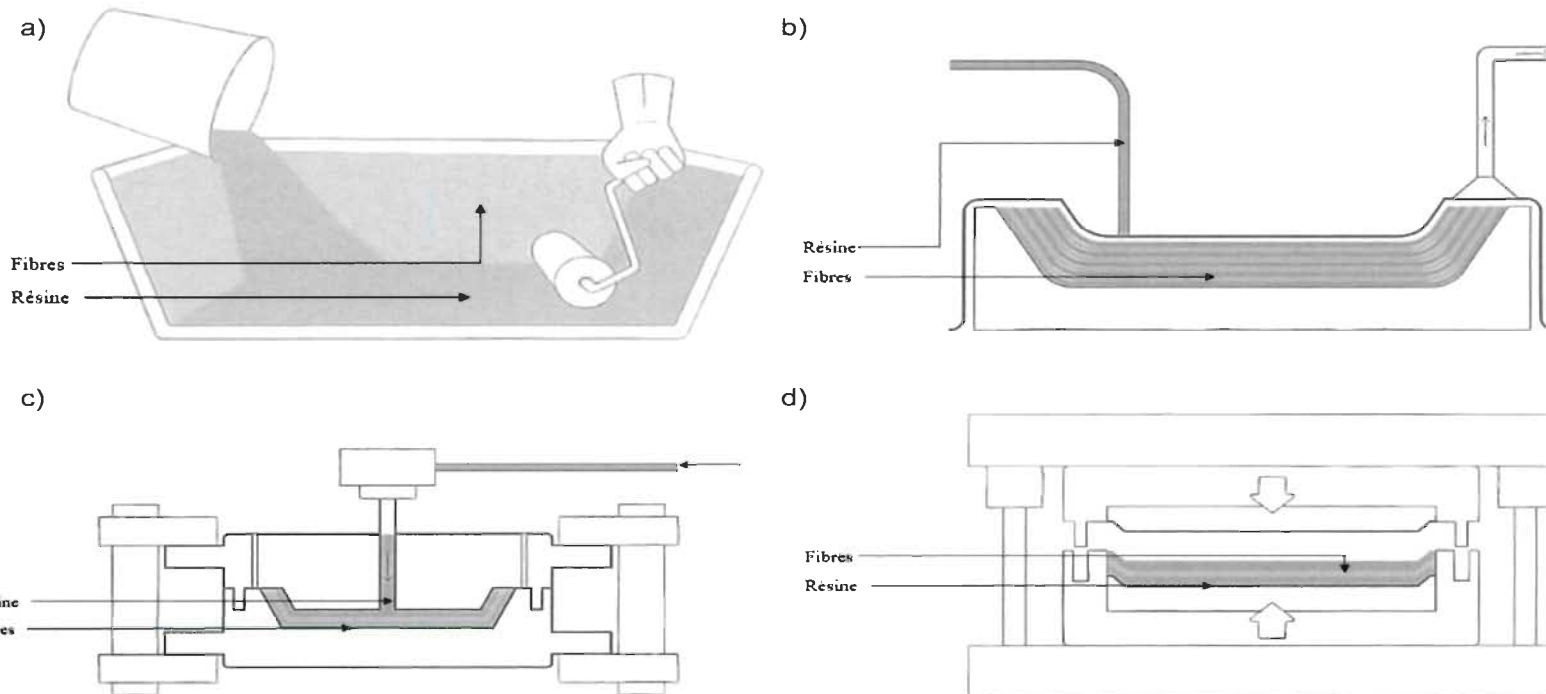


Figure 15 : Procédés de formulation de composites thermodurcissables. a) : « hand lay-up process » ; b) infusion sous vide, c) Moulage par Transfert de Résine (RTM) et d) moulage par compression.¹⁰⁰

Résines thermodurcissables renouvelables

Les polymères d'origine biosourcée suscitent un intérêt considérable dans le monde entier en raison des préoccupations en matière de santé, de sécurité et d'environnement liées aux polymères synthétiques. Ces biopolymères sont développés pour être plus renouvelables, biodégradables et respectueux de l'environnement.

I- Les résines thermodurcissables à base d'huiles végétales

Les huiles végétales naturelles telles que l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile de palme, l'huile de colza, l'huile de coton et l'huile de lin sont principalement composées de triglycérides. La structure de ces molécules naturelles peut être représentée schématiquement par un simple triglycéride générique (**Figure 16**), où les chaînes R représentent des chaînes d'acides gras qui peuvent varier en longueur (de 12 à 22 carbones). Ces chaînes peuvent contenir un nombre d'insaturation C=C compris entre zéro et six ; et peuvent présenter d'autres entités minoritaires comme les groupements -OH ou époxy.¹⁰²

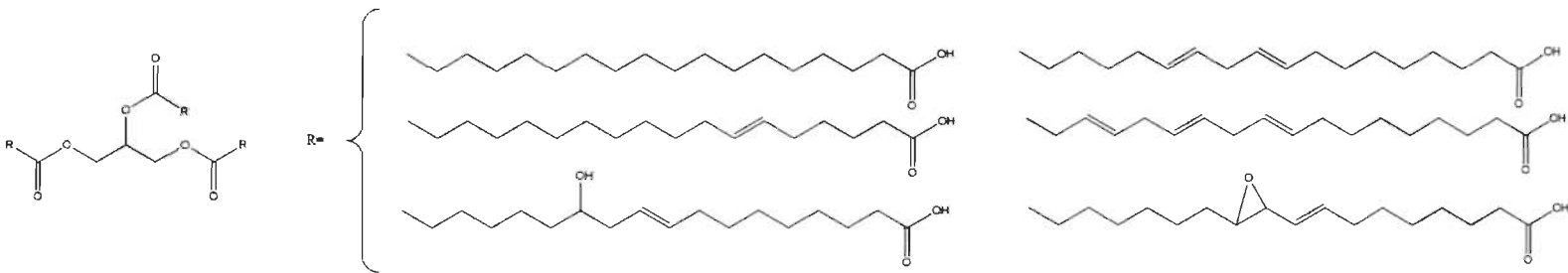


Figure 16 : Schéma général des triglycérides et des acides gras couramment utilisés dans la chimie des polymères.

Les triglycérides contiennent plusieurs positions réactives qui sont des sites appropriés pour des réactions chimiques, telles que les doubles liaisons C=C. Celles-ci peuvent être utilisées pour la polymérisation directe ou pour modifier la structure des triglycérides avec des groupes polymérisables afin d'obtenir des polymères thermodurcissables. De plus, la fonction ester liant le glycérol aux acides gras peut être facilement transestérifiée en ester d'acide gras (FAME).

Cette réaction de transestérification est récurrente dans la production de biocarburants (diesel) et a l'avantage de réduire la viscosité pour des applications diverses telles que les lubrifiants, les revêtements, plastifiants ou additifs. Les FAMES peuvent former des acides gras libres par hydrolyse acide, et sont isolés par cristallisation. La synthèse de ces acides carboxyliques permet

d'introduire un nouveau site réactif sur la chaîne alkyle pour la synthèse de polymères thermodurcissables.¹⁰³

A) Synthèse d'huiles végétales époxydes

L'époxydation est l'une des plus importantes réactions de fonctionnalisation impliquant des doubles liaisons C=C. Les composés gras insaturés peuvent être fonctionnalisés par époxydation en présence de peracides organiques, formés *in situ* par réaction entre un acide et le peroxyde d'hydrogène (**Figure 17a**), ou par un peracide introduit dans le milieu réactionnel (acide métachloroperbenzoïque, m-CPBA). L'époxydation se déroule en deux étapes (**Figure 17b**). Dans le premier cas, le peroxyde d'hydrogène réagit avec un acide carboxylique (*p. ex.* acide formique) pour former de l'eau et un peracide. Ce dernier va alors pouvoir réagir avec les doubles liaisons des chaînes grasses conduisant à la formation du pont oxirane. Dans le second cas, l'utilisation directe d'un peracide (m-CPBA) conduit en une seule étape à la formation de l'époxyde. Les produits de synthèse sont généralement récupérés dans la phase organique (généralement dans le toluène) et concentrés sous vide partiel.^{104,105}

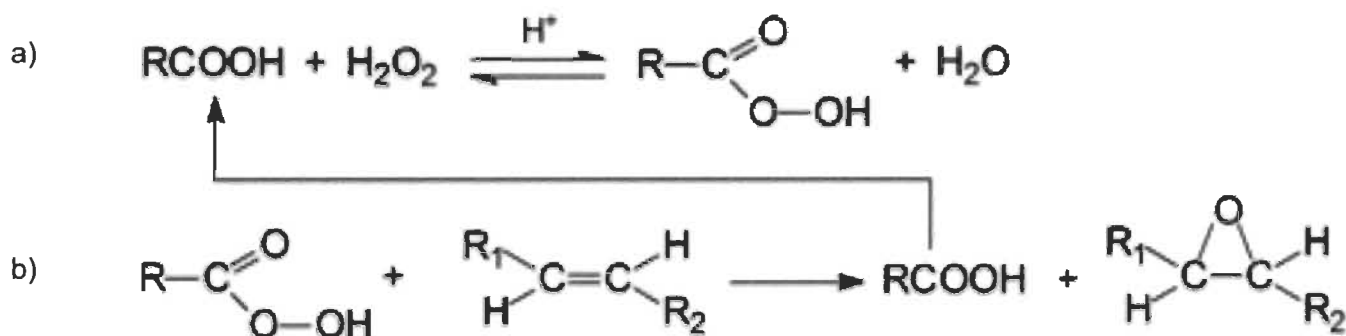


Figure 17 : Schéma d'un exemple de synthèse d'acides gras époxydés.¹⁰⁵

Jin et Park ont réalisé l'époxydation de l'huile de soja (ESO, **1.21**) et de l'huile de ricin (ECO).¹⁰⁶

Une fois la synthèse effectuée, ils ont étudié l'impact de l'ajout de ces huiles fonctionnalisées dans une résine commerciale de DGEBA (0-60 % wt/wt). L'ajout de l'ESO comme additif pour les mélanges ESO/DGEBA pourrait considérablement augmenter l'impact et la force d'adhérence du système.¹⁰⁶ Une amélioration de la résistance à l'impact et l'augmentation de la résistance au

cisaillement ont été observées.¹⁰⁷ L'effet de l'ECO sur les propriétés physicochimiques des mélanges ECO/DGEBPA a aussi été étudié. La Tg et la densité de réticulation des mélanges ont diminué avec l'augmentation de la proportion d'ECO dans le système époxy, sans observer une diminution du module élastique (ou Module de Young) dans les systèmes époxy produits.¹⁰⁸ *Ratna et al* ont examiné les propriétés mécaniques et la morphologie des mélanges de DGEBPA modifiés à l'ESO, puis polymérisés avec un durcisseur de type amine (triéthyltétramine).¹⁰⁹ Des matrices hybrides DGEBPA/ESO modifiées avec différents additifs ont été synthétisées afin de minimiser la faible densité de réticulation ; cette dernière pouvant induire de faibles propriétés mécaniques. Cependant, il a été observé qu'une augmentation de la teneur en ESO entraîne une diminution de la stabilité thermique et du module de stockage des systèmes de mélanges époxy.

Avec l'intention de réaliser des synthèses plus respectueuses de l'environnement, *Klass et Warwel* ont étudié l'époxydation d'huiles végétales à l'aide d'une catalyse enzymatique (lipase).¹¹⁰ Le mélange final généré ne comprenait que des acides libres époxydés et des triglycérides époxydés sans présence de sous-produits. En outre, il a été démontré que l'époxydation chimio-enzymatique était très sélective et le taux de conversion est généralement proche de 90 %. De plus *Ursula et al* ont démontré que les lipases présentaient une excellente stabilité et réactivité pendant le processus d'époxydation ; et pouvaient également être utilisées plusieurs fois sans perte d'activité.¹¹¹ L'optimisation de la synthèse d'huiles végétales époxydées a donc été largement décrite dans la littérature.^{112,113} Des études ont montré que la température de réaction et la concentration en H₂O₂ pouvaient modifier l'activité et la stabilité du biocatalyseur. De plus, un système biphasique semble augmenter la stabilité des lipases au cours du temps, permettant ainsi de recycler ces dernières au moins une dizaine de fois.¹¹⁴

B) Synthèse acrylique

L'huile de soja époxydée acrylée (AESO, **1.22**) est issue de la réaction entre l'acide acrylique et l'ESO (**1.21**). Elle a été largement étudiée dans les domaines des polymères et des composites (**Figure 18**).¹¹⁵

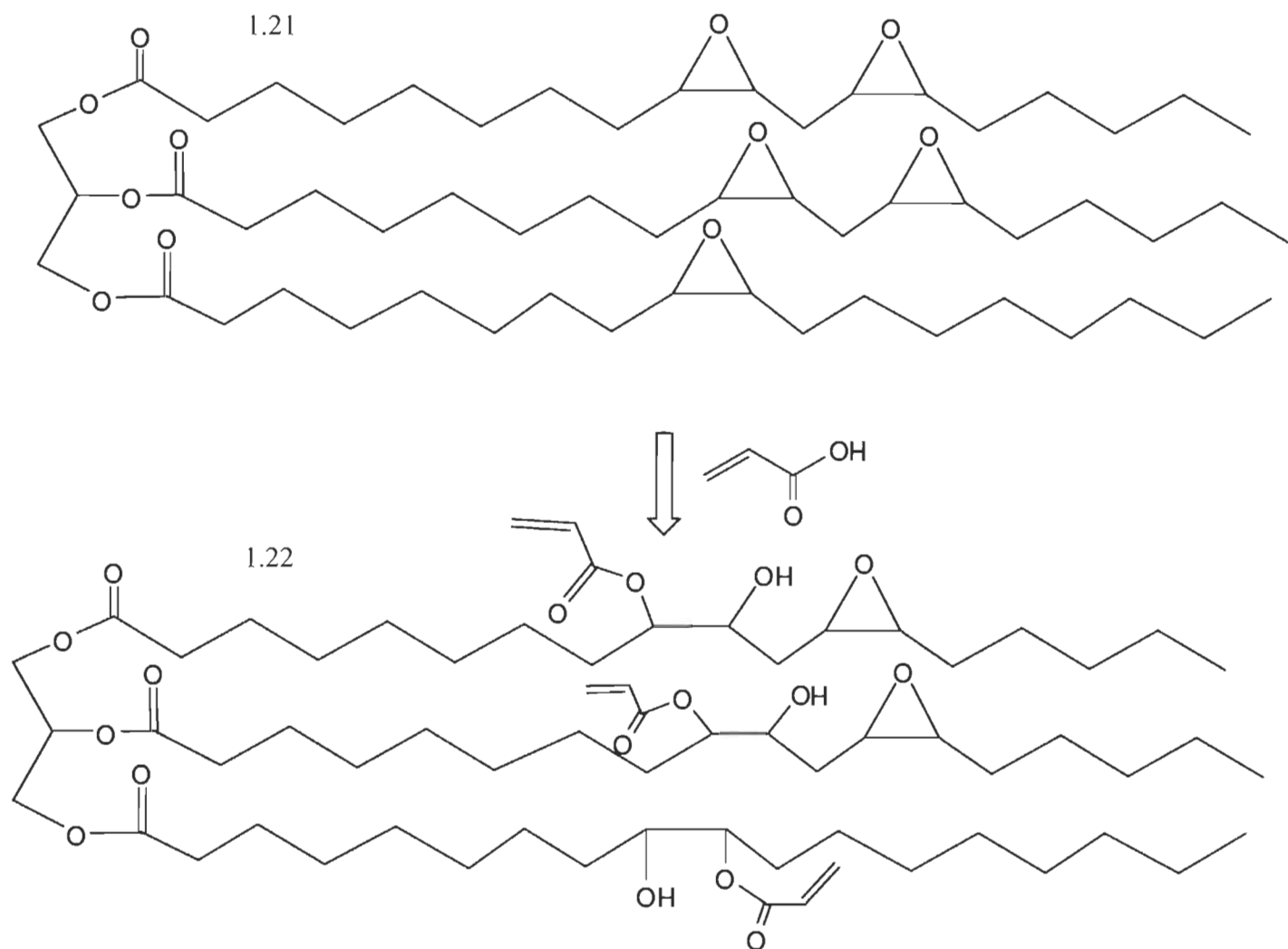


Figure 18 : Schéma général de la synthèse de l'AESO.¹¹⁶

Tout d'abord, les triglycérides sont époxydés par la réaction des insaturations de la chaîne grasse avec un peracide pour obtenir de l'ESO (**1.21**). Pour introduire le groupement fonctionnel acrylate, l'huile de soja époxydée réagit avec des acides carboxyliques tels que l'acide acrylique pour former l'AESO (**1.22**).¹¹⁶ La réaction de l'acide acrylique avec l'ESO se produit par une réaction de substitution, et elle présente 1) une dépendance du premier ordre en ce qui concerne la concentration en époxy, et 2) une dépendance du second ordre en ce qui concerne la concentration en acide acrylique.¹¹⁷ Bien que la réaction de l'ESO avec l'acide acrylique soit partiellement catalysée par ce dernier, l'utilisation de catalyseurs supplémentaires est généralement privilégiée. Des amines tertiaires telles que la N,N-diméthylaniline, la triéthylamine et le 1,4-diazobicyclo[2.2.2]-octane sont couramment utilisées.¹¹⁸ L'AESO peut être mélangée avec un diluant réactif. Le styrène facilite sa mise en œuvre et permet de contrôler les propriétés mécaniques

et thermiques des polymères afin d'atteindre une gamme acceptable pour les applications structurelles.¹¹⁹

C) Modification par réaction de maléinisation

Une autre méthode possible pour fonctionnaliser les huiles végétales est la maléinisation. Cette réaction consiste à introduire des fonctions anhydrides sur les chaînes grasses des huiles végétales (**Figure 19**). Dans ce cas, le produit de cette synthèse forme un durcisseur de résine époxy (de type anhydride). *Fombuena et al.* ont ainsi étudié l'huile de lin (**1.23**), démontrant la possibilité d'obtenir une résine ou un durcisseur à partir d'une huile végétale.¹²⁰ Dans leurs travaux, ils ont ainsi fait réagir l'anhydride maléique (**1.11**) en présence d'huile de lin *via* une condensation de type Diels-Alder et *via* des réactions de type radicalaires sur les insaturations. Ceci a permis la production d'une alternative « écologique » aux durcisseurs issus de ressources non renouvelables (**1.24**).

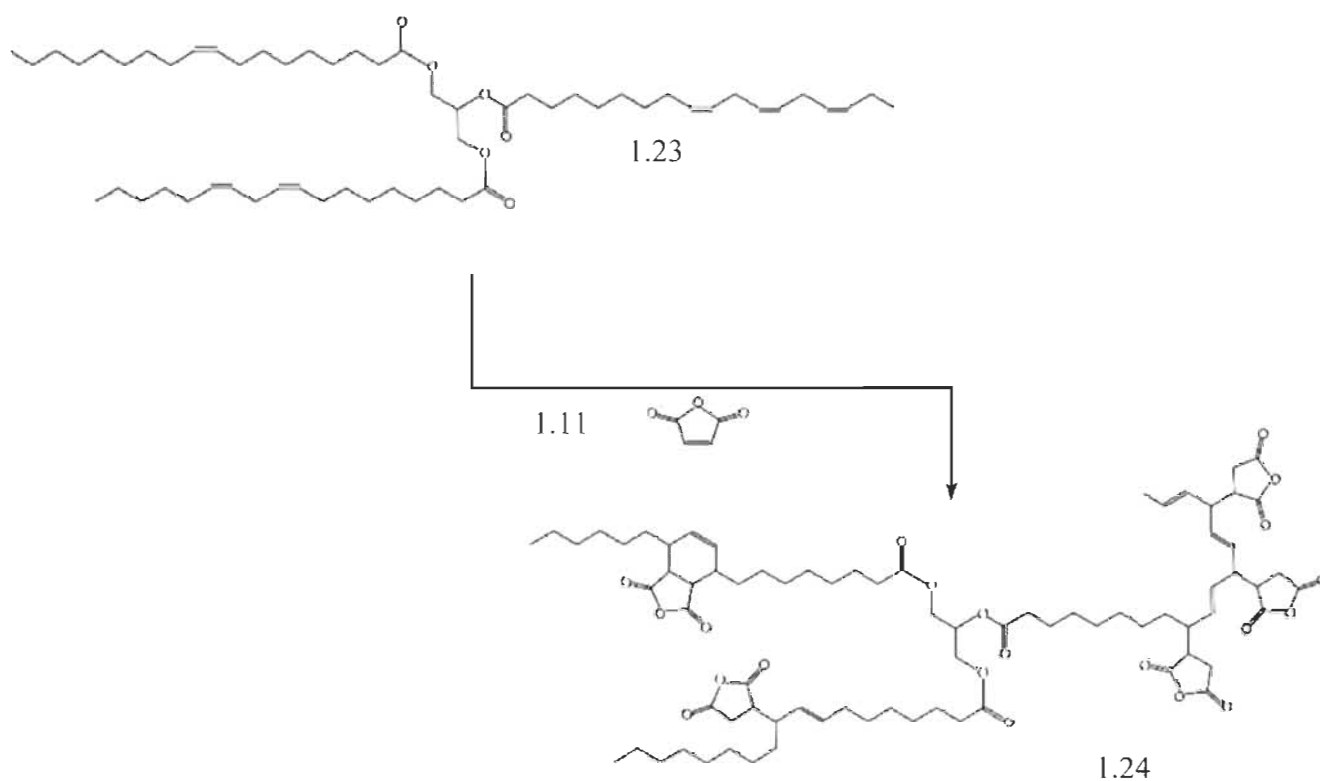


Figure 19 : Schéma général de la modification de l'AESO par maléinisation.¹²¹

D) Synthèse de thiol-ène à partir de triglycérides

En quelques mots, la réaction thiol-ène est l'addition radicalaire de thiols sur des doubles liaisons C=C. Il est important de noter que la réaction thiol-ène est une méthode efficace de modification et de polymérisation des alcènes. *Stemmelen et al.* ont synthétisé une amine biosourcée à partir d'une huile végétale en présence d'hydrazine.¹²¹ Le composé ainsi obtenu peut être utilisé comme durcisseur de résines époxy.

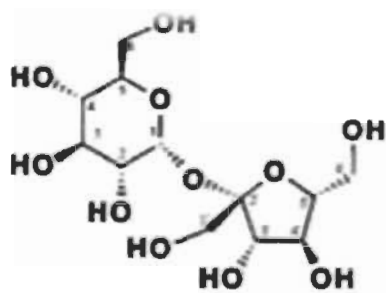
II- Les résines thermodurcissables à base de polysaccharides

Les saccharides, également appelés hydrates de carbone ou composés osidiques, sont des molécules contenant uniquement de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone. Ils constituent la source d'énergie la plus courante chez la plupart des espèces.¹²² Les saccharides peuvent être classés en fonction de la quantité d'unités de sucre qu'ils contiennent. Les monosaccharides sont des sucres simples (monomères), *e.g.* le glucose ou le fructose. Les disaccharides sont composés de deux unités osidiques, *e.g.* le saccharose. Les oligosaccharides sont des combinaisons de trois à une centaine d'unités de sucres, et les polysaccharides sont de longues chaînes complexes d'hydrates de carbone ramifiées, *e.g.* la cellulose et l'amidon.¹²³ Des travaux de recherche récents ont utilisé des isosorbides et des furanes dérivés de sucres pour créer des résines thermodurcissables.

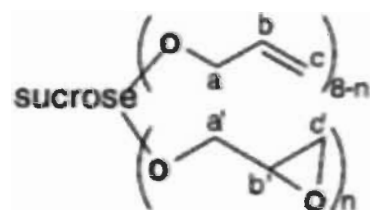
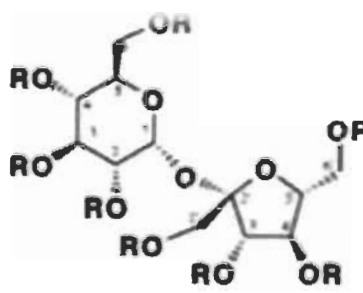
A) Saccharides

Le saccharose contient une unité de glucose à six carbones et une unité de fructose à cinq carbones (1.25, Figure 20a). Les monomères époxy des sucres sont généralement obtenus dans un premier temps par une réaction d'allylation et de crotylation.¹²⁴ Dans un second temps l'utilisation d'acide peracétique (tels que le m-CPBA) permet de réaliser une réaction d'époxydation sur les insaturations ainsi installées (1.26, Figure 20a). Cependant la température de transition vitreuse des monomères biosourcés obtenus reste plus faible que celle du système DGEBA.¹²⁵ Ceci est dû aux segments flexibles présents dans la chaîne polymérique, en raison de l'absence de cycles aromatiques.¹²⁶

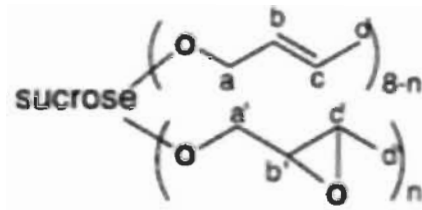
a)



1.25

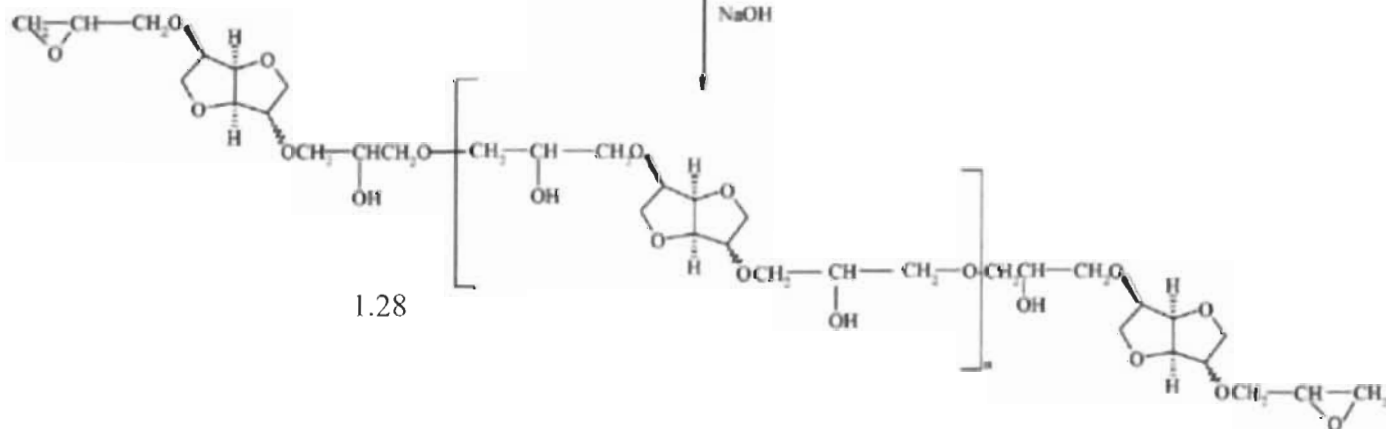
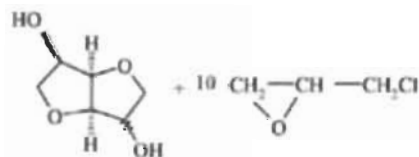


1.26



b)

1.27



1.28

Figure 20 : Schéma général de la modification des sucres (a)¹²⁷ et du D-isosorbide (b).¹²⁸

B) Isosorbide

Le D-Isosorbide (**1.27**) est un diol dont la structure repose sur deux cycles tétrahydrofuranes liés de façon covalente (**Figure 20b**). Il est obtenu à partir d'un polysaccharide : l'amidon. Ce polymère osidique est d'abord hydrolysé pour générer du D-glucose. Le D-glucose est ensuite hydrogéné pour générer du sorbitol qui est par la suite déshydraté pour obtenir l'isosorbide.^{129,130} En raison de la polyvalence de ses groupes hydroxyles, l'isosorbide peut être facilement dérivé pour être utilisé dans certaines applications pharmaceutiques, cosmétiques, ou comme plastifiant.¹³¹

En outre, l'isosorbide est récemment devenu une molécule plateforme pour la synthèse de nouveaux thermodurcissables d'origine renouvelable. Comme le rapportent *Hong et al.*, la rigidité et la stabilité thermique de polymères thermodurcissables à base d'isosorbide, qui sont dues à sa structure, permettent son utilisation comme monomère de remplacement du BPA.¹³² Cependant les résines à base d'isosorbide ont montré des températures de transition vitreuse d'environ 60 °C inférieures à celles du système avec le DGEBA. Ils ont également observé une résistance à la traction et aux chocs comparable voire parfois supérieure à celle des résines époxy commerciales. De plus des tests rhéologiques ont été effectués, et les valeurs de viscosité se sont avérées similaires aux résines commerciales. Une Tg plus élevée pourrait être obtenue par durcissement avec des amines cycloaliphatiques, aromatiques ou par des anhydrides. *Jan et al.* et *Feng et al.* ont rapporté que les anhydrides tétrahydrophthaliques, en présence de diisosorbide glycidylé (**1.28**), présentent une valeur de Tg élevée (95-108 °C) après polymérisation.^{133,134} La synthèse de polymères isosorbides méthacrylates pour la production de résines de type UPE ou VE a été plus récemment décrite dans la littérature. *Sadler et al.* ont synthétisé l'isosorbide méthacrylate par réaction avec l'isosorbitol en présence de chlorure de méthacryloyle et d'anhydride méthacryloyle.¹³⁵ Plus récemment, *Liu et al.* ont reporté la synthèse d'une résine époxy à base d'isosorbide par l'ajout d'anhydride méthacryloyle.¹³⁶ Les polymères à base d'isosorbides ont démontré de hautes Tg et des propriétés mécaniques intéressantes. Ces aspects, ainsi que la facilité de mise en œuvre (faible viscosité), font de ces résines des alternatives viables pour des applications composites.

C) Furanes

Les éléments de type furanes sont des alternatives renouvelables pour la production de polymères thermodurcissables en raison de leur aromaticité et de leur abondance.¹³⁷ Le furaldéhyde (**1.29**) ainsi que l'alcool furfurylique (**1.30**), composés pouvant être issus de la biomasse, ont été utilisés

pour la synthèse des résines thermoplastiques et thermodurcissables.¹³⁸ Le furfural (**1.29**) est obtenu par déshydratation de pentoses, tels que le xylose et l'arabinose, ou par fractionnement de la biomasse.¹³⁹ Les monomères à base de furanyles présentant des fonctions acides ou alcools en bout de chaîne sont généralement obtenus par l'hydrogénation du furfural (**Figure 21**).^{140,141} Actuellement, ces type de monomères ne sont pas synthétisés à l'échelle industrielle, et ne sont donc pas disponibles à une échelle industrielle. Certains chercheurs ont étudié la fonctionnalisation des monomères de ce type.¹⁴² *Hu et al.* ont récemment développé des dérivés glycidylés de furanes pour la production de résines époxy.¹⁴³

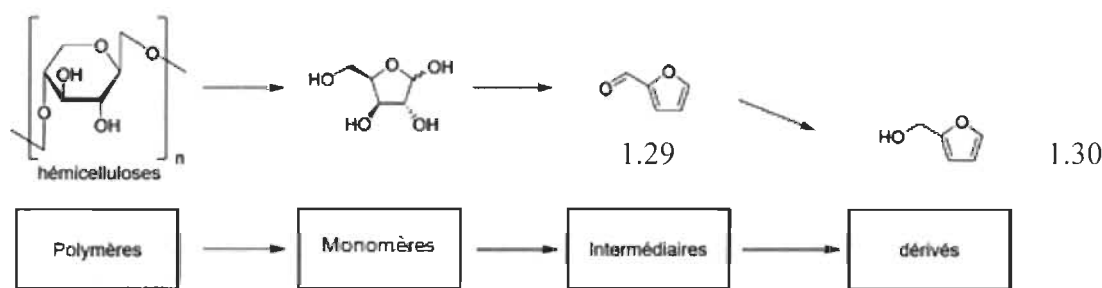


Figure 21 : Voies de synthèses des composés furaniques préparés à partir de polysaccharides issus de la biomasse.¹⁴³

Cependant, pour obtenir des propriétés thermiques et mécaniques comparables à celles des résines commerciales, les auteurs ont dû incorporer de faibles proportions de furanes époxydés. *Palmese et al.* ont polymérisé un furane époxydé avec des agents de durcissement alicycliques et aromatiques.¹⁴⁴ Les thermodurcissables à base de furanes polymérisés avec des durcisseurs aromatiques ont montré des Tgs et des modules mécaniques relativement élevés. De plus, les polymères à base de furanes présentaient une Tg plus faible lorsqu'ils étaient polymérisés avec des durcisseurs acycliques. Ce fait permet de confirmer que les résines époxy à partir de furanes ont un potentiel élevé en tant que solution de remplacement au BPA lorsque les résines époxy sont polymérisées avec des durcisseurs aromatiques et des anhydrides.

III- Les résines thermodurcissables à base de phénols

Les phénols et polyphénols sont une famille de composés regroupant des centaines de molécules différentes. Naturellement présentes dans la nature, ces molécules aromatiques possèdent des structures permettant de conférer aux résines thermodurcissables une bonne stabilité thermique ainsi qu'une rigidité élevée, et une forte résistance aux contraintes mécaniques. Jusqu'à présent,

les phénols et polyphénols utilisés dans l'industrie (tel que le bisphénol A) sont issus de l'industrie pétrochimique, et sont parfois toxiques. Par conséquent, certains polyphénols comme les tannins, le cardanol ou encore les lignines sont envisagées comme substituts biosourcés pour la synthèse de résines thermodurcissables. Les composés phénoliques sont intéressants pour le développement de résines thermodurcissables, car ils confèrent une résistance chimique et thermique ainsi qu'une stabilité structurelle au réseau polymère.¹⁴⁵

A) Les tannins

Les tannins sont des structures polyphénoliques naturelles généralement obtenues à partir d'écorces d'arbres, de noix ou encore de feuilles. Sans être exhaustif, on peut citer la catéchine (**1.31**) l'acide gallique (**1.32**), et l'acide tannique (**1.33**) molécules respectivement issues du thé vert et de l'écorce de chêne (**Figure 22**). La catéchine est l'un des principaux composants des tannins et l'un des polyphénols naturels les plus étudiés pour la synthèse des résines époxy biosourcées. La synthèse de glycidyle éthers de catéchine a d'abord été étudiée par *Nouailhas et al.* dans le but d'étudier la réactivité des tannins comme substituts potentiels du BPA.¹⁴⁶ La haute viscosité du monomère biosourcé a conduit les auteurs à mélanger différentes proportions de catéchine glycidylée avec le DGEBA. En effet, une viscosité trop élevée décroît considérablement l'homogénéité du système final époxy/durcisseur. *Basnet et al.* ont quant à eux produit des résines époxy à partir de catéchine extraite du thé vert.¹⁴⁷ Le monomère a ensuite été polymérisé avec une fraction de lignine soluble dans le méthanol. Les résines polymérisées résultantes ont démontré une bonne stabilité thermique, identique à celle des résines à base de BPA durcies avec de la lignine. Cependant, la viscosité des monomères époxy et des durcisseurs peut être un frein pour les applications utilisant la technique de l'injection de résine pour la formation des composites. C'est la raison pour laquelle d'autres tannins, tels que l'acide gallique, ont également été considérés comme sources potentielles de monomères afin de produire des résines thermodurcissables renouvelables. L'acide gallique (**1.32**) comme ses dérivés sont présents dans certains fruits comme le raisin, mais aussi dans le thé, les noix de galle (excroissance des feuilles de chêne), l'écorce de chêne, le miel et également dans les tissus végétaux.^{148,149} *Aouf et al* ont synthétisé des prépolymères de résine époxy à base de composés phénoliques tels que les acides galliques et vanilliques par catalyse enzymatique.¹⁵⁰ A partir de cette synthèse *Tarazia et al.* ont polymérisé des monomères biosourcés en utilisant

différents durcisseurs aminés.¹⁵¹ Les polymères obtenus présentent une haute Tg et d'excellentes propriétés mécaniques.

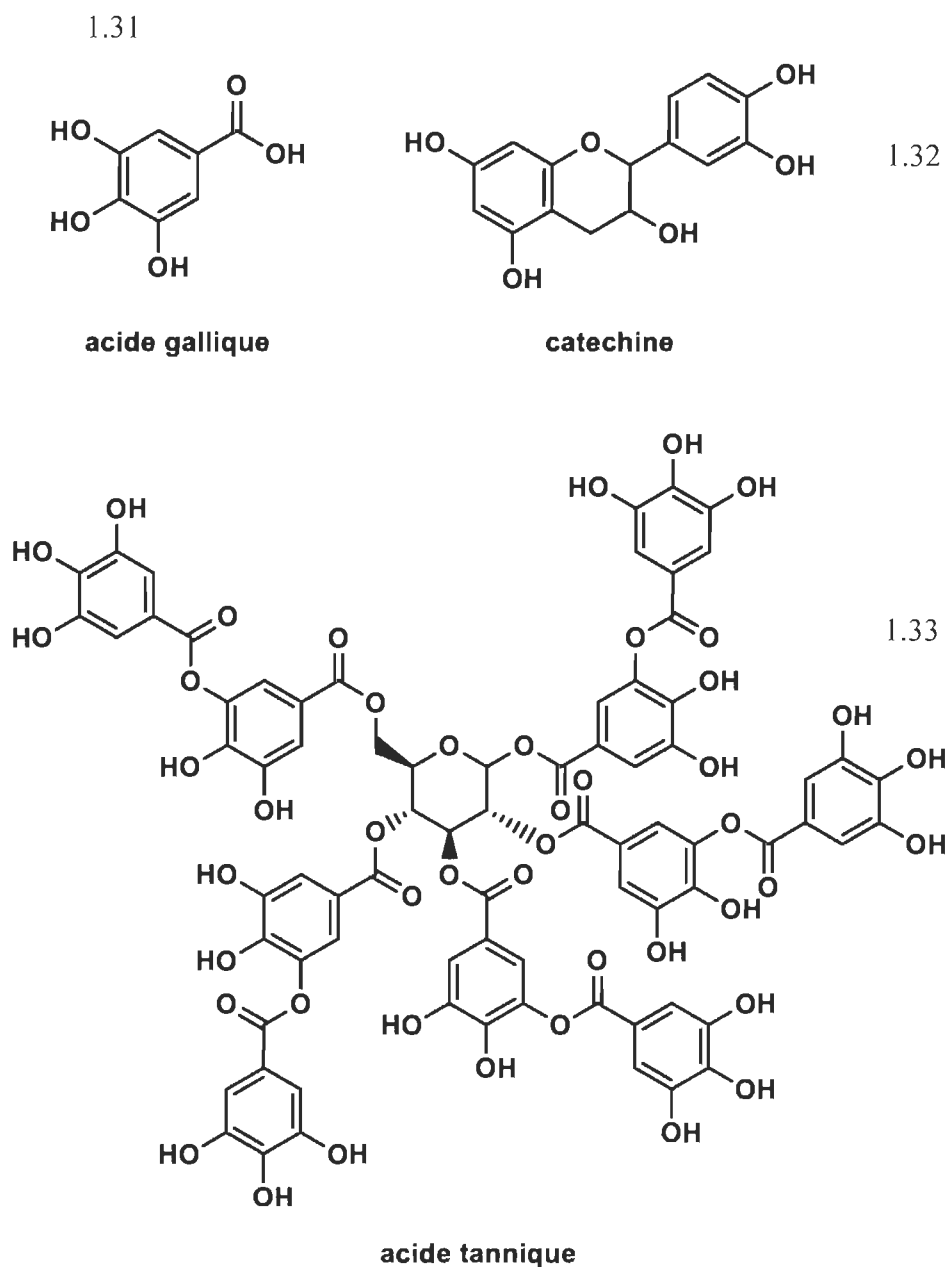


Figure 22 : Schéma de tannins étudiés pour la synthèse de résines époxy : acide gallique, catéchine et acide tannique.

B) Le cardanol

Le cardanol (**1.34**, **1.35**, **1.36**, **1.37**) est un sous-produit non comestible extrait du liquide de la coque de la noix de cajou (CNSL). En raison de l'importante production de la culture de cette noix dans le monde (2,7 millions de tonnes par an), le cardanol apparaît comme une molécule abondante, bon marché et renouvelable. De ce fait, elle a déjà été étudiée dans diverses applications en lien avec les polymères. Les phénols extraits de la coque des noix de cajou (CNSL) sont dénommés cardanol (**Figure 23**).

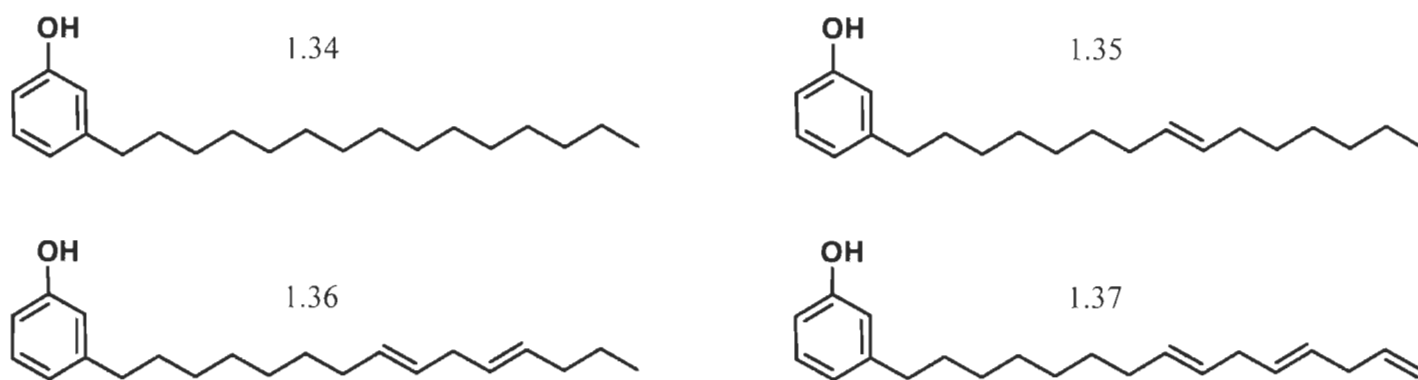


Figure 23 : Schéma des structures chimiques du cardanol

Il s'agit d'un lipide phénolique existant sous 4 formes différentes, chacune possédant une chaîne carbonée (15 carbones) avec un degré d'insaturations allant de 0 à 3 (**1.34**, **1.35**, **1.36**, **1.37**). Ainsi, il est possible d'obtenir plusieurs groupements époxy sur un même monomère de cardanol *via* glycidylation du phénol et époxydation de la ou des insaturations. Cependant, la longue chaîne aliphatique réduit les propriétés thermiques et mécaniques du polymère réticulé de par sa nature. C'est la raison pour laquelle le formaldéhyde est très souvent utilisé pour polymériser avec le cardanol, et ainsi obtenir des résines possédant des propriétés intéressantes à hautes températures.¹⁵² Cependant, cette voie de synthèse a pour conséquence de perdre le caractère renouvelable du matériau produit.

Maffezzoli et al. ont démontré l'efficacité des différentes structures du cardanol comme monomères renouvelables pour la synthèse de matrices époxy thermodurcissables.¹⁵³ Depuis 2008, le nom commercial d'une résine de cardanol époxydé est NC-514 de Cardolite®. *Jaillet et al.* ont étudié

cette résine, qui a été polymérisée à l'aide de durcisseurs aminés commerciaux : isophoronediamine (IPDA) et Jeffamine D400. Les valeurs maximales de T_g obtenues pour chaque système étaient proches de 50 °C lors du durcissement avec l'IPDA, et de 15 °C lors du durcissement avec le Jeffamine D400. Ces valeurs sont trop faibles pour la plupart des applications époxy qui nécessitent des propriétés thermiques et mécaniques plus élevées. L'explication quant à ces faibles valeurs de T_g est attribuée à la chaîne aliphatique du cardanol, qui va pouvoir porter un nombre variable de fonctions suivant son degré d'insaturation.¹⁵⁴ Afin de renforcer les polymères à base de cardanol, *Atta et al.* ont développé une résine époxy cardanol de type novolaque, en faisant réagir du cardanol avec du formaldéhyde, puis en procédant à une époxydation dans de l'acide acétique glacial et de l'épichlorhydrine.¹⁵⁵ Ensuite, ils ont synthétisé un durcisseur cardanol-polyamine pour durcir les résines cardanol novolaques époxydées. Les systèmes durcis finaux ont montré des valeurs de T_g allant de 50 à 84 °C ; et ils présentent également une faible viscosité ce qui les rend particulièrement adaptés comme revêtements marins. Pour la production de résines VE à partir de cardanol, *Sultania et al.* ont publié une série d'articles sur la synthèse et le durcissement de la résine d'ester vinylique novolaque époxydée, qui est à base de cardanol.¹⁵⁶ Dans ce but, la résine a été préparée en faisant réagir le précurseur novolaque époxydé avec de l'acide méthacrylique en présence d'un catalyseur (triphenylphosphine). Les propriétés des résines obtenues après polymérisation ont été étudiées par *Can et al.*¹⁵⁷ Ils ont observé des T_g et des modules mécaniques élevés, ($T_g > 40$ °C) pouvant ainsi représenter une alternative valable pour la synthèse de résines de type UPE et VE.

C) Lignines et dérivés

Les lignines sont l'une des principales composantes du bois et possèdent un grand potentiel en tant que matière première renouvelable. Considérées comme l'un des biopolymères les plus abondants dans les plantes, elles possèdent une structure amorphe et un caractère aromatique.^{158,159} Il s'agit de polymères provenant de l'association de trois phénols (**Figure 24**): l'alcool *trans*-coumarique (**1.38**), l'alcool coniférylique (**1.39**) et l'alcool sinapylique (**1.40**); *via* des voies biochimiques. L'assemblage complexe de ces monomères conduit à la formation d'une large gamme de polymères hydrophobes de hauts poids moléculaires. Les lignines sont des polymères phénoliques qui sont très largement étudiés pour la synthèse de résines thermodurcissables renouvelables. Ces molécules aromatiques ont l'avantage d'être également bon marché et abondantes. Ainsi, plus de 50 millions de tonnes de lignines sont produites par l'industrie des pâtes et papiers chaque année. Cependant, l'extraction de phénols de faibles poids moléculaires à partir de lignines reste un défi,

et il n'existe actuellement que peu de techniques permettant d'obtenir efficacement des monomères aromatiques. Les lignines restent donc majoritairement converties en énergie par combustion dans les usines de pâtes et papiers, puisqu'environ 98 % de cette biomasse est utilisée à l'heure actuelle comme comburant à faible valeur énergétique. Ainsi, seuls les 2 % restants sont valorisés sous la forme de molécules phénoliques à forte valeur ajoutée.¹⁵⁸

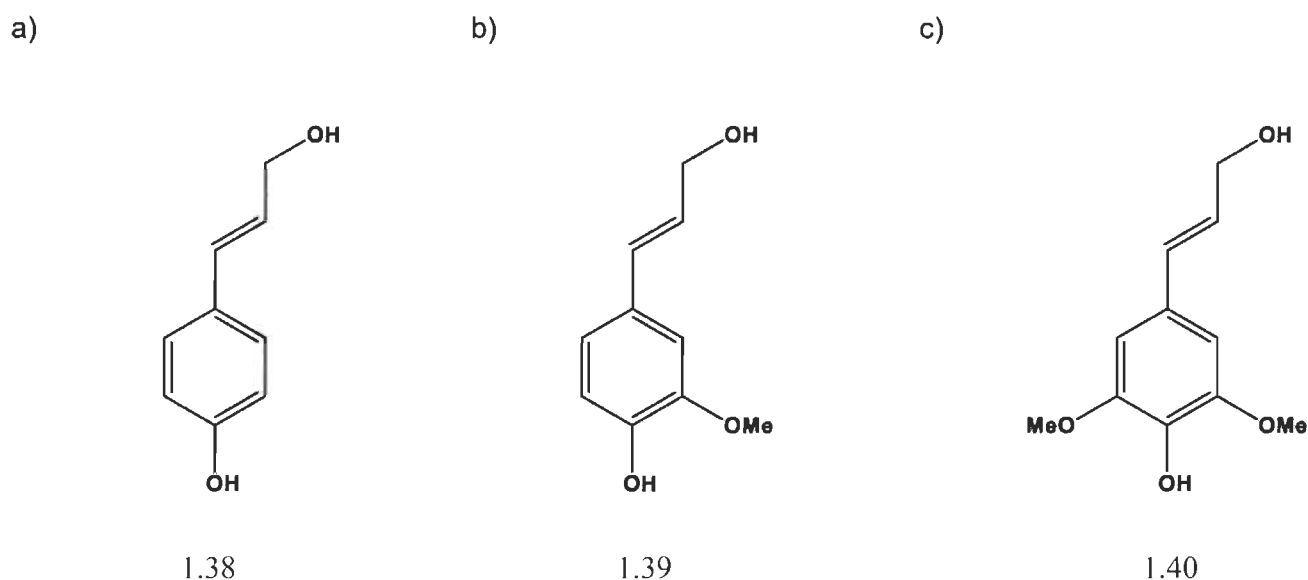


Figure 24 : Schéma des monomères de base de la lignine : alcool *trans*-coumarylique (a), alcool coniférylique (b) et alcool sinapylique (c).

La combinaison des divers groupes fonctionnels présents au sein des polymères de lignines permet de les utiliser dans un grand nombre de réactions de fonctionnalisation afin de générer des produits à haute valeur ajoutée. Bien qu'il existe plusieurs méthodes d'extraction de ces molécules, chacune d'entre elles aura un impact sur les structures finales obtenues. On retrouve ainsi : la lignine kraft, les lignosulfonates, la lignine de soude, la lignine dite organosolv, la lignine klason, la lignine d'explosion de vapeur ou encore la lignine par acide dilué.^{160,161}

Ferdosian et al. ont synthétisé des résines époxy à base de lignines.^{161,162} Pour réaliser son époxydation, ils ont utilisé de la lignine organosolv dépolymérisée en milieu alcalin en présence d'épichlorhydrine. Cette méthode a permis de générer une résine époxy biosourcée, présentant un

poids moléculaire moyen relativement élevé. Les mêmes auteurs ont synthétisé une résine époxy biosourcée en utilisant une lignine d'hydrolyse dépolymérisée.^{161,162} Le processus de dépolymérisation a été effectué à basse pression et basse température, puis la lignine dépolymérisée a réagi avec de l'épichlorhydrine. Ensuite, une polymérisation a été réalisée avec la 4,4-diaminodiphénylméthane (MDA) comme agent de réticulation. L'analyse des résines ainsi obtenues a démontré une diminution des propriétés mécaniques par rapport aux résines à base de DGEBA, ainsi que l'influence de la proportion de monomères biosourcés sur les propriétés finales. *Asada et al.* ont étudié la glycidylation de la lignine de faible poids moléculaire extraite de la biomasse lignocellulosique exposée à la vapeur.¹⁶³ Les auteurs ont produit une résine de type novolaque avec la lignine extraite. Les résultats obtenus ont également été comparés avec ceux des résines à base de DGEBA (en utilisant les mêmes agents de polymérisation), et des propriétés prometteuses de résistances thermiques ont été observées.

Vanilline

Récemment, un procédé industriel permettant d'extraire la vanilline à partir de lignosulfonates a été mis au point. Les lignosulfonates sont des composés présents dans la « liqueur brune » et sont issus de la transformation des lignines *via* les procédés chimiques de l'industrie papetière (**Figure 25**). De nos jours, environ 20 000 tonnes de vanilline sont produites par an, dont 15 % proviennent de la lignine (environ 3 000 tonnes/an).¹⁶⁴ La vanilline peut donc être issue de ressources abondantes et renouvelables, et ce sans rentrer en concurrence avec les ressources alimentaires. De plus, la structure aromatique de la vanilline pourrait fournir les propriétés mécaniques et thermiques recherchées pour la synthèse de polymères renouvelables. C'est la raison pour laquelle la vanilline et ses dérivés sont étudiés comme molécules plateformes pour la synthèse de polymères thermodurcissables. La vanilline est actuellement le phénol monoaromatique le plus produit à l'échelle industrielle à partir de la lignine.¹⁶⁵ Les avantages de la vanilline sont nombreux : c'est un composé stable (aromatique), non toxique, et cette molécule possède deux fonctions réactives qui peuvent être modifiées chimiquement (phénol et aldéhyde).¹⁶⁶ *Fachet et al.* ont utilisé de nombreux dérivés de la vanilline tels que la méthoxyhydroquinone, l'acide vanillique et l'alcool vanillique pour produire des résines époxy thermodurcissables.¹⁶⁷ Une fois, les monomères époxy formés et caractérisés, ils ont été polymérisés avec un durcisseur usuel, l'IPDA. Les diépoxydes dérivés de la vanilline présentent une température de transition très élevée, qui s'explique par la présence d'un groupe ester conjugué au cycle aromatique bloquant la molécule dans un état conformationnel

énergétiquement favorisé. Cette structure caractéristique constitue la principale partie rigide du monomère. De plus, leurs propriétés globales, telles que la température de transition vitreuse et la dégradation thermique, sont comparables à celles du DGEBA durci commercialement avec un même agent de durcissement. Ces résultats ont permis aux auteurs de conclure que la vanilline permet de synthétiser aisément une résine époxy biosourcée de haute performance, en faisant un substitut renouvelable envisageable pour la production de résines thermodurcissables.^{168,169}

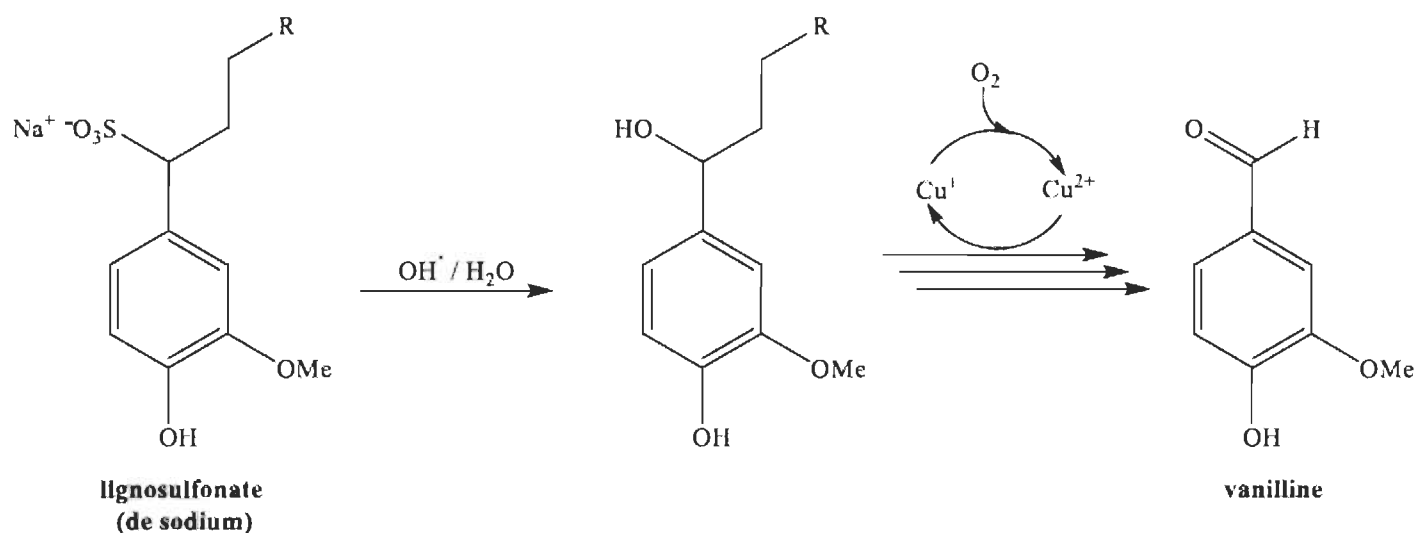


Figure 25 : Schéma du procédé industriel de production de vanilline biosourcée (Borregaard®).

Renforts renouvelables

Les fibres naturelles ou fibres lignocellulosiques sont, par définition, des fibres qui ne sont pas synthétiques ou fabriquées par l'homme. Elles peuvent provenir de plantes ou d'animaux.¹⁷⁰ La composition des fibres lignocellulosiques, et par conséquent leurs propriétés mécaniques et physiques, vont différer en fonction de plusieurs critères tels que la provenance ou l'espèce végétale considérée (**Tableau 2**). Par exemple, les fibres de lin et de chanvre bien qu'ayant la même densité présentent des rigidités (comme le démontre le module de Young) et contraintes à la rupture différentes (**Tableau 2**). Cependant, toutes ces fibres végétales sont constituées majoritairement d'un assemblage des mêmes trois polymères, à savoir cellulose, lignines et hémicelluloses. Les dernières décennies ont vu l'explosion des projets de recherche consacrés au développement de composites à base de fibres naturelles de cellulose (NFC). En effet, comparés aux fibres synthétiques plus classiques, les NFC présentent un nombre conséquent d'avantages économiques

et environnementaux. Tout d’abord, la production de fibres naturelles est moins énergivore et par conséquent moins coûteuse que celles de ses homologues synthétiques. Second avantage, les fibres naturelles sont cultivées et donc issues de la biomasse agricole, ce qui en fait une ressource renouvelable potentiellement recyclable par cogénération et donc « carboneutre ». Enfin, les fibres naturelles sont généralement moins denses que les fibres synthétiques (**Tableau 2**), offrant une grande résistance mécanique spécifique (rapport résistance/densité).

Tableau 2 : Exemples de propriétés physiques de fibres naturelles et synthétiques.¹⁷¹

Fibre	Densité (g/cm ³)	Longueur (mm)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)
Lin	1,5	5-900	1,2-3,2	345-1830	27-80
Chanvre	1,5	5-55	1,6	550-1110	58-70
Jute	1,3-1,5	1.5-120	1,5-1,8	393-800	10-55
Sisal (Agave)	1,3-1,5	900	2,0-2,5	507-855	9,4-28
Coton	1,5-1,6	10-60	3,0-10	287-800	5,5-13
Fibre de verre	2,5	continue	2,5	2000-3000	70

On considère généralement que les fibres naturelles présentent plusieurs avantages par rapport aux fibres synthétiques, tels que la disponibilité, le faible coût, la faible densité, un rapport module-poids acceptable, un fort effet isolant acoustique, une faible consommation d’énergie pour la fabrication, une faible empreinte carbone et un caractère biodégradable.¹⁷¹

I- Structure

Les fibres lignocellulosiques proviennent principalement de l’industrie forestière, mais peuvent également être obtenues à partir de différentes plantes comme le lin, le chanvre ou le bambou. Les caractéristiques et propriétés des fibres sont donc fonction de leur origine botanique et à fortiori de leur constitution (**Tableau 3**). Les fibres lignocellulosiques sont principalement constituées de cellulose, d’hémicelluloses et de lignines, leurs proportions relatives variant en fonction de plusieurs facteurs génétiques et environnementaux. Les hémicelluloses sont des polymères de

sucres de faibles poids moléculaires et de structures variées. Elles sont composées principalement de glucose, mannose, xylose, galactose et arabinose. La longueur des chaînes et l'enchaînement des monomères varient selon les espèces et l'origine botanique. Le rôle biologique le plus important des hémicelluloses est leur contribution au renforcement de la paroi cellulaire par interaction avec la cellulose, et dans certaines parois avec la lignine.¹⁷²

Tableau 3 : Composition chimique de quelques fibres lignocellulosiques.

Type de fibre	Composition (%)				
	Source	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines	Extractibles
Bois	Feuillus	43-47	25-35	16-24	2-8
	Conifères	40-44	25-29	25-31	1-5
Autres végétaux	Lin	63	12	3	13
	Chanvre	70	22	6	2
	Maïs	35	25	35	5
	Coton	95	2	1	0,4

Dans la perspective de produire des composites présentant de hautes propriétés mécaniques, il est important de choisir judicieusement le type de fibres le plus approprié. Cependant, il est encore aujourd'hui difficile pour les chercheurs comme les industriels de corréler les propriétés mécaniques à la composition des fibres naturelles (**Tableaux 2 et 3**). De ce fait, le taux de cristallinité de la cellulose est l'un des paramètres les plus étudiés dans la production de composites à base de fibres.

La cellulose est un polymère constitué d'unités de D-glucopyranoses, reliés entre elles par des liaisons β -1,4 (**Figure 26**). Ce polymère présente une alternance de zones amorphes et de zones cristallines, ces dernières étant issues des interactions hydrogènes entre les monomères de glucoses. Les chaînes de glucoses s'assemblent sous la forme de microfibrilles, dont la taille et les propriétés varient selon l'origine botanique des fibres. La majorité de la cellulose utilisée est produite dans le cadre de l'industrie des pâtes et papiers. En effet, les pâtes cellulosiques sont fabriquées à partir de résidus de bois, généralement *via* un processus chimique de délignification. Le procédé Kraft est aujourd'hui le traitement chimique le plus répandu dans le monde, fragmentant et solubilisant la majorité des lignines par l'ajout de sulfure de sodium et de soude. La pâte cellulosique est ainsi

enrichie en microfibrilles de cellulose et ne contient alors plus qu'une faible teneur en lignines résiduelles.

II- Microfilaments de cellulose

On observe généralement de meilleures performances mécaniques avec les fibres naturelles issues de variétés botaniques dont la concentration en cellulose est importante, et où les microfibrilles de cellulose sont alignées dans le sens des fibres lignocellulosiques.¹⁷¹ Les fibres de lin ou de chanvre possèdent cette caractéristique et font ainsi l'objet d'études pour la conception de NFC. Chacune de ces microfibrilles est composée d'un ensemble de fibres nanoscopiques dénommées nanofibrilles, ces dernières sont constituées de polymères de cellulose présentant une succession de zones (ou domaines) cristallines et amorphes.¹⁷⁴

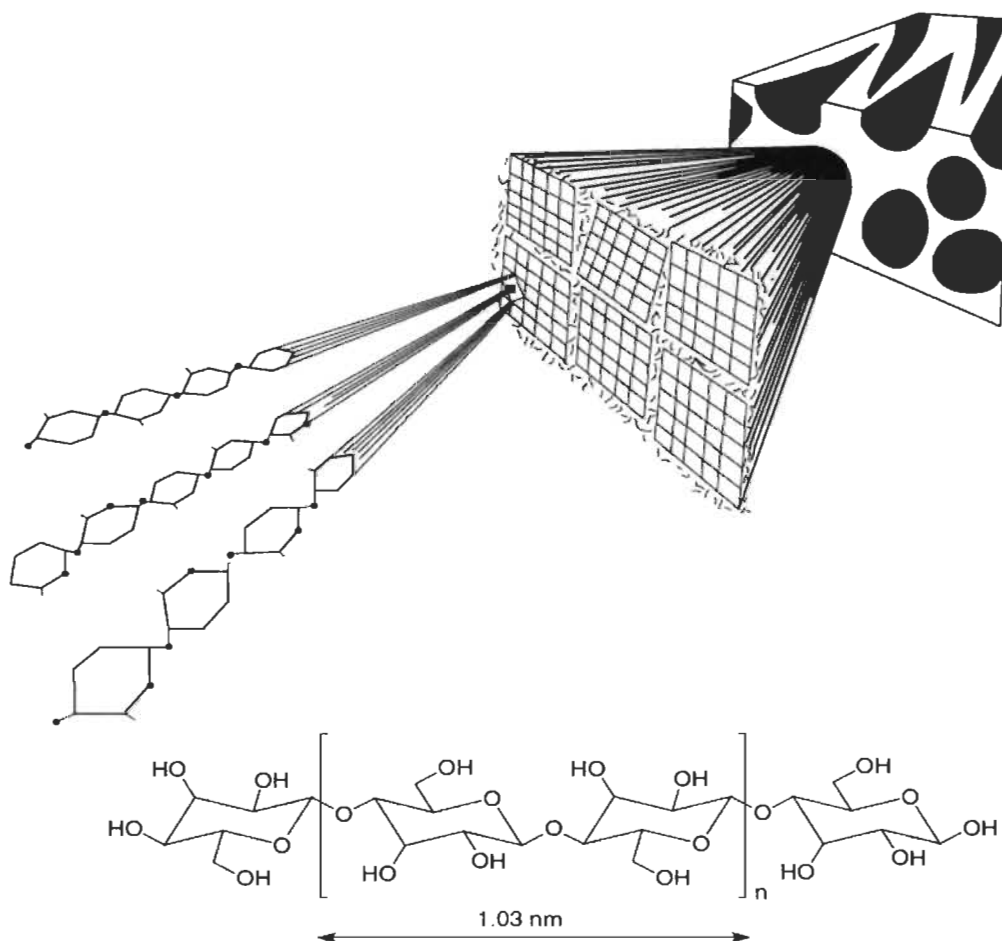


Figure 26 : Vue schématique des composants de la fibre de cellulose.¹⁷³

A) Méthodes d'extraction des microfibrilles

Turbak et al. ont été les premiers à breveter un procédé pour produire de la cellulose microfibrillée (MFC).¹⁷⁵ Dans ce procédé, une suspension de fibres issues du bois est filtrée plusieurs fois sous haute pression, formant ainsi un gel visqueux. Ce nouveau type de cellulose peu coûteux a déjà trouvé des applications intéressantes, par exemple comme liant pour le papier ou comme additif pour modifier la viscosité d'une pâte cellulosique.¹⁷⁶ De nombreuses méthodes d'extraction des microfibrilles ont été par la suite développées. Sans être exhaustif, on retrouve des procédés mécaniques, enzymatiques, oxydants (au TEMPO) et des modifications chimiques (carboxyméthylation).¹⁷⁷ En ce qui concerne ces prétraitements, les procédés mécaniques sont majoritairement utilisés dans les milieux académique et industriel car ils permettent de favoriser l'enrichissement en zone cristalline et ainsi limiter l'hydrolyse des polymères. Plus récemment les MFCs sont obtenus par microfluidisation, procédé dans lequel la pâte à papier passe dans de minces chambres sous haute pression. Le haut taux de cisaillement possible entraîne la formation de très fines nanofibres de cellulose.¹⁷⁸

En juin 2014, la société Kruger a développé à Trois-Rivières (Canada) des microfilaments de cellulose (MFC) (**Figure 27**). Ces MFCs sont extraits de la pâte Kraft selon un raffinage mécanique et présentent des propriétés uniques. Ils possèdent une longueur de l'ordre de 500-1000 μm , une largeur de 80-300 nm et une épaisseur de 40-100 nm. Les FiloCell® (**Figure 27**) présentent un rapport d'aspect exceptionnel (200-5000), 10 fois supérieur à celui des MFCs retrouvés dans le commerce. Le rapport d'aspect est une caractéristique intrinsèque primordiale de l'effet de renforcement. Les FiloCell® possèdent donc un fort potentiel de renforcement qui peut intéresser de nombreux marchés parmi lesquels celui des produits papetiers, ou encore celui des matériaux composites. Ces MFCs sont donc une opportunité pour le développement de nouveaux matériaux composites renouvelables.

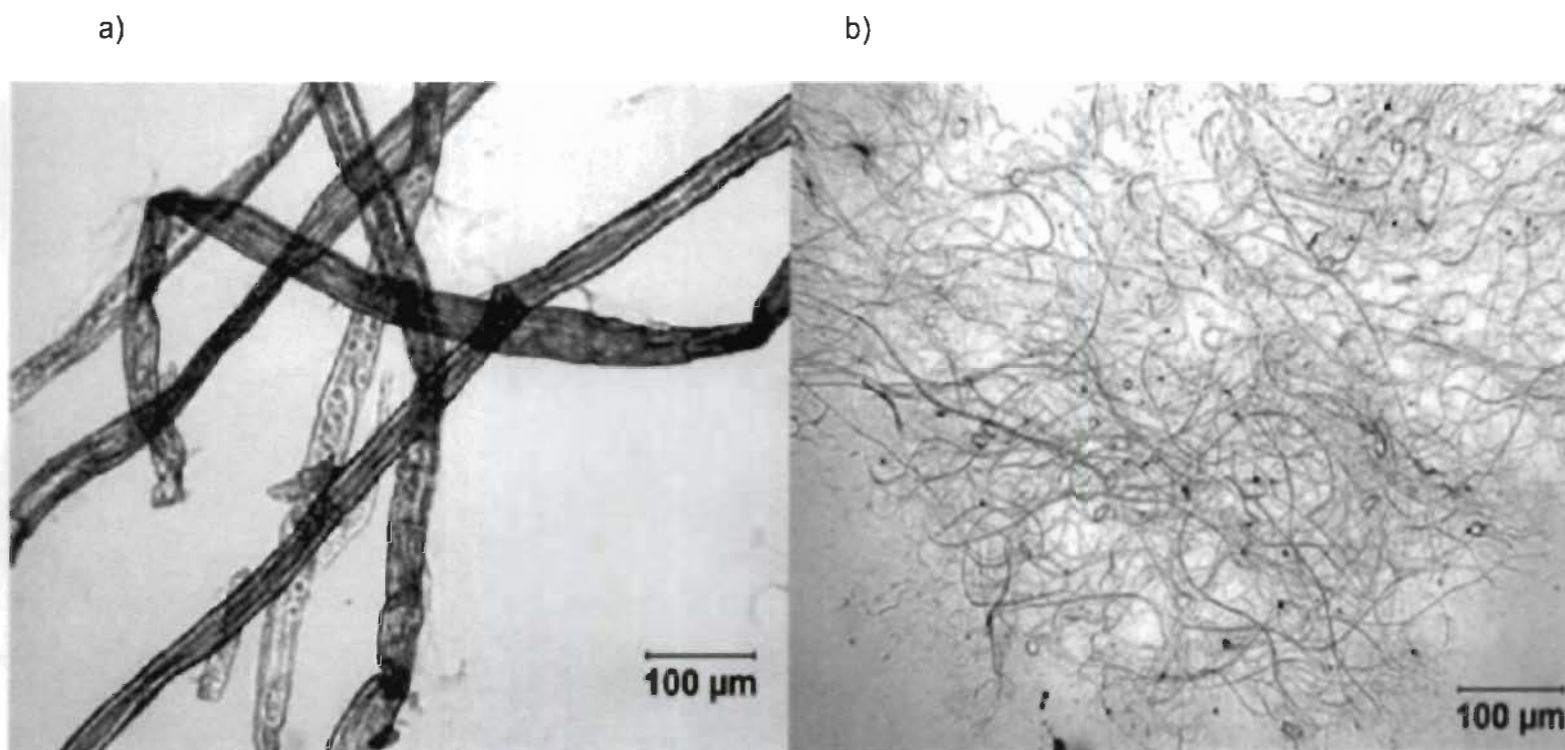


Figure 27 : Filaments de pâte Kraft (a) et filaments FiloCell® (b).

Objectifs de recherche

Ce projet de recherche fait intervenir deux domaines distincts. Tout d'abord, il se concentre sur le développement de nouvelles résines époxydes issues de ressources renouvelables, et plus particulièrement celles pouvant s'intégrer dans des matériaux composites. Dans cette optique, la vanilline a été sélectionnée comme précurseur monophénolique. Cette molécule biosourcée possède une structure phénolique proche des composés pétrosourcés utilisés dans des résines industrielles. Cette propriété en fait un candidat très intéressant pour la synthèse de résines époxydes issues de ressources renouvelables. La principale contrainte de cet axe de recherche a été d'envisager dès le départ une synthèse à l'échelle industrielle, éliminant de fait plusieurs voies de synthèses décrites dans la littérature, par exemple l'utilisation d'hydrures métalliques.¹⁶⁹ Une attention particulière a également été portée à la caractérisation des monomères synthétisés, ainsi qu'aux propriétés mécaniques et thermiques des résines obtenues.

Dans un second temps, l'étude thermomécanique des composites biosourcés produits a été menée. La résine vinylester développée par Oléotek/Kémitex et également des résines commerciales ont été utilisées comme matrices thermodurcissables dans l'élaboration de nouveaux composites. Pour le renfort, des fibres synthétiques (fibres de verre) et naturelles (fibres lignocellulosiques issues de la pâte Kraft) ont été sélectionnées. Leur intégration dans les composites finaux a été planifiée et menée selon les procédés de fabrication actuellement utilisés dans l'industrie. Les propriétés thermomécaniques des composites ont été alors évaluées selon les normes et protocoles industriels en vigueur. La comparaison avec des composites commerciaux a été réalisée, afin de proposer une option viable aux composites issus de fibres synthétiques et/ou de matrices non renouvelables.

Chapitre 2 – Production de résines époxy renouvelables

Synthèses de résines époxy renouvelables à base de vanilline

Introduction

La vanilline est un monophénol issu de la lignine. Il s'agit de l'un des rares monophénols suffisamment abondants pouvant être commercialisés. De plus, la structure aromatique de la vanilline pourrait fournir les propriétés mécaniques et thermiques recherchées pour la synthèse de polymères époxy renouvelables. C'est la raison pour laquelle la vanilline (Va) et ses dérivés sont étudiés comme molécules plateformes pour la synthèse de polymères thermodurcissables. Deux stratégies peuvent être développées pour synthétiser des biépoxydes à partir de la vanilline ; soit par la modification chimique de la fonction aldéhyde (la fonction hydroxyle étant nécessaire pour la réaction d'époxydation), ou par condensation aromatique (couplage) de deux monomères de vanilline (**Figure 28**).¹⁷⁹ *Caillol et al.* ont publié la synthèse de résines époxy à base de vanilline, issues directement de l'époxydation de l'alcool vanillique (**2.1**) ou de l'acide vanillique (**2.3**). Ces deux molécules sont commerciales et peuvent être produites à partir de la vanilline (par réduction ou par oxydation, **Figure 28a**).¹⁷⁹ De plus, *Fache et al.* ont synthétisé la 2-méthoxyhydroquinone à partir de vanilline *via* l'oxydation de Dakin (**2.2**).¹⁸⁰ Les monomères produits ont été polymérisés avec l'isophorone diamine. Ils ont produit des matériaux époxy possédant une température de transition vitreuse entre 97 et 152 °C, principalement influencée par la structure chimique des monomères introduits. Les polymères époxy issus de l'industrie possèdent une faible viscosité à température ambiante pouvant ainsi faciliter la mise en œuvre de matériaux par des méthodes d'injection. Ce paramètre est donc essentiel pour le développement de résines renouvelables pouvant être utilisées en industrie. La condensation aromatique est une autre méthode pouvant permettre la formation de bisphénols à base de vanilline. *Savonnet et al.*¹⁶⁹ ont développé une plateforme de molécules di-,tri-,ou tétra-époxydées à base de vanilline (**Figure 28b**). La condensation aromatique de deux monomères de vanilline a été rapportée (**2.4**) de deux façons différentes. Tout d'abord, le 6,6'-dihydroxy-5,5'-diméthoxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarboxaldéhyde (plus communément appelé divanilline) qui est le dimère symétrique de la vanilline, peut être facilement préparé à partir de la vanilline par ajout de FeCl₃.¹⁸¹ Une autre méthode plus récente permet le couplage de deux monomères de vanilline par oxydation

enzymatique. Cette réaction se fait en solution aqueuse à l'aide de peroxydases.¹⁸² *Savonnet et al.*¹⁶⁹ ont quant à eux développé une méthode de couplage enzymatique oxydant *via* une laccase de *Trametes versicolor*. La réduction par NaBH_4 (2.5) a permis à *Savonnet et al.* de former une plateforme de monomères époxy.¹⁶⁹ Les matériaux époxy à base de vanilline furent polymérisés en présence d'isophorone diamine et ont démontré des propriétés mécaniques et thermiques similaires aux polymères obtenus à base de DGEBA. Cependant, les réactions de réduction à l'aide de donneurs d'hydrures limitent la mise à l'échelle de tels procédés, tout comme leur potentiel industriel. C'est pourquoi ces méthodes de synthèses ont été écartées dans les synthèses présentées ci-après.

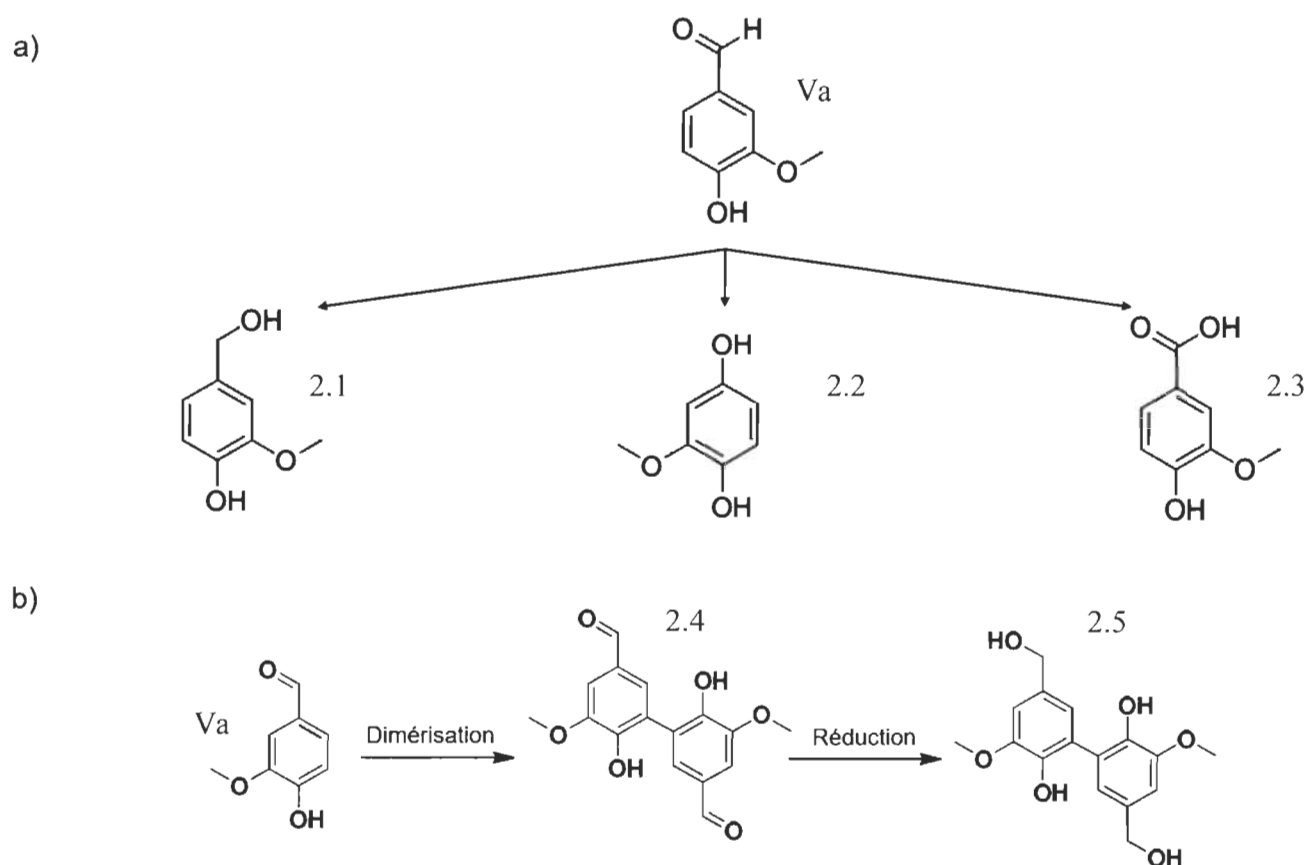


Figure 28 : Schéma d'une plateforme de vanilline pour la synthèse de polymères (a)¹⁷⁹ et synthèse de l'alcool de divanilline (b).¹⁶⁹

Synthèse de dimères de vanilline par condensation aldolique

Synthèse des dimères de vanilline

La première voie de synthèse envisagée a été inspirée par la méthode de *Sardjiman et al.*¹⁸³. Il s'agit d'une réaction d'aldolisation croisée suivie d'une réaction de déshydratation, consistant à faire réagir en milieu acide deux équivalents de vanilline (Va) avec un équivalent d'acétone. Les avantages de cette méthode sont 1) la production de bisphénols facilement isolables par filtration et 2) de hauts rendements. De plus, les molécules obtenues présentent des activités antioxydantes intéressantes.¹⁸³ Dans l'optique d'une production industrielle d'une résine époxy, une quantité molaire 5 à 10 fois supérieure à celle employée par l'équipe de *Sardjiman et al.*¹⁸³ a été utilisée lors de la synthèse des monomères. Dans notre cas, seul le monomère issu de la réaction entre le composé Va et la cyclopentanone (CPN) a pu être obtenu (structure confirmée par RMN ¹H (spectroscopie à résonance magnétique nucléaire) *via* les protons oléfiniques caractéristiques). On peut supposer que dans les conditions présentes, soit avec une quantité molaire 5 à 10 fois supérieure à la publication de référence, une réaction secondaire entre les corps cétoniques (autocondensation due à l'équilibre céto-énolique) peut diminuer les rendements et la pureté du monomère bi-phénolique obtenu. De plus, la fonction phénol de la molécule Va limite la condensation aldolique en milieu basique, favorisant la formation du phénolate au détriment de la réaction d'aldolisation. Il est à noter que des travaux récemment publiés montrent que la CPN peut être produite par une hydrogénation du furfural.¹⁸⁴ Ainsi, le monomère (**1**) issu de l'aldolisation croisée entre la Va et la CPN peut être complètement issu de ressources renouvelables (**Figure 29**).

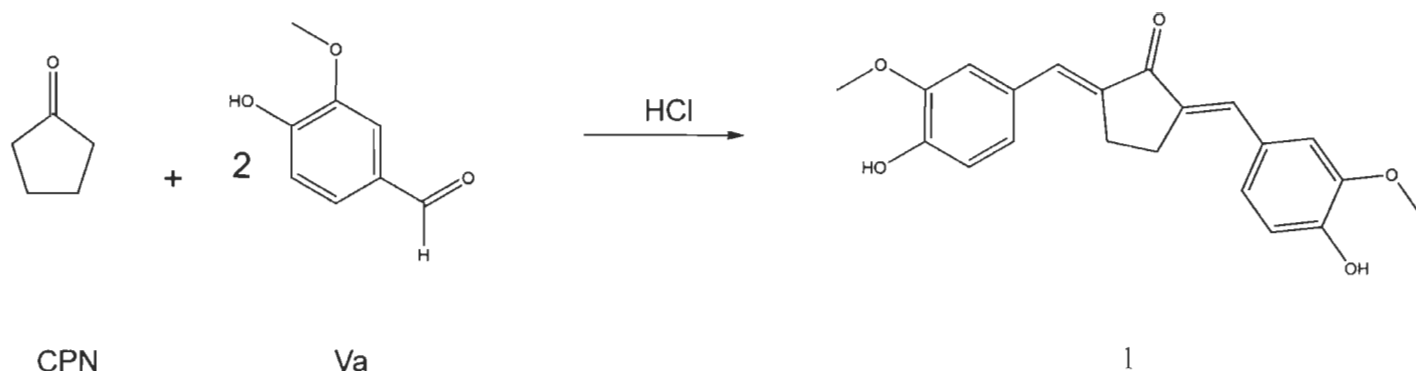


Figure 29 : Schéma de synthèse de la molécule (1).

Les composés Va (0,500 mol) et CPN (0,250 mol) sont dissous dans 100 mL de 1,4-dioxane ; puis 3 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel est agité pendant 3 jours à température ambiante (21 °C). La réaction est stoppée par ajout d'un large volume d'eau froide, permettant de faire précipiter le produit (1). Il est ensuite filtré puis séché au four à 60 °C pendant 24 h. Le produit (1) est obtenu sous la forme d'une poudre jaune, avec un rendement de 76 %. Contrairement à la méthode de *Sardjiman et al.*¹⁸³, l'ajout d'acide acétique (permettant d'éliminer l'excès de vanilline) lors du lavage a été retiré de la méthode afin de limiter l'ajout de réactifs, sans pour autant nuire à la pureté du produit (1). De plus, la même réaction avec des rendements similaires peut être réalisée dans l'éthanol, ce dernier pouvant être issu de ressources renouvelables. Dans une optique de synthèse écoresponsable, le choix de l'éthanol a donc été favorisé pendant ces travaux (Chapitre VI).

La formation du produit (1) a été confirmée par RMN (spectroscopie à résonance magnétique nucléaire) proton (¹H – **Figure 30**) et carbone (¹³C – **Annexe 1**). Comme attendu, le pic caractéristique de l'aldéhyde de Va à 9,81 ppm n'a pas été observé dans le spectre ¹H de (1). Les protons oléfiniques ont été attribués au singulet à 7,36 ppm. Les signaux ¹H des cycles aromatiques, H₅, H₆ et H₂ ont été attribués aux pics respectivement à 6,89 - 7,16 et 7,25 ppm. Les signaux à 3,84 et 3,07 ppm ont été attribués aux groupements méthoxyles et méthylènes.

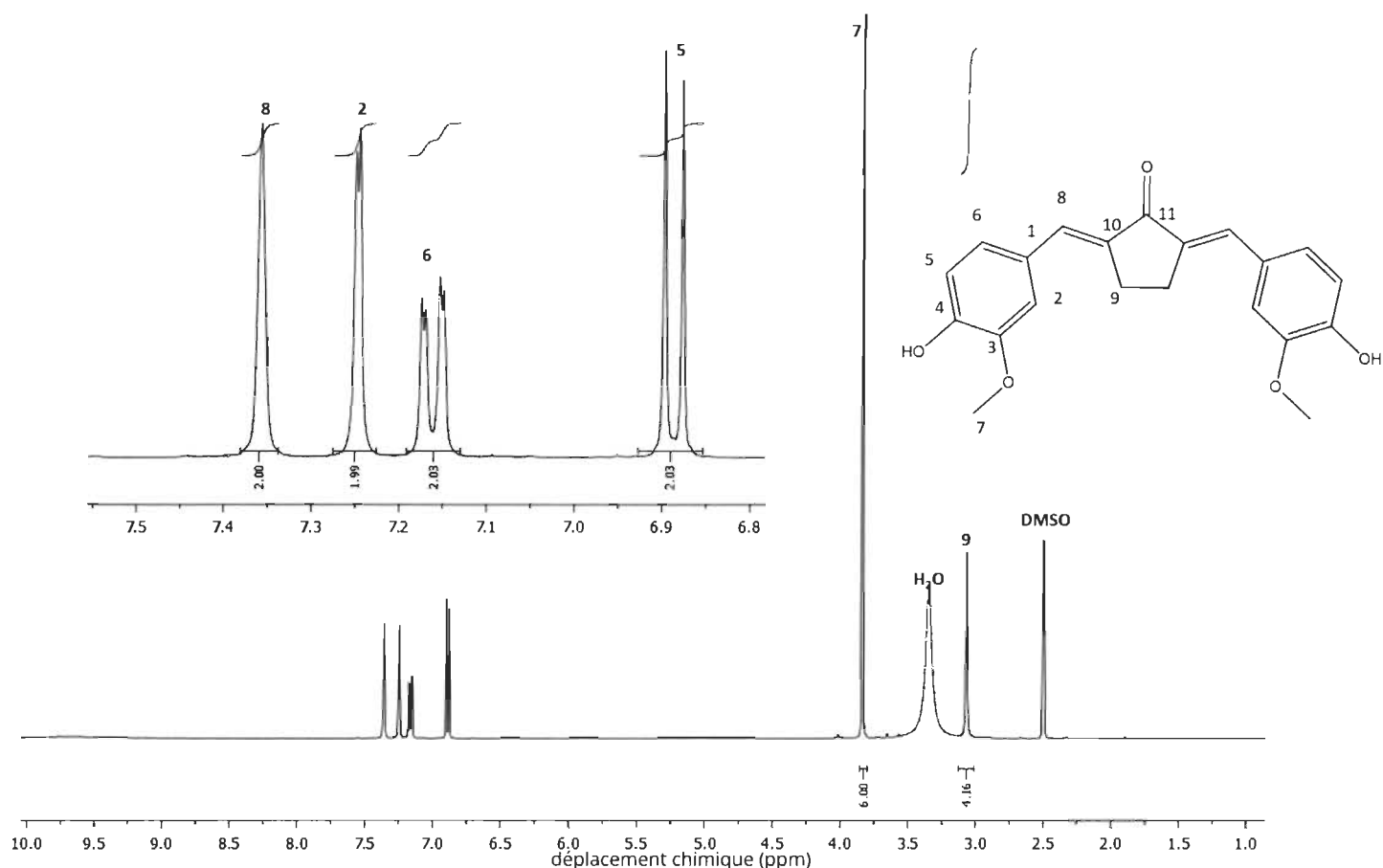


Figure 30 : Spectre RMN ^1H de la divanilline cyclopentanone (**1**) dans le DMSO-d_6 .

Le signal à 195,2 ppm sur le spectre RMN ^{13}C a été attribué au carbone de la fonction cétonique (**Annexe 1**). Les spectres obtenus de la molécule (**1**) sont en accord avec les travaux de *Sardjiman*¹⁸³ et montrent que la forme (E) du monomère semble favorisée de par l'encombrement stérique de la molécule.

La synthèse de la divanilline (**1**) a également été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Le spectre noir (**Figure 31**) représente le précurseur Va et présente la bande de vibration caractéristique de la fonction aldéhyde observée à 1650 cm^{-1} . Dans le cas de la molécule (**1**) (**Figure 31**, spectre rouge), ce signal semble avoir disparu, et on observe l'apparition d'une bande de vibration caractéristique d'une cétone conjuguée $\text{C}=\text{O}$ (1680 cm^{-1}). En effet, la conjugaison de la liaison peut induire une diminution de la longueur d'onde d'absorption. Ceci est en accord avec la disparition du signal du proton de l'aldéhyde en RMN (**Figure 30**). De plus, une bande due à la vibration O-H a été observée dans la région $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, ce qui indique

la présence des groupements hydroxyles du composé (1). Les signaux à $3000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ et 1500 cm^{-1} ont quant à eux été attribués respectivement aux vibrations des C-H et C=C aromatiques.¹⁶⁹ La structure et la formule chimique de (1) ont également été confirmées par spectroscopie de masse à ionisation par électrospray (**Annexe 2**).

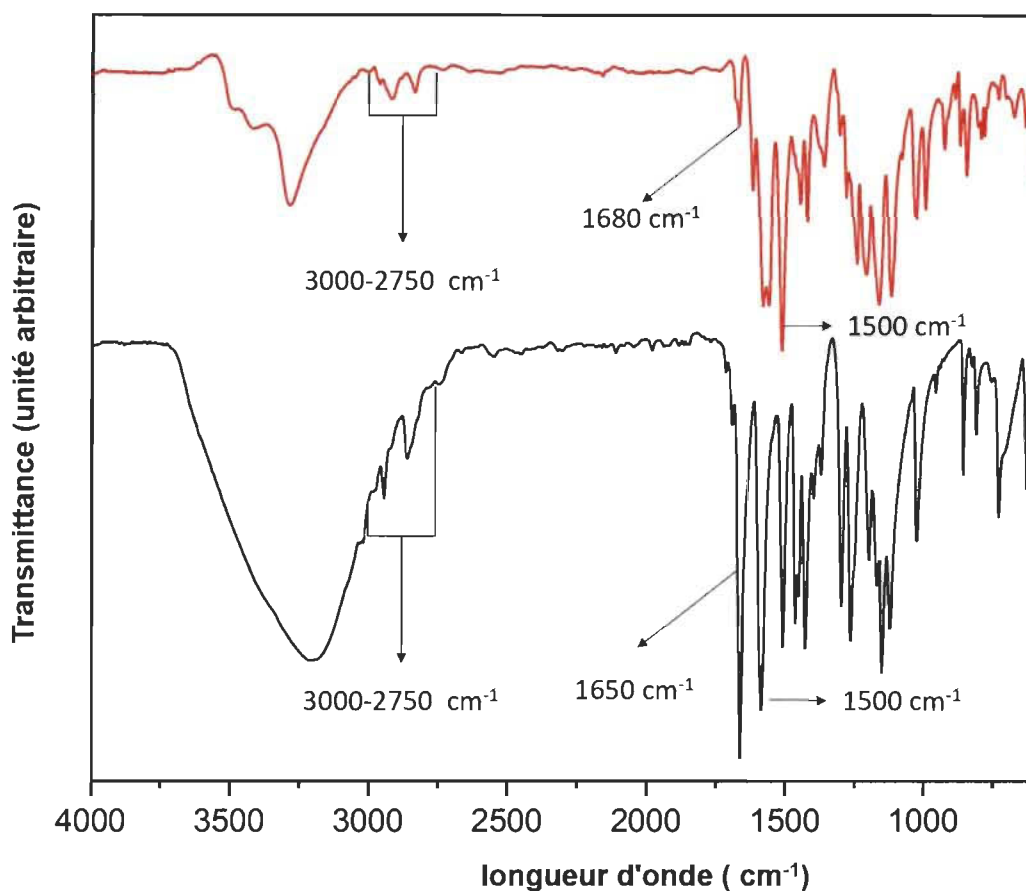


Figure 31 : Superposition des spectres FT-IR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) de la vanilline (spectre noir) et divanilline (1) (spectre rouge).

Glycidylation des dimères de vanilline

Dans un second temps, la glycidylation de la divanilline (1) a été réalisée. Les monomères (1) sont mis en présence d'un catalyseur de partage de phase (TEBAC) et d'un grand excès d'épichlorhydrine (ECH), ceci afin d'empêcher la formation d'oligomères. Deux équivalents de NaOH aqueux sont alors ajoutés pour favoriser la fermeture des cycles époxy, induisant la formation du composé époxydé (2) sous la forme de monomères di-époxy solides. Contrairement à la méthode déjà rapportée par *Shibata et al.*¹⁸⁵, l'acide chlorhydrique n'a pas été utilisé. En effet, l'ajout d'acide au milieu réactionnel semble favoriser l'ouverture des cycles époxy et par

conséquent réduire les rendements du produit désiré. La formation de produits solides, la réduction des quantités de réactifs et la réduction du nombre d'étapes pourraient faciliter le processus de mise à l'échelle industrielle de ces monomères. Le protocole modifié de *Shibata et al.*¹⁸⁵ se fait comme suit. Un mélange de **(1)** (28,1 g, 80,0 mmol), d'épichlorhydrine (74,0 g, 0,800 mol) et de TEBAC (1,82 g, 8,00 mmol) a été agité à 80 °C jusqu'à obtention d'une solution limpide, puis refroidi à température ambiante (21°C). Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (6,5 g, 0,160 mol, 5,0 mol L⁻¹) a alors été ajoutée et le mélange a été de nouveau agité pendant une heure toujours à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite récupéré avec du chloroforme. La phase organique a été séparée par extraction liquide-liquide, lavée à l'eau trois fois puis séchée sur du sulfate de sodium. Enfin, le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour obtenir le monomère di-époxy **(2)** sous la forme d'une poudre jaune, et avec un rendement de 96%.

Malheureusement, il n'a pas été possible de réaliser le spectre RMN dans le même solvant que le monomère **(1)**, à savoir le DMSO-d₆. En effet, le DMSO-d₆ contenait des traces d'eau résiduelles qui ont empêché d'obtenir une bonne définition du multiplet des protons méthines H13 de **(2)**. Il a donc été nécessaire de réaliser l'analyse RMN ¹H dans le chloroforme deutéré. De plus il est à noter que le composé **(1)** n'était pas soluble dans le CDCl₃.

La glycidylation des phénols de **(2)** a été confirmée par les signaux caractéristiques des protons des fonctions époxy H12 (2,77 - 2,93 ppm) et H14 (4,07 - 4,31 et 4,36 ppm) (**Figure 32**). Ce dédoublement est conforme aux descriptions de *Shibata*, et peut être dû au carbone asymétrique (C13, **Figure 32**). Concernant les protons méthines H13, le signal multiplet caractéristique a été observé à 3,41 ppm (**Figure 32**). La présence des fonctions phénoxyméthylène et époxyméthylène a ainsi pu être déduite des protons observés respectivement à 4,31 et 4,36 ppm et à 2,77 et 2,93 ppm. Les signaux des protons des cycles aromatiques à 6,99, 7,14 et 7,22 ppm ont été attribués à H5, H2 et H6 (**Figure 32**). H9 quant à lui a été attribué au signal caractéristique à 3,11 ppm. Le signal à 3,91 ppm a été attribué aux groupements méthoxyles. Enfin, le proton oléfinique H8 a été observé à 7.54 ppm, ce qui est en accord avec les résultats de *Shibata et al.*¹⁸⁵

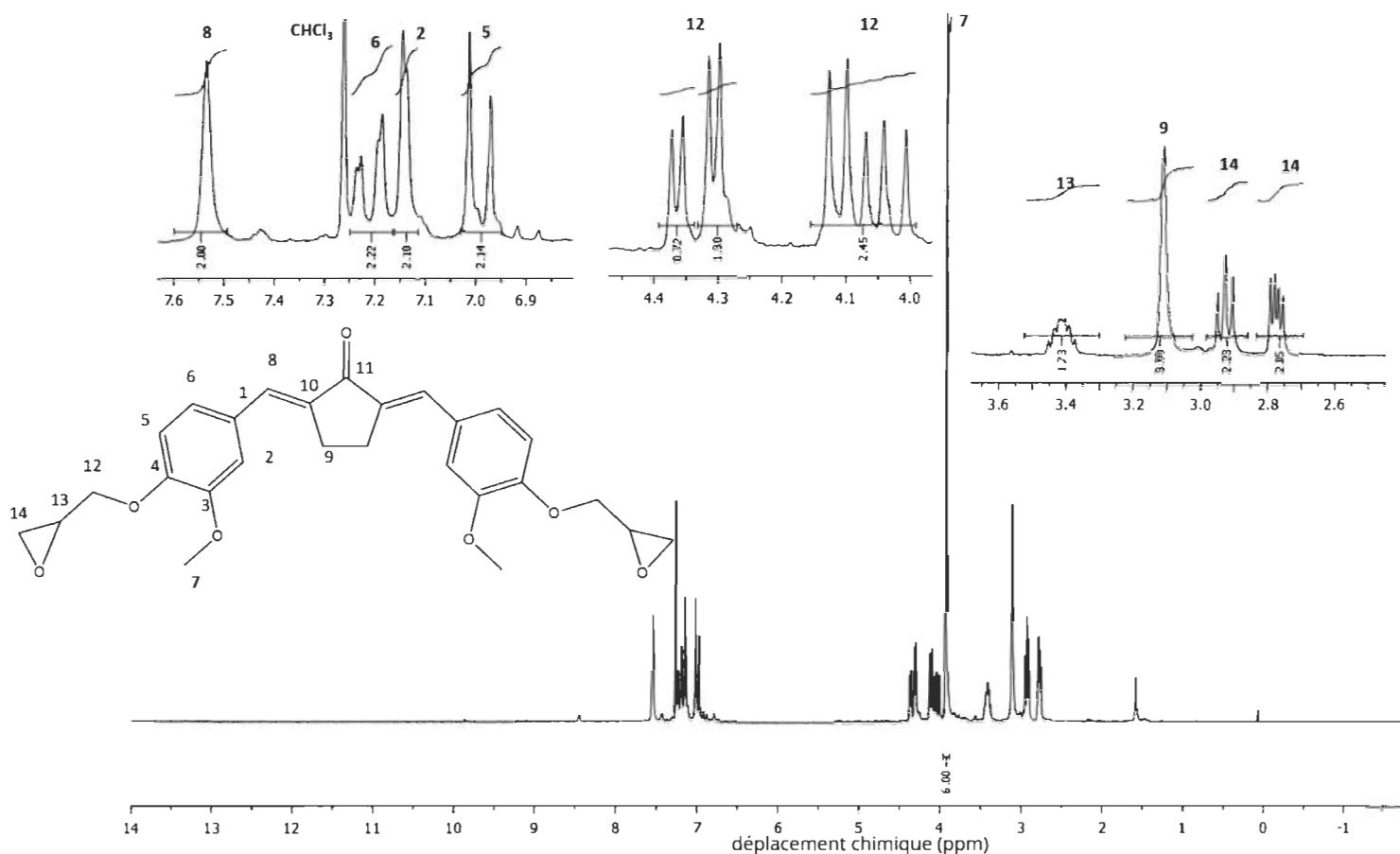


Figure 32 : Spectre RMN ^1H de la molécule (2) dans le CDCl_3 .

La synthèse du composé (2) a été caractérisée par FT-IR (**Figure 33**). Sur le spectre infrarouge obtenu, on observe la vibration à 1680 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$. La vibration d'étirement $\text{O}-\text{H}$ n'a pas été observée dans la région du nombre d'onde de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, ce qui indique que la conversion des phénols de la molécule (1) fut complète. En outre, une absorption caractéristique de la fonction époxy a été observée à 912 cm^{-1} , ce qui est en accord avec les travaux de *Shibata et al.*¹⁸⁵ Afin de confirmer l'ouverture des cycles époxy avec un durcisseur de type amines aromatiques, une petite quantité de monomères (2) a été mélangée avec du 4,4'-methylenedianiline (MDA), à 90°C pendant 1 h. Ces conditions ont permis de faire réagir tous les groupements époxy présents dans l'échantillon. La production du polymère 2/MDA (**Figure 33**, spectre bleu) est décrite dans la partie ci-dessous. La vibration d'étirement $\text{O}-\text{H}$ à 3356 cm^{-1} a été attribuée à la formation de fonctions OH induites par l'ouverture du cycle époxy, ce qui a confirmé la réaction entre le monomère di-époxy (2) et son agent de réticulation le MDA. La structure chimique globale et le poids moléculaire de la structure du monomère (2) ont également été

confirmés par spectroscopie RMN ^{13}C (**Annexe 3**) et par la spectroscopie de masse haute résolution (**Annexe 4**) *via* l'observation de l'ion moléculaire ($\text{M}+\text{H}^+$) correspondant mesurer à un m/z de 465.

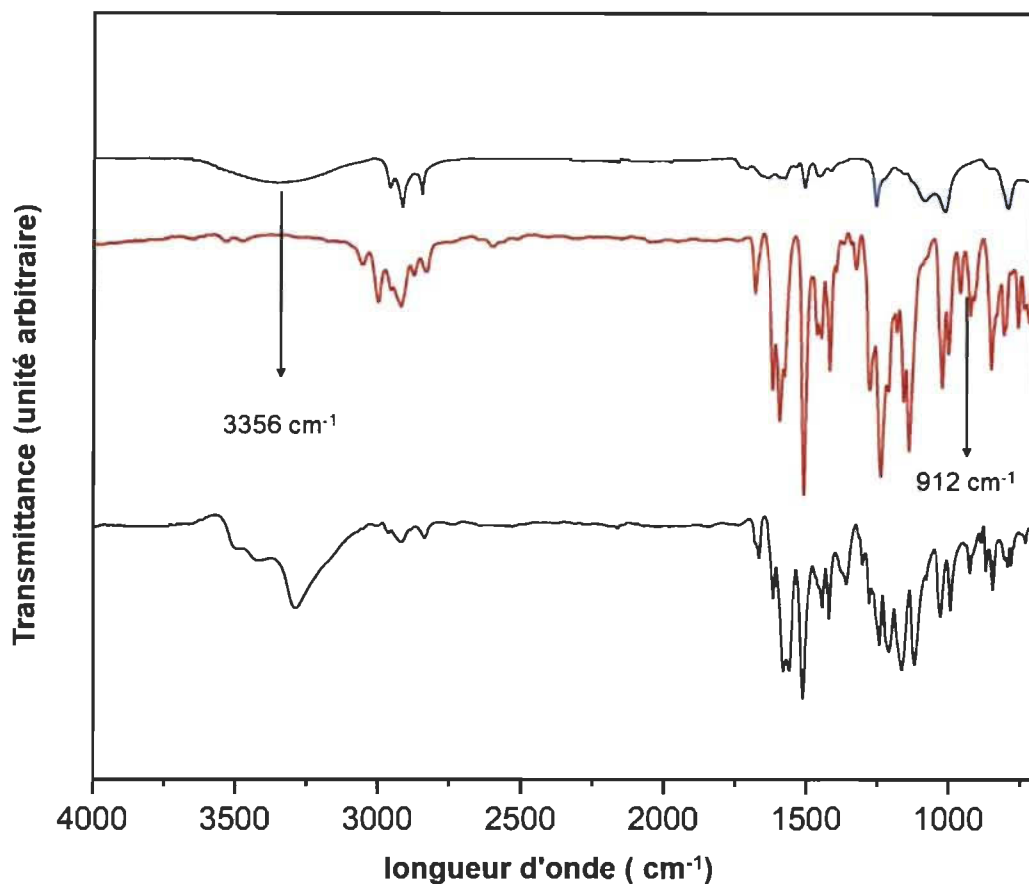


Figure 33 : Superposition des spectres FT-IR des composées (1) (spectre noir), (2) (spectre rouge), et du thermodurcissable 2/MDA durci (spectre bleu).

Propriétés et production des polymères

Par son haut point de fusion (m.p.), mesuré à 130 °C, le monomère di-époxy (2) semble être limité pour produire une résine époxy pouvant polymériser avec les durcisseurs commerciaux les plus communs, soit les amines aliphatiques. En effet, ces dernières sont visqueuses à température ambiante et peuvent provoquer fumées et incendies lorsqu'elles sont exposées à des températures élevées. La synthèse nécessite de rendre le monomère (2) liquide pour obtenir un mélange homogène avec un durcisseur, cela provoquerait donc un incendie en présence d'amines aliphatiques. En conséquence, il nous a été impossible d'utiliser des amines aliphatiques pour des questions de sécurité. Pour cette raison, nous avons fait le choix de travailler avec un durcisseur

commercial de type amine aromatique, la 4,4'-methylenedianiline (MDA), généralement utilisée pour la production de résines époxy à hautes propriétés thermiques et mécaniques.

Des monomères (**2**) et une quantité stœchiométrique de durcisseur ont été mélangés dans de l'alcool benzylique (10 % masse/masse), puis agités vigoureusement sur une plaque chauffante (90 °C). L'alcool benzylique, largement utilisé dans l'industrie comme solvant ou diluant non réactif des résines époxy (résine époxy du Chapitre V, **Annexe 15**) a permis d'obtenir un mélange homogène. Ce dernier a ensuite été versé dans un moule en silicone de forme standard ASTM-D638-I (**Annexe 5**), afin d'obtenir des échantillons conformes pour les analyses en traction ultérieures. Le moule est alors mis à chauffer dans un four pendant 2 h à 110 °C, suivi d'un post-durcissement de 1 h à 130 °C. La même procédure (sans diluant) a été réalisée en parallèle avec le DGEBA, afin de pouvoir comparer avec les résines commerciales.

Propriétés thermiques

La réactivité des monomères (**2**) pour la formation de thermodurcissables époxy a été étudiée en présence du MDA, utilisé comme agent de durcissement. Un rapport ½ entre les fonctions époxy et les fonctions amines a été utilisé pour obtenir un durcissement optimal dans les systèmes époxy (résine époxy/agent de durcissement), et ainsi produire un réseau polymère tridimensionnel. Les thermodurcissables obtenus ont présenté des propriétés mécaniques et thermiques élevées (**Tableau 4**). La polyaddition entre des groupes époxy et des amines primaires est une réaction en deux étapes. Dans un premier temps, les amines primaires vont tout d'abord réagir avec les fonctions époxy présentes. Par la suite, nous aurons la réaction des amines secondaires ainsi formées avec les fonctions époxy restantes. Cependant, la résine époxy et l'agent de durcissement sont à l'état solide à température ambiante, et l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ne montre qu'un seul pic exothermique.

Dans le cas des amines aromatiques un seul pic exothermique est observé, conformément aux observations décrites dans la littérature (**Figure 34**).¹⁸⁶ Pour chacun des polymères testés, qu'il soit commercial (DGEBA/MDA – **Figure 34a**) ou biosourcé (**2**/MDA – **Figure 34b**), les thermogrammes ont montré des pics exothermiques aux alentours de 85 °C. Ces derniers ont été attribués à la température de durcissement des systèmes époxy/amines. Il convient de noter que le durcissement a débuté près du point de fusion du MDA (92 °C) et que la résine DGEBA est visqueuse à température ambiante, ce qui peut expliquer le durcissement plus rapide (ou à une

température plus faible) pour le système DGEBA/MDA (**Figure 34a**). Les pics endothermiques observés à 50 °C pour le système DGEBA/MDA et à 80 °C pour le système monomère **2**/MDA ont quant à eux été attribués à la fusion du système avant son durcissement. La température plus élevée mesurée pour le pic de température endothermique (T_{onset}) a été attribuée à la structure chimique du monomère (**2**) (**Tableau 4**).

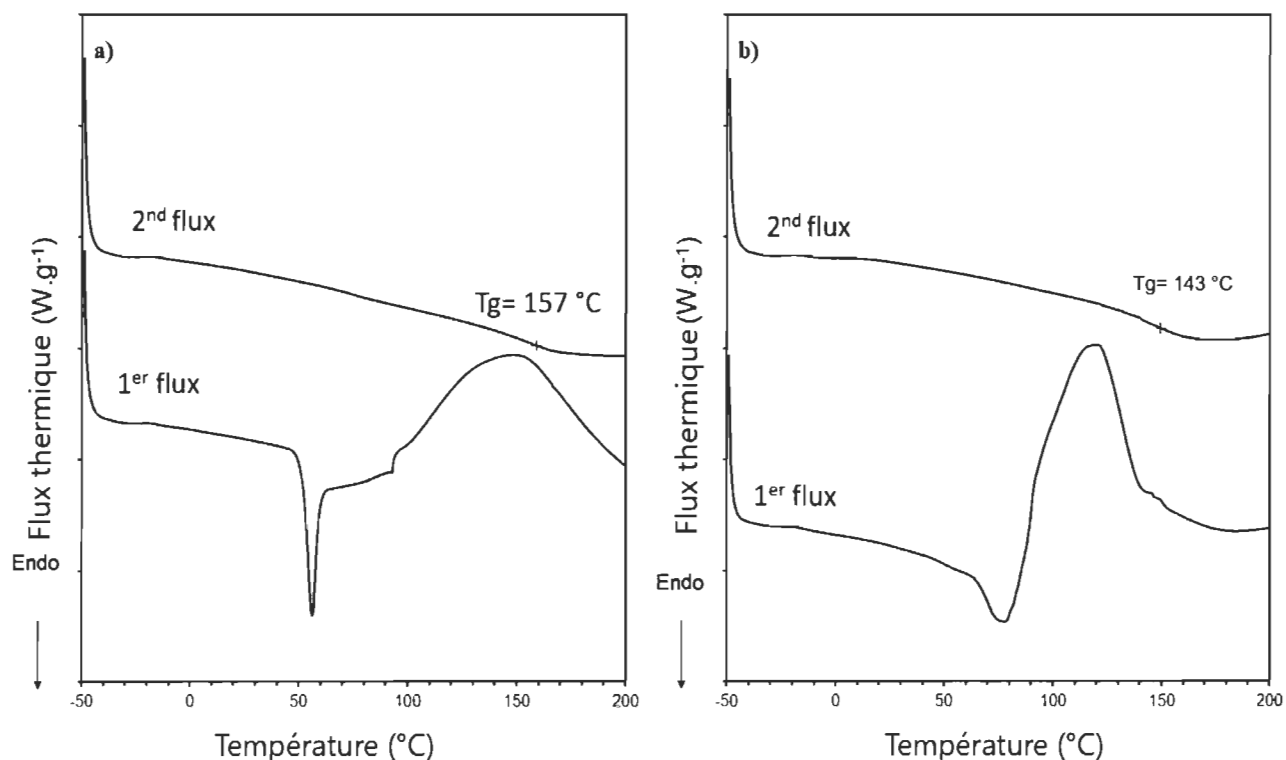


Figure 34 : Thermogrammes DSC des matériaux DGEBA/MDA (a) et **2**/MDA (b).

Le point de fusion du monomère époxy biosourcé a été mesuré à 130 °C, mais le durcissement a commencé à se produire à 85 °C. Malgré des points de fusion élevés, les monomères époxy et le durcisseur aminé ont commencé à réagir à une température similaire (T_{exo}) (**Tableau 4**). Les monomères époxy biosourcés durcis avec l'agent de durcissement aromatique ont montré une grande énergie libérée (ΔH) pendant le durcissement. De plus, le monomère (**2**) semble avoir une bonne réactivité vis-à-vis du MDA, puisqu'il libère une énergie similaire par rapport au monomère commercial (**Tableau 4**). Cependant, les amines primaires peuvent n'avoir réagi que partiellement avec la résine époxy DGEBA, cette dernière étant visqueuse lors de la préparation de l'échantillon. Dans ce cas, l'énergie libérée serait plus faible pendant le durcissement. Des analyses

complémentaires seraient pertinentes afin de confirmer ou d’infirmer cette hypothèse. Enfin, les deux systèmes présentent des valeurs de T_g similaires, respectivement à 157 °C et 153 °C pour les matériaux DGEBA/MDA et **2**/MDA (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Propriétés thermiques des matrices époxy durcis avec le MDA.

Epoxy/Durcisseur	T_{onset} (°C)	T_{exo} (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	T_g (°C)
DGEBA/MDA	88	152	304	157
2 /MDA	85	116	370	143

Par rapport aux thermodurcissables époxy produits par *Shibata et al.*¹⁸⁵ les monomères époxy biosourcés durcis avec des amines aromatiques présentent une transition vitreuse plus élevée. En effet, les auteurs ont mesuré des T_g comprises entre 80-140 °C, contre 143 °C dans notre cas. Cet aspect peut être attribué à la nature de la liaison entre le monomère (**2**) avec les différents durcisseurs (phénoliques ou amines). En outre, il est également à noter que *Shibata et al.*¹⁸⁵ ont présenté des résultats issus d’une analyse par DMA, alors que le matériau **2**/MDA a été analysé par DSC, ce qui peut induire des écarts de lecture. Plus important encore, la température de durcissement est beaucoup plus basse pour les monomères durcis avec des amines aromatiques (85 °C) par rapport au durcisseur phénolique (150-180 °C). La basse température de durcissement est un facteur important pour produire des polymères à l’échelle industrielle. La faible polarité de l’agent de durcissement MDA pur, qui confère d’excellentes propriétés d’isolation électrique, combinée à une rétention élevée des propriétés mécaniques même dans des conditions de forte humidité, en fait le candidat le plus approprié pour produire des revêtements électriques, des adhésifs et toutes autres applications aérospatiales.³⁰

Les comportements de dégradation thermique des matériaux à base de DGEBA et du composé synthétisé (**2**) ont été étudiés par analyse thermogravimétrique (TGA). Cette analyse a été conduite sous atmosphère inerte (N₂) et sous air (**Figure 35**). Les spectres enregistrés ont montré une perte de masse sous une température croissante entre 25 et 800 °C. Ainsi, les limites physiques de tolérance à la chaleur des deux systèmes ont été estimées dans le cadre de la décomposition thermique. L’estimation statistique de l’indice de résistance à la chaleur (T_s) est donnée dans

l'équation 2 à l'aide des masses mesurées à 5 % ($T_{d5\%}$) et 30 % ($T_{d30\%}$) de perte de masse du matériau (**Figure 35**). Les données sont rapportées dans le **Tableau 5**.

Équation 2.

$$Ts = 0.49 \times (T_{d5\%} + 0.6 \times (T_{d30\%} - T_{d5\%}))$$

Premièrement, la dégradation thermique sous atmosphère inerte a démontré une dégradation en une seule étape pour les deux réseaux d'époxy (**Figure 35a**). Les réseaux époxy à base de vanilline ont commencé à se détériorer à 250 °C, avec une perte de masse de 50 % à 700 °C. Le réseau époxy à base de DGEbPA a montré quant à lui un indice de résistance à la chaleur plus élevé, et le processus de détérioration thermique a commencé plus tard à 350 °C avec une perte de masse de 80 % à 700 °C. Il faut cependant noter que le réseau **2**/MDA a présenté une valeur de masse résiduelle élevée (48 % sous N_2 – **Tableau 5**), démontrant la formation de charbon, qui explique la résistance observée dans la seconde moitié du thermogramme ($T > 400$ °C – **Figure 35a**). Comme le montre la littérature, la valeur élevée du charbon et de la masse résiduelle est une bonne indication de la propriété ignifugeante.¹⁸⁶

Tableau 5 : Dégradation thermique des résines époxy durcies au MDA sous N_2 et air.

Epoxy/ Durcisseur	$T_{d5\%}$ (°C)		$T_{d30\%}$ (°C)		T_s (°C)		Masse résiduelle (%)
	<i>Air</i>	N_2	<i>Air</i>	N_2	<i>Air</i>	N_2	N_2
DGEbPA/MDA	363	364	382	381	183	184	15
2 /MDA	289	292	388	370	170	166	48

La dégradation thermique dans l'atmosphère en présence d'air s'est produite en deux étapes (**Figure 35b**). Pour le système durci avec le prépolymère (**2**), la première étape de perte de masse de 40 % s'est produite entre 250 °C et 500 °C. Ensuite, une deuxième étape de 60 % de perte de masse a été observée entre 500 et 800 °C (**Figure 35b** – spectre vert). La dégradation thermique

du réseau basé sur le DGEBA a également démontré un processus de dégradation en deux étapes. Une première étape de 60 % de perte de masse a été observée entre 350 et 450 °C, suivie d'une perte de masse de 40 % entre 500 et 800 °C (**Figure 35b** – spectre noir). Les réseaux époxy à base de vanilline ont montré une température de dégradation thermique plus rapide et un T_s plus faible que les réseaux à base de BPA (respectivement 170 vs 183 °C – **Tableau 5**), ce qui peut s'expliquer par l'élimination des groupes méthoxy des cycles aromatiques des réseaux de thermdurcissables à base de Va.¹⁸⁷ Cependant, le prépolymère (**2**) polymérisé en présence du durcisseur a démontré une valeur de masse résiduelle plus élevée (48 %) et une bonne résistance aux températures sous atmosphère inerte par rapport aux réseaux époxy commerciaux. De plus, il est intéressant de noter que les monomères époxy durcis avec une amine aromatique ont démontré des propriétés proches des thermdurcissables époxy produits par *Shibata et al.*¹⁸⁵, avec par exemple un pourcentage de charbon similaire lors de l'analyse TGA. Ceci vient confirmer que les propriétés thermiques des thermdurcissables époxy biosourcés sont principalement dues à la structure chimique du monomère époxy (**2**) et non du durcisseur. L'utilisation du monomère (**2**) pour la formation de composites biosourcés pourrait trouver des débouchés intéressants dans des applications requérant une résistance aux températures élevées.

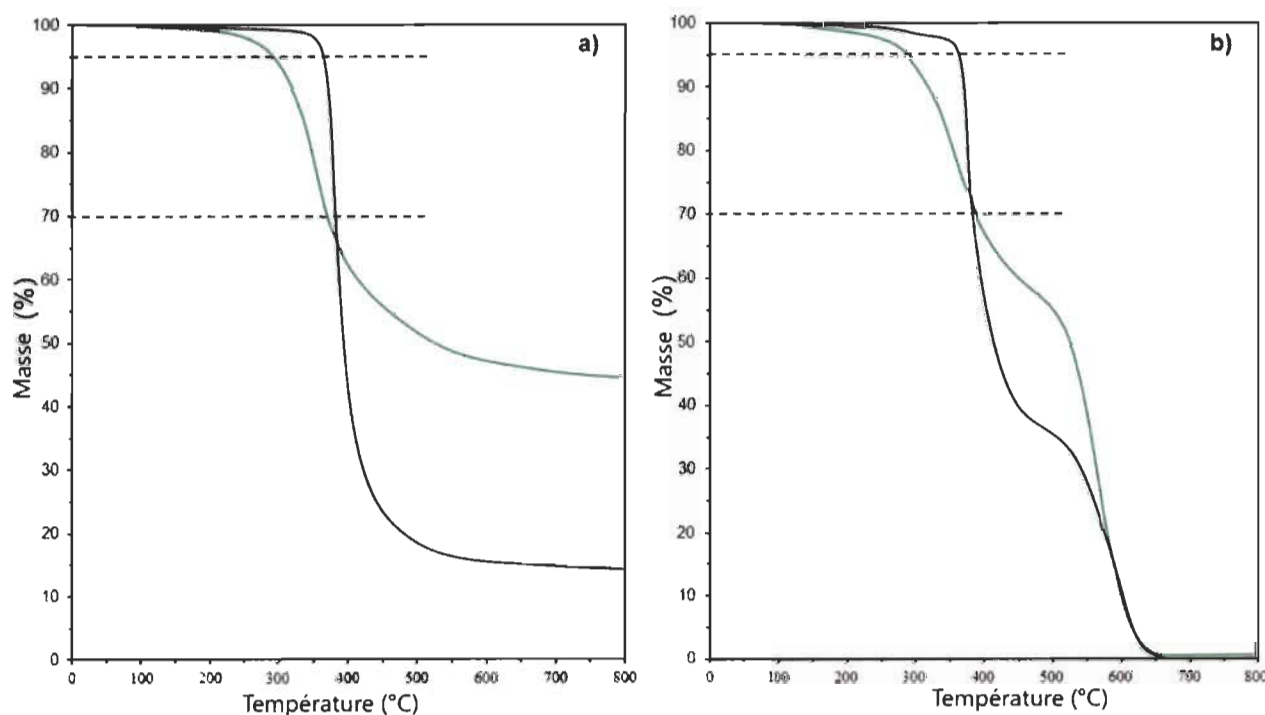


Figure 35 : Thermogrammes TGA des matériaux DGEBA/MDA (spectre noir) et **2**/MDA (spectre vert), sous atmosphère inerte N₂ (a) et air (b).

Propriétés mécaniques

Au moins 5 spécimens indépendants de forme ASTM D-638 (**Annexe 5**) ont été produits pour chaque système époxy afin de caractériser les performances mécaniques dans un test d'élongation à la rupture. Les propriétés mécaniques ont été rapportées dans le **Tableau 6**. La contrainte à la rupture correspond au stress maximum que le matériau peut endurer avant de rompre. Le module de traction ou module de Young (E) traduit quant à lui la rigidité du matériau, et se calcule dans la zone élastique (linéaire) de la courbe contrainte/déformation. Il est défini par le rapport de la contrainte ($\Delta\sigma$) sur l'allongement ($\Delta\varepsilon$). L'estimation du module de Young est donnée dans l'équation 3 suivante :

Équation 3.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

Tableau 6 : Propriétés mécaniques des résines époxy durcies.

Epoxy/MDA	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction (Young) (MPa)	Elongation à la rupture (%)
DGEBA/MDA	81,7 ± 1,0	4106 ± 20	2,6 ± 0,1
2/MDA	70,8 ± 0,8	4726 ± 54	2,0 ± 0,2

Les résultats présentés sont issus de la moyenne de 5 expériences indépendantes avec au moins 3 lots de polymères.

Les propriétés mécaniques en traction des deux systèmes époxy ont été mises en évidence (**Figure 36**). Le réseau époxy à base de DGEBA a démontré une contrainte en traction à la rupture plus élevée que le réseau époxy biosourcé ; avec une valeur de l'ordre de 82 MPa contre 71 MPa pour le système à base de vanilline (**Figure 36 – Tableau 6**). Il s'agit là des valeurs de contrainte mécanique maximale que chaque matériau peut supporter. Cependant, il est à noter que le réseau époxy 2/MDA a montré un module de traction (ou module de Young) plus élevé que celui de son homologue pétrosourcé DDGEBA/MDA, avec des valeurs calculées respectivement de 4,7 GPa et 4,1 GPa (**Tableau 6**). Ces résultats indiquent que le réseau 2/MDA est plus rigide que son analogue commercial, et un allongement à la rupture plus faible ; ce qui permet de conclure quant à la nature rigide du réseau époxy 3-D du système biosourcé. De plus, les propriétés mécaniques

en traction mesurée ici pour le système **2**/MDA sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par *Shibata et al.*¹⁸⁵ Ces derniers ont ainsi mesuré une contrainte à la rupture comprise entre 66,5 et 105,9 MPa en fonction des monomères utilisés ; et un module de flexion compris entre 2,61 et 3,82 GPa. Ces différences peuvent être attribuées à la nature des monomères et des durcisseurs utilisés (quercétine et novolaque phénolique), mais également à l'instrumentation (les auteurs ont travaillé sur des échantillons rectangulaires tandis que nous avons fait le choix d'utiliser les normes standards en vigueur).

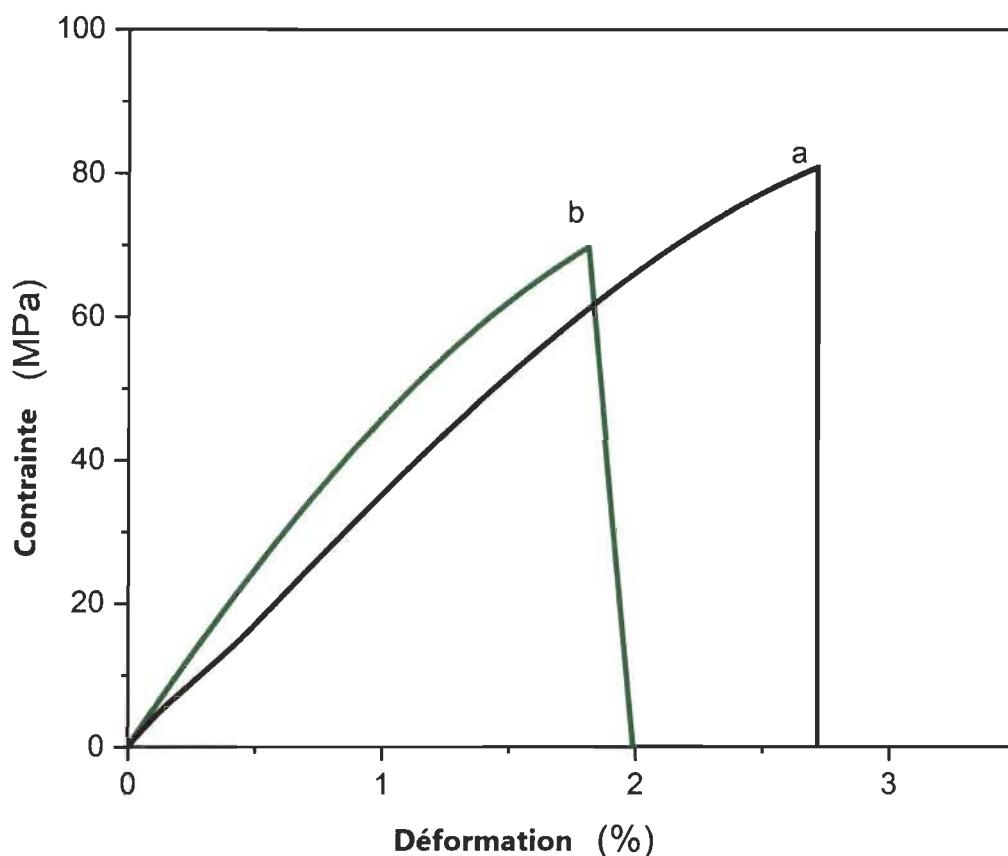


Figure 36 : Courbes de contrainte typiques des systèmes DGEBA/MDA (courbe noire) et **2**/MDA (courbe verte).

De plus, la courbe de contrainte à la rupture en traction du réseau époxy à base de vanilline **2**/MDA décrit une région plastique (non linéaire), où la loi de Hook (équation 3) ne peut pas être appliquée (**Figure 36**). Ce comportement peut être expliqué par un glissement de la chaîne polymère qui peut être favorisé par le diluant non réactif (alcool benzylique) incorporé avant le durcissement (principalement pour obtenir un mélange homogène avant réticulation). Cependant, un module exceptionnel a été obtenu pour les deux réseaux époxy, décrivant ainsi des matériaux rigides.

Comme les monomères ont été durcis avec un agent de durcissement aromatique, le réseau époxy 3-D réticulé est fortement contraint (ou rigide) limitant ainsi l'élongation à la rupture. Les échantillons à partir du prépolymère (2) préparé sans diluant non réactif ont conduit à de mauvaises propriétés en traction, traduisant ainsi une mauvaise réaction de polymérisation. Cela confirme l'importance de l'homogénéité du mélange entre l'agent de durcissement et les monomères époxy ; qui constitue un facteur clé pour obtenir un réseau 3-D aux propriétés mécaniques élevées. Les résultats présentés ici permettent d'envisager d'utiliser le prépolymère (2) pour des applications de revêtements, ou bien de composites par couplage avec des durcisseurs aromatiques.²⁵

Propriétés de surface et comportement à l'hydrolyse

Pour mieux comprendre l'hydrophobicité de ces polymères thermodurcissables, les angles de contact ont été mesurés 10 fois sur un même échantillon (**Figure 37**).

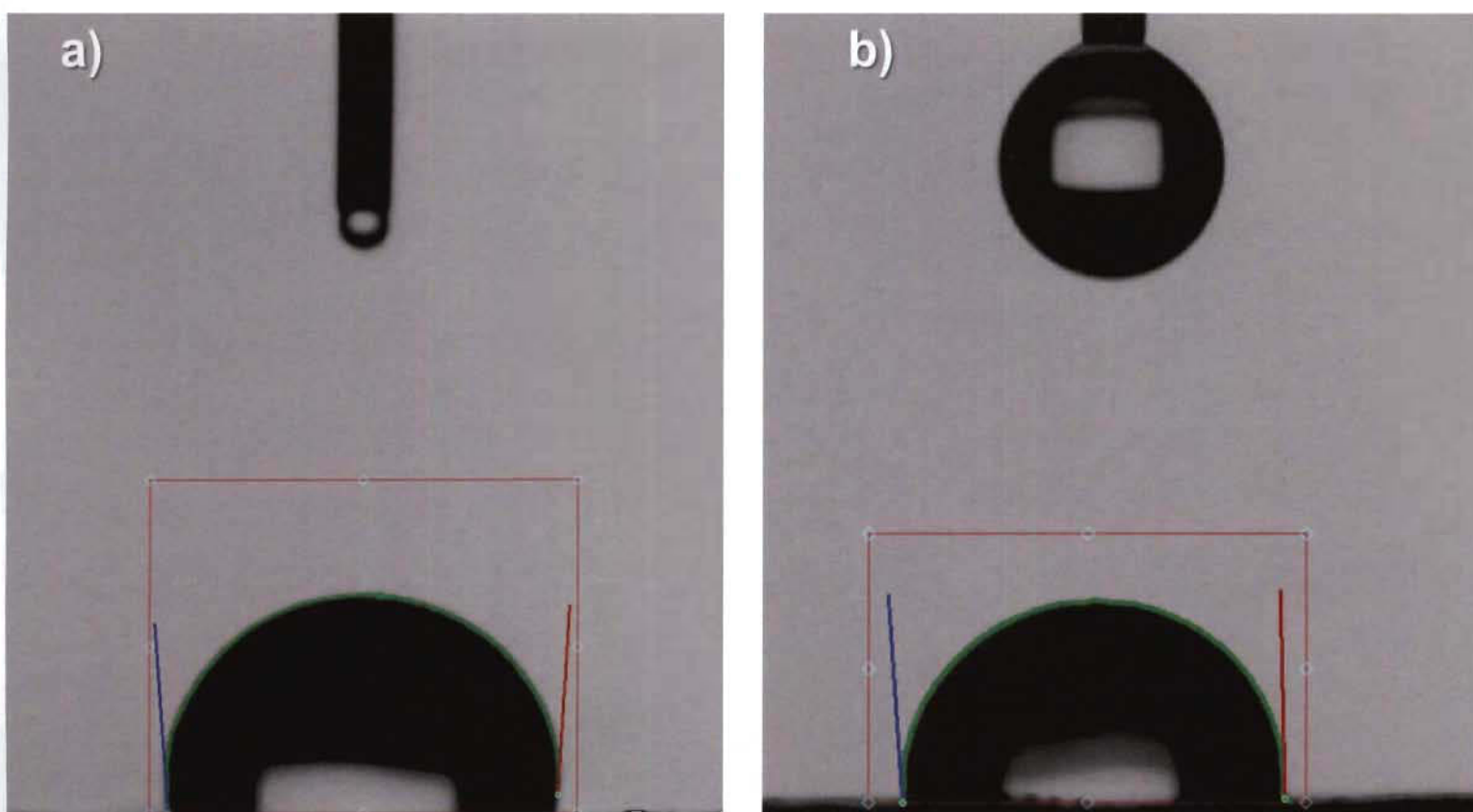


Figure 37 : Images des angles de contact d'une goutte d'eau sur les matériaux époxy durcis : DGEBA/MDA : $95,2 \pm 0,5^\circ$ (a), 2/MDA : $92,4 \pm 0,4^\circ$ (b).

Les thermodurcissables, issus du système prépolymère **2**/MDA, présentent un angle de contact avec l'eau inférieur à celui du système DGEBA/MDA. Nos deux mesures donnent respectivement 92,4° et 95,2°. La légère différence observée entre les deux matériaux ($\approx 3^\circ$) n'est donc pas significative pour ce type d'analyse et les matériaux ont donc un comportement de surface similaire. Malgré tout, les résultats obtenus avec le matériau **2**/MDA (92,4°) restent satisfaisants pour des applications nécessitant une surface hydrophobe et donc capable de démontrer des propriétés anticorrosives (*e.g.* revêtements marins ou sportifs).¹⁸⁸

L'hydrolyse des résines époxy thermodurcies a été réalisée en plaçant les échantillons dans une solution de HCl 3M à 60 °C, et en contrôlant l'évolution de leur masse relative en fonction du temps d'exposition dans la solution acide (**Figure 38**).

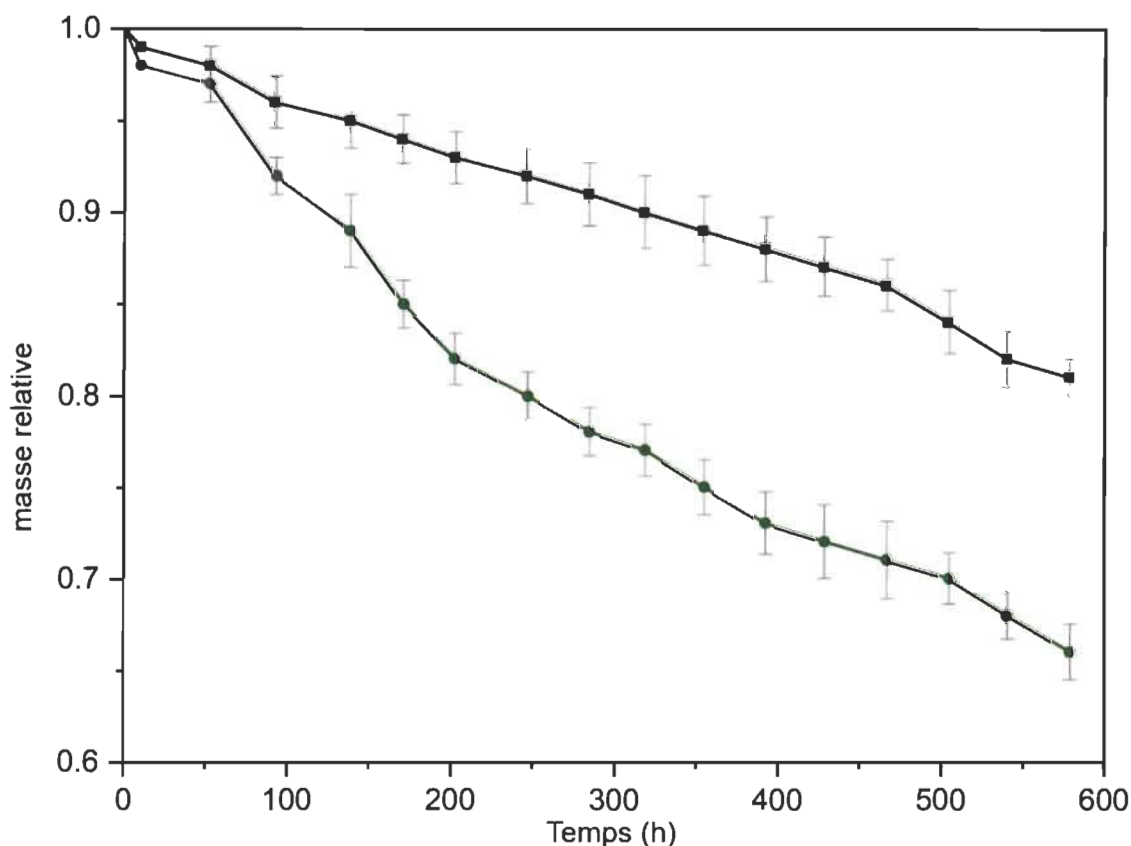


Figure 38 : Evolution de la masse relative des matériaux DGEBA/MDA (courbe noire) et **2**/MDA (courbe verte) ; en fonction du temps d'exposition dans une solution de HCl 3M à 60 °C.

Les données ont montré une diminution de la masse lors de l'incubation avec un comportement linéaire pour les deux systèmes. Il est bien rapporté dans la littérature qu'un système époxy durci avec des amines présente des propriétés anticorrosives élevées envers les solutions acides et basiques.²² On distingue les résines époxy durcies avec des amines qui présentent une bonne résistance aux solutions alcalines, et celles durcies avec un anhydride acide qui montrent une bonne résistance aux solutions acides. Dans notre cas, les systèmes durcis avec des amines aromatiques ont été étudiés durant un mois dans des conditions acides pour évaluer leur stabilité. Au bout de 25 jours, le système DGEBA/MDA présentait une masse résiduelle d'environ 81 %, tandis que la masse résiduelle du système époxy biosourcé **2**/MDA a été mesurée à 66 %. Cette différence peut s'expliquer par la nature chimique différente des deux résines utilisées. En effet, le système à base de vanilline porte des fonctions cétone, o-méthoxy et méthylène qui ne sont pas présentes sur la résine pétrosourcée (DGEBA). Ces fonctions sont plus sensibles en milieu acide, et peuvent donc induire des « points faibles » dans la structure du matériau. Malgré ces résultats inférieurs, il est à noter que la dégradation du matériau **2**/MDA ne libère pas de sous-produits potentiellement dangereux ; au contraire des matériaux à base de DGEBA (*eg.* DGEBA/MDA) qui eux libèrent des molécules de BPA (perturbateurs endocriniens reconnus) lors de leur hydrolyse.¹⁸⁹

Conclusion

Le monomère époxy à base de divanilline (**2**) s'est révélé être une alternative intéressante au DGEBA pour des applications en tant que résine époxy haute performance. Le prépolymère (**2**) peut être facilement produit à l'échelle semi-industrielle (précipitation/filtration) avec une grande pureté. Le monomère époxy à base de divanilline et le monomère époxy commercial ont tous deux été durcis avec une diamine aromatique, le MDA, qui est un agent de durcissement industriel. Pour chacun des matériaux obtenus, les propriétés thermiques et mécaniques ont été caractérisées. Les deux systèmes présentent une température de transition vitreuse (T_g) élevée ($140 \leq T_g \leq 150$ °C – **Tableau 4**) et une résistance à la traction (module d'Young) supérieure à 4 GPa (**Tableau 5**). La dégradation thermique du système époxy biosourcé **2**/MDA a montré une masse résiduelle élevée, de l'ordre de 50 %, potentiellement dû à la formation de charbon. De plus, il nous a été possible de produire des spécimens standardisés de manière reproductible (synthèse et propriétés), ce qui est un des enjeux majeurs en chimie des polymères. Malheureusement, la forme solide des monomères à température ambiante et le point de fusion élevé peuvent réduire l'intérêt industriel du monomère (**2**), l'industrie cherchant avant tout des résines visqueuses à température ambiante

et possédant une faible température de polymérisation pour permettre d'utiliser le processus d'injection. Des recherches approfondies sont nécessaires afin de résoudre les problèmes rencontrés, par exemple en faisant appel à des diluants réactifs comme le glycérol époxydé, ou en jouant sur la nature du durcisseur (*e.g.* quercétine¹⁸⁵ ou bisfurfurylamine¹⁸⁸). Une autre possibilité à explorer serait la modification de la vanilline en vanillylamine, afin de développer des matériaux 100% à base de vanilline. Malgré tout, le monomère di-vanilline (**2**) pourrait être un substitut crédible au DGEBA pour la formation de matériaux époxy solides, utilisables dans des domaines tels que l'isolation électrique ou l'aérospatiale.

Synthèse de bases de Schiff

Dans le but de produire une résine époxy avec une viscosité similaire au DGEBA (contrairement à la molécule **2**), la synthèse de bases de Schiff renouvelables avec la vanilline (Va) comme monomère a donc été entreprise. Les bases de Schiff sont généralement issues de la condensation entre une amine primaire et une fonction aldéhyde. Ces molécules ont démontré un intérêt particulier dans divers secteurs comme ceux des antifongiques ou des antibactériens.¹⁹⁰ De plus, ces molécules sont aussi utilisées en tant qu'auxiliaires chiraux pour des synthèses de molécules asymétriques.¹⁹¹ Cependant, peu d'articles décrivent la synthèse de monomères époxy de base de Schiff issus de la vanilline.^{192,193,194}

Synthèse des dimères de vanilline

Les bases de Schiff (ou dimères de vanilline) ont été synthétisées selon un processus « one-pot » dans l'éthanol et sans catalyseur. Ce solvant a été choisi étant donné sa nature renouvelable et a permis d'obtenir différents produits solides, purs, et avec de hauts rendements (**Figure 39 - Tableau 7**). Deux équivalents de vanilline Va ont été mis en solution avec différentes amines

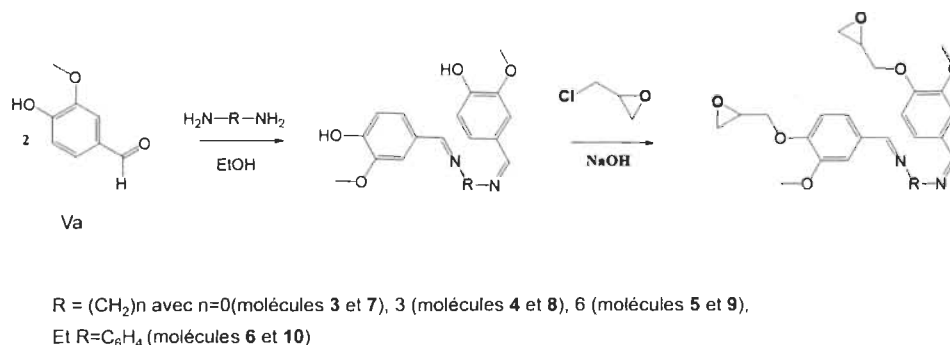


Figure 39 : Schéma général des monomères époxy de type base de Schiff synthétisés.

aliphatiques ou aromatiques. La structure des molécules issues de ces condensations ainsi que les réactions de glycidylation correspondantes ont été résumées dans la **Figure 39**.

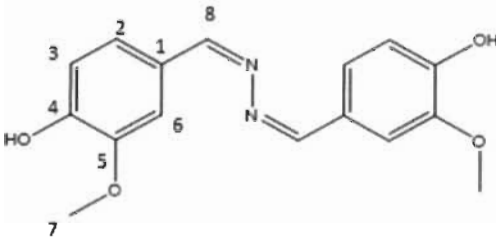
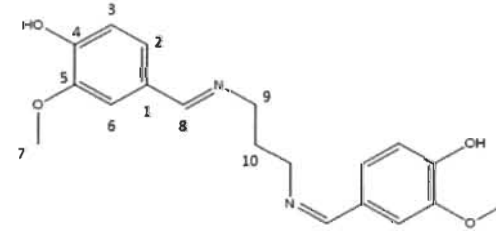
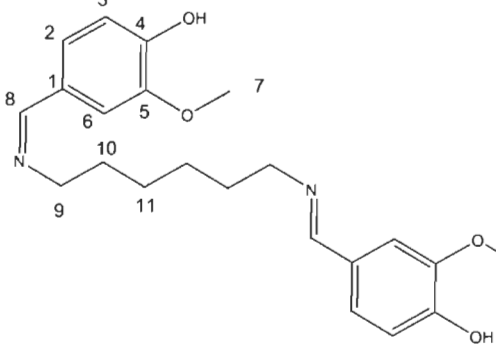
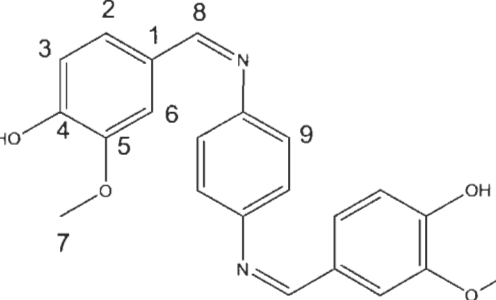
La synthèse du monomère (**3**) a été réalisée selon une version modifiée du protocole de *Yang Qu et al.*¹⁹⁵ Dans notre cas, la réaction de condensation a été réalisée en ajoutant l'amine goutte à goutte au milieu réactionnel et sans dilution dans le solvant (dans notre cas nous avons utilisé l'éthanol, contrairement aux auteurs qui eux avaient favorisé le méthanol); puis le milieu réactionnel a été 6 heures à reflux (*Yang Qu et al* chauffaient à reflux pendant 1 heure). Le rendement obtenu est supérieur à celui obtenu *Yang Qu et al.*¹⁹⁵ (96 vs 68 %); ce qui peut s'expliquer par un temps de réaction 6 fois plus long dans notre protocole. Dans chaque cas (composés **3-6**), on obtient un produit solide qui est ensuite lavé avec de l'éthanol à froid. On obtient ainsi des rendements variés entre 89 et 96 % en fonction de la diamine employée (**Tableau 7**). Il est intéressant d'observer que dans le cas où des amines aromatiques sont employées, la réaction doit être prolongée jusqu'à 24 h à reflux. Cet aspect a été attribué au caractère moins nucléophile des amines aromatiques, puisque le doublet non liant des fonctions amines se trouve délocalisé et par conséquent moins disponible. Il est à noter que bien que plusieurs diamines aient été préalablement sélectionnées (≈ 12), seules 4 ont été retenues pour des raisons de disponibilité commerciale, de prix et de l'origine biosourcée potentielle. Pour chaque base de Schiff synthétisée, sa structure chimique a été confirmée par analyses FT-IR, RMN ^1H , ^{13}C , et par spectroscopie de masse (**Annexes 6 à 9**).

Pour chacune des bases de Schiff synthétisées (**3-6**), la formation de la fonction imine a pu être aisément confirmée par l'analyse RMN ^1H (**Figure 40**). Afin de ne pas surcharger le manuscrit, seul l'exemple du composé **3** est décrit ici. Cependant, la méthodologie reste la même pour les autres composés (**4-6**). La formation de la base de Schiff a pu être observée via le spectre proton, le signal caractéristique de l'aldéhyde à 9,81 ppm disparaissant après réaction (**Figure 40**). De plus, on observe un signal caractéristique du proton imine à 8,51 ppm (**Figure 40 - H8**); ce qui prouve la complète disparition de la vanilline Va au profit de la formation du composé (**3**).

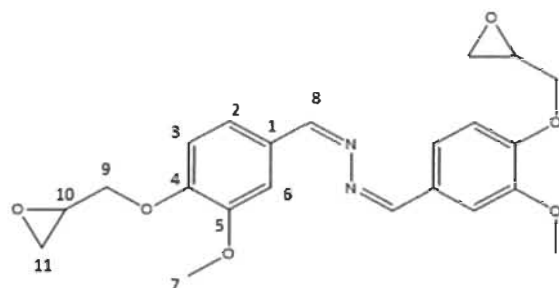
Le signal à 3,84 ppm correspond aux protons méthoxy H7 (**Figure 40**). Les signaux ^1H caractéristiques du cycle benzénique sortent comme attendu dans la région comprise entre 7,8 et 6,7 ppm, et ont été attribués en fonction de leurs couplages respectifs. Les analyses carbone, infrarouge ainsi que la masse confirment également la structure (**Annexes 6 à 9**), et sont en accord

avec les résultats publiés par l'équipe de de *Sengottuvelu Dineshkumar et al.*¹⁹⁶ Les mêmes analyses ont été réalisées sur les composés (4) à (6), confirmant les structures attendues (**Annexes 6 à 9**).

Tableau 7 : Numérotation et structures des différentes bases de Schiff synthétisées.

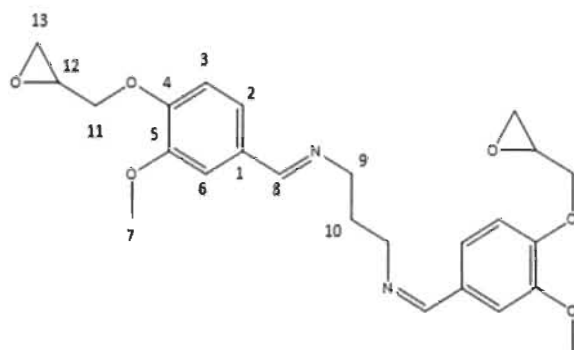
Annotation	Structure	Bras espaceur	Rendement
3		<i>azinediamine</i>	96 %
4		<i>n-propyldiamine</i>	94 %
5		<i>n-hexyldiamine</i>	89 %
6		<i>p-phenylenediamine</i>	96 %

7

*azinediamine*

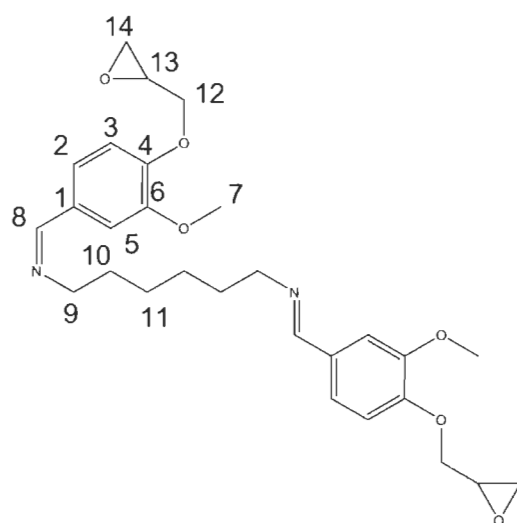
85 %

8

*n-propyldiamine*

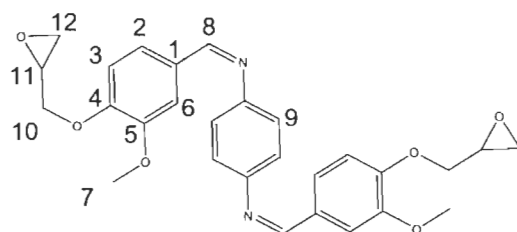
92 %

9

*n-hexyldiamine*

95 %

10

*p-phenylenediamine*

80 %

Il est intéressant de noter que les bases de Schiff possédant un bras espaceur de type aliphatique se sont moins bien conservées malgré les précautions prises, et semblent plus hygroscopiques. Il est possible que l'instabilité observée soit ainsi due à un phénomène d'hydrolyse de la fonction imine. Ainsi, les rendements pour les molécules (7) à (10) peuvent être surévalué car les molécules ne sont pas pures. De plus, tout comme le monomère (2) la forme (E) semble majoritaire pour les bases de Schiff produit dans ces travaux de par l'encombrement stérique des molécules. L'ion moléculaire correspondant des molécules (3), (4), (5) a été mesuré à partir du signal avec un m/z de 301, 343, 385 (**Annexe 8**).

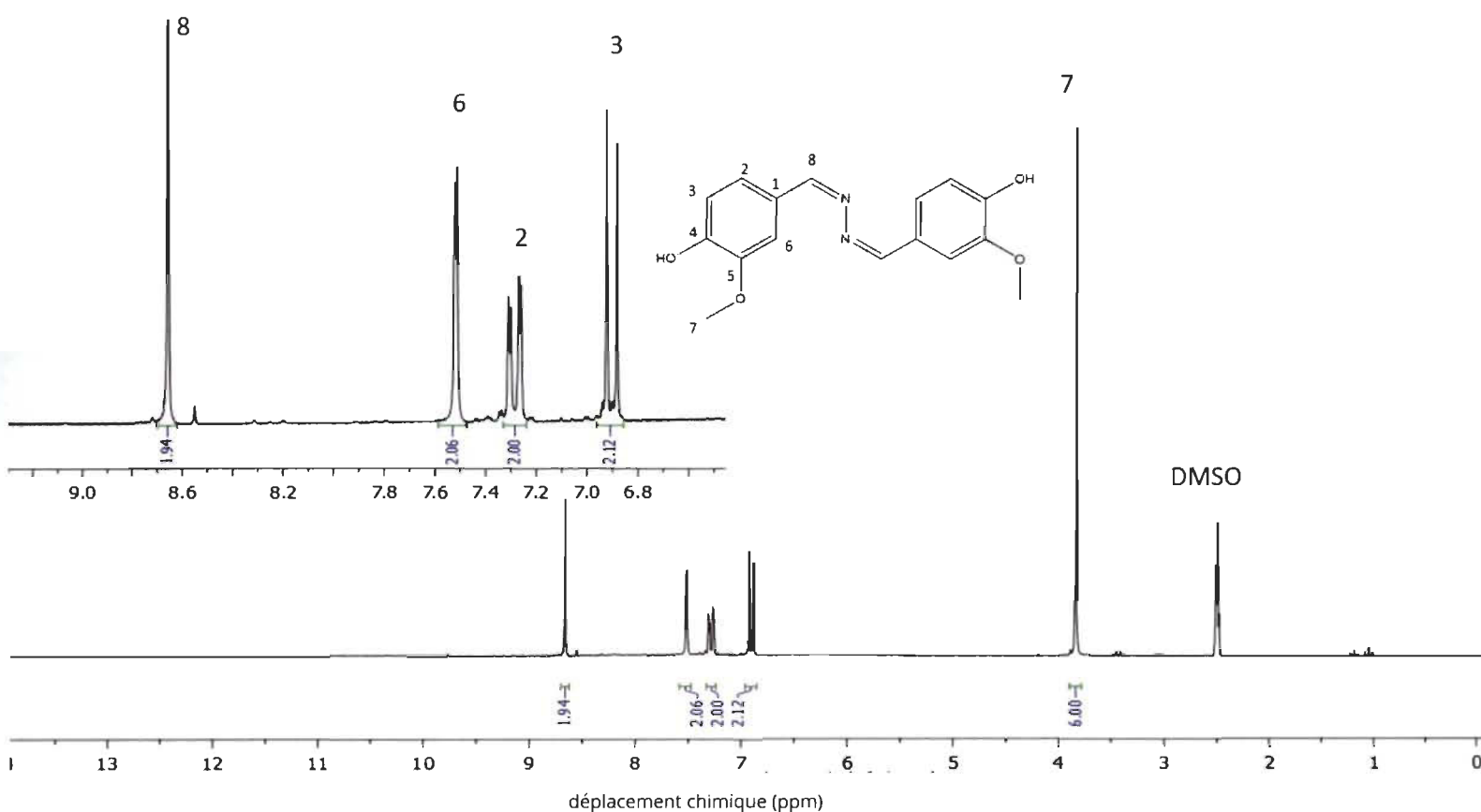


Figure 40 : Spectre RMN ^1H de la molécule (3) dans le DMSO-d_6 .

Glycidylation des dimères de vanilline

Dans un second temps et après confirmation des structures obtenues, la glycidylation des bases de Schiff a été réalisée. Le même protocole a ainsi été utilisé pour chacune des bases de Schiff obtenue : l'imine est mise en présence de 0,1 équivalent de catalyseur TEBAC, ceci afin de favoriser la forme du phénolate. On ajoute ensuite un grand excès d'épichlorhydrine (10 équivalents) pour empêcher la formation d'oligomères. Enfin, deux équivalents de NaOH dans du méthanol sont ajoutés pour favoriser la fermeture des cycles époxy, induisant la formation de monomères époxy. La réaction est alors mise à reflux à 90 °C durant 3 heures, avant d'être refroidi à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors lavé à l'acétate d'éthyle et passé à l'évaporateur afin d'éliminer les résidus d'épichlorhydrine restants. Les composés (7) à (10) sont obtenus sous la forme d'une résine visqueuse, avec des rendements allant de 80 à 95 % (**Tableau 7**). Cependant, la trace résiduelle de solvant et l'hydrolyse de molécules peuvent surestimer les résultats.

Les structures chimiques des bases de Schiff glycidylées ainsi obtenues ont été caractérisées par FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C. Les résultats sont présentés dans la **Figure 41** et dans les **annexes 6** et **10-12**. En accord avec le brevet de WEBSTER, Dean C et al.¹⁹⁷ l'hydrolyse de la fonction imine est un phénomène qui semble inévitable, réduisant ainsi le potentiel commercial de ces molécules. Cependant, une méthode de synthèse développée à l'interne en partenariat avec Kémitek permet de contourner en partie ce problème en réalisant théoriquement la synthèse en milieu anhydre. Malheureusement, dans notre cas il n'a pas été possible de réaliser les synthèses dans de telles conditions par manque de matériel adéquat (absence de rampe à vide, de solvants anhydres et de toute possibilité de travailler en atmosphère inerte). Le phénomène d'hydrolyse a donc eu lieu sur nos composés, limitant l'interprétation des spectres RMN. Malgré tout, la combinaison des différentes analyses nous semble pouvoir confirmer les structures obtenues.

Comme le présente la **Figure 41**, la glycidylation des résines époxy portant le groupe azométhine (7) a été confirmée par l'apparition des signaux caractéristiques des groupements époxy H10 et H11. Ainsi, les deux protons de la fonction phénoxyméthylène (H10) ont été observés à 3,75 ppm ; tandis que les protons du groupe époxy (H11) ont été observés à 2,86 et 2,73 ppm. Les protons H9 quant à eux ont été observés séparément à 4,38 et 3,89 ppm. Cette différence de déplacement chimique entre les protons H9 et H11 peut s'expliquer en raison de la différence de conformation,

un proton est proche de l'atome d'oxygène au niveau du groupe époxy, ce phénomène a déjà été observé avec la molécule (2). Le signal à 3,84 ppm a lui été attribué aux protons du groupe méthoxy. Malheureusement, de l'eau résiduelle formée pendant la réaction d'époxydation est restée piégée, et a ainsi entraîné une hydrolyse partielle de l'imine en aldéhyde. Ceci a pu être observé en RMN sur les composés (8) et (9) (chaînes aliphatiques à 3 et 6 carbones), comme le montrent les spectres présentés en annexes avec l'apparition du signal caractéristique des aldéhydes à 9, 81 ppm en RMN du proton et 196 ppm en RMN du carbone (**Annexes 10 et 11**).

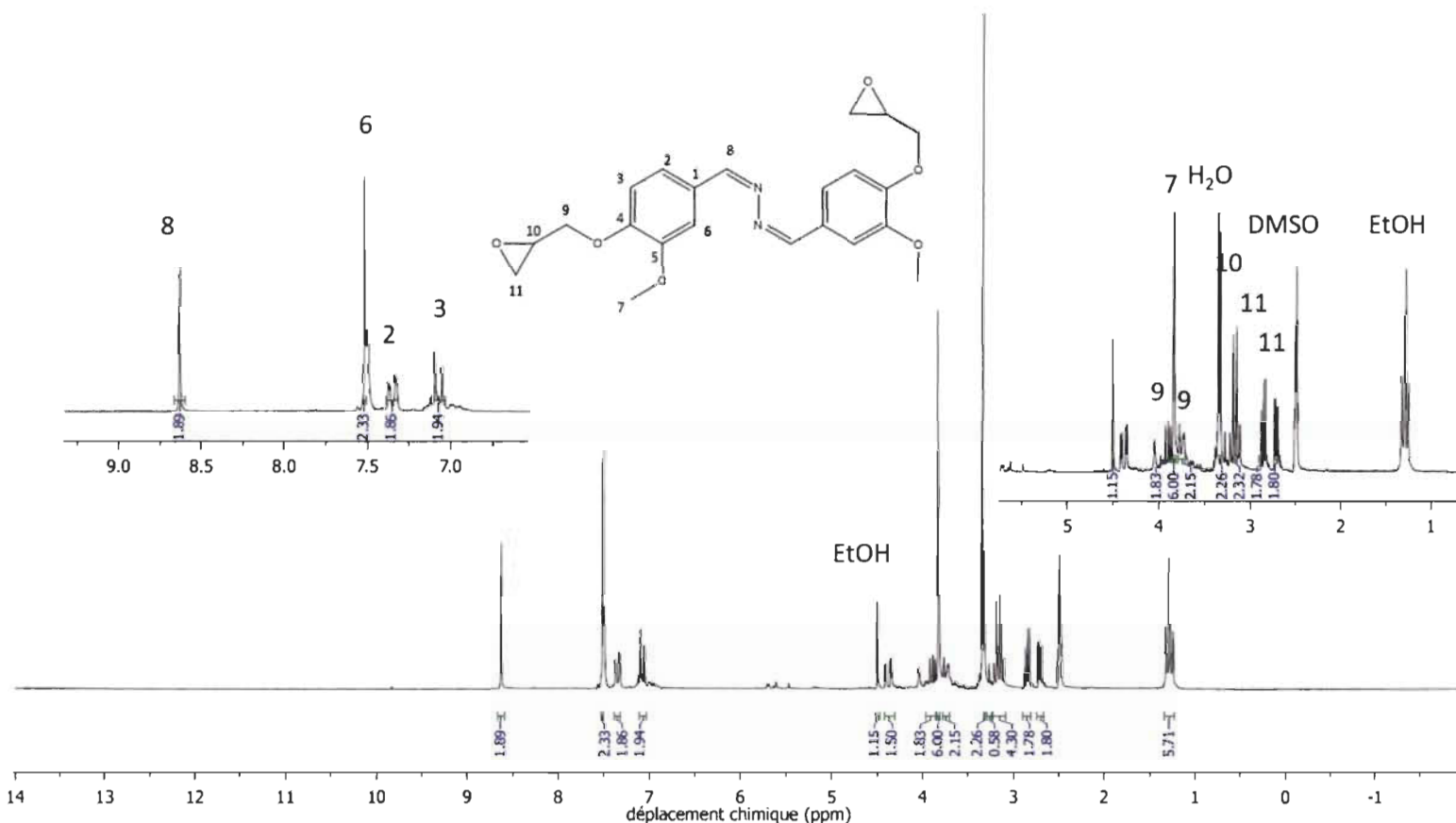


Figure 41 : Spectre RMN ^1H de la molécule (7) dans le DMSO-d_6 .

De plus, plusieurs traces de solvants sont également présentes dans certains des échantillons. La raison en est matérielle. En effet le laboratoire où les expériences ont été réalisées ne disposant pas d'un vide assez puissant, il nous a été impossible d'éliminer totalement l'épichlorhydrine par évaporation. C'est pourquoi nous avons fait le choix de laver successivement les produits obtenus (7-10) avec, de l'éthanol afin d'éliminer toutes traces d'ECH. Bien que ces tentatives de purification aient fonctionné, on retrouve malheureusement des traces de ces divers solvants dans

certaines spectres RMN proton et carbone, limitant une fois encore une interprétation complète. Cependant, les différents indices obtenus à la fois par les analyses RMN mais également FT-IR et MS (*via* l'ion moléculaire) des molécules semblent converger vers les structures attendues (**Annexes 6, 10-12**). L'observation de l'ion moléculaire ($M+H^+$) correspondant des molécules (7), (8), (9) observé à partir du signal avec un m/z de 413, 455, 497 (**Annexe 12**). Il est à noter que pour les composés (6) et (10) (amine aromatique) l'ion moléculaire n'a pas pu être observé directement en spectroscopie de masse (**Annexe 12**), seulement sous la forme de fragments. Par exemple, dans le cas du composé (10) le signal avec un m/z de 419 pourrait être dû à la perte d'un bras époxyde et à l'ouverture du second bras (**Annexe 12**).

La **Figure 42** présente les spectres FT-IR des différentes formes de la molécule obtenue par combinaison de la vanilline avec l'hydrazine. Le spectre noir représente la base de Schiff (composé 3), le spectre rouge représente la molécule glycidylée (7) et enfin le spectre bleu représente le composé polymérisé en présence de diéthylènetriamine (DETA) car ces résines sont fluides à température ambiante. Tout d'abord, on peut observer la disparition de la bande de vibration caractéristique de l'aldéhyde conjugué de la vanilline ($-C=O$) à 1660 cm^{-1} , ce qui est en accord avec la formation de l'imine et avec les spectres RMN (**Figure 41**). On observe également dans chacun des trois spectres des signaux caractéristiques des fonctions imines dans la région entre 1620 et 1630 cm^{-1} . Ce premier résultat vient renforcer l'interprétation du spectre proton (**Figure 41**), démontrant ainsi la complète conversion de la vanilline. Dans un second temps, on peut voir la disparition du signal aux alentours de 3400 cm^{-1} , caractéristique des fonctions hydroxyles. Ce phénomène est dû à la réaction avec l'épichlorhydrine afin de former le produit glycidylé (7). Dans le même temps on voit apparaître un signal à 910 cm^{-1} , attribué aux groupes époxy. Bien que les déformations C-H des arènes puissent aussi être attribuées dans cette région, il est communément admis dans la littérature que ces signaux sont le signe de la présence des fonctions époxy formées.^{185,198} Les signaux à $3000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ et 1500 cm^{-1} ont quant à eux été attribués respectivement aux vibrations des C-H et C=C aromatiques.¹⁶⁹

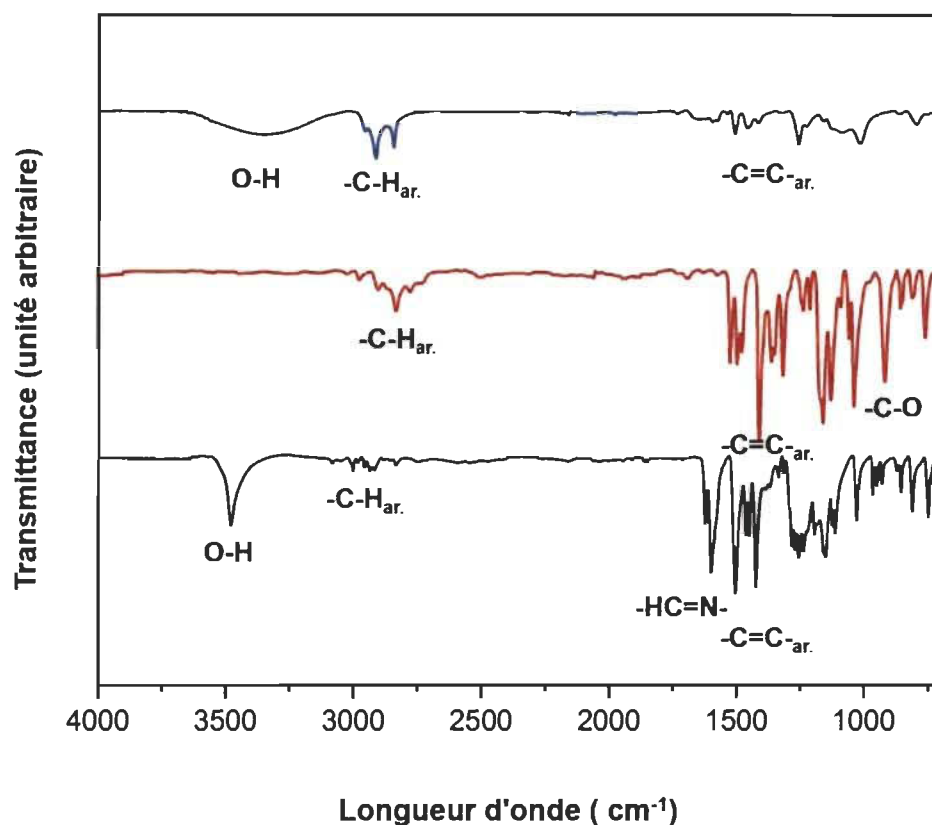


Figure 42 : Superposition des spectres FT-IR des molécules (3) (spectre noir), (7) (spectre rouge), et enfin du produit polymérisé 7/DETA (spectre bleu).

Afin de vérifier la réactivité du monomère (7), ce dernier a été mis en présence d'un durcisseur, le diéthylènetriamine (DETA). La réaction entre ces deux composés avait pour but de produire un réseau tridimensionnel, confirmant ainsi la présence de ponts époxy (**Figure 42**, spectre bleu). La synthèse utilisée est détaillée dans le paragraphe suivant. On constate sur le spectre bleu la disparition de la vibration attribuée aux groupes époxy (910 cm^{-1}),^{185,198} ce qui concorde avec la formation d'un réseau tridimensionnel et la réaction avec le durcisseur aminé. De plus, l'apparition d'une bande de vibration caractéristique à 3350 cm^{-1} peut être attribuée aux groupements hydroxyles formés suite à l'ouverture du cycle, venant conforter un peu plus l'hypothèse d'une polymérisation. Cependant, au vu de la forme aplatie de la vibration, il n'est pas possible d'exclure la présence d'eau résiduelle en surface du matériau.

Propriétés et production des polymères

Plusieurs formulations ont été réalisées en utilisant des résines époxy commerciales (DGEBA) et biosourcées (composés **7-10**). Afin de formuler les matériaux avec un durcissement optimal, la masse d'amine a été calculée à l'aide de **l'équation 1**. Le poids équivalent d'hydrogène d'amine (AHEW) et le poids équivalent d'époxy (EEW) représentent la quantité de produits nécessaire pour un équivalent de la fonction réactive, cette dernière valeur étant établie par titrage.

Équation 1.

$$m_{amine} = \frac{AHEW}{EEW} \times m_{epoxy}$$

Propriétés rhéologiques

Tout d'abord il est à noter que de par la nature solide du monomère (**2**) (p.f.=130 °C) il ne nous a pas été possible de mesurer ses propriétés rhéologiques. En revanche, les résines époxy **7 à 10** étant fluides à température ambiante, leurs valeurs de viscosité ainsi que l'équivalent époxy (EEW) ont pu être mesurées par titrage colorimétrique. Ces deux propriétés correspondent à la capacité de formulation de la résine avant l'emploi du durcisseur.¹⁶⁹ De plus, une faible viscosité à température ambiante est essentielle dans une perspective de formulation de composite (**Annexe 15**). Afin de doser l'EEW, une faible proportion de résine époxy est solubilisée dans un solvant organique, la méthylisobutylcétone. Juste avant de réaliser l'expérience, on ajoute à la solution obtenue de l'acétique glacial (10 mL) et une solution d'HBr qui va servir d'agent de titrage. Enfin, on ajoute quelques gouttes de violet de méthyle, qui va servir d'indicateur coloré. La même expérience a été réalisée avec une résine commerciale, le DGEBA à titre de comparaison. Les résultats obtenus sont indiqués dans le **Tableau 8**. De manière surprenante, on observe dans le cas des composés portant un bras espaceur de type aliphatique (**8 et 9 – Tableau 8**) que plus la taille de la chaîne augmente et plus la viscosité à température ambiante diminue. Cette observation s'explique facilement par une plus grande sensibilité à l'hydrolyse de ces composés, ce qui entraîne une diminution de l'EEW et de la viscosité et explique les écarts obtenus avec les valeurs théoriques attendues (**Tableau 8**). De plus, comme décrit plus haut, les composés **8 et 9** ont montré un caractère hygroscopique, ce qui entraîne une apparition d'eau qui va à la fois entraîner l'hydrolyse des imines, mais également diminuer la viscosité par un phénomène de dilution. Enfin, on observe

des viscosités similaires pour les composés (7) et (10) (bras de type hydrazine et aromatique) avec la molécule de référence (DGEBA) (**Tableau 8**). Il s'agit là d'un paramètre crucial pour la production de composites par injection de résine.

Tableau 8 : Propriétés rhéologiques et physiques des monomères époxy.

Monomère époxy	Viscosité à		
	21 °C (Cps)	EEW th. (g.eq)	EEW exp. (g.eq)
DGEBA	21600	170	171
7	22650	206	200
8	9850	227	175
9	6430	235	160
10	17740	244	230

Production des polymères

La production des polymères a été réalisée de la même manière pour les résines époxy (7) à (10) ainsi que pour la résine commerciale DGEBA. Les résines (visqueuses) sont mélangées à température ambiante avec un équivalent stœchiométrique de diéthylènetriamine ou DETA (durcisseur) dans un bécher pendant environ 5 minutes, puis versées dans un moule en silicone de forme ASTM D638 (**Annexe 5**). Elles sont ensuite durcies pendant 24 heures à température ambiante, puis démoulées avant d'être de nouveau post-durcies à 60 °C pendant 24 heures.

Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des polymères produits ont été contrôlées par des analyses DSC, DMA et TGA. Le premier balayage par DSC est principalement utilisé pour éliminer les solvants résiduels et effacer l'historique thermique du polymère. Le deuxième passage quant à lui a permis de mettre en évidence un pic endothermique, nous permettant ainsi de déterminer la température de transition vitreuse (Tg).¹⁹³ Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 9**, et le thermogramme DSC des polymères issus de la résine (7) et de la résine commerciale sont présentés sur la **Figure 43 et Annexe 13**. La Tg est un paramètre majeur pour les matériaux thermodurcissables dans les applications de revêtement et de composites.²⁷ En ce qui concerne les

polymères réticulés, elle est étroitement liée à leur densité de réticulation et à la rigidité de la structure de la chaîne polymère. Une fois cette valeur atteinte, le polymère devient moins cristallin et ses propriétés mécaniques diminuent.

Tableau 9 : Transition vitreuse mesurée par DSC et propriétés viscoélastiques mesurées par DMA pour chacun des polymères produits.

Polymère	T _g (°C)	T _α (°C)	Tan delta	E' (GPa)
DGEBPA/DETA	113	111	0,81	3,117
7 /DETA	80	78	0,84	3,053
8 /DETA	113	112	0,82	3,490
9 /DETA	105	101	0,91	1,961
10 /DETA	117	125	0,62	2,118

T_g mesurée *via* DSC ; T_α, Tan delta, et E' mesurés *via* DMA. Les Tan delta indiqués dans le tableau correspondent aux températures de la colonne des T_α.

Comme le présente le Tableau 9, les polymères époxy présentent tous une T_g allant de 80 à 117 °C. Le système 7/DETA réticulé présente la T_g la plus faible (80 °C) tandis que le polymère 10/DETA présente la T_g la plus élevée (117 °C). Ces résultats peuvent s'expliquer par la nature des bras espaceurs. En effet, le polymère 10/DETA possède un bras espaceur de type aromatique et donc rigide, qui va diminuer la mobilité à l'intérieur du polymère et donc augmenter la température de transition vitreuse. Une autre raison vient du poids moléculaire. Dans le cas des chaînes droites, ce qui est notre cas, une augmentation du poids moléculaire entraîne une augmentation de la T_g, ce qui explique les températures croissantes observées avec les résines (7) à (10). De manière surprenante, le composé 9/DETA présente une T_g plus faible que son analogue 8/DETA. Ce résultat ne peut pas s'expliquer par une plus grande flexibilité de la chaîne alkyle, les travaux de Srikanth¹⁹⁹ ont démontré que le nombre de carbone de la chaîne alkyle n'influence pas la T_g. Ceci peut être dû au fait que la résine (9) est plus hygroscopique que la résine (8) et de ce fait attire plus de molécules d'eau. L'augmentation de la teneur en humidité entraîne la formation de liaisons hydrogène avec les chaînes polymères, ce qui augmente la distance entre ces chaînes. Ceci a pour conséquence d'augmenter le volume libre et de diminuer la T_g.

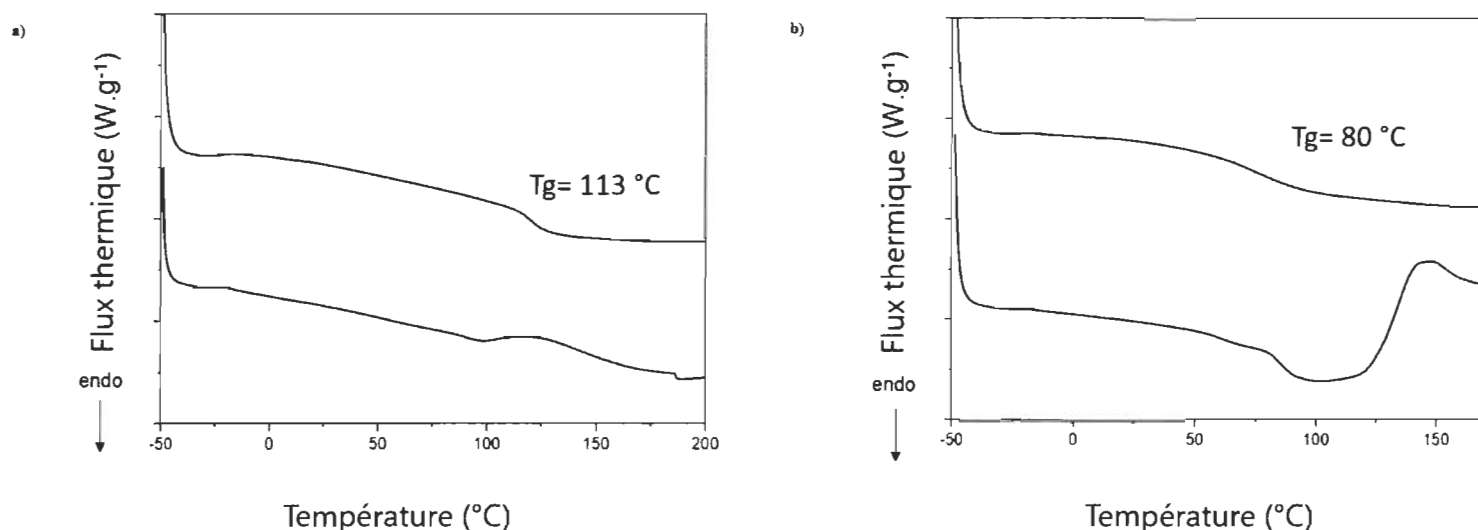


Figure 43 : Thermogrammes DSC des polymères DGEBA/DETA (a) et 7/DETA (b).

Enfin, une réactivité faible des résines vis-à-vis de l'agent durcisseur, l'instabilité des résines ou encore le volume libre sont des possibilités à ne pas écarter. Il serait intéressant de faire réaliser des analyses plus poussées des différents matériaux obtenus (RMN du solide et cristallographie), et de réaliser des polymérisations avec d'autres amines.

On peut noter que deux composés présentent des propriétés proches du polymère formé avec la résine commerciale (**Tableau 9**). C'est en particulier le cas du polymère formé à partir de la résine (8), présentant des valeurs de T_g et d'E' similaires à celles obtenues avec le DGEBA. La résine (10) semble également être un candidat prometteur, bien que son E' semble plus faible, peut-être de par sa grande rigidité. Les propriétés viscoélastiques ont été analysées par DMA. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 9**, et les thermogrammes correspondants sont dans la **Figure 44** et l'**Annexe 14**.

Dans le cas des polymères issus des résines biosourcées (7) à (10), les T_α varient de 78 à 125 °C (**Tableau 9**). Comme attendu, on retrouve un comportement similaire à celui observé avec les analyses DSC ; puisque DMA et DSC permettent de représenter la même propriété *via* des indicateurs différents (respectivement T_g et T_α). Les T_g et T_α décrivent la température à laquelle les chaînes de polymères, dans les régions amorphes, commencent à coordonner des mouvements à grande échelle. Les résines (8) et (10) sont de nouveau celles présentant les propriétés les plus proches de celles de la résine DGEBA (**Tableau 9**).

En ce qui concerne le module de stockage (E'), celui-ci a été mesuré à 3,117 GPa pour le réseau à base de DGEBA ; et il varie entre 2,118 et 3,490 GPa pour les thermodurcissables époxy à base de vanilline (**Tableau 9**, composés **7-10**). Comme attendu, le polymère **8**/DETA présente des caractéristiques proches du polymère issu de la résine commerciale. Plus surprenant, on observe que le polymère **7**/DETA possède lui aussi un module de stockage proche de celui du DGEBA/DETA (**Tableau 9**), tandis que les polymères **9**/DETA et **10**/DETA ont des valeurs plus faibles. Pour ces derniers, cette observation pourrait être due à un manque d'homogénéité de la réticulation induisant un plus faible « *cross-linking* » ou réticulation.

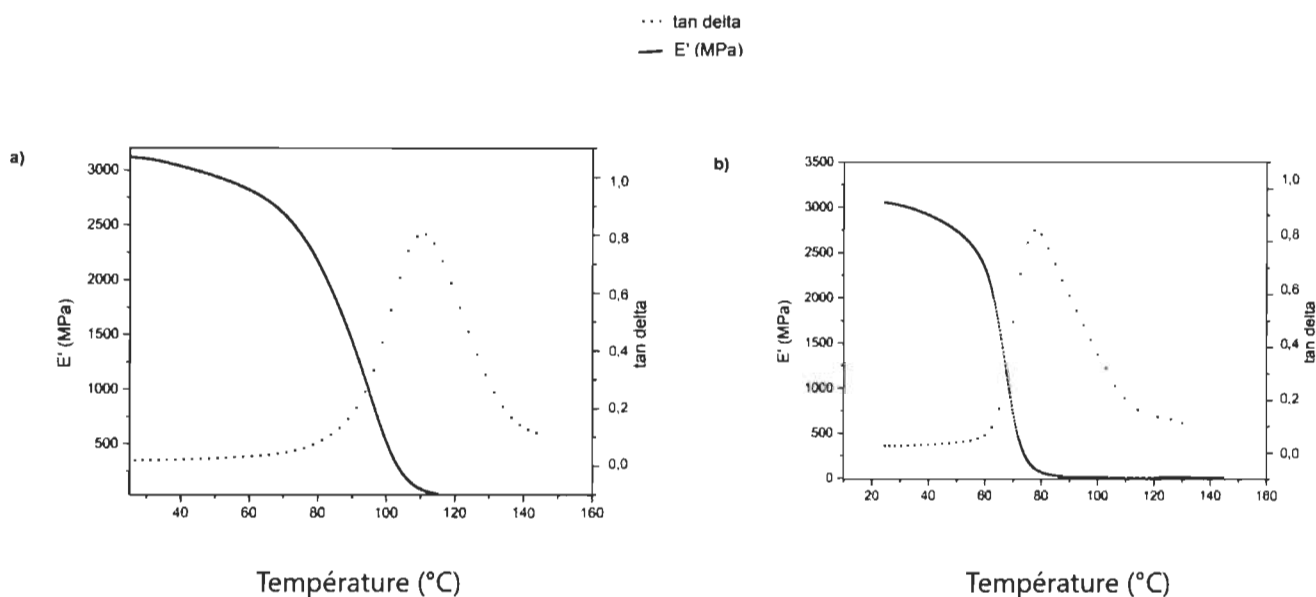


Figure 44 : Thermogrammes DMA des polymères époxy DGEBA/DETA (a) et 7/DETA (b)

Le $\tan \delta$ est le rapport entre le module de perte et le module de stockage. Il décrit donc comment un matériau peut absorber et disperser de l'énergie.¹⁶⁹ Il est intéressant de noter que l'intensité du pic $\tan \delta$ du polymère **10**/DETA est relativement faible (0,62) tandis que le pic $\tan \delta$ du polymère **9**/DETA est très élevé (0,91) (**Tableau 9**). Cette caractéristique a été attribuée à la densité de réticulation des réseaux formés avec le durcisseur DETA. Un matériau à faible densité de réticulation tel que **9**/DETA va être capable de disperser plus d'énergie par déformation. Au contraire, le polymère **10**/DETA, qui présente un $\tan \delta$ faible, est lui capable de stocker de l'énergie ce qui peut s'expliquer par sa structure aromatique. Enfin, les composés **7**/DETA et **8**/DETA présentent des $\tan \delta$ similaires à celui mesuré pour le polymère DGEBA/DETA ; ce qui est en accord avec les observations réalisées lors des analyses DSC et DMA.

Les comportements de dégradation thermique des réseaux époxy à base de vanilline et de BPA ont été étudiés par analyse thermogravimétrique (TGA). Ces études ont été menées à la fois sous atmosphère inerte (N_2) et sous atmosphère oxydante (air). Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 10** et la **Figure 45**. Le comportement de décomposition thermique a permis une estimation statistique de l'indice de résistance à la chaleur (T_s) comme indiqué dans l'**équation 2** et reporté dans le **Tableau 10**.

Tableau 10 : Analyses TGA des polymères produits sous air et sous atmosphère inerte (N_2).

Polymère	$T_{d5\%}$ (°C)		$T_{d30\%}$ (°C)		T_s (°C)		Masse résiduelle (%)
	<i>Air</i>	N_2	<i>Air</i>	N_2	<i>Air</i>	N_2	N_2
DGEBPA/DETA	330	329	352	353	168	168	8
7/DETA	220	222	305	294	132	130	28
8/DETA	249	221	317	300	142	131	23
9/DETA	224	218	312	305	135	132	19
10/DETA	241	238	337	307	146	136	32

Tout d'abord, la dégradation thermique sous atmosphère inerte a démontré une dégradation en une seule étape des réseaux époxy (**Figure 45a**). Les réseaux époxy à base de vanilline ont commencé à se détériorer à 250 °C, avec une perte de masse estimée entre 70 et 80% à 500 °C. Il est intéressant de noter que l'utilisation d'un bras espaceur aromatique entraîne une plus grande résistance à la dégradation thermique (**Tableau 10** – 10/DETA). Cependant, le réseau époxy à base de BPA (DGEBPA/DETA) a montré un indice de résistance à la chaleur plus élevé, et le processus de dégradation thermique n'a commencé qu'à partir de 320 °C avec une perte de masse de 90 % à 500 °C. De plus, les polymères à base de vanilline présentent une valeur de masse résiduelle élevée (20 à 30 %), ce qui s'explique par la formation de charbon qui peut limiter la détérioration thermique

(Figure 45a).¹⁹⁹ Comme décrit précédemment, une masse résiduelle élevée et la présence ou non de charbon donnent des indications sur les propriétés ignifuges des matériaux.

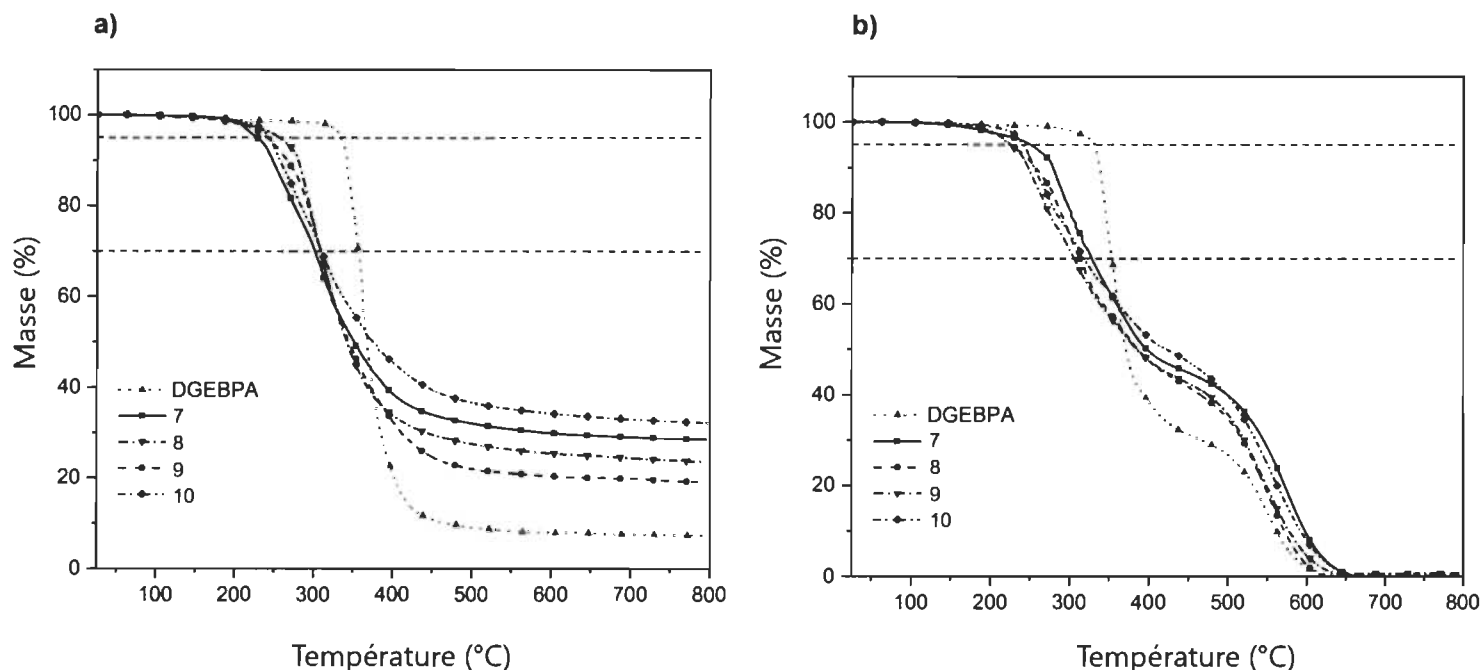


Figure 45 : Thermogrammes TGA des polymères obtenus par polymérisation avec le DETA. Analyses réalisées sous atmosphère inerte N₂ (a), et sous air (b).

La dégradation thermique réalisée sous atmosphère oxydante (air) présente un processus en deux étapes (**Figure 45b**). Pour les réseaux époxy de base de Schiff, une première étape avec une perte de masse de 50 % s'est produite entre 225 °C et 400 °C. Ensuite, une deuxième étape de perte de masse de 50% a été observée entre 400 et 650 °C. Dans le cas du polymère à base de DGEBA, le même phénomène en deux étapes a également pu être observé. Une première perte de masse de 60% a été observée, bien que plus tardivement (entre 350 et 450°C) ; suivie d'une seconde perte de masse de 40% entre 500 et 650 °C. Cette différence de résistance thermique entre la résine pétrosourcée (DGEBA) et les résines biosourcées (vanilline) peut s'expliquer par l'élimination des groupes méthoxy des cycles aromatiques. L'indice statistique thermique des thermodurcissables à base d'époxy renouvelables (Ts, **Tableau 10**) varie de 132 à 146 °C ; et est de 168 °C pour le thermodurcissable à base de DGEBA. Cet indice, qui montre la température à laquelle les matériaux commencent à se détériorer, est en accord avec les comportements de dégradation thermique précédemment observés. Cependant, les thermodurcissables biosourcés démontrent des

valeurs de masse résiduelle plus élevées (entre 19 et 32% - **Tableau 10**), et ainsi une meilleure résistance aux températures élevées (par rapport au polymère commercial DGEBA/DETA). Ces polymères biosourcés pourraient donc trouver des applications intéressantes dans les domaines nécessitant de travailler à haute température.

Propriétés mécaniques

Des essais en traction ont également été effectués sur les polymères produits. Ces derniers ont été fabriqués à l'aide d'un moule en silicone de forme standard ASTM D638I (**Annexe 5**). Les résultats sont résumés dans le **Tableau 11** et la **Figure 46**.

Le polymère à base de DGEBA présente un module de Young de 5,3 GPa et un allongement à la rupture de 1,1 %. En comparaison, les thermodurcissables à base de vanilline présentent un module de Young compris entre 3,9 et 5,8 GPa et un allongement à la rupture entre 0,7 à 1,2 %. Comme attendu, le polymère 9/DETA est celui qui présente les plus mauvaises propriétés, ce qui est en accord avec les résultats décrits précédemment. L'hypothèse d'une hydrolyse avancée sur ce polymère est ainsi renforcée, ce qui diminuerait le taux de réticulation et donc les propriétés mécaniques.

Tableau 11 : Propriétés mécaniques en traction des résines époxy polymérisées avec le DETA.

Polymères	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)	Elongation à la rupture (%)
DGEBA/DETA	56,6 ± 1,4	5,3 ± 0,2	1,1 ± 0,1
7/DETA	59,7 ± 3,5	5,3 ± 0,6	1,2 ± 0,2
8/DETA	60,4 ± 3,0	5,4 ± 0,4	1,1 ± 0,1
9/DETA	35,1 ± 2,1	3,9 ± 0,4	1,0 ± 0,2
10/DETA	46,1 ± 1,9	5,8 ± 0,5	0,7 ± 0,2

Les résultats sont issus de la moyenne de 5 expériences indépendantes et au moins 3 lots de résines différentes.

Pour les autres polymères à base de vanilline, ils présentent tous des ordres de grandeur similaires à ceux du polymère DETA/DGEBA ; à savoir une grande rigidité et un faible allongement à la rupture. De manière générale, ils semblent tous montrer un bon comportement de durcissement avec le durcisseur DETA (**Figure 46**). On peut noter qu'une fois encore le polymère 8/DETA

semble être celui dont les propriétés sont les plus proches du polymère DGEBA/DETA (**Tableau 11**). Quant au polymère durci (**10**) qui semble extrêmement rigide, il a montré un module de traction élevé, mais une contrainte en traction à la rupture plus faible que celle des polymères (**7**) et (**8**). La viscosité et un mélange homogène des systèmes époxy (agent de durcissement avec les monomères époxy) sont des facteurs clés pour obtenir des propriétés mécaniques élevées. Le mélange d'une résine de très haute viscosité comme (**10**) avec son agent durcisseur peut entraîner une dispersion qui ne soit pas uniforme, ce qui peut conduire à un polymère moins réticulé et donc à des propriétés en traction plus faibles. Afin de contourner ce problème, l'utilisation de diluants (réactifs et non réactifs) dans le mélange initial permettrait de réduire facilement la viscosité des résines, permettant ainsi de maximiser les avantages de la technique d'infusion tout en favorisant la réaction avec le durcisseur.

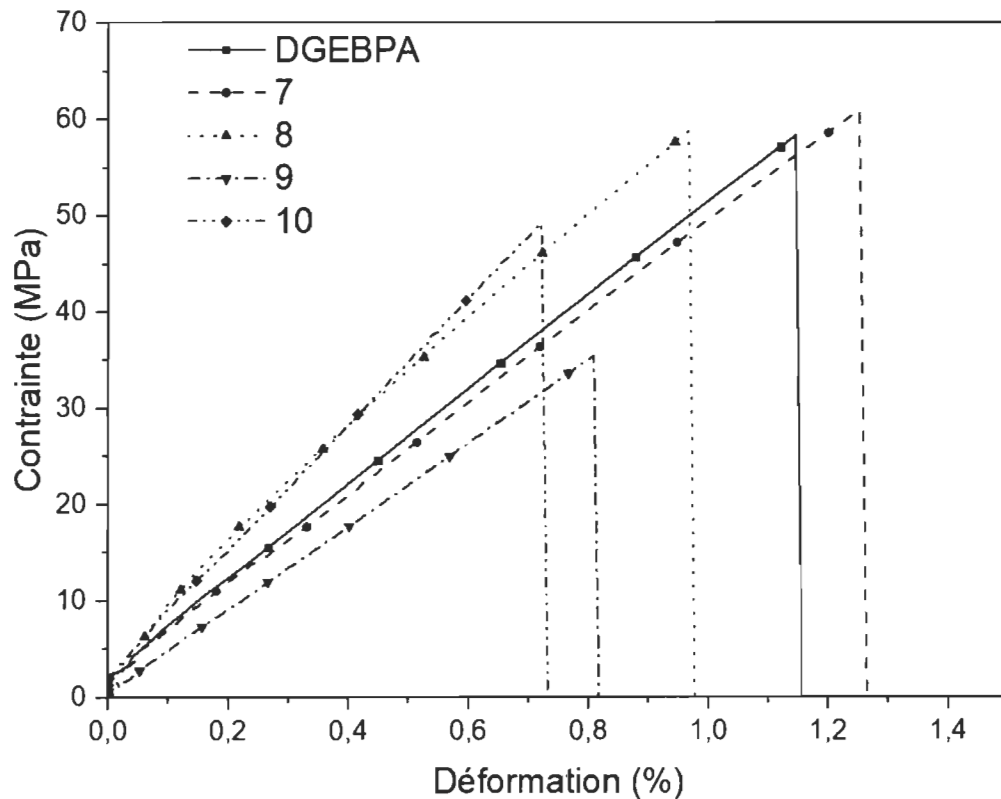


Figure 46 : Courbes contrainte/déformation en traction des résines époxy durcies avec le DETA.

La comparaison du polymère issu de la molécule (2) (**Tableau 6 – 2/MDA**) avec les polymères issus des bases de Schiff (**7-10/DETA**) montre que ces derniers ont un module de Young supérieur, mais une contrainte à la rupture plus faible. Ceci peut s'expliquer d'une part par la nature du durcisseur (MDA vs DETA) et d'autre part par la faible stabilité dans le temps des monomères époxy issus des bases de Schiff, ce qui a un impact négatif sur les propriétés mécaniques. De plus il n'est pas possible de polymériser (**7-10/DETA**) avec le MDA de par son point de fusion élevé. Il est aussi important de noter que le monomère (2) a été dilué avec un diluant non réactif, ce qui réduit son module de Young, mais permet la formulation d'une résine fluide à 85 °C. Il est aussi important de noter que les tests ont été effectués sur une cellule de charge de 50 kN, qui est plus appropriée aux composites possédants des propriétés mécaniques élevées (Chapitre 5). Cet aspect peut induire une surévaluation des modules mesurés. Il serait pertinent de réaliser de nouveau les tests sur une cellule de charge de 10 kN afin de réduire les erreurs de mesures dans la partie élastique.

Hydrophobicité des polymères et comportements hydrolytiques

L'hydrophobicité est considérée comme un paramètre important et nécessaire dans l'optique de fabriquer des revêtements résistants à la corrosion. Afin d'explorer cet aspect de nos matériaux therm durcissables, les angles de contact ont été mesurés avec l'eau comme solvant (**Figure 47**). Tout d'abord, le polymère DGEBA/DETA qui représente notre référence commerciale présente un angle de contact de 76,9 °. Les polymères **7/DETA** et **10/DETA** présentent un angle de contact avec l'eau plus élevé (respectivement 65 ° et 77,1 °) que les polymères **8/DETA** et **9/DETA** (respectivement 60 ° et 54,1 °). Ces résultats peuvent s'expliquer facilement. En effet, les résines (**8**) et (**9**) ont démontré être hygroscopiques, ce que semblent confirmer leurs faibles viscosités (**Tableau 8**). Il est donc logique de constater que le polymère obtenu n'est pas hydrophobe, entre instabilité des imines (hydrolyse) et présence d'eau qui peuvent potentiellement rendre le matériau final poreux. Dans le cas des polymères issus des résines (**7**) et (**10**), la structure des polymères semble légèrement plus hydrophobe ce qui entraîne un meilleur angle de contact. Ceci est en accord avec les observations réalisées lors de leur synthèse, à savoir que ces deux résines ne semblaient pas partager le caractère hygroscopique des résines (**8**) et (**9**). Comme attendu, c'est le polymère obtenu à partir de la résine (**10**), porteuse d'un bras espaceur aromatique, qui présente le meilleur angle de contact (77,1 °).

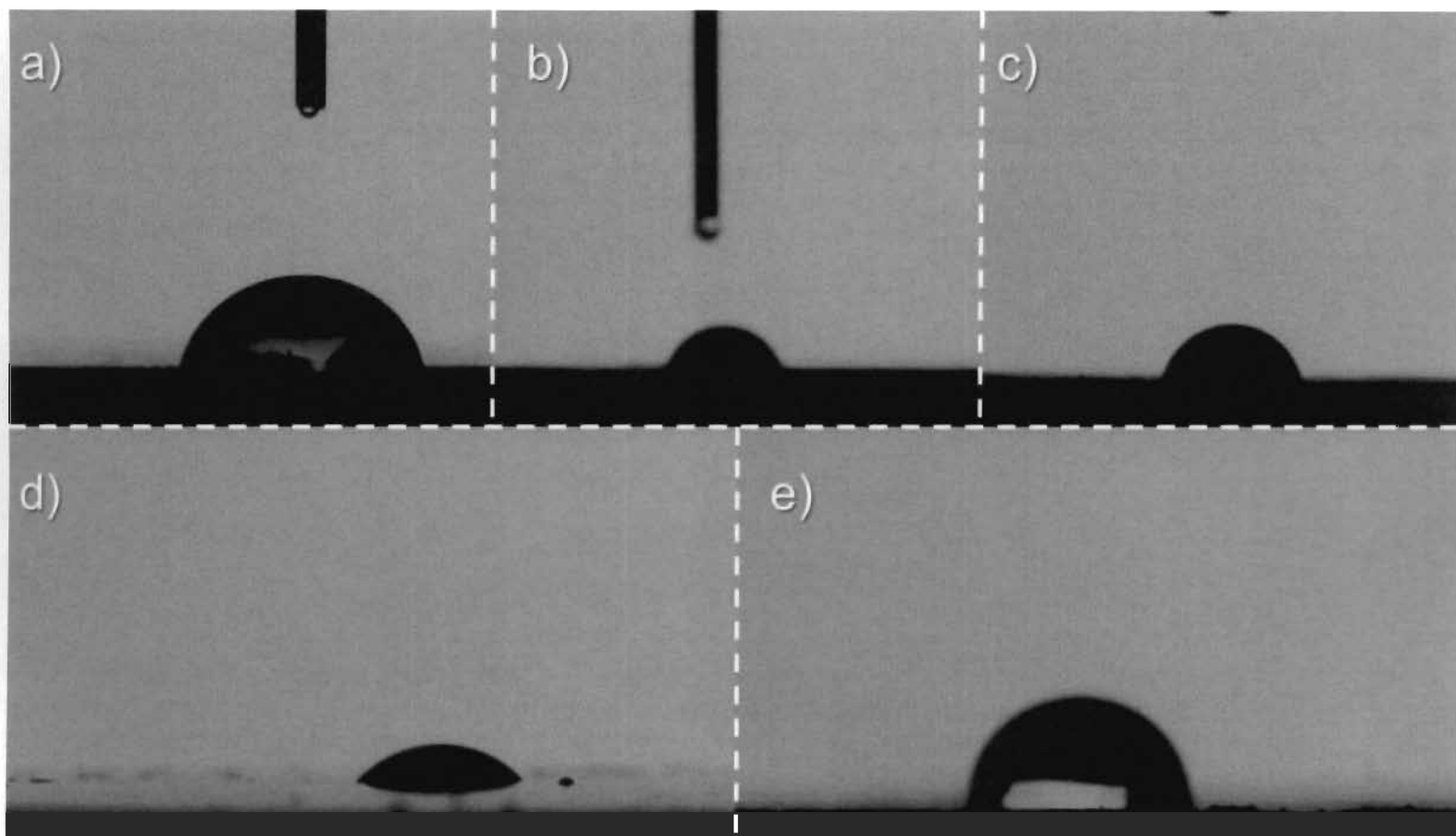


Figure 47 : Analyses des angles de contact des polymères issus de la réaction avec le DETA comme durcisseur: DGEbPA $76,9 \pm 0,4^\circ$ (a) ; (7) $65 \pm 0,5^\circ$ (b) ; (8) $60 \pm 0,4^\circ$ (c) ; (9) $54,1 \pm 0,5^\circ$ (d) ; (10) $77,1 \pm 0,5^\circ$ (e).

Bien qu'il soit tentant de justifier les faibles angles de contact par l'instabilité de la fonction imine, les résultats obtenus avec le polymère DGEbPA/DETA tendent à infirmer cette hypothèse. De plus, lorsque l'on compare avec les mesures des angles de contact réalisés sur le polymère DGEbPA/MDA (**Figure 37**), on observe une nette différence de plus de 14° . Il apparaît donc que la nature du durcisseur est également un paramètre à prendre en compte. Le MDA est une diamine possédant deux cycles aromatiques, ce qui la rend par nature plus rigide et plus hydrophobe que le DETA qui est une diamine aliphatique. Il est donc possible que le polymère issu de la réaction entre la résine et le MDA présente moins d'espaces vides que le polymère issu de la réaction entre les résines et le DETA. Ce dernier étant plus flexible, il est également possible que le matériau final soit beaucoup plus poreux et donc moins hydrophobe. Cette hypothèse, couplée à l'instabilité des imines, explique la forte disparité observée lors des mesures des angles de contacts entre les

différents polymères produits. Il serait pertinent de réaliser une étude de la porosité des différents matériaux, ainsi que de réaliser et caractériser les polymères 7-8-9-10/MDA.

Afin d'étudier la stabilité des polymères synthétisés, deux conditions hydrolytiques ont été appliquées. Les résultats sont présentés sur la **Figure 48**.

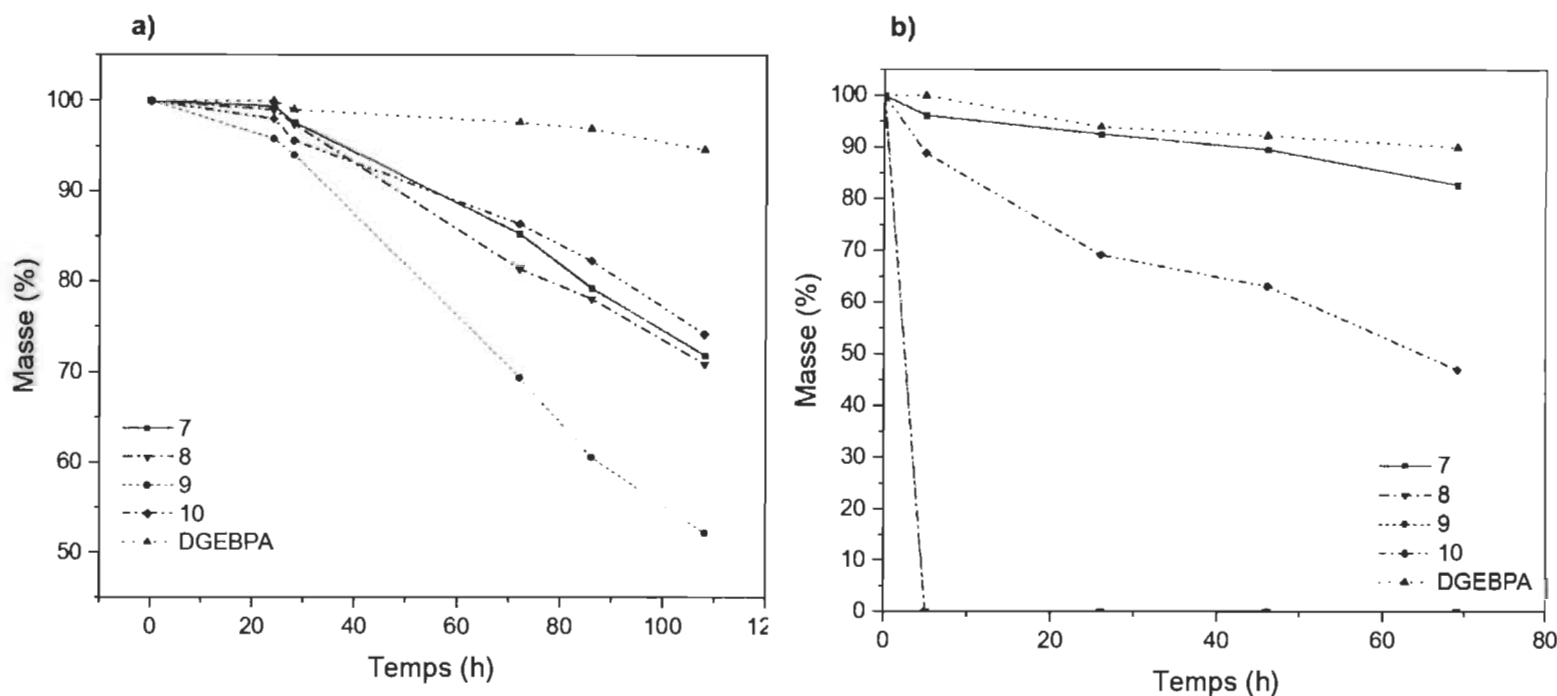


Figure 48 : Etude de la dégradation au cours du temps des polymères obtenus après réaction avec le DETA. Deux conditions ont été testées : en solution aqueuse à 60 °C (a) et en milieu acide (HCl 3M) à 60 °C (b).

Les imines étant connues pour être facilement hydrolysables, les polymères thermodurcissables ont été étudiés à chaud (60 °C) dans un milieu neutre (eau déionisée) et dans un milieu acide (HCl 3M), afin d'observer l'impact du pH sur la stabilité de la fonction imine. Malheureusement et comme attendu, tous les polymères produits avec des résines à base de Schiff ont montré une hydrolyse rapide (**Figure 48**) dans les deux conditions. En milieu neutre, les polymères commencent à se dégrader au bout de 20 heures, excepté pour le polymère 9/DETA qui se dégrade dès le départ. Au cours du temps, les polymères biosourcés autres que 9/DETA semblent suivre la même évolution avec une perte de masse de 30 % après 100 heures (**Figure 48a**). Le polymère commercial DGEbPA/DETA quant à lui semble relativement stable, avec seulement 10 % de perte de masse après 100 heures. La même étude en milieu acide donne sensiblement le même profil, à savoir une grande stabilité du polymère DGEbPA/DETA par rapport aux polymères biosourcés

(**Figure 48b**). Cependant, on observe très nettement une totale instabilité des deux polymères possédant un bras espaceur aliphatique (**8 et 9/DETA**), avec une dégradation totale au bout de seulement 5 heures. De manière surprenante, le polymère **10/DETA** possédant un bras espaceur aromatique semble moins bien résister en conditions acides que neutres, avec une perte de masse respectivement de 45 et 30 % après 60 heures (**Figure 48**) ; alors que le composé **7/DETA** ne semble pas impacté par l'acidification du milieu. Ces résultats sont en accord avec les hypothèses développées plus haut, à savoir la plus grande sensibilité à l'hydrolyse des bras aliphatiques pour les résines **8 et 9** qui peut être due à plus de volume vide dans les polymères et donc une plus grande porosité. Autre point, l'influence de la nature du durcisseur qui semble vraiment avoir un impact crucial sur l'hydrophobicité finale du polymère. En effet, l'étude de dégradation réalisée sur les polymères obtenus avec le MDA comme durcisseur montre 1) que le polymère DGEBA/MDA est légèrement plus stable que son analogue DGEBA/DETA en milieu acide, et 2) que le polymère **2/MDA** est beaucoup plus stable en milieu acide (**Figure 38**).

Conclusion

Les monomères époxy à base de divanilline s'avèrent être une alternative intéressante au DGEBA comme résine époxy haute performance. En effet, les monomères synthétisés sont fluides à température ambiante, et peuvent être facilement produits à l'échelle industrielle. L'étude des polymères obtenus après durcissement avec le DETA a démontré que les polymères **8/DETA** et **10/DETA** (respectivement bras aliphatique à 3 carbones et bras aromatique) présentent des propriétés proches du polymère DGEBA/DETA (T_g , module de Young...). Cependant, les études d'hydrophobicité et de dégradation ont montré une sensibilité à l'hydrolyse prononcée pour les résines (**8**) et (**9**), qui peut être due à une plus grande porosité du matériau final. De plus, la nature du durcisseur semble elle aussi être extrêmement importante, et des tests sur d'autres durcisseurs devraient être réalisés. Il est également important de préciser que les résines époxy vanilline à base de Schiff peuvent être recyclées à l'inverse des résines à base de DGEBA, comme le démontre la littérature.²⁰⁰ En outre, les 10 % de perte de masse du polymère DGEBA/DETA (**Figure 48**) ont provoqué la lixiviation des dérivés du BPA dans la solution, ces derniers étant des perturbateurs endocriniens reconnus.²⁰¹ Une étude plus approfondie est donc nécessaire avant de conclure définitivement sur le potentiel des résines époxy base de Schiff.

Bien que la vanilline semble être un monomère phénolique prometteur et modulable, il reste encore de nombreux défis à relever pour développer un ou des substituts au BPA. En effet, bien que l'utilisation de cyclopentanone ou de diamine permet la formation de composés biphénoliques purs en un minimum d'étapes et avec de haut rendement ; l'étape suivante de glycidylation pour obtenir une résine fluide et stable n'a pas pu être totalement optimisée. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à la résine biosourcée développée par notre partenaire Kémitex. Dans ce second axe de recherche, la résine de Kémitex a été utilisée en combinaison avec les fibres naturelles de notre second partenaire industriel Kruger ; respectivement comme matrice et renforts.

Chapitre 3 – Dispersion de renforts renouvelables en matrices thermodurcissables

Introduction

De nos jours, les matériaux composites à matrice polymère renforcée par des fibres sont couramment utilisés dans diverses applications telles que l'aérospatiale, l'automobile, la construction et le monde du sport. Ces composites sont utilisés en raison de leur grande rigidité, de leur résistance, de leur faible dilatation thermique et de leur bonne résistance à la fatigue. Ils comprennent généralement une matrice polymère et des fibres ou des éléments de charge (« filler »). Parmi toutes les fibres, les fibres de verre (E-glass) sont les plus couramment utilisées en raison de leur disponibilité, de leur faible coût et de leurs propriétés particulières (résistance mécanique élevée, bonne résistance à la chaleur et à la corrosion).²⁰² L'ajout d'une petite quantité de particules micro ou nanométriques améliore considérablement les propriétés mécaniques des composites.²⁰³ Ces éléments de charges peu coûteux peuvent être utilisés pour réduire le coût des composites. L'ajout d'une telle charge améliorera également les propriétés mécaniques des matériaux ainsi produits.

De ce fait, la production de fibres de cellulose nanométriques pour des applications dans les matériaux composites a gagné en intérêt au cours des dernières années.²⁰⁴ Les microfibrilles de cellulose (MFC) sont des longues fibrilles ou filaments, possédant une surface spécifique très importante. Les dimensions des MFC, particulièrement leur rapport d'aspect (longueur/diamètre), influent sur trois aspects importants : 1) la dispersion des fibres au sein des matrices polymères, 2) l'adhésion fibre/matrice et enfin 3) les propriétés mécaniques des composites. Du fait de ces caractéristiques particulières, les MFC possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles des fibres de cellulose traditionnelles et offrent un potentiel de renforcement très important.

Tel que décrit dans l'introduction générale, deux axes de recherche indépendants ont été déterminés et explorés durant ce projet de thèse. Le premier consistait à synthétiser des résines époxy biosourcées (Chapitre 2) sans BPA. Le deuxième axe présenté ici consiste à utiliser les produits des deux partenaires industriels du projet (Kruger et Kémitex / Oléotek®), à savoir des fibres de cellulose (Kruger) et une résine vinylester renouvelable (Kémitex / Oléotek®).

Ainsi, les propriétés mécaniques et thermiques de composites thermodurcissables de type vinylester et polyester renforcés par des MFC seront mises au premier plan. Une matrice de type vinylester biosourcée, synthétisée à partir du cardanol (BVE) selon un procédé développé par Kémitek/Oléotek®, a été utilisée pour développer des composites présentant à la fois une haute teneur en matières renouvelables et une totale absence de COVs. Les composites biosourcés ont ensuite été comparés à un composite disponible sur le marché (à savoir une résine commerciale renforcée de fibres de verre). L'utilisation de ce dernier, qui est utilisé dans le secteur automobile, a pour but de pouvoir comparer les propriétés des composites renouvelables produits et d'évaluer leur potentiel industriel.

Propriétés rhéologiques et production de composites

La résine BVE a été aimablement fournie par Kémitek (protocole breveté en 2014).¹⁹ Son procédé de synthèse peut être décrit comme suit. La résine BVE a été produite par introduction d'unités glycidyliques sur du cardanol, suivie de l'époxydation des alcènes et de l'ouverture des cycles oxiranes en utilisant des acides organiques comme agents nucléophiles. Il convient de mentionner que les acides organiques sélectionnés comprennent au moins une liaison insaturée polymérisable (**Figure 49**). Les monomères obtenus ont ensuite été mélangés avec un diluant réactif, lui-même issu d'une réaction d'estérification entre le glycérol et l'acide méthacrylique. Les MFC ont été produits par Kruger®, dans une usine de démonstration. La pâte de fibres Kraft a été traitée mécaniquement pour diminuer les interactions agglomérats entre les fibres, et les MFC résultants ont été séchés pour produire des MFC secs (4-6 % d'humidité).²⁰⁵ Les différentes résines ont ensuite été mélangées avec 1 ou 2 % de MFC. Ainsi, les composites issus de la résine vinylester commerciale (VE) ont été nommés respectivement VEMFC1 (1% MFC) et VEMFC2 (2% MFC). La même procédure a été utilisée pour la résine biosourcée BVE et les composites produits ont été nommés BVEMFC1 (1% MFC) et BVEMFC2 (2% MFC). Afin de pouvoir évaluer leurs propriétés, une résine commerciale de type polyester insaturée renforcée de fibres de verre (UPE) a également été utilisée telle que reçue ($0,5 \% \leq \% \text{ fibres de verre} \leq 2 \%$, **Annexe 15**). Dans le but de réaliser la polymérisation radicalaire de chacune de ces résines, 1 % de LUPEROX DHD-9 a été ajouté ; puis la solution a été mélangée vigoureusement par agitation mécanique pendant au moins 10 min. Le temps de gel total étant de 45 minutes, une seconde étape de dégazage a été réalisée pendant 10 minutes afin d'éliminer l'air emprisonné dans les matrices. Les mélanges ont ensuite été versés dans un moule en silicone pour produire des matériaux rigides (ASTM D638 et

D790). Les thermodurcissables ont enfin été post-durcis à 80 °C pendant 1 h. Les propriétés rhéologiques des différents thermodurcissables obtenus sont indiquées dans le **Tableau 12**.

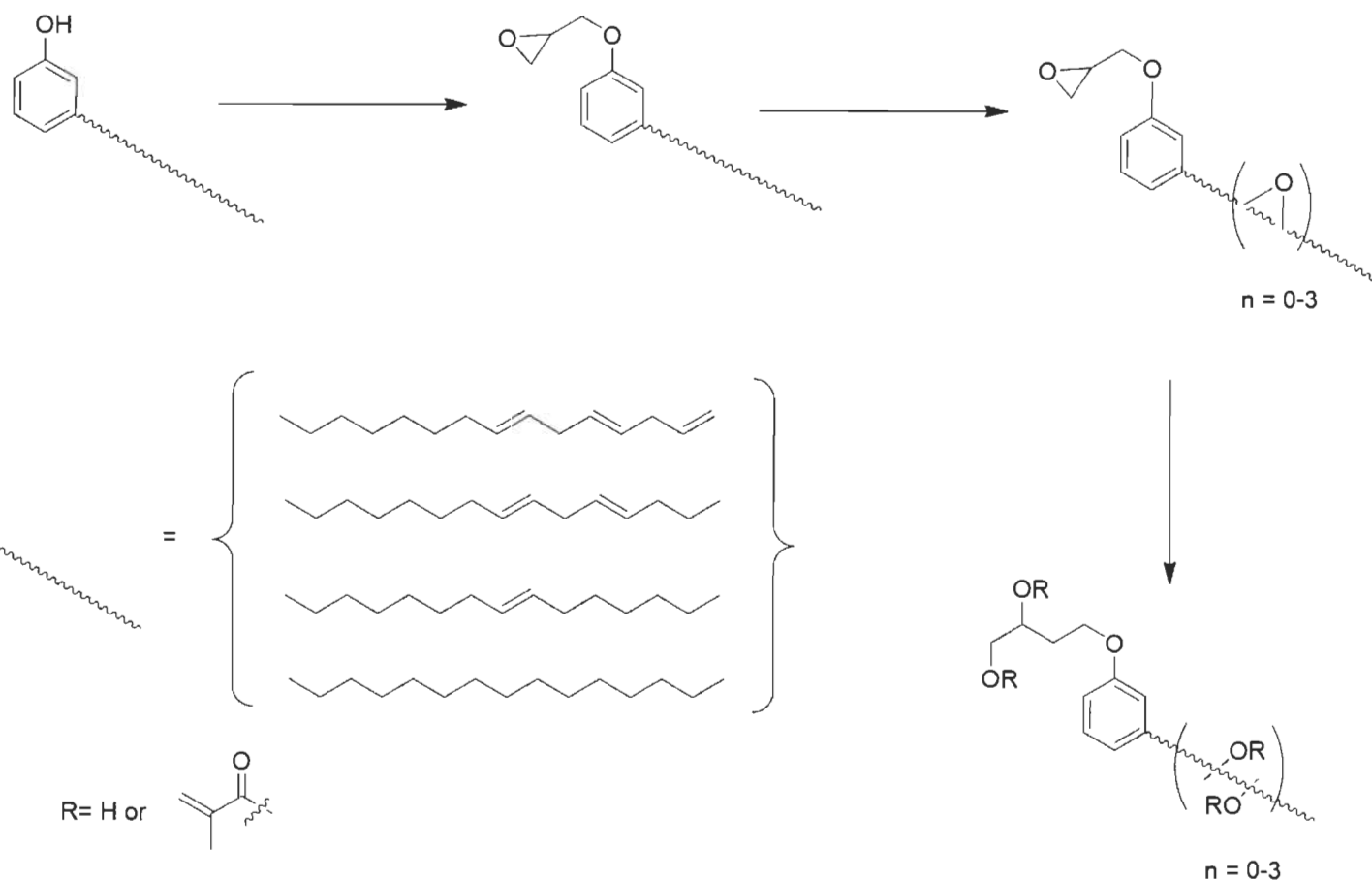


Figure 49 : Schéma de la synthèse de la résine BVE selon le procédé développé par Kémitek.

Les nombreuses formulations de résines utilisées dans l'industrie des composites ont un comportement rhéologique différent selon l'application prévue. Ainsi, un procédé de moulage par injection ou par transfert de résine nécessite une très faible viscosité ambiante.²⁰⁶ Au contraire, le marché des pièces de rechange automobile épaissit généralement la résine thermodurcissable avec des fibres de verre coupées pour rapiécer ou réparer divers matériaux.

La viscosité ambiante a été mesurée à la fois pour les composites commerciaux et les composites d'origine biologique (**Tableau 12**). Tout d'abord, on peut observer que la résine biosourcée seule (BVE) est beaucoup plus fluide que la résine commerciale VE ; avec des viscosités respectivement de 320 et 1270 cps. La résine à base de cardanol pourrait donc fort bien être utilisée facilement

dans l'industrie *via* les procédés par injection. On observe ensuite que peu importe la nature de la résine, l'inclusion de fibres va venir augmenter la viscosité (**Tableau 12**).

Tableau 12 : Résumé des systèmes et de leurs viscosités respectives à température ambiante.

Matériel	Fibres	Fraction en fibre (m/m)	Viscosité (cps)
UPE	GF	0,5-2 %	1500 ± 100
VE	-	-	1270 ± 100
VEMFC1	MFC	1 %	1800 ± 50
VEMFC2	MFC	2 %	2745 ± 50
BVE	-	-	320 ± 50
BVEMFC1	MFC	1 %	920 ± 50
BVEMFC2	MFC	2 %	1760 ± 50

UPE : résine polyester insaturée renforcée de fibres de verre de A3M ; BVE : résine vinylester biosourcée à base de cardanol ; VE : résine vinylester commerciale ; MFC : microfibrilles de cellulose ; GF : fibres de verre.

Ce phénomène semble d'ailleurs lié à la teneur en fibres, plus cette dernière augmente et plus la viscosité de la résine augmente également ; respectivement de 1270 à 2745 cps et de 320 à 1760 cps pour les résines VE et BVE. (**Tableau 12**). Ainsi, l'inclusion de 1% de MFC dans la résine VE et de 2% de MFC dans la résine BVE ont permis d'obtenir des composés présentant une viscosité proche de celle de la résine commerciale UPE, déjà renforcée à l'aide de fibres de verre. Comme attendu, l'utilisation de MFC comme charge a donc permis d'épaissir les différentes résines et apparaît comme une alternative à la fibre de verre. Cependant, il est à noter que la nature polaire des MFC limite l'homogénéité de la matrice, les résines étant apolaires. Ainsi, il est difficile dans ces conditions d'arriver à atteindre les propriétés maximales possibles, ces dernières nécessitant une compatibilité parfaite entre résines et fibres.²⁰⁷ Enfin, bien que la résine VE soit commerciale, sa viscosité n'était pas indiquée dans la fiche technique jointe par le fournisseur (Produits Chimiques Citadel). Cependant, les mesures réalisées au laboratoire sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature.¹⁵⁷ En fonction du diluant (40%, m/m) utilisé *Can et al.*¹⁵⁷ avaient mesurés une viscosité de 55 à 5633 cps.

Caractérisation des composites thermodurcissables par analyses mécanique et morphologique

Pour chaque type d'analyses, au moins 5 expériences indépendantes pour chaque composite ont été réalisées en utilisant des spécimens de forme ASTM D-638 et ASTM D-790 (**Annexe 5**). Les résultats en traction sont présentés sur la **Figure 50** et les résultats en flexion sur la **Figure 52**.

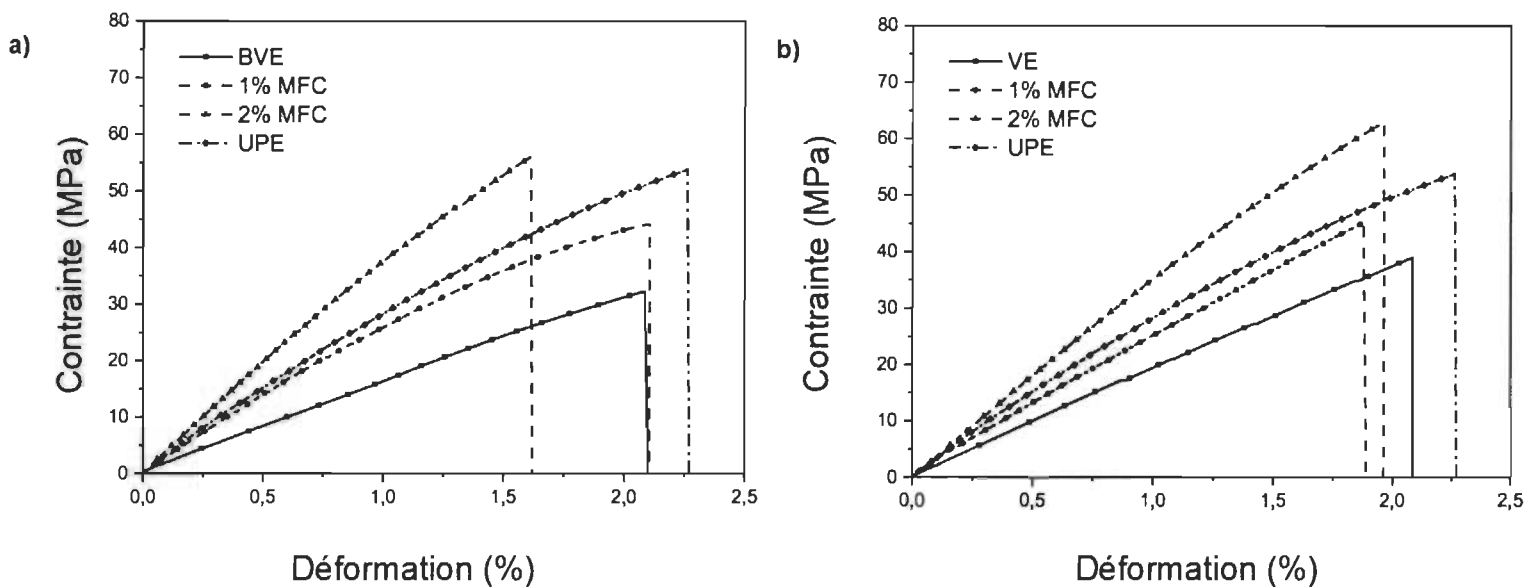


Figure 50 : Courbes typiques de contrainte-déformation en traction des matériaux à base de résines BVE (a) et VE(b). La résine UPE est utilisée comme référence.

Tout d'abord, on constate que les résultats obtenus avec la résine seule (VE ou BVE) sont en deçà des valeurs obtenues avec le composé de référence UPE. Cependant, et comme attendu, l'inclusion de fibres de cellulose comme renforts a pour conséquence une augmentation significative des propriétés en traction, hormis l'élongation à la rupture (**Tableau 13**). Les MFC ont ainsi augmenté proportionnellement les valeurs du module de Young (rigidité) et de contrainte à la rupture (charge maximale supportée) dans les essais en traction. De plus, cette synergie entre fibres et résines apparaît comme indépendante de la nature de la résine, puisque l'on peut l'observer avec les résines VE (vinylester) et BVE (cardanol). Cependant, on constate que la résine biosourcée présente des valeurs de résistance à la traction et de module de Young inférieurs par rapport au thermodurcissable commercial à base d'ester vinylique (VE). Ceci peut s'expliquer par une

structure polymère moins réticulée que dans la forme commerciale, qui est fabriquée à partir de DGEBA méthacrylé et de styrène. De manière analogue aux observations réalisées avec les monomères **8** et **9** (Chapitre 2), la chaîne alkyle du cardanol pourrait être un second facteur contributif, ajoutant de la flexibilité par rapport au DGEBA et donc plus d'espaces vides. Lorsque l'on regarde les résultats en détail, l'ajout des MFC permet de gagner jusqu'à 2,5 GPa, avec un maximum pour le module de Young de 3,67 GPa avec 2% de fibres ; et jusqu'à 24 MPa avec un maximum de 55,9 MPa en termes de contrainte à la rupture (**Tableau 13**). Ces résultats obtenus pour la résine BVE sont en accord avec les travaux de *Can et al.*¹⁵⁷ En effet, dans leurs travaux les auteurs indiquent avoir mesuré des propriétés mécaniques similaires, avec une contrainte à la rupture entre 10 et 50 MPa et un module de Young compris entre 0,5 et 1,5 GPa. Bien qu'inférieurs aux valeurs obtenues avec la résine VE, ces résultats restent prometteurs, 2% de fibres permettant d'atteindre voire de dépasser les propriétés de la résine commerciale UPE. Cette disparité entre résines VE et BVE provient certainement de l'incompatibilité chimique entre la résine et le renfort, ce qui affecte la distribution des fibres dans le polymère et la liaison interfaciale. Il apparaît nécessaire d'optimiser ces deux facteurs, par exemple par modification chimique des fibres ou ajouts de groupements fonctionnels sur la résine ; dans le but d'améliorer le renforcement du matériau final. Dans un second temps, la surface de fracture des matériaux composites a été observée au microscope à balayage électronique (MEB) (**Figure 51**).

Tableau 13 : Propriétés en traction des résines et composites thermodurcissables produits.

Résines	Fibres	Fraction de fibres (m/m)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)	Elongation à la rupture (%)
UPE	GF	0,5-2	53,8 ± 1,2	2,62 ± 0,15	2,5 ± 0,2
BVE	-	-	31,8 ± 2,7	1,11 ± 0,41	2,1 ± 0,3
BVE	MFC	1	44,2 ± 1,2	2,75 ± 0,34	2,2 ± 0,2
BVE	MFC	2	55,9 ± 2,1	3,67 ± 0,14	2,1 ± 0,2
VE	-	-	39,1 ± 0,4	1,91 ± 0,16	2,1 ± 0,1
VE	MFC	1	45,3 ± 0,4	2,37 ± 0,21	2,3 ± 0,2
VE	MFC	2	63,2 ± 0,5	3,38 ± 0,43	2,2 ± 0,2

Afin d'obtenir une bonne résolution, les échantillons sont tout d'abord recouverts d'une fine couche d'or par pulvérisation. L'interface entre la fibre de verre broyée et la matrice de polyester (échantillon UPE) n'était pas directement observable sur les images MEB. Cependant, la surface de fracture avait un aspect rugueux suggérant une excellente dispersion de la charge et expliquant peut-être les propriétés mécaniques supérieures de ces matériaux (**Tableau 13**).²⁰⁷

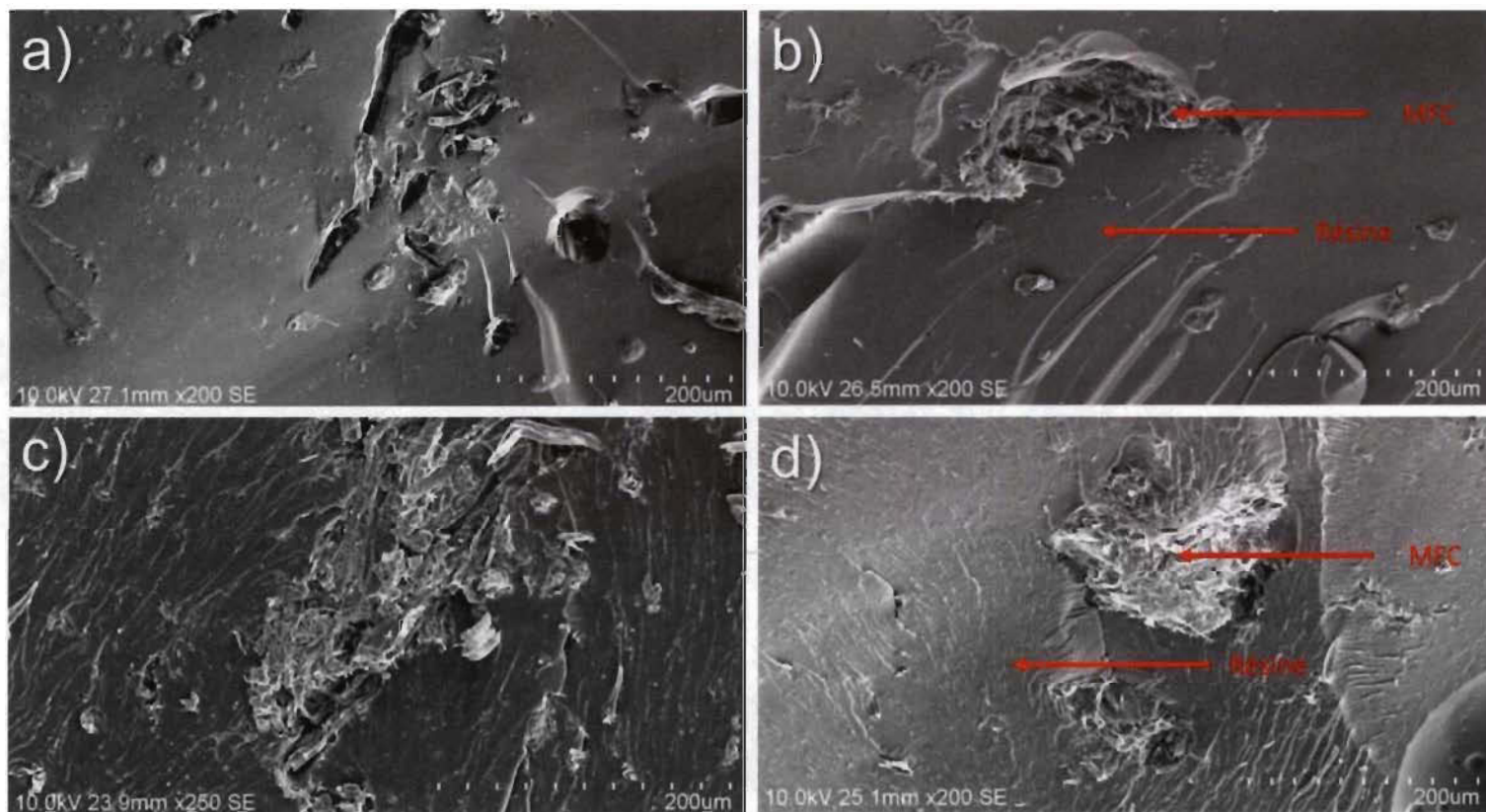


Figure 51 : Images MEB (10,0 kV, x200-250), de la surface de fracture des composites fabriqués au laboratoire : BVEMCF1(a) BVEMCF2 (b), VEMFC1 (c), VEMFC2 (d).

Concernant les échantillons à base de résines VE et BVE, les images obtenues montrent toutes un enchevêtrement de fibres dans la matrice (**Figure 51**). Malheureusement et comme suspecté, la distribution des fibres est discontinue, ce qui indique une mauvaise liaison interfaciale. De plus, dans le cas des composites à base de cardanol (BVEMFC) les surfaces de fracture présentaient des surfaces lisses où la fibre était probablement absente, ce qui pourrait expliquer la fragilité relative du matériau comparée aux composites VEMFC (**Tableau 13**). Il apparaît nécessaire d'augmenter la liaison interfaciale entre le polymère et la charge, par exemple en modifiant chimiquement les

MFC.²⁰⁸ Cependant, une telle approche n'est pas sans risque, et une diminution de la cristallinité et donc de la contribution aux propriétés mécaniques du composite n'est pas à exclure.

L'étude des propriétés en flexion des résines (**Tableau 14, Figure 52**) et des composites produits a permis de mettre en évidence les mêmes observations que celles réalisées *via* les essais en traction (**Tableau 13, Figure 50**). Tout d'abord, les résines seules (VE et BVE) sont moins efficaces que les échantillons renforcés à l'aide de fibres MFC (**Tableau 14**). On retrouve également une augmentation des propriétés avec l'augmentation du pourcentage de fibres. De plus, la résine biosourcée BVE présente des propriétés moindres que l'analogue à base de DGEBA (VE), ce qui s'explique par la flexibilité de la chaîne alkyle du cardanol. Plus surprenant, la résine VE seule possède déjà des propriétés en flexion similaires à la résine UPE ; et supérieures après inclusion de fibres. Ceci vient du fait que la résine du composite UPE est une résine polyester insaturée, constituée de chaînes aliphatiques réticulées avec du styrène ; et connue pour n'être généralement pas aussi résistante que les résines à base d'esters vinyliques comme VE. Il est important de noter que malgré tout, le composite biosourcé BVEMFC lorsqu'il contient seulement 2% de fibres MFC présente des propriétés comparables au composite UPE. Il pourrait donc être un substitut viable à ce dernier, en plus d'être sans styrène et biosourcé.

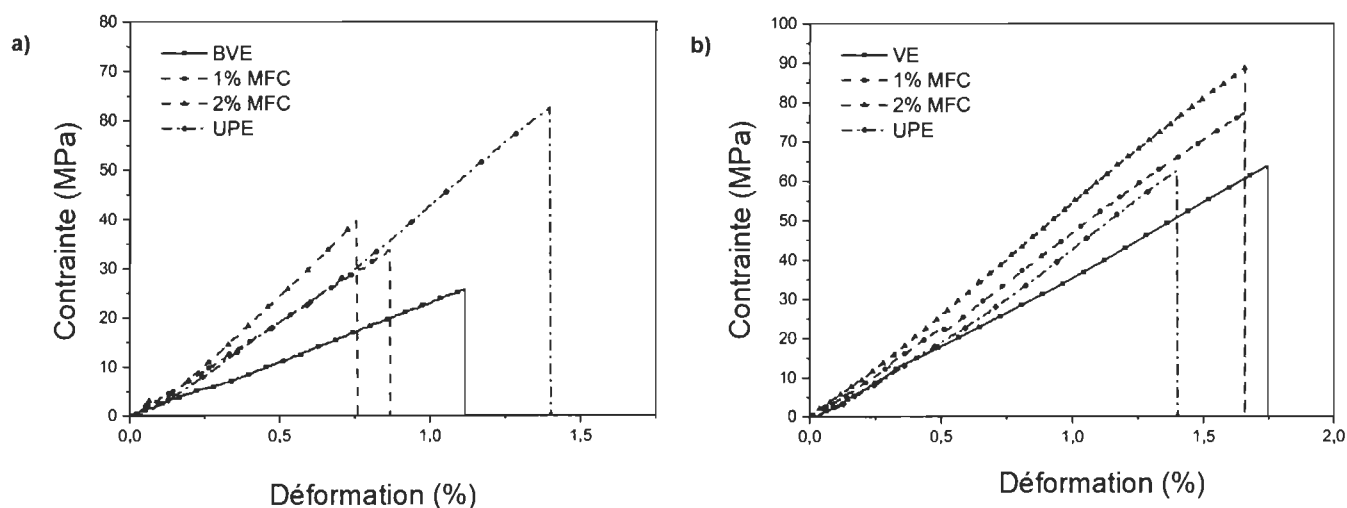


Figure 52 : Courbes typiques de contrainte/déformation en flexion des matériaux à base de résines BVE (a) et VE (b). Le composite UPE est utilisé comme référence commerciale.

Tableau 14 : Propriétés en flexions des résines et composites thermodurcissables

Résines	Fibres	Fraction de fibres (m/m)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Flexion (GPa)	Elongation à la rupture (%)
UPE	GF	0,5-2	62,6 ± 2,7	4,22 ± 0,15	1,0 ± 0,2
BVE	-	-	25,8 ± 2,1	2,27 ± 0,28	1,1 ± 0,1
BVE	MFC	1	33,8 ± 1,0	3,45 ± 0,55	0,9 ± 0,3
BVE	MFC	2	39,7 ± 3,3	4,88 ± 0,68	0,8 ± 0,2
VE	-	-	63,8 ± 3,4	3,89 ± 0,23	2,0 ± 0,3
VE	MFC	1	77,3 ± 1,8	4,21 ± 0,25	1,9 ± 0,5
VE	MFC	2	88,8 ± 3,4	4,90 ± 0,63	1,8 ± 0,1

Comportement thermique et stabilité des composites thermodurcissables

Les propriétés thermiques des différents matériaux produits ont été caractérisées par des analyses DSC et TGA. Dans un premier temps, la transition vitreuse (T_g) a été mesurée pour les matrices (résines seules) comme pour les composites afin de mesurer l'influence des MFC par analyse DSC (Figure 53).

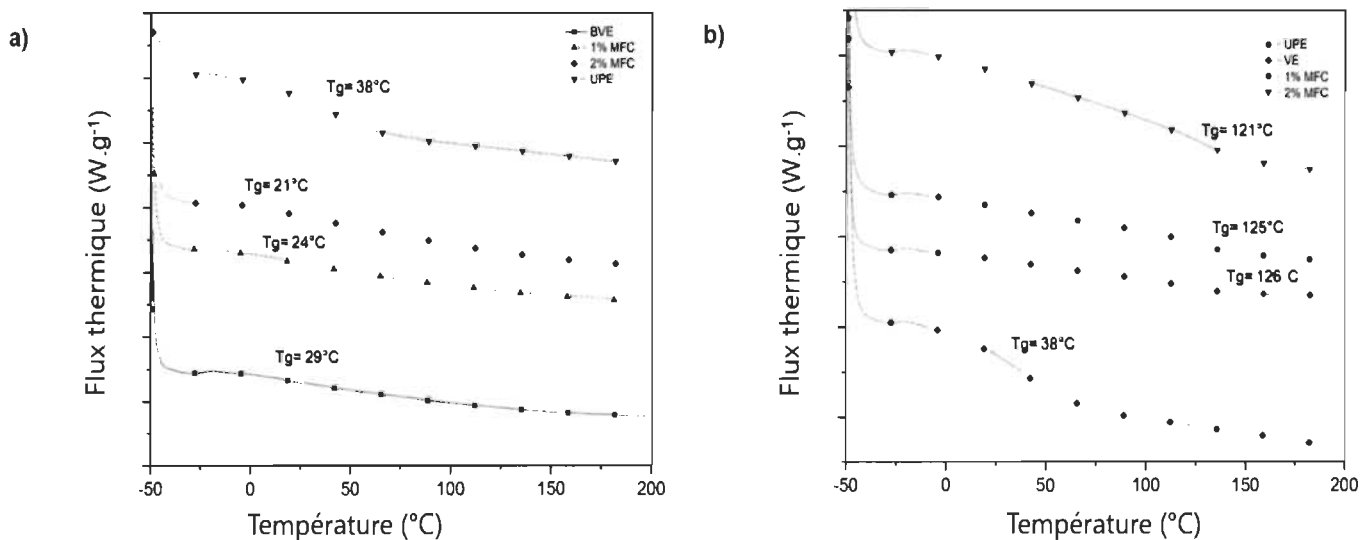


Figure 53 : Thermogrammes DSC des composites thermodurcissables BVEMFC (a) et VEMFC (b) obtenus après polymérisation. Le composite commercial UPE est utilisé comme référence.

La température de transition vitreuse (T_g) est un paramètre majeur pour les matériaux thermodurcissables. En effet, dans le cas des polymères réticulés cette valeur est étroitement liée à la densité de réticulation et à la rigidité de la structure de la chaîne polymère. De plus, comme décrit dans le chapitre 2, une forte teneur en humidité va entraîner plus de liaisons hydrogène dans le matériau et ainsi diminuer sa T_g . Il est donc important de travailler avec des échantillons aussi secs que possible, d'où les deux étapes de durcissement à 60 °C. Comme le montre la **Figure 53**, une augmentation de la teneur en fibre s'accompagne d'une diminution faible bien que continue des températures de transition vitreuse T_g . On passe ainsi de 29 à 21 °C dans le cas de la résine BVE ($T_g \text{ BVE} > \text{BVEMFC1} > \text{BVEMFC2}$) ; et de 126 à 121 °C pour les échantillons réalisés avec la résine VE ($T_g \text{ VE} > \text{VEMFC1} > \text{VEMFC2}$). Ces résultats sont en accord avec la littérature.²⁰⁹ On constate également un fort écart entre les valeurs de T_g des résines vinylesters biosourcées BVE et pétrosourcées VE, respectivement 29 et 126 °C (**Figure 53**). À titre de comparaison, la résine polyester insaturée UPE présente une T_g de 38 °C. Ceci s'explique par la nature chimique de la résine VE et des composites qui en découlent, ces derniers étant fortement réticulés et présentant une forte teneur en cycles aromatiques. À l'inverse la structure caractéristique de la résine BVE, et plus particulièrement la chaîne alkyle portée par le motif cardanol, explique les faibles T_g obtenues. De plus, les valeurs mesurées sont en accord avec la littérature.^{157,158}

On peut noter que les températures de transition vitreuses des composites BVEMFC, bien que plus faibles que celle du composite UPE, restent dans le même ordre de grandeur (**Figure 53**). Cette observation additionnée aux propriétés mécaniques similaires décrites précédemment (**Tableau 14**) permet d'envisager le remplacement du composite UPE par des composites de type BVEMFC pour le marché des pièces de rechange automobiles.²¹⁰

Les comportements de dégradation thermique des résines seules ainsi que des composites obtenus ont été étudiés par analyse thermogravimétrique (TGA). Les expériences ont été réalisées dans deux conditions différentes : sous atmosphère inerte (N_2) et sous atmosphère oxydante (air). Les résultats sont présentés dans la **Figure 54**. Le comportement de décomposition thermique a permis une estimation statistique de l'indice de résistance à la chaleur (T_s), calculée à l'aide de l'**équation 2** ; et les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 : Comportement de dégradation thermique des composites sous atmosphères oxydante (air) et inerte (N₂).

Matériaux	T _{d5%} (°C)		T _{d30%} (°C)		T _s (°C)		Masse résiduelle (%)
	<i>Air</i>	<i>N₂</i>	<i>Air</i>	<i>N₂</i>	<i>Air</i>	<i>N₂</i>	<i>N₂</i>
UPE	239,1	261,8	361,9	351,2	153,2	154,5	8,6
VE	291,1	334,9	387,9	402,8	171,1	184,0	10,3
VEMFC1	294,3	303,1	395,9	397,5	174,0	176,3	11,1
VEMFC2	272,3	305,2	392,1	399,5	168,6	177,2	11,6
BVE	275,3	285,3	374,7	387,7	164,1	169,9	5,1
BVEMFC1	286,4	289,9	387,2	389,1	170,0	171,2	5,3
BVEMFC2	262,9	287,5	371,2	383,4	160,6	169,1	5,9

Tout d'abord, le même comportement a été observé que lors des analyses TGA présentées dans le chapitre 2, à savoir un profil de dégradation en une étape sous atmosphère inerte et en deux étapes sous atmosphère oxydante (**Figures 35, 45 et 54**). La seconde conclusion que l'on peut tirer de ces graphiques est que l'inclusion de fibres ne semble pas avoir d'impact significatif sur le comportement de dégradation thermique, les résines seules comme les composites ayant des profils très similaires. Dans le cas des expériences sous atmosphère inerte, on observe pour les composites à base de BVE une détérioration qui commence vers 169 °C (T_s – **Tableau 15**), avec une perte de masse de 90 % à 450 °C (**Figure 54a**). Comme attendu, de par leur structure aromatique les composites à base de résines VE résistent mieux à la chaleur et commencent à se détériorer vers 176 °C, avec une perte de masse estimée à 85 % à 450 °C (**Figure 54b**). En comparaison, les réseaux à base de résines UPE ont commencé à se détériorer à 154 °C, avec une perte de poids de 90 % à 450 °C. En outre, il convient de noter que la masse résiduelle mesurée à 600 °C est plus faible pour les composites à base de BVE (5-6 %), contre respectivement 8,6 et 10-11 % pour les composites UPE et VEMFC (**Tableau 15**). Pour ce dernier, le pourcentage élevé observé (10-11 %) est attribué à la teneur en DGEBA méthacrylé et en styrène.

Dans le cas de la dégradation thermique en utilisant l'air comme atmosphère, on observe de nouveau une dégradation en deux étapes (**Figure 54 c et d**). Pour chaque échantillon, la dégradation commence plus tôt que sous atmosphère inerte (**Tableau 15**), ce qui est dû à teneur en oxygène de l'air qui peut provoquer des réactions au sein des matériaux. Les réseaux à base de BVE ont commencé à se détériorer à 160 °C (Ts - **Tableau 15**) avec une perte de masse de 90 % à 450 °C, puis de 10 % à 485 °C (**Figure 54c**). Les composites VEMFC quant à eux ont commencé à se dégrader vers 168 °C (Ts - **Tableau 15**), avec une perte de masse de 85 % à 450 °C, suivie d'une perte de masse de 15 % à 550 °C (**Figure 54d**). Enfin, les polymères UPE ont commencé à se détériorer à 153 °C avec une perte de masse de 80 % à 425 °C, suivie d'une perte de masse de 20 % à 600 °C.

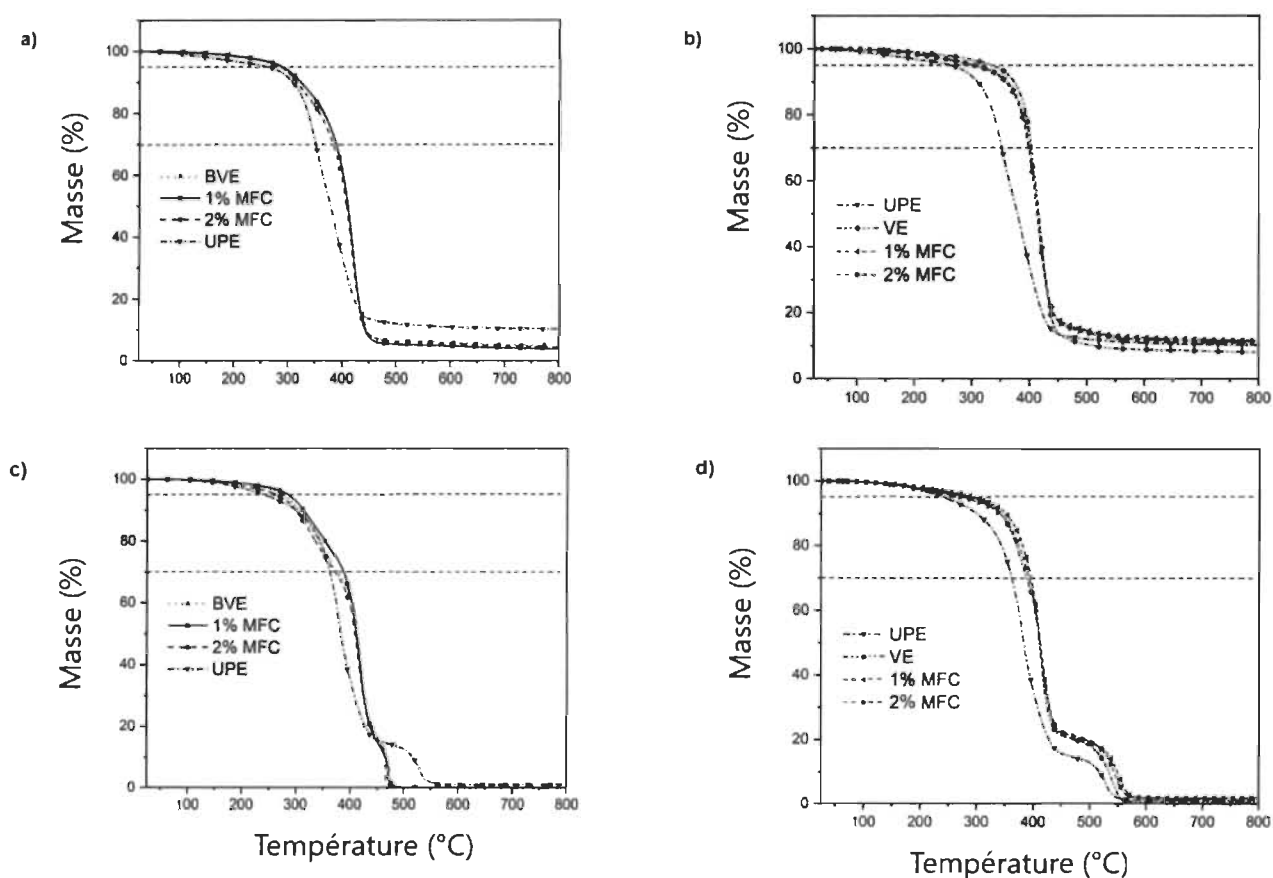


Figure 54 : Thermogrammes TGA des composites thermodurcissables sous atmosphère inerte N₂ (a,b) et sous air (c,d).

Pour chaque échantillon, la première phase de dégradation observée a lieu entre 200 et 425 °C et conduit à une perte de masse d'environ 80% ; tandis que la seconde prend place entre 425 et 550 °C environ avec une perte de masse aux alentours de 15 à 20% (**Figure 54 c et d**). On observe également que cette deuxième phase de dégradation est beaucoup plus légère pour les matériaux à base de BVE (**Figure 54c**). Cette observation peut être due à la forte teneur en molécules aromatiques des résines commerciales VE, qui font que les composites VEMFC ont mieux résisté à la première dégradation et par conséquent sont plus impactés par la seconde (**Figure 54d**). Malgré un comportement de dégradation inférieur pour les composites BVEMFC par rapport à leurs homologues VEMFC, l'analyse TGA a démontré un comportement de dégradation et un indice statistique Ts similaires entre les composites UPE et BVEMFC (**Tableau 15**). Ces observations nous confortent dans l'idée que la résine BVE puisse trouver devenir un substitut viable aux résines commerciales à base de DGEBA.

Mesures de l'angle de contact statique avec l'eau.

Pour mieux comprendre l'hydrophobicité des thermosettables, les angles de contact (10 mesures sur un échantillon par matériaux) ont été mesurés et reportés dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Angles de contact moyens avec l'eau des composites thermosettables.

Matériaux	Angles de contact (°)
UPE	84,7 ± 0,4
VE	95,2 ± 0,4
VEMFC1	95,0 ± 0,3
VEMFC2	93,3 ± 0,5
BVE	93,0 ± 0,4
BVEMFC1	91,1 ± 0,4
BVEMFC2	84,9 ± 0,3

Tout d'abord, il est important de noter qu'un matériau est considéré comme hydrophobe si son angle de contact avec l'eau est supérieur ou égal à 90 °.²¹⁰ Comme le présente le **Tableau 16**, le composite UPE est en deçà de cette valeur (84,7 °), indiquant qu'il n'est que peu voire pas hydrophobe. Les résines VE et BVE présentent un angle de contact élevé, respectivement de 95,2 et 93 ° ; indiquant qu'elles sont hydrophobes. Ces résultats étaient attendus, la chaîne alkyle du

cardanol et les cycles aromatiques de la résine VE étant tous deux connus pour leur caractère hydrophobe. Plus surprenant, l'inclusion de fibres afin de former les composites VEMFC et BVEMFC entraîne une diminution des valeurs des angles de contact ; un plus grand pourcentage de fibres ayant pour conséquence une plus forte diminution de l'angle de contact (**Tableau 16**). La cellulose est une structure hautement polaire, ce qui pourrait favoriser la formation de liaisons hydrogène. De plus et comme décrit précédemment, les fibres étant polaires et les résines apolaires, l'homogénéité des composites formés n'est pas optimale ce qui peut entraîner une porosité de plus en plus élevée du matériau ; et ainsi diminuer son hydrophobicité. Il serait intéressant de traiter les fibres afin de rendre leur surface apolaire (*e.g.* modification chimique) afin d'optimiser la compatibilité avec les résines. Cependant, on peut quand même noter que les composites VEMFC 1 et 2, ainsi que le composite BVEMFC1 présentent des angles de contact supérieurs à 90° (**Tableau 16**), ce qui démontre le potentiel des fibres naturelles pour la formation de matériaux hydrophobes présentant des propriétés barrières.²¹⁰

Conclusion

Afin de répondre aux besoins économiques et environnementaux, nous avons développé de nouveaux composites avec une forte teneur en matière biosourcée. Une résine thermodurcissable biosourcée (BVE) a été synthétisée à partir de cardanol, tandis que des fibres de cellulose (MFC) ont été choisies comme fibres de renforcement. Les MFC utilisées comme éléments de charge épaississent les résines renouvelables et permettent d'obtenir des propriétés rhéologiques et mécaniques relativement proches de celles d'une résine commerciale, de type polyester insaturé (UPE), renforcée de fibres de verre. L'incorporation de MFC à hauteur de 1 et 2% dans des résines biosourcées et commerciales a augmenté leurs propriétés mécaniques globales. Les propriétés thermiques quant à elles ont démontré une dégradation thermique similaire à celle de l'UPE, mais la Tg a été considérablement abaissée par la structure flexible du cardanol. De plus et comme supposé, l'inclusion de fibres polaires avec une résine apolaire n'a pas permis d'obtenir une homogénéité optimale du composite final, comme le confirment les images MEB. L'inclusion d'un pourcentage de plus en plus élevé de fibres induit une augmentation possible de la porosité, ce qui pourrait expliquer la diminution des angles de contact observée. Il serait intéressant d'utiliser des fibres modifiées, par exemple par acétylation, afin de maximiser la compatibilité avec les résines. Cependant, l'échantillon BVEMFC1 présente des propriétés mécaniques, thermiques et une

hydrophobicité similaire à celles du composite commercial UPE ; avec l'avantage supplémentaire d'être entièrement renouvelable et sans VOC.

Chapitre 4 – Composites thermodurcissables stratifiés à base de filaments de cellulose

Introduction

De nos jours, les matériaux composites à matrice polymère renforcée par des fibres sont majoritairement mis en œuvre sous forme de couche successive de mat ou tapis de fibre (laminés), renforcés ou collés par une résine thermodurcissable. Le composite qui résulte de ce procédé possède des propriétés mécaniques largement supérieures aux composites produits par ajout de fibre « filler », présentés dans le chapitre 3. Une pratique courante dans la mise en œuvre de composites destinés à l'industrie aéronautique, ou à celle des loisirs est le « hand lay-up process », détaillée dans le chapitre 1. L'utilisation de composés toxiques ou polluants nécessite de proposer une alternative plus responsable à la fois pour le producteur et l'utilisateur de ces matériaux. Ce chapitre propose ainsi la mise en œuvre de composites laminés issus de ressources renouvelables (fibres et matrices). Ces composites renouvelables seront alors comparés à des composites issus de fibres et matrices synthétiques commerciales, procurées par un fournisseur local (Produits Chimiques Citadel).

La production de fibres de cellulose MFC sous forme de tapis est une nécessité pour le développement de composites thermodurcissables potentiellement fabriqués et utilisables à l'échelle industrielle dans les domaines de la construction et du transport. Les microfibrilles de cellulose (MFC) ont été produites et fournies sous forme de feuilles de papier par notre partenaire Kruger®. La production de composites thermodurcissables par lamination et selon le processus « hand lay-up » a été étudiée. Les composites biosourcés (matrice et fibres) ainsi fabriqués ont pu être comparés à des composites commerciaux pétrosourcés.

Formulation de composites thermodurcissables stratifiés

La technique du « hand lay-up » (ou formulation à la main) est la plus ancienne méthode de fabrication de composites tissés. Les échantillons ont été préparés à l'aide d'une plaque en silicone. Les durcissements de la résine commerciale et de la résine renouvelable ont été réalisés en ajoutant 1 % (m/m) d'agent de durcissement, ici le LUPEROX-DH9, avant la formulation des composites. Les couches de renforcement tissé, qu'elles soient constituées de fibres naturelles (MFC) ou synthétiques (fibres de verre GF), ont été découpées et placées sur la plaque en silicone. La résine

a alors été versée sur le renforcement à l'aide d'un rouleau et d'un pinceau afin d'étaler uniformément le mélange de polymères. Ensuite, d'autres feuilles de MFC ou des tapis de fibres de verre (GF) ont été placés sur la couche précédente, tandis que les bulles d'air emprisonnées ont été éliminées à l'aide d'un rouleau. Le moule est ensuite fermé à l'aide d'une autre plaque de silicone pour obtenir un tapis unique. L'ensemble du processus dure environ 30 minutes et le temps de gélification des deux résines a été estimé à environ 45 minutes. Après un durcissement à température ambiante pendant 24 heures, les composites produits ont été post-durcis 1 h à 80 °C. Il convient de noter que les tissages MFC et GF sont orientés de manière aléatoire dans un réseau 3-D. Les différentes formulations de renforts et de résines réalisées ont été rapportées dans le **Tableau 17**.

La faible compatibilité entre les résines et les MFC est apparue dès la formulation des composites. En effet, une difficulté croissante à obtenir des composites homogènes a été observée, suivant le même rythme que le taux d'incorporation des fibres MFC. De ce fait seulement 30 % de MFC ont pu être incorporés au maximum dans ces travaux. La mauvaise compatibilité MFC/résine a été attribuée à la nature chimique des résines de type VE. Seuls des spécimens de type ASTM D3039 (longueur : 175 mm, largeur : 25 mm, épaisseur : 1-2 mm) ont été usinés, à cause de la faible épaisseur des nattes de fibres MFC (0,1 mm) obtenues (**Annexe 5**).

La viscosité ambiante est un paramètre clé dans le traitement industriel des composites, puisqu'une résine trop visqueuse nécessitera l'utilisation de solvants réactifs ou non, et donc une augmentation des coûts. De ce point de vue, la résine biosourcée BVE affiche une très faible viscosité à température ambiante (320 cps – **Tableau 17**). En comparaison, la résine commerciale VE affiche une viscosité plus élevée à 1270 cps ; ce qui s'explique par la structure chimique et les diluants utilisés pour chaque résine. En effet, les résines commerciales VE sont diluées avec du styrène (**Annexe 15**), ce qui confère des propriétés thermiques et mécaniques élevées aux polymères durcis, mais en contrepartie le poids moléculaire moyen des polymères d'esters vinyliques insaturés ainsi obtenus a un impact sur la viscosité ambiante. Il ne nous a malheureusement pas été possible de comparer la valeur mesurée avec celle du fournisseur, la fiche technique du produit ne comportant aucune information sur sa composition ou sa viscosité.

Cette première analyse a permis de mettre en évidence la faible viscosité des résines biosourcées BVE, et par conséquent leur utilisation aisée dans des processus industriels de type infusion ou compression. Cependant, une mauvaise liaison de surface entre les fibres et la résine produira de mauvaises propriétés mécaniques ; c'est pourquoi la caractérisation des composites obtenus par MEB a été réalisée.

Tableau 17 : Propriétés physiques des différents composites produits.

Matériaux	Type de fibres	Viscosité à température ambiante (Cps)	Charge des fibres (m/m, %)	Densité
BVE	-	320	-	1,21
VE	-	1270	-	1,14
Cellulose	MFC	-	-	1,45
Verre	GF	-	-	2,56
BVEMFC10	MFC	-	10	1,24
BVEMFC20	MFC	-	20	1,26
BVEMFC30	MFC	-	30	1,28
BVEGF30	GF	-	30	1,62
VEMFC10	MFC	-	10	1,70
VEMFC20	MFC	-	20	1,19
VEMFC30	MFC	-	30	1,21
VEGF30	GF	-	30	1,56

Caractérisation des composites thermodurcissables par analyses mécanique et morphologique

La **Figure 55** présente les courbes de contrainte/déformation typiques des composites thermodurcissables produits, avec leurs propriétés en traction. Les analyses ont été réalisées sur les résines seules, ainsi que sur les composites contenant des fibres naturelles ou synthétiques. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 18**.

Tableau 18 : Propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (résines seules et composites).

Matériaux	Module de traction (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
BVE	$0,88 \pm 0,04$	$24,6 \pm 3,2$	$3,4 \pm 0,1$
BVEMFC10	$2,66 \pm 0,15$	$49,9 \pm 2,1$	$2,4 \pm 0,3$
BVEMFC20	$3,18 \pm 0,36$	$66,7 \pm 1,7$	$2,5 \pm 0,2$
BVEMFC30	$3,82 \pm 0,17$	$85,9 \pm 2,6$	$2,7 \pm 0,4$
BVEGF30	$1,67 \pm 0,15$	$80,3 \pm 7,4$	$8,0 \pm 0,2$
VE	$1,29 \pm 0,06$	$27,8 \pm 5,8$	$2,1 \pm 0,1$
VEMFC10	$1,94 \pm 0,33$	$40,7 \pm 1,6$	$2,8 \pm 0,5$
VEMFC20	$2,34 \pm 0,38$	$56,2 \pm 4,4$	$3,1 \pm 0,3$
VEMFC30	$3,22 \pm 0,26$	$85,2 \pm 3,1$	$3,6 \pm 0,4$
VEGF30	$3,13 \pm 0,37$	$112,2 \pm 4,3$	$5,1 \pm 0,5$

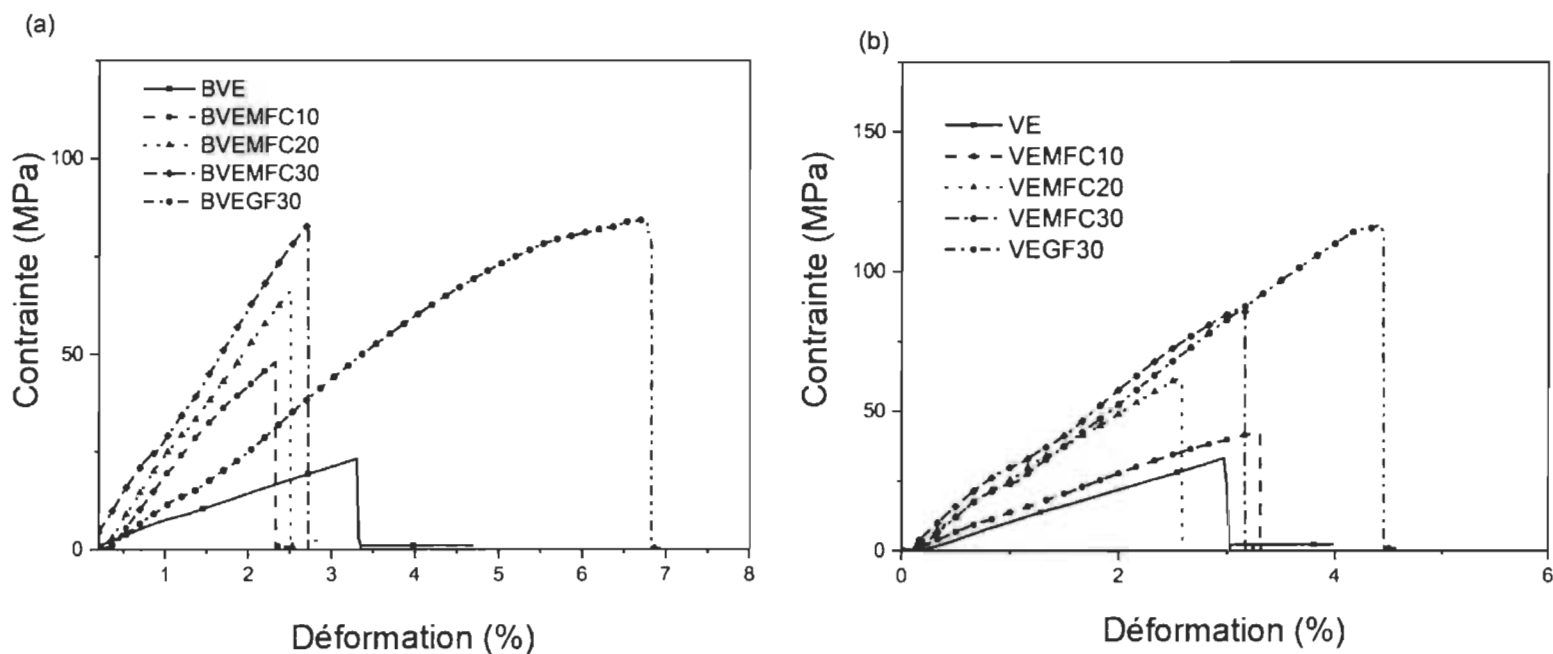


Figure 55 : Courbes de contrainte-déformation en traction des composites à matrice BVE (a) et VE (b)

Pour chaque échantillon, la morphologie des composites après fracture par traction a également été analysée par MEB (**Figure 56**). Les résultats obtenus (**Tableau 18**) montrent tout d'abord que l'inclusion de fibres naturelles augmente le module de traction et la contrainte par rapport aux résines seules. La même observation peut être faite avec l'inclusion de 30 % de fibres synthétiques. Cependant, dans ce dernier cas on observe que le composite VEGF30 présente un meilleur renforcement que le composite BVEGF30 (**Tableau 18**), ce qui peut s'expliquer par une mauvaise liaison interfaciale entre la résine BVE et les fibres de verre GF. Cette hypothèse est renforcée par les analyses MEB, comme le présentent les **Figures 56d et 56h**. En effet, la matrice polymère ne semblait pas bien répartie autour des fibres dans la **Figure 56d**, ce peut expliquer les propriétés mécaniques moindres observées. Des valeurs bien supérieures d'élongation à la rupture ont également été observées avec les fibres synthétiques, respectivement 8,0 et 5,1% pour les composites BVEGF30 et VEGF30. Cette caractéristique a été attribuée à la structure des GF, constituée de fibres plus longues et dont l'orientation est plus favorable que les fibres naturelles. On observe également que l'inclusion de fibres naturelles comme synthétiques vient améliorer les propriétés mécaniques (module de traction et contrainte à la rupture – **Tableau 18**), et ce pour les deux résines. Le même comportement a été observé dans le chapitre 3 (**Tableau 14**), ce qui indique que les fibres viennent renforcer le matériau peu importe la méthode d'inclusion ou la forme sous laquelle elles sont incluses (fibres seules ou mat). Il est à noter qu'augmenter le pourcentage de fibres entraîne une diminution du pourcentage d'élongation à la rupture pour les deux résines, ce qui indique une augmentation progressive de la rigidité des matériaux produits.

Enfin, on observe dans le **Tableau 18** que l'ajout de fibres naturelles semble avoir un impact plus important avec la résine BVE qu'avec la résine VE. En effet, bien que les contraintes en traction maximale à la rupture soient très similaires entre composites analogues, le module de traction atteint un maximum de 3,82 contre seulement 3,22 GPa pour les composites BVEMFC30 et VEMFC30 (**Tableau 18**). Ces valeurs peuvent être expliquées par une mauvaise liaison interfaciale entre les feuilles de MFC et les résines VE, ce qui crée des espaces vides dans le matériau.

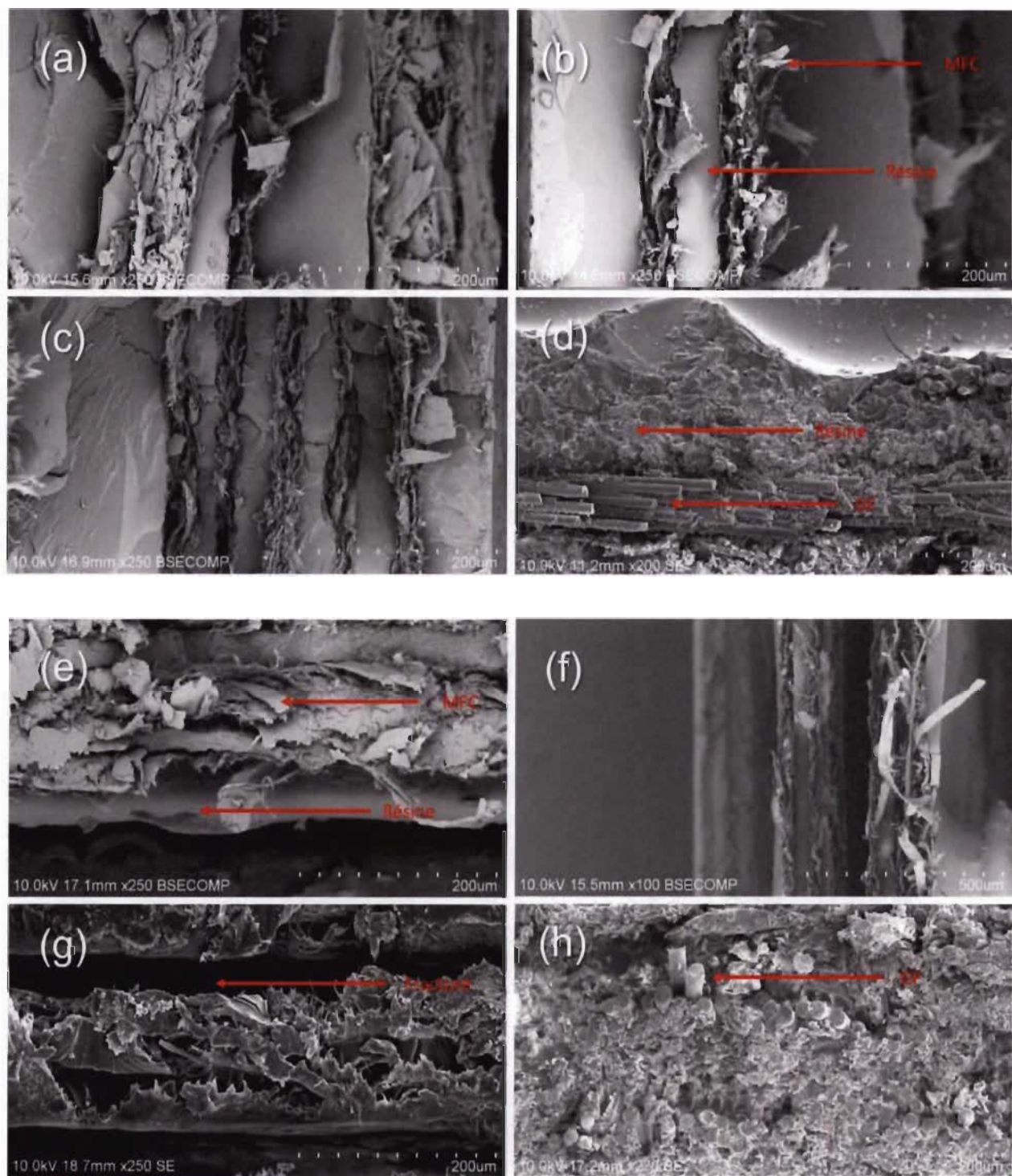


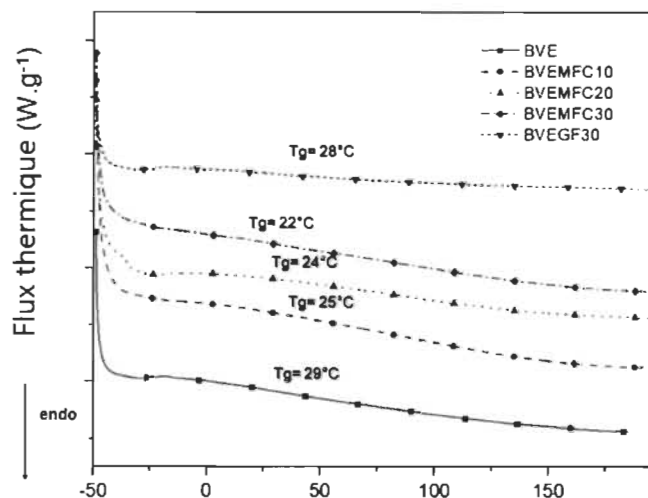
Figure 56 : Micrographies MEB des fractures de surface des composites après les essais en traction. Les photos représentent respectivement : (a) BVEMFC10, (b) BVEMFC20, (c) BVEMFC30, (d) BVEGF30, (e) VEMFC10, (f) VEMFC20, (g) VEMFC30, (h) VEGF30. Les prises de vue ont été réalisées à 10,0kV et avec un grossissement entre 100 et 250 en fonction des échantillons.

Cette hypothèse est renforcée par les analyses MEB (**Figure 56 f et g**), qui montrent des espaces de fracture à la surface des matériaux après rupture. Il convient également de mentionner que des écarts de fracture plus petits ont été observés pour les polymères à base de BVE sur les images MEB (**Figure 56a-56d**). Puisque les MFC possèdent une surface et un rapport d'aspect élevés, cela peut possiblement améliorer l'homogénéité au sein du matériau. Bien que le composite BVEMFC30 présente des propriétés mécaniques inférieures à celles d'un composite commercial typique tel que VEGF30, il présente une densité globale beaucoup plus faible (environ 25 % plus léger).

Comportement thermique et stabilité des composites thermodurcissables

La **Figure 57** montre l'effet du renforcement (MFC ou GF) sur la Tg des matériaux à base de BVE (**Figure 57a**) et de VE (**Figure 57b**). Le pic endothermique typique a été étudié pour déterminer la température de transition vitreuse (Tg). Comme attendu, les courbes DSC de tous les échantillons suivent un schéma similaire, avec un seul pic endothermique. On retrouve le même comportement que celui observé dans le chapitre 3 (**Figure 53**), à savoir une diminution de la transition vitreuse lors de l'inclusion de fibres. On observe ainsi un seul pic endothermique entre 22 à 25 °C (**Figure 57a**) pour les composites à base de résines BVE, et 43 à 56 °C pour les matériaux à base de VE en présence de fibres naturelles (**Figure 57b**). Enfin, bien que les fibres naturelles aient été séchées avant d'être utilisées, elles restent sensibles à l'humidité (possibilité de former des ponts hydrogènes avec l'eau), ce qui va entraîner une diminution de la Tg des matériaux formés. À l'inverse, les fibres de verre étant totalement synthétiques elles sont produites de manière uniforme ce qui induit des propriétés contrôlées. C'est la raison pour laquelle les composites à base de fibres de verre présentent les meilleurs résultats (respectivement 28 et 121 °C avec les résines BVE et VE). Cependant, l'inclusion de fibres de verre ne vient pas apporter une augmentation de la Tg, comparativement aux valeurs obtenues avec les résines seules (**Figure 57**).

a)



b)

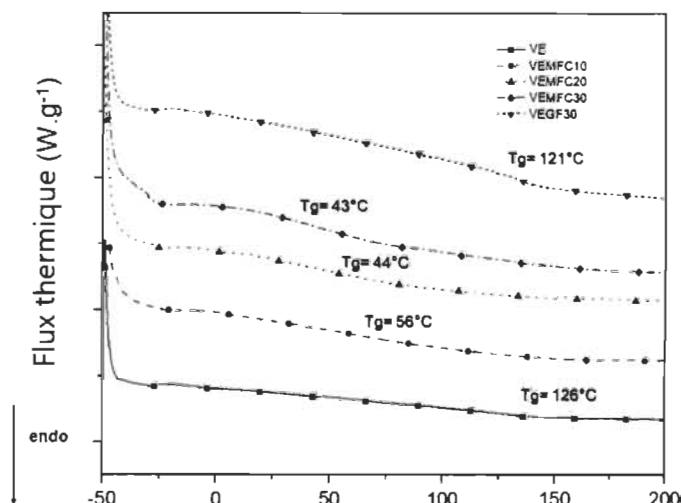


Figure 57 : Thermogrammes DSC des résines et composites produits.

Par la suite, la dégradation thermique des polymères produits ainsi que des résines a été mesurée par analyse TGA (**Figures 58 et 59**) ; et les résultats du profil de perte de masse relative ont été compilés dans le **Tableau 19**. Pour chaque échantillon, deux expériences différentes ont été réalisées ; une sous atmosphère inerte (N_2) présentée dans les **Figures 58a et 59a** et l'autre sous atmosphère oxydante (air) présentée dans les **Figures 58b et 59b**. Le comportement de décomposition thermique a permis une estimation statistique de l'indice de résistance à la chaleur (T_s), dont les valeurs sont rapportées dans le **Tableau 19**.

Tout d'abord, on observe le même comportement que celui rapporté avec les composites du chapitre 3 (**Tableau 15**) ; à savoir une dégradation thermique en une étape en atmosphère inerte (**Figures 58a et 59a**) et en deux étapes sous atmosphère oxydante (**Figures 58b et 59b**). Dans le cas des composites à base de résines BVE (**Figure 58**), la dégradation thermique sous atmosphère inerte (**Figure 58a**) a démontré le même profil de dégradation (une étape) avec les fibres naturelles (MFC) et synthétiques (GF). Pour tous les composites, on observe une dégradation qui débute aux alentours de 150 °C environ ; avec une perte de masse estimée à 50 % à 400 °C. De plus, il semble que plus la proportion de MFC dans le composite est importante, plus la dégradation thermique est rapide. Ainsi, le composite BVEMFC30 présente la T_s la plus faible avec 150 °C (**Tableau 19**). En revanche, le composite BVEGF30 semble mieux résister à la chaleur avec la valeur de T_s la plus élevée pour les composés à base de BVE (176 °C). On remarque également que sa courbe

atteint un plateau à 50 % de masse relative dès 425 °C environ ; ce qui est dû à la teneur en fibres inorganiques dont la température finale de dégradation est supérieure à 700 °C (**Figure 58a**). Cependant, il est important de noter que la taille de l'échantillon lors de l'analyse TGA peut favoriser la fracture de la résine à l'intérieur des composites, réduisant ainsi la teneur globale des matrices, ce qui pourrait surestimer légèrement la valeur des indices statistiques et des masses résiduelles. Les composites issus de la résine VE ont montré un comportement similaire (**Figure 59a**), avec une diminution de la valeur de T_s lorsque la concentration en fibres augmente (**Tableau 19**). De la même manière, le composite à base de fibres synthétiques a démontré la meilleure résistance thermique, avec un plateau atteint dès 425°C (**Figure 59a**). Comme attendu et déjà observé dans le chapitre 3 (**Tableau 15**), la résine VE offre une meilleure résistance thermique que la résine BVE. Ceci s'explique par sa structure aromatique et sa teneur en styrène (diluant réactif), contrairement à la résine BVE qui elle est diluée avec du glycérol méthacrylé.

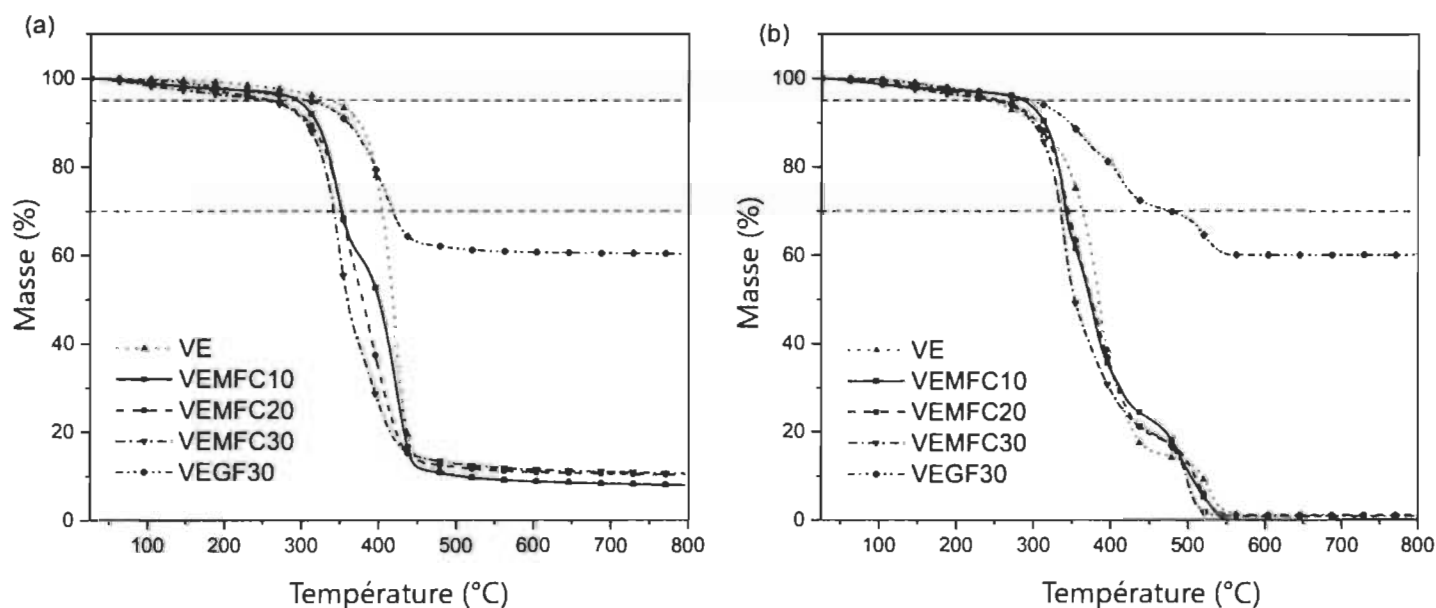


Figure 58 : Thermogrammes TGA des composites et de la résine pétrosourcée (VE) sous N2 (a) et air (b)

Tableau 19 : Dégradation thermique des différents composites et des résines sous atmosphère oxydante (air) et inerte (N₂)

Matériaux	T _{d5%}		T _{d30%}		T _s	
	(°C)		(°C)		(°C)	
	<i>Air</i>	<i>N₂</i>	<i>Air</i>	<i>N₂</i>	<i>Air</i>	<i>N₂</i>
BVE	275	285	374	387	164	170
BVEMFC10	272	281	336	359	152	161
BVEMFC20	268	277	331	346	150	156
BVEMFC30	263	267	328	333	148	150
BVEGF30	274	292	379	405	165	176
VE	286	307	361	403	162	179
VEMFC10	256	294	344	351	151	161
VEMFC20	248	261	340	351	149	154
VEMFC30	239	253	334	341	145	150
VEGF30	296	333	474	415	197	187

Dans le cas de l'analyse sous atmosphère oxydante, la dégradation thermique présente des profils de courbes de dégradation en deux étapes (**Figure 58b et 59b**). Hormis pour le composé VEGF30, toutes les valeurs de T_s obtenues sont plus faibles que celles sous atmosphère inerte (**Tableau 19**). Cependant, il peut s'agir d'un artefact lors de la mesure et une seconde analyse de cet échantillon est nécessaire afin de conclure. Les mêmes constatations que celles réalisées dans le chapitre 3 (**Tableau 15**) et en atmosphère inerte (**Tableau 19**) peuvent de nouveau être faites, à savoir que l'augmentation de la teneur en fibres entraîne une diminution des T_s. De plus, en présence d'une atmosphère oxydante la dégradation thermique apparaît plus rapide, avec une dégradation quasi totale des échantillons dès 500 °C contre un plateau aux alentours de 10 % à 800 °C en atmosphère inerte (**Figures 58 et 59**). Enfin, dans le cas des composites incluant des fibres de verre, on retrouve une masse résiduelle élevée (entre 50 et 60 %) après 500 °C, due à la présence de fibres inorganiques. Cette différence avec la teneur théorique en fibres vient de la découpe du matériau pour l'analyse. Ce dernier étant extrêmement cassant, la résine se brise et il a été impossible pour les techniciens d'obtenir un échantillon parfaitement homogène ; ce qui explique que les valeurs obtenues sont élevées.

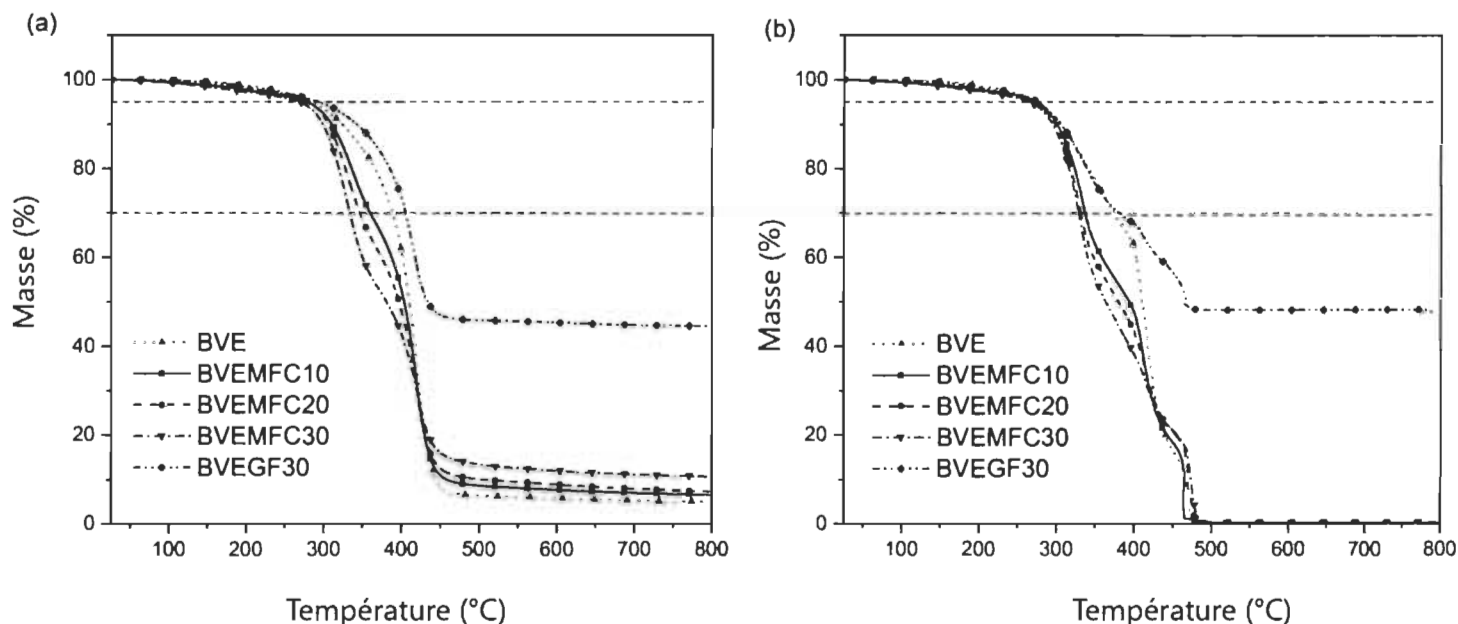


Figure 59 : Thermogrammes TGA des composites et de la résine biosourcés (BVE) sous N₂ (a) et air (b).

La comparaison avec les résultats obtenus dans le chapitre 3 (**Tableau 15**) vient également renforcer l'hypothèse que l'augmentation de la teneur en fibres diminue fortement la résistance thermique, les valeurs de T_s des composites BVEMFC 1 et 2 et VEMFC 1 et 2 étant bien supérieures à celles de leurs analogues contenant de 10 à 30 % de MFC (**Tableau 19**). Cette étude a permis de mettre en évidence la dégradation thermique complète des résines et composites biosourcés dès 500 °C. Ces derniers étant principalement composés de cellulose, de glycérol et de cardanol, trois molécules renouvelables et non toxiques ; il serait pertinent d'évaluer le potentiel du recyclage de ces matériaux par cogénération. À l'inverse, les composites à fibres de verre VEGF30 et BVEGF30, bien que présentant de meilleures propriétés thermiques, produisent un fort pourcentage de déchets difficilement valorisables.

Mesures de l'angle de contact statique avec l'eau.

Pour mieux comprendre l'hydrophobicité des composites thermodurcissables produits, les angles de contact ont été mesurés en utilisant l'eau comme solvant (**Figure 60** et **Figure 61**). Les résultats présentés sont issus de la moyenne d'au moins 10 expériences sur un échantillon unique par matériaux. La surface des matériaux obtenus dans ce chapitre n'était pas homogène et lisse. De ce fait, chaque surface a été traitée à l'aide de papier sablé, contrairement au chapitre 3 où les mesures avaient été effectuées sur des matériaux n'ayant subi aucun traitement de surface. Par conséquent,

les mesures rapportées ici ont été réalisées dans des conditions différentes de celles du chapitre précédent. Ainsi, une première explication quant à la différence de valeurs entre les chapitres 3 et 4 peut être le lissage des aspérités à la surface des matériaux, créant potentiellement des espaces creux (comme décrit précédemment, l'utilisation de fibres naturelles ne permet pas d'obtenir un rendu homogène et certaines zones ne contiennent que de la résine). Un autre aspect à considérer est que les résines proviennent de lots différents.

Comme indiqué dans le chapitre 3, un matériau est considéré comme hydrophobe si son angle de contact est supérieur ou égal à 90° .²¹⁰ Comme attendu et observé dans le chapitre 3, les angles de contact mesurés pour les composites sont très inférieurs à ceux obtenus pour les résines seules. De plus, l'augmentation de la quantité de fibres entraîne une diminution de l'angle de contact et ce quel que soit la résine (**Figures 60 et 61**).

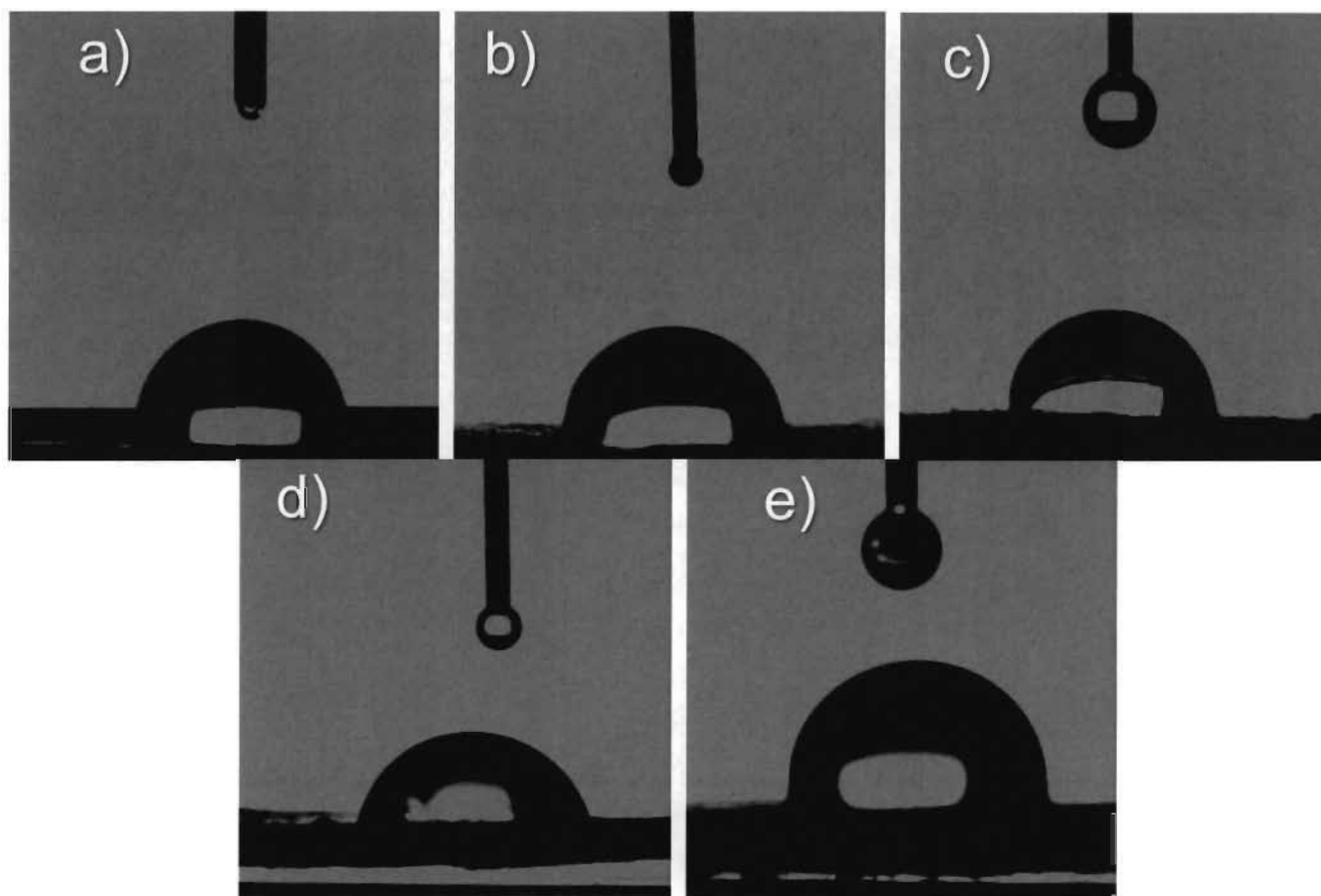


Figure 60 : Images des analyses d'angles de contact des résines et composites biosourcés avec l'eau comme solvant. L'ordre d'apparition est le suivant : (a) BVE : $80,6 \pm 0,5^\circ$, (b) BVEMFC10 : $79,1 \pm 0,5^\circ$, (c) BVEMFC20 : $77,0 \pm 0,5^\circ$, (d) BVEMFC30 : $70,2 \pm 0,6^\circ$, (e) BVEGF30 : $88,7 \pm 0,5^\circ$.

Les composites biosourcés BVEMFC semblent toutefois présenter un caractère hydrophobe plus prononcé que leurs analogues pétrosourcés VEMFC. Dans les deux cas, la polarité des fibres naturelles et des résines a pour conséquence une mauvaise compatibilité et donc un système qui n'est pas homogène. Il s'ensuit un composite potentiellement poreux et présentant une mauvaise liaison interfaciale, ce qui va favoriser la pénétration de l'eau qui va venir former des liaisons hydrogène avec les fibres. Le fait que les valeurs d'angles de contact des composites BVEMFC (entre 70,2 et 79,1°) soient plus élevées que ceux des composites VEMFC (entre 49,8 et 67,8 °) indiquent que ces derniers présentent une hydrophobicité moins élevée et donc une moins bonne interaction fibres-résine ce que confirment les analyses MEB (**Figures 56 f et g**).

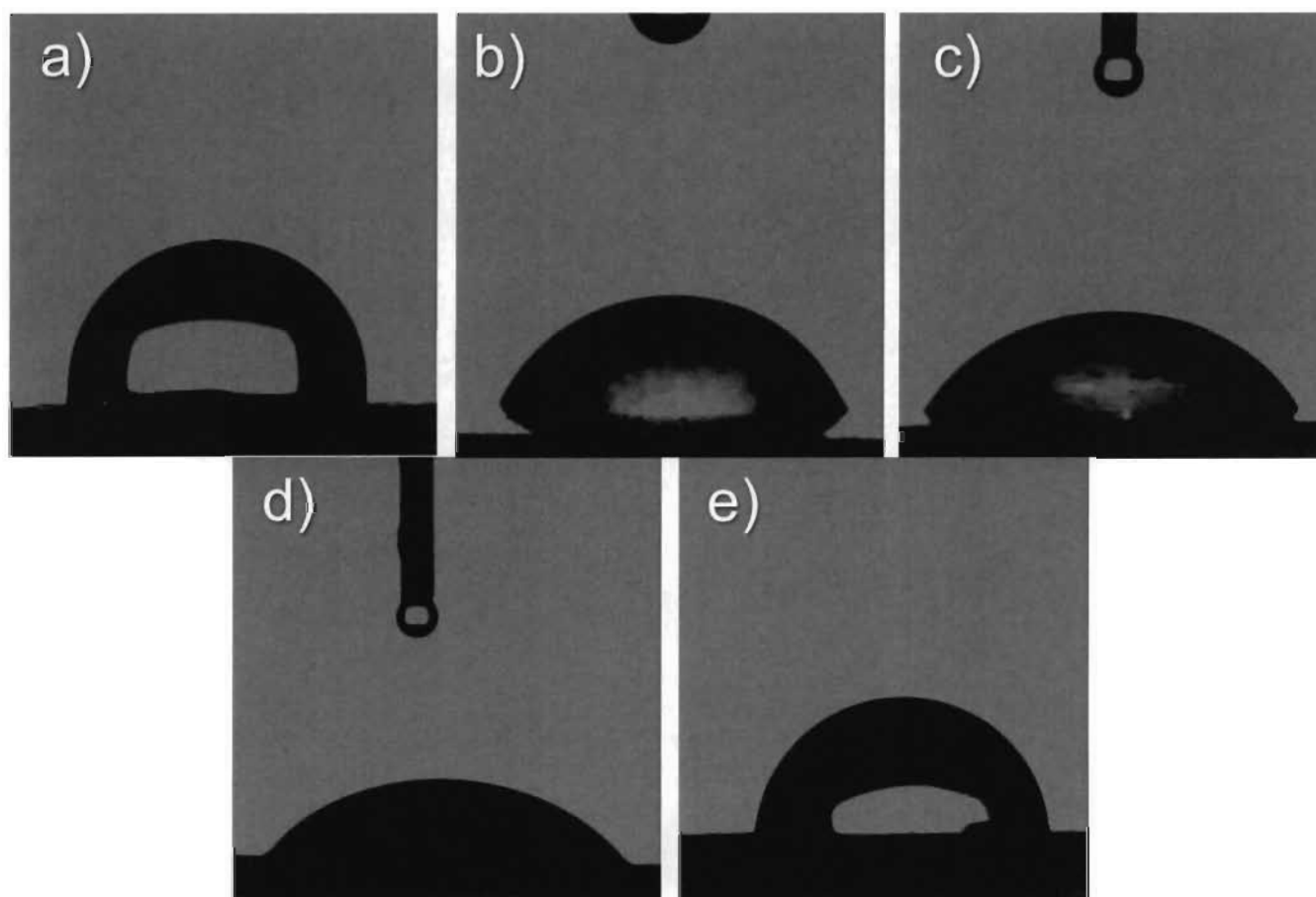


Figure 61 : Images d'angle de contact d'une goutte d'eau sur les matériaux thermodurcissables durcis à base de VE : (a) VE : $84,7 \pm 0,5^\circ$, (b) VEMFC10 : $67,8 \pm 0,5^\circ$, (c) VEMFC20 : $58,0 \pm 0,6^\circ$, (d) VEMFC30 : $49,8 \pm 0,4^\circ$, (e) VEGF30 : $93,2 \pm 0,4^\circ$.

Dans le cas des fibres de verre, les composites VEGF30 et BVEGF30 ont montré les meilleurs résultats, avec des angles de contact de respectivement 93,2 et 88,7°. Ces valeurs démontrent que la surface des matériaux présente de bonnes propriétés barrière, ce qui peut s'expliquer par la nature inorganique des fibres. Bien que l'utilisation de fibres naturelles semble être un frein à la production de matériaux hydrophobes, une solution consisterait à traiter ces fibres afin de les rendre plus apolaires et ainsi maximiser la compatibilité avec les résines tout en diminuant la possibilité de former des liaisons hydrogène avec l'eau.

Conclusion

Toujours dans l'optique de proposer des matériaux qui répondent aux exigences économiques et environnementales, nous avons mis au point de nouveaux composites biosourcés présentant une forte teneur en fibres naturelles (jusqu'à 30%). Deux résines ont été utilisées, une biosourcée à base de cardanol (BVE) et l'autre pétrosourcée (VE). De plus, des composites ont été réalisés en utilisant des fibres synthétiques (GF), afin de pouvoir comparer les propriétés avec un échantillon classique de ce qui se trouve dans le commerce.

Les composites totalement biosourcés (BVEMFC) ont présenté de bonnes propriétés mécaniques, l'augmentation du pourcentage de fibres venant améliorer les valeurs mesurées. De plus, l'analyse thermique ne montre pas de différence significative entre les composites biosourcés BVEMFC et pétrosourcés VEMFC. Cependant, l'utilisation de fibres naturelles polaires entraîne une mauvaise compatibilité avec les résines apolaires, augmentant la porosité et la mouillabilité des surfaces. Ce phénomène est encore plus prononcé dans les composites VEMFC.

Bien que les composites à base de fibres de verre (VEGF et BVEGF) présentent de meilleures propriétés thermiques et barrières, elles produisent plus de résidus difficiles, voire impossibles à recycler. À l'inverse, les composites BVEMFC sont entièrement composés de molécules renouvelables (cardanol, glycérol et cellulose) potentiellement recyclables par cogénération. Bien que l'ajout de fibres naturelles diminue la résistance thermique et l'hydrophobicité, de plus amples expériences sont nécessaires afin d'optimiser les composites produits. Il serait pertinent de traiter chimiquement les fibres afin de les rendre hydrophobes / moins polaires, augmentant ainsi la compatibilité avec les résines.

Chapitre 5 – Composites thermodurcissables stratifiés produits par compression

Introduction

Une des méthodes les plus courantes pour produire des composites thermodurcissables de manière industrielle est la compression. Cette méthode permet d'obtenir des composites avec de hautes propriétés mécaniques. Bien que plus énergivore que le « hand lay-up process », elle permet cependant une incorporation homogène de la résine au sein des mats de fibres. De plus, on observe généralement une bonne interface fibres/matrice. Afin d'obtenir un mat de fibre uniforme, la pâte kraft (KF) a été prise comme modèle. En effet, la nature physico-chimique des MFC utilisés dans les chapitres 3 et 4 (fibres Kruger) a empêché la formation de tapis de fibres uniformes. Par conséquent, nous avons fait le choix d'utiliser des tapis de fibres de verre commerciaux (GF) et des tapis de fibres kraft (KF), tous deux mis en présence d'une matrice époxy commerciale (EP, **Annexe 15**). Les propriétés mécaniques et thermiques des composites commerciaux (EP30GF) et semi-biosourcés (EP30KF) ont été comparées. Une attention particulière a été accordée à l'étude de l'interface fibres/matrice, qui est un paramètre crucial pour l'obtention de propriétés mécaniques et thermiques optimales.

Formulation de composites thermodurcissables stratifiés par compression

Dans le but d'étudier le potentiel de la pâte Kraft (KF) comme une alternative renouvelable et recyclable, des composites ont été réalisés en utilisant une résine époxy commerciale (EP). Cette dernière est utilisée dans les revêtements et la formulation de composites chez Produits Chimiques Citadel. Afin de pouvoir comparer les propriétés des composites obtenus avec la pâte Kraft, un analogue totalement pétrosourcé a été produit en utilisant des mats en fibres de verre. Ces matériaux sont d'ores et déjà commercialisés pour des applications maritimes ou récréatives dans l'entreprise du fournisseur. Pour chaque composite, les mats utilisés présentent une teneur en fibres (naturelles ou synthétiques) de 30 %, en accord avec ce qui se retrouve dans le commerce (généralement entre 30 et 60 %) ; les composites produits étant nommés respectivement EP30KF et EP30GF pour les fibres Kraft et les fibres de verre.

Pour produire un mat de fibres d'une épaisseur similaire à celle de la fibre de verre commerciale, la pâte Kraft sèche (aimablement fournie par l'usine locale de pâtes et papiers du partenaire Kruger)

a été mélangée mécaniquement dans de l'eau chaude (1 % en poids) pendant au moins 1 h. L'excès d'eau a été éliminé par filtration sous vide. La pâte obtenue a ensuite été pressée sur une presse Dake 44-225 et soumise à une pression de 10 MPa pendant 1 h. Les nattes de fibres ainsi obtenues ont été séchées sur une grille, dans un four ventilé à 60 °C, jusqu'à atteindre 4-6 % d'humidité. Une plaque d'acier a été placée sur le mat pour éviter toute déformation durant le séchage.

Dans un second temps, les mats de fibres de verre et de fibres Kraft sont mis en présence de 70 % (p/p) de résine époxy (EP) et de son agent de durcissement. Le mélange résultant a ensuite été pressé à température ambiante (21 °C) pendant 2 h, puis durcit 1 h à 60 °C (10 MPa). Les échantillons ont ensuite été découpés selon la norme ASTM 3039 et lissés avec du papier de verre afin d'obtenir la surface la plus lisse et nette possible pour réaliser les analyses ultérieures (**Annexe 5**). Comparativement au chapitre précédent, l'incorporation de la résine au sein des fibres a été nettement plus facile à mettre en œuvre et cet aspect a été attribué aux structures chimiques des fibres et matrices utilisées.

Le pourcentage de charge en fibres a été déterminé conformément à la norme ASTM D-2584. Cette norme est utilisée pour mesurer et décrire la réponse du matériau composite à la chaleur dans des conditions contrôlées (ici par TGA). Les composites biosourcés (pâte kraft) et commerciaux (fibres de verre) ont ainsi été respectivement désignés EP30KF et EP30GF (30 % de fibres) (cf paragraphe Comportement thermique et stabilité des composites thermodurcissables).

Il est à noter que les fibres de verre sont un matériau particulièrement difficile à manipuler. En effet, la manipulation de ces fibres lors des étapes de découpe et de formation des composites a entraîné la production de poussières microscopiques particulièrement irritantes pour les muqueuses et la peau ; et ce malgré l'utilisation de gants de différentes natures (latex, vinyles, nitriles et teflon) et de masques à cartouches de filtration.

Le durcissement de la résine brute a été confirmé dans un premier temps par spectroscopie FT-IR (**Figure 62** - spectre noir). En effet, on observe tout d'abord un pic à 3356 cm⁻¹ qui correspond à une vibration d'étirement O-H. Cette dernière est due aux groupements hydroxyles formés après ouverture des cycles époxy, confirmant que la réaction entre les groupes époxy et amines a bien eu lieu durant le processus de durcissement. Cette hypothèse est en accord avec l'absence de la bande

de vibration caractéristique des groupes époxy, censée apparaître aux alentours de $920-900\text{ cm}^{-1}$.^{1,185,198} En ce qui concerne la pâte Kraft (KF), on observe comme attendu un pic large vers 3250 cm^{-1} (**Figure 62** – spectre rouge) qui est caractéristique des groupements hydroxyles. L'aspect patatoïde est attribuable à la présence de molécules d'eau, les fibres Kraft présentant un taux d'humidité entre 4 et 6 %. Le pic à 2750 cm^{-1} quant à lui a été attribué aux vibrations C-H caractéristiques des chaînes de polymères. Des résidus caractéristiques d'hémicelluloses et de lignines dans la pâte Kraft ont également été observés (**Figure 62**). En effet, le pic caractéristique de la fonction C=O ainsi que l'étirement asymétrique C-O-C ont été observés respectivement dans les régions $1600-1500$ et 1300 cm^{-1} .²¹⁰ Dans le cas du composite durci EP30KF, le spectre FT-IR présente les vibrations caractéristiques de la résine EP et des fibres Kraft : fonctions O-H, C-H et C=C respectivement à $3500-3200$, $3000-2750$, $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ (**Figure 62** – spectre bleu).

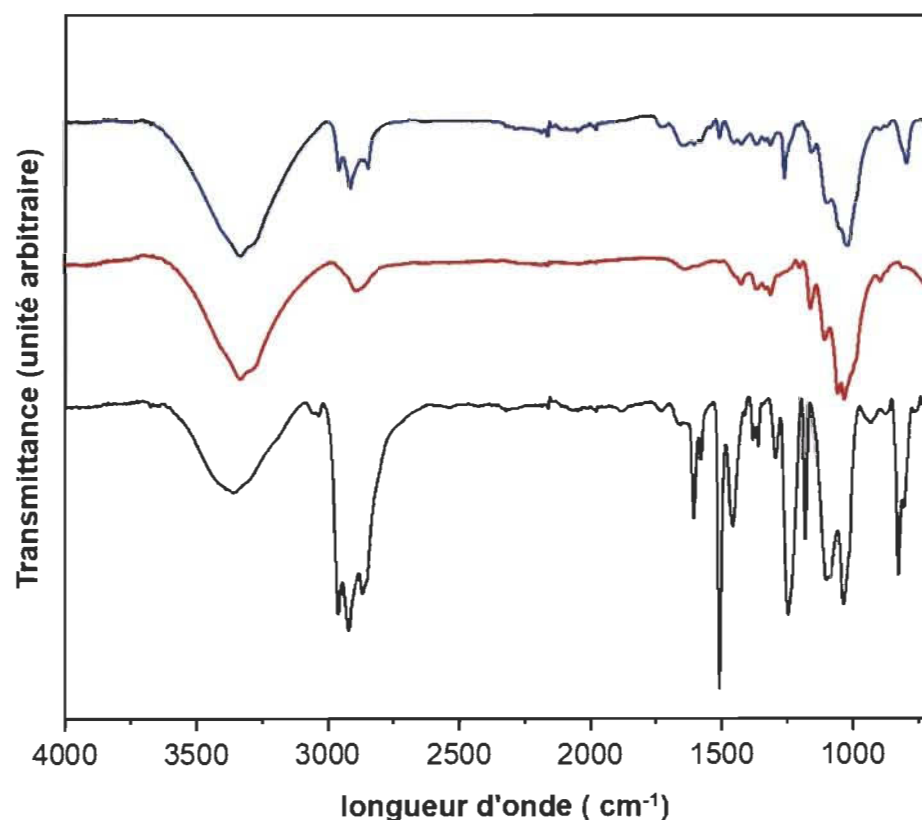


Figure 62 : Superposition des spectres obtenus par spectrométrie FT-IR de la résine EP (spectre noir), des fibres Kraft (spectre rouge) et du composite EP30KF (spectre bleu).

Caractérisation des composites thermodurcissables par analyses mécanique et morphologique

Les essais mécaniques réalisés en traction sont présentés dans la **Figure 63**, et les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 20**. Tout d'abord, on peut observer que la résine commerciale EP présente des valeurs de contrainte à la rupture et de module de Young supérieures aux résines VE et BVE utilisées dans les chapitres précédents, excepté en ce qui concerne l'élongation à la rupture (**Tableau 18**). Ceci démontre un comportement en traction rigide et un comportement avant rupture de nature élastique.

Tableau 20 : Propriétés mécaniques de la résine EP et des composites produits.

Matériaux	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (MPa)	Elongation à la rupture (%)
EP	39,6 ± 6,1	3387,1 ± 3 86,0	1,6 ± 0,3
EP30KF	86,9 ± 4,4	11205,9 ± 867,0	1,7 ± 0,2
EP30GF	116,5 ± 24,1	8744,3 ± 946,0	2,0 ± 0,6

En ce qui concerne les composites, bien que les deux augmentent significativement les propriétés mécaniques par rapport à la résine EP seule, on observe deux comportements distincts. D'un côté, l'ajout de fibres naturelles Kraft permet d'atteindre un meilleur module de Young (11,2 GPa), de l'autre l'ajout de fibres de verre permet d'améliorer grandement la contrainte (116,5 MPa) et l'élongation à la rupture (2,0 %) (**Tableau 20**). Ainsi, l'ajout de fibres Kraft permet d'obtenir un matériau extrêmement rigide comme le montre le module de Young très élevé (11,2 GPa).

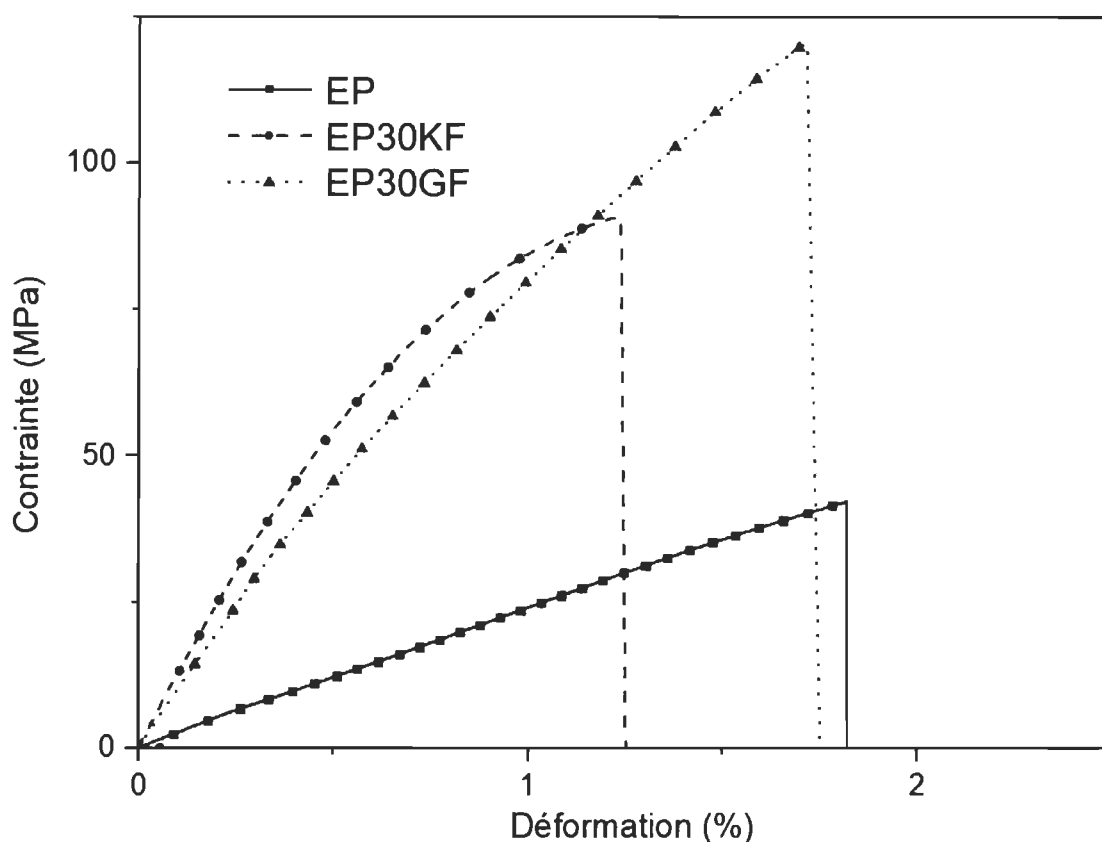


Figure 63 : Courbe typique de contrainte de traction/déformation pour la résine EP ainsi que les composites EP30KF et EP30GF.

La morphologie des composites après avoir été fracturés par traction a ensuite été analysée par microscopie MEB (**Figure 64**). Cette analyse a permis d'observer finement l'arrachement et la rupture des fibres au niveau de la surface de fracture des composites. Comme le montrent les **figures 64a, b et c** ; une grande quantité de rainures ayant la forme de fibres (certaines détachées et d'autres regroupées) a été observée sur la surface de rupture du composite pétrosourcé EP30GF. Cette caractéristique démontre qu'il y a eu arrachement des fibres sous une contrainte, ce qui est en accord avec les propriétés mécaniques élevées mesurées (**Tableau 20**). Dans le cas du composite EP30KF, de petites surfaces fuselées ont été observées (**Figure 64f**) avec une surface homogène. Il convient de spécifier que ces dernières ont été observées principalement sur les bords du composite (**Figure 64e**) où les matériaux ont été poncé au papier sablé (pouvant former des défauts dans les matériaux). Ceci pourrait être dû à une mauvaise liaison de surface interfaciale entre les matrices et les fibres. En effet, la résine EP est fortement apolaire. Au contraire, les fibres Kraft

sont des fibres naturelles présentant des groupements polaires hydroxyles à leur surface (**Figure 62**), ce qui va diminuer la compatibilité fibres/résine. Cependant, on constate également que contrairement aux chapitres 3 et 4, les composites à base de fibres naturelles (Kraft) présentent une meilleure adhésion résine-fibres. Ceci se traduit par peu ou pas d'espaces observés entre les fibres et la résine, et une surface homogène hormis sur les bords (**Figure 64 d,e,f**). L'explication possible vient de la composition des fibres Kraft. En effet, comme l'ont montré les analyses par FT-IR, la pâte Kraft présente des résidus de lignines (**Figure 62**). Ces dernières sont des structures aromatiques complexes à forte teneur en oxygène, et de faibles interactions ont pu se produire entre elles et la résine EP pendant le processus de durcissement ; venant améliorer l'interface du matériau. Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature, les lignines ayant la capacité d'agir comme un potentiel liant fibres/résines capable d'augmenter l'hydrophobicité des matériaux finaux.²¹¹

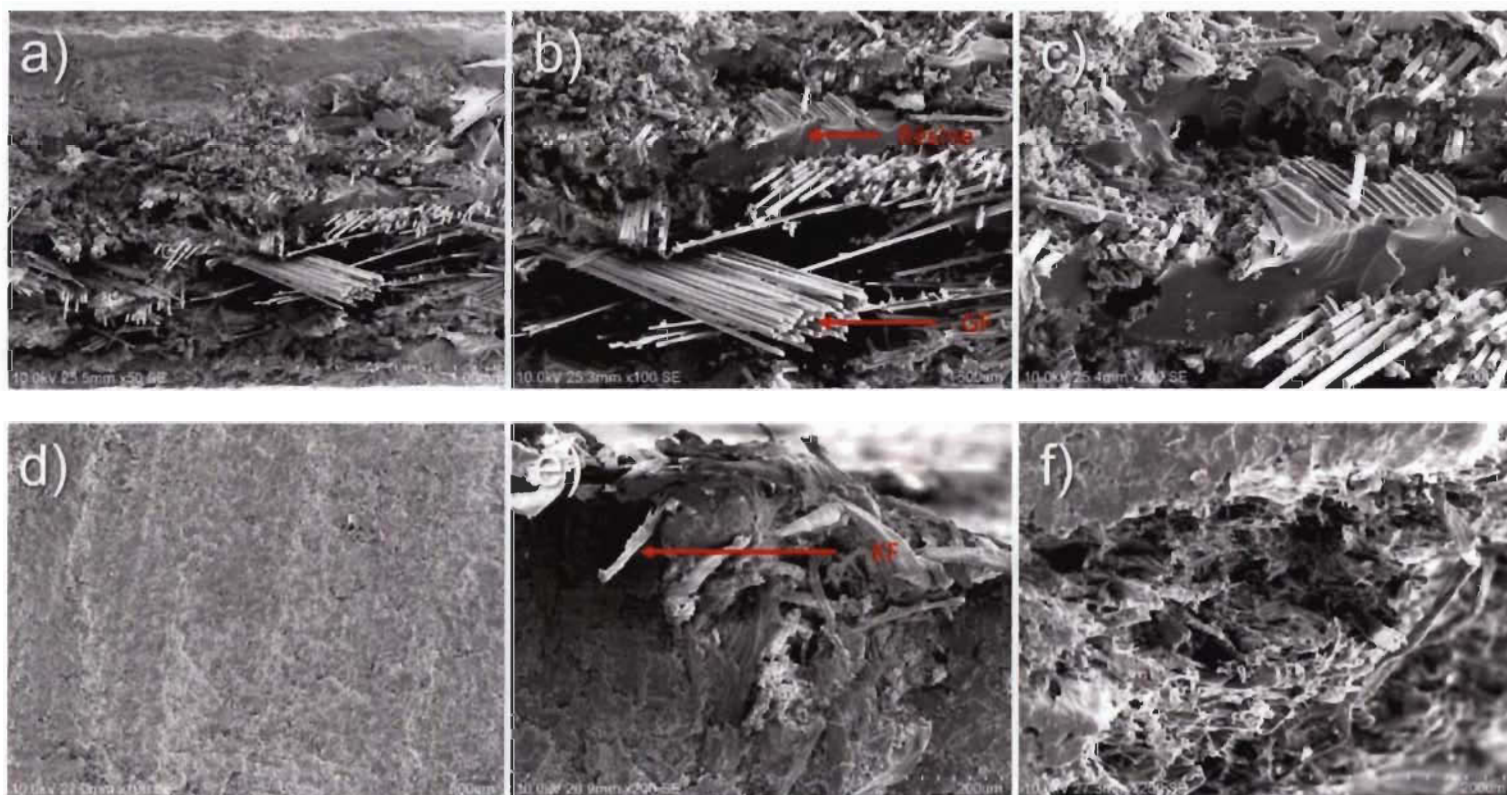


Figure 64 : Images MEB de la surface de fracture après traction des composites EP30GF (a,b,c) et EP30KF (d,e,f).

Les propriétés en flexion des composites ont également été mesurées, et les résultats présentés dans le **Tableau 21** et la **Figure 65**. Le renforcement des fibres a augmenté les propriétés mécaniques globales, comme le montre la courbe de contrainte/déformation typique (**Figure 65**). Les fibres renforcent le polymère à des charges élevées avec une déformation plastique (non linéaire). Il est intéressant de noter que la résine brute a montré un comportement linéaire sous contrainte en flexion, ce qui décrit des matériaux extrêmement rigides. Le même comportement que lors des essais en traction a été observé. On constate ainsi que l'ajout de fibres naturelles comme synthétiques vient augmenter les propriétés mécaniques : contrainte à la rupture, module de flexion et élongation à la rupture (**Tableau 21**). Dans le cas de la contrainte à la rupture, l'inclusion de 30 % de fibres sous forme de mat vient augmenter les valeurs d'un facteur 3 (EP30KF) à 4 MPa (EP30GF) par rapport à la résine seule. La supériorité du composite EP30GF en termes de contrainte à la rupture lors des essais en flexion peut s'expliquer par la structure tissée des fibres et par leur densité (entre 1,45 et 2,51 kg/m³). En ce qui concerne le module de flexion, le composite EP30KF renforcé avec de la pâte kraft a montré un module de 10 GPa, plus élevé que son homologue synthétique EP30GF (**Tableau 21**). Enfin, les deux composites présentent des valeurs d'élongation à la rupture supérieures à la résine seule.

Tableau 21 : Les propriétés mécaniques en flexion des thermodurcissables époxy durcis.

Matériaux	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de flexion (MPa)	Elongation à la rupture (%)
EP	62,9 ± 1,8	2617 ± 186	2,0 ± 0,4
EP30KF	193,5 ± 14,9	10478,5 ± 800	2,6 ± 0,1
EP30GF	247,1 ± 13,7	9343,5 ± 654	3,3 ± 0,2

Bien que le composite biosourcé EP30KF présente des valeurs inférieures au composite EP30GF ; ces dernières sont proches (même ordre de grandeur). De plus, le composite à base de fibres Kraft affiche une densité 20 à 30 % inférieure au composite pétrosourcé, ce qui est un avantage non négligeable dans bon nombre d'applications qui cherchent avant tout à alléger la masse de leurs produits (*e.g.* transports). À ce titre, les fibres Kraft semblent être un bon candidat pour le

développement de composites présentant un rapport poids/résistance élevé ; en plus d'être renouvelables et recyclables. L'utilisation de résines dérivées de lignines serait une voie intéressante à explorer, les premiers résultats publiés étant prometteurs.^[211-213]

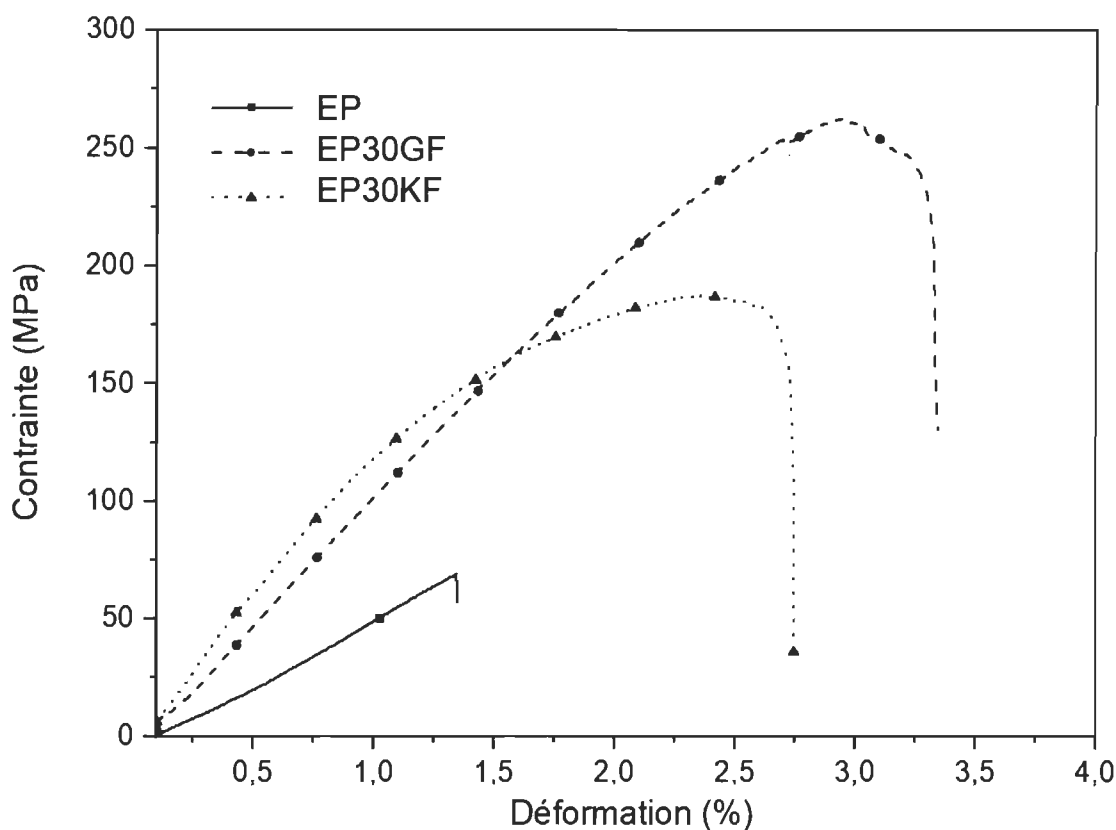


Figure 65 : Courbes typiques de contrainte/déformation en flexion de la résine EP et des composites EP30GF et EP30KF.

Comportement thermique et stabilité de la résine EP et des composites thermodurcissables

L'étude de la stabilité thermique a été réalisée par DSC et TGA. Dans un premier temps, une analyse par DSC a été réalisée afin d'évaluer la température de transition vitreuse (T_g) de chaque composé. Les résultats sont présentés sur la **Figure 66**. Comme attendu, tous les échantillons ont des profils similaires avec un seul pic endothermique, démontrant que le durcissement a bien eu lieu. De plus la résine EP présente une T_g de 80 °C, supérieure à la résine biosourcée BVE (chapitres 3 et 4). Ce résultat était attendu, la résine EP possédant une structure aromatique. On observe également que l'inclusion de fibres naturelles (KF) comme synthétiques (GF) diminue la valeur de la température de transition vitreuse ; avec des valeurs respectivement de 74 et 65 °C

pour les composites EP30KF et EP30GF (**Figure 66**). Ceci s'explique aisément par la teneur en humidité des fibres Kraft (4-6%), qui vont former des liaisons hydrogène dans le matériau et diminuer la T_g . Dans le cas des fibres de verre, elles sont connues pour présenter un caractère hydrophile et être capables d'absorber l'humidité ambiante, ce qui déclenche leur lente dégradation.²¹² Un tel phénomène peut expliquer les résultats obtenus.

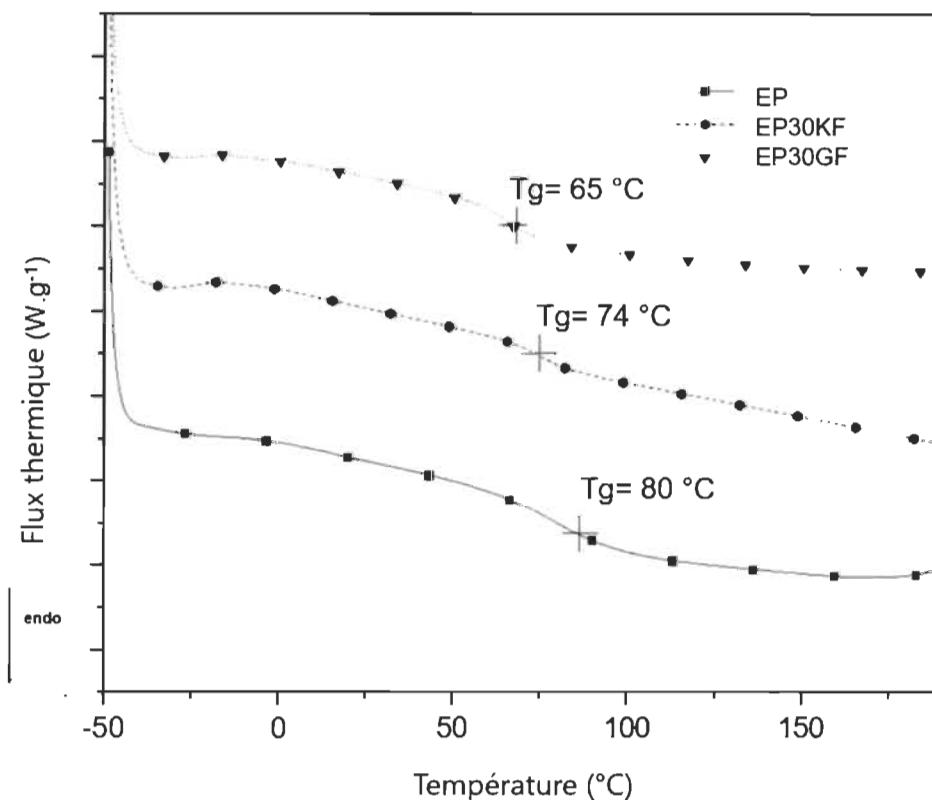


Figure 66 : Thermogrammes DSC de la résine EP et des composites EP30GF et EP30KF.

Par la suite, la dégradation thermique des polymères produits ainsi que de la résine a été mesurée par TGA (**Figure 67**) ; et les pertes de masses relatives ont été reportées dans le **Tableau 22**. Le comportement de décomposition thermique a permis une estimation statistique de l'indice de résistance à la chaleur (T_s), calculé à l'aide de **l'équation 2**. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 22**.

Comme attendu et constaté auparavant dans les chapitres 3 et 4, la courbe de dégradation thermique avec l'air présente un profil en deux étapes pour la résine EP et les deux composites EP30GF et EP30KF (**Figure 67a**). Tout d'abord, la résine seule commence à se dégrader à une température

légèrement supérieure que les résines BVE et VE, respectivement à 168 °C contre 164 et 162 °C (**Tableau 19**). De plus, comme pour VE et BVE la résine EP est totalement dégradée après 500 °C (**Figure 67** et **Tableau 22**). Concernant les composites, la version biosourcée EP30KF se dégrade avant son analogue pétrosourcé EP30GF, avec une valeur de T_s de 133 contre 153 °C. Cette observation n'est pas une surprise, compte tenu de la nature inorganique de la fibre de verre. On observe également une dégradation totale du composite à base de fibres Kraft, alors que le composé à base de fibres de verre présente une masse résiduelle de 30 % à 800 °C. Ce pourcentage de cendres restantes est encore une fois dû à la nature inorganique des fibres de verre, et nous a permis de valider la teneur en fibres dans le composite (30 %). Enfin, les deux composites ont présenté un $T_{d5\%}$ légèrement inférieur à celui de l'EP. Cette caractéristique a été attribuée à la préparation de l'échantillon. En effet, les fractures favorisent le piégeage de l'air entre les fibres et les matrices, ce qui favorise à son tour la dégradation thermique. Concernant la dégradation thermique des fibres naturelles, celle-ci se produit principalement entre 300 et 350 °C comme l'illustre la **Figure 66b**. De plus, le taux maximal de perte de poids pour tous les matériaux s'est produit dans le même intervalle de température (300-350 °C).

Tableau 22 : Analyses TGA de la résine seule et des composites EP30GF et EP30KF. Les essais ont été réalisés sous atmosphère oxydante (air).

Matériaux	$T_{d5\%}$	$T_{d30\%}$	T_s	Maasse résiduelle
	(°C)	(°C)	(°C)	(%)
	<i>Air</i>	<i>Air</i>	<i>Air</i>	<i>Air</i>
EP	330	350	168	0
EP30GF	256	350	153	30
EP30KF	200	318	133	0

Bien que présentant une température de résistance à la chaleur moindre que la résine seule ou le composite EP30GF, le composite biosourcé EP30KF présente une valeur de T_s relativement proche et se dégrade totalement après 500 °C. L'utilisation de fibres Kraft pourrait ainsi permettre de

produire des composites présentant des propriétés thermiques intéressantes, tout en étant intégralement recyclés par simple pyrolyse.

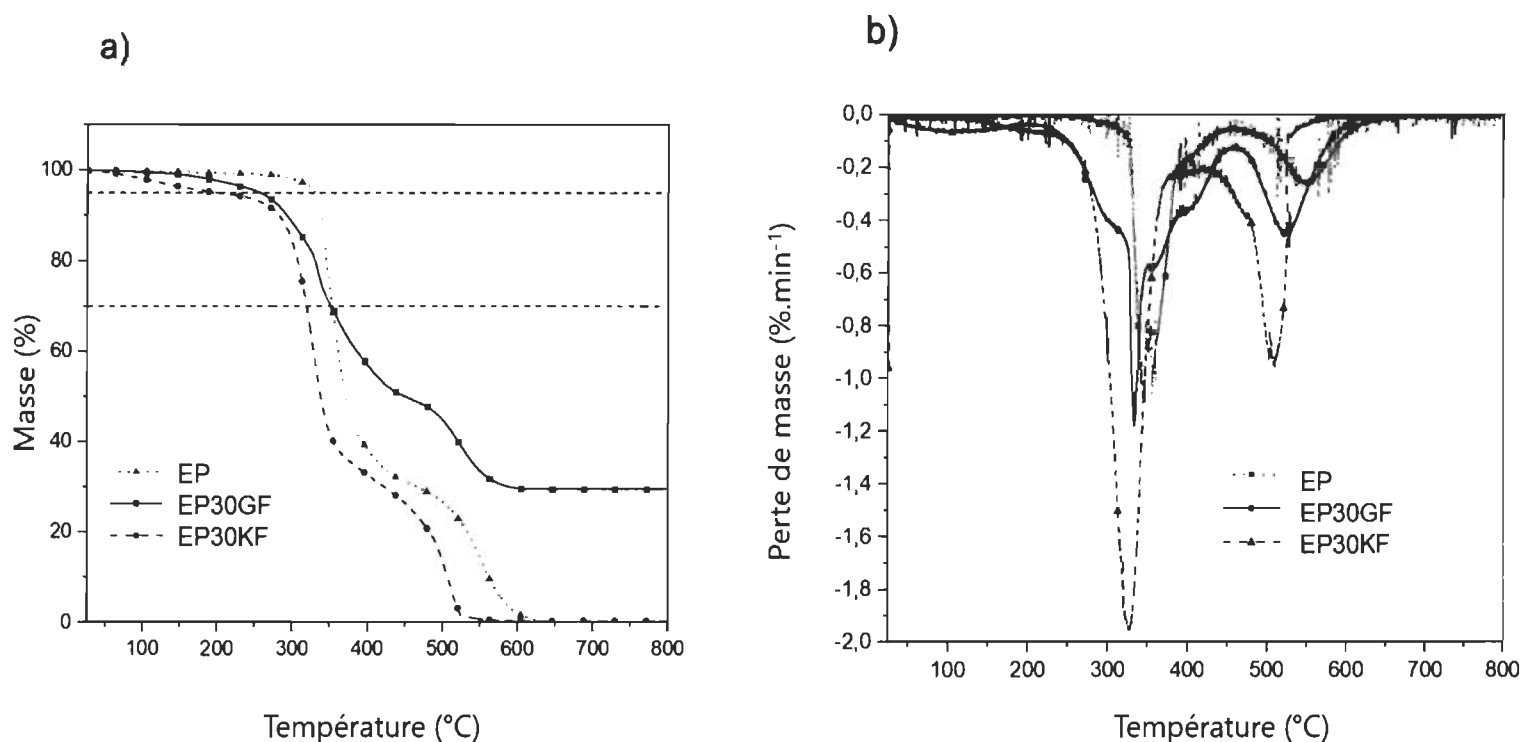


Figure 67 : (a) thermogrammes TGA réalisés sous atmosphère oxydante (air); (b) courbes DTG obtenues.

Mesures de l'angle de contact statique avec l'eau.

Pour mieux comprendre l'hydrophobicité des composites obtenus, les angles de contact ont été mesurés pour la résine seule et les composites (**Figure 68**). Tout d'abord, on observe que la résine comme les composites obtenus présente tous des valeurs d'angles de contact supérieures à 90 °, indiquant que chacun d'entre eux possède une surface hydrophobe (**Figure 68**).²¹⁰ De manière similaire aux observations réalisées dans le chapitre 4 avec les résines VE et BVE (**Figures 60 et 61**), l'utilisation de fibres synthétiques vient augmenter les propriétés hydrophobes de la résine tandis que l'utilisation de fibres naturelle les diminue. Il semble donc que peu importe la méthode de production utilisée (compression ou *hand lay-up process*), l'utilisation de fibres naturelles natives est un frein aux propriétés barrières. A l'inverse, la combinaison résine-fibres de verre rend ces dernières hydrophobes, avec un angle de contact mesuré de 113,2 °. Bien que désavantagées,

les fibres naturelles restent cependant une bonne alternative aux composés synthétiques. En effet, comme vu dans le chapitre 4, l'augmentation de la teneur en fibres entraîne une diminution de l'angle de contact.

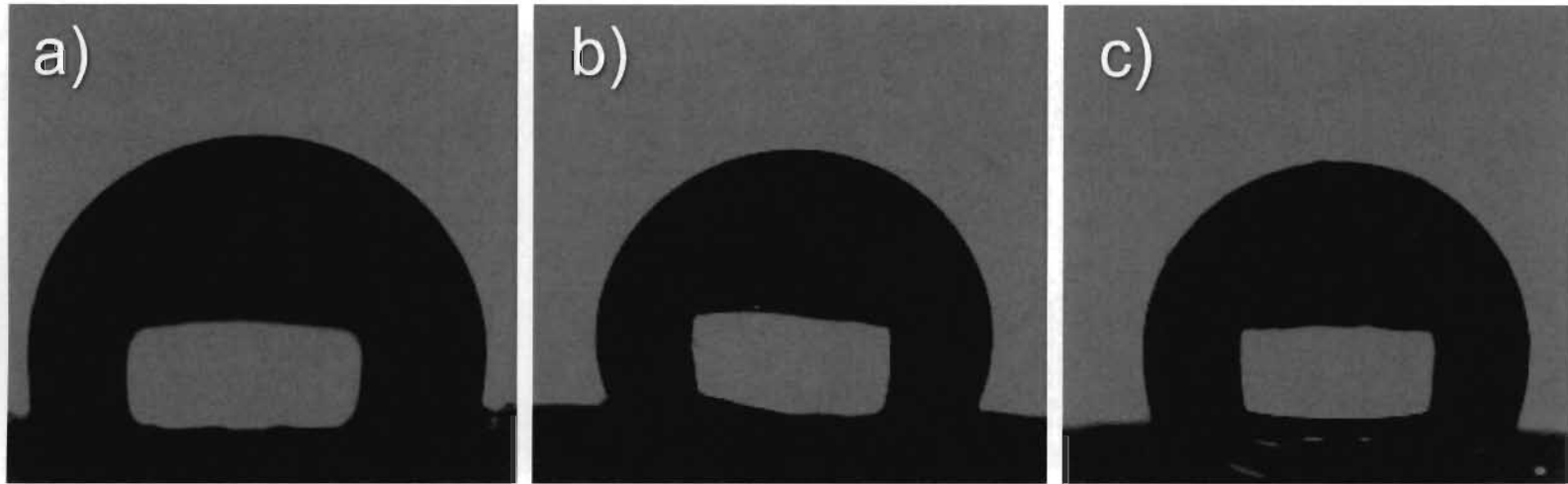


Figure 68 : Images des angles de contact réalisés respectivement sur : (a) $EP = 104,3 \pm 0,4^\circ$, (b) $EP30KF = 95,5 \pm 0,7^\circ$, et (c) $EP30GF = 113,2 \pm 0,5^\circ$.

Conclusion

Toujours dans l'optique de proposer des alternatives durables aux composites industriels pétrosourcés, nous avons développé l'utilisation de fibres Kraft pour la formation de composites. Ces fibres ont été moulées sous la forme de mat (ou tapis), puis incorporées à une résine pétrosourcée EP par compression. Un composite à base de fibres de verre a quant à lui été produit afin de simuler les matériaux commerciaux. L'analyse FT-IR a démontré la présence de résidus de lignines et d'hémicelluloses dans la pâte Kraft, ce qui a modifié l'interface faciale fibres-résine et ainsi a impacté les propriétés mécaniques. Cependant, la littérature montre que les lignines peuvent être utilisées comme agent de liaison voire comme résines, il serait donc intéressant d'explorer cette voie en incorporant de manière contrôlée (nature chimique et proportion) de la lignine dans nos composites.

Comme attendu, l'ajout de fibres a amélioré les propriétés mécaniques et diminué la résistance à la chaleur par rapport à la résine seule. De plus, les fibres naturelles, bien que moins résistantes à la chaleur que leurs analogues synthétiques, sont entièrement dégradés après 500°C et présentent un ratio résistance/poids très favorable ; elles pourraient donc fournir un substitut viable,

renouvelable et potentiellement recyclable par pyrolyse. Concernant l'hydrophobicité, comme prévu les fibres naturelles sont plus hydrophiles que les fibres synthétiques. Malgré cela, les résultats obtenus avec le composite EP30KF sont encourageants avec un angle de contact supérieur à 90 °. Les prochaines étapes consistent à réaliser des composites avec les résines VE et BVE en utilisant des tapis de fibres et la technique de compression ; mais également à tester des fibres modifiées chimiquement en surface. La comparaison avec des composites commerciaux comme EP30GF permettra de sélectionner les voies les plus prometteuses. De par leurs nature et structure chimique, les résines de type époxy semblent mieux adaptées que les résines de type vinyle-ester pour la formulation de composites à base de fibres naturelles.

Conclusion générale :

L'objectif principal de ce travail était de développer des alternatives durables et réalisables à l'échelle industrielle aux résines et fibres utilisées dans l'industrie des composites thermodurcissables. En effet, ces dernières sont principalement d'origine pétrosourcée, certaines d'entre elles sont toxiques (bisphénol A) et toutes présentent un bilan carbone positif et une recyclabilité nulle. Afin de répondre à ces problématiques, nous avons mis en œuvre d'une part la recherche et le développement d'une alternative aux résines époxy conventionnelles ; et d'autre part la production de composites en partie voire totalement biosourcés avec l'utilisation de fibres naturelles (filaments de cellulose) ou d'une matrice vinylester "durable" à base de cardanol.

Dans un premier temps, la synthèse de résines époxy dérivées de la molécule de vanilline a été étudiée. Le choix s'est porté sur cette molécule comme plateforme pour trois raisons. Tout d'abord, son abondance et son prix « relativement bon marché ». Ensuite, sa structure chimique aisément modifiable par ingénierie, ouvrant la voie à un grand nombre de solutions possibles. Enfin, le dernier argument provient de la possibilité de produire de la vanilline à partir de la liqueur noire, sous-produit de l'industrie des pâtes et papiers, ce qui correspondait parfaitement à la fois avec le souhait de développer un procédé écoresponsable, mais également avec les thématiques du laboratoire (valorisation des coproduits issus de la biomasse, et industrie des pâtes et papiers). Toutes ces raisons font de la vanilline un candidat crédible pour produire des substituts au BPA, qui est un perturbateur endocrinien reconnu et d'origine fossile.

La synthèse des molécules (1) et (2) présentée dans le chapitre 2 a été réalisée par condensation aldolique à partir de la méthode décrite par *Shibata et al.*¹⁸⁵, pour obtenir des matériaux thermodurcissables avec de hautes propriétés mécaniques en traction. De plus, les matériaux obtenus ont montré une résistance thermique remarquable. Cependant, la nature et la structure du monomère (2) limitent sa mise en œuvre à l'échelle industrielle. En effet, le fait qu'il se présente sous forme solide à température ambiante couplée à un haut point de fusion limite le durcissement du monomère dans les conditions industrielles d'infusion ou de revêtement. Nous avons démontré cependant qu'il était possible de produire un réseau 3-D avec le monomère (2) et un durcisseur industriel de type amine (MDA).³⁰ Il serait intéressant d'utiliser un diluant afin de faciliter la

formulation de la résine, par exemple des dérivés du glycérol ; ce dernier étant également issu de la biomasse on conserverait l'aspect renouvelable.

Toujours dans le chapitre 2, nous avons réalisé la synthèse d'une bibliothèque de molécules époxy à base de vanilline, par la formation de bases de Schiff. Cette voie a été étudiée afin de permettre la formulation de résines époxy fluides à température ambiante, capables de polymériser avec des durcisseurs de type amines aliphatiques (majoritaires employés dans l'industrie des composites). Seulement 4 diamines ont été sélectionnées en fonction de leur origine, de leur disponibilité de leur coût et notre capacité à produire les monomères à base de vanilline (cela à cause de l'hydrolyse inhérente aux bases de Schiff). Ces 4 molécules présentent des bras espaceurs variés (hydrazine, chaînes aliphatiques à 3 et 6 carbones, cycles aromatiques), permettant l'obtention de résines aux structures et propriétés différentes. Une résine commerciale pétrosourcée (DGEBA) a été utilisée comme référence. Les thermodurcissables développés ont démontré des propriétés mécaniques et thermiques du même ordre de grandeur que la résine époxy commerciale. Cependant, comme redouté la fonction imine est sensible à l'hydrolyse et ce même après l'étape de durcissement. Cet aspect est particulièrement visible avec les composés **8** et **9** (bras espaceurs aliphatiques), qui se sont avérés très hygroscopiques. Cette observation explique les faibles valeurs de Tg et d'angles de contact obtenues, les matériaux étant par conséquent plus poreux. Cependant, il est à noter que d'une part le composé aromatique **10** présente des propriétés intéressantes ; et d'autre part les composites obtenus avec le durcisseur DETA s'avèrent potentiellement recyclables à l'inverse des composites à base de DGEBA. En effet, ces derniers ne se dégradent pas totalement et l'analyse de la résistance à l'hydrolyse a mis en avant la libération par lixiviation de molécules de BPA et de ses dérivés.

L'utilisation de la vanilline comme molécule plateforme présente de nombreux avantages. Facilement modifiable avec de hauts rendements, abondante, potentiellement issue de la valorisation de la liqueur noire (procédé Borregaard®), cette molécule permet d'envisager le développement d'alternatives propres aux résines pétrosourcées. Les propriétés finales des matériaux époxy obtenus lors de ce projet de recherche restent souvent en deçà de celles des résines commerciales. Cependant, le prix de la vanilline comparé aux résines époxy et aux phénols pétrosourcés reste un défi pour la production de résine époxy à base de vanilline dans l'industrie. Néanmoins, l'interdiction progressive du BPA dans les résines thermodurcissables peuvent

diminuer le prix de la vanilline en démocratisant son emploi comme phénol renouvelable favorisant ainsi sa production à partir de lignine.

Les chapitres 3 et 4 ont été centrés sur la formulation de composites biosourcés utilisant une matrice vinylester d'origine végétale, par inclusion de fibres et par laminage. Le choix des matériaux a été défini par les deux partenaires industriels impliqués ; à savoir une résine vinylester produite à partir de cardanol de chez Oléotek/Kémitex et des fibres de cellulose (MFC) de chez Kruger.

Dans le chapitre 3 des composites avec une teneur en fibres naturelles entre 1 et 2 % ont été produits à partir de résines commerciale (VE) et biosourcée (BVE), et comparés à une résine renforcée de fibres de verre (UPE). Les résultats ont montré une augmentation des propriétés mécaniques avec l'inclusion des fibres naturelles. Cependant, l'augmentation de la teneur en fibres entraîne également une diminution de la T_g et de l'angle de contact, ce qui s'explique par une mauvaise compatibilité entre des fibres polaires et une résine apolaire. Ceci a pour conséquence une mauvaise homogénéité et de mauvaises liaisons interfaciales. Pour remédier à ce problème, nous avons cherché à modifier la formulation des composites issus d'inclusion des fibres et cela en réalisant des feuilles de fibres incorporées avec la résine par addition de couches successives (Chapitre 4). Malgré une technique de production des composites différente, et une teneur en fibres plus élevée (jusqu'à 30 %), les mêmes observations ont été faites. L'augmentation de la teneur en fibres naturelles entraîne une augmentation des propriétés mécaniques, mais une diminution de la valeur de T_g et de l'angle de contact. Une fois encore, ceci est dû à la faible compatibilité entre fibres naturelles polaires et résines apolaires, comme le montrent les bons résultats obtenus avec le composite VEGF30 composé de fibres de verre et d'une résine toutes deux apolaires. Cependant, ce composite est difficile à recycler au contraire de ceux à base de fibres naturelles.

L'utilisation de fibres naturelles comme renforts dans les composites représente une alternative intéressante aux fibres de verre. Elles apportent ainsi une augmentation des propriétés mécaniques, sont abondantes et bon marché, et entièrement dégradables par simple pyrolyse. Cependant, le principal frein à leur utilisation à grande échelle reste la faible compatibilité entre fibres naturelles polaires et résines apolaires. Un moyen de résoudre ce problème consisterait à modifier chimiquement les fibres en surface ou avec l'ajout d'agent de couplage.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des composites obtenus, la méthode de compression a ensuite été étudiée dans le chapitre 5 afin de produire des composites à matrices thermosensibles. Malheureusement la nature et la structure des MFC ont empêché la mise en

œuvre de mat de fibres par compression et cela de par la nature et le conditionnement des MFC. Nous avons donc fait le choix de travailler avec des fibres Kraft recyclées, ces dernières permettant d'obtenir aisément des mats biosourcés à faibles coûts. L'analyse FT-IR de la pâte fournie par l'usine Kruger de Trois-Rivières a montré des traces de résidus de lignines et d'hémicelluloses qui peuvent modifier l'interaction fibres-résines. En effet, la littérature décrit les lignines comme des liants potentiels venant renforcer la compatibilité entre renforts et matrices ; cependant dans notre cas la proportion et la nature des lignines résiduelles restent inconnues et de plus amples analyses sont nécessaires. Il est à noter malgré tout que la présence de ces molécules a permis la formulation des mats de fibres. La comparaison des composites obtenus avec le composite commercial le plus abondant sur le marché (à base de fibres de verre) a mis en évidence des propriétés mécaniques et thermiques proches, bien que supérieures pour le composite commercial. Cependant, ce dernier se dégrade très difficilement (nature inorganique des fibres de verre) tandis que l'utilisation de pâte Kraft permet un recyclage complet des composites par cogénération. De la même manière qu'avec les fibres MFC utilisées dans les chapitres 3 et 4, les fibres Kraft sont polaires et présentent donc une compatibilité moindre avec les résines apolaires, entraînant une chute des valeurs de T_g et des angles de contact.

Articles scientifiques

Bio-sourced vinyl ester resin reinforced with microfibrillar cellulose: Mechanical and thermal properties

Polymers and Polymer Composites

1–11

© The Author(s) 2021



Article reuse guidelines:

sagepub.com/journals-permissions

DOI: 10.1177/09673911211002046

journals.sagepub.com/home/ppc



Eric Desnoes¹ , Lotfi Toubal¹, Dominic Thibeault²,
Amel Hadj Bouazza¹ and Daniel Montplaisir¹

Abstract

New thermoset composite material made from cardanol-based resin blended with microfibrillar cellulose was compared to petroleum-based vinyl ester and glass-fiber-reinforced unsaturated polyester in terms of mechanical, thermal, rheological and surface properties of produced polymers and composites. The bio-sourced material was less resistant than the commercial vinyl ester but comparable to the unsaturated polyester resin. Microfibrillar cellulose increased the tensile strength and modulus but increased the resin viscosity and decreased the mixture homogeneity. The bio-sourced and commercial resins displayed similar hydrophobic behavior, and cellulose slightly decreased composite hydrophobicity. The glass transition temperature of the bio-sourced material was comparable to that of the unsaturated polyester. Thermal decompositions of composites and thermoset polymers were also similar. Cellulose and cardanol thus may be adequate as sustainable components in the composite materials industry.

Keywords

Bio-sourced, vinyl ester, cellulose, composite, thermoset

Received 22 January 2021; accepted 22 February 2021

Introduction

Thermoplastic and thermoset polymers derived from fossil carbon are used widely in manufacturing to make parts and whole products as well as adhesives, coatings and composite materials. However, low-cost fossil carbon is not expected to remain abundant for much longer, and concerns about pollution, toxicity and material life cycle are growing. In recent years, finding sustainable replacements for non-renewable feedstocks used in the chemical industries have been the subject of much research. This effort includes developing new pathways to produce bio-sourced materials with good mechanical properties and thermal stability, primarily from lignocellulosic biomass.¹ Cellulose is the most abundant natural polymer on Earth, and plant fibers have the potential to become a sustainable alternative to petrochemicals. Their flexibility during processing, highly specific stiffness, renewability and low costs make them attractive to manufacturers.^{2,3} Composites continue to be produced mostly with glass fiber filler. Because of its low cost, ease of process design, superior mechanical properties at low density and corrosion resistance, glass fiber is preferred particularly in the aerospace, leisure, automotive, construction and sporting industries.⁴ However, low recyclability, high input density in many cases and the high energy input required to produce these fibers are motivating manufacturers to examine natural fibers as alternatives.⁵ Like glass fibers, lignocellulosic fibers have specific stiffness, making them attractive for use in many thermoset composites. Conventional pulp fibers and cellulose microfibrils (MFC) or nanofibrils have received much attention in recent years.⁶ MFC differs from conventional cellulose fibers by having a highly crystalline structure, which

¹ Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada

² Centre collégial de transfert de technologies, Oleotek (QC), Thedford Mines, Canada

Corresponding author:

Eric Desnoes, Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boul. des Forges C.P. 500 (QC), G9A 5H7 Trois-Rivières, Canada.

Email: eric.desnoes@uqtr.ca

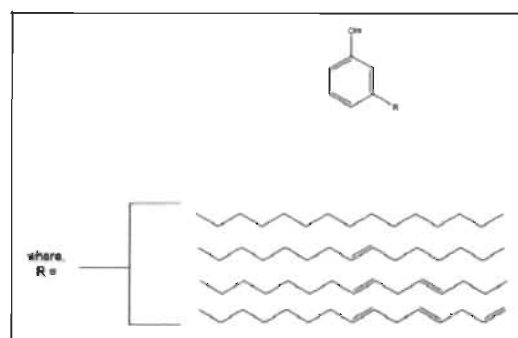


Figure 1. Cardanol aliphatic chain chemical structures.

increases the specific surface area and aspect ratio, improves mechanical properties⁷ and allows significant reinforcement of a wide variety of polymer matrices.^{8,9}

Thermoset resins have been derived historically from fossil carbon, but bio-sourced thermoset resins are now becoming available, creating the possibility of composites in which both the reinforcing component and the matrix are derived from renewable resources.¹⁰ Thermoset means that the resin goes from a fluid initial state to an insoluble, infusible and rigid material as a result of curing, which is induced by a catalyst, heat, or pressure. A large variety of thermosetting polymers are used in the plastics industry, accounting for 10–20% of worldwide production of plastic materials.^{11,12} The most common industrial thermoset resins are epoxy, unsaturated polyesters, vinyl esters and polyurethanes. These are used in coatings and composites due to their high strength modulus and thermal as well as chemical resistance.^{13,14} Production of thermoset matrices from naturally occurring phenolic substances such as flavonoids and lignin derivatives has been reported.^{15,16} However, as industrial feedstocks, these substances are less than ideal. Lignin and tannins are complex polyphenols of highly varied structure dependent on the plant source. Obtaining low molecular mass high purity phenols from them on a consistent basis is challenging.¹⁷ One natural source of phenol that is attracting attention is cardanol, the main component of cashew nutshell liquid and abundant nonedible vegetable oil. About 125,000 tons of cashew nutshell liquid are made available each year.¹⁸ Cardanol is a phenol bearing a meta C_{15} alkyl chain with 0 to 3 unsaturated bonds (Figure 1).

Cardanol oil is pale yellow in color. The aliphatic chains are on average 8.4% saturated, 48.5% monoene, 16.8% diene and 29.33% triene.¹⁹ Cardanol has been studied extensively as a reagent for the synthesis of thermoset polymers, including vinyl esters, epoxies and polyurethanes. Most vinyl ester resin monomers are diglycidyl ethers of bisphenol A,²⁰ di-epoxides that react readily with methacrylic acid to produce unsaturated end-chain monomers curable with a peroxide reactant. Aromatic structure is a key component of monomers that yield materials with good thermal, chemical and mechanical resistance. However, bisphenol A is now classified as a reprotoxic substance able to trigger reproductive disorders in animals.²¹ Its possible roles in metabolic syndrome, cognitive dysfunction and immune dysfunction are being investigated.^{22–25} Styrene, the most common reactive diluent used with unsaturated polyester and vinyl ester resins, is a volatile organic compound now listed as a hazardous air pollutant.^{26–28} As a result, styrene-free thermoset cardanol vinyl ester resins consisting of methacrylated glycerol-based monomers are in development for use with microfibrillar cellulose as filler to produce fully bio-sourced composite materials. The aim of the present study is to compare the thermal and mechanical properties of such composites to those of commercial vinyl ester and glass-fiber-reinforced unsaturated polyester.

Experimental section

Materials and methods

Cellulose filaments were obtained after mechanical treatment of softwood pulp fiber without chemicals or enzymes (patent pending). Each fiber was peeled into about 1,000 cellulose filaments 500–1000 μm in length, 40–100 nm thick and 80–300 nm wide. These were used as received from the Kruger Biomaterials Inc. pre-commercial plant in Trois-Rivières, Québec, Canada. Cardanol-based vinyl ester resin diluted with methacrylated glycerol (40% wt/wt, patent pending) was supplied by Oleotek, Canada. The vinyl ester Initiators/Promoters, N, N-dimethylaniline and cobalt naphthenate were purchased from Fisher Scientific. DERAKANE 411-350 epoxy vinyl ester resin was purchased from Ashland®. Glass-fiber-reinforced unsaturated polyester resin was purchased from A3M® and was used as received. Methyl ethyl ketone peroxide (LUPEROX DHD-9) was purchased from Sigma-Aldrich.

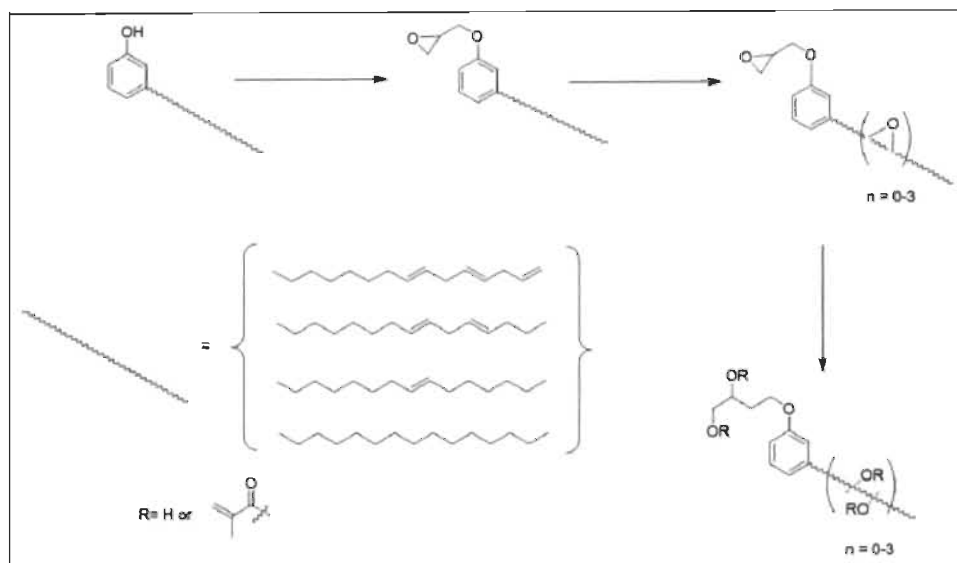


Figure 2. Bio-based vinyl ester resin (BVE) synthesis, and general procedure.

Table 1. Summary of the experimental materials; pre-cure viscosity at ambient temperature.

Resin	Filler type	% Filler (wt/wt)	Viscosity (cps)
UPE	Glass fiber	0.5-2	1500 \pm 100
VE	—	—	1270 \pm 100
VE	MFC	1	1800 \pm 50
VE	MFC	2	2745 \pm 50
BVE	—	—	320 \pm 50
BVE	MFC	1	920 \pm 50
BVE	MFC	2	1760 \pm 50

Instrumentation

The scanning electron micrograph images of the composite material fracture surfaces were obtained using a JEOL JSM T300 microscope operated in secondary electron mode at a beam current of 1 A with an accelerating voltage of 15 keV. Sample surfaces were coated with sputtered gold. Resin rheological properties were assessed on Brookfield DV2TTM Viscometer at room temperature (21°C).

Procedure for specimen preparation

Polymerization of vinyl ester resins was promoted by mixing in N, N-dimethylaniline and cobalt naphthenate, MFC and resins were mixed for 60 seconds at maximum speed in a Vortex Mixer VM-200, StateMix[®]. The paste was then mixed vigorously with 1% (wt/wt) of Luperox DHD-9 catalyzer followed by degassing under vacuum for 5 minutes. The uncured mixture was then poured in a silicon mold shaped in accordance with the ASTM D-638 (length: 165 mm, width: 13 mm, thickness: 3 mm) for tensile and D-790 (length: 100 mm, width: 16 mm, thickness: 3 mm) for flexural tests. After 1 h of curing at ambient temperature, specimens were post-cured at 80°C for another hour.

Procedure for mechanical tests

Tensile and flexural strength testing were performed on an Instron 4201 with a crosshead speed of 2 mm min⁻¹. The load cell for each test was 50 kN. Five samples of each material were tested in accordance with ASTM standards D-638 and D-790.

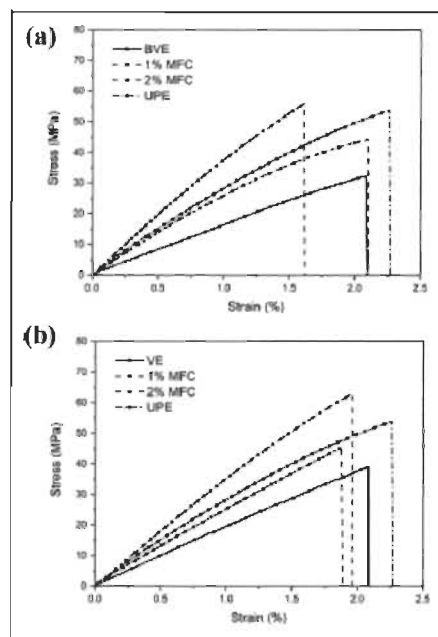


Figure 3. Typical tensile stress-strain curves of (a) BVE- and (b) VE-based materials with UPE as reference.

Table 2. Tensile properties of produced thermosets resins and composites.

Resin type	Filler type	Filler (wt/wt)	Tensile stress at break (MPa)	Young's modulus (GPa)	Strain at break (%)
UPE	GF	0.5–2	53.8 ± 1.2	2.62 ± 0.15	2.5 ± 0.2
BVE	—	—	31.8 ± 2.7	1.11 ± 0.41	2.1 ± 0.3
BVE	MFC	1	44.2 ± 1.2	2.75 ± 0.34	2.2 ± 0.2
BVE	MFC	2	55.9 ± 2.1	3.67 ± 0.14	2.1 ± 0.2
VE	—	—	39.1 ± 0.4	1.91 ± 0.16	2.1 ± 0.1
VE	MFC	1	45.3 ± 0.4	2.37 ± 0.21	2.3 ± 0.2
VE	MFC	2	63.2 ± 0.5	3.38 ± 0.43	2.2 ± 0.2

Procedure for the thermal analysis of the composite materials

Differential scanning calorimetry measurements were performed on a DSC Q100 device (TA Instruments). The sample was heated from -50°C to 220°C at a rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Subsequent cooling and a second heating were also performed at $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. The glass transition temperature and melting point were calculated from the second run. Thermogravimetric analysis was performed on a TGA-Q50 system from TA instruments at a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from room temperature up to 800°C , under nitrogen or air.

Static water contact angle measurements

Static contact angle between the material surface and a water droplet ($10\ \mu\text{L}$) was measured at room temperature ($23 \pm 1^{\circ}\text{C}$) on an Ossila L2004A1 goniometer fitted with a high-resolution digital camera (1920×1080 pixels). Triple-distilled water was used. The average of 10 readings was reported as the contact angle for each sample.

Results and discussion

Rheological properties of the resin and production of the composite materials

The bio-sourced resin (BVE) was kindly provided by Oleotek.²⁹ Its synthesis comprises essentially adding glycidyl units to cardanol, followed by alkene epoxidation and opening of oxirane rings with organic acids as nucleophile. It should be noted that the organic acid must comprise at least one polymerizable unsaturated bond (Figure 2).

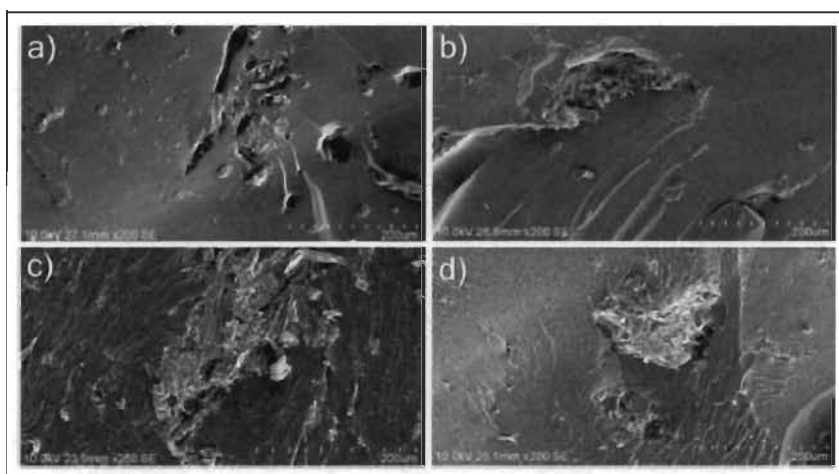


Figure 4. SEM images of fracture surfaces of bio-sourced vinyl esters and its commercial equivalent, both containing 1% MFC (a and c); same, containing 2% MFC (b and d).

Table 3. Flexural properties of produced thermosets resins and composites.

Resin type	Filler type	Filler (wt/wt)	Flexural stress at break (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Strain at break (%)
UPE	GF	0.5–2	62.6 ± 2.7	4.22 ± 0.15	1.0 ± 0.2
BVE	—	—	25.8 ± 2.1	2.27 ± 0.28	1.1 ± 0.1
BVE	MFC	1	33.8 ± 1.0	3.45 ± 0.55	0.9 ± 0.3
BVE	MFC	2	39.7 ± 3.3	4.88 ± 0.68	0.8 ± 0.2
VE	—	—	63.8 ± 3.4	3.89 ± 0.23	2.0 ± 0.3
VE	MFC	1	77.3 ± 1.8	4.21 ± 0.25	1.9 ± 0.5
VE	MFC	2	88.8 ± 3.4	4.90 ± 0.63	1.8 ± 0.1

Polymerization of vinyl ester resins was promoted by mixing it with Luperox DHD-9. Dried MFC kindly provided by Kruger³⁰ and resins were mixed for 60 seconds at maximum speed in a Vortex Mixer VM-200, StateMix®. The uncured mixture was then poured in a silicon mold shaped in accordance with the ASTM-638-I (length: 165 mm, width: 13 mm, thickness: 3 mm) for tensile tests and ASTM D-790 (length: 100 mm, width: 16 mm, thickness: 3 mm) for flexural tests. Commercial vinyl ester resin (VE) was reinforced likewise with MFC following the same procedure. The unsaturated polyester resin (UPE) was received already mixed with its glass fiber filler. The composition of the materials and the resin viscosity are shown below.

The viscosity of resins used in the composite materials industry differs depending on the intended application. Injection or transfer molding processes require resins with low viscosity at ambient temperature.³¹ In contrast, automotive repair products are usually thermoset resins thickened with chopped glass fiber. The range of viscosities in the present study is very wide. Already at 1%, MFC increased the viscosity considerably (Table 1). On this basis at least, MFC appeared to be a good substitute for glass fiber. UPE reinforced with glass fiber, commercial vinyl ester with 1% MFC and bio-sourced vinyl ester with 2% MFC had fairly similar viscosities at room temperature. However, MFC is highly polar whereas the resins are mainly apolar. It is therefore likely that the properties of the bio-sourced materials could be improved by increasing the chemical compatibility between the resin and the filler.³²

Mechanical properties and microstructure of thermoset composites

Tensile (stretching) and flexural (bending) properties were tested on at least five shaped specimens of each material in accordance with ASTM D-638 and ASTM D-790 respectively.

Tensile behavior was illustrated in Figure 3 and Online Supplement Figure S1 and tensile properties of the produced thermosets were reported in Table 2.

MFC increased proportionally in weight the modulus and stress at break in tensile and flexural tests. Stress is the maximal load supported; modulus refers to rigidity. Bio-sourced resin resulted in lower tensile strength and modulus when compared to the commercial vinyl ester thermoset, due presumably to a polymer structure less cross-linked than in the

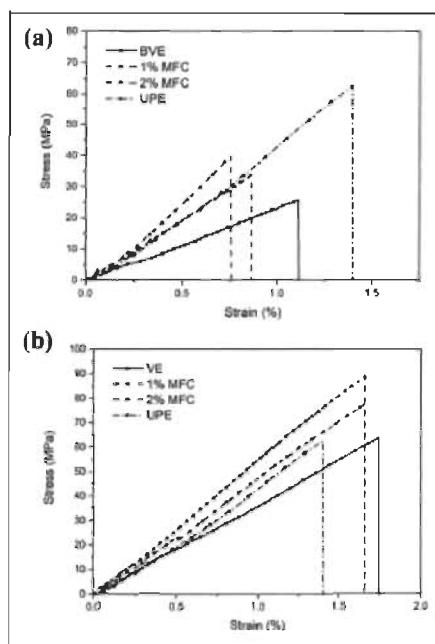


Figure 5. Typical flexural stress-strain curves of (a) BVE- and (b) VE-based materials with UPE as reference.

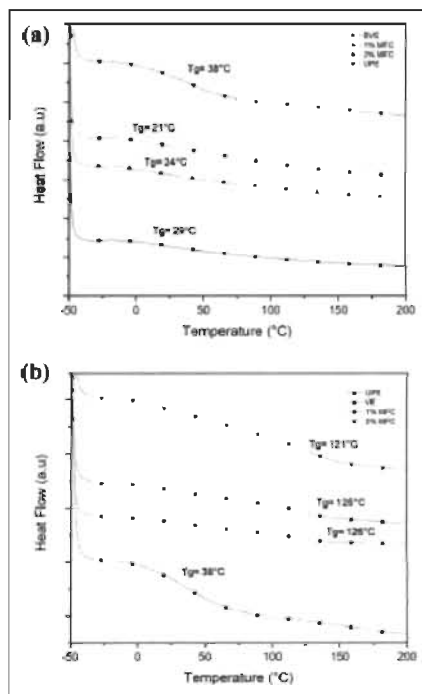


Figure 6. DSC curves of the (a) BVE- and (b) VE-based thermoset polymers and composites materials with UPE as reference.

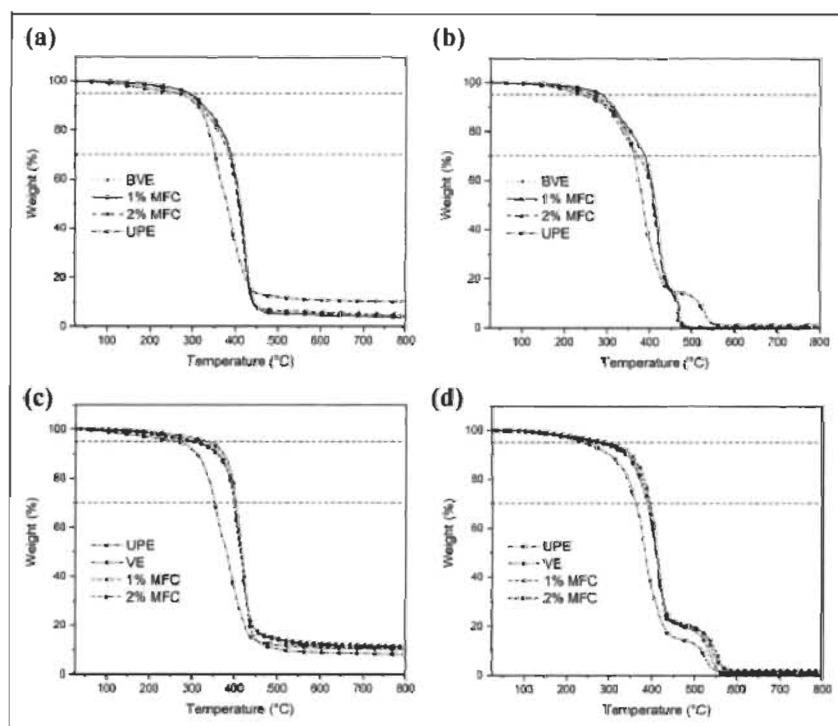


Figure 7. TGA thermograms of BVE-based materials under N_2 (a) and air (b), and VE-based materials under N_2 (c) and air (d), with UPE as reference.

Table 4. Thermal decomposition temperatures of thermoset materials under air and N_2

Material	$T_{d5\%}$ ($^{\circ}C$)		$T_{d30\%}$ ($^{\circ}C$)		T_s ($^{\circ}C$)		Char ($\%$) N_2
	Air	N_2	Air	N_2	Air	N_2	
UPE	239.1	261.8	361.9	351.2	153.2	154.5	8.6
VE	291.1	334.9	387.9	402.8	171.1	184.0	10.3
VE-1% MFC	294.3	303.1	395.9	397.5	174.0	176.3	11.1
VE-2% MFC	272.3	305.2	392.1	399.5	168.6	177.2	11.6
BVE	275.3	285.3	374.7	387.7	164.1	169.9	5.1
BVE-1% MFC	286.4	289.9	387.2	389.1	170.0	171.2	5.3
BVE-2% MFC	262.9	287.5	371.2	383.4	160.6	169.1	5.9

commercial form made from methacrylated DGEBA and styrene. The cardanol alkyl chain could be a contributing factor.³³ BVE material was reinforced with MFC in terms of tensile modulus from 1.1 GPa up to 3.6 GPa, and the tensile stress at break was increased by 24 MPa. For VE resin-based materials, the modulus was increased proportionally with MFC content from 1.9 GPa up to 3.3 GPa, and the tensile modulus was increased up to 63 MPa. Chemical incompatibility was expected to affect fiber distribution in the polymer, interfacial bonding and hence material reinforcement. Although, MFCs presence in the thermoset resins appeared to improve mechanical properties, their dispersion in the matrix and hence interfacial bonding need to be confirmed, and optimized. The fracture surface of the composite material was observed by SEM (Figure 4 and Online Supplemental Figures S2 to S6).

These images of surfaces coated with a thin layer of sputtered gold all show entanglement of fibers within the matrix. The fiber distribution is discontinuous, indicating poor interfacial bonding. The interface between milled glass fiber and polyester matrix was not observable directly in SEM images (Online Supplemental Material). However, the fracture surface had a rough appearance suggesting excellent dispersion of the filler and perhaps explaining the superior mechanical properties of such materials.³⁴ In contrast, the cardanol-based composite fracture surfaces exhibited smooth surfaces

Table 5. Average contact angle of water with the thermoset material surface.

Material	Water droplet contact angle (°)
UPE	84.7 ± 0.4
VE	95.2 ± 0.4
VE-1% MFC	95.0 ± 0.3
VE-2% MFC	93.3 ± 0.5
BVE	93.0 ± 0.4
BVE-1% MFC	91.1 ± 0.4
BVE-2% MFC	84.9 ± 0.3

where fiber was likely absent, which could explain the relative brittleness of the material. To increase interfacial bonding between polymer and filler, MFC could be chemically modified.³⁵ However, this could reduce its crystallinity and hence its contribution to the mechanical properties of the composite.³⁶

The same pattern was apparent for flexural stress and modulus (Table 3, Figure 5, Online Supplemental Figure S7). Unsaturated polyester is made of aliphatic chains cross-linked with styrene and is generally not as strong as vinyl esters. In terms of mechanical strength, the bio-sourced vinyl ester composite was comparable to UPE when reinforced with 2% MFC and could be proposed as a styrene-free, and fully bio-based substitute on this basis.

MFC increased BVE resin flexural stress at break from 25 to 39 MPa, and its modulus increased from 2.2 GPa to 4.8 GPa. For VE-based materials, MFC reinforced flexural stress at break from 63 MPa to 88 MPa, and the flexural modulus was also increased from 3.8 GPa to 4.9 GPa. As it was mentioned earlier with SEM images (Figure 4), better compatibility between BVE and MFC was observed compared to VE in terms of mechanical reinforcement.

Thermal behavior and stability of thermoset materials

The glass transition temperature (T_g) of the materials, as determined from differential scanning calorimetry, is shown in Figure 6.

The glass transition temperature of thermoset polymers is strongly correlated with their cross-link density and chain structure rigidity. It reportedly decreases as moisture content increases.³⁷ As found previously,³⁸ it decreased with increasing filler content in our bio-sourced material, from 29°C to 24°C and 22°C respectively at 1% and 2% MFC. The corresponding temperatures for cured commercial vinyl were 126°C and 121°C whereas the polyester reinforced with glass fiber composite became vitreous at 37.5°C. As mentioned above, cured vinyl esters are highly cross-linked and has a highly aromatic group content, and the T_g therefore was expected to be much higher. The cardanol alkyl chain likely explains these results.³⁹ However, bio-sourced vinyl with 2% MFC and polyester were fairly similar, recommending the former as a candidate substitute for commercial polyester resin in the automotive repair aftermarket.⁴⁰ UPE displays flexible aliphatic chains which can increase polymer chain mobility when compared to BVE and VE-based network. This feature measured with the DSC analysis (Figure 6), was observed with lower endothermic peak for vinyl ester networks compared to UPE network.

The thermal decomposition of the fiber-reinforced materials in terms of mass lost under N_2 and air is shown in Figure 7. From the two degradation temperatures weight loss $T_{d5\%}$ (5% weight loss) and $T_{d30\%}$ (30% weight loss) the statistical heat resistant index⁴¹ or T_s (Table 4) was calculated using equation (1):

$$T_s = 0.49 \times (T_{d5\%} + 0.6 \times (T_{d30\%} - T_{d5\%}))$$

Under nitrogen, thermal decomposition was a single-step process for all materials in this study. The bio-sourced versions started to break down between 260°C and 280°C, loss of mass reaching 90% at 450°C (Figure 7(a)). Polyester started to decompose at 177°C, reaching a 90% loss at 450°C. Commercial vinyl ester started to decompose at about 180°C (Figure 7(c)). The loss reached 85% at 450°C. MFC filler did not appear to promote or prevent further thermal decomposition. Moreover, it is worth noting that the residual mass at 600°C and beyond dropped to 5–6% for the bio-sourced material but only down to 8–11% for commercial vinyl and polyester. This was attributed to the methacrylated DGEBA and styrene content.

Thermal decomposition in air occurred in two steps. Bio-sourced cured polymer started to lose mass at 165°C, with 90% loss at 450°C, followed by loss of the remaining 10% at 485°C (Figure 7(b)). For polyester, the corresponding values were 170°C, 85% and 550°C, and for vinyl esters, 180°C, 80% and 600°C (Figure 7(d)). The second step was thus much shorter for the bio-sourced material. This was again attributed to the higher aromatic ring content of the commercial polymers, unlike the cardanol-based polymer diluted with methacrylated glycerol. It is worth noticing that bio-sourced polymer and polyester displayed similar thermal decomposition and T_s . Commercial vinyl ester displayed nonetheless highest T_s , and this feature was attributed to its highly aromatic content. On this basis, cardanol and MFC therefore warrant examination for suitability as sustainable substitutes for this polyester material.

Static water contact angle measurement

To evaluate the hydrophobicity of the material surfaces, the water droplet contact angle was measured (Table 5).

The bio-sourced vinyl ester had a lower surface hydrophobicity than did its commercial equivalent. This could be due to the addition of oxygen to double bonds in cardanol aliphatic chains. However, both materials showed contact angles greater than 90°, indicating good water repellent and hence barrier properties.⁴² Inclusion of MFC reduced water contact angle on both polymers. This is not unexpected, since cellulose has highly polar –OH groups capable of hydrogen bonding. Fiber exposed on the surface could adsorb water and could even increase porosity. The effect was stronger on the bio-sourced material, bringing the contact angle close to that measured on the polyester material. These results warrant examining the bio-sourced polyvinyl ester for coating applications requiring anticorrosive properties.

Conclusion

In view of health and environmental considerations that are expected to weigh heavily on the future economics of the fossil-carbon-based polymer industry, we have developed fully bio-sourced composite materials. A thermosetting polyvinyl resin synthesized from cardanol is proposed as the matrix material, while microfibrillar cellulose fiber is the chosen reinforcing filler. The mechanical and rheological properties of the new material are comparable to those of glass-fiber-reinforced composite made from unsaturated polyester resin. Incorporating the cellulose filler into the resin allowed an overall improvement of material mechanical properties. Thermal properties of the bio-sourced polymer and composites were also similar to those of the polyester, although the glass transition temperature was lowered considerably, which we attribute to the chemical structure of cardanol. The bio-sourced vinyl and its composites nevertheless appear promising as substitutes for polyester resins in automotive repairs. However, MFC was poorly dispersed in the resin, as was apparent in SEM images. This was due probably to the chemical incompatibility of the resin (hydrophobic) with the filler (hydrophilic). Modification of the –OH groups on the microfibril surface must be investigated as a way of obtaining bio-sourced composite material with better thermomechanical properties. In summary, it should be possible to produce a fully bio-sourced composite material with properties comparable to those of commercial materials and thereby reduce the use of volatile organic or endocrine-disrupting compounds.

Acknowledgment

The authors thank Michael Vachon for the differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyses.

Author contributions

All authors contributed to the writing of the manuscript. All authors have approved the final version of the manuscript.

Declaration of conflicting interests

The author(s) declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

Funding

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: This study was supported by Oleotek.

ORCID iD

Eric Desnoes  <https://orcid.org/0000-0002-9082-1296>

Supplemental material

Supplemental material for this article is available online.

References

1. Satyanarayana KG, Arizaga GGC and Wypych F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—an overview. *Prog Polym Sci* 2009; 34: 982–1021.
2. Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 2012; 37: 1552–1596.
3. Mazlita Y, Lee HV and Hamid SBA. Preparation of cellulose nanocrystals bio-polymer from agro-industrial wastes: separation and characterization. *Polym Polym Compos* 2016; 34: 719–728.
4. Wambua P, Ivens J and Verpoet I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Compos Sci Technol* 2003; 63: 1259–1264.
5. Ganster J and Fink H-P. Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials. *Cellulose* 2006; 13: 271–280.

6. Dimic-Misic K, Puisto A, Gane P, et al. The role of MFC/NFC swelling in the rheological behavior and dewatering of high consistency furnishes. *Cellulose* 2013; 20: 2847–2861.
7. Pickering KL, Efendy MGA and Le TM. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos A Appl Sci Manuf* 2016; 83: 98–112.
8. Agoda-Tandjawa G, Durand S, Gaillard C, et al. Rheological behaviour and microstructure of microfibrillated cellulose suspensions/low-methoxyl pectin mixed systems. Effect of calcium ions. *Carbohydr Polym* 2012; 87: 1045–1057.
9. Abdul Khalil HPS, Bhat AH and Irena Yusra AF. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydr Polym* 2012; 87: 963–979.
10. Hasan KMF, Horváth PG and Alpár T. Potential natural fiber polymeric nanobiocomposites: a review. *Polymers* 2020; 12: 1072.
11. Abiz D, Duan Y, Steuernagel L, et al. Curing methods for advanced polymer composites—a review. *Polym Polym Compos* 2013; 21: 341–348.
12. Bobade SK, Paluvai NR, Mohanty S, et al. Bio-based thermosetting resins for future generation: a review. *Polym Plast Technol Eng* 2016; 55: 1863–1896.
13. Saba N, Jawaid M, Alotman OY, et al. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications. *J Reinf Plast Compos* 2016; 35(6): 447–470.
14. Auvergne R, Caillol S, David G, et al. Biobased thermosetting epoxy: present and future. *Chem Rev* 2013; 114: 1082–1115.
15. Balachandran VS, Jadhav SR, Vemula PK, et al. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials. *Chem Soc Rev* 2013; 42: 427–438.
16. Kimura H, Ohtsuka K, Matsumoto A, et al. High performance phenolic resin based on untreated natural herbaceous lignin. *Polym Polym Compos* 2015; 23: 525–534.
17. Sun Z, Fridrich B, de Santi A, et al. Bright side of lignin depolymerization: toward new platform chemicals. *Chem Rev* 2018; 118: 614–678.
18. Fache M, Boutevin B and Caillol S. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical. *ACS Sustain Chem Eng* 2015; 4: 35–46.
19. Fu Z, Suo B, Yun R, et al. Development of eco-friendly brake friction composites containing flax fibers. *J Reinf Plast Compos* 2012; 31: 681–689.
20. Jaswal S and Gaur B. New trends in vinyl ester resins. *Rev Chem Eng* 2014; 30(6): 567–581.
21. Vandenberg LN, Ehrlich S, Belcher SM, et al. Low dose effects of bisphenol A. *Endocrine Disruptors* 2013; 1: e26490.
22. Rubin BS and Soto AM. Bisphenol A: perinatal exposure and body weight. *Mol Cell Endocrinol* 2009; 304: 55–62.
23. Midoro-Horiuti T, Tiwari R, Watson CS, et al. Maternal bisphenol A exposure promotes the development of experimental asthma in mouse pups. *Environ Health Perspect* 2010; 118: 273–277.
24. Machtinger R, Combelles CMH, Missmer SA, et al. Bisphenol-A and human oocyte maturation in vitro. *Hum Reprod* 2013; 28: 2735–2745.
25. Robinson L and Miller R. The impact of bisphenol A and phthalates on allergy, asthma, and immune function: a review of latest findings. *Curr Environ Health Rep* 2015; 2: 379–387.
26. Ullah A, Pirzada M, Jahan S, et al. Bisphenol A analogues bisphenol B, bisphenol F, and bisphenol S induce oxidative stress, disrupt daily sperm production, and damage DNA in rat spermatozoa: a comparative in vitro and in vivo study. *Toxicol Ind Health* 2019; 35: 294–303.
27. Bond JA and Bolt HM. Review of the toxicology of styrene. *Crit Rev Toxicol* 1989; 19: 227–249.
28. Huff J and Infante PF. Styrene exposure and risk of cancer. *Mutagenesis* 2011; 26: 583–584.
29. Thibault D, Rouillard F, Carrier S, et al. Cardanol glycidyl ether derivatives. Patent WO 2015/168771 A1, 2015.
30. Ben Y, Dorris G, Cai X, et al. A dry mixed re-dispersible cellulose filament/carrier product and the method of making the same. Patent WO 2016/176759 A1, 2016.
31. Geissberger R, Maldonado J, Bahamonde N, et al. Rheological modelling of thermoset composite processing. *Compos B Eng* 2017; 124: 182–189.
32. Lepetit A, Drolet R, Tolnai B, et al. Alkylation of microfibrillated cellulose—a green and efficient method for use in fiber-reinforced composites. *Polymer* 2017; 126: 48–55.
33. Mary LC and Thachil ET. Particleboard from cashew nut shell liquid. *Polym Polym Compos* 2007; 15: 75–82.
34. Yuwawech K, Wootthikanokkhan J, Wanwong S, et al. Polyurethane/esterified cellulose nanocrystal composites as a transparent moisture barrier coating for encapsulation of dye sensitized solar cells. *J Appl Polym Sci* 2017; 134: 45010.
35. Schramm C and Amann A. Modification of electrospun, ultra-thin cellulose fibres by means of polycarboxylic acid-based cross-linking agents. *Polym Polym Compos* 2018; 27: 55–65.
36. Lepetit A, Drolet R, Tolnai B, et al. Effect of acetylation on the properties of microfibrillated cellulose-LDPE composites. *J Appl Polym Sci* 2017; 134: 44933.
37. Drake AC, Lee Y, Burgess EM, et al. Effect of water content on the glass transition temperature of mixtures of sugars, polymers, and penetrating cryoprotectants in physiological buffer. *PLoS One* 2018; 13: e0190713.
38. Jesuorokiam N, Jawaid M, Zainudin ES, et al. Enhanced thermal and dynamic mechanical properties of synthetic/natural hybrid composites with graphene nanoplatelets. *Polymers* 2019; 11: 1085.

39. Ghumman ASM, Nasef MM, Shamsuddin MR and Abbasi A. Evaluation of properties of sulfur-based polymers obtained by inverse vulcanization: Techniques and challenges. *Polymers and Polymer Composites* 2020; 2020: 1–20. <https://doi.org/10.1177/0967391120954072>
40. Wu Y, Fei M, Qiu R, et al. A review on styrene substitutes in thermosets and their composites. *Polymers* 2019; 11: 1815.
41. Chiu Y-C, Chou I-C, Tseng W-C, et al. Preparation and thermal properties of diglycidylether sulfone epoxy. *Polym Degrad Stabil* 2008; 93: 668–676.
42. Yilgor I, Bilgin S, Isik M, et al. Tunable wetting of polymer surfaces. *Langmuir* 2012; 28: 14808–14814.



RESEARCH ARTICLE



POLYMER
ENGINEERING
AND SCIENCE

WILEY

Biosourced vanillin Schiff base platform monomers as substitutes for DGEBA in thermoset epoxy

Eric Desnoes | Lotfi Toubal | Amel Hadj Bouazza | Daniel Montplaisir

Centre de Recherche sur les Matériaux
Renouvelables, Université du Québec à
Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada

Correspondence

Eric Desnoes, Centre de Recherche sur les
Matériaux Renouvelables, Université du
Québec à Trois-Rivières, 3351 Boulevard
des Forges, C.P. 500 (QC), G9A 5H7 Trois-
Rivières, Canada.
Email: eric.desnoes@uqtr.ca

Funding information

Oleotek

Abstract

Diglycidyl ether Schiff base monomers were prepared from vanillin and various diamines. FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, and mass spectroscopy were used to determine their structure. Cured thermoset epoxies made with them were compared to commercial epoxy in terms of mechanical properties. Tensile strengths ranged from 35.1 to 60.4 MPa, Young's modulus from 3.9 to 6.9 GPa, similar to the commercial product. The glass transition ranged from 80 to 117°C, the phase transition T_g from 80 to 121°C and the storage modulus from 2 to 3.5 GPa. Thermogravimetric analysis showed that the vanillin-based epoxies were less heat resistant but had higher residual mass (20–30% wt/wt). Hydrolysis, hydrophobicity and degradation were also monitored to evaluate their potential for coating applications.

KEYWORDS

biosourced, bisphenol A, epoxy, thermoset, vanillin

1 | INTRODUCTION

Thermoset plastics are used widely in coating and composite applications, due to their high strength modulus and resistance to heat and chemical hydrolysis.^[1–5] They are characterized by a liquid initial state, which is transformed to a permanent insoluble, infusible and rigid state by heat, pressure or a catalyst.^[6–8] A large variety of thermosetting polymers are in general use, representing 10% to 20% of worldwide production of plastics.^[11,12] The most common are polyesters, polyurethanes and epoxies.^[9,10] Most epoxy resins are obtained by reacting bisphenol A (BPA) with epichlorohydrin^[13] to produce a diglycidyl ether epoxide known as DGEBA. BPA is also used in the production of polycarbonate plastics for food containers, and metal lids and tin cans are often coated with epoxy.^[14] BPA is one of the most common petrochemicals, with an estimated demand exceeding 9.6 million metric tons in 2020.^[15] However, it has structural similarities to estradiol and a strong affinity for estrogen-related receptors^[16] and is now classified as a reprotoxic

substance able to trigger reproductive disorders in animals.^[17] Recent studies suggest that it might induce metabolic syndromes and impair cognitive functions and immune responsiveness.^[18–21]

Most manufactured polymers are derived from petroleum. Nearly 90% of the epoxy resin in the world is still made from BPA.^[22,23] Anticipated shortages of petroleum and increasing concerns about the environmental safety and sustainability of its use have led researchers in academia and industry to examine ways of developing polymers from renewable resources.^[24]

Epoxy resins are already being produced commercially from plant oils.^[25] Vegetable oils are abundant and contain unsaturated hydrocarbon chains, which can be converted easily to epoxides.^[26,27] However, these resins yield weaker cross-linked networks than does DGEBA, due mostly to their aliphatic structure.^[28] Meanwhile, production of epichlorohydrin from glycerol (a by-product of biodiesel production) has become feasible,^[29] offering increased biosourcing of epoxy resins.^[30] Cycloaliphatic structures derived from cellulose, starch or glucose could

be used to produce substitutes for bisphenol A.^[31,32] However, the mechanical and thermal properties usually reported in conventional epoxy resins appear to require aromatic compounds.^[33,34] Polyphenols, cardanol and lignin are the primary resources of renewable aromatic compounds. Cardanol is the main component of cashew nutshell liquid, a mixture of phenolic molecules all bearing a C₁₅ alkyl chain, which lowers the glass transition temperature (*T_g*).^[35] Lignin is one of the most abundant renewable materials, of which about 100 000 tons are made commercially available each year.^[36] Only 2% of the lignin available in the pulp and paper industry is used commercially as biochemical feedstock; the rest is mostly burned to provide energy to the mill.^[37] Lignin is a cross-linked polymer that gives structural rigidity to plants.^[38] It accounts for about 35% of the dry mass of wood. Its degree of polymerization and cross-linking varies considerably depending on the plant source, and converting it to low molecular mass phenols at high purity with the reliability required by most industries remains a challenge.^[39] Efficient pathways for obtaining aromatic compounds from biomass on an industrial scale are rare. However, vanillin can be obtained by ultrafiltration of liginosulfonate "brown liquor," a by-product of the pulp and paper industry.^[40,41] Today, up to 15% of the commercially available vanillin is produced by this method, while the rest is still obtained from fossil fuels.^[42,43] The potential for vanillin as an alternative to petrochemical monomers is huge for product applications such as thermoset resins and composites.^[44–51] In the quest to base the production of alternative monomers on green chemistry principles,^[52] feedstock safety and renewability must be maximized and synthesis must be made less hazardous through the use of biocompatible solvents and reagents.^[53] In the present study, vanillin was used to develop a Schiff base epoxy resin platform, using diamines as spacers. Schiff bases are formed generally by condensing a primary amine with an aldehyde,^[54] a synthesis route chosen here in order to optimize yield and reduce the number of process steps. The resins thus obtained were cured with the common industrial hardener diethylenetriamine. Thermomechanical properties of the

resulting epoxies were compared to those of DGEBA-based thermoset epoxy.

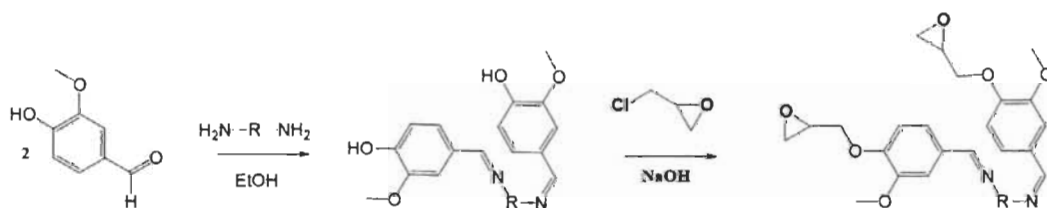
2 | RESULTS AND DISCUSSION

2.1 | Schiff base synthesis and characterization

One-pot di-vanillin Schiff base synthesis was performed in ethanol, a relatively low-hazard solvent suitable for recovering solid products in high yield and purity. Two equivalents of vanillin were mixed with aliphatic or aromatic diamine (one equivalent). The Schiff base condensation and the overall procedure are summarized in Scheme 1. All Schiff bases molecules produced, and their respective spacer are reported in Table 1.

The Schiff base reaction was run for 6 hours under reflux conditions. The yellow to orange solid product was washed with cold ethanol. Yields of 89% to 96% were obtained, depending on the spacer. Synthesis with diaminobenzene required 24 hours. Nucleophilic addition to vanillin was thus slowed by the presence of the aromatic ring. The chemical structures of the synthesized Schiff bases were confirmed by FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, and mass spectroscopy.

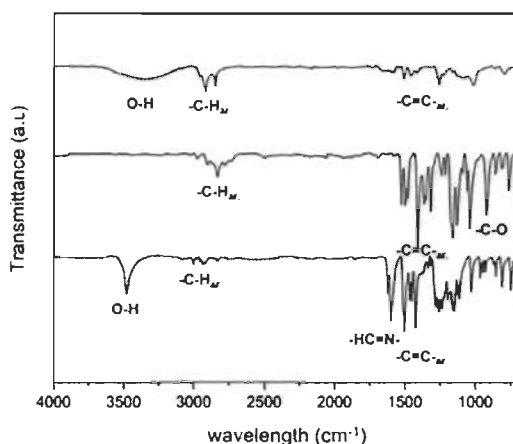
The FT-IR spectrum of the Schiff base produced with hydrazine (Figure 1) shows the absence of the aldehyde vibration peak ($\text{C}=\text{O}$) at 1660 cm^{-1} and the presence of bands in the 1620 to 1630 cm^{-1} region characterizing the imine group ($\text{CH}=\text{N}$), proving that the reaction between the NH_2 and $\text{C}=\text{O}$ groups was complete. Absorbance at 3350 to 3414 cm^{-1} was assigned to the hydroxyl (OH) group, while that at 1502 to 1516 cm^{-1} and 1576 to 1592 cm^{-1} corresponds to the aromatic rings ($\text{C}-\text{C}$). Absorbance at 910 cm^{-1} was attributed to the epoxide groups. It disappeared in the spectrum of the cured epoxy, indicating complete reaction with diethylenetriamine. The reappearance of absorbance at 3350 cm^{-1} indicates reaction of the produced epoxy resins with its curing agent (Figure 1, Supplementary data 1).



SCHEME 1 Synthesis of di-vanillyl epoxide monomers

TABLE 1 Vanillin Schiff bases and respective glycidyl ether

Spacer R	Schiff base monomers	Glycidyls ethers monomers
Azodiamine	1	5
<i>n</i> -Diaminopropane	2	6
<i>n</i> -Diaminohexane	3	7
<i>p</i> -Phenylenediamine	4	8

**FIGURE 1** Overlay FT-IR spectrum of Schiff base bearing azo spacer (1, black) the corresponding epoxy monomer (5, red), and cured product (blue) [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

Imine formation was confirmed by NMR analysis (Figure 2, Supplementary data 2). Aldehyde bonds (9.81 ppm ^1H NMR) were converted fully to imine bonds ($-\text{CH}=\text{N}-$) with the characteristic peak (8.51 ppm ^1H NMR). The Schiff base had very strong O-methoxy singlet activity at 3.84 ppm. The ^1H signals characterizing the benzene ring defined a broad singlet and a broad doublet in the 7.8 to 6.7 ppm region and were attributed based on their coupling patterns.

2.2 | Epoxy resin synthesis and characterization

Glycidylated Schiff bases were obtained using the catalyst benzyl-triethyl ammonium chloride (0.1 equivalent) to promote enolate formation in the presence of a large excess of epichlorohydrin (10 equivalents) to prevent oligomer formation. Two NaOH equivalents diluted in methanol were added to promote epoxide ring closure. The chemical structures of the resulting activated monomers

were characterized by FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, and HPLC-MS. The characteristic azomethine and epoxide signals were confirmed, and phenoxy-methylene proton signals appeared at 4.38 and 3.89 ppm, as did ^1H signals characteristic of methylene groups at 2.86 and 2.73 ppm (Figure 3). The epoxide methine group proton was apparent at 3.79 ppm. Another ^1H signal at 3.84 ppm was assigned to methoxy protons. Water present during epoxidation may promote imine hydrolysis to aldehyde (Supplementary data 5). This occurred especially with the di-vanillin structures linked by a propyl or an *n*-hexyl chain. The chemical structures of the di-vanillin monomers and their epoxide forms were confirmed by mass spectroscopy. It is worth noting that this method did not detect molecular ions of benzene-linked di-vanillin. This may be due to high electron density and delocalization induced by the aromatic spacer (Supplementary data 5).

2.3 | Epoxy curing protocol

In order to optimize curing, the amine mass was calculated using Equation (1):

$$m_{\text{amine}} = \frac{\text{AHEW}}{\text{EEW}} \times m_{\text{epoxy}} \quad (1)$$

The amine hydrogen equivalent weight (AHEW) and the epoxy equivalent weight (EEW) represent the amount of reagent needed for one equivalent of the reactive function. The viscosity of the crude resin and the epoxy equivalent weight are shown in Table 2.

Alkyl spacers decreased the resin viscosity as they lengthened. These monomers were also more prone to hydrolysis, which lowered the EEW. It is worth noting that DGEBA, azo-linked, and diaminobenzene-linked di-vanillin resins had similar viscosities. For industrial users of epoxies, resin viscosity is an important consideration.

2.4 | Viscoelastic and thermal properties

The thermal properties of the epoxy resins produced in this study were evaluated by DSC, DMA and TGA analysis. The second heat run of the analysis allowed the graphing of an endotherm peak and calculation of the T_g . These are shown in Figure 4 and Table 3. The T_g is an important parameter for thermosetting materials in coating and composite applications. It is strongly correlated with cross-link density and polymer chain structure rigidity.

The T_g of the polymerized epoxy ranged from 80 to 117°C and was lowest for the azo-linked di-vanillin type

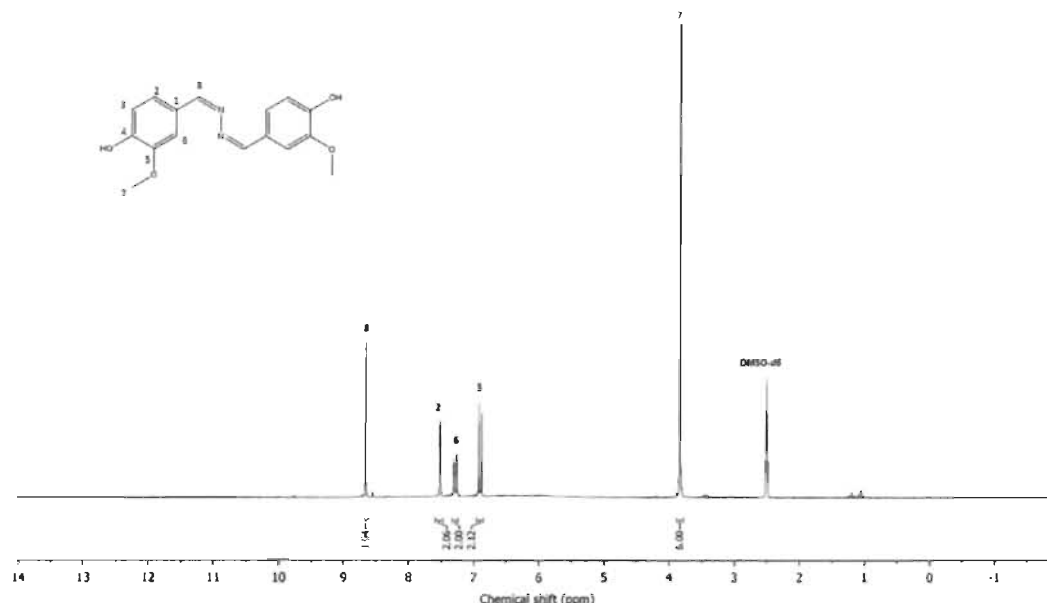


FIGURE 2 ^1H NMR spectrum of a di-vanillin Schiff base bearing azo spacer (1) in DMSO- d_6 [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

(5). High prepolymerization viscosity and rigid monomer structure, or even lower reactivity with the curing agent might have lowered the T_g . Alkyl spacer length appears to have had an effect as well, with 113°C for *n*-propyl and 105°C for *n*-hexyl spacer (6,7). Reactivity of epoxy resins toward its curing agent might influence the T_g of the produced polymer. Thus, azo-linked di-vanillin type (5) appeared less reactive toward DETA compared to the other resins. Moreover, it is worth noticing that *n*-hexyl (7) spacer increased the polymer flexibility compared to the *n*-propyl spacer (6) thus reducing the T_g of the produced thermoset. The 4-amino-aniline (8) spacer gave the highest T_g . The phenyl group thus appears to promote thermal stability. It is worth noting that cured polymers of DGEBA and 6 had similar glass transition temperatures, which could indicate good monomer reactivity with the hardener. A high T_g appears to indicate a proper curing reaction between the epoxide and the amine groups.

Viscoelastic properties were carried by DMA analysis. The T_α of the di-vanillin-type cured epoxies ranged from 78 to 125°C (Table 3 and Figure 5), values influenced mainly by the polymer cross-linking density. The T_g and T_α patterns were similar and thus described the temperature at which polymers chains in the amorphous regions began to coordinate in large-scale motions. The storage modulus (E') was 3.12 GPa for DGEBA-based cured

product and ranged from 2.12 to 3.490 GPa for the di-vanillin epoxies-based polymer. However, it was in the same range for the DGEBA, 5, 6 (Table 3) and lower for the remaining two (7,8). This could be due to cross-link nonhomogeneity and/or to noncovalent cross-linking. Tan delta is the loss modulus to storage modulus ratio. It indicates how well a material can absorb and disperse energy.^[49] It is worth noting that the tan delta peak intensity was somewhat lower for benzene-linked than for hexane-linked di-vanillin epoxy (Figure 5, Supplementary data 9). This was attributed to the lower network cross-link density of the latter, enabling it to disperse more energy by deformation. The tan delta curve shape corroborates the complete curing inferred from DSC analysis (Figure 4).

The thermal degradation of the epoxies was evaluated using gravimetric measurement over time. These tests were conducted under N_2 or air. Weight loss increased with temperature (Figure 6). The statistical heat resistant index (T_s , Table 4) was estimated using Equation (2):

$$T_s = 0.49 \times (T_{d5\%} + 0.6 \times (T_{d10\%} - T_{d5\%})) \quad (2)$$

Note first that thermal degradation under nitrogen occurred in a single step (Figure 6A). Vanillin-based epoxy started to deteriorate at 250°C, with a 70% to 80%

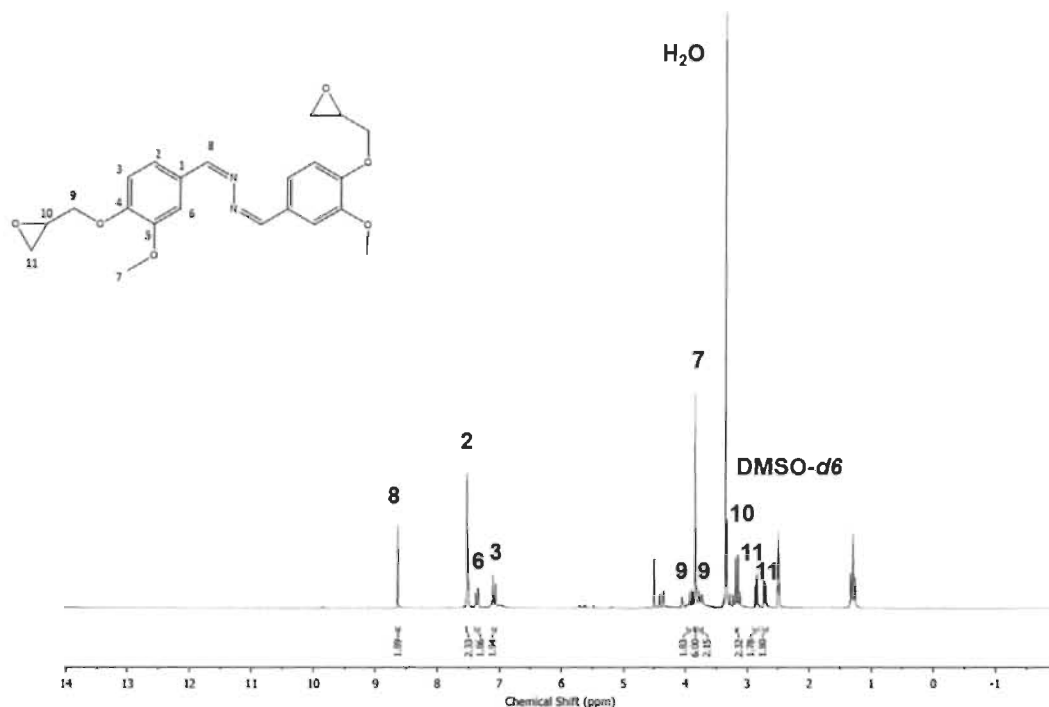


FIGURE 3 ^1H NMR spectrum of the epoxide-bearing di-vanillin monomer (5) in DMSO- d_6 [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

TABLE 2 Rheological and physical properties of the epoxy resins

Epoxy resin	Viscosity (Cps at 21 °C)	Calculated EEW (g eq.)	Measured EEW (g eq.)
DGEBA	21 600	170	171
5	22 650	206	200
6	9850	227	175
7	6430	235	160
8	17 740	244	230

TABLE 3 Glass transition and viscoelastic properties of the cured epoxies

Monomer type	T_g (°C)	T_α (°C)	Tan delta	E' (GPa)
DGEBA	113	111	0.81	3.117
5	80	78	0.84	3.053
6	113	112	0.82	3.490
7	105	101	0.91	1.961
8	117	125	0.62	2.118

weight loss at 500 °C. It is also noteworthy that the aromatic spacer increased resistance to thermal degradation. DGEBA epoxy was initially the most resistant, deteriorating only at 320 °C and beyond, but losing 90% of its weight at 500 °C. The residual mass of the vanillin epoxies ended in the 20% to 30% range, at which point charring may have prevented further deterioration.^[49,50] High charcoal and residual mass values indicate good flame-retardant properties. Thermal degradation in air occurred in two stages (Figure 6B). For vanillin Schiff base epoxy, a 50% weight

loss occurred between 225 and 400 °C, followed by a second equivalent loss between 400 and 650 °C.

For DGEBA epoxy, the weight loss was 60% over the 350 to 450 °C range, followed by the remaining 40% over the 500 to 650 °C range, again slower than for the others, which has been attributed to the absence of methoxy substitution on the bisphenol rings. was 168 °C, compared to 132 to 146 °C for the others. This index indicates the temperature at which materials start to deteriorate. However, the residual mass of the di-vanillin epoxies did drop more

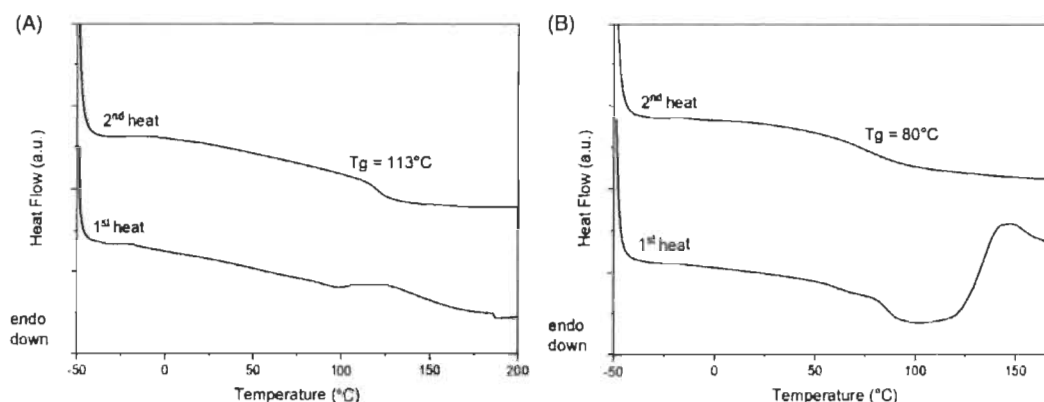


FIGURE 4 DSC thermograms of cured epoxy

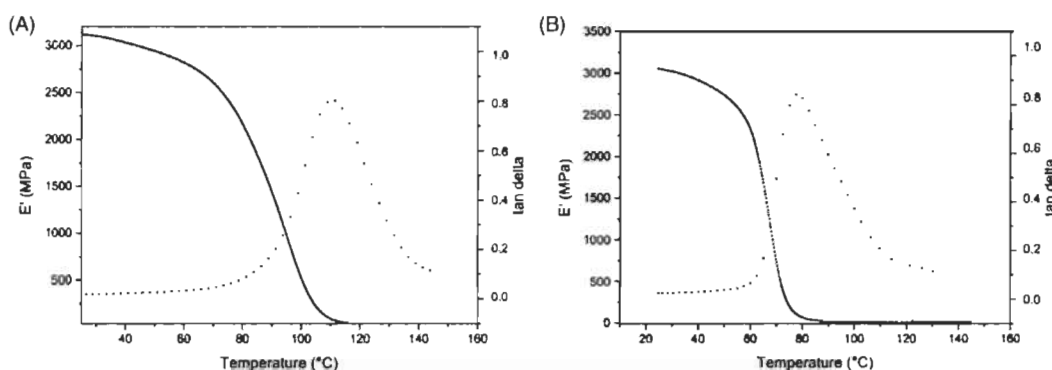


FIGURE 5 DMA thermograms of DGEBA, A, and azo-linked di-vanillin, B, cured with DETA

slowly. This property could be of interest in some high-temperature industrial applications.

2.5 | Mechanical properties

Tensile tests were also performed on epoxy cured in a silicone mold in accordance with ASTM standard D638-I. The results are summarized in Table 5 and Figure 7.

Tensile stress, Young's modulus and varied considerably among the di-vanillin epoxies as illustrated in Figure 7 which demonstrated the behavior of the cured resins under tensile stress. The azo-linked di-vanillin and *n*-propyl type (5,6) endured significantly more tensile stress compared to 7 and 8. It is worth noticing that they both demonstrated similar behavior to DGEBA under tensile strain.

High rigidity is associated with low strain at break, which is synonymous with low flexibility. Monomer flexibility and hydrolysis therefore reduces epoxy strength. Low viscosity

and homogenous mixing of the resin and hardener are crucial for cross-linking and hence good mechanical properties. The diaminobenzene resin had a very high viscosity. However, this problem can be solved easily, since diluents (reactive and nonreactive) are used routinely during prepolymer mixing to improve curing. High rigidity is associated with low strain at break, which is synonymous with low flexibility. Monomer flexibility and hydrolysis therefore reduces epoxy strength. Moreover, it is worth noticing that all specimens described a complete linear behavior under tensile strain. Thus, this feature describes similar brittle materials.

2.6 | Hydrophobicity and hydrolytic breakdown

Hydrophobicity is an important parameter for predicting the anticorrosive properties of coatings. This was estimated using contact angle measurement (Figure 8).

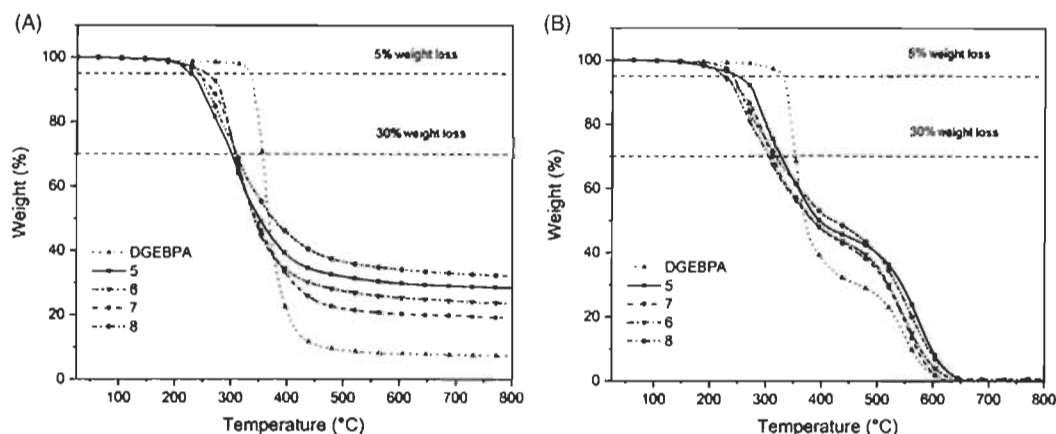


FIGURE 6 TGA thermograms of epoxy monomers cured with DETA under, A, N₂ and B, Air

TABLE 4 Thermal degradation of diethylenetriamine-cured epoxy resins in air or under N₂

Epoxy	$T_{d5\%}$ (°C)		$T_{d30\%}$ (°C)		T_g (°C)		Char yield (%)
	Air	N ₂	Air	N ₂	Air	N ₂	
DGEBA	330	329	352	353	168	168	8
5	220	222	305	294	132	130	28
6	249	221	317	300	142	131	23
7	224	218	312	305	135	132	19
8	241	238	337	307	146	136	32

TABLE 5 Mechanical properties of cured epoxy

Monomer type	Tensile stress at break (MPa)	Young's modulus (GPa)	Strain at break (%)
DGEBA	56.6 ± 1.4	5.26 ± 0.2	1.1 ± 0.1
5	59.7 ± 3.5	5.32 ± 0.6	1.2 ± 0.2
6	60.4 ± 3	5.36 ± 0.4	1.1 ± 0.1
7	35.1 ± 2.1	3.90 ± 0.4	1.0 ± 0.2
8	46.1 ± 1.9	5.75 ± 0.5	0.6 ± 0.2

Contact angles ranged from 54.1° to 79.9° on the surface of cured epoxies made from di-vanillin resins. The most hydrophobic of these was measured with the diaminobenzene biosourced monomer type. The hydrophobicity of DGEBA epoxy was thus near the upper end of the range for the biosourced forms at 76.9°. The presumed hydrophobicity of the aliphatic spacers appears to have been overwhelmed by the polarity of the imine groups. Polymer chain flexibility, and porosity could also decrease surface hydrophobicity. It is worth noting that epoxies with higher water contact angles were made from

monomers less prone to hydrolysis during Schiff base synthesis. Loss of polymer mass under mild and severe hydrolytic conditions is shown in Figure 9. All Schiff base epoxies broke down quickly in acid medium. In the case of the alkyl spacers, hydrolysis was complete in 5 hours (Figure 9A). Hydrolysis of azo-linked and diaminobenzene-linked di-vanillin epoxies was slower but drastically higher compared to DGEBA based monomers.

Under mild conditions (Figure 9B), hydrolysis was much slower, reaching 50% loss of alkyl-linked di-vanillin (6,7) epoxy mass in 4.5 days. Azo-linked (5) or aromatic-linked di-vanillin (8) again degraded more slowly. This may reflect polymer hydrophobicity, as mentioned above. DGEBA epoxy was more resistant to hydrolysis, with losses of only 10% after 3 days in acid. Susceptibility to hydrolysis would preclude several coating applications. However, a major drawback of thermoset polymers is their low recyclability. Schiff base di-vanillin epoxy resins would be easier to recycle.^[56,57] It is worth noting that even at a 10% loss of mass, DGEBA epoxy was already releasing bisphenol A residues into the solution.

3 | CONCLUSION

The Schiff base di-vanillin monomers were found to be potentially suitable alternatives to DGEBA for high-performance epoxy coating applications. The monomer could be produced at industrial scale and displays low viscosity at ambient temperature. Cured with an industrial hardener, the epoxy has a glass transition temperature (T_g) ranging from 80 to 117°C depending on the

type of diamine spacer used to bridge the vanillin. Based on tensile stress at break and Young's modulus, the thermoset plastic material is comparable to DGEBA-based epoxy used for high-performance coatings. Moreover, tunable properties depending on the spacer appeared feasible with a monomer platform. Combusting in air reduced the di-vanillin product to a residual mass of about 20%, suggesting good flame-retarding properties. However, faster hydrolysis in acid and reactivity with water would likely limit its range of applications. Vanillin nevertheless appears to be a promising biosourced phenolic monomer obtainable from lignin at a competitive cost and usable to produce safer epoxy resin from renewable resources.

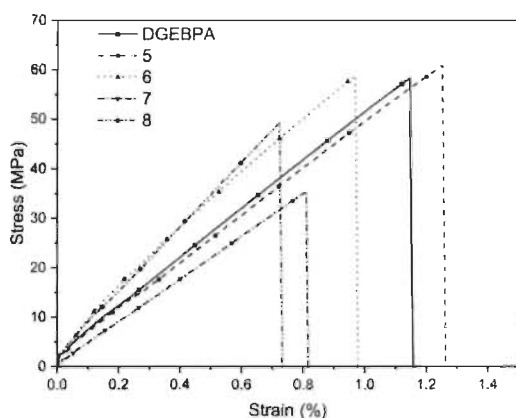


FIGURE 7 Typical stress strain curve of the cured epoxy thermoset system and bio-based networks

4 | EXPERIMENTAL SECTION

4.1 | Materials

Vanillin (99%), epichlorohydrin (99%), 4,4'-diaminodiphenylmethane (97%), bisphenol A diglycidyl ether, hydrazine monohydrate (99%), 1,3-diaminopropane (99%), 1,6-diaminohexane, sodium hydroxide (97%), and diethylenetriamine (99%) were purchased from Alfa Aesar, and 1,4-diaminobenzene (99%) were purchased from ACROS Organics. Benzyl-triethyl ammonium chloride was purchased from Sigma-Aldrich. Ethanol (96%),

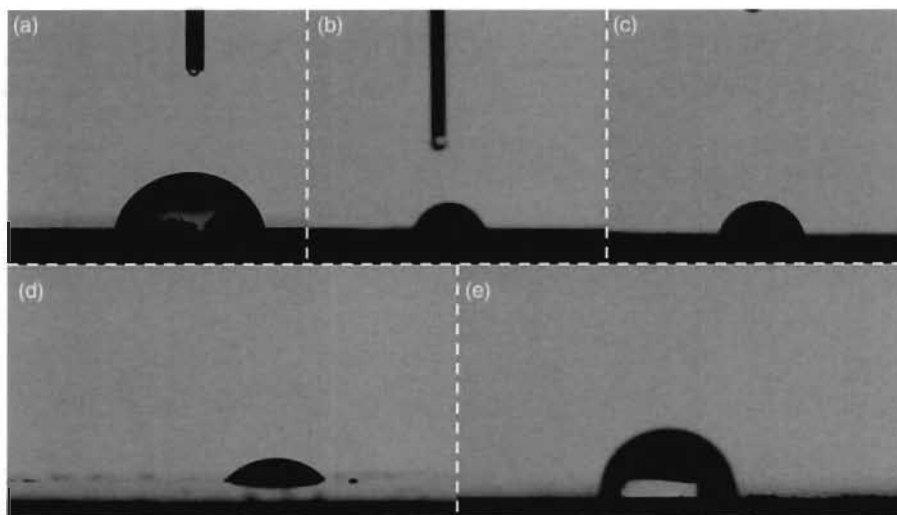


FIGURE 8 Water droplet contact angles on diethylenetriamine-cured epoxies: A, DGEBA resin ($76.9 \pm 0.4^\circ$); B-E, Di-vanillin resins made with respectively azo ($65 \pm 0.5^\circ$), 1,3-aminopropyl ($60 \pm 0.4^\circ$), 1,6-aminohexyl ($54.1 \pm 0.5^\circ$), and 1,4-diaminobenzene ($77.1 \pm 0.5^\circ$) spacers

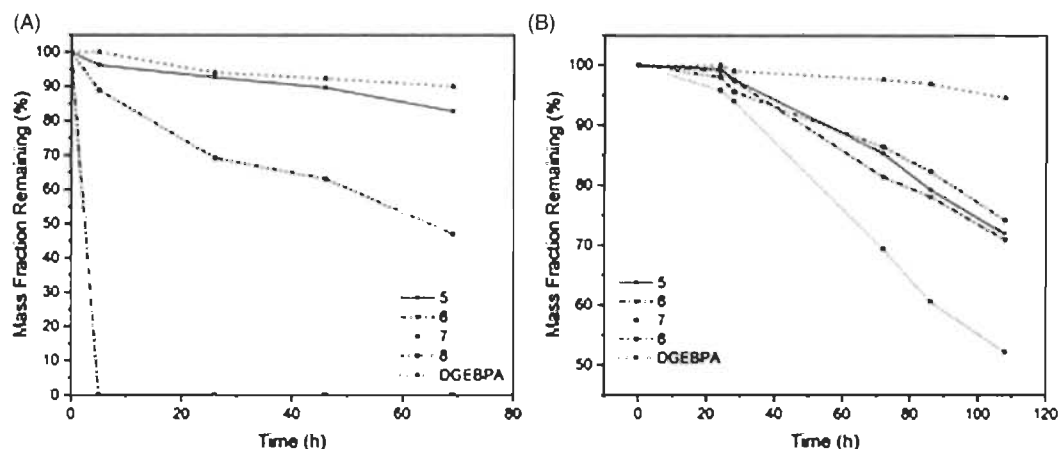


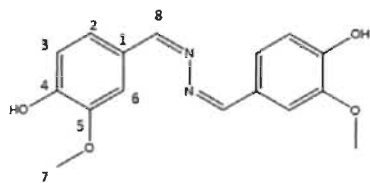
FIGURE 9 Residual mass of cured biosourced or DGEBA based epoxy as a function of time immersed in acid medium (A, HCl 3 N) or in deionized water, B, at 60°C

methanol, ethyl acetate and acetone were purchased from Fisher. All reactants were used as received.

4.2 | General procedure for the preparation of the di-vanillin Schiff bases

4.2.1 | Schiff base 1 (azo spacer)

Vanillin (76.1 g, 0.5 mol) was dissolved in 300 mL of ethanol in a round-bottom flask. Hydrazine monohydrate (12.2 mL, 0.25 mol) was added dropwise. The solution was heated under reflux conditions for 24 hours. The product was vacuum filtered at room temperature and washed with ethanol. After 24 hours in a ventilated oven at 60°C, Schiff base 1 was obtained with a 96% yield.

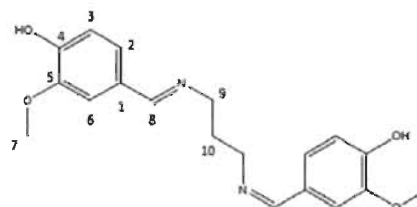


^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.66 (s, 2H, H_8), 7.52 (d, $J = 1.81$ Hz, 2H, H_3), 7.29 (dd, $J = 8.20, 1.84$ Hz, 2H, H_6), 6.91 (d, $J = 8.15$ Hz, 2H, H_3), 3.82 (s, 6H, H_7). ^{13}C NMR (200 MHz; DMSO- d_6 , ppm): δ 161.03 (s, C8), 150.29 (s, C4), 148.38 (s, C5), 125.92 (s, C1), 123.91 (s, C3), 115.89 (s, C2), 110.42

(s, C6), 55.93 (s, C7). HRMS (m/z , ES+, [$\text{M} + \text{H}^+$]) calculated: 301.1188; measured: 301.1182.

4.2.2 | Schiff base 2 (diaminopropane spacer)

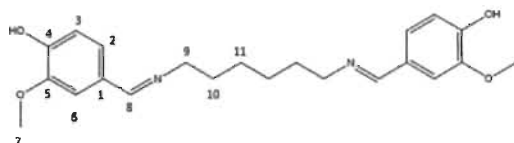
Vanillin (76.1 g, 0.5 mol) was reacted with 1,3-diaminopropane (20.9 mL, 0.25 mol) and the product was recovered as described above. The yield of crystalline Schiff base 2 was 94%.



^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.18 (s, 2H, H_8), 7.33 (d, $J = 1.90$ Hz, 2H, H_2), 7.10 (dd, $J = 8.11, 1.85$ Hz, 2H, H_6), 6.81 (d, $J = 8.05$ Hz, 2H, H_3), 3.80 (s, 6H, H_7), 3.57 (t, $J = 13.81, 6.58$ Hz, 4H, H_9), 1.91 (q, 2H, H_{10}). ^{13}C NMR (200 MHz; DMSO- d_6 , ppm): δ 160.81 (s, C8), 149.73 (s, C4), 148.31 (s, C5), 128.25 (s, C1), 123.01 (s, C3), 115.61 (s, C2), 110.29 (s, C6), 58.60 (s, C9), 55.87 (s, C7), 32.58 (s, C10). HRMS (m/z , ES+, [$\text{M} + \text{H}^+$]) calculated: 343.1660; measured: 343.1652.

4.2.3 | Schiff base 3 (diaminohexane spacer)

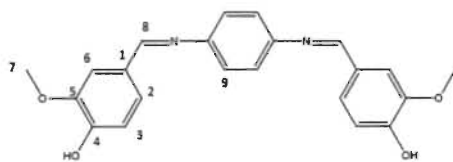
Vanillin (76.1 g, 0.5 mol) was reacted with 1,6-diaminohexane (29.1 g, 0.25 mol) and the product was recovered as described above. The yield of crystalline Schiff base 3 was 89%.



^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.15 (s, 2H, H_3), 7.30 (d, $J = 1.98$ Hz, 2H, H_2), 7.08 (dd, $J = 8.02$, 2.19 Hz, 2H, H_6), 6.80 (d, $J = 7.97$ Hz, 2H, H_3), 3.78 (s, 6H, H_7), 3.48 (t, $J = 13.78$, 6.80 Hz, 4H, H_9), 1.64 to 1.52 (m, 4H, H_{10}), 1.39 to 1.29 (m, 4H, H_{11}). ^{13}C NMR (200 MHz; DMSO- d_6 , ppm): δ 160.38 (s, C8), 149.56 (s, C4), 148.29 (s, C5), 128.37 (s, C1), 122.91 (s, C3), 115.60 (s, C2), 110.24 (s, C6), 60.77 (s, C9), 55.86 (s, C7), 31.04 (s, C10), 27.05 (s, C11). HRMS (m/z, ES $^+$, [M + H $^+$]) calculated: 385.2133; measured: 385.2121.

4.2.4 | Schiff base 4 (p-phenylenediamine spacer)

Vanillin (76.1 g, 0.5 mol) was reacted with 1,4-diaminobenzene (27.1 g 0.25 mol) and the product was recovered as described above. The yield of crystalline Schiff base 4 was about 96%.

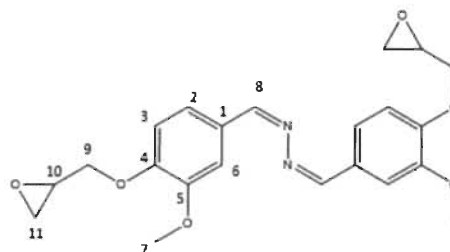


^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.50 (s, 2H, H_8), 7.54 (d, $J = 2.10$ Hz, 2H, H_2), 7.34 (dd, $J = 8.78$, 2.36 Hz, 2H, H_6), 7.27 (s, 4H, H_9), 6.89 (d, $J = 8.78$ Hz, 2H, H_3), 3.85 (s, 6H, H_7). ^{13}C NMR (200 MHz; DMSO- d_6 , ppm): δ 159.77 (s, C8), 150.57 (s, C4), 149.67 (s, C10), 148.42 (s, C5), 128.46 (s, C1), 124.50 (s, C3), 122.23 (s, C9), 115.79 (s, C2), 110.75 (s, C6), 55.97 (s, C7).

4.3 | General procedure for the preparation of the Schiff base diglycidyl ether epoxy resins

4.3.1 | Di-vanillin compound 5 (azo spacer)

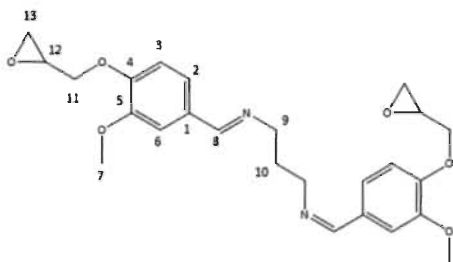
A Dean-Stark apparatus fitted with a reflux condenser was used. The three-necked round-bottom flask containing a magnetic stirrer, a Dean-Stark apparatus and a dropping funnel was placed in an oil bath. Epichlorohydrin (0.5 mol) was added to 0.05 mol of 1 followed by 5 mmol of benzyl-triethyl ammonium chloride. The mixture was refluxed at 90°C for 3 hours and 0.1 mol of NaOH in methanol was added dropwise. The methanol was recovered completely within another 3 hours. The crude product was diluted at ambient temperature with 200 mL of ethyl acetate. The viscous resin was vacuum filtered. Ethyl acetate and residual epichlorohydrin were removed on a rotary evaporator. The yield of product (viscous resin) was about 85%. The epoxy value was titrated using the ASTM D 1652 procedure.



^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.63 L (s, 2H, H_8), 7.51 (2H, H_2), 7.34 (dd, 2H, H_6), 6.99 (d, 2H, H_3), 3.84 (s, 6H, H_7), 4.38 (m, 2H, H_9), 3.89 (m, 2H, H_{9b}), 3.79 (m, 2H, H_{10}), 2.86 (m, 2H, H_{11}), 2.73 (m, 2H, H_{11b}). ^{13}C NMR (200 MHz; DMSO- d_6 , ppm): δ 161.2 (s, C8), 150.3 (s, C4), 149.5 (s, C5), 133.0 (s, C1), 129.5 (s, C3), 113.289 (s, C2), 109.8 (s, C6), 55.8 (s, C7), 55.8 (s, C9), 52.4 (s, C10), 44.2 (s, C11). HRMS (m/z, ES $^+$, [M + H $^+$]) calculated: 413.1712; measured: 413.1707.

4.3.2 | Di-vanillin compound 6 (diaminopropane spacer)

The procedure described for 5 was followed with compound 2. The yield of resin was about 92%.



^1H NMR (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 8.21 (s, 2H, H_8), 7.38 (d, 2H, H_2), 7.20 (2H, H_6), 6.98 (d, 2H, H_3), 3.79 (s, 6H, H_7), 3.60 (t, 4H, H_9), 1.97 (q, 2H, H_{10}), 4.28 (m, 2H, H_{11}), 3.89 (m, 2H, H_{11b}), 3.20 (m, 2H, H_{12}), 2.82 (m, 2H, H_{13}), 2.68 (m, 2H, H_{13b}). ^{13}C NMR (200 MHz; $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 160.7 (s, C8), 153.4 (s, C4), 149.7 (s, C5), 132.9 (s, C1), 128.3 (s, C3), 112.8 (s, C2), 110.2 (s, C6), 58.6 (s, C9), 51.5 (s, C7), 32.4 (s, C10), 70.4 (s, C11), 46.6 (s, C12), 44.2 (s, C13). HRMS (m/z , ES+, $[\text{M} + \text{H}^+]$) calculated: 455.2172; measured: 455.2176.

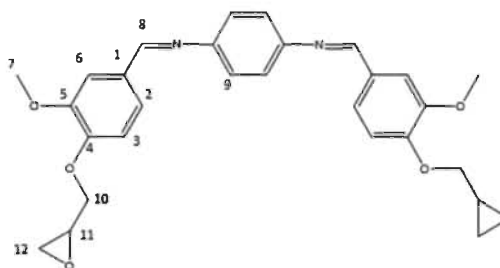
4.3.3 | Di-vanillin compound 7 (diaminohexane spacer)

The procedure described for 5 was followed with compound 3. The yield of resin was about 95%.

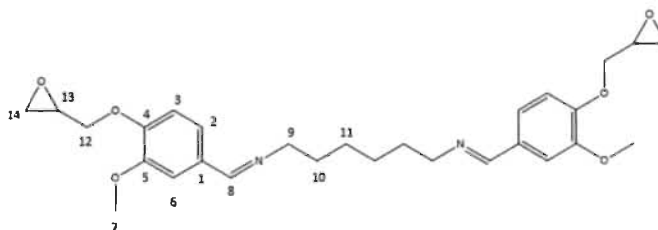
C11) 50.9 (s, C12), 46.6 (s, C13), 44.4 (s, C14). HRMS (m/z , ES+, $[\text{M} + \text{H}^+]$): calculated: 497.2646; found: 497.2646.

4.3.4 | Di-vanillin compound 8 (diaminobenzene spacer)

The procedure described for 5 was followed with compound 4. The yield of resin was about 80%.



^1H NMR (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 8.58 (s, 2H, H_8), 7.51 (d, 2H, H_2), 7.41 (dd, 2H, H_6), 7.30 (s, 4H, H_9), 7.12 (d, 2H, H_3), 3.86 (s, 6H, H_7), 3.94 (m, 2H, H_{10}), 3.76 (m, 2H, H_{10b}), 3.13 (m, 2H, H_{11}), 2.86 (m, 2H, H_{12}), 2.74 (m, 2H, H_{12b}). ^{13}C NMR (200 MHz; $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 159.7 (s, C8), 150.5 (s, C4), 148.42 (s, C5), 132.9 (s, C1), 129.550 (s, C3), 122.2112.8 (s, C2), 109.8 (s, C6), 60.8



^1H NMR (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 8.20 (s, 2H, H_3), 7.52 (d, 2H, H_2), 7.35 (dd, 2H, H_6), 6.98 (d2H, H_3), 3.79 (s, 6H, H_7), 3.50 (t, 4H, H_9), 1.60 (m, 4H, H_{10}), 1.33 (m, 4H, H_{11}), 4.30 (m, 2H, H_{12}), 3.89 (m, 2H, H_{12b}), 3.18 (m, 2H, H_{13}), 2.84 (m, 2H, H_{14}), 2.70 (m, 2H, H_{14b}). ^{13}C NMR (200 MHz; $\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 160.2 (s, C8), 150.1 (s, C4), 149.5 (s, C5), 132.9 (s, C1), 130.6 (s, C3), 112.8 (s, C2), 109.8 (s, C6), 60.8 (s, C9), 55.9 (s, C7), 30.9 (s, C10), 27.0 (s,

(s, C9), 55.9 (s, C7), 30.9 (s, C10), 27.0 (s, C11) 50.9 (s, C12).

Epoxy resin was mixed with a stoichiometric equivalent of diethylenetriamine in a beaker at room temperature for about 5 minutes, packed into the ASTM D638 shaped silicon mold, cured for 24 hours, removed from the mold and post-cured at 60°C for another 24 hours. All samples were cured within the same procedure.

4.4 | Measurement of hydrolytic degradation

Samples of cured epoxy (10 mm × 5 mm × 3 mm) were immersed in deionized water or acid at 60°C then rinsed thoroughly with deionized water and dried in a vacuum oven at 60°C overnight. The sample was reweighed and then placed back in the liquid for additional time. This process was repeated until degradation was complete.

4.5 | Static water contact angle measurements

The static contact angle of a water droplet (10 µL) with the epoxy surface was measured at room temperature (23 ± 1°C) on an Ossila L2004A1 goniometer fitted with a high-resolution digital camera (1920 × 1080 pixels). Triple distilled water was used. The average of 10 readings was reported as the contact angle for each sample.

4.6 | Chemical and mechanical characterization

NMR spectroscopy in deuterated solvent (DMSO, CDCl₃) was performed at room temperature on a Bruker Avance 200 spectrometer operating at 200 MHz. The infrared spectrum (FT-IR) was recorded with a NICOLET iS10 FT-IR spectrometer (NICOLET, America). Mass spectroscopy (MS) analysis was performed by the Laboratoire de spectrométrie de masse in the Université de Montréal. An AccuTOF GCv time-of-flight mass spectrometer with an FD emitter at 10 kV was used. One to two microliters of compound solution were deposited on a 13-mm emitter wire. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a DSC Q100 (TA Instruments). The sample was heated from −50 to 220°C at 10°C min^{−1}. Consecutive cooling and a second heating were also carried out at 10°C min^{−1}. The glass transition temperature and melting point were calculated from the second heating. Thermogravimetric analysis was performed on a TGA-Q50 system from TA instruments at a heating rate of 10°C min^{−1} from room temperature to 800°C, under air or nitrogen. Dynamic mechanical analysis was performed on a DMA Q800 V21.3 Build 96 from TA instruments. The three-point bending sample (width = 13 mm, thickness = 35 mm and length of fixed section = 10 mm) was heated from 25 to 150°C at 5°C min^{−1}. The bending frequency was 2 Hz, from an initial static force of 0.5 N and with a strain sweep of 0.01%. Tensile tests were performed on an INSTRON 4411 with standard dog-bone-shaped samples (ASTM D-638-I) using a 10 kN load cell

and a crosshead speed of 2 mm min^{−1}. Rheological properties were assessed on Brookfield DV2T Viscometer at room temperature (21°C).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Michael Vachon for the DSC and TGA analyses. This study was financially supported by Oleotek.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

All authors contributed to the writing of the manuscript. All authors have approved the final version of the manuscript.

ASSOCIATED CONTENT

The following files are available free of charge. Additional ¹H, ¹³C NMR, FT-IR, MS-ESI spectra, and DMA analysis.

ORCID

Eric Desnoes  <https://orcid.org/0000-0002-9082-1296>

REFERENCES

- [1] M. Liu, B. J. Rohde, R. Krishnamoorti, M. L. Robertson, M. Dawood, *Polym Eng Sci* **2019**, 60, 104.
- [2] S. K. Bobade, N. R. Paluvai, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2016**, 55(17), 1863.
- [3] L. Sheinbaum, M. Sheinbaum, O. Weizman, H. Dodiuk, S. Dichter, S. Kenig, *Polym Eng Sci* **2018**, 59, 206.
- [4] V. Y. Ignatenko, A. V. Kostyuk, J. V. Kostina, D. S. Bakhtin, V. V. Makarova, S. V. Antonov, S. O. Ilyin, *Polym Eng Sci* **2020**, 60, 1530.
- [5] Y. A. Tajima, D. G. Crozier, *Polym Eng Sci* **1986**, 26, 427.
- [6] N. R. Paluvai, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2014**, 53(16), 1723.
- [7] T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, L. Leibler, *Progress in Polymer Science* **2016**, 62, 126.
- [8] C.-Y. M. Tung, P. J. Dynes, *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, 27(2), 569.
- [9] M. B. Schuster, L. A. F. Coelho, *Polym Eng Sci* **2019**, 59, 1258.
- [10] L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel, *Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation Utrecht University*, **2009**, 243.
- [11] F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, 29, 1.
- [12] S. Kumar, S. K. Samal, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2016**.
- [13] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, P. T. Krawczak, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35(4), 487.
- [14] World Health Organization. Toxicological and Health Aspects of Bisphenol A <http://www.who.int/foodsafety/publications/bisphenol-a/en/> (2019).
- [15] Laura Wood (2019, June) Global Bisphenol-A Market to Grow 5.17% by 2020 - Low Oil Prices Affecting Upstream Value Chain - Research and Markets. *Global Industry Analysts*. <http://www.prnewswire.com/news-releases/global-bisphenol-a-market-to-grow-517-by-2020-low-oil-prices-affecting-upstream-value-chain-research-and-markets-300296021>.

- [16] R. B. Gear, S. Belcher, *Scientific Reports* **2017**, 7(1).
- [17] L. N. Vandenberg, S. Ehrlich, S. M. Belcher, N. Ben-Jonathan; D. C. Dolinoy, E. R. Hugo, P. A. Hunt, R. R. Newbold, B. S. Rubin, K. S. Saili, A. M. Soto, H.-S. Wang, F. S. vom Saal, *Endocrine Disruptors* **2013**, 1 (1).
- [18] T. Midoro-Horiuti, R. Tiwari, C. S. Watson, *Environmental Health Perspectives* **2010**, 118(2), 273.
- [19] Y. Nakajima, R. M. Goldblum, T. Midoro-Horiuti, *Environmental Health* **2012**, 11(1), 8.
- [20] A. Roy, S. M. Bauer, B. P. Lawrence, *DPLOs ONE* **2012**, 7(6).
- [21] L. Robinson, R. Miller, *Current Environmental Health Reports* **2015**, 2(4), 379.
- [22] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.-P. Pascault, *Chemical Reviews* **2014**, 114(2), 1082.
- [23] F. Jaillet, E. Darroman, B. Boutevin, S. Caillol, *OCL* **2016**, 23 (5), D511.
- [24] T. Koike, *Polym Eng Sci* **2012**, 52, 701.
- [25] S. Ma, T. Li, X. Liu, J. Zhu, *Polymer International* **2016**, 65 (2), 164.
- [26] G. Zhan, L. Zhao, S. Hu, W. Gan, Y. Yu, X. Tang, *Polym Eng Sci* **2008**, 48, 1322.
- [27] A. P. Gupta, S. Ahmad, A. Dev, *Polym Eng Sci* **2011**, 51, 1087.
- [28] R. Mustapha, A. R. Rahmat, R. Abdul Majid, N. H. *Polymer-Plastics Technology and Materials* **2019**, 1.
- [29] A. Almena, M. Martín, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, 55(12), 3226.
- [30] E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, L. Casale, D. Verde, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49(3), 964.
- [31] L. Deng, C. Ha, C. Sun, B. Zhou, J. Yu, M. Shen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, 52 (37), 13233-13240.
- [32] M. Chrysanthos, J. Galy, J.-P. Pascault, *Polymer* **2011**, 52(16), 3611.
- [33] C. O. Tuck, E. Perez, I. T. Horvath, R. A. Sheldon, M. Poliakov, *Science* **2012**, 337(6095), 695.
- [34] M. Fache, E. Darroman, V. Besse, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin, *Green Chem.* **2014**, 16(4), 1987.
- [35] Mora et al. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2019**, 121, 1800421.
- [36] R. Zhang, X. Xiao, Q. Tai, H. Huang, *Polym Eng Sci* **2012**, 52, 2620.
- [37] R. J. A. Gosselink, E. de Jong, B. Guran, A. Abächerli, *Industrial Crops and Products* **2004**, 20(2), 121.
- [38] M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.-M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, C. Aymonier, *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35(1), 298.
- [39] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chemical Reviews* **2010**, 110(6), 3552.
- [40] H.-R. Björsvik, F. Minisci, *Organic Process Research & Development* **1999**, 3(5), 330.
- [41] P. C. R. Pinto, E. A. B. C. Borges, C. Baskar, S. Baskar, R. S. Dhillon Eds., *Springer Berlin Heidelberg*, Berlin, Heidelberg **2012**, p. 381.
- [42] D. Schmitt, C. Regenbrecht, M. Hartmer, F. Stecker, S. R. H. Waldvogel, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2015**, 11, 473.
- [43] E. A. B. da Silva, M. Zabkova, J. D. Araújo, C. A. Cateto, M. F. Barreiro, M. N. Belgacem, A. E. Rodrigues, *Chemical Engineering Research and Design* **2009**, 87(9), 1276.
- [44] A. S. Amarasekara, A. Razzaq, *ISRN Polymer Science* **2012**, 2012, 1.
- [45] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, 4(1), 35.
- [46] M. Fache, B. Boutevin, S. E. Caillol, *Green Chemistry* **2016**, 18 (3), 712.
- [47] Caillol, Sylvain & Fache, Maxence & auvergne, remi & boutevin, bernard. (2015). *European Polymer Journal*. 67. 527-538.
- [48] Caillol, Sylvain & Fache, Maxence & Darroman, Emilie & Besse, Vincent & , bernard. *Green Chemistry*. **2014**, 16. 1987-1998.
- [49] M. Shibata, T. Ohkita, *European Polymer Journal* **2017**, 92, 165.
- [50] E. Savonnet, E. Grau, S. Grelier, B. Defoort, H. Cramail, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6(8), 11008.
- [51] S. Wang, S. Ma, C. Xu, Y. Liu, J. Dai, Z. Wang, X. Liu, J. Chen, X. Shen, J. Wei, J. Zhu, *Macromolecules*. **2017**, 50(5), 1892.
- [52] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39(1), 301.
- [53] S. Molina-Gutiérrez, V. Ladrail, R. Bongiovanni, S. Caillol, P. Lacroix-Desmazes, *Green Chemistry* **2019**, 21(1), 36.
- [54] M. Kamaci, *Polym Eng Sci*. **2013**, 54, 1664.
- [55] P. Weis et al., *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 1.
- [56] Y. Yue, Y. Norikane, R. Azumi, E. Koyama, *Nature Communications* **2018**, 9.
- [57] V.-D. Mai, S.-R. Shin, D.-S. Lee, I. Kang, *Polymers* **2019**, 11(2), 293.

How to cite this article: Desnoes E, Toubal L, Bouazza AH, Montplaisir D. Biosourced vanillin Schiff base platform monomers as substitutes for DGEBA in thermoset epoxy. *Polym Eng Sci*. 2020; 1–13. <https://doi.org/10.1002/pen.25497>



Bio-sourced material made from cardanol and cellulose microfibril as a substitute for glass-fiber-reinforced styrene-based composites

Journal:	<i>Polymers and Polymer Composites</i>
Manuscript ID:	PPC-21-0332
Manuscript Type:	Original Research Article
Date Submitted by the Author:	10-Aug-2021
Complete List of Authors:	Desnoes, Eric; Université du Québec à Trois-Rivières, Science Energie et matériaux Toubal, Lotfi; Université du Québec à Trois-Rivières Thibeault, dominic; Kemitek Hadj-Bouazza, Amel; Université du Québec à Trois-Rivières Montplaisir, Daniel; Université du Québec à Trois-Rivières
Keywords:	Bio-sourced, vinyl ester, cellulose, composites, thermosets
Abstract:	Vinyl ester thermoset composite material made from bio-sourced resin and filler was compared to commercial equivalents in terms of microstructure, mechanical properties and thermal behavior. The filler was 0 to 30% cellulose microfibril or glass fiber. The glass transition temperature of the bio-sourced resin was 29°C versus 126°C for the petrochemical equivalent. Its Young's modulus was highly increased by the natural fibers reinforcement. Scanning electron micrographs of fracture surfaces revealed good interfacial bonding between the bio-sourced resin and the cellulose filler. The thermal decomposition behavior of the bio-sourced and petrochemical-sourced composites were similar. However, cellulose reinforcement reduced the statistical heat resistance index in proportion with the filler content. Based on static water contact angle measurement, the bio-sourced material (80.6°) and the petrochemical-sourced material (84.7°) were quite hydrophobic, but the cellulose uptake into the composites reduced overall material hydrophobicity. The stiffness of the bio-sourced and bio-degradable thermoset material could be an asset in applications where materials obtained from sustainable sources are preferred.



Kraft pulp as a sustainable alternative to glass fiber for reinforcing epoxy-based composite material

Journal:	<i>Polymers and Polymer Composites</i>
Manuscript ID:	PPC-21-0334
Manuscript Type:	Original Research Article
Date Submitted by the Author:	11-Aug-2021
Complete List of Authors:	Desnoes, Eric; Université du Québec à Trois-Rivières, Science Énergie et matériaux Toubal, Lotfi; Université du Québec à Trois-Rivières Thibeault, dominic; Kemitek Hadj-Bouazza, Amel; Université du Québec à Trois-Rivières Montplaisir, Daniel; Université du Québec à Trois-Rivières
Keywords:	Bio-based composites, Thermoset composites, Kraft pulp, Glass fiber, Epoxy resin
Abstract:	In this study, composites were fabricated with recycled and unbleached kraft fibers (KF), and glass fibers (GF) mat as reinforcement with an epoxy thermosetting resin (EP). FTIR spectra confirm lignin residues among natural fibers and proper curing of the thermosets. Natural fiber loading drastically increased both flexural and tensile modulus as well as ultimate stress at break. SEM images confirmed good interfacial bounding between KF, and EP. TGA results showed full degradation behavior of the composites with good statistical heat resistant index (Ts). DSC analysis confirmed polymers curing and allowed glass transition temperature (Tg) measurement. Hydrophobicity measurements were also performed to estimate water contact angles and KF appeared to lower materials hydrophobicity. KF pulp demonstrated outstanding reinforcement in epoxy resin with a good interfacial bounding, this is attributed to the lignin residual content in KF pulp.

Chapitre 6 – Partie expérimentale

Réactifs de synthèse, résines et renforts

La vanilline (VA) (99%), l'épichlorhydrine (ECH) (99%), le 4,4'-Diaminodiphénylméthane (97%), l'éther diglycidyle de bisphénol A, l'hydroxyde de sodium (97%), le monohydrate d'hydrazine (99%), le 1,3-diaminopropane (99%), le 1,6-diaminohexane, et la diéthylènetriamine (99%) ont été achetés chez Alfa Aesar™. Le chlorure de triéthylbenzylammonium (TEBAC) et l'hydrogénéphthalate de potassium ont été achetés chez Sigma-Aldrich™. La cyclopentanone (CPN), l'éthanol, le chloroforme, le méthanol, l'acétate d'éthyle, l'acétone, l'alcool benzylique, l'HBr et le méthylisobutylcétone ont été achetés chez Fisher™. Tous les réactifs ont été utilisés tels quels, sans autres purifications. Les filaments de cellulose ont été obtenus après traitement mécanique de la fibre de pâte de bois tendre sans produits chimiques ni enzymes (brevet en instance). Chaque fibre a été pelée en environ 1 000 filaments de cellulose de 500 à 1 000 µm de longueur, de 40 à 100 nm d'épaisseur et de 80 à 300 nm de largeur. Ces filaments ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus de l'usine pré-commerciale de Kruger Biomaterials Inc. située à Trois-Rivières, Québec, Canada. La résine d'ester vinylique à base de cardanol diluée avec du glycérol méthacrylé (40 % p/p, brevet en instance) a été fournie par Oléotek/Kémitek, Canada. Les initiateurs/promoteurs de l'ester vinylique, la N,N-diméthylaniline et le naphtéate de cobalt ont été achetés chez Fisher Scientific. La résine époxy vinylester 5100 a été achetée chez Produits Chimiques Citadel. La résine de polyester insaturée renforcée de fibres de verre a été achetée chez A3M®. Le peroxyde de méthyléthylcétone (LUPEROX DHD-9) a été acheté auprès de Sigma-Aldrich. Les résines ont toutes été conservées après ouverture à température ambiante (21 °C) et pendant une durée maximale de 6 mois. Les fibres de verre et la résine époxy commerciale : 13-14A&B (applications de revêtement et de composites) ont été achetées chez Produits Chimiques Citadel, Trois-Rivières, Canada. Les fibres kraft recyclées ont été obtenues après traitements mécanique et chimique de la fibre de pâte de bois résineux (procédé Kraft, propriétés intellectuelles de Kruger, Canada).

Caractérisations

Chimiques

FT-IR

Les spectres infrarouges (FT-IR) ont été enregistrés avec un spectromètre FT-IR NICOLET iS10 (NICOLET, Amérique). L'appareillage étant un ATR-FTIR, les échantillons ont été directement déposés sur la cellule de lecture.

RMN ^1H et ^{13}C

Les spectres RMN ont été réalisés à température ambiante sur un spectromètre Bruker Avance 200 fonctionnant à 200 MHz. Les échantillons ont été solubilisés dans des solvants deutérés : DMSO- d_6 et CDCl_3)

Spectroscopie de masse MS

Les analyses par spectroscopie de masse (MS) ont été effectuées par le Laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de masse TOF AccuTOF GC, utilisant un émetteur FD avec une tension d'émetteur de 10 kV (MS-ESI).

Thermomécaniques

DSC

Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées sur un appareil DSC Q100 (TA Instruments). Pour chaque analyse, l'échantillon a été exposé à une plage de température allant de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec un gradient de vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Un refroidissement consécutif et un second chauffage ont également été effectués à un gradient de vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les températures de transition vitreuse et les points de fusion ont été calculés à partir de la deuxième séquence de montée en température.

TGA

Des analyses thermogravimétriques (TGA) ont été effectuées sur un système TGA-Q50. Les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte (N_2) et oxydante (air), sur une plage de température allant de 20 à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$; avec un gradient de température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

DMA

Les analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées sur un DMA Q800 V21.3 Build 96. Les échantillons en flexion en trois points (largeur = 13 mm, épaisseur = 35 mm, et longueur de la section fixe = 10 mm) ont été chauffés de 25 °C à 200 °C, avec un gradient de température de 5 °C min⁻¹. La fréquence de flexion était de 2 Hz, à partir d'une force statique initiale de 0,5 N et avec un balayage de contrainte de 0,01 %.

Mécaniques

Tests en tension

Des essais en traction ont été effectués sur l'INSTRON 4411. Les mesures ont été effectuées sur 5 échantillons indépendants standardisés ASTM D-638-I (**Annexe 5**), en utilisant une cellule de charge de 50 kN (Chapitre 2,3,5), 5 kN (Chapitre 4) et une vitesse de la traverse de 1 mm.min⁻¹.

Tests en flexion

Des essais en traction et en flexion ont été effectués sur un Instron 4201 avec une vitesse de rotation de la tête de 2 mm.min⁻¹. La cellule de charge pour chaque test était de 50 kN. Un total de 5 échantillons indépendants (ASTM D-790) a été testé sur chaque matériau (**Annexe 5**).

Physico-chimiques

Viscosité

Les propriétés rhéologiques ont été évaluées à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV2TTM. Les mesures ont été réalisées à température ambiante (21 °C).

Angles de contact

Des mesures statiques de l'angle de contact avec l'eau ont été effectuées sur un goniomètre Ossila L2004A1, équipé d'une caméra numérique haute résolution (1920 x 1080 pixels). Les tests ont été réalisés à température ambiante (23 ± 1 °C). Lors des mesures, 10 µL d'eau déionisée et tri-distillée ont été utilisées pour former les gouttes d'eau. Pour chacun des matériaux, dix expériences indépendantes ont été réalisées sur un même échantillon.

Hydrolyse

Des échantillons d'époxy durcis (10 mm × 5 mm × 3 mm) ont été immergés dans une solution aqueuse (eau déionisée) ou acide (HCl 3M), chauffée à 60 °C ; avant d'être rincés vigoureusement (eau déionisée) puis séchés dans une étuve à vide à 60 °C pendant une nuit. Les échantillons sont alors pesés de nouveau, puis réimmergés dans la solution pour une durée supplémentaire. Ce processus a été répété jusqu'à ce que la dégradation soit complète.

Microscopie électronique à balayage - MEB

Les clichés ont été obtenus grâce à un microscope JEOL JSM T300 opérant en mode d'électrons secondaires avec un courant de faisceau de 100 µA et une tension d'accélération de 15 kV. La surface des échantillons à analyser est préalablement métallisée par une fine couche de nanoparticules d'or.

Dosage de l'équivalent époxy (EEW)

Une solution de 0.1N d'HBr diluée dans de l'acide acétique a été préparée. Les échantillons quant à eux sont dissous dans 10 mL de méthylisobutylcétone, et 10 mL d'acide acétique glacial et quelques gouttes de violet de méthyle (environ 3) sont ajoutés juste avant le titrage. La solution de couleur violette est alors titrée par dosage colorimétrique en utilisant la solution de HBr 0,1 N. Le virage est observé après ajout d'environ 12,5 mL d'HBr, par l'apparition d'une couleur verte (formation d'un intermédiaire bleu observé).

Procédés de mise en forme des matériaux et composites

Renforts

Microfibrilles de cellulose

Les fibres MFC utilisées au cours de ce travail ont été fournies par Kruger Biomaterials (Trois-Rivières, Canada). Elles sont obtenues à partir de fibres Kraft selon un traitement mécanique qui n'utilise ni produits chimiques ni agents enzymatiques ; et présentent les propriétés suivantes : une longueur de 500-1000 µm, une largeur de 80-300 nm et une épaisseur de 40-100 nm.

Pâte Kraft

Les nattes de pâte kraft ont été obtenues après traitement mécanique et chimique des fibres de pâte de résineux (procédé Kraft, propriétés intellectuelles de la société Kruger, Canada). Les échantillons ont été fournis par Kruger Biomaterials Inc. à partir de leur usine pré-commerciale (Trois-Rivières, QC, Canada) et ont été utilisés tels quels.

Fibres de Verre

La fibre de verre sous forme de natte de fibre a été achetée auprès de Produits Chimiques Citadel, Trois-Rivières ; et utilisée telle quelle.

Renfort sous forme d'aditifs

La polymérisation des résines d'ester vinylique a été favorisée par le mélange de N,N-dimétylaniline et de naphthénate de cobalt. Les MFC et les résines ont été mélangées pendant 60 secondes à vitesse maximale dans un mélangeur à vortex VM-200, StateMix®. La pâte obtenue a ensuite été vigoureusement mélangée avec 1 % (p/p) de catalyseur Luperox DHD-9, puis dégazée sous vide pendant 5 minutes. Le mélange non durci a alors été coulé dans un moule en silicone façonné conformément aux différentes normes ASTM D638 et D790 (**Annexe 5**). Après 1 h de durcissement à température ambiante, les échantillons ont été post-durcis à 80 °C pendant une heure supplémentaire.

Renfort sous forme de mats

Hand-layup process

Les résines d'ester vinylique ont été promues avec du N, N-Dimétylaniline (masse/masse) et du naphthénate de cobalt. Les MFC ont alors été incorporées dans les résines et vigoureusement agitées pendant au moins 10 minutes, avant de subir un dégazage durant 5 minutes. Le mélange a été catalysé avec 1 % (p/p) de Luperox DHD-9 et vigoureusement mélangé ; avant d'être versé dans sur une plaque en silicone. Plusieurs couches de fibres tissées ont été imprégnées de matrice à l'aide d'un rouleau ou d'une brosse. Après une heure, les spécimens ont été post-durcis à 80°C pendant une heure. Enfin les spécimens répondant aux normes ASTM 3039 ont été découpés et lissés avec du papier de verre (**Annexe 5**).

Compression

La pâte kraft sèche a été dispersée dans de l'eau chaude (1 %, m/m) et mélangée mécaniquement pendant plus d'une heure. L'excès d'eau a été éliminé par filtration sous vide. La pâte kraft est ensuite compressée pendant 1 h sur une presse Dake 44-225. Les fibres et le mat résultant sont séchés dans un four ventilé à 60 °C. Une plaque d'acier est placée sur le tissu pour empêcher la déformation du mat.

La résine époxy et son agent de durcissement sont mélangés vigoureusement selon la procédure de préparation fournie par le fournisseur (Citadelle Produits Chimiques®). Trois à quatre couches de chaque fibre ont été successivement placées les unes sur les autres pendant que la résine était doucement versée. La plaque en silicone est ensuite placée sur une presse (Dake 44-225). Les échantillons sont pressés à 10 MPa pendant plus d'une heure et post-durcis à 60 °C. Les plaques composites obtenues sont alors usinées sous la forme d'échantillons répondant aux normes ASTM 3039 (**Annexe 5**).

Formulation des matériaux époxy

Résine époxy solide réticulée avec le MDA

Des monomères époxy solides (**2**) sont mis en présence d'une quantité stœchiométrique de durcisseur, et de l'alcool benzylique (10 %, m/m). La solution obtenue a été mélangée vigoureusement sur une plaque chauffante (80 °C). Le mélange homogène a ensuite été versé dans un moule en silicone (ASTM D638). Les échantillons durcis ont ensuite été chauffés dans un four pendant 2 h à 85 °C.

Résine époxy solide réticulée avec le DETA

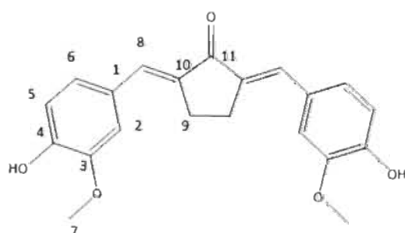
Les résines époxy visqueuses (**DGEBPA,7,8,9,10**) ont été mélangées avec un équivalent stœchiométrique de diéthylènetriamine dans un bécher, à température ambiante pendant environ 5 minutes. Le mélange réactif a ensuite été versé dans un moule en silicone de forme ASTM D638, puis durci pendant 24 heures. Après démoulage, les matériaux produits ont été post-durcis à 60 °C pendant 24 heures. (**Annexe 5**).

Synthèses

Cross-aldolisation.

Bisphénol

Le composé **1** a été synthétisé en modifiant la méthode déjà décrite par *Shibata et al.*¹⁸⁵ comme suit : de l'acide chlorhydrique concentré (3,0 ml) a été ajouté à une solution de vanilline (Va) (76,1 g, 0,500 mol) et de CPN (21,0 g, 0,250 mol) dans de l'éthanol (100 ml). Le milieu réactionnel est alors agité à température ambiante pendant 3 jours. Le composé **1** apparait sous la forme d'un précipité, qui est filtré puis lavé successivement à l'eau froide (500 ml) et à l'eau chaude (250 ml) avant d'être mis à sécher à 60 °C pendant 24 heures dans une étuve sous vide. Le composé **1** est obtenu sous la forme de cristaux jaunes (66,8 g) avec un rendement de 76%.



mp. (179-180 °C) ; (178-179°C).¹⁸⁵

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) ; δ (ppm) : 3,07 (s, 4H, H₉), 3,84 (s, 6H, OCH₃), 6,89 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H₅), 7,16 (dd, J = 8,4 ; 1,7 Hz, 2H, H₆), 7,25 (d, J = 1,8 Hz 2H, H₂), 7,36 (s, 2H, H₈).

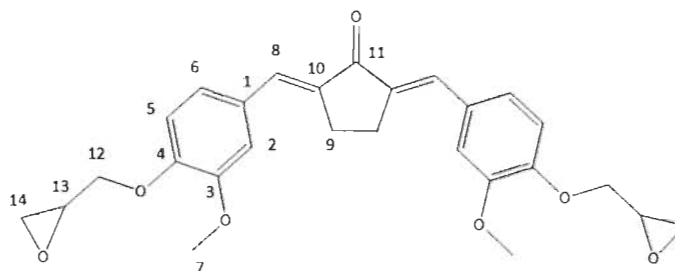
RMN ¹³C (200 MHz, DMSO-d₆) ; δ (ppm) : δ 195,2 (s, C₁₁), 148,9 (s, C₃), 148,1 (s, C₄), 135,1 (s, C₁₀), 133,2 (s, C₈), 127,5 (s, C₁), 125,22 (s, C₆), 116,35 (s, C₅), 114,98 (s, C₂). 56,1 (s, C₇). 26,3 (s, C₉).

MS-ESI (m/z, ES⁺, [M+H⁺]): calculée: 353,1383; mesurée: 353,1388

Monomère époxy

Le monomère **2** a été synthétisé en modifiant la méthode de *Shibata et al.*¹⁸⁵ comme suit : un mélange du composé **1** (28,1 g, 80,0 mmol), d'épichlorhydrine (74,0 g, 0,800 mol) et de TEBAC (1,820 g, 8,00 mmol) a été agité à 80 °C jusqu'à obtention d'une solution claire, puis refroidi à température ambiante. Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (6,5 g, 0,162 mol, 5,0 mol L⁻¹) a alors été ajoutée. Le mélange a été agité pendant 1 heure à température ambiante, avant d'être

dilué dans du chloroforme. La phase organique a été extraite par extraction liquide/liquide, puis lavée à l'eau deux fois et séchée sur du sulfate de sodium. Le solvant est alors éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour produire le monomère **2** sous la forme d'une poudre jaune (36,0 g) avec un rendement de 97%.



mp. (130-131 °C) ; (non fourni dans la publication de *Shibata et al.*).¹⁸⁵

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) ; δ, ppm : 2,77 (dd, J = 4,9,2,6 Hz, 2H, H₁₄), 2,93 (d, J = 8,9, 4,6 Hz 2H, H₁₃), 3,11 (s, 4H, H₉), 3,41 (m, 2H, H_{14b}), 3,91 (s, 6H, OCH₃), 4,07 (dd, J = 11,8 and 5,7 Hz 2H, H₁₂), 4,34 (dd, J = 11,2 and 3,7 Hz, 2H, H_{12b}), 6,99 (d, J = 8,4 Hz, 2H, H₅), 7,11 (d, J = 1,6Hz, 2H, H₂), 7,22 (dd, J = 6,4,1,8 Hz 2H, H₆), 7,54 (s, 2H, H₈).

RMN ¹³C (200 MHz, CDCl₃); δ (ppm): 195,9 (s, C₁₁), 149,3 (s, C₃), 149,1 (s, C₄), 135,6 (s, C₁₀), 133,5 (s, C₈), 129,8 (s, C₁), 124,3 (s, C₆), 114,1 (C₅), 113,4 (s, C₂), 70,0 (s, C₁₂), 56,9 (C₇), 50,0 (s, C₁₃), 44,8 (s, C₁₄), 26,4 (s, C₉).

MS-ESI (m/z, ES⁺, [M+H⁺]): calculée: 465,1907; mesurée: 465,1906.

Bases de Schiff

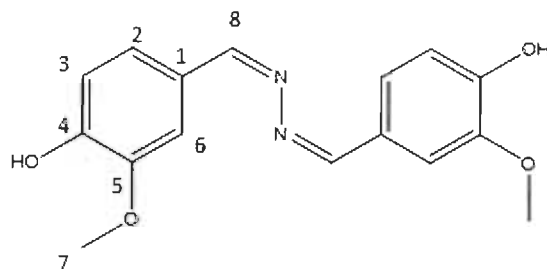
Bisphénol

Procédure générale pour la préparation des bases Schiff

Monomère 3 (bras espaceur de type azine)

La vanilline (76,1 g, 0,5 mol) a été dissoute dans 300 ml d'éthanol dans un ballon à fond rond. L'hydrazine monohydratée (12,2 ml, 0,25 mol) a été ajoutée goutte à goutte. La solution a été chauffée à reflux pendant 24 h. Le produit a été filtré sous vide à température ambiante et lavé à

l'éthanol. Après 24 h dans une étuve ventilée à 60 °C, la base de Schiff **3** a été obtenue sous forme de poudre jaune (72 g) avec un rendement de 96%.



mp. (106-108 °C) ; (107-109).²¹⁴

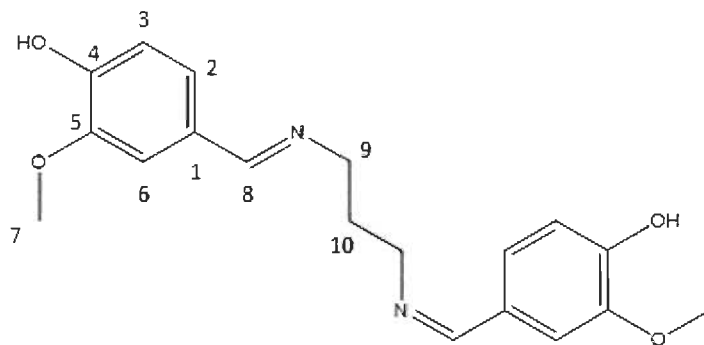
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) ; δ (ppm): 8,66 (s, 2H, H₈), 7,52 (d, J = 1,81 Hz, 2H, H₂), 7,29 (dd, J = 8,20, 1,84 Hz, 2H, H₆), 6,91 (d, J = 8,15 Hz, 2H, H₃), 3,82 (s, 6H, H₇).

RMN ¹³C (200 MHz; DMSO-d₆); δ (ppm): 161,0 (s, C8), 150,3 (s, C4), 148,4 (s, C5), 125,9 (s, C1), 123,9 (s, C3), 115,9 (s, C2), 110,4 (s, C6), 55,9 (s, C7).

MS-ESI (m/z, ES⁺, [M+H⁺]) calculée: 301,1188; mesurée: 301,1182.

Monomère 4 (bras espaceur aliphatique)

La vanilline (76,1 g, 0,5 mol) a été mis à réagir avec le 1,3-diaminopropane (20,9 ml, 0,25 mol) selon le même protocole que celui décrit pour le composé **3**. Le produit **4** a été récupéré sous forme de poudre jaune (80 g) avec un rendement de 94%.



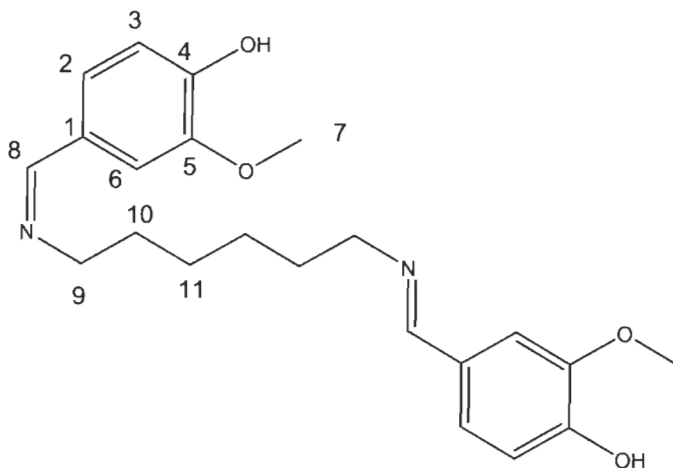
mp. (110-115 °C) ; (huile visqueuse¹⁹²).

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 8,18 (s, 2H, H₈), 7,33 (d, J = 1,90 Hz, 2H, H₂), 7,10 (dd, J = 8,11, 1,85 Hz, 2H, H₆), 6,81 (d, J = 8,05 Hz, 2H, H₃), 3,80 (s, 6H, H₇), 3,57 (t, J = 13,81, 6,58 Hz, 4H, H₉), 1,91 (q, 2H, H₁₀).

RMN ¹³C (200 MHz; DMSO-d₆, δ (ppm): 160,8 (s, C8), 149,7 (s, C4), 148,3 (s, C5), 128,3 (s, C1), 123,0 (s, C3), 115,6 (s, C2), 110,3 (s, C6), 58,6 (s, C9), 55,9 (s, C7), 32,6 (s, C10). MS-ESI (m/z, ES⁺, [M+H⁺]) calculée: 343,1660; mesurée: 343,1652.

Monomère 5 (bras espaceur aliphatique)

La vanilline (76,1 g, 0,5 mol) a réagi avec le 1,6-diaminohexane (29,1 g, 0,25 mol) selon le protocole décrit pour le monomère 3. Le monomère 5 a été obtenu sous forme de poudre jaune (85 g) avec un rendement de 89%.



mp. (130-131 °C) ; (129-130°C).¹⁹³

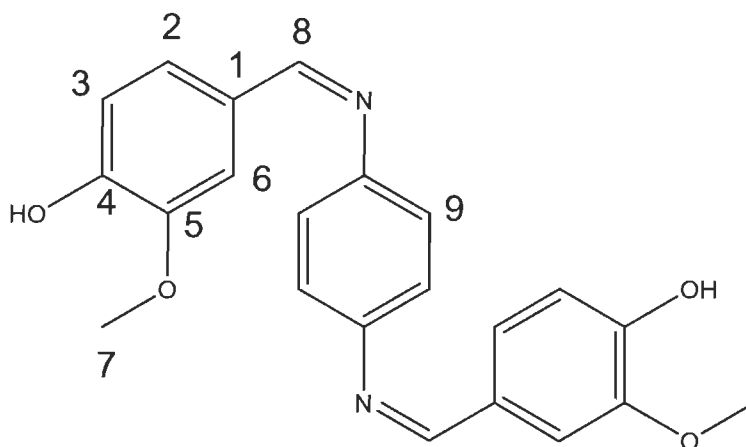
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm): 8,50 (s, 2H, H₈), 8,15 (s, 2H, H₃), 7,30 (d, J = 1,98 Hz, 2H, H₂), 7,08 (dd, J = 8,02, 2,19 Hz, 2H, H₆), 6,80 (d, J = 7,97 Hz, 2H, H₃), 3,78 (s, 6H, H₇), 3,48 (t, J = 13,78, 6,80 Hz, 4H, H₉), 1,64-1,52 (m, 4H, H₁₀), 1,39-1,29 (m, 4H, H₁₁).

RMN ¹³C (200 MHz; DMSO-d₆, δ (ppm): 160,4 (s, C8), 149,6 (s, C4), 148,3 (s, C5), 128,4 (s, C1), 122,9 (s, C3), 115,6 (s, C2), 110,2 (s, C6), 60,8 (s, C9), 55,9 (s, C7), 31,0 (s, C10), 27,05 (s, C11).

MS-ESI (m/z, ES⁺, [M+H⁺]) calculée: 385,2133; mesurée: 385,2121.

Composé 6 (bras espaceur de type aromatique)

La vanilline (76,1 g, 0,5 mol) a réagi avec le 1,4-diaminobenzène (27,1 g, 0,25 mol) selon le protocole décrit pour le monomère **3**. Le monomère **6** a été obtenu sous forme de poudre jaune avec un rendement de 96%.



mp. (195-196 °C) ; (194,1-194,4 °C).²¹⁵

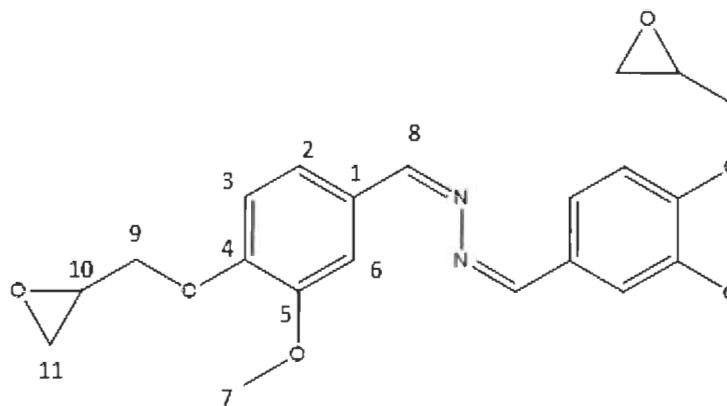
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm): 8,50 (s, 2H, H₈), 7,54 (d, J = 2,10 Hz, 2H, H₂), 7,34 (dd, J = 8,78, 2,36 Hz, 2H, H₆), 7,27 (s, 4H, H₉), 6,89 (d, J = 8,78 Hz, 2H, H₃), 3,85 (s, 6H, H₇)

RMN ¹³C (200 MHz; DMSO-d₆, δ (ppm): 159,8 (s, C₈), 150,6 (s, C₄), 149,7 (s, C₁₀), 148,4 (s, C₅), 128,5 (s, C₁), 124,5 (s, C₃), 122,2 (s, C₉), 115,8 (s, C₂), 110,8 (s, C₆), 56,0 (s, C₇).

Monomère époxy

Composé 7 (bras espaceur de type azine)

Un appareil Dean-Stark équipé d'un condensateur à reflux a été utilisé. Un tricol contenant un agitateur magnétique, un appareil Dean-Stark et une ampoule à brome a été placé dans un bain d'huile. De l'épichlorhydrine (0,5 mol) a été mélangée au composé **3** (0,05 mol), suivie de 5 mmol de chlorure de benzyl-triéthyl-ammonium. Le mélange a été chauffé à reflux à 90 °C pendant 3 h et 0,1 mole de NaOH dans le méthanol a été ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été laissé à reflux 3 heures supplémentaires. Après retour à température ambiante, le brut réactionnel a été dilué avec 200 ml d'acétate d'éthyle. Les solvants résiduels ont été éliminés par évaporation, et le composé **7** a été récupéré sous la forme d'une résine visqueuse rouge avec un rendement de 85%.



mp. (huile visqueuse) ; (161-162°C).²¹⁶

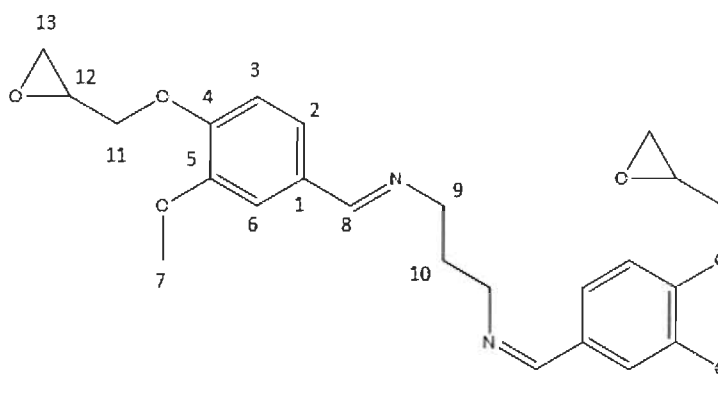
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm): 8,631 (s, 2H, H₈), 7,51 (2H, H₂), 7,34 (dd, 2H, H₆), 6,99 (d, 2H, H₃), 3,84 (s, 6H, H₇) , 4,38 (m, 2H, H₉), 3,89 (m, 2H, H_{9b}), 3,75 (m, 2H, H₁₀) , 2,86 (m, 2H, H₁₁), 2,73 (m, 2H, H_{11b}).

RMN ¹³C (200 MHz; DMSO-d₆, δ (ppm): 161,2 (s, C8), 150,3 (s, C4), 149,5 (s, C5), 133,0 (s, C1), 129,5 (s, C3), 113,2 (s, C2), 109,8 (s, C6), 55,8 (s, C7), 55,8 (s, C9), 52,4 (s, C10) , 44,2 (s, C11).

MS-ESI (m/z, ES⁺, [M+H⁺]) calculée: 413,1712; mesurée: 413,1707.

Composé 8 (bras espaceur de type aliphatique)

Un appareil Dean-Stark équipé d'un condensateur à reflux a été utilisé. Un tricol contenant un agitateur magnétique, un appareil Dean-Stark et une ampoule à brome a été placé dans un bain d'huile. De l'épichlorhydrine (0,5 mol) a été ajoutée à 0,05 mol du composé **4**, suivie de 5 mmol de chlorure de benzyl-triéthyl-ammonium. Le mélange a été agité à reflux à 90 °C pendant 5 h et 0,1 mole de NaOH dans le méthanol a ensuite été ajoutée goutte à goutte. La réaction est laissée à reflux 3 h supplémentaires. Après retour à température ambiante, le brut réactionnel a été dilué avec 200 ml d'acétate d'éthyle. Les solvants résiduels ont été éliminés par évaporation, et le composé **8** a été récupéré sous la forme d'une résine visqueuse jaune avec un rendement de 92%.



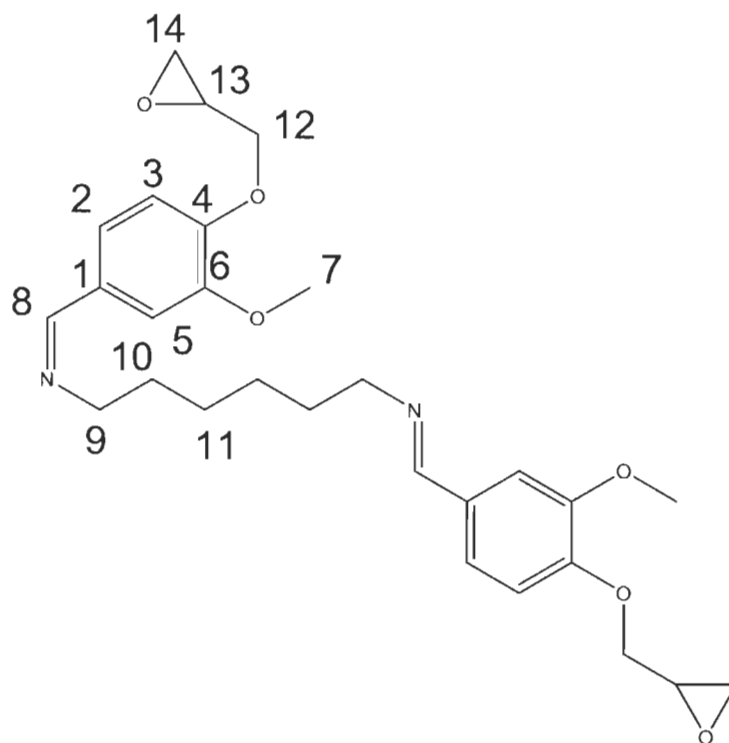
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm): 8,21 (s, 2H, H_8), 7,38 (d, 2H, H_2), 7,20 (2H, H_6), 6,98 (d, 2H, H_3), 3,79 (s, 6H, H_7), 3,60 (t, 4H, H_9), 1,97 (q, 2H, H_{10}), 4,28 (m, 2H, H_{11}), 3,89 (m, 2H, H_{11b}), 3,20 (m, 2H, H_{12}), 2,82 (m, 2H, H_{13}), 2,68 (m, 2H, H_{13b}).

RMN ^{13}C (200 MHz; DMSO- d_6 , δ (ppm): 160,7 (s, C8), 153,4 (s, C4), 149,7 (s, C5), 132,9 (s, C1), 128,3 (s, C3), 112,8 (s, C2), 110,2 (s, C6), 58,6 (s, C9), 51,5 (s, C7), 32,4 (s, C10), 70,4 (s, C11), 46,6 (s, C12), 44,2 (s, C13).

MS-ESI (m/z , ES^+ , $[\text{M}+\text{H}^+]$) calculée: 455,2172; mesurée: 455,2176

Composé 9 (bras espaceur de type aliphatique)

Un appareil Dean-Stark équipé d'un condensateur à reflux a été utilisé. Un tricol contenant un agitateur magnétique, un appareil Dean-Stark et une ampoule à brome a été placé dans un bain d'huile. De l'épichlorhydrine (0,5 mol) a été ajoutée à 0,05 mol du composé **5**, suivie de 5 mmol de chlorure de benzyl-triéthyl-ammonium. Le mélange a été soumis à un reflux à 90 °C pendant 5 h et 0,1 mole de NaOH dans le méthanol a été ajoutée goutte à goutte. La réaction est laissée à reflux 3 h supplémentaires. Après retour à température ambiante, le brut réactionnel a été dilué avec 200 ml d'acétate d'éthyle. Les solvants résiduels ont été éliminés par évaporation, et le composé **9** a été récupéré sous la forme d'une résine visqueuse jaune avec un rendement de 95%.



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)) : 8,20 (s, 2H, H₃), 7,52 (d, 2H, H₂), 7,35 (dd, 2H, H₆), 6,98 (d2H, H₃), 3,79 (s, 6H, H₇), 3,50 (t, 4H, H₉), 1,60 (m, 4H, H₁₀), 1,33 (m, 4H, H₁₁), 4,30 (m, 2H, H₁₂), 3,89 (m, 2H, H_{12b}), 3,18 (m, 2H, H₁₃), 2,84 (m, 2H, H₁₄), 2,70 (m, 2H, H_{14b}).

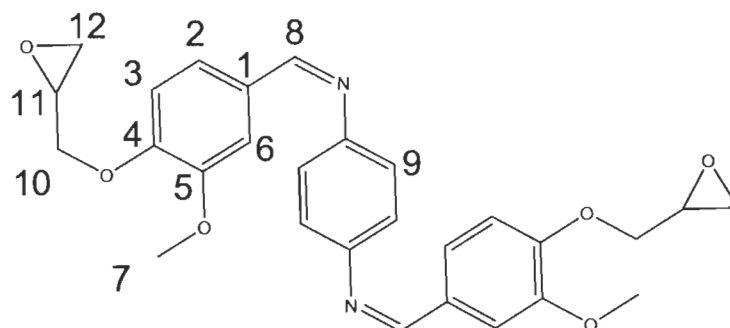
RMN ^{13}C (200 MHz; DMSO- d_6 , δ (ppm)): 160,2 (s, C8), 150,1 (s, C4), 149,5 (s, C5), 132,9 (s, C1), 130,6 (s, C3), 112,8 (s, C2), 109,8 (s, C6), 60,8 (s, C9), 55,9 (s, C7), 30,9 (s, C10), 27,0 (s, C11) 50,9 (s, C12), 46,6 (s, C13), 44,4 (s, C14).

MS-ESI (m/z, ES⁺, [M+H⁺]): calculée: 497,2646; mesurée: 497,2646.

Composé 10 (bras espaceur de type aromatique)

Un appareil Dean-Stark équipé d'un condensateur à reflux a été utilisé. Le ballon à fond rond à trois cols contenant un agitateur magnétique, un appareil Dean-Stark et un entonnoir à gouttes a été placé dans un bain d'huile. De l'épichlorhydrine (0,5 mol) a été ajoutée à 0,05 mol du composé **6**, suivie de 5 mmol de chlorure de benzyl-triéthyl-ammonium. Le mélange a été soumis à un reflux à 90 °C pendant 5 h et 0,1 mole de NaOH dans le méthanol a été ajoutée goutte à goutte. La réaction est laissée à reflux 3 h supplémentaires. Après retour à température ambiante, le brut réactionnel a

été dilué avec 200 ml d'acétate d'éthyle. Les solvants résiduels ont été éliminés par évaporation, et le composé **10** a été récupéré sous la forme d'une résine visqueuse violette avec un rendement de 80%.



RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm): 8,58 (s, 2H, H₈), 7,51 (d, 2H, H₂), 7,41 (dd, 2H, H₆), 7,30 (s, 4H, H₉), 7,12 (d, 2H, H₃), 3,86 (s, 6H, H₇) 3,94 (m, 2H, H₁₀), 3,76 (m, 2H, H_{10b}), 3,13 (m, 2H, H₁₁), 2,86 (m, 2H, H₁₂), 2,74 (m, 2H, H_{12b}).

RMN ¹³C (200 MHz; DMSO-d₆, δ (ppm): 59,7 (s, C₈), 150,5 (s, C₄), 148,42 (s, C₅), 132,9 (s, C₁), 129,5 (s, C₃), 122,2 112,8 (s, C₂), 109,8 (s, C₆), 60,8 (s, C₉), 55,9 (s, C₇), 30,9 (s, C₁₀), 27,0 (s, C₁₁) 50,9 (s, C₁₂).

Références bibliographiques

- (1) Feldman, D. Polymer History. *Designed Monomers and Polymers* **2008**, 11 (1), 1–15. <https://doi.org/10.1163/156855508X292383>.
- (2) Levi, P. G.; Cullen, J. M. Mapping Global Flows of Chemicals: From Fossil Fuel Feedstocks to Chemical Products. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52 (4), 1725–1734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04573>.
- (3) Hahladakis, J. N.; Velis, C. A.; Weber, R.; Iacovidou, E.; Purnell, P. An Overview of Chemical Additives Present in Plastics: Migration, Release, Fate and Environmental Impact during Their Use, Disposal and Recycling. *Journal of Hazardous Materials* **2018**, 344, 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>.
- (4) Mallick, P. K. Thermoplastics and Thermoplastic–Matrix Composites for Lightweight Automotive Structures. *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles; Elsevier*, **2010**; 174–207. <https://doi.org/10.1533/9781845697822.1.174>.
- (5) Grigore, M. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers. *Recycling* **2017**, 2 (4), 24–35. <https://doi.org/10.3390/Recycling2040024>.
- (6) Starr, T. F. Thermoset resins for composites. *Data Book of Thermoset Resins for Composites; Elsevier*, **1993**, 5–6. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-196-0.50003-9>.
- (7) Narayana, K. J.; Gupta Burela, R. A Review of Recent Research on Multifunctional Composite Materials and Structures with Their Applications. *Materials Today: Proceedings* **2018**, 5 (2), 5580–5590. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.149>.
- (8) Kolesov, Yu. I.; Kudryavtsev, M. Yu.; Mikhailenko, N. Yu. *Glass and Ceramics* **2001**, 58 (5/6), 197–202. <https://doi.org/10.1023/a:1012386814248>.
- (9) Elmar Witten, Michael Sauer. Market Developments, Trends, Outlooks and Challenges. *Composites Market Report* **2018**, 1–54.
- (10) Post, W.; Susa, A.; Blaauw, R.; Molenveld, K.; Knoop, R. J. I. A Review on the Potential and Limitations of Recyclable Thermosets for Structural Applications. *Polymer Reviews* **2019**, 60 (2), 359–388. <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1673406>.
- (11) Jancovici, J.-M. When Does the World Oil Production Peak? <https://jancovici.com/en/energy-transition/oil/when-does-the-world-oil-production-peak/> (Consulté le 09/01/19).
- (12) Lepetit, M. Méthodologie d'analyse Des Scenarios Utilisés Pour l'évaluation Des Risques Liés Au Climat Par Une Approche Paradigmatique PIB-Pétrole. **2018**, 9–20.
- (13) Nickel, J.; Riedel, U. Activities in Biocomposites. *Materials Today* **2003**, 6 (4), 44–48. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00430-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00430-9).
- (14) Oliveux, G.; Dandy, L. O.; Leeke, G. A. Current Status of Recycling of Fibre Reinforced Polymers: Review of Technologies, Reuse and Resulting Properties. *Progress in Materials Science* **2015**, 72, 61–99. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.004>.
- (15) Boogh, L.; Mezzenga, R. Processing Principles for Thermoset Composites. In *Comprehensive Composite Materials; Elsevier*, **2000**, 671–699. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00221-7>.
- (16) European Food Safety Authority, 2015; Report on the two-phase public consultation on the draft EFSA scientific opinion on bisphenol A (BPA). *EFSA Supporting Publication* **2015**; 12(1):EN-740. 1–272. doi:10.2903/sp.efsa.2015.EN-740
- (17) Anger, J.-P.; Kintz, P. Le Bisphénol A (BPA) : Le Prochain Scandale Sanitaire Pourra-t-Il Être Évité? *Annales de Toxicologie Analytique* **2011**, 23 (1), 1–5. <https://doi.org/10.1051/Ata/2011109>.

- (18) Gandini, A. The Irruption of Polymers from Renewable Resources on the Scene of Macromolecular Science and Technology. *Green Chemistry* **2011**, 13 (5), 1061–1083. <https://doi.org/10.1039/C0gc00789g>.
- (19) Thibeault, D.; Rouillard, F.; Carrier, S.; Vuillaume, P. Cardanol Glycidyl Ether Derivatives, WO 2015/168771 A1. **2015** 1–15.
- (20) Guyot, A.; Landfester, K.; Joseph Schork, F.; Wang, C. Hybrid Polymer Latexes. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32 (12), 1439–1461. <https://doi.org/10.1016/j.Progpolymsci.2007.07.003>.
- (21) Bobade, S. K.; Paluvai, N. R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Bio-Based Thermosetting Resins for Future Generation: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2016**, 55 (17), 1863–1896. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1185624>.
- (22) Pham, H. Q.; Marks, M. J. Epoxy Resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed. Weinheim, Germany, **2005**, 157–173. https://doi.org/10.1002/14356007.A09_547.Pub2.
- (23) Ng, F.; Couture, G.; Philippe, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Bio-Based Aromatic Epoxy Monomers for Thermoset Materials. *Molecules* **2017**, 22, 149–197. <https://doi.org/10.3390/molecules22010149>
- (24) Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Epoxy Thermosets from Model Mixtures of the Lignin-to-Vanillin Process. *Green Chemistry* **2016**, 18 (3), 712–725. <https://doi.org/10.1039/C5GC01070E>.
- (25) Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J. Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, 29, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
- (26) Ahmad, Z.; Ansell, M. P.; Smedley, D. Effect of Nano- and Micro-Particle Additions on Moisture Absorption in Thixotropic Room Temperature Cure Epoxy-Based Adhesives for Bonded-in Timber Connections. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2010**, 30 (6), 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.04.001>.
- (27) Tucker, S. J.; Fu, B.; Kar, S.; Heinz, S.; Wiggins, J. S. Ambient Cure POSS–Epoxy Matrices for Marine Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, 41 (10), 1441–1446. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.06.005>.
- (28) Jin, F.-L.; Park, S.-J. Thermal Properties of Epoxy Resin/Filler Hybrid Composites. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97 (11), 2148–2153. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.015>.
- (29) Park, Su-Jin. Thermal Stability of Trifunctional Epoxy Resins Modified with Nanosized Calcium Carbonate. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2009**, 30 (2), 334–338. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2009.30.2.334>.
- (30) Ashcroft, W. R. Curing Agents for Epoxy Resins. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; Springer Netherlands, **1993**; 37–71. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9_2.
- (31) Meng, L. M.; Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. A Dual Mechanism Single-Component Self-Healing Strategy for Polymers. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20 (29), 6030–6038. <https://doi.org/10.1039/C0jm00268b>.
- (32) Dorsey, J. G.; Dorsey, G. F.; Rutenberg, A. C.; Green, L. A. Determination of the Epoxide Equivalent Weight of Glycidyl Ethers by Proton Magnetic Resonance Spectrometry. *Anal. Chem.* **1977**, 49 (8), 1144–1145. <https://doi.org/10.1021/Ac50016a020>.
- (33) Ding, C.; Matharu, A. S. Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2 (10), 2217–2236. <https://doi.org/10.1021/Sc500478f>.

- (34) Chand, N.; Nigrawal, A. Development and Electrical Conductivity Behavior of Copper-Powder-Filled-Epoxy Graded Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109 (4), 2384–2387. <https://doi.org/10.1002/App.28267>.
- (35) Teh, P. L.; Jaafar, M.; Akil, H. M.; Seetharamu, K. N.; Wagiman, A. N. R.; Beh, K. S. Thermal and Mechanical Properties of Particulate Fillers Filled Epoxy Composites for Electronic Packaging Application. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19 (4), 308–315. <https://doi.org/10.1002/Pat.1014>.
- (36) Lin, L.-L.; Ho, T.-H.; Wang, C.-S. Synthesis of Novel Trifunctional Epoxy Resins and Their Modification with Polydimethylsiloxane for Electronic Application. *Polymer* **1997**, 38 (8), 1997–2003. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00713-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00713-6).
- (37) S.W. Suh, B.K. Park. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18** (2012) 290–294.
- (38) Roy, A.; Bauer, S. M.; Lawrence, B. P. Developmental Exposure to Bisphenol A Modulates Innate but Not Adaptive Immune Responses to Influenza A Virus Infection. *PLoS ONE* **2012**, 7 (6), E38448, 1–12. <https://doi.org/10.1371/Journal.Pone.0038448>.
- (39) Calafat, A. M.; Kuklennyik, Z.; Reidy, J. A.; Caudill, S. P.; Ekong, J.; Needham, L. L. Urinary Concentrations of Bisphenol A and 4-Nonylphenol in a Human Reference Population. *Environmental Health Perspectives* **2005**, 113 (4), 391–395. <https://doi.org/10.1289/Ehp.7534>.
- (40) Okada, H.; Tokunaga, T.; Liu, X.; Takayanagi, S.; Matsushima, A.; Shimohigashi, Y. Direct Evidence Revealing Structural Elements Essential for the High Binding Ability of Bisphenol A to Human Estrogen-Related Receptor- γ . *Environmental Health Perspectives* **2008**, 116 (1), 32–38. <https://doi.org/10.1289/Ehp.10587>.
- (41) Nakajima, Y.; Goldblum, R. M.; Midoro-Horiuti, T. Fetal Exposure to Bisphenol A as a Risk Factor for the Development of Childhood Asthma: An Animal Model Study. *Environmental Health* **2012**, 11 (1), 8, 1–7. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-11-8>.
- (42) Richter, C. A.; Birnbaum, L. S.; Farabollini, F.; Newbold, R. R.; Rubin, B. S.; Talsness, C. E.; Vandenberg, J. G.; Walser-Kuntz, D. R.; Vom Saal, F. S. In Vivo Effects of Bisphenol A in Laboratory Rodent Studies. *Reproductive Toxicology* **2007**, 24 (2), 199–224. <https://doi.org/10.1016/j.Reprotox.2007.06.004>.
- (43) Robinson, L.; Miller, R. The Impact of Bisphenol A and Phthalates on Allergy, Asthma, and Immune Function: A Review of Latest Findings. *Current Environmental Health Reports* **2015**, 2 (4), 379–387. <https://doi.org/10.1007/S40572-015-0066-8>.
- (44) Zalko, D.; Jacques, C.; Duplan, H.; Bruel, S.; Perdu, E. Viable Skin Efficiently Absorbs and Metabolizes Bisphenol A. *Chemosphere* **2011**, 82 (3), 424–430. <https://doi.org/10.1016/j.Chemosphere.2010.09.058>.
- (45) Li, L.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Niu, Y.; Yao, X.; Liu, H. The Molecular Mechanism of Bisphenol A (BPA) as an Endocrine Disruptor by Interacting with Nuclear Receptors: Insights from Molecular Dynamics (MD) Simulations. *PLoS ONE* **2015**, 10 (3), E0120330, 1–18. <https://doi.org/10.1371/Journal.Pone.0120330>.
- (46) Jaswal, S.; Gaur, B. New Trends in Vinyl Ester Resins. *Reviews in Chemical Engineering* **2014**, 30 (6) 567–581. <https://doi.org/10.1515/Revce-2014-0012>.
- (47) La Scala, J. J.; Logan, M. S.; Sands, J. M.; Palmese, G. R. Composites Based on Bimodal Vinyl Ester Resins with Low Hazardous Air Pollutant Contents. *Composites Science and Technology* **2008**, 68 (7–8), 1869–1876. <https://doi.org/10.1016/j.Compscitech.2008.01.003>.

- (48) Rao, B. S.; Madec, P. J.; Marechal, E. Synthesis of Vinyl Ester Resins: Evidence of Secondary Reactions By ^{13}C NMR. *Polymer Bulletin* **1986**, 16 (2–3), 153–157. <https://doi.org/10.1007/BF00955485>.
- (49) Alfrey, T.; Price, C. C. Relative Reactivities in Vinyl Copolymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1996**, 34 (2), 157–163. <https://doi.org/10.1002/Pola.1996.807>.
- (50) Yadav, S. K.; Schmalbach, K. M.; Kinaci, E.; Stanzione, J. F.; Palmese, G. R. Recent Advances in Plant-Based Vinyl Ester Resins and Reactive Diluents. *European Polymer Journal* **2018**, 98, 199–215. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.002>.
- (51) Goldfeder, P. M.; Volpert, V. A.; Ilyashenko, V. M.; Khan, A. M.; Pojman, J. A.; Solovyov, S. E. Mathematical Modeling of Free-Radical Polymerization Fronts. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (18), 3474–3482. <https://doi.org/10.1021/Jp962150v>.
- (52) Guo, R.; Wang, Y.; Qi, Y.; Talma, A. G.; Zhang, J. Initiation Mechanisms of Styrene with Methyl Ethyl Ketone Peroxide-Cobalt System. *Macromol. Res.* **2018**, 26 (8), 680–689. <https://doi.org/10.1007/S13233-018-6103-3>.
- (53) Duliban, J. Studies on Activity of S-Triazine Ring Containing Amine Modifiers in Curing of Unsaturated Polyester Resins. *Polimery* **2004**, 49 (11/12), 774–779. <https://doi.org/10.14314/Polimery.2004.774>.
- (54) Sideridou, I. D.; Achilias, D. S.; Karava, O. Reactivity of Benzoyl Peroxide/Amine System as an Initiator for the Free Radical Polymerization of Dental and Orthopaedic Dimethacrylate Monomers: Effect of the Amine and Monomer Chemical Structure. *Macromolecules* **2006**, 39 (6), 2072–2080. <https://doi.org/10.1021/Ma0521351>.
- (55) Visco, A. M.; Campo, N.; Cianciafara, P. Comparison of Seawater Absorption Properties of Thermoset Resins Based Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, 42 (2), 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.10.009>.
- (56) Starr, B.; Burts, E.; Upson, J. R.; Riffle, J. S. Polyester Dimethacrylate Oligomers and Networks. *Polymer* **2001**, 42 (21), 8727–8736. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00300-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00300-7).
- (57) Patel, S. V.; Thakkar, J. R.; Patel, H. A. Novel Vinyl Ester Resin and Its Urethane Derivatives. *High Performance Polymers* **1999**, 11 (2), 177–183. <https://doi.org/10.1088/0954-0083/11/2/002>.
- (58) Hong, H.; Harvey, B.; Palmese, G.; Stanzione, J.; Ng, H.; Sakkiyah, S.; Tong, W.; Sadler, J. Experimental Data Extraction and in Silico Prediction of the Estrogenic Activity of Renewable Replacements for Bisphenol A. *IJERPH* **2016**, 13 (7), 705, 1–16. <https://doi.org/10.3390/Ijerph13070705>.
- (59) Mirmira, P.; Evans-Molina, C. Bisphenol A, Obesity, and Type 2 Diabetes Mellitus: Genuine Concern or Unnecessary Preoccupation? *Translational Research* **2014**, 164 (1), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.trsl.2014.03.003>.
- (60) La Scala, J. J.; Sands, J. M.; Orlicki, J. A.; Robinette, E. J.; Palmese, G. R. Fatty Acid-Based Monomers as Styrene Replacements for Liquid Molding Resins. *Polymer* **2004**, 45 (22), 7729–7737. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.056>.
- (61) Cushman, J. R.; Rausina, G. A.; Cruzan, G.; Gilbert, J.; Williams, E.; Harrass, M. C.; Sousa, J. V.; Putt, A. E.; Garvey, N. A.; St. Laurent, J. P.; Hoberg, J. R.; Machado, M. W. Ecotoxicity Hazard Assessment of Styrene. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **1997**, 37 (2), 173–180. <https://doi.org/10.1006/Eesa.1997.1540>.
- (62) Bond, J. A.; Bolt, H. M. Review of The Toxicology of Styrene. *CRC Critical Reviews in Toxicology* **1989**, 19 (3), 227–249. <https://doi.org/10.3109/10408448909037472>.

- (63) Styrene (CAS No. 100-42-5). *Report on Carcinogens, Fourteenth Edition*. **2011**, 1–9
[Http://Ntp.Niehs.Nih.Gov/Go/Roc](http://Ntp.Niehs.Nih.Gov/Go/Roc).
- (64) Vodicka, P.; Koskinen, M.; Naccarati, A.; Oesch-Bartlomowicz, B.; Vodickova, L.; Hemminki, K.; Oesch, F. Styrene Metabolism, Genotoxicity, and Potential Carcinogenicity. *Drug Metabolism Reviews* **2006**, 38 (4), 805–853.
<https://doi.org/10.1080/03602530600952222>.
- (65) Huff, J.; Infante, P. F. Styrene Exposure and Risk of Cancer. *Mutagenesis* **2011**, 26 (5), 583–584. <https://doi.org/10.1093/Mutage/ger033>.
- (66) Teixeira, J. P.; Gaspar, J.; Coelho, P.; Costa, C.; Pinho-Silva, S.; Costa, S.; Da Silva, S.; Laffon, B.; Pasaro, E.; Rueff, J.; Farmer, P. Cytogenetic and DNA Damage on Workers Exposed to Styrene. *Mutagenesis* **2010**, 25 (6), 617–621.
<https://doi.org/10.1093/Mutage/geq049>.
- (67) Froehling, P. E. Crosslinking of Unsaturated Polyester Resins by Combinations of Vinyl Esters and Methacrylates. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27 (9), 3577–3584.
<https://doi.org/10.1002/App.1982.070270931>.
- (68) Paauw, M.; Pizzi, A. Some Filler Effects on Cross-Linking of Unsaturated Polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50 (7), 1287–1293. <https://doi.org/10.1002/App.1993.070500720>.
- (69) Gonçalves, F. A. M. M.; Fonseca, A. C.; Domingos, M.; Gloria, A.; Serra, A. C.; Coelho, J. F. J. The Potential of Unsaturated Polyesters in Biomedicine and Tissue Engineering: Synthesis, Structure-Properties Relationships and Additive Manufacturing. *Progress in Polymer Science* **2017**, 68, 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.Progpolymsci.2016.12.008>.
- (70) Athawale, A. A.; Pandit, J. A. Unsaturated Polyester Resins, Blends, Interpenetrating Polymer Networks, Composites, and Nanocomposites: State of the Art and New Challenges. *Unsaturated Polyester Resins*; Elsevier, **2019**; 1–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00001-6>.
- (71) Worzakowska, M. Thermal and Dynamic Mechanical Properties of IPNS Formed from Unsaturated Polyester Resin and Epoxy Polyester. *J Mater Sci* **2009**, 44 (15), 4069–4077.
<https://doi.org/10.1007/S10853-009-3587-4>.
- (72) Cherian, B.; Thachil, E. T. Synthesis of Unsaturated Polyester Resin—Effect of Choice of Reactants and Their Relative Proportions. *International Journal of Polymeric Materials* **2004**, 53 (10), 829–845. <https://doi.org/10.1080/00914030490502364>.
- (73) Ahamad, A.; C, M. L.; Mohan, A.; Safeer, M.; Thachil, E. T. Synthesis of Unsaturated Polyester Resin — Effect of Anhydride Composition. *Designed Monomers and Polymers* **2001**, 4 (3), 260–267. <https://doi.org/10.1163/156855501750536242>.
- (74) Gaylord, N. G.; Hoffenberg, D. S. Unsaturated Polyesters: Structure and Properties, *Polym. Sci.* **1965**, 3 (1), 407–408. <https://doi.org/10.1002/Pol.1965.100030141>.
- (75) Finch, C. A. Poly(Phenylene Ether) to Radical Polymerization. *Brit. Poly. J.* **1989**, 21 (5), 443–443. <https://doi.org/10.1002/Pi.4980210515>.
- (76) Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (1), 80–118. <https://doi.org/10.1021/Cr300195n>.
- (77) Valette, L.; Hsu, C.-P. Polyurethane and Unsaturated Polyester Hybrid Networks: 2. *Polymer* **1999**, 40 (8), 2059–2070. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00428-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00428-5).
- (78) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications – a Review. *RSC Adv.* **2016**, 6 (115), 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>.

- (79) Matsumura, S.; Soeda, Y.; Toshima, K. Perspectives for Synthesis and Production of Polyurethanes and Related Polymers by Enzymes Directed toward Green and Sustainable Chemistry. *Appl Microbiol Biotechnol* **2006**, 70 (1), 12–20. <https://doi.org/10.1007/S00253-005-0269-2>.
- (80) Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Sustainable Routes to Polyurethane Precursors. *Green Chem.* **2013**, 15 (6), 1431–1455. <https://doi.org/10.1039/C3gc40440d>.
- (81) Desroches, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. *Polymer Reviews* **2012**, 52 (1), 38–79. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>.
- (82) Ozaki, Shoichiro. Recent Advances in Isocyanate Chemistry. *Chem. Rev.* **1972**, 72 (5), 457–496. <https://doi.org/10.1021/Cr60279a002>.
- (83) Caraculacu, A. A.; Coseri, S. Isocyanates in Polyaddition Processes. Structure and Reaction Mechanisms. *Progress in Polymer Science* **2001**, 26 (5), 799–851. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(00\)00033-2](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(00)00033-2).
- (84) Sasaki, K.; Crich, D. Facile Amide Bond Formation from Carboxylic Acids and Isocyanates. *Org. Lett.* **2011**, 13 (9), 2256–2259. <https://doi.org/10.1021/Ol200531k>.
- (85) Lind, P.; Dalene, M.; Lindström, V.; Grubb, A.; Skarping, G. Albumin Adducts in Plasma From Workers Exposed to Toluene Diisocyanate. *Analyst* **1997**, 122 (2), 151–154. <https://doi.org/10.1039/A605700d>.
- (86) Karol, M. H.; Jin, R. Mechanisms of Immunotoxicity to Isocyanates. *Chem. Res. Toxicol.* **1991**, 4 (5), 503–509. <https://doi.org/10.1021/Tx00023a001>.
- (87) Hirano, K.; Asami, M. Phenolic Resins—100years of Progress and Their Future. *Reactive and Functional Polymers* **2013**, 73 (2), 256–269. <https://doi.org/10.1016/j.Reactfunctpolym.2012.07.003>.
- (88) Briou, B.; Caillol, S.; Robin, J.-J.; Lapinte, V. Cardanol-Based and Formaldehyde-Free Flexible Phenolic Networks. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2018**, 120 (7), 1800175. 1–10. <https://doi.org/10.1002/Ejlt.201800175>.
- (89) Foyer, G.; Chanfi, B.-H.; Boutevin, B.; Caillol, S.; David, G. New Method for the Synthesis of Formaldehyde-Free Phenolic Resins from Lignin-Based Aldehyde Precursors. *European Polymer Journal* **2016**, 74, 296–309. <https://doi.org/10.1016/j.Eurpolymj.2015.11.036>.
- (90) Asim, M.; Saba, N.; Jawaid, M.; Nasir, M.; Pervaiz, M.; Alothman, O. Y. A Review on Phenolic Resin and Its Composites. *CAC* **2018**, 14 (3), 185–197. <https://doi.org/10.2174/1573411013666171003154410>.
- (91) Yu, Y.; Xu, P.; Chang, M.; Chang, J. Aging Properties of Phenol-Formaldehyde Resin Modified by Bio-Oil Using UV Weathering. *Polymers* **2018**, 10 (11), 1183 1–10. <https://doi.org/10.3390/Polym10111183>.
- (92) Xu, Y.; Guo, L.; Zhang, H.; Zhai, H.; Ren, H. Research Status, Industrial Application Demand and Prospects of Phenolic Resin. *RSC Adv.* **2019**, 9 (50), 28924–28935. <https://doi.org/10.1039/C9RA06487G>.
- (93) Hull, D.; Clyne, T. W. An Introduction to Composite Materials, **1996**. 1–38; 295–310 <https://doi.org/10.1017/Cbo9781139170130>.
- (94) Erden, S.; Sever, K.; Seki, Y.; Sarikanat, M. Enhancement of the Mechanical Properties of Glass/Polyester Composites via Matrix Modification Glass/Polyester Composite Siloxane Matrix Modification. *Fibers Polym* **2010**, 11 (5), 732–737. <https://doi.org/10.1007/S12221-010-0732-2>.

- (95) Burgman, J. A. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres, K. L. Lowenstein, Elsevier, Amsterdam, 1973. 280 Pp. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* **1974**, 12 (2), 102–102. <https://doi.org/10.1002/Pol.1974.130120209>.
- (96) G. Slayter. Method and Apparatus for Making Glass Wool. **1938**. US2133235.
- (97) Cevahir, A. Glass Fibers. In Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites; *Elsevier*, **2017**; Pp 99–121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00005-9>.
- (98) Thomason, Jim. Interfaces and Interfacial Effects in Glass Reinforced Thermoplastics - Keynote Presentation. *University of Strathclyde, Department of Mechanical Engineering*, **2007**, 1–18.
- (99) Hearle, J. W. S., Textile Institute (Manchester, England), High-Performance Fibres; *CRC Press* ; Woodhead Pub: Boca Raton : Cambridge, England **2001** 1–21.
- (100) American Composites Manufacturers Association, <http://Compositeslab.Com/Composites-Manufacturing-Processes/> (Consulté le 09/25/20).
- (101) Ouarhim, W.; Zari, N.; Bouhfid, R.; Qaiss, A. El Kacem. Mechanical Performance of Natural Fibers–Based Thermosetting Composites. In Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites; *Elsevier*, **2019**; Pp 43–60. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00003-5>.
- (102) Islam, M. R.; Beg, M. D. H.; Jamari, S. S. Development of Vegetable-Oil-Based Polymers: ARTICLE. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131 (18), 1–13. <https://doi.org/10.1002/App.40787>.
- (103) Japir, A. A.-W.; Salimon, J.; Derawi, D.; Yahaya, B. H.; Bahadi, M.; Al-Shuja'a, S.; Yusop, M. R. A Highly Efficient Separation and Physicochemical Characteristics of Saturated Fatty Acids from Crude Palm Oil Fatty Acids Mixture Using Methanol Crystallisation Method. *OCL* **2018**, 25 (2), A203.1–8 <https://doi.org/10.1051/Ocl/2018003>.
- (104) Samarth, N. B.; Mahanwar, P. A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review. *OJOPM* **2015**, 05 (01), 1–22. <https://doi.org/10.4236/Ojopm.2015.51001>.
- (105) Milchert, E.; Malarczyk-Matusiak, K.; Musik, M. Technological Aspects of Vegetable Oils Epoxidation in the Presence of Ion Exchange Resins: A Review. *Polish Journal of Chemical Technology* **2016**, 18 (3), 128–133. <https://doi.org/10.1515/Pjct-2016-0059>.
- (106) Park, S.-J.; Jin, F.-L.; Lee, J.-R. Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25 (6), 724–727. <https://doi.org/10.1002/Marc.200300191>.
- (107) Jin, F.-L.; Park, S.-J. Impact-Strength Improvement of Epoxy Resins Reinforced with a Biodegradable Polymer. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, 478 (1–2), 402–405. <https://doi.org/10.1016/j.Msea.2007.05.053>.
- (108) Jin, F.-L.; Park, S.-J. Thermomechanical Behavior of Epoxy Resins Modified with Epoxidized Vegetable Oils. *Polym. Int.* **2008**, 57 (4), 577–583. <https://doi.org/10.1002/Pi.2280>.
- (109) Ratna, D. Mechanical Properties and Morphology of Epoxidized Soyabean-Oil-Modified Epoxy Resin. *Polym. Int.* **2001**, 50 (2), 179–184. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200102\)50:2<179::Aid-Pi603>3.0.Co;2-e](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200102)50:2<179::Aid-Pi603>3.0.Co;2-e).
- (110) Rüschen, Klaas, M.; Warwel, S. Complete and Partial Epoxidation of Plant Oils by Lipase-Catalyzed Perhydrolysis. *Industrial Crops and Products* **1999**, 9 (2), 125–132. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(98\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(98)00023-5).
- (111) Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Lühs, W., Machmüller, G., Metzger, J.O., Rüschen, Klaas, M., Schäfer, H.J. and Schneider, M.P. New Syntheses with Oils and Fats as

- Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000** 39: 2206–2224. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000703\)39:13<2206::AID-ANIE2206>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000703)39:13<2206::AID-ANIE2206>3.0.CO;2-P)
- (112) Wang, Z.; Yuan, L.; Ganewatta, M. S.; Lamm, M. E.; Rahman, M. A.; Wang, J.; Liu, S.; Tang, C. Plant Oil-Derived Epoxy Polymers toward Sustainable Biobased Thermosets. *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38 (11), 1700009,1–6
<https://doi.org/10.1002/Marc.201700009>.
- (113) Montero de Espinosa, L.; Meier, M. A. R. Plant Oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer Science?! *European Polymer Journal*, **2011**, 47 (5), 837–852.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020>.
- (114) Vlček, T.; Petrović, Z. S. Optimization of the Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil. *J Amer Oil Chem Soc* **2006**, 83 (3), 247–252. <https://doi.org/10.1007/S11746-006-1200-4>.
- (115) Grishchuk, S.; Leanza, R.; Kirchner, P.; Karger-Kocsis, J. ‘Greening’ of Unsaturated Polyester Resin Based Bulk Molding Compound with Acrylated Epoxidized Soybean and Linseed Oils: Effect of Urethane Hybridization. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2011**, 30 (17), 1455–1466. <https://doi.org/10.1177/0731684411421541>.
- (116) La Scala, J.; Wool, R. P. Effect of FA Composition on Epoxidation Kinetics of TAG. *J Amer Oil Chem Soc* **2002**, 79 (4), 373–378. <https://doi.org/10.1007/S11746-002-0491-9>.
- (117) Adekunle, K. F. A Review of Vegetable Oil-Based Polymers: Synthesis and Applications. *Open Journal of Polymer Chemistry* **2015**, 05 (03), 34–40.
<https://doi.org/10.4236/Ojpcchem.2015.53004>.
- (118) Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. I.; Palmese, G. R.; Kusefoglu, S. H.; Wool, R. P. Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82 (3), 703–723.
<https://doi.org/10.1002/App.1897>.
- (119) Liu, F.; Zhu, J. Plant-Oil-Based Polymeric Materials and Their Applications. *RSC Green Chemistry*; Liu, Z., Kraus, G., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2014**; Pp 93–126. <https://doi.org/10.1039/9781782621850-00093>.
- (120) Fombuena, V.; Petrucci, R.; Dominici, F.; Jordá-Vilaplana, A.; Montanes, N.; Torre, L. Maleinized Linseed Oil as Epoxy Resin Hardener for Composites with High Bio Content Obtained from Linen Byproducts. *Polymers* **2019**, 11 (2), 301.1–18.
<https://doi.org/10.3390/Polym11020301>.
- (121) Stemmelen, M.; Pessel, F.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Habas, J.-P.; Robin, J.-J. A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-Ene Reaction to the Study of the Final Material. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, 49 (11), 2434–2444. <https://doi.org/10.1002/Pola.24674>.
- (122) Gurunathan, T.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, 77, 1–25.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>.
- (123) Dotan, A. Biobased Thermosets. *Handbook of Thermoset Plastics*; Elsevier, **2014**; Pp 577–622. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00015-4>.
- (124) Sachinvala, N. D.; Winsor, D. L.; Menescal, R. K.; Ganjian, I.; Niemczura, W. P.; Litt, M. H. Sucrose-Based Epoxy Monomers and Their Reactions with Diethylenetriamine. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1998**, 36 (13), 2397–2413.
[https://doi.org/10.1002/\(Sici\)1099-0518\(19980930\)36:13<2397::Aid-Pola27>3.0.Co;2-4..](https://doi.org/10.1002/(Sici)1099-0518(19980930)36:13<2397::Aid-Pola27>3.0.Co;2-4..)

- (125) Boquillon, N.; Fringant, C. Polymer Networks Derived from Curing of Epoxidised Linseed Oil: Influence of Different Catalysts and Anhydride Hardeners. *Polymer* **2000**, 41 (24), 8603–8613. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00256-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00256-1).
- (126) Wai, P. T.; Jiang, P.; Shen, Y.; Zhang, P.; Gu, Q.; Leng, Y. Catalytic Developments in the Epoxidation of Vegetable Oils and the Analysis Methods of Epoxidized Products. *RSC Adv.* **2019**, 9 (65), 38119–38136. <https://doi.org/10.1039/C9ra05943a>.
- (127) Sachinvala, N. D.; Winsor, D. L.; Menescal, R. K.; Ganjian, I.; Niemczura, W. P.; Litt, M. H. Sucrose-Based Epoxy Monomers and Their Reactions with Diethylenetriamine. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1998**, 36 (13), 2397–2413. [https://doi.org/10.1002/\(Sici\)1099-0518\(19980930\)36:13<2397::Aid-Pola27>3.0.Co;2-4](https://doi.org/10.1002/(Sici)1099-0518(19980930)36:13<2397::Aid-Pola27>3.0.Co;2-4).
- (128) Morrison J. Polyglycidyl Ethers of Ether Anhydrohexitols, Method of Production, and Aqueous Solutions Thereof. US3041300A. US Patent 3,041,300 **1962**, 1–4.
- (129) Sadler, J. M.; Toulan, F. R.; Palmese, G. R.; La Scala, J. J. Unsaturated Polyester Resins for Thermoset Applications Using Renewable Isosorbide as a Component for Property Improvement. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (30), 1–11. <https://doi.org/10.1002/App.42315>.
- (130) Flèche, G.; Huchette, M. Isosorbide. Preparation, Properties and Chemistry. *Starch/Stärke* **1986**, 38 (1), 26–30. <https://doi.org/10.1002/Star.19860380107>.
- (131) Rose, M.; Palkovits, R. Isosorbide as a Renewable Platform Chemical for Versatile Applications *ChemSusChem* **2012**, 5 (1), 167–176. <https://doi.org/10.1002/Cssc.201100580>.
- (132) Hong, J.; Radojčić, D.; Ionescu, M.; Petrović, Z. S.; Eastwood, E. Advanced Materials from Corn: Isosorbide-Based Epoxy Resins. *Polym. Chem.* **2014**, 5 (18), 5360–5368. <https://doi.org/10.1039/C4PY00514G>.
- (133) Feng, X.; East, A. J.; Hammond, W. B.; Zhang, Y.; Jaffe, M. Overview of Advances in Sugar-Based Polymers. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22 (1), 139–150. <https://doi.org/10.1002/Pat.1859>.
- (134) Lomeli-Rodríguez, M.; Corpas-Martínez, J.; Willis, S.; Mulholland, R.; Lopez-Sanchez, J. Synthesis and Characterization of Renewable Polyester Coil Coatings from Biomass-Derived Isosorbide, FDCA, 1,5-Pentanediol, Succinic Acid, and 1,3-Propanediol. *Polymers* **2018**, 10 (6), 600.1–19. <https://doi.org/10.3390/Polym10060600>.
- (135) Sadler, J. M.; Nguyen, A.-P. T.; Toulan, F. R.; Szabo, J. P.; Palmese, G. R.; Scheck, C.; Lutgen, S.; La Scala, J. J. Isosorbide-Methacrylate as a Bio-Based Low Viscosity Resin for High Performance Thermosetting Applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (40), 12579–12586. <https://doi.org/10.1039/C3ta12918g>.
- (136) Liu, W.; Xie, T.; Qiu, R. Biobased Thermosets Prepared from Rigid Isosorbide and Flexible Soybean Oil Derivatives. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5 (1), 774–783. <https://doi.org/10.1021/Acssuschemeng.6b02117>.
- (137) Baroncini, E. A.; Kumar Yadav, S.; Palmese, G. R.; Stanzione, J. F. Recent Advances in Bio-Based Epoxy Resins and Bio-Based Epoxy Curing Agents. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, 133 (45).1–19. <https://doi.org/10.1002/App.44103>.
- (138) Ma, S.; Li, T.; Liu, X.; Zhu, J. Research Progress on Bio-Based Thermosetting Resins: Research Progress on Bio-Based Thermosetting Resins. *Polymer International* **2016**, 65 (2), 164–173. <https://doi.org/10.1002/Pi.5027>.
- (139) Lamminpää, K.; Ahola, J.; Tanskanen, J. Kinetics of Xylose Dehydration into Furfural in Formic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (18), 6297–6303. <https://doi.org/10.1021/Ie2018367>.

- (140) Gandini, A. Furans as Offspring of Sugars and Polysaccharides and Progenitors of a Family of Remarkable Polymers: A Review of Recent Progress. *Polym. Chem.* **2010**, 1 (3), 245–251. <https://doi.org/10.1039/B9PY00233B>.
- (141) Spillman, P. J.; Pollnitz, A. P.; Liacopoulos, D.; Pardon, K. H.; Sefton, M. A. Formation and Degradation of Furfuryl Alcohol, 5-Methylfurfuryl Alcohol, Vanillyl Alcohol, and Their Ethyl Ethers in Barrel-Aged Wines. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46 (2), 657–663. <https://doi.org/10.1021/Jf970559r>.
- (142) Ramon, E.; Sguazzo, C.; Moreira, P. A Review of Recent Research on Bio-Based Epoxy Systems for Engineering Applications and Potentialities in the Aviation Sector. *Aerospace* **2018**, 5 (4), 110.1–35. <https://doi.org/10.3390/Aerospace5040110>.
- (143) Cho, J. K.; Lee, J.-S.; Jeong, J.; Kim, B.; Kim, B.; Kim, S.; Shin, S.; Kim, H.-J.; Lee, S.-H. Synthesis of Carbohydrate Biomass-Based Furanic Compounds Bearing Epoxide End Group(s) and Evaluation of Their Feasibility as Adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2013**, 27 (18–19), 2127–2138. <https://doi.org/10.1080/01694243.2012.697700>.
- (144) Hu, F.; La Scala, J. J.; Sadler, J. M.; Palmese, G. R. Synthesis and Characterization of Thermosetting Furan-Based Epoxy Systems. *Macromolecules* **2014**, 47 (10), 3332–3342. <https://doi.org/10.1021/Ma500687t>.
- (145) Motawie, A. M.; Sadek, E. M. Adhesives and Coatings Based on Phenolic/Epoxy Resins. *Polym. Adv. Technol.* **1999**, 10 (4), 223–228. [https://doi.org/10.1002/\(Sici\)1099-1581\(199904\)10:4<223::Aid-Pat865>3.0.Co;2-7](https://doi.org/10.1002/(Sici)1099-1581(199904)10:4<223::Aid-Pat865>3.0.Co;2-7).
- (146) Nouailhas, H.; Aouf, C.; Le Guerneve, C.; Caillol, S.; Boutevin, B.; Fulcrand, H. Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins. Part 1. Glycidylation of Flavonoids by Epichlorohydrin. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, 49 (10), 2261–2270. <https://doi.org/10.1002/Pola.24659>.
- (147) Basnet, S.; Otsuka, M.; Sasaki, C.; Asada, C.; Nakamura, Y. Functionalization of the Active Ingredients of Japanese Green Tea (*Camellia Sinensis*) for the Synthesis of Bio-Based Epoxy Resin. *Industrial Crops and Products* **2015**, 73, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.091>.
- (148) Haslam, E.; Cai, Y. Plant Polyphenols (Vegetable Tannins): Gallic Acid Metabolism. *Nat. Prod. Rep.* **1994**, 11, 41–66. <https://doi.org/10.1039/Np9941100041>.
- (149) Samanidou, V.; Tsiagiannidis, A.; Sarakatsianos, I. Simultaneous Determination of Polyphenols and Major Purine Alkaloids in Greek Sideritis Species, Herbal Extracts, Green Tea, Black Tea, and Coffee by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection. *J. Sep. Science* **2012**, 35 (4), 608–615. <https://doi.org/10.1002/Jssc.201100894>.
- (150) Aouf, C.; Lecomte, J.; Villeneuve, P.; Dubreucq, E.; Fulcrand, H. Chemo-Enzymatic Functionalization of Gallic and Vanillic Acids: Synthesis of Bio-Based Epoxy Resins Prepolymers. *Green Chem.* **2012**, 14 (8), 2328–2336. <https://doi.org/10.1039/C2gc35558b>.
- (151) Tarzia, A.; Montanaro, J.; Casiello, M.; Annese, C.; Nacci, A.; Maffezzoli, A. Synthesis, Curing, and Properties of an Epoxy Resin Derived from Gallic Acid. *BioResources* **2017**, 13 (1), 632–645. <https://doi.org/10.15376/Biores.13.1.632-645>.
- (152) Cagiao, M. E.; Buzin, P.; Kricheldorf, H. R.; Funari, S. S.; Calleja, F. J. B. Micromechanical Behavior Related to the Nanostructure of Biodegradable Polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 2591–2596. <https://doi.org/10.1002/App.31432>.
- (153) Maffezzoli, A.; Calò, E.; Zurlo, S.; Mele, G.; Tarzia, A.; Stifani, C. Cardanol Based Matrix Biocomposites Reinforced with Natural Fibres. *Composites Science and Technology* **2004**, 64 (6), 839–845. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.09.010>.

- (154) Jaillet, F.; Darroman, E.; Ratsimihety, A.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. New Biobased Epoxy Materials from Cardanol: New Biobased Epoxy Materials from Cardanol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, 116 (1), 63–73. <https://doi.org/10.1002/Ejlt.201300193>.
- (155) Atta, A. M.; Al-Hodan, H. A.; Hameed, R. S. A.; Ezzat, A. O. Preparation of Green Cardanol-Based Epoxy and Hardener as Primer Coatings for Petroleum and Gas Steel in Marine Environment. *Progress in Organic Coatings* **2017**, 111, 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.002>.
- (156) Sultania, M.; Rai, J. S. P.; Srivastava, D. Studies on the Synthesis and Curing of Epoxidized Novolac Vinyl Ester Resin from Renewable Resource Material. *European Polymer Journal* **2010**, 46 (10), 2019–2032. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.07.014>.
- (157) Can, E.; Kınacı, E.; Palmese, G. R. Preparation and Characterization of Novel Vinyl Ester Formulations Derived from Cardanol. *European Polymer Journal* **2015**, 72, 129–147. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.09.010>.
- (158) Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, 4 (1), 35–46.
- (159) McCarthy, J. L.; Islam, A. Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A Brief History. In *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*; Glasser, W. G., Northey, R. A., Schultz, T. P., Eds.; *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC, **1999**; Vol. 742, Pp 2–99. <https://doi.org/10.1021/Bk-2000-0742.Ch001>.
- (160) Lora, J. H.; Glasser, W. G. *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, 10 (1/2), 39–48. <https://doi.org/10.1023/a:1021070006895>.
- (161) Ferdosian, F.; Yuan, Z.; Anderson, M.; Xu, C. (Charles). Synthesis and Characterization of Hydrolysis Lignin-Based Epoxy Resins. *Industrial Crops and Products* **2016**, 91, 295–301. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.020>.
- (162) Ferdosian, Fatemeh & Yuan, Zhongshun & Anderson, Mark & Xu, Chunbao. Chemically Modified Lignin through Epoxidation and Its Thermal Properties. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, **2012**. 2. 11–15.
- (163) Asada, C.; Basnet, S.; Otsuka, M.; Sasaki, C.; Nakamura, Y. Epoxy Resin Synthesis Using Low Molecular Weight Lignin Separated from Various Lignocellulosic Materials. *International Journal of Biological Macromolecules* **2015**, 74, 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.039>.
- (164) Silva, E. A. B. Da; Zabkova, M.; Araújo, J. D.; Cateto, C. A.; Barreiro, M. F.; Belgacem, M. N.; Rodrigues, A. E. An Integrated Process to Produce Vanillin and Lignin-Based Polyurethanes from Kraft Lignin. *Chemical Engineering Research and Design* **2009**, 87 (9), 1276–1292. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.05.008>.
- (165) Tursi, A. A Review on Biomass: Importance, Chemistry, Classification, and Conversion. *Biofuel Research Journal*, **2019**. 6(2), 962–979. <https://doi.org/10.18331/Brj2019.6.2.3>.
- (166) Yuan, W.; Ma, S.; Wang, S.; Li, Q.; Wang, B.; Xu, X.; Huang, K.; Zhu, J. Research Progress on Vanillin-Based Thermosets. *CGC* **2018**, 5 (3), 138–149. <https://doi.org/10.2174/2213346105666180727104452>.
- (167) Fache, M.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. New Vanillin-Derived Diepoxy Monomers for the Synthesis of Biobased Thermosets. *European Polymer Journal* **2015**, 67, 527–538. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.011>.
- (168) Llevot, A.; Grau, E.; Carlotti, S.; Grelier, S.; Cramail, H. Renewable (Semi)Aromatic Polyesters from Symmetrical Vanillin-Based Dimers. *Polymer Chemistry* **2015**, 6 (33), 6058–6066. <https://doi.org/10.1039/C5PY00824G>.

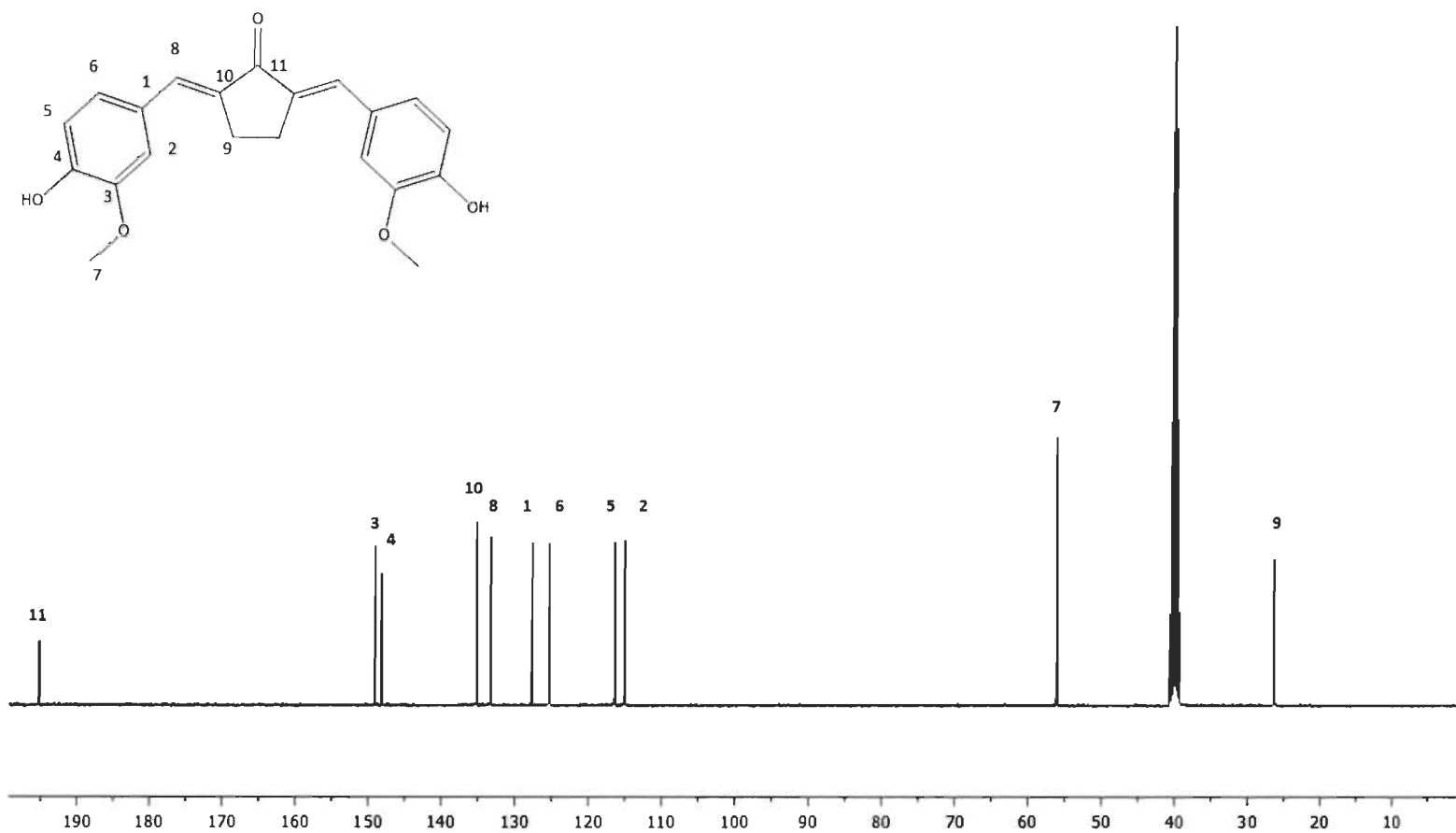
- (169) Savonnet, E.; Grau, E.; Grelier, S.; Defoort, B.; Cramail, H. Divanillin-Based Epoxy Precursors as DGEBA Substitutes for Biobased Epoxy Thermosets. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6 (8), 11008–11017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02419>.
- (170) Pickering, K. L.; Efendy, M. G. A.; Le, T. M. A Review of Recent Developments in Natural Fibre Composites and Their Mechanical Performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, 83, 98–112. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>.
- (171) Peças, P.; Carvalho, H.; Salman, H.; Leite, M. Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review. *J. Compos. Sci.* **2018**, 2 (4), 66.1–20. <https://doi.org/10.3390/jcs2040066>.
- (172) Scheller, H. V.; Ulvskov, P. Hemicelluloses. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2010**, 61 (1), 263–289. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>.
- (173) Alessandro Gandini, Mohamed Naceur Belgacem, *The State of the Art of Polymers from Renewable Resources*, Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, William Andrew Publishing, **2013**, Pages 71-85, ISBN 9781455728343, <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00004-5>.
- (174) Orts, W. J.; Shey, J.; Imam, S. H.; Glenn, G. M.; Guttman, M. E.; Revol, J.-F. Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. *J Polym Environ* **2005**, 13 (4), 301–306. <https://doi.org/10.1007/S10924-005-5514-3>.
- (175) D.R. Dimmel, J.J. Bozell, D.G. von Oepen, and M.G. Savidakis. Pulping Catalysts from Lignin: The Diels-Alder Step. *Institute of Paper Science and Technology Atlanta, Georgia* **2001**, 1-10.
- (176) Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J. Microfibrillated Cellulose – Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review. *Carbohydrate Polymers* **2012**, 90 (2), 735–764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>.
- (177) Nechyporchuk, O.; Belgacem, M. N.; Bras, J. Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances. *Industrial Crops and Products* **2016**, 93, 2–25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.
- (178) Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers* **2010**, 2 (4), 728–765. <https://doi.org/10.3390/Polym2040728>.
- (179) Llevot, A.; Grau, E.; Carlotti, S.; Grelier, S.; Cramail, H. From Lignin-Derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, 37 (1), 9–28. <https://doi.org/10.1002/Marc.201500474>.
- (180) Fache, M.; Darroman, E.; Besse, V.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. Vanillin, a Promising Biobased Building-Block for Monomer Synthesis. *Green Chem.* **2014**, 16 (4), 1987–1998. <https://doi.org/10.1039/C3GC42613K>.
- (181) Yamamoto, H.; Hoshino, T.; Uchiyama, T. Convenient Preparation and Quantification of 5,5'-Diferulic Acid. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **1999**, 63 (2), 390–394. <https://doi.org/10.1271/Bbb.63.390>.
- (182) Nishimura, R. T.; Giammanco, C. H.; Vosburg, D. A. Green, Enzymatic Syntheses of Divanillin and Diapocynin for the Organic, Biochemistry, or Advanced General Chemistry Laboratory. *Journal of Chemical Education* **2010**, 87 (5), 526–527. <https://doi.org/10.1021/Ed8001607>.
- (183) Sardjiman, S. S., Reksohadiprodjo, M. S., Hakim, L., van Der Goot, H., & Timmerman, H. 1,5-Diphenyl-1,4-Pentadiene-3-Ones and Cyclic Analogues as Antioxidative Agents.

- Synthesis and Structure-Activity Relationship. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **1997** 32(7–8), 625–630. [https://doi.org/10.1016/S0223-5234\(97\)83288-6](https://doi.org/10.1016/S0223-5234(97)83288-6).
- (184) Hronec, M.; Fulajtarová, K. Selective Transformation of Furfural to Cyclopentanone. *Catalysis Communications* **2012**, 24, 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.020>.
- (185) Shibata, M.; Ohkita, T. Fully Biobased Epoxy Resin Systems Composed of a Vanillin-Derived Epoxy Resin and Renewable Phenolic Hardeners. *European Polymer Journal* **2017**, 92, 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.007>.
- (186) Galy, J.; Sabra, A.; Pascault, J.-P. Characterization of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26 (21), 1514–1523. <https://doi.org/10.1002/Pen.760262108>.
- (187) van Krevelen, D. W. Some Basic Aspects of Flame Resistance of Polymeric Materials. *Polymer* **1975**, 16 (8), 615–620. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(75\)90157-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90157-3).
- (188) Fache, M.; Montéremal, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Amine Hardeners and Epoxy Cross-Linker from Aromatic Renewable Resources. *European Polymer Journal* **2015**, 73, 344–362. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.10.032>.
- (189) Syakur, A.; Hermawan; Sutanto, H. Determination of Hydrophobic Contact Angle of Epoxy Resin Compound Silicon Rubber and Silica. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2017**, 190, 012025.1–6 <https://doi.org/10.1088/1757-899x/190/1/012025>.
- (190) Ji, X.; Li, N.; Yuan, S.; Zhou, X.; Ding, F.; Rao, K.; Ma, M.; Wang, Z. A Comparison of Endocrine Disruption Potential of Nonylphenol Ethoxylate, Vanillin Ethoxylate, 4-n-Nonylphenol and Vanillin in Vitro. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 175, 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.06>.
- (191) Yang, Z.; Sun, P. Compare of Three Ways of Synthesis of Simple Schiff Base. *Molbank* **2006**, 2006 (6), M514.1–6 <https://doi.org/10.3390/M514>.
- (192) Amarasekara, A. S.; Razzaq, A. Vanillin-Based Polymers—Part II: Synthesis of Schiff Base Polymers of Divanillin and Their Chelation with Metal Ions. *ISRN Polymer Science*, **2012**, 2012, 1–5. <https://doi.org/10.5402/2012/53217>.
- (193) Mai, V.-D.; Shin, S.-R.; Lee, D.-S.; Kang, I. Thermal Healing, Reshaping and Ecofriendly Recycling of Epoxy Resin Crosslinked with Schiff Base of Vanillin and Hexane-1,6-Diamine. *Polymers*, **2019**, 11 (2), 293.1–13. <https://doi.org/10.3390/Polym11020293>.
- (194) Mohammed, I. A.; Hamidi, R. M. Synthesis of New Liquid Crystalline Diglycidyl Ethers. *Molecules*, **2012**, 17 (1), 645–656. <https://doi.org/10.3390/Molecules17010645>.
- (195) Qu, Y.; Sun, X.-M. (E,E)-4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyde Azine. *Acta Cryst E*, **2005**, 61 (11), O3828–O3830. <https://doi.org/10.1107/S1600536805032435>.
- (196) Dineshkumar, S.; Muthusamy, A. Investigation of Aggregation Induced Emission in 4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyde Azine and Polyazine towards Application in (Opto) Electronics: Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrical Properties. *Designed Monomers and Polymers*, **2016**, 20 (1), 234–249. <https://doi.org/10.1080/15685551.2016.1231039>.
- (197) Rohly alison *et al.* (2016) Résine époxy dérivée de la vanilline et produits thermodurcissables obtenus à partir de celle-ci WO2016172353a1 **2016**-10-27.
- (198) Jahanshahi, S.; Pizzi, A.; Abdulkhani, A.; & Shakeri, A. (). Analysis and Testing of Bisphenol A—Free Bio-Based Tannin Epoxy-Acrylic Adhesives. *Polymers*, **2016** 8(4), 143,1–14 <https://doi.org/10.3390/Polym8040143>.

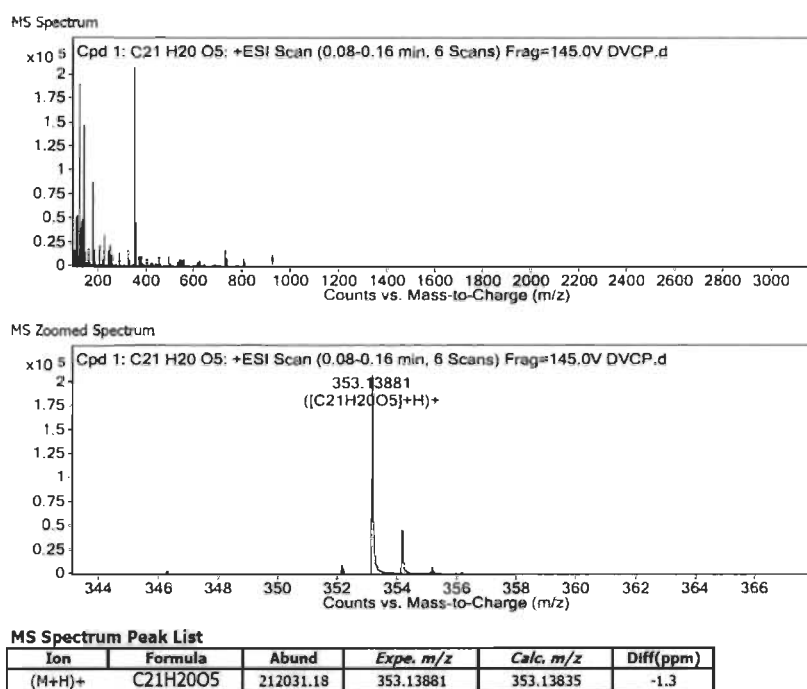
- (199) Srikanth, A.; Vergara, J.; Palmese, G.; Abrams, C. F. The Effect of Alkyl Chain Length on Material Properties of Fatty-Acid-Functionalized Amidoamine-Epoxy Systems. *European Polymer Journal*, **2017**, 89, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.037>.
- (200) Wang, S.; Ma, S.; Xu, C.; Liu, Y.; Dai, J.; Wang, Z.; Liu, X.; Chen, J.; Shen, X.; Wei, J.; Zhu, J. Vanillin-Derived High-Performance Flame Retardant Epoxy Resins: Facile Synthesis and Properties. *Macromolecules* **2017**, 50 (5), 1892–1901. <https://doi.org/10.1021/Acs.Macromol.7b00097>.
- (201) Langer, E.; Waśkiewicz, S.; Kuczyńska, H.; Kamińska-Bach, G. Self-Stratifying Coatings Based on Schiff Base Epoxy Resins. *Journal of Coatings Technology and Research* **2014**, 11 (6), 865–872. <https://doi.org/10.1007/S11998-014-9603-x>.
- (202) Ji, X.; Li, N.; Yuan, S.; Zhou, X.; Ding, F.; Rao, K.; Ma, M.; Wang, Z. A Comparison of Endocrine Disruption Potential of Nonylphenol Ethoxylate, Vanillin Ethoxylate, 4-n-Nonylphenol and Vanillin in Vitro. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 175, 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.060>.
- (203) Kiran, M. D.; Govindaraju, H. K.; Jayaraju, T. Evaluation of Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy Polymer Composites with Alumina, Titanium Dioxide and Silicon Carbide Fillers. *Materials Today: Proceedings* **2018**, 5 (10), 22355–22361. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.602>.
- (204) Devendra, K.; Rangaswamy, T. Strength Characterization of E-Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites with Filler Materials. *JMMCE*, **2013**, 01 (06), 353–357. <https://doi.org/10.4236/Jmmce.2013.16054>.
- (205) Thakur, V. K.; Thakur, M. K. Processing and Characterization of Natural Cellulose Fibers/Thermoset Polymer Composites. *Carbohydrate Polymers*, **2014**, 109, 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.039>.
- (206) Manohar Virupax BadigerRajeshwari Shyamji GourPrakash Purushottam Wadgaonkar. Epoxy Novolac Composites. WO2016098130A1. (**2016**), 1–27.
- (207) Geissberger, R.; Maldonado, J.; Bahamonde, N.; Keller, A.; Dransfeld, C.; Masania, K. Rheological Modelling of Thermoset Composite Processing. *Composites Part B: Engineering* **2017**, 124, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.040>.
- (208) Lepetit, A.; Drolet, R.; Tolnai, B.; Montplaisir, D.; Zerrouki, R. Alkylation of Microfibrillated Cellulose – A Green and Efficient Method for Use in Fiber-Reinforced Composites. *Polymer* **2017**, 126, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.08.024>.
- (209) Yuwawech, K.; Wootthikanokkhan, J.; Wanwong, S.; Tanpichai, S. Polyurethane/Esterified Cellulose Nanocrystal Composites as a Transparent Moisture Barrier Coating for Encapsulation of Dye Sensitized Solar Cells. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (45), 45010, 1–13. <https://doi.org/10.1002/App.45010>.
- (210) Lu, J.; Askeland, P.; Drzal, L. T. Surface Modification of Microfibrillated Cellulose for Epoxy Composite Applications. *Polymer* **2008**, 49 (5), 1285–1296. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.028>.
- (211) Wu, Y.; Fei, M.; Qiu, R.; Liu, W.; Qiu, J. A Review on Styrene Substitutes in Thermosets and Their Composites. *Polymers* **2019**, 11 (11), 1815, 1–20. <https://doi.org/10.3390/Polym11111815>.
- (212) Krauklis, A. E.; Echtermeyer, A. T. Long-Term Dissolution of Glass Fibers in Water Described by Dissolving Cylinder Zero-Order Kinetic Model: Mass Loss and Radius Reduction. *Open Chemistry* **2018**, 16 (1), 1189–1199. <https://doi.org/10.1515/Chem-2018-0133>.

- (213) Hua, Q.; Liu, L.-Y.; Karaaslan, M. A.; Renneckar, S. Aqueous Dispersions of Esterified Lignin Particles for Hydrophobic Coatings. *Front. Chem.* **2019**, 7, 1-10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00515>.
- (214) Erdman, P. J.; Gosse, J. L.; Jacobson, J. A.; Lewis, D. E. The Reaction of Hydrazine with A-Cyanocinnamate Esters: A Caveat. *Synthetic Communications* **2004**, 34 (6), 1163–1171. <https://doi.org/10.1081/scc-120028648>.
- (215) Liu, C.-P.; Wang, M.-K.; Xiao, Q. Preparation, Property Characterization and UV-Converting Application of Poly(Conjugated Azomethine-Urethane)/Hydroxyl Polyacrylate Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129 (6), 3629–3639. <https://doi.org/10.1002/app.39111>.
- (216) Xu, X.; Ma, S.; Wang, S.; Wu, J.; Li, Q.; Lu, N.; Liu, Y.; Yang, J.; Feng, J.; Zhu, J. Dihydrazone-Based Dynamic Covalent Epoxy Networks with High Creep Resistance, Controlled Degradability, and Intrinsic Antibacterial Properties from Bioresources. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8 (22), 11261–11274. <https://doi.org/10.1039/d0ta01419b>.

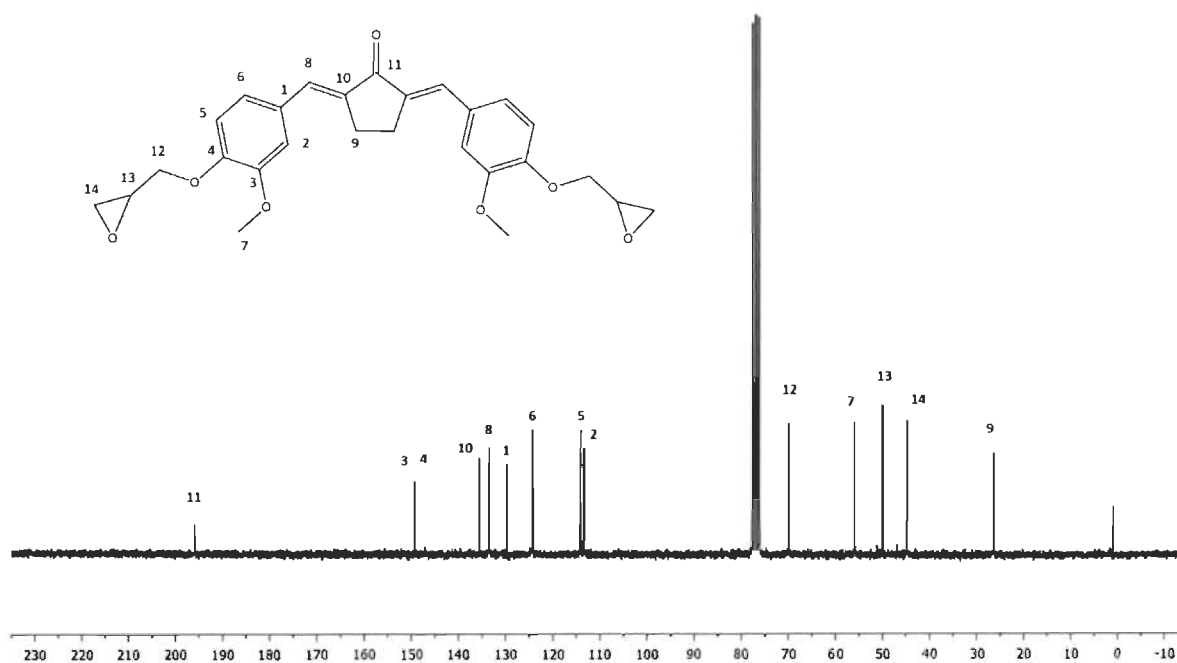
Annexes



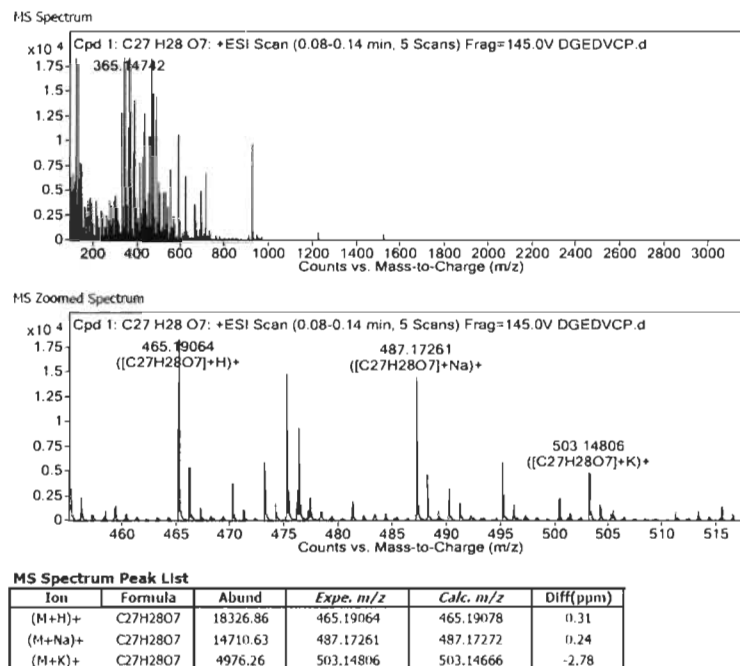
Annexe 1 – Spectre RMN ¹³C de la molécule **1** (DMSO-d₆).



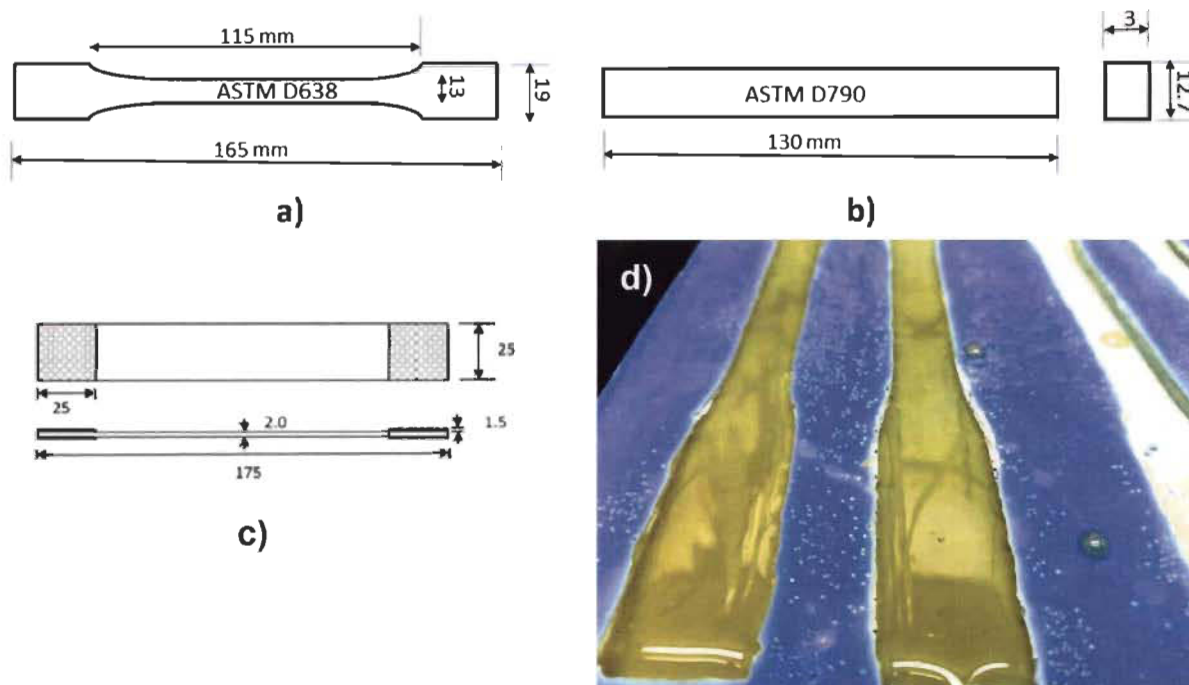
Annexe 2 – Spectroscopie de masse haute résolution de la molécule **1**.



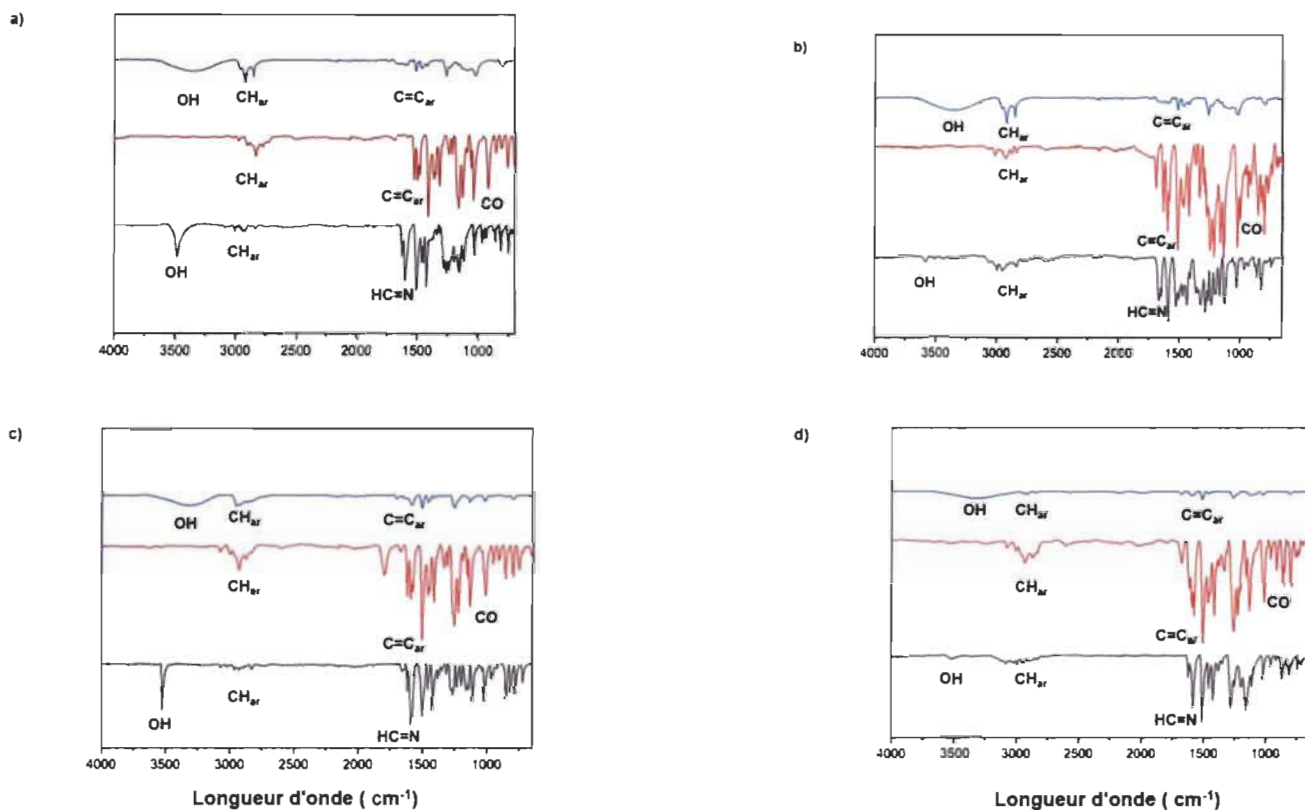
Annexe 3 – Spectre RMN ¹³C de la molécule **2** (DMSO-d₆).



Annexe 4– Spectroscopie de masse haute résolution de la molécule 2.

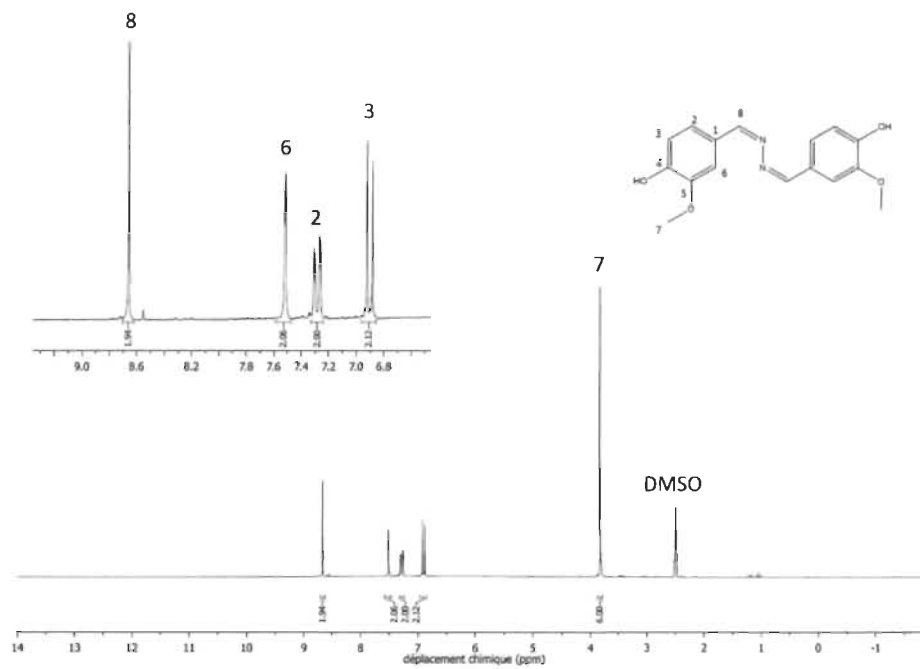


Annexe 5 – Eprouvettes ASTM-D638 (a) ASTM 790 (b) et ASTM 3039 (c) ainsi que le moule en silicone produit au laboratoire (d).

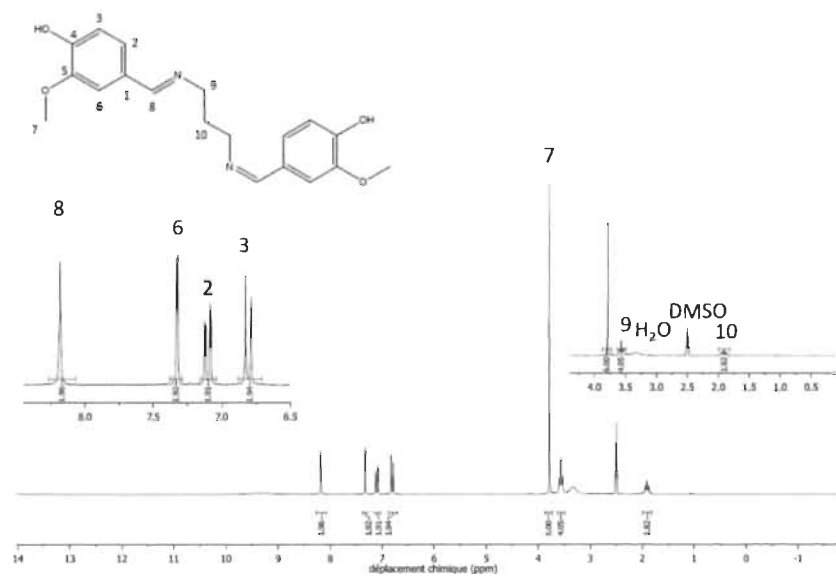


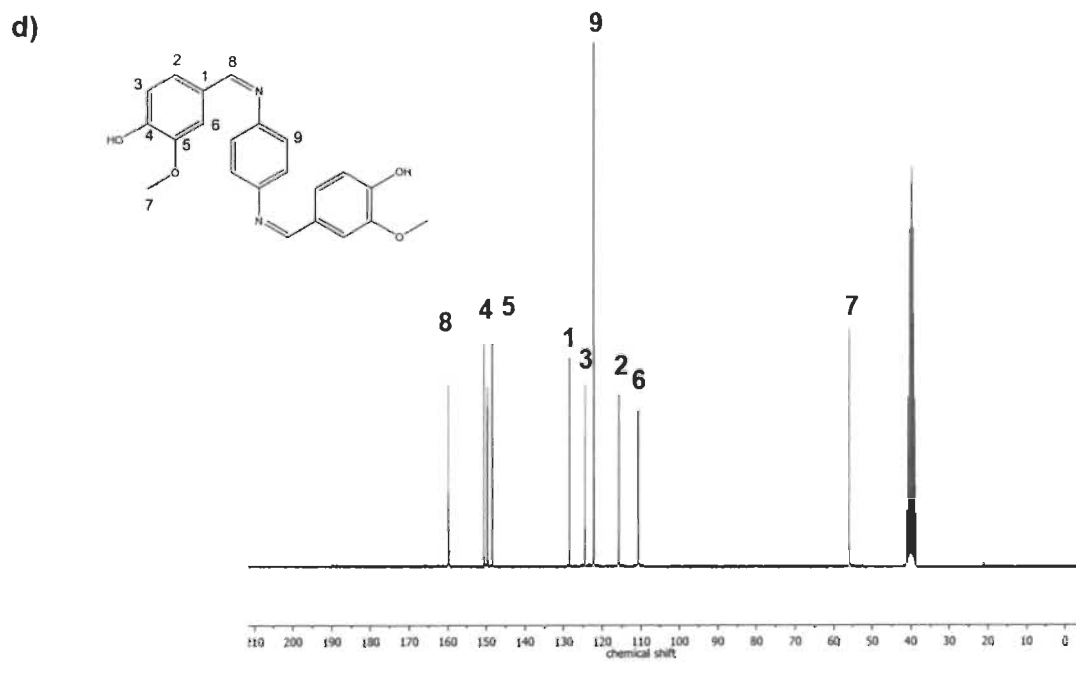
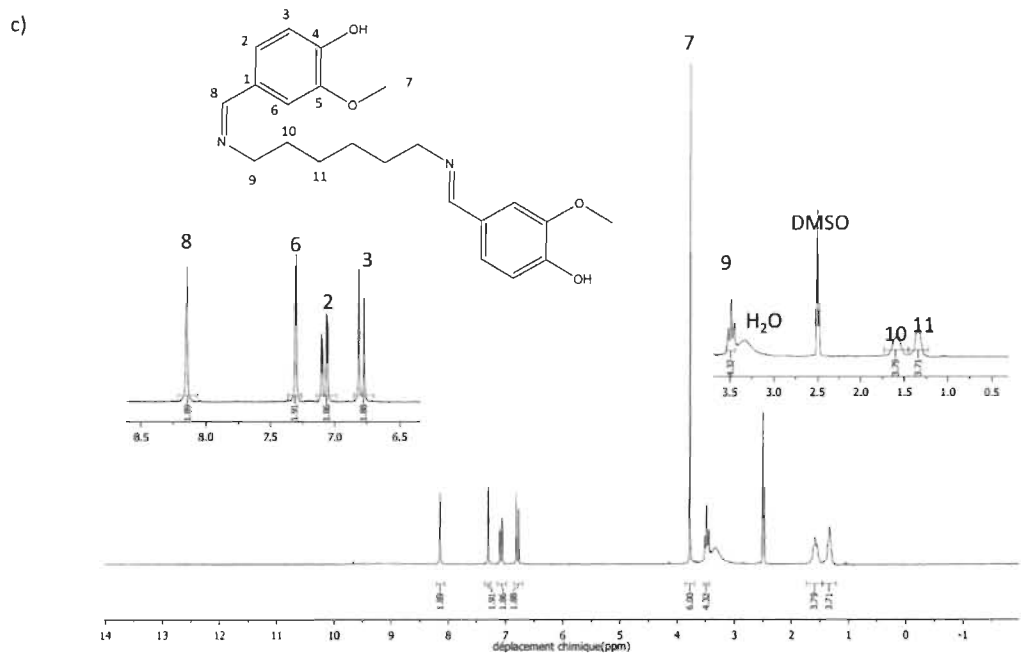
Annexe 6 – Superposition des spectres FT-IR des bases de Schiff (noir), du monomère époxy (rouge), et du polymère durci (bleu) pour les composés **3-7** (a) ; **4-8** (b) ; **5-9** (c) et **6-10** (d).

a)



b)

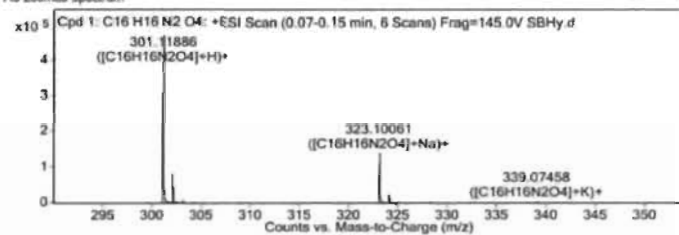




Annexe 7 – Spectres RMN ¹H des composés 3 (a), 4 (b), 5 (c) et enfin 6 (d). Les spectres ont été réalisés dans le DMSO-*d*₆.

a)

MS Zoomed Spectrum

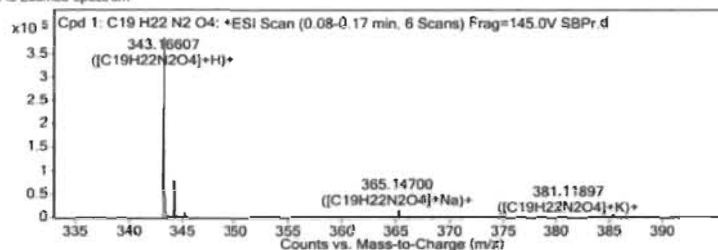


MS Spectrum Peak List

Ion	Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
(M+H)+	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	470310.97	301.11886	301.11828	-1.92
(M+Na)+	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	139570.28	323.10061	323.10023	-1.19

b)

MS Zoomed Spectrum

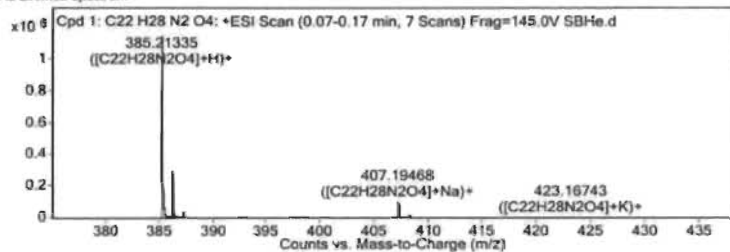


MS Spectrum Peak List

Ion	Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
(M+H)+	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₄	393708.82	343.16607	343.16523	-2.45
(M+Na)+	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₄	16314.62	365.147	365.14718	0.48

c)

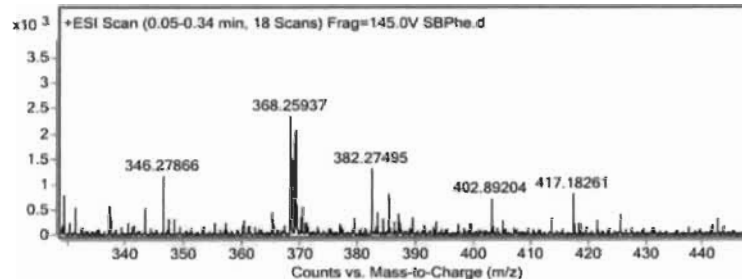
MS Zoomed Spectrum



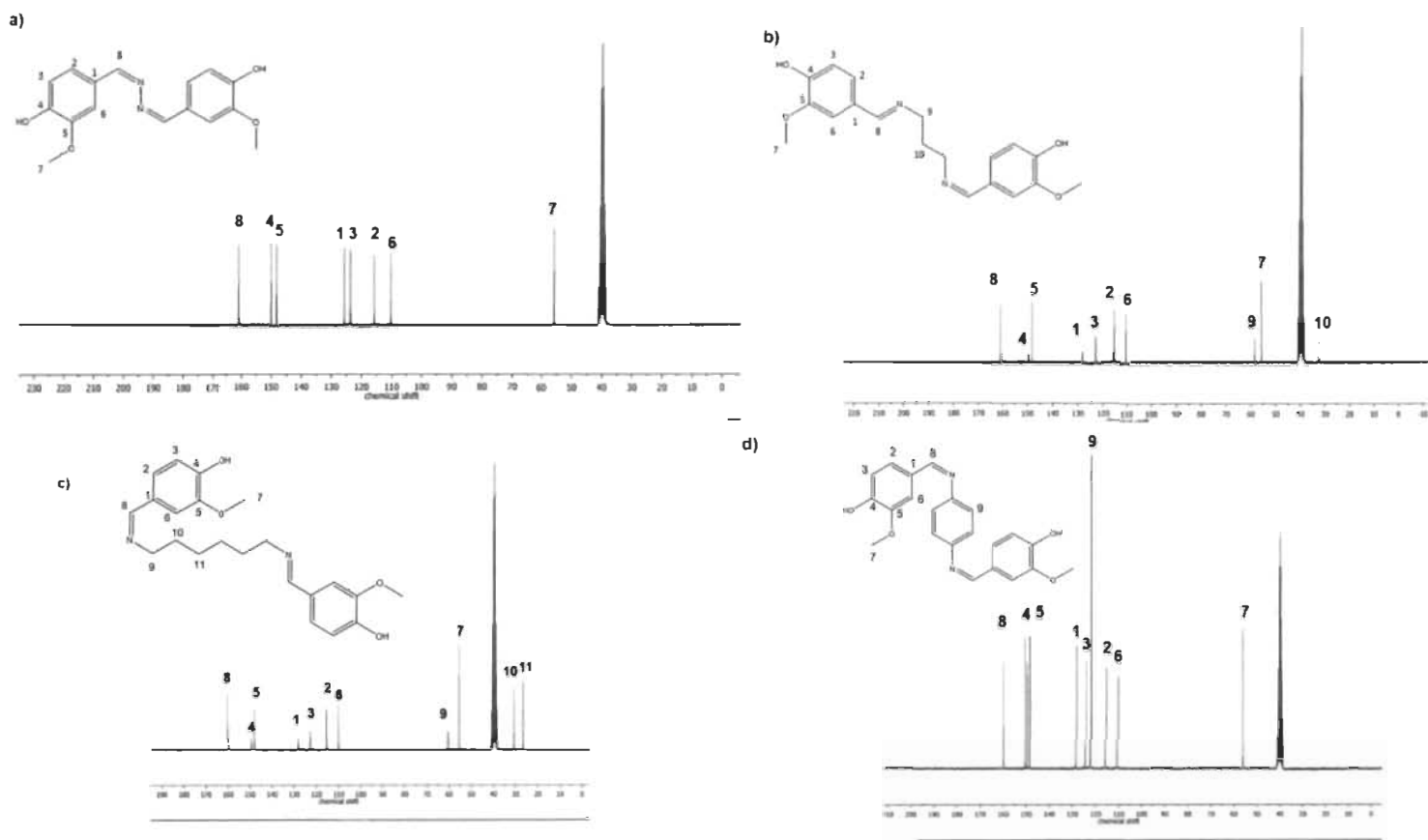
MS Spectrum Peak List

Ion	Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
(M+H)+	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄	1187897.8	385.21335	385.21218	-3.01
(M+Na)+	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄	101491.3	407.19466	407.19413	-1.36

d)

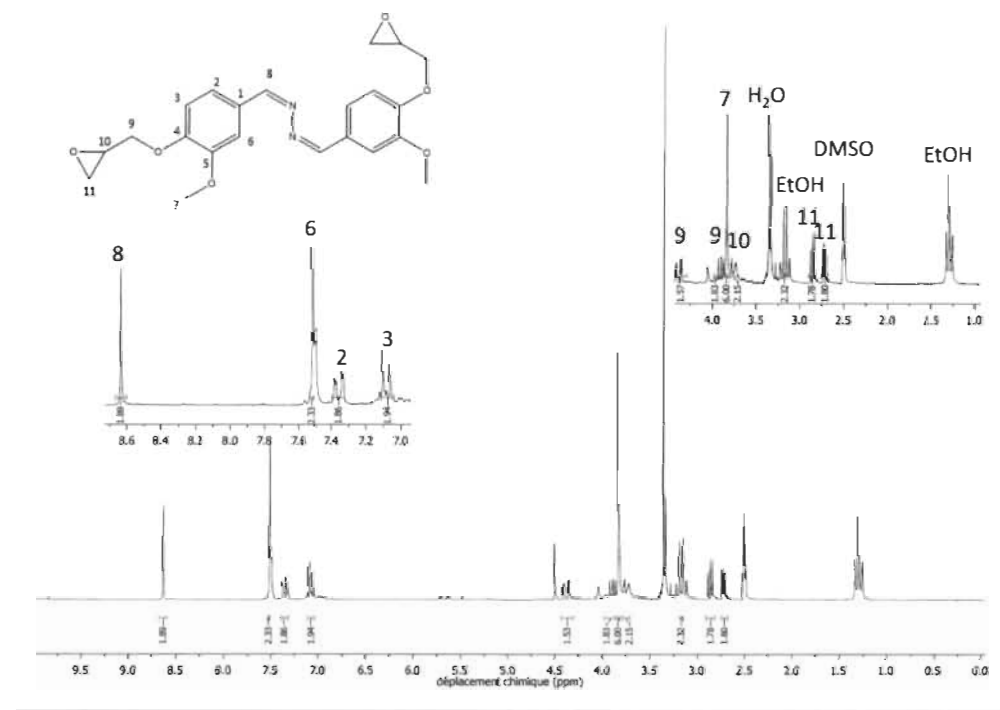


Annexe 8 – Spectroscopie de masse haute résolution des molécules 3 (a), 4 (b), 5 (c) et 6 (d).

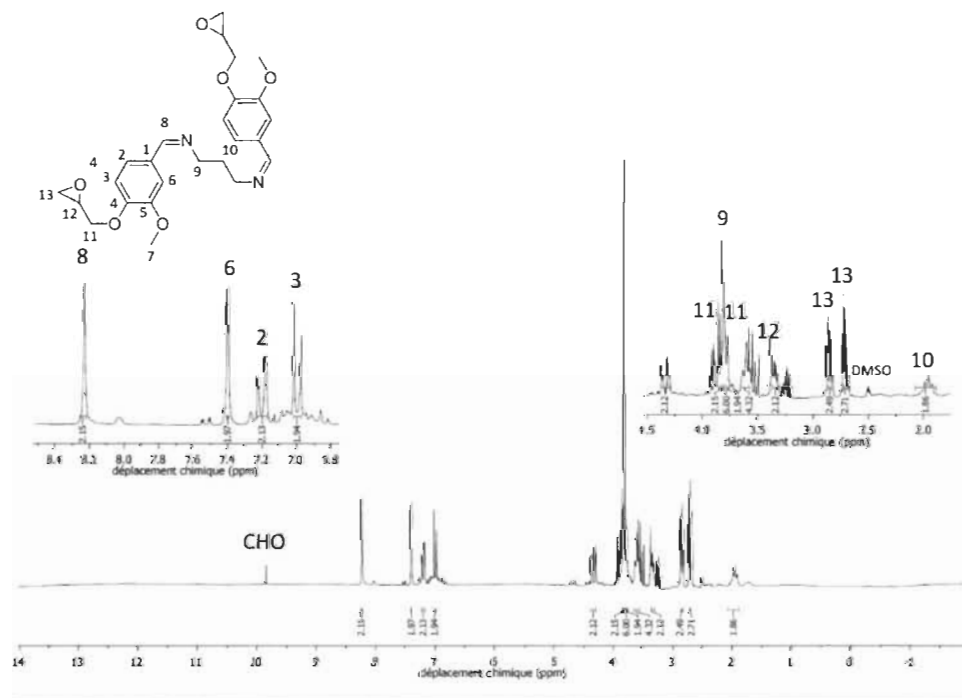


Annexe 9 – Spectres RMN ^{13}C des composés **3** (a), **4** (b), **5** (c) et enfin **6** (d). Les spectres ont été enregistrés dans le $\text{DMSO}-d_6$.

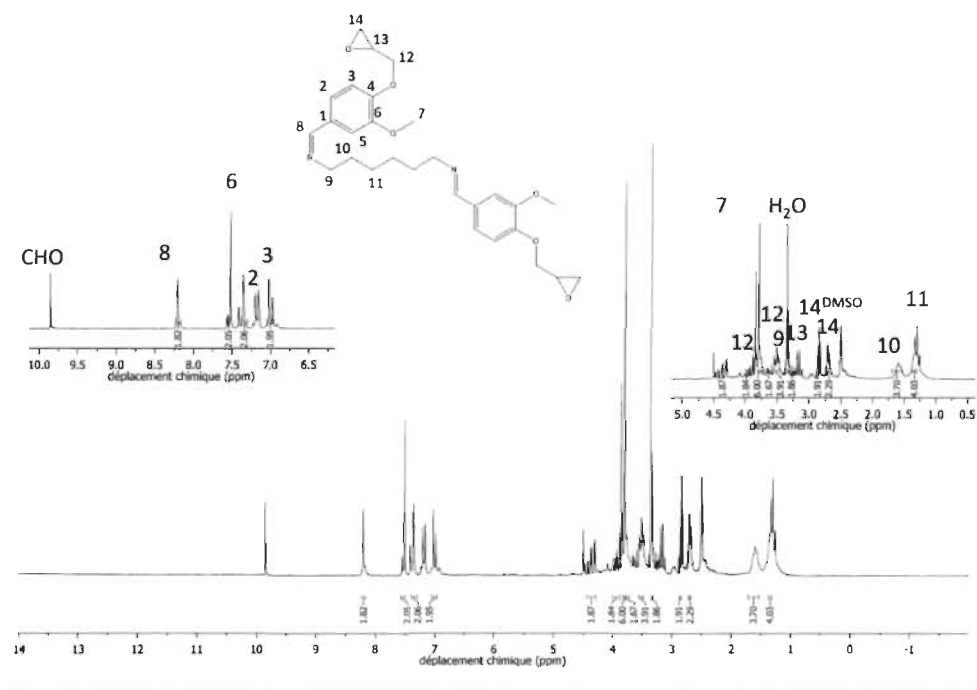
a)



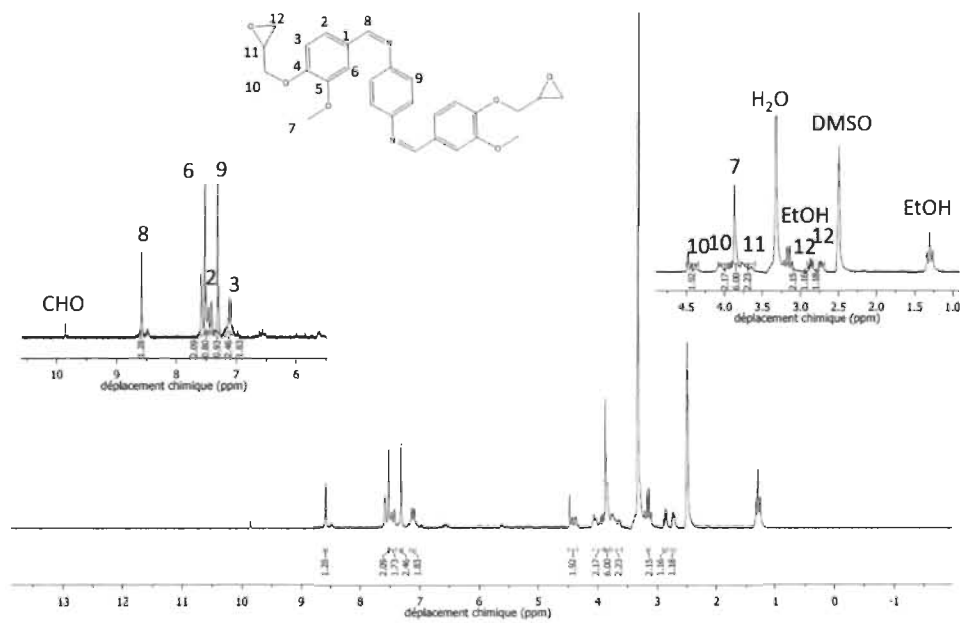
b)



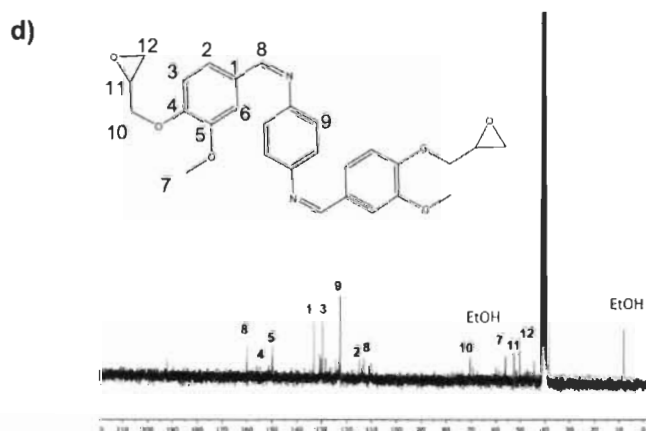
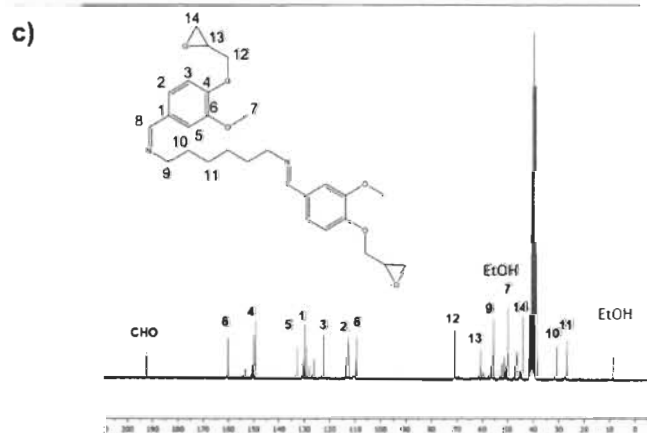
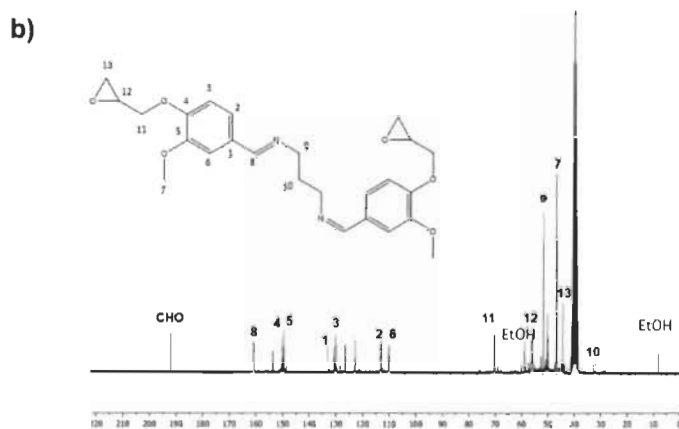
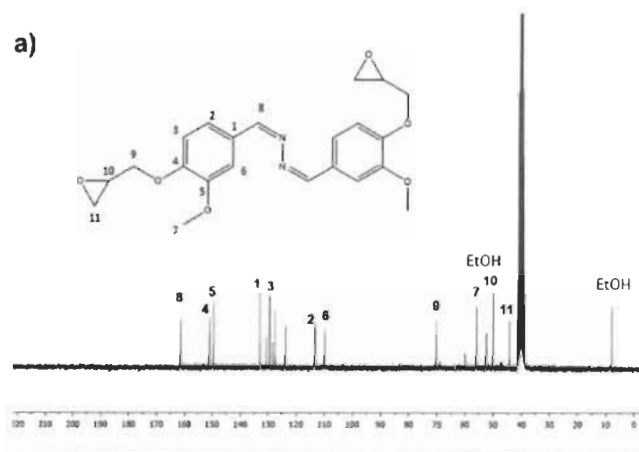
c)



d)

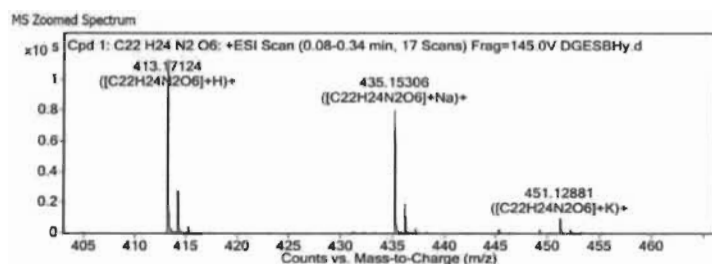


Annexe 10 – Spectres RMN ¹H de **7** (a), **8** (b), **9** (c), et enfin **10** (d). Les spectres ont été enregistrés dans le DMSO-*d*₆.



Annexe 11 – Spectres RMN ¹³C de **7** (a), **8** (b), **9** (c) et enfin **10** (d). Les spectres ont été enregistrés dans le DMSO-*d*₆.

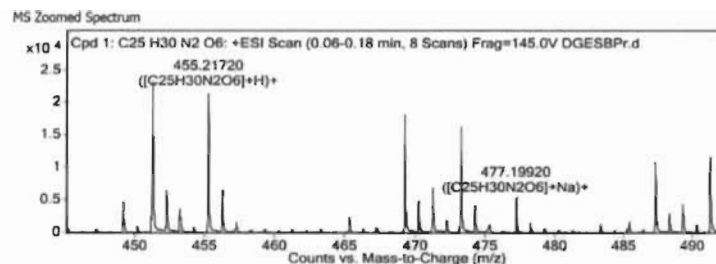
a)



MS Spectrum Peak List

Ion	Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
(M+H)+	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₆	116740.52	413.17124	413.17071	-1.28
(M+Na)+	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₆	82563.8	435.15306	435.15266	-0.93

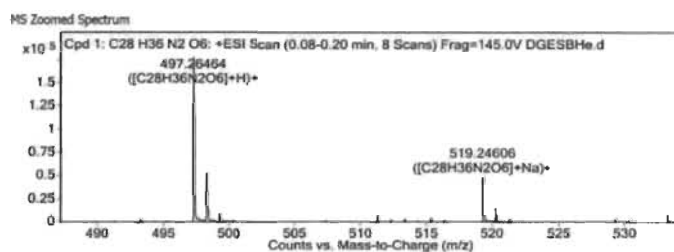
b)



MS Spectrum Peak List

Ion	Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
(M+H)+	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₆	21945.53	455.2172	455.21766	1.01
(M+Na)+	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₆	5556.12	477.1992	477.19961	0.85

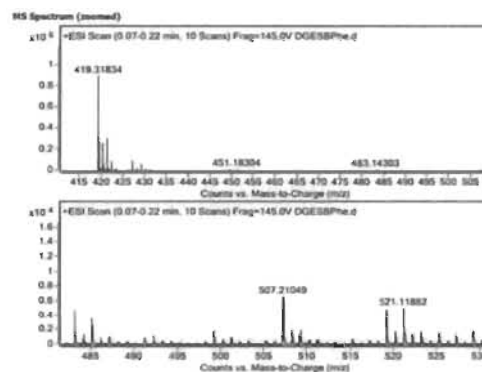
c)



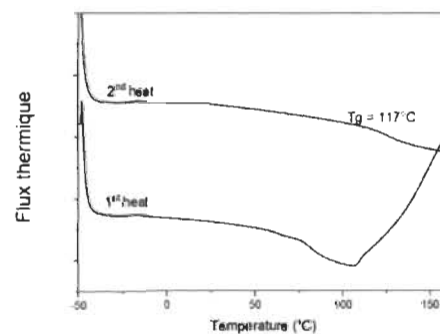
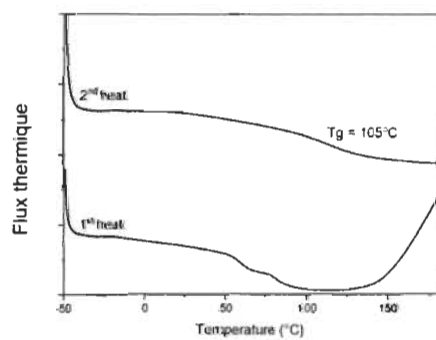
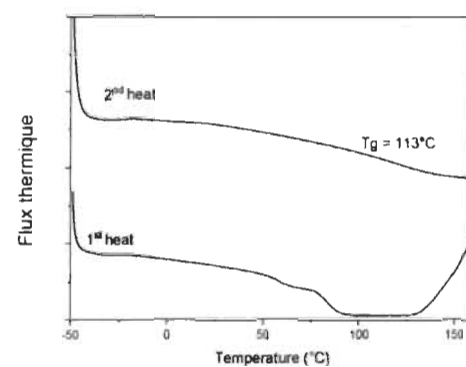
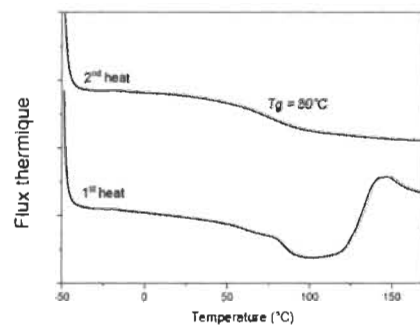
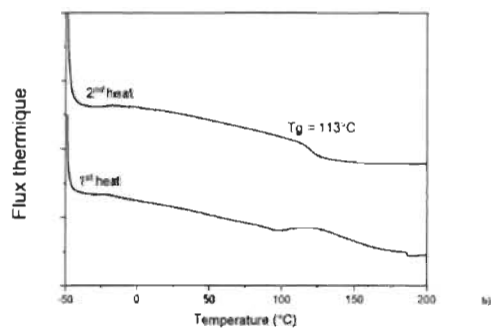
MS Spectrum Peak List

Ion	Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
(M+H)+	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₆	177268.13	497.26464	497.26461	-0.05
(M+Na)+	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₆	48541.11	519.24606	519.24656	0.95

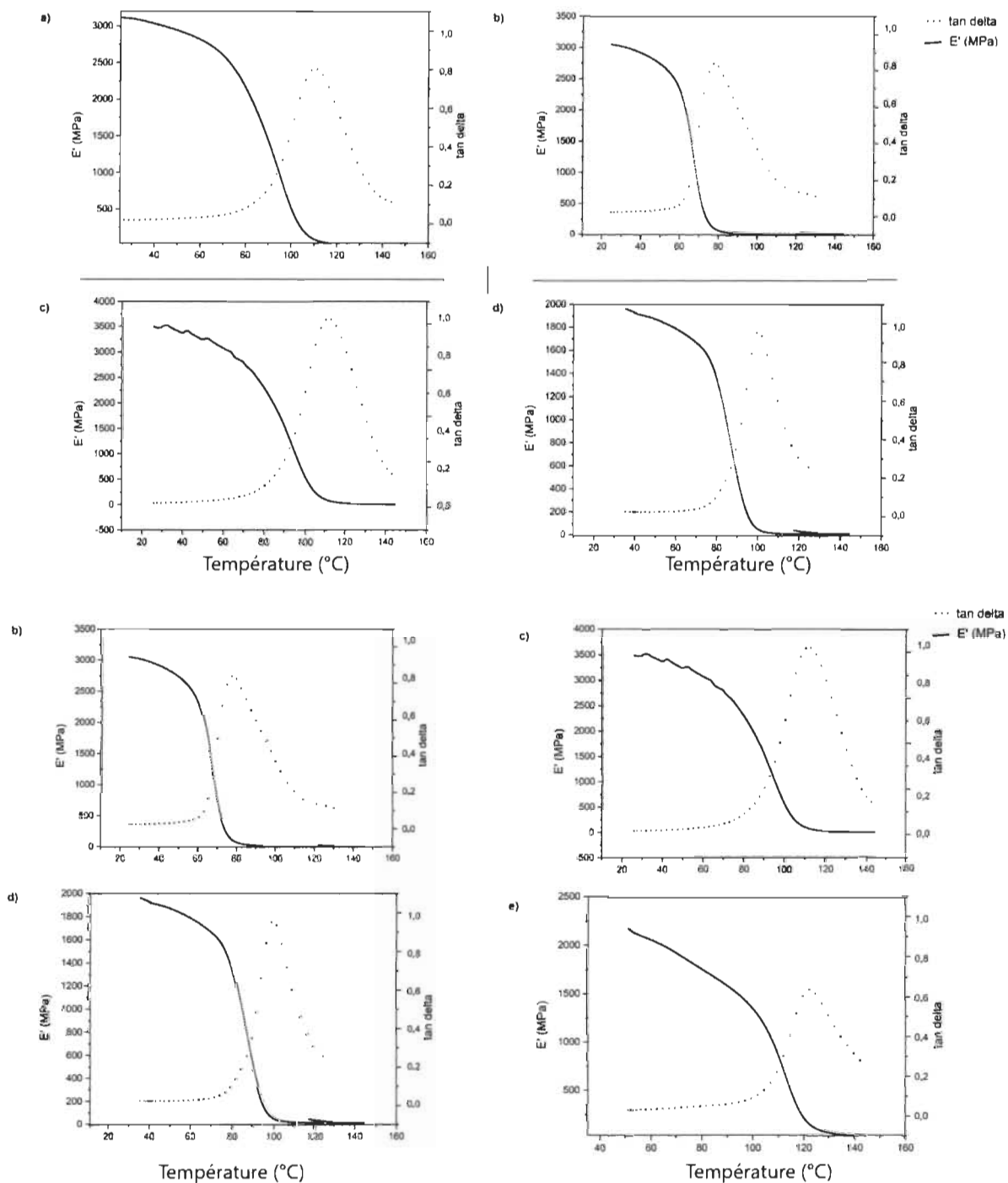
d)



Annexe 12 – Spectroscopie de masse haute résolution des molécules 7 (a), 8 (b), 9 (c) et enfin 10 (d).



Annexe 13 – Thermogrammes DSC des monomères époxy DGEBA (a), 7 (b), 8 (c), 9 (d) et 10 (e) ; durcies avec DETA.



Annexe 14 – Thermogrammes DMA des monomères époxy DGEBA (a), 7 (b), 8 (c), 9 (d) et enfin 10 (e) ; durcis avec DETA.



Fiche de données de sécurité

14-15 Partie "A"

SECTION 1: IDENTIFICATION

Identificateur du produit 14-15 Partie "A"
Autres moyens d'identification sans objet
Autres identifications sans objet
Famille du produit Épony
Usage recommandé Scellant Épony
Restrictions d'utilisation Ne pas utiliser seul.
Identificateur du fabricant/fournisseur Produits Chimiques Citadel, 3391, route 157, Notre-Dame du Mont-Carmel, Québec, G0K 3J0, Canada
Numéro de téléphone d'urgence Bougie Pierre, 819 531-6231
CANUTEC Numéro 24 Heures, 615 996-6666, EN CAS D'URGENCE DE MARCHANDISES DANGEREUSES
Numéro de la FDS 0381

SECTION 2: IDENTIFICATION DES DANGERS

Classifié selon le Règlement sur les produits dangereux du Canada (SRMOUT 2015).
Classification
Toxicité aiguë (peau) - catégorie 4; Toxicité aiguë (soutenable) - catégorie 4; Toxicité aiguë (irritation) - catégorie 4; Irritation cutanée - catégorie 2; Irritation oculaire - catégorie 2A; Sensibilisation cutanée - catégorie 1
Éléments d'étiquetage



Risquer en cas d'ingestion, de contact cutané ou d'inhalation.
Provoque une sévère irritation des yeux.
Provoque une irritation cutanée.
Peut provoquer une allergie cutanée.
Eviter de respirer les poussières/vapeurs/gaz/aérosols.
Se laver soigneusement les mains après avoir manipulé.
Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit.
Porter des gants de protection/autres vêtements de protection.
EN CAS D'INGESTION: Appeler un Centre antipoison ou un médecin en cas de malaise.
Rincer la bouche.
EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: Laver abondamment à l'eau.
EN CAS D'IRRITATION: Transporter la personne à l'hôpital et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer.

Identificateur du produit 14-15 Partie "A" - V19 1 FDS No. 0381
Date de préparation le 17 octobre, 2018
Date de la plus récente version révisée Page 01 de 09



Fiche de données de sécurité

14-15 Partie "B" Durcisseur

SECTION 1: IDENTIFICATION

Identificateur du produit 14-15 Partie "B" Durcisseur
Autres moyens d'identification sans objet
Autres identifications sans objet
Famille du produit Épony
Usage recommandé Durcisseur pour 14-15 Partie "A" résine.
Restrictions d'utilisation Ne pas utiliser seul.
Identificateur du fabricant/fournisseur Produits Chimiques Citadel, 3391, route 157, Notre-Dame du Mont-Carmel, Québec, G0K 3J0, Canada
Numéro de téléphone d'urgence Bougie Pierre, 819 531-6231
CANUTEC Numéro 24 Heures, 615 996-6666, EN CAS D'URGENCE DE MARCHANDISES DANGEREUSES
Numéro de la FDS 0382

SECTION 2: IDENTIFICATION DES DANGERS

Classifié selon le Règlement sur les produits dangereux du Canada (SRMOUT 2015).
Classification
Toxicité aiguë (peau) - catégorie 4; Toxicité aiguë (soutenable) - catégorie 3; Corrosion cutanée - catégorie 1B; Lésions oculaires graves - catégorie 1; Sensibilisation respiratoire - catégorie 1; Sensibilisation cutanée - catégorie 1A
Éléments d'étiquetage



Toxique par contact cutané.
Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
Peut provoquer une allergie cutanée.
Provoque des lésions graves des voies respiratoires.
Risquer en cas d'ingestion ou de contact cutané.
Porter des gants de protection/autres vêtements de protection/autres équipements de protection des yeux/du visage.
Ne pas respirer les poussières ou les fumées.
Les vêtements de travail contaminés ne devraient pas sortir du lieu de travail.
Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit.
Se laver soigneusement les mains et la peau après avoir manipulé.
Appeler immédiatement un Centre antipoison ou un médecin.
EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les

Identificateur du produit 14-15 Partie "B" Durcisseur - V19 1 FDS No. 0382
Date de préparation le 17 octobre, 2018
Date de la plus récente version révisée Page 01 de 07

EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer si l'irritation des yeux persiste. Demander un avis médical/Consulter un médecin.
Élever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation.
Éliminer le contenu et le récipient conformément à la réglementation locale, régionale, nationale et internationale.
Autres dangers
Danger pour le milieu aquatique - chimique Catégorie 2. Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Les mises en garde sont conformes aux dispositions de l'annexe II du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH).
Les réglementations en vigueur dans chaque pays ou région peuvent déterminer quelles sont les déclarations obligatoires sur l'étiquette des produits. Pour plus de précisions, reportez-vous à l'étiquette des produits.

SECTION 3: COMPOSITION/INFORMATION SUR LES INGRÉDIENTS

Nom chimique	Numéro de CAS	%	Autres identificateurs	Autres noms
Comarone, 2	25055-59-8	50-60		
2-(6-(1-méthyléthylthio)hexanoate-4-phenylthio)oxythylène(glycol-terminated)				
Bisoxyl alcool	100-51-8	10-30		
1,4-Bis(2,2,4,4-tetramethyl-1,3-dioxane-5-yl)butane	2425-79-8	10-30		
3-EPICLOXYPROPOXYBUTANE				

SECTION 4: PREMIERS SOINS

Mesures de premiers soins
Inhalation
Enlever la source d'exposition ou déplacer à l'air frais. Appeler un Centre antipoison ou un médecin en cas de malaise. Si la respiration est difficile, le personnel qualifié devrait administrer de l'oxygène d'urgence si un Centre antipoison ou un médecin recommande de le faire.
Contact avec la peau
Enlever immédiatement les vêtements contaminés, les chaussures et les articles de cuir (p. ex. bracelets de montre, ceintures) contaminés. Rincer immédiatement, doucement et en profondeur à l'eau tiède avec un savon doux pendant 15 à 20 minutes. En cas d'irritation ou d'irritation cutanée, demander un avis médical ou consulter un médecin.
Contact avec les yeux
Rincer immédiatement les yeux contaminés à l'eau tiède, en douceur, pendant 15 à 20 minutes, tout en maintenant les paupières ouvertes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Prendre garde de ne pas éblouir l'autre œil ou le visage avec de l'eau contaminée. Si l'irritation des yeux persiste, demander un avis médical ou consulter un médecin.
Ingestion
Ne pas faire vomir. Ne jamais donner quelque chose à ingérer par la bouche à une personne sans connaissance. Se rincer soigneusement la bouche à l'eau. Consulter immédiatement un médecin.
Commentaires sur les premiers soins
Si une irritation ou d'autres symptômes se font sentir ou persistent, évacuer la victime de la zone en question, quelle que soit la voie d'exposition, et consulter un médecin. Traiter de façon symptomatique.
Symptômes et effets les plus importants, qu'ils soient aigus ou retardés
Autre information figurant sous description des premiers secours (so-dans) et les indications des éventuels soins

Identificateur du produit 14-15 Partie "A" - V19 1 FDS No. 0381
Date de préparation le 17 octobre, 2018
Date de la plus récente version révisée Page 02 de 09

lentes de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (pas les cheveux): Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer à l'eau à l'eau.
EN CAS D'IRRITATION: Transporter la personne à l'hôpital et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer.
EN CAS D'INGESTION: Rincer la bouche. Ne PAS faire vomir.
Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation.
Garder sous clé.
Éliminer le contenu et le récipient conformément à la réglementation locale, régionale, nationale et internationale.
Autres dangers
Inconnus.

SECTION 3: COMPOSITION/INFORMATION SUR LES INGRÉDIENTS

Nom chimique	Numéro de CAS	%	Autres identificateurs	Autres noms
Tetraméthylsilane	112-24-3	5-10		
Fatty acids, C18-unsat., diene, polymers with tall oil fatty acids and tetramethylsilane	68052-29-1	10-30		
3-aminodipropylamine	2865-13-2	30-60		

SECTION 4: PREMIERS SOINS

Mesures de premiers soins
Inhalation
Enlever la source d'exposition ou déplacer à l'air frais. Si la victime éprouve des symptômes respiratoires (p. ex. toux, dyspnée, suffocation), appeler un Centre antipoison ou un médecin.
Contact avec la peau
Enlever immédiatement les vêtements contaminés, les chaussures et les articles de cuir (p. ex. bracelets de montre, ceintures) contaminés. Laver en profondeur les vêtements, les chaussures et les articles de cuir avant de les réutiliser ou les éliminer de façon sécuritaire. Rincer immédiatement, doucement et en profondeur à l'eau tiède avec un savon doux pendant 15 à 20 minutes.
Contact avec les yeux
Rincer immédiatement les yeux contaminés à l'eau tiède, en douceur, pendant au moins 30 minutes, tout en maintenant les paupières ouvertes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Si l'irritation des yeux persiste, demander un avis médical ou consulter un médecin.
Ingestion
Ne jamais rien administrer par la bouche à la personne qui est en train de perdre conscience, est inconsciente ou a des convulsions. Ne pas faire vomir. Appeler immédiatement un Centre antipoison ou un médecin. Rincer la bouche avec de l'eau.
Commentaires sur les premiers soins
Certains des mesures de premiers soins recommandées exigent une formation avancée en secourisme.
Symptômes et effets les plus importants, qu'ils soient aigus ou retardés
En cas d'inhalation: À fortes concentrations si la respiration est difficile, le personnel qualifié devrait donner de l'oxygène. Un oxygène pur/autre oxygène peut se produire (possibilité de 48 heures).
Prix en charge médicale immédiate ou d'un traitement spécial
Organes cibles

Identificateur du produit 14-15 Partie "B" Durcisseur - V19 1 FDS No. 0382
Date de préparation le 17 octobre, 2018
Date de la plus récente version révisée Page 02 de 07

