



HAL
open science

Matériaux composites biosourcés pour la construction durable

Nour Mattar

► **To cite this version:**

Nour Mattar. Matériaux composites biosourcés pour la construction durable. Autre. Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne - Paris 12, 2021. Français. NNT : 2021PA120037 . tel-03706487

HAL Id: tel-03706487

<https://theses.hal.science/tel-03706487>

Submitted on 27 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat

Présentée par

Nour MATTAR

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris-Est

École Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

Spécialité : Sciences des Matériaux

Matériaux composites biosourcés pour la construction durable

Soutenue le 10/03/2021 devant le jury composé de :

Fabrice Burel
Emmanuel Richaud
Laurent Chazeau
Valérie Gaucher
Thomas Neumeyer
Valérie Langlois
Agustín Rios de Anda

Professeur, INSA Rouen
Professeur, Arts et Métiers
Professeur, INSA Lyon
Professeure, Université de Lille
Directeur Adjoint, NMB Bayreuth
Professeure, UPEC
Maître de Conférences, UPEC

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examinatrice
Examineur
Directrice de thèse
Encadrant de thèse

Thèse de doctorat

Présentée par

Nour MATTAR

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris-Est

École Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

Spécialité : Sciences des Matériaux

Matériaux composites biosourcés pour la construction durable

Soutenue le 10/03/2021 devant le jury composé de :

Fabrice Burel
Emmanuel Richaud
Laurent Chazeau
Valérie Gaucher
Thomas Neumeyer
Valérie Langlois
Agustín Rios de Anda

Professeur, INSA Rouen
Professeur, Arts et Métiers
Professeur, INSA Lyon
Professeure, Université de Lille
Directeur Adjoint, NMB Bayreuth
Professeure, UPEC
Maître de Conférences, UPEC

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Directrice de thèse
Encadrant de thèse

Avant Propos

Cette thèse a été rédigée sous forme d'un recueil de publications soumises dans des revues internationales à comité de lecture et seul le chapitre bibliographique a été rédigé entièrement en français.

Ainsi, nous prions le lecteur de faire preuve d'indulgence et nous excusons par avance les redondances, qu'il pourrait rencontrer lors de sa lecture, intrinsèques à ce mode de rédaction.

Summary:

Petrosourced epoxy/amine resins are widely used as matrices for composite materials by dint of their dimensional and mechanical properties. However, the use of Bisphenol A and the problems related to their recycling have led us to propose new resins, totally derived from biomass, reinforced with recycled carbon fibers. In this context, we compared matrices based on epoxidized resorcinol RE and several hardeners: aliphatic (HMDA), cyclic based on limonene (LIM) and aromatic based on eugenol (AE). Thiol-ene reactions introduced amine functions on the LIM and AE building blocks. The mechanical (three-point bending, tensile strength) and thermo-mechanical (DSC, DMA, TGA, PCFC) characteristics of these matrices were compared to those based on DGEBA. The bio-based resins showed better flexural behavior and fire resistance as well as remarkable toughness properties. These resins were then reinforced with recycled carbon fibers using the VARI process. The RE/DA-LIM and RE/DA-AE composites showed the best tensile, compressive and flexural properties. Finally, a multi-scale study combining DMA with ^1H TD-DQ solid NMR have showed the close link between the chemical structure of epoxies and amines on the structural morphology and the thermo-mechanical properties of the resins.

Keywords: Bio-based Epoxy/amine, Composites, Formulation, Mechanical Properties

Résumé:

Les résines époxy/amine pétrosourcées sont très employées en tant que matrices de matériaux composites en raison de leurs propriétés dimensionnelles et mécaniques. Cependant, l'utilisation du Bisphénol A et les problèmes liés à leur recyclage nous ont amené à proposer de nouvelles résines totalement issues de la biomasse renforcées par des fibres de carbone recyclées. Dans ce contexte, nous avons comparé les matrices à base de résorcinol époxydé RE et de plusieurs durcisseurs : aliphatique (HMDA), cyclique à base de limonène (LIM) et aromatique basé sur l'eugénol (AE). Des réactions de thiol-ène ont permis d'introduire des fonctions amines sur les synthons LIM et AE. Les caractéristiques mécaniques (flexion trois-points, résistance à la rupture) et thermo-mécaniques (DSC, DMA, ATG, PCFC) de ces matrices ont été comparées à celle du DGEBA. Les résines biosourcées ont montré un meilleur comportement en flexion et de résistance au feu ainsi que des propriétés de ténacité remarquables. Ces résines ont ensuite été renforcées avec de fibres de carbone recyclées par le procédé VARI. Les composites RE/DA-LIM et RE/DA-AE ont montré les meilleures propriétés de traction, compression et flexion. Enfin, une étude multi-échelle combinant la DMA à la RMN solide ^1H TD-DQ a montré le lien étroit entre la structure chimique des époxy et amines sur la morphologie structurale et les propriétés thermo-mécaniques des résines.

Mots clés: Epoxy/amine biosourcé, Composites, Formulation, Propriétés Mécaniques

“Vous êtes aptes à posséder une connaissance plus vaste que la nôtre comme nous étions aptes nous-mêmes à posséder une connaissance plus vaste que celle de nos pères ; parce que la connaissance est un progrès continu et elle est dans une course constante avec le temps”

Michel Aoun

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-EST (ICMPE) de Thiais, et elle est financée par l'I-Site Future que je remercie.

Je tiens à remercier les membres du jury en particulier M. Fabrice Burel, Professeur à l'INSA de Rouen et M. Emmanuel Richaud, Professeur aux Arts et Métiers, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également M. Laurent Chazeau, Professeur à l'INSA de Lyon, Mme. Valérie Gaucher, Professeure à l'Université de Lille, M. Thomas Neumeyer, Directeur Adjoint de Neue Materialien Bayreuth (NMB) d'avoir accepté de prendre part au jury de cette thèse.

J'adresse ma sincère gratitude à ma directrice de thèse Mme. Valérie Langlois pour sa confiance, son soutien continu durant ces trois années et son immense savoir. Ses conseils m'ont beaucoup aidé pendant toute la durée de recherches et de la rédaction de cette thèse.

Un grand Merci à mon encadrant, Agustín, qui sans lui cette thèse ne serait pas à bout. Merci pour ta disponibilité, ta patience, ta pédagogie. Je te dois beaucoup tant d'un point de vue personnel que professionnel, et c'est pourquoi je t'exprime toute ma gratitude.

J'adresse également mes remerciements à Mme. Estelle Renard pour toute son aide scientifique, sa bonne humeur et ses encouragements. Elle a toujours été présente à mon écoute et m'a guidé pour mener à terme ce doctorat.

Je remercie la direction de l'ICMPE, M. Michel Latroche puis M. Daniel Grande de m'avoir accueillie pour effectuer ma thèse au sein de l'ICMPE.

Durant mes années de thèse, j'ai eu l'opportunité d'entreprendre un projet de recherche au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Polymères de l'Université de Bayreuth, en Allemagne, pour une durée de 3 mois. Je remercie sincèrement le Professeur Volker Altstädt, directeur du Laboratoire et le Dr. Thomas Neumeyer, Directeur Adjoint de Neue Materialien Bayreuth GmbH (NMB) de m'avoir accueillie au sein de leur institut. Je remercie également toute l'équipe «Thermosets and Composites», Martin, Simon, Fabian, Christian Bauer, Markus, Laura, Christian Bethke et Andreas pour leur aide et support durant mon séjour.

Je tiens à remercier tous les membres de l'ICMPE qui m'ont apporté leurs aides dans la caractérisation de mes matériaux, en particulier Tina Modjinou, Séna Hamadi et Laurent Michely. Je remercie aussi Rémy Pires pour les observations effectuées au MEB, ainsi qu'Eva de Carvalho pour son aide lors de la synthèse des molécules.

Je remercie tous mes collègues de laboratoire et en particulier Pauline, Viera, Laura, Louise, Hien, Fannie, Marion, Bao et Trung. Je n'ai passé que d'agréables moments en leur compagnie et cela a grandement contribué à ma motivation et mon intérêt pour la réalisation de cette thèse.

Un grand merci à ma famille pour son soutien et la confiance qu'elle a eue en moi. Une famille aimante et engagée dans et pour la réussite d'une personne reste la clef de voûte de tout succès.

Index des nomenclatures

APTMS	Amino triméthoxysilane
BAF	2,5-bis(aminométhyl)furane
BOF	Diépoxy 2,5-bis[(2-oxiranylméthoxy)méthyl]-furane
BPA	Bisphénol A
BTDA	Dianhydride benzophénone-3,3', 4,4'-tétracarboxylique
CHDB	Anhydride 1,2-cyclohexanedicarboxylique
CH ₃ -DFDA	5,5'-éthylidènedifurfurylamine
DA-AE	Di-amine allyl eugénol
DA-LIM	Di-amine limonène
DCH	1,2-diaminocyclohexane
DDA	1,10-décane diamine
DDM	Diaminodiphénylméthane
DDS	4,4'-diaminophénylsulfone
DETA	Diéthylènetriamine
DFDA	5,5'-méthylènedifurfurylamine
DGEBA	Diglycidyl Ether de Bisphénol A
DGEI	Ether diglycidylique d'isosorbide
DGEVA	Ether diglycidylique de l'alcool vanillylique
DHAVA	Dihydroxyaminopropane d'alcool vanillylique
DMAN	3,4-diméthoxyaniline
DMPA	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone
ECN	Epoxy crésol novolaque
ECH	Epichlorhydrine
ECO	Huile de colza époxydée
EDA	Ethylène diamine
EHO	Huile de chanvre époxydée
EKO	Huile de karanja époxydée
ELO	Huile de lin époxydée
EPN	Epoxy phénol novolaque
ESO	Huile de soja époxydée
GEC	Ether glycidylique de catéchine
GEGA	Dérivé glycidylique de l'acide gallique
GEGTE	Dérivé d'éther glycidylique de l'extrait de thé vert
GDGE	Glycérol époxydé
HMDA (1,6-HDA)	Hexaméthylène diamine
IPDA	Isophorone diamine
ISODA	Isosorbide diamine
m-CPBA	Acide métachloroperbenzoïque
MDVA	Divanillylamine méthylée
MHHPA	Anhydride méthylhexahydrophthalique

MLO	Huile de lin maléinisée
MNA	Anhydride méthylnadique
MTHPA	Anhydride méthyltétrahydrophthalique
MVDO	Divanillyloxime
MXDA	m-xylènediamine
PA	Anhydride phtalique
PACM	4,4-diaminodicyclohexylméthane
PAN	Polyacrylonitrile
PET-F	Fibres de polyéthylène téréphtalate
PP-F	Fibres de polypropylène
RE	Diglycidyl éther de résorcinol
TETA	Triéthylène triamine
TetraGEDVA	Tétraglycidyléther de l'alcool divanillylique
TGD	Triéthylène glycol diamine
TMDA	Tétraméthyléthylènediamine
1,4-BDA	1,4-butane diamine (putrescine)
1,6-HDO	1,6-hexanediol
5-HMF	5-(Hydroxyméthyl)furfural
1,5-PDA	pentaméthylènediamine (cadavérine)
1,8-ODA	1,8-octane diamine

Abréviations principales

AHEW	Poids équivalent en hydrogène
ATG/TGA	Analyse thermogravimétrique
CMC	Composites à matrice céramique
CMR	Cancérigène, mutagène et reprotoxique
CNC	Nanocristaux de cellulose
DMA	Analyse mécanique dynamique
D_{res}	Constante de couplage dipolaire résiduel
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DQ	Double Quanta
ECHA	Agence européenne des produits chimiques
EEW	Poids équivalent d'époxydes
FR	Additifs ignifuges
G_{IC}	Taux de restitution d'énergie critique en mode I
HM	Haut Module
HRR	Heat Release Rate (Débit calorifique)
HT	Haute Ténacité
K_{IC}	Facteur d'intensité de contrainte critique en mode I
M_c	Masse molaire entre nœuds de réticulations
MEB/SEM	Microscopie électronique à balayage
MMC	Composites à matrice métallique
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PCFC	Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter
pHRR	Peak of heat release rate
PMC	Composites à matrice polymère
PRFC	Polymères renforcés par des fibres de carbone
RF	Radiofréquences
RMN/NMR	Résonance magnétique nucléaire
RTM	Moulage par transfert de résine
THR	Total Heat Release (taux de dégagement total de chaleur)
TTT	Temps-Température-Transformation
VARI	Infusion des résines assistées sous vide
V_v	Taux de porosité

Table des matières

Introduction Générale	1
Références	4
Chapitre I: Etat de l'art sur les résines époxy/amine biosourcées	7
I.1. Résines époxy/amine	9
I.1.1. Mécanisme de réticulation	9
I.1.2. Stœchiométrie	11
I.1.3. Formation du réseau	12
I.1.4. Principaux monomères époxydes d'origine pétrosourcée.....	15
I.1.4.1. Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA).....	15
I.1.4.2. Résines époxy à haute fonctionnalité	16
I.1.5. Prépolymères époxy biosourcés	19
I.1.5.1. Huiles végétales	19
I.1.5.2. Phénols et polyphénols	29
I.1.5.3. A partir d'autres ressources naturelles	32
I.1.6. Durcisseurs aminés d'origine pétrosourcée	39
I.1.7. Durcisseurs aminés biosourcés.....	40
I.1.7.1 Amines aliphatiques	40
I.1.7.2. Amines aromatiques.....	42
I.1.7.3. Autres amines biosourcées.....	48
I.2. Caractérisations des résines.....	49
I.2.1. Mobilité moléculaire et transitions secondaires et principales.....	49
I.2.2. Effet de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques	50
I.2.3. Propriétés de ténacité des époxy/amine	52
I.3. Composites à base de résines époxy/amine	53
I.3.1. Constituants d'un composite	54
I.3.1.1. Matrice	54
I.3.1.2. Renfort.....	55
I.3.1.3. Interface.....	60
I.3.2. Mise en œuvre des composites	60
I.3.2.1. Pré-imprégnés.....	60
I.3.2.2. Moulage par Transfert de Résine (RTM).....	61
I.3.2.3. Infusion des résines assistées sous vide (VARI)	62
I.3.3. Composites biosourcés.....	62

I.4. Conclusion	65
I.5. Références	66
Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugéno l et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcino l	81
II.1. Introduction.....	83
II.2. Elaboration des résines DGEBA/HMDA.....	85
II.2.1. Optimisation du traitement thermique pour l'élaboration de la résine	85
II.2.2. Propriétés thermomécaniques de la résine DGEBA/HMDA.....	89
II.2.3. Ténacité de la résine DGEBA/HMDA.....	92
II.2.3. Stabilité thermique et résistance au feu	93
II.3. Résines époxy à base de résorcino	95
II.3.1. Abstract	96
II.3.2. Introduction	97
II.3.3. Experimental Section	98
II.3.3.1. Materials.....	98
II.3.3.2. Synthesis of Diamine-Limonene, DA-LIM	98
II.3.3.3 Synthesis of Diamine-Allyl Eugenol, DA-AE.....	99
II.3.3.4. Epoxy-amine resin formulation.....	99
II.3.3.5. Characterization	100
II.3.4. Results and Discussion	102
II.3.4.1. Synthesis of Diamine Limonene (DA-LIM) and Aromatic Diamine- Allyl Eugenol (DA-AE)	102
II.3.4.2. Curing of the Epoxy Amine Resins.....	106
II.3.4.3. Epoxy Amine Thermosets Dynamic Mechanical Properties	107
II.3.4.4. Flexural and Fracture Toughness Behavior.....	109
II.3.4.5. Thermal Stability of Cured Epoxy Resins	112
II.3.4.6. Flammability Properties.....	113
II.3.5. Conclusion	114
II.3.6. Acknowledgement	115
II.3.7. Supporting Information.....	116
II.3.8. References	118
II.4. Comparaison DGEBA/HMDA et RE/HMDA.....	124
II.5. Conclusion	128
II.6. Références	129

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des composites à matrice époxy/amine biosourcées renforcées par des fibres de carbone recyclées	135
III.1. Introduction.....	137
III.2. Composites époxy/amine biosourcés renforcés par des fibres de carbone recyclées	139
III.2.1. Abstract	139
III.2.2. Introduction	140
III.2.3. Materials and Processing.....	142
III.2.3.1. Chemical and fibers	142
III.2.3.2. Composite Processing by Vacuum Assisted Resin Infusion	143
III.2.4. Experimental Methods	143
III.2.4.1. Rheology Measurements	143
III.2.4.2. Thermogravimetric Analyses	144
III.2.4.3. Composites Density Determination	144
III.2.4.4. Dynamic Mechanical Analysis	144
III.2.4.5. Mechanical Characterization	145
III.2.4.6. Scanning Electron Microscope	145
III.2.5. Results and Discussion	145
III.2.5.1. Neat Resins Rheological Behavior	145
III.2.5.2. Composite Processing and Thermogravimetric Characterization	147
III.2.5.3. Molecular Mobility by DMA.....	149
III.2.5.4. Composites Mechanical Behavior	150
III.2.6. Conclusion	155
III.2.7. Funding.....	155
III.2.8. Acknowledgement	155
III.2.9. Supporting Information.....	156
III.2.10. References	156
III.3. Comparaison entre thermodurcissables époxy/amine renforcés par des fibres de carbone recyclées avant et après traitement chimique.....	162
III.3.1. Analyses thermogravimétriques et densité.....	162
III.3.2. Analyse mécanique dynamique	164
III.3.3. Comparaison des comportements mécaniques des composites	164
III.3.4. Calcul théorique du module élastique	167
III.3.5. Surfaces de rupture – Etude par microscopie électronique à balayage	168
III.4. Conclusion	169

III.6. Références	170
Chapitre IV : Etude de la structure chimique des résines époxy/amine par RMN du Solide	173
IV.1. Introduction	175
IV.2. Principe de la RMN du Solide	176
IV.3. RMN du Solide pour les réseaux réticulés	177
IV.4. Influence de la structure chimique sur le comportement thermo-mécanique des résines Resorcinol/Jeffamines	181
IV.4.1. Abstract	181
IV.4.2 Introduction.....	182
IV.4.3. Results and Discussion	183
IV.4.3.1. Thermomechanical Analyses	183
IV.4.3.2. Time Domain ¹ H DQ NMR Characterization	185
IV.4.3.3. Multiscale Experimental Approach	190
IV.4.4. Conclusion	192
IV.4.5. Supporting Information.....	193
IV.4.5.1. experimental section.....	193
IV.4.5.2. Experimental techniques.....	194
IV.4.5.3. Time Domain 1H DQ Solid State NMR.....	194
IV.4.6. Acknowledgements.....	195
IV.4.7. References.....	195
IV.5.Conclusion.....	197
IV.6. Références	198
Conclusion générale.....	203

Introduction Générale

Le terme "développement durable" est évoqué pour la première fois en 1987 par la Commission Mondiale des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement (CMED) dans son rapport intitulé "Notre avenir à tous", également connu sous le nom de "rapport Brundtland" (1). Le développement durable est défini comme "un mode de développement qui répond aux besoins des générations présentes, sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs". Comme le montre la Figure 1, le concept de développement durable vise à atteindre un équilibre entre les besoins sociaux, économiques et environnementaux.



Figure 1 : Les trois sphères du développement durable (2)

Toutes ces préoccupations sociales, sanitaires, économiques et environnementales conduisent à des politiques de marché et des réglementations juridiques plus écologiques et plus strictes en matière de durabilité. Parmi celles-ci, l'idée d'une bio-économie circulaire est présentée comme une solution viable et souhaitable. Les enjeux économiques liés à la valorisation des molécules naturelles favorisent particulièrement l'utilisation de la biomasse comme source de molécules plateformes et également des molécules provenant de ressources marines, de l'agriculture, de l'alimentation et de la sylviculture. C'est dans cette perspective que les produits biosourcés sont aujourd'hui en plein essor. En 2010, le volume du marché européen des produits biosourcés représentait 28 milliards d'euros, ce montant devrait atteindre 57 milliards d'euros en 2020 (source : Commission européenne, 2013).

L'omniprésence ainsi que le besoin croissant des matériaux dans notre société ont contribué aux continus progrès dans ce domaine. Parmi ceux-ci, les composites à matrice thermodurcissable occupent une place privilégiée car ils ont de nombreuses applications dans des secteurs industriels variés tels que l'aérospatiale, l'automobile, la marine, le bâtiment et le sport. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés mécaniques avec une faible densité, une grande

résistance à la corrosion, une bonne stabilité dimensionnelle et un faible coût d'assemblage (3). Cependant, ils génèrent une importante quantité de déchets pendant leur fabrication et leur fin de vie car ces matériaux sont difficilement recyclables. De plus, la majorité des monomères utilisés pour former ces composites sont essentiellement d'origine fossile impliquant ainsi une relative dépendance pétrolière lors de leur élaboration. A cet effet, les sociétés actuelles soulignent l'importance de la transition d'une économie essentiellement basée sur le pétrole vers les énergies renouvelables, pour établir un futur durable et respectueux de l'environnement.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet scientifique de l'I-SITE FUTURE, centré sur le thème des « Villes de Demain » plus précisément dans les domaines de la construction et des infrastructures. Parmi les matrices thermodurcissables utilisées dans la conception de la ville durable, il existe deux grandes familles : la première comprend les résines phénoliques qui sont issues de la synthèse du phénol et du formaldéhyde. La deuxième famille comprend les résines époxy. Les propriétés mécaniques des composés phénoliques sont, en général, un peu plus faibles que celles des époxydes, d'où l'orientation de ce projet vers les résines époxy pour des applications à hautes performances. Actuellement, plus de 70% des polymères époxy sont préparés à partir de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) (4). Toutefois, sa fabrication est basée sur le bisphénol A, monomère pétrosourcé dont la toxicité est avérée. Le DGEBA est souvent associé à une amine également pétrosourcée pour former le réseau tridimensionnel. De ce fait, le principal enjeu est donc de trouver des voies alternatives d'accès à des résines époxy/amine totalement biosourcées, sans bisphénol A, tout en conservant les mêmes propriétés mécaniques. Ces travaux se positionnent donc comme une alternative puisqu'ils sont conformes aux principes de la chimie verte, qui visent à concevoir des produits techniquement et économiquement réalisables tout en minimisant la production de pollution à la source et les risques pour la santé humaine et l'environnement. Ainsi, l'objectif de cette thèse est le développement de composites époxy/amine 100% biosourcés.

Les résines sont ensuite testées en tant que matrices renforcées avec des fibres de carbone recyclées en vue d'obtenir des composites à faibles empreinte carbone et à forte valeur ajoutée. La récupération et l'utilisation des fibres de carbone recyclées permettent, en effet, de les remettre sur la voie de l'économie circulaire.

La stratégie adoptée pour atteindre cet objectif s'appuie sur trois axes majeurs:

- La conception et la synthèse de matrices époxy/amine complètement biosourcées
- L'élaboration et la caractérisation des composites renforcés par des fibres de carbone recyclées
- L'étude de l'influence de la structure du prépolymère biosourcé et des agents de réticulation sur les propriétés du matériau

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres pour développer les trois axes mentionnés précédemment. Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les avancées récentes dans le domaine des résines époxy/amine issus de ressources renouvelables et également sur les systèmes époxy conventionnels, ainsi les mécanismes de réticulation. Différentes alternatives biosourcées aux résines époxy et durcisseurs aminés sont présentées et leurs particularités discutées. Il s'ensuit ensuite une brève présentation des composites et de leurs constituants à savoir la matrice et les renforts, tout en exposant l'avantage de l'utilisation des fibres de carbone recyclées. Trois mises en œuvre des composites sont abordées et les modèles de prédiction des modules des composites sont détaillés.

Le manuscrit s'articule, par la suite, autour de trois autres chapitres, présentés sous forme d'articles parus (ou acceptés) dans des revues internationales à comité de lecture et complétés avec des résultats complémentaires en fin de chapitre.

Le second chapitre est dédié à la synthèse de deux synthons di-aminés biosourcés à base de D-Limonène et d'eugénol. Des réactions de modification chimiques sont nécessaires pour introduire des groupements aminés sur ces deux synthons. Ces derniers sont utilisés en tant que durcisseurs pour réticuler un monomère époxy biosourcé commercial, le résorcinol diglycidyl éther (RE) et ainsi obtenir deux résines 100% biosourcées. Une troisième résine biosourcée est également formulée à partir de RE réticulé avec l'hexaméthylène diamine (HMDA). Cette amine peut être à la fois pétrosourcée et biosourcée. Ces trois résines époxy/amine biosourcées sont caractérisées mécaniquement et thermiquement et sont comparées avec une résine standard à base de DGEBA.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des composites époxy/amine à partir des résines biosourcées obtenues précédemment et renforcées par des fibres de carbone recyclées *via* le procédé de l'infusion des résines liquides sous vide (VARI). Deux types de fibres sont étudiées: les fibres de carbone recyclées et celles qui ont subi par la suite un traitement chimique. Des tests de compression, de traction et de flexion trois-points sont effectués pour positionner les composites 100% biosourcés par rapport aux composites à base de DGEBA. Cette étude a été menée dans le Laboratoire d'Ingénierie des Polymères (Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe) à l'Université de Bayreuth, en Allemagne.

Enfin, le dernier chapitre aborde les relations entre la microstructure et les propriétés macroscopiques en couplant les analyses par la RMN du solide avec les analyses mécaniques dynamiques.

Références

1. World Commission on Environment and Development. Our Common Future (Brudtland Report). Oxford, **1987**.
2. Partoune, C.; Ericx, M. Le développement durable - analyse critique. Actualisé en septembre **2011**, Diversité culturelle, répertoire d'outils créés par les formateurs de l'Institut d'Eco-Pédagogie (IEP).
3. Mukbaniani, O. V.; Balkoese, D.; Susanto, H.; Haghi, A. K. Composite Materials for Industry, Electronics, and the Environment: Research and Applications. Apple Academic Press Inc., **2020**.
4. Pham, H. Q.; Marks, M. J. Epoxy Resins. Encyclopedia of Polymer Science and Technology: *John Wiley & Sons, Inc.*, **2002**.

Chapitre I: Etat de l'art sur les résines époxy/amine biosourcées

I.1. Résines époxy/amine

Les prépolymères époxy contiennent au moins deux groupes époxy (ou oxiranes) (1). Un groupe époxy est un éther cyclique contenant deux atomes de carbone et un atome d'oxygène (Figure I.1). En raison de la nature très tendue du cycle, le groupe époxy est très réactif, ce qui le rend intéressant pour le processus de polymérisation.

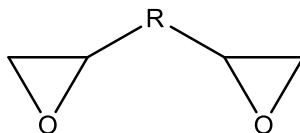


Figure I.1: Structure chimique d'un prépolymère époxy.

Les prépolymères époxy forment des réseaux en présence de durcisseurs. Les amines sont les durcisseurs les plus utilisés en raison de leur nucléophilie, ce qui leur confère une grande réactivité (2). Ces réactions de condensation permettent à la fois l'extension et la réticulation des chaînes.

Ces méthodes de durcissement ont été décrites pour la première fois par Schlack et Farbenindustrie en 1938 (3) puis par Castan en 1943 (4). Le procédé a ensuite été exploité par la société bâloise Ciba S.A., l'un des principaux producteurs mondiaux de résines.

Les résines époxy présentent une grande rigidité, une résistance mécanique, une bonne stabilité thermique, une résistance chimique, une isolation électrique, une compatibilité avec un grand nombre de matériaux et un retrait moins important que les autres types de résines (5) (6). De plus, les systèmes époxy sont capables de réticuler à température ambiante ou élevée, et ne nécessitent qu'une pression minimale pendant le durcissement. Les époxydes peuvent donc être formés dans de nombreuses conditions, y compris à l'extérieur (7).

I.1.1. Mécanisme de réticulation

Les amines primaires peuvent réagir en deux étapes avec les époxydes pour former un polymère réticulé, comme le montre la Figure I.2. La première réaction entre une amine et un époxyde conduit à la formation d'une amine secondaire qui peut de nouveau réagir avec un groupe époxy. L'ouverture de ces deux époxydes conduit à la formation de deux groupements hydroxyles (Figure I.2). Cette réaction est exothermique et irréversible (8) (9) (10) (11).

Les fonctions hydroxyles créées ont un effet catalytique sur la réaction époxy/amine par la formation d'un complexe trimoléculaire qui facilite alors l'ouverture du cycle époxy (12) (13) (14) (15).

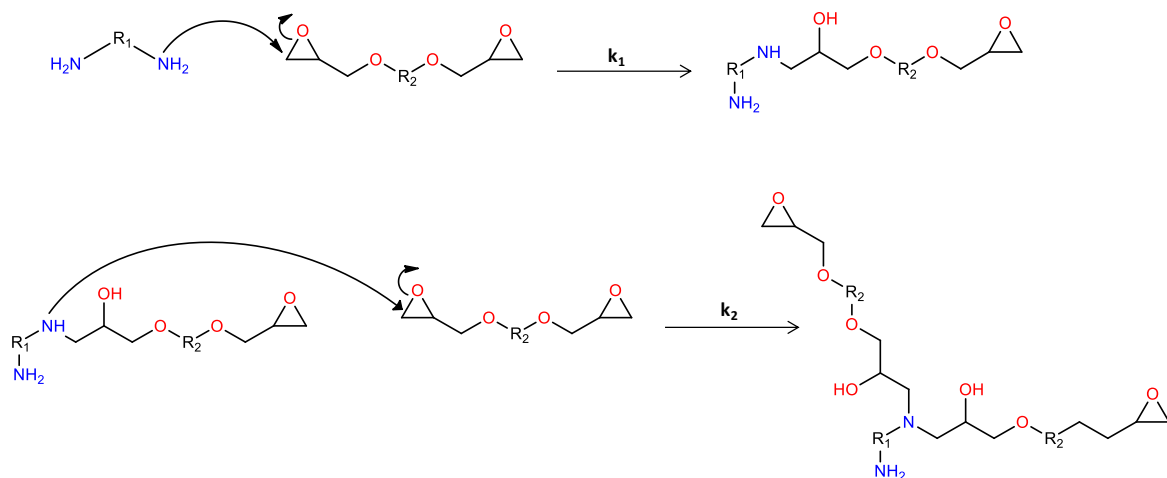


Figure 1.2: Mécanisme des réactions époxy/amine.

La réaction d'éthérification (Figure 1.3) s'effectue entre un groupement époxy et un groupement hydroxyle initialement présent dans le prépolymère.

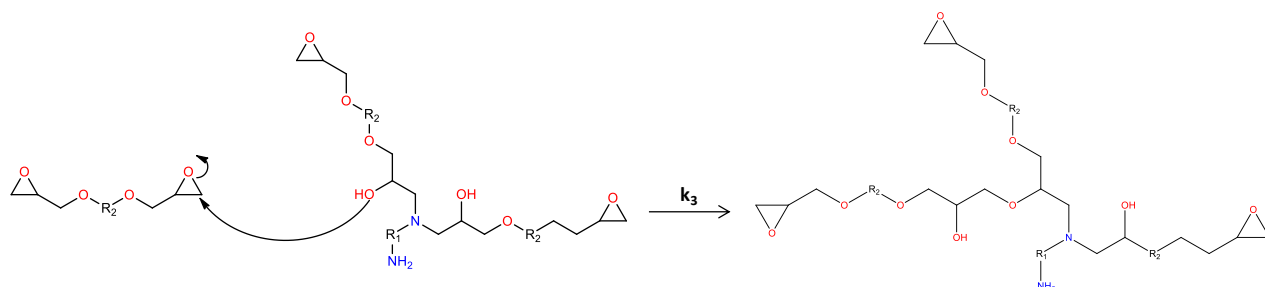


Figure 1.3: Mécanisme d'éthérification.

Sans catalyseur, le mécanisme d'éthérification a peu de chances de se produire. Cette étape est favorisée par un excès d'époxy (16) et lorsque toutes les amines primaires et secondaires ont réagi (17). La résine époxy/amine possède une structure très réticulée et fait partie des polymères thermodurcissables (Figure 1.4).

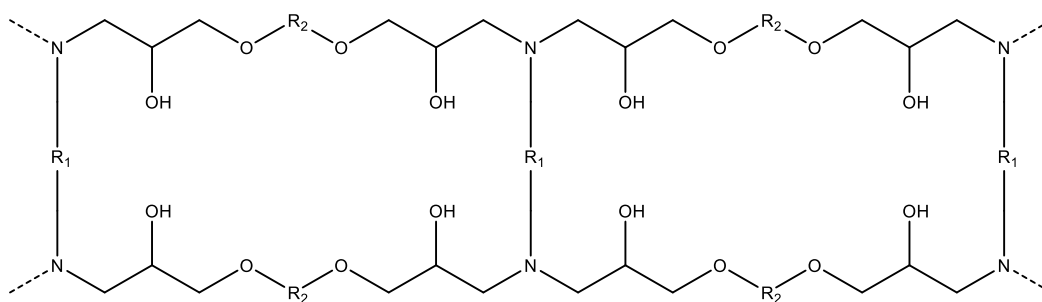


Figure 1.4: Réseau époxy/amine.

Sans excès d'époxyde et sans catalyseur, la réaction ayant la vitesse la plus élevée est la réaction avec l'amine primaire. La deuxième réaction avec l'amine secondaire est moins rapide (18), et la réaction d'éthérification aura lieu plus lentement que les deux autres (19). Les constantes de vitesse de réticulation époxy/amine sont classées de la façon suivante: $k_1 > k_2 \gg k_3$.

La nature des époxys et des durcisseurs influencent également la vitesse de réaction. Les agents de durcissement et les résines de faibles masses molaires sont plus réactifs et produisent des structures plus denses que les amines et les résines de hautes masses molaires. Suivant la nature des amines, les valeurs des rapports de constantes de vitesse sont comprises entre 0,2 et 1,2 (Tableau I.1).

Tableau I.1: Rapport k_2/k_1 pour différentes amines (8).

	k_1/k_2
Amines aliphatiques	0,8 – 1,2
Amines cycloaliphatiques	0,5 – 0,8
Amines aromatiques	0,2 – 0,4

I.1.2. Stœchiométrie

Les époxydes et les agents de réticulation sont généralement utilisés en quantités stœchiométriques (8). Dans ce cas, le nombre de mole de fonctions époxyde est égal au nombre de mole de fonctions amines.

$$n_e \times f_e = n_a \times f_a \quad (\text{Equation I.1})$$

Avec n_e et n_a les nombres de moles de l'époxy et du durcisseur aminé, f_e et f_a sont les fonctionnalités de l'époxy et du durcisseur. La fonctionnalité du durcisseur est égale au nombre d'atomes d'hydrogène portés par l'azote.

L'Equation I.1 peut s'écrire de la forme suivante :

$$\frac{m_e}{M_e} \times f_e = \frac{m_a}{M_a} \times f_a$$
$$m_a = \frac{m_e}{M_e} \times f_e \times \frac{M_a}{f_a} \quad (\text{Equation I.2})$$

Avec m_e et m_a les masses (en g) du monomère époxy et du durcisseur et M_e et M_a les masses molaires (en g/mol) du monomère époxy et du durcisseur.

On définit le poids équivalent d'époxydes (EEW) et le poids équivalent en hydrogène porté par l'amine (AHEW) par :

$$EEW = \frac{M_e}{f_e} \quad \text{et} \quad AHEW = \frac{M_a}{f_a}$$

L'EEW et l'AHEW correspondent à la quantité de monomères en grammes contenant un équivalent d'époxyde et un équivalent d'hydrogène (20). Ils sont exprimés en poids équivalent (g/mol ou g/eq).

Par conséquent l'Equation I.2 peut se mettre sous la forme :

$$m_a = \frac{AHEW}{EEW} \times m_e \quad \text{(Equation I.3)}$$

Pour 100 g de monomère époxy, la quantité stœchiométrique de durcisseur à utiliser lors de la formulation des résines époxy (exprimée en phr) est déterminée de la façon suivante :

$$\text{Quantité d'amine (phr)} = \frac{AHEW}{EEW} \times 100 \quad \text{(Equation. I.4)}$$

I.1.3. Formation du réseau

Quatre phénomènes se produisent pendant la réaction de polymérisation des thermodurcissables : la gélification, la vitrification, la réticulation et la dégradation. Ils se caractérisent par des changements de viscosité dans le temps et des modifications de la structure macromoléculaire.

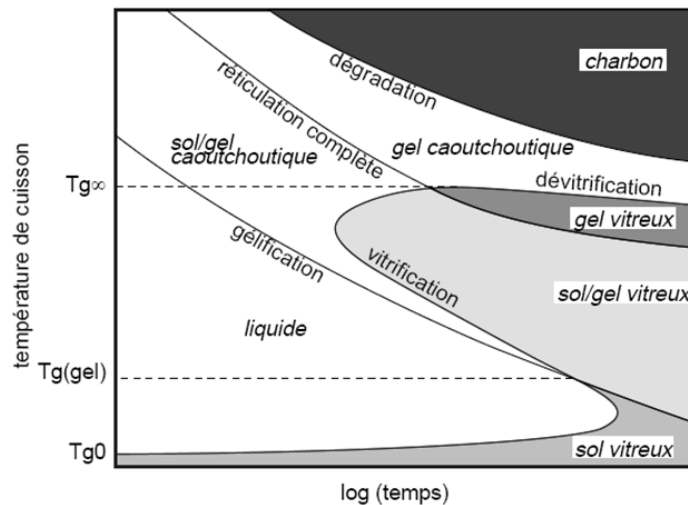


Figure I.5: Diagramme TTT d'un polymère thermodurcissable (8).

La Figure I.5 illustre les principales caractéristiques du processus de réticulation dans le diagramme TTT (Temps-Température-Transformation). Le diagramme TTT montre la durée du temps de réaction nécessaire pour atteindre un certain stade de l'évolution du réseau à une température donnée (21) (22). De cette façon, le diagramme TTT sert de "feuille de route" aidant

à définir de nombreux paramètres lors de formulation de résines thermodurcissables. Trois températures critiques sont marqués sur le diagramme: T_{g0} qui est la température de transition vitreuse du mélange de résine n'ayant pas réagi ; $T_{g\infty}$ la température de transition vitreuse de la résine entièrement durcie (T_g maximale); et $T_{g(\text{gel})}$ la température à laquelle la gélification et la vitrification se produisent simultanément (8).

Chaque événement a des implications importantes pour l'architecture du réseau moléculaire et sert de limite pratique divisant le processus de formation du réseau en plusieurs phases distinctes.

L'évolution de la structure du réseau au cours de la réaction de réticulation peut être représentée schématiquement par la Figure I.6.

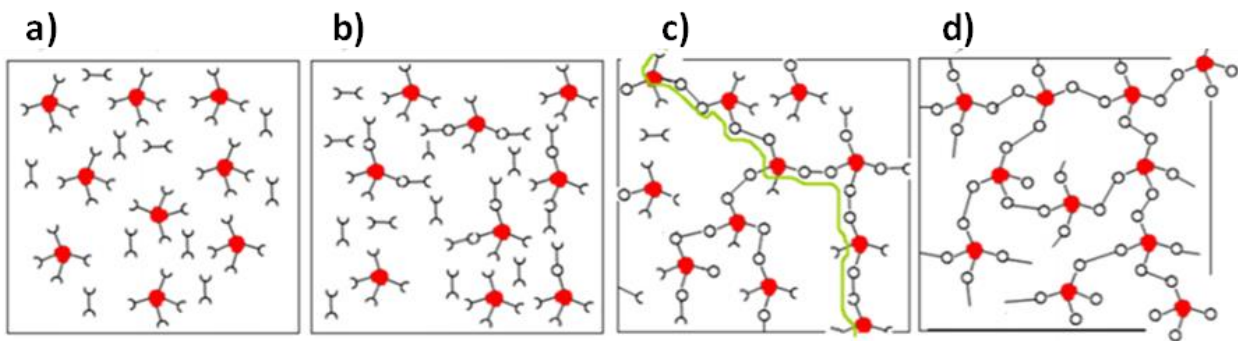


Figure I.6: Schéma de l'évolution de la structure chimique au cours de la réticulation : a) prépolymère et durcisseur, b) oligomères linéaires/ramifiés, c) transition sol/gel, d) réseau réticulé (23).

- Gélification:

Le point de gélification marque l'apparition du réseau, induisant une augmentation des chaînes élastiquement actives (chaînes macromoléculaires faisant partie du réseau). Ceci correspond à la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique. Dans la première phase de la gélification, la croissance du réseau est caractérisée par la réaction des monomères pour former des oligomères. Le système est encore liquide car il n'y a pas encore de réseau pour restreindre la diffusion. La viscosité du système augmente considérablement pendant cette phase de la réaction en raison de la formation de fragments de masse molaire de plus en plus importante, diminuant peu à peu la mobilité des chaînes. Ce point marque l'apparition des macromolécules et le système se gélifie (24). A ce stade, le système est constitué d'une fraction de gel insoluble et d'une fraction soluble composée d'espèces de faibles poids moléculaire et de monomères n'ayant pas encore réagi. Le taux de conversion atteint à la gélification dépend principalement de la fonctionnalité, de la proportion des monomères époxy et du durcisseur ainsi que de leur réactivité (8).

- Vitrification:

La vitrification correspond à la transformation réversible d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux, ce qui s'accompagne d'une importante chute de la mobilité moléculaire. En effet, à mesure que la réaction se poursuit et que la densité de réticulation du système augmente, la diffusion des réactifs commence à être limitée jusqu'à ce que même le monomère n'ayant pas réagi soit incapable de diffuser à travers le réseau. La réaction est contrôlée par la diffusion (25). Contrairement à la gélification qui dépend totalement de la conversion de la réaction, la vitrification dépend de la température. La température de transition vitreuse (T_g) augmente au fur et à mesure de la conversion. Ainsi, on peut définir la T_g maximale pour le système réticulé. Un chauffage au-delà de la température de transition vitreuse est nécessaire pour entraîner une conversion totale. La relation entre l'avancement de la réaction et la température de transition vitreuse est proposée par l'équation de DiBenedetto, modifiée ensuite par Pascault et Williams (26) :

$$T_g = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_g)\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x} \quad \text{(Equation I.5)}$$

λ représente un paramètre compris entre 0 et 1, qui dépend du système étudié. Le degré de conversion x (également appelé avancement) est défini par l'équation suivante:

$$x = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH}{dT} dT}{\Delta H_t} \quad \text{(Equation I.6)}$$

Cette équation exprime la fraction de chaleur dégagée par la réaction par rapport à la chaleur totale dégagée par la réaction. La valeur de x évolue donc entre 0 et 1.

- Réticulation complète:

La courbe de réticulation complète du diagramme TTT représente le temps nécessaire pour qu'à chaque température de cuisson T_g atteigne $T_{g\infty}$. Le réseau est réticulé même si un certain nombre de fonctions n'ont pas réagi (8).

- Dégradation:

A des températures élevées, la dégradation thermique peut entraîner une dévitrification qui se traduit par une diminution de la T_g et qui devient inférieure à la température de cuisson. Ceci se traduit par une diminution de la réticulation et/ou la formation de plastifiants. Un gel viscoélastique se forme alors. La dégradation peut également entraîner la volatilisation des plastifiants de faible poids moléculaire. Les réactions de durcissement et de dégradation thermique sont parfois en concurrence et il est donc nécessaire d'obtenir des polymères ayant des T_g élevée à partir d'un traitement à basse température pour éviter toutes ces réactions de dégradations (22).

Il est essentiel de mettre au point un processus de traitement approprié pour chaque système afin d'obtenir les performances optimales. Les paramètres importants sont la température de durcissement (T_d) et la vitesse de chauffage: si la T_d est trop faible, une vitrification peut se produire avant la gélification et les réactions peuvent ne pas être complètes, ce qui se traduit par de mauvaises propriétés. Les résines époxy et les agents de durcissement doivent être soigneusement mélangés avant le point de gélification, car l'augmentation rapide de la viscosité au point de gélification empêche un mélange homogène de réactifs, ce qui peut entraîner des inhomogénéités et des défauts dans le réseau.

I.1.4. Principaux monomères époxydes d'origine pétrosourcée

Nous allons détailler les époxys qui sont les plus utilisés aujourd'hui, c'est à dire le DGEBA, le DGEBF, les novolacs et l'éther glycidyle de tétraphénoléthane.

I.1.4.1. Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA)

Le bisphénol A est un solide incolore préparé par réaction du phénol et de l'acétone (Figure I.7). Comme le phénol et l'acétone sont facilement disponibles, la synthèse de cet intermédiaire est relativement peu coûteuse.

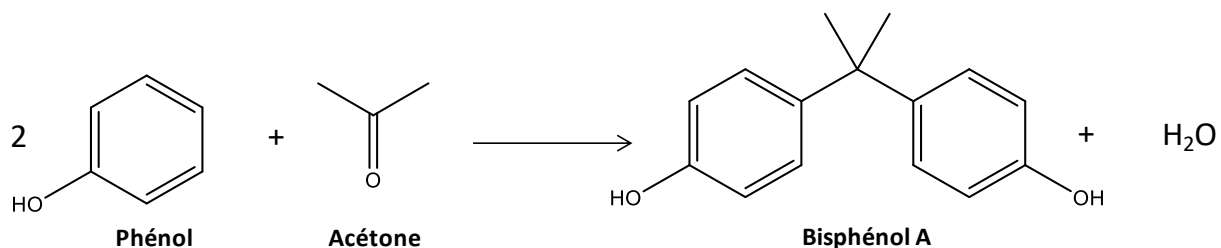


Figure I.7 : Synthèse du Bisphénol A, BPA.

Aujourd'hui, près de 75% de la production mondiale de prépolymères époxy (27) est basée sur la condensation du bisphénol A et l'épichlorhydrine (ECH) pour former la résine de diglycidyl éther de bisphénol A ou DGEBA (Figure I.8).

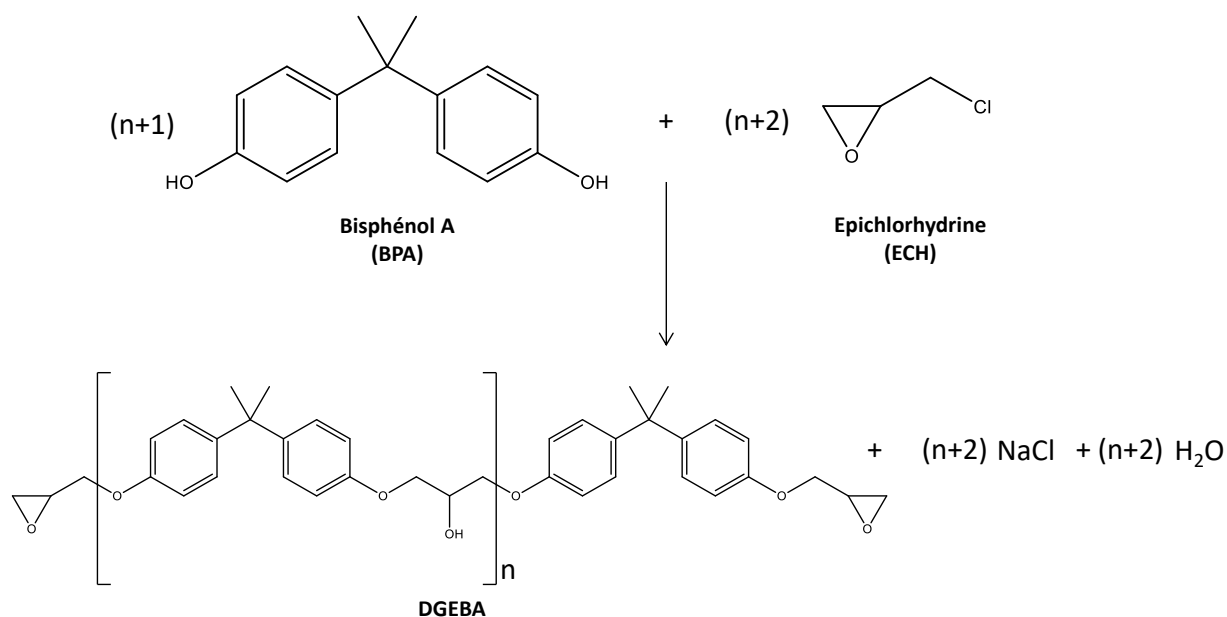


Figure I.8 : Synthèse du DGEBA (8).

La résine époxy qui en résulte est un liquide de consistance mielleuse. La masse molaire du DGEBA varie en fonction du ratio épichlorhydrine/bisphénol A. La viscosité du DGEBA dépend de sa masse molaire. Le prépolymère est liquide si n est inférieur à 1, il sera très visqueux si n est inférieur à 1,5 et il sera sous forme solide si n est supérieur à 1,5 (8). Les résines liquides commerciales ($n \approx 0,2$) peuvent recristalliser au stockage. Pour empêcher ceci, on ajoute lors de la synthèse jusqu'à 30% de bisphénol F (Figure I.9) ou de bisphénol A (28).

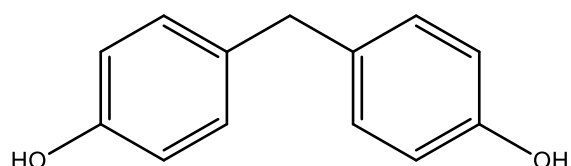


Figure I.9 : Structure du bisphénol F.

Bien que le DGEBA occupe la majorité du marché, il existe d'autres prépolymères époxy.

I.1.4.2. Résines époxy à haute fonctionnalité

- Epoxy Novolaque

Des résines époxy sont obtenues en faisant réagir une résine novolaque de faible masse molaire ($0,2 \leq n \leq 3,5$) avec l'épichlorhydrine (Figure I.10).

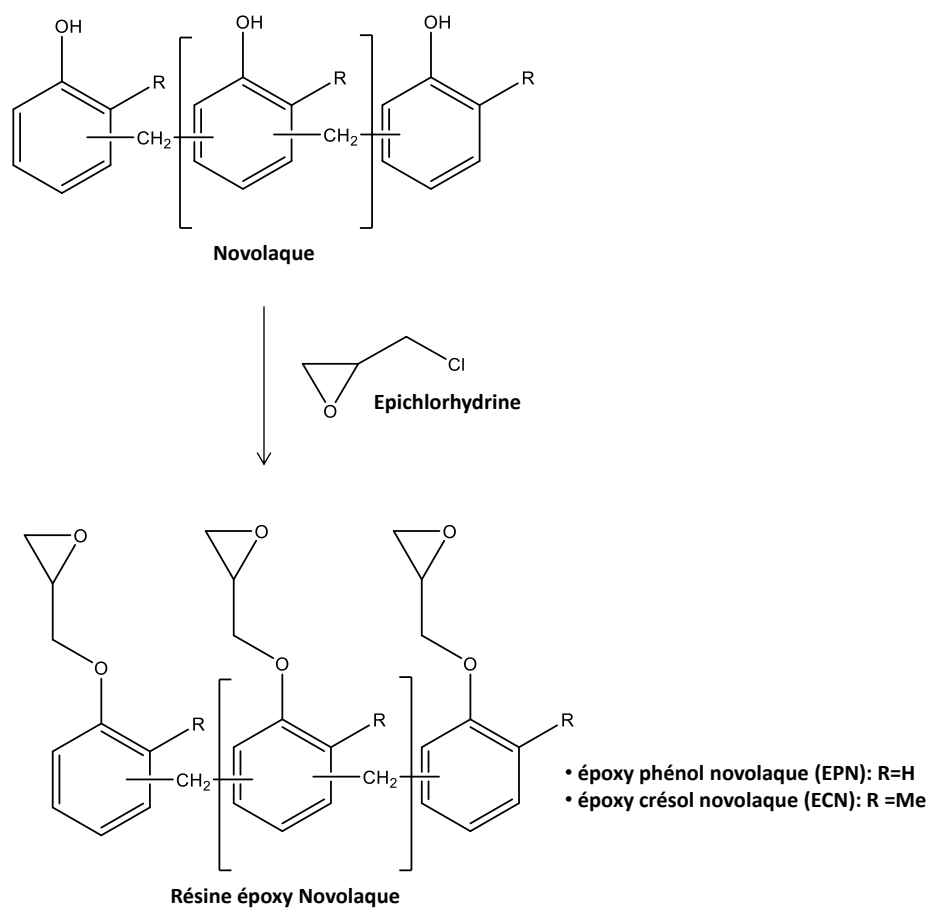


Figure I.10: Synthèse des résines époxy Novolaque.

Une époxydation partielle des groupes hydroxyles est préférable pour diminuer l'encombrement stérique qui serait alors une gêne lors de la réticulation (7).

La viscosité des résines novolaques est nettement plus élevée que celle des résines de bisphénol F ou A et par conséquent, elles sont souvent mélangées à d'autres résines époxy pour améliorer la formulation. Les résines époxy novolaques ont une fonctionnalité beaucoup plus élevée que les résines DGEBA classiques, et leur grande densité de réticulation se traduit par une plus grande résistance aux hautes températures et aux produits chimiques.

- Éther glycidyle de tétraphénoléthane

L'utilisation des résines hyper-ramifiées telles que l'éther glycidyle de tétraphénoléthane permet d'augmenter considérablement la densité de réticulation (Figure I.11). La fonctionnalité de la résine solide commerciale EPON 1031 est d'environ de 3,5 (point de fusion de 80°C) (7).

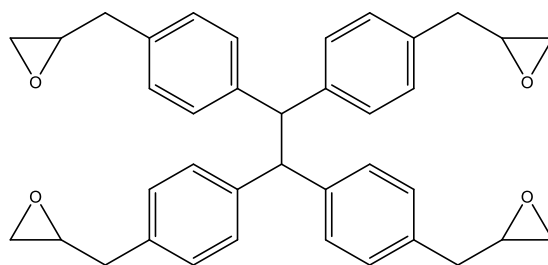


Figure I.11: Structure de l'éther glycidyle de tétraphénoléthane.

L'éther glycidyle de tétraglycidyle est généralement utilisé en mélange avec des résines liquides de plus faible masse molaire. La teneur élevée en cycles aromatiques, combinée à la polyfonctionnalité, permet une stabilité thermique accrue à haute température et une bonne résistance chimique.

L'épichlorhydrine (ECH) est utilisé pour obtenir tous ces monomères époxy. L'ECH est synthétisé en trois étapes à partir du propylène. De nouvelles méthodes industrielles de production d'ECH plus respectueuses de l'environnement ont récemment été développées à partir du glycérol. Le procédé Epicerol™, développé par Solvay en 2011, permet la synthèse directe du dichloropropanol, un produit intermédiaire, à partir du glycérol et de l'acide chlorhydrique HCl. Le dichloropropanol comprend un mélange d'isomères constitué de 1,3-dichloropropan-2-ol et de 2,3-dichloropropan-1-ol. Le premier est utilisé comme produit de départ pour la déshydrochloration en vue de la production d'épichlorhydrine (29). Le procédé mis au point par le groupe Solvay a réduit le procédé d'une étape et le nombre de coproduits chlorés (Figure I.12). Néanmoins, l'épichlorhydrine reste classée comme CMR, un agent cancérigène de catégorie 1B.

Le BPA est un perturbateur endocrinien qui peut entraîner plusieurs effets négatifs sur la santé, ce qui motive les industriels à chercher de nouveaux produits de substitution (30) (31) (32) (33) (34). Certains pays ont interdit l'utilisation du BPA dans les matériaux en contact avec les aliments. En 2011, l'Union Européenne a interdit la production de biberons contenant du BPA. La France a récemment étendu cette disposition à tout conditionnement, contenant ou ustensile comportant du bisphénol A et destiné à entrer en contact direct avec toutes les denrées alimentaires*. La substitution de l'ECH et du BPA ont fait l'objet d'un nombre croissant d'études, tant du côté académique que du côté industriel.

Dans une première partie, nous allons présenter quelques progrès significatifs dans l'utilisation des ressources renouvelables pour produire des monomères époxy biosourcés pouvant éliminer ou réduire l'utilisation du DGEBA et ensuite détailler les recherches menées pour produire des agents de réticulation aminés biosourcés.

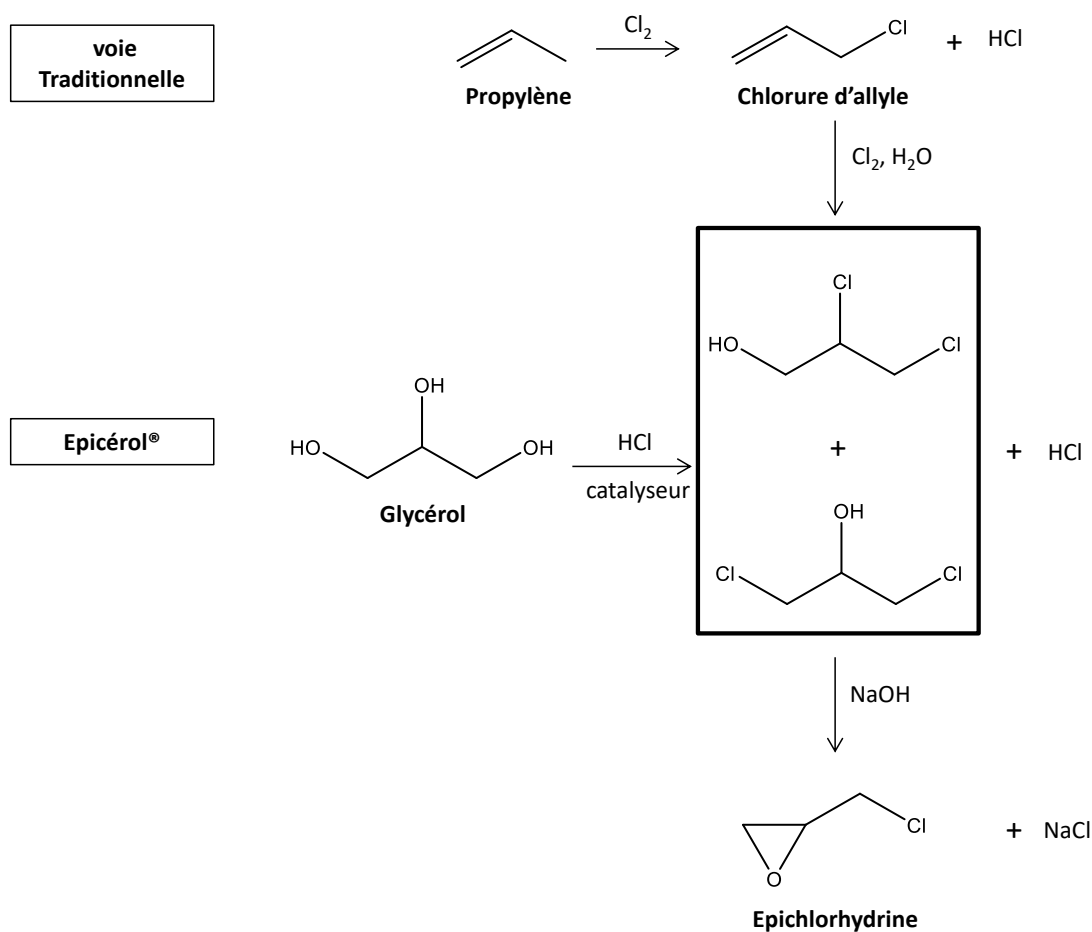


Figure I.12: Synthèse de l'épichlorhydrine par la voie traditionnelle et la voie Epicérol® (35).

I.1.5. Prépolymères époxy biosourcés

I.1.5.1. Huiles végétales

Les huiles végétales sont disponibles en grande quantité, à faible coût ce qui explique leur utilisation dans la formulation des lubrifiants, des vernis, des solvants mais aussi dans la préparation de matériaux polymères (36). Leur biodégradabilité et leur faible toxicité expliquent également l'intérêt suscité par cette matière première (37) (38).

Le cycle de vie des polymères à base d'huiles de triglycérides est indiqué sur la Figure I.13.

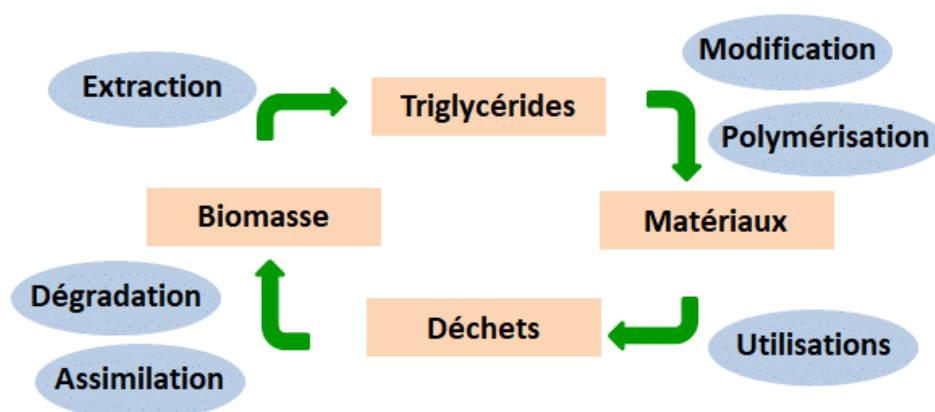


Figure I.13: Cycle de vie des polymères à base de triglycérides (39)

Les huiles végétales sont composées de triglycérides (Figure I.4). Les acides gras constitutifs des triglycérides les plus courants sont décrits dans le Tableau I.2, et représentent 94 à 96% des fractions d'huiles triglycérides. L'insaturation alcénylique et la composition en acides gras des triglycérides déterminent les propriétés physiques et chimiques des huiles (40).

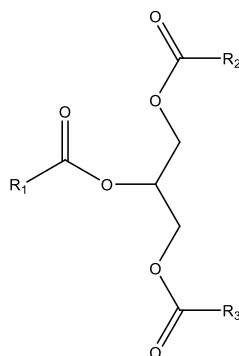


Figure I.14: Structure d'un triglycéride avec R_1 , R_2 et R_3 : Acides gras.

Pour être utilisées comme précurseurs de matériaux polymères, les huiles végétales peuvent être transformées (i) par polymérisation directe des doubles liaisons; (ii) par transformation des doubles liaisons en groupes fonctionnels qui peuvent ensuite être polymérisés; et (iii) par transformation des huiles en acides gras simples ou diglycérides qui peuvent ensuite être utilisés comme monomères de base pour la synthèse des polymères (41).

La valorisation des triglycérides est une voie très étudiée dans le domaine des matériaux polymères et nous présenterons uniquement ici les polymères de type époxy.

A l'échelle industrielle, l'époxydation des huiles consiste à les faire réagir avec un peracide (acide performique ou acide peracétique) en présence d'un catalyseur. En raison de leur faible stabilité, les peracides sont préparés *in-situ* avec le peroxyde d'hydrogène (42) (Figure I.15).

Tableau I.2: Principaux acides gras et leurs structures (43)

Acide gras	Formule	Structure
Palmitique	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
Palmitoléique	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	
Oléique	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	
Linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	
Linoléinique	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	
α-Eleostéarique	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	
Ricinéique	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	
Vernolique	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	

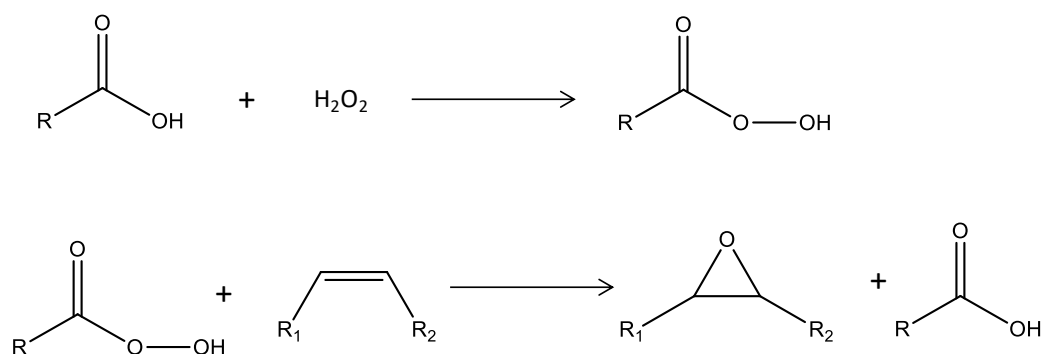


Figure I.15: Réaction d'époxydation des huiles.

- Huile de soja

Au cours de ces dernières années, de nombreuses recherches ont été développées dans le domaine des résines époxy à partir d'huile de soja (ESO), d'huile de lin époxydée (ELO), et d'autres huiles moins connues telles que celles dérivées des microalgues, l'huile de jatropha, l'huile de karanja, l'huile de tung, l'huile de coton et l'huile de chanvre. L'huile de soja époxydée (ESO) est un produit commercialement disponible qui possède une fonctionnalité de 4,1 à 4,6 époxy par triglycéride (44).

Des anhydrides, des acides et des amines sont utilisés pour réticuler l'ESO. Les durcisseurs biosourcés représentés en vert dans le Tableau I.4 permettent d'obtenir des résines 100% biosourcées. Les T_g des matériaux à base de ESO sont toutefois inférieures à leurs analogues à base de DGEBA en raison de la présence de longues chaînes aliphatiques dans la structure de

l'ESO. D'autre part, nous remarquons que les résines avec les durcisseurs de type anhydride possèdent des T_g supérieures à celles obtenues avec des durcisseurs de types acides et amines car ces derniers possèdent des structures aliphatiques rendant le réseau plus flexible. Néanmoins, l'isophorone diamine est une diamine cyclique, dont sa formulation avec un mélange de ESO et DGEBA présente une T_g de 48°C (45), se rapprochant ainsi des T_g obtenues avec les résines réticulées en présence des anhydrides. La meilleure T_g est obtenue avec l'anhydride trimellitique (46). Ce durcisseur possède, non seulement, une structure aromatique, mais contient aussi une fonction acide pouvant réagir, augmentant ainsi la densité de réticulation.

Altuna (47) *et al.* ont synthétisé des résines époxy en remplaçant partiellement du DGEBA par des quantités croissantes de ESO. Ces résines ont été réticulées par un anhydride cyclique (MTHPA). Avec l'augmentation du pourcentage de ESO dans la résine, la T_g diminue jusqu'à atteindre 57°C pour 100% de ESO (Tableau I.4). La résistance à l'impact est optimale pour 40% de ESO, présentant ainsi un ensemble de propriétés modulables.

Gupta *et al.* (48) ont préparé une résine à partir de 100% de ESO réticulé en présence d'anhydride phtalique et de pyridine. La variation du rapport anhydride/époxy permet d'obtenir des T_g variées qui atteignent 70°C pour un mélange stœchiométrique.

España *et al.* (49) ont polymérisé l'ESO avec de l'anhydride maléique. Les résultats optimaux sont obtenus pour un rapport de poids équivalent (EEW/AHEW = 1/1) avec une T_g de 36,3°C et une valeur de 432 MPa en module de flexion (Tableau I.3).

Tableau I.3: Module de flexion pour différents ratios EEW:AHEW (49)

Ratio EEW:AHEW	T_g (°C)	Flexural modulus (MPa)
1:0.7	36	30,7
1:0.8	41,5	116,6
1:0.9	42,6	334,1
1:1.0	36,3	432,0
1:1.1	34,7	420,9

Zeng *et al.* (50), quant à eux, ont étudié la réticulation de l'ESO avec trois diacides carboxyliques aliphatiques d'origine biosourcée ayant différentes longueurs de chaîne (acide adipique, acide sébacique et l'acide dodécanedioïque). Avec l'augmentation de la longueur de chaîne, la T_g du matériau diminue ainsi que sa résistance à la traction tandis que l'allongement à la rupture augmente.

Outre la réticulation par des anhydrides et les diacides, les amines font aussi partie des agents réticulants ayant été utilisés pour former des réseaux à partir de ESO. Deux durcisseurs aliphatiques ont été utilisés pour réticuler l'ESO: la triéthylène glycol diamine (TGD) et la triéthylène triamine (TETA). Les résines obtenues ont des températures de transition vitreuses et des comportements viscoélastiques différents selon le type et la quantité d'agents réticulants. Parmi les deux durcisseurs, le matériau réticulé avec le TETA présente une T_g plus élevée (15,5 vs

-12,8°C) et de meilleures propriétés viscoélastiques (E') que le matériau réticulé par le durcisseur TGD (4,9 GPa vs 530 MPa, à -45°C) (51). Bien que TETA et TGD aient des longueurs de chaîne presque identiques, TETA comporte deux amines supplémentaires au milieu de la chaîne, augmentant ainsi la densité de réticulation du matériau.

D'autre part, Czub (45) a utilisé l'isophorone diamine pour réticuler un mélange de résine époxy à base de bisphénol A et de ESO. L'incorporation progressive de ESO diminue nettement la T_g du matériaux de 79°C pour l'époxy sans aucun ajout de ESO à 48°C pour l'époxy comportant 54,1% de ESO. Dans cette étude, il a été démontré que l'ESO pouvait remplacer les diluants commerciaux monoépoxy volatils et nocifs.

La 1,10-décane diamine (DDA) est aussi utilisée pour réticuler une série d'élastomères à partir de ESO avec différents rapports molaires. Les résultats obtenus donnent des faibles T_g allant de -30 à -17°C. La résine avec le rapport molaire 2:1 (DDA:ESO) a été sélectionnée pour être réticulée à nouveau avec l'anhydride succinique. Le matériau final possède une meilleure T_g (23,8°C) et de bonne propriété d'amortissement, une faible absorption d'eau et un faible taux de dégradation dans la solution tampon de phosphate. Ces propriétés permettent d'envisager des applications techniques futures (52).

- Huile de lin, Karanja et Colza

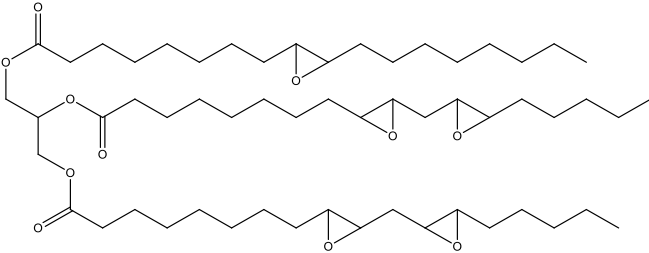
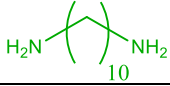
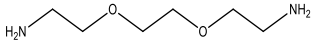
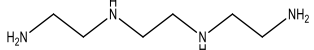
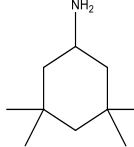
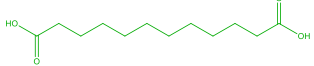
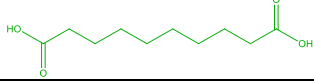
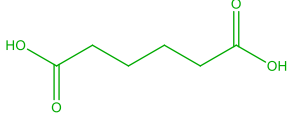

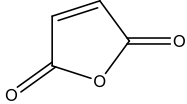
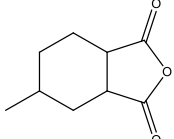
Le Tableau I.6 rassemble les différents systèmes à base des huiles de lin, de karanja et de colza.

L'huile de lin époxydée (ELO) permet d'obtenir des réseaux hautement réticulés en présence d'anhydride cyclique avec des T_g supérieures à 130°C (53) (54).

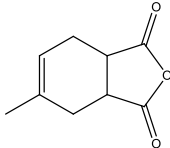
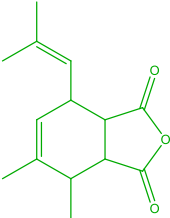
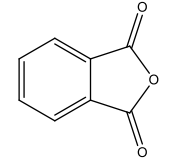
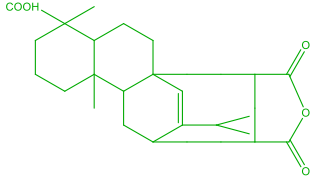
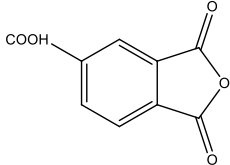
Pin *et al.* (55) ont préparé des résines à base d'ELO réticulées avec deux types d'anhydride: l'anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA) et le dianhydride benzophénone-3,3', 4,4'-tétracarboxylique (BTDA). Le premier réseau obtenu avec MHHPA possède une T_g de 134°C. Le second réseau avec BTDA présente deux relaxations à 127 et 240°C, pouvant s'expliquer par la présence de deux types de phases : une phase souple liée aux chaînes de triglycérides et une phase rigide provenant des clusters de BTDA. De plus, la TGA a révélé des températures élevées de dégradation ($\approx 340^\circ\text{C}$), ce qui témoigne une bonne stabilité thermique des structures.

Des études visent aussi à développer des résines thermodurcissables à partir d'ELO, en utilisant un mélange d'agents de réticulation, comme l'anhydride méthylnadique (MNA) et l'huile de lin maléinisée (MLO) (Figure I.16) (56). En utilisant uniquement le MNA comme agent de réticulation, les résines obtenues sont caractérisées par une grande rigidité et, par conséquent, une grande fragilité. Lorsque la teneur en MLO augmente dans le mélange de réticulation, une diminution de la résistance mécanique et thermomécanique est détectée, indiquant ainsi que le MLO peut apporter de la flexibilité à ces résines thermodurcissables (Tableau I.5).

Tableau I.4 : Résines à base de soja (ESO) en présence de différents types de durcisseurs.

Epoxy	Durcisseur (origine biosourcée)	T _g (°C)	Références	
<p style="text-align: center;">ESO</p> 	<p>1,10-décane diamine DDA (acide sébacique)</p>		-17 ^a	(52)
	<p>Triéthylène glycol diamine TGD</p>		-12,8 ^b	(51)
	<p>Triéthylènetétramine TETA</p>		15,5 ^b	(51)
	<p>Isophorone diamine*</p>		48 ^b	(45)
	<p>Acide dodécanedioïque (huile de palme)</p>		-21,6 ^a	(50)
	<p>Acide sébacique (huile de ricin)</p>		-17,3 ^a	(50)
	<p>Acide adipique (glucose)</p>		-16 ^a	(50)
	<p>Anhydride succinique</p>		23,8 ^b	(52)
	<p>Anhydride maléique</p>		36,3 ^a	(49)
	<p>Anhydride méthylhexahydroptalique (MHHPA)</p>		76 ^b	(57)

Chapitre I: Etat de l'art sur les résines époxy/amine biosourcées

	Anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA)		57 ^b	(47)
	Anhydride à base de terpène		48,4 ^a	(58)
	Anhydride phtalique (PA)		70 ^b	(48)
	Acide maléopimarique (rosin)		70 ^b	(46)
	Anhydride trimellitique		108 ^b	(46)

(^a obtenue par DSC, ^b obtenue par DMA)

*Composition de la résine époxy : 54.1% ESO + 45.9% DGEBA

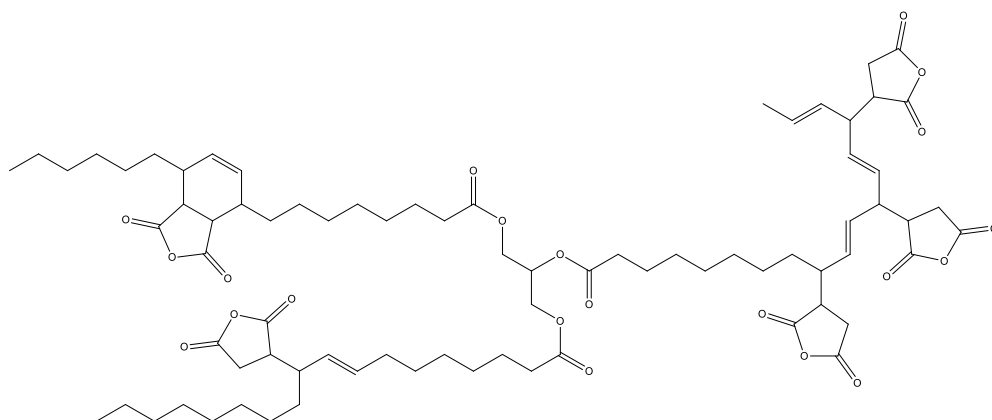


Figure I.16 : L'huile de lin maléinisée (MLO)

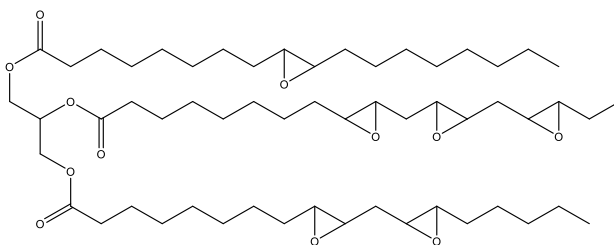
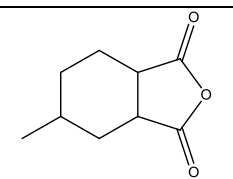
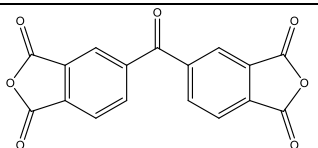
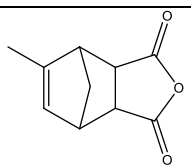
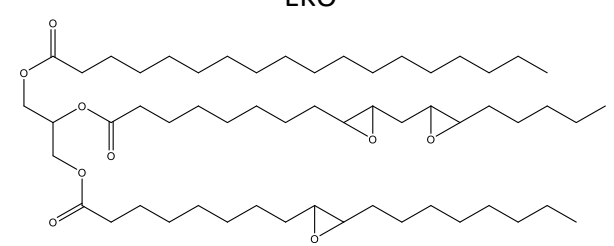
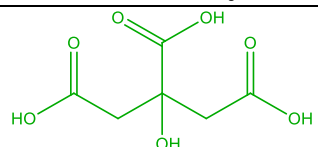
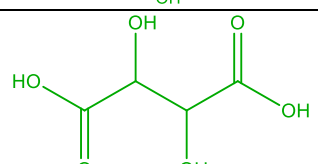
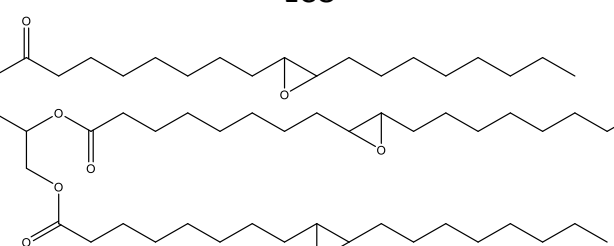
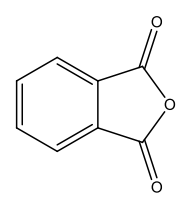
Tableau I.5: Propriétés mécaniques des résines à base d'ELO réticulés avec un mélange de MNA et MLO (56)

Epoxy	Agents réticulants	T _g (°C)	Module de Flexion (MPa)
ELO	MNA	138,8	1772
	80MNA/20MLO	125,2	1027
	60MNA/40MLO	50,6	485,8

L'huile de Karanja est une huile non comestible dérivée des graines de l'arbre Karanja qui pousse à l'état sauvage sur les côtes et les berges des rivières de l'Inde, du Sri Lanka et du Japon (59). Dans une étude effectuée par Kadam *et al.* (59), l'huile de Karanja époxydée (EKO) a été réticulée avec l'acide citrique et l'acide tartrique. Bien que les deux résines présentent des T_g similaire, aux alentours de 110°C, la résistance à la traction de la résine avec l'acide citrique est beaucoup plus élevée que celle avec l'acide tartrique (10,60 MPa contre 4,50 MPa). Ceci est dû au degré élevé de réticulation de l'époxy avec l'acide citrique en raison de la présence d'une fonction carboxylique supplémentaire dans l'acide citrique par rapport à l'acide tartrique. Les données de l'analyse thermogravimétrique ont révélé que la stabilité thermique des deux résines biosourcées était comparable à celle des résines époxy à base du pétrole.

Les résines époxy à base d'huile de colza (ECO) ont été formulées avec de l'anhydride phtalique (PA) à différents rapports molaires et à différentes températures (60). La détermination des bonnes conditions de température de durcissement et du rapport ECO/PA est importante pour obtenir une résine ayant des propriétés thermo-mécaniques optimales. La T_g des résines varie peu avec la température de durcissement, alors qu'une augmentation de la teneur en PA l'augmente car elle passe de -3,3 °C pour un ratio ECO/PA de 1/1 à 39.1 °C pour un ratio ECO/PA de 1/2.

Tableau I.6: Résines à base de l'huile de lin (ELO), de karanja (EKO) et de Colza (ECO) en présence de différents types de durcisseurs

Epoxy	Durcisseur	T _g (°C)	Références
<p>ELO</p> 	<p>Anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA)</p> 	134 ^b	(55)
	<p>Dianhydride de benzophénone-3,3',4,4'-tétracarboxylique (BTDA)</p> 	127 et 240 ^b	(55)
	<p>Anhydride méthylnadique (MNA)</p> 	138,8 ^b	(56)
<p>EKO</p> 	<p>Acide citrique</p> 	112,7 ^a	(59)
	<p>Acide tartrique</p> 	108,6 ^a	(59)
<p>ECO</p> 	<p>Anhydride phtalique (PA)</p> 	39,1 ^b	(60)

(^a obtenue par DSC, ^b obtenue par DMA)

Afin de pouvoir comparer toutes les résines à base d'huiles entre elles, nous proposons de représenter les T_g en fonction de la fonctionnalité de l'huile époxydée. Des codes couleurs sont utilisés pour différencier le type de l'huile ainsi que la nature du durcisseur employé également.

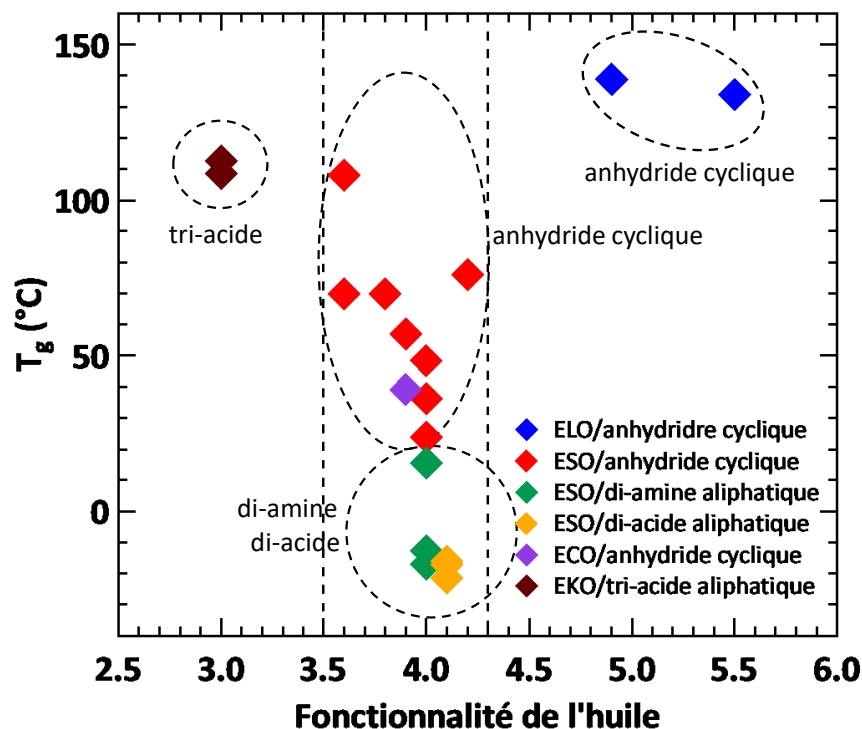


Figure I.17 : Evolution de la T_g en fonction de la fonctionnalité de l'huile époxydée

D'après la Figure I.17, la T_g dépend principalement de deux facteurs : la fonctionnalité de l'huile et la nature du durcisseur utilisé. Les résines préparées avec ELO présentent les T_g les plus élevées ($> 130^\circ\text{C}$). Non seulement ELO possède la fonctionnalité la plus élevée parmi les huiles époxydées étudiées ($> 4,5$), mais les durcisseurs employés avec ELO sont de natures cycliques, rendant le réseau encore plus rigide. Les résines à base de EKO présentent un intérêt particulier. Bien que EKO possède la fonctionnalité la plus petite ($< 3,5$), ces résines possèdent, des T_g élevées ($T_g > 100^\circ\text{C}$) en raison de la tri-fonctionnalité des durcisseurs utilisés. ESO et ECO possèdent des fonctionnalités similaires (~ 4) et pourtant la T_g varie beaucoup de -22°C à 110°C en fonction du durcisseur employé. Les résines avec les durcisseurs acides et amines aliphatiques possèdent les T_g les plus faibles, alors que qu'avec les durcisseurs anhydrides cycliques, les T_g des résines augmentent et peuvent atteindre des valeurs supérieures à 100°C .

Bien que les huiles époxydées soient considérées comme une alternative renouvelable pour remplacer les ressources existantes de combustibles fossiles, les propriétés thermo-mécaniques des réseaux obtenus demeurent faibles du fait de la structure des triglycérides (longues chaînes aliphatiques). Ces matériaux peuvent difficilement concurrencer ceux obtenus à partir de DGEBA.

En outre, comme d'autres polymères organiques, l'inflammabilité des matériaux à base d'huile végétale est également un inconvénient.

I.1.5.2. Phénols et polyphénols

Les polyphénols naturels contiennent de nombreux groupes fonctionnels, offrant ainsi de nombreuses possibilités de modification chimique. Ils peuvent être classés en fonction de leur origine, de leur fonction ou la structure chimique (61). Les polyphénols peuvent se présenter sous la forme de molécules simples comme l'hydroquinone ou l'acide gallique jusqu'à des molécules à hauts poids moléculaires comme les tannins, auxquels s'ajoutent les formes polymérisées de type lignines ou tannins condensés. Les composés phénoliques sont intéressants pour le développement de résines époxy car ils apportent une bonne résistance chimique et thermique (62). Cette section se concentre sur les résines époxy développées à partir de lignine, de tannins et de cardanol réticulées avec des amines. Ces résines sont représentées dans le Tableau I.7. Seuls les matériaux ayant les propriétés optimales ont été sélectionnés.

- Lignine

La lignine est le biopolymère aromatique le plus abondant sur terre (estimé à 70 millions de tonnes par an) (63). Bien que sa structure varie en fonction de la plante dont elle provient et de son environnement, la lignine est un réseau tridimensionnel amorphe composé de trois unités principales (Figure I.18).

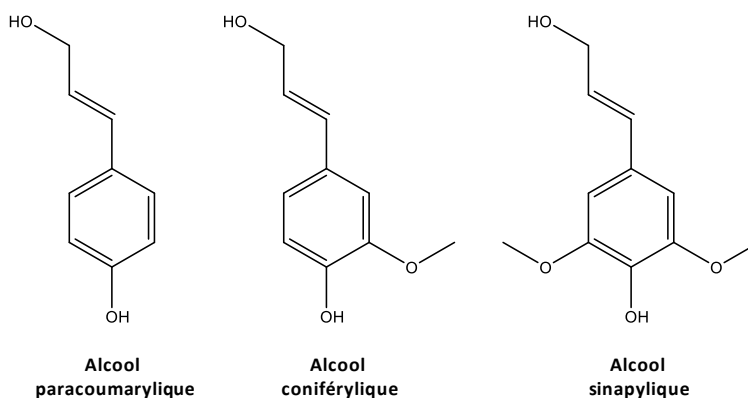


Figure I.18: Principales sous-unités aromatiques présentes dans la lignine

La lignine peut être directement fonctionnalisée ou dépolymérisée. Lorsque la lignine est dépolymérisée, il se forme des composés tels que la vanilline, le crésol, l'acide férulique et l'acide coumarique qui constituent des synthons très intéressants.

Une nouvelle approche est utilisée pour préparer des résines époxy à partir de la lignine suivant un procédé en plusieurs étapes (Figure I.19) (64). Ce procédé consiste, tout d'abord, à

dépolymériser la lignine dérivée du bois de pin en composés de plus faible poids moléculaire par hydrogénolyse douce. Les sous-produits (A et B) obtenus réagissent ensuite avec l'épichlorhydrine pour former des prépolymères époxy. Ceux-ci ont été mélangés avec du DGEBA ou du glycérol époxydé (GDGE) et réticulés avec la diéthylènetriamine (DETA) ou l'isophorone diamine (IPDA). Les auteurs ont montré qu'il était possible de remplacer 25 à 75% de DGEBA par ces synthons biosourcés. Les résines obtenues permettent d'obtenir des modules de flexion et résistance à la flexion élevés.

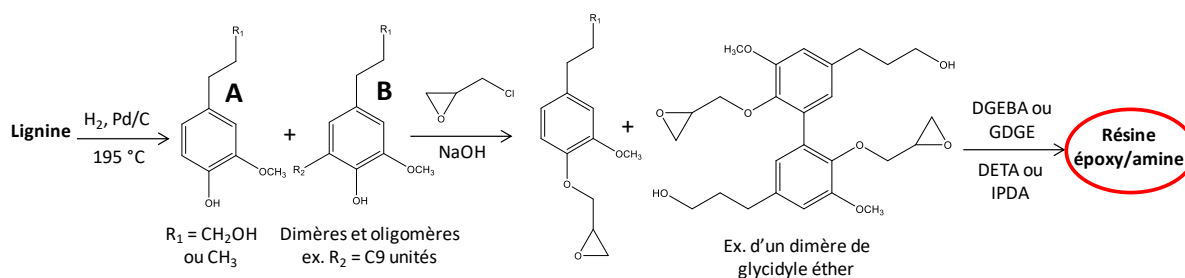


Figure 1.19: Préparation des résines époxy à partir de produits d'hydrogénolyse de la lignine (64)

Fache *et al.* (65) ont préparé des monomères époxy à partir de produits issus des lignines de bois résineux et de bois de feuillus. Ces produits ont tout d'abord subi une oxydation puis une glycidylation. Les mélanges époxy obtenus sont formulés avec l'isophorone diamine. La T_α de la résine préparée à partir de bois résineux (117°C) est supérieure à celle préparée avec le bois feuillus (113°C). Ceci s'explique par la présence d'un nombre plus important de monomères monofonctionnels dans le mélange époxydé obtenu à partir du bois de feuillus qu'à partir du bois résineux.

- Tannins

Les tannins sont obtenus principalement à partir de l'écorce des arbres, mais ils peuvent également être extraits des noix et des feuilles. Les tannins sont des dérivés de polyphénols qui peuvent être divisés en trois grandes catégories : les tannins hydrolysables, les tannins condensés et les tannins complexes, ces derniers étant une combinaison des deux premiers (66). Grâce à leur structure rigide, les tannins sont intéressants pour remplacer le DGEBA. Comme pour la lignine, certaines études sont menées sur la dépolymérisation des tannins pour obtenir des monomères phénoliques (67) (68).

Benyahya *et al.* (69) ont fonctionnalisé les tannins extraits de thé vert avec de l'épichlorhydrine pour obtenir des prépolymères époxy (GEGTE) avec un poids équivalent d'époxy de 7,2 mmol/g. Ensuite, une résine époxy aromatique biosourcée a été synthétisée avec de l'isophorone diamine. Le matériau synthétisé présente une densité de réticulation élevée avec une T_α de 142°C et une grande stabilité thermique.

La catéchine et l'acide gallique sont parmi les dérivés des tannins les plus couramment étudiés (Figure I.20). Nouailhas *et al.* (70) ont formé l'éther glycidyle de catéchine (GEC) à partir de la catéchine et de l'épichlorhydrine. L'ajout de GEC dans les résines époxy DGEBA ne modifie pas la T_g , même si les densités de réticulation ont diminué avec l'augmentation de la quantité de GEC.

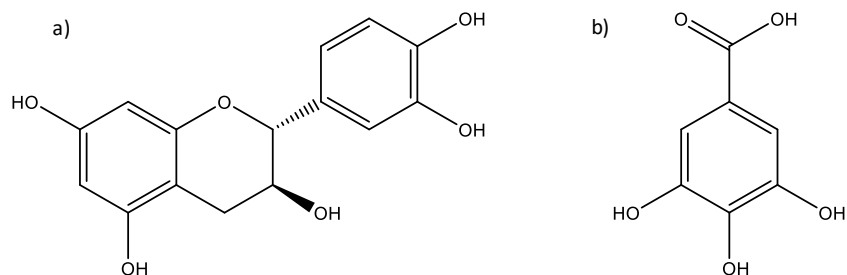


Figure I.20: Structures a) de la catéchine et b) de l'acide gallique.

L'acide gallique ou ses dérivés sont présents dans le raisin, le thé, les noix de galle, l'écorce de chêne, certains fruits, les légumes et le miel (71). Aouf *et al.* (72) ont synthétisé une nouvelle résine époxy à partir de l'acide gallique en deux étapes impliquant l'allylation des groupes hydroxyles avec du bromure d'allyle suivie de l'époxydation des doubles liaisons avec du m-CPBA. Le dérivé glycidyle de l'acide gallique (GEGA) obtenu a été réticulé avec de l'isophorone diamine (IPDA). Les analyses thermiques et mécaniques ont montré que ce réseau époxy présentait une T_g de 233°C contre 160°C pour le polymère époxy formulé avec le DGEBA. Les essais thermiques ont montré un rendement en charbon plus élevé que DGEBA/IPDA du fait de la densité de réticulation plus élevée (23% char vs 8% char à 600°C). Ce travail montre la faisabilité de la formulation de thermodurcissables époxy entièrement basés sur un composé phénolique naturel.

- Cardanol

Le cardanol est un sous-produit non comestible extrait de la noix de cajou (Figure I.21) (73). Sa structure est définie comme un phénol mono-aromatique substitué en position méta par une chaîne alkyle en C15, sur laquelle trois insaturations en C8, C11 et C14 sont présentes. Le cardanol offre diverses possibilités de fonctionnalisation (74).

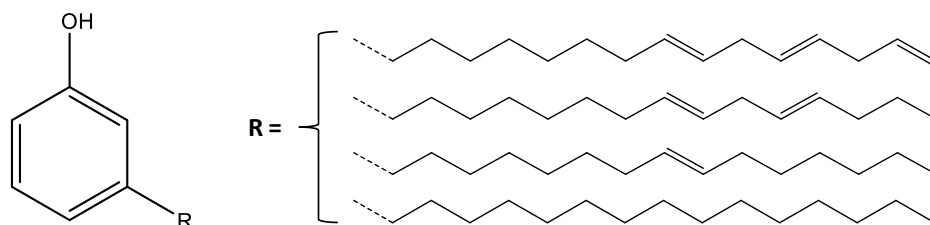


Figure I.21 : Structure du Cardanol.

Darroman *et al.* (73) ont étudié des résines époxydées à base de cardanol réticulées avec l'isophorone diamine et la Jeffamine T403 (polyétheramine trifonctionnelle). Les matériaux obtenus présentent de bonnes propriétés mais pas assez pour remplacer le DGEBA dans les réseaux époxy. Deux types de dérivés époxy du saccharose, le sorbitol et l'isosorbide, ont été ajoutés dans le but d'améliorer les propriétés du matériau final. Les résultats montrent qu'avec l'époxy sorbitol (rapport cardanol/sorbitol 50/50), la valeur de T_g (60°C vs 41°C) et la dureté shore A (93 vs 86) sont supérieures à la résine cardanol vierge. D'autre part, l'époxy isosorbide (rapport cardanol/isosorbide 25/75) présente une T_g qui s'élève à 62°C et sa dureté shore A à 113. Cette étude souligne que les combinaisons de réactifs époxy d'origine biosourcée peuvent modifier les propriétés thermomécaniques des résines de cardanol pour produire des résines comparables aux matériaux à base de BPA.

D'après le Tableau I.7, les résines époxy/amine à base de polyphénols possèdent des T_g supérieures à celles obtenues avec les systèmes ESO/durcisseur amine. Ceci s'explique par la présence des structures aromatiques et ramifiées contenues dans les polyphénols étudiés. En particulier, les systèmes à base de lignine, de catéchine et d'acide gallique possèdent d'excellentes caractéristiques. Ces systèmes contiennent aussi un nombre de fonctions supérieurs à celui de DGEBA (~ 3 pour la catéchine époxydée et 4 pour l'acide gallique époxydé), pouvant induire des réseaux avec des densités de réticulations très importantes. Bien que le cardanol possède un cycle aromatique dans sa structure, la présence de longues chaînes aliphatiques fait diminuer les propriétés thermo-mécaniques des résines réticulées pour atteindre des T_g inférieures à 50°C.

I.1.5.3. A partir d'autres ressources naturelles

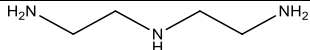
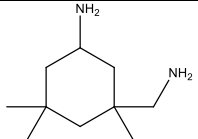
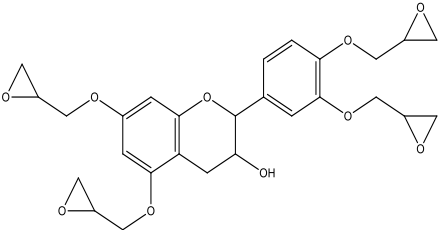
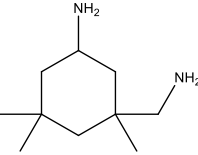
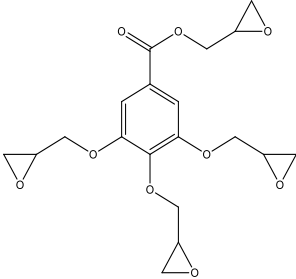
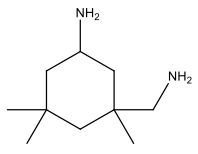
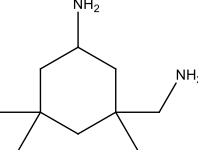
D'autres molécules provenant de la biomasse ont également été utilisées pour la synthèse de dérivés époxy. Le Tableau I.9 rassemble ces différentes résines. Les T_g sont indiquées pour permettre la comparaison des propriétés thermo-mécaniques de ces systèmes.

- Saccharide

Des travaux récents ont utilisé l'isosorbide (75) (76) (77), le sorbitol (78) les furanes (79) (80) (81) et des dérivés de sucres pour créer des résines époxy.

Deux méthodes permettent d'obtenir des oligomères d'isosorbide époxydé (82) (83). La première, assez similaire à la synthèse du DGEBA, est basée sur la réaction entre l'isosorbide et l'ECH (Figure I.22-a). La seconde méthode permet de préparer l'éther diglycidyle de l'isosorbide en deux étapes. La première étape consiste à générer l'éther d'isosorbide diallylique par réaction entre l'isosorbide et le bromure d'allyle. L'isosorbide diallylique est ensuite époxydé avec l'acide méta-chloroperbenzoïque (m-CPBA) dans du chlorométhane pour générer de l'éther diglycidyle de l'isosorbide (Figure I.22-b).

Tableau I.7: Résines à base de phénols et de polyphénols et de dérivés de lignine

Epoxy	Durcisseur	T _g (°C)	Références
A partir de la lignine	Diéthylènetriamine 	53 ^a	(64)
	Isophorone diamine 	¹ 104 ^a	(64)
		117 ^b	(65)
Catéchine époxydée 	Isophorone diamine ² 	142 ^b	(69)
	Epamine PC 19 ^{®3}	202 ^b	(70)
Acide gallique époxydé 	Isophorone diamine 	233 ^b	(72)
Cardanol époxydé	Isophorone diamine 	41 ^a	(73)

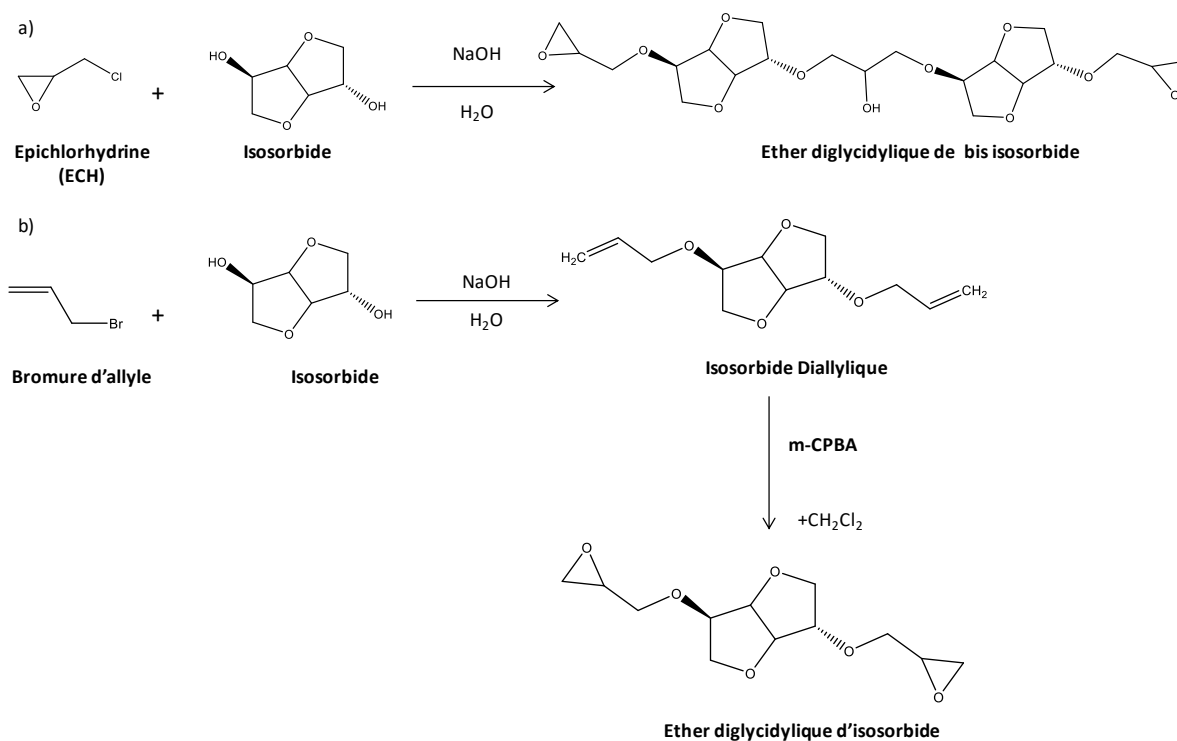


Figure I.22: Voies de synthèse de l'éther diglycidyle de l'isosorbide

L'éther diglycidyle de bisisosorbide a été réticulé avec la Jeffamine T403, et comparé au DGEBA (82). Bien que sa T_g soit inférieure à celle de la résine à base de DGEBA (48°C vs 90°C), sa résistance aux chocs a été supérieure de 40 %. Le 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) anhydride diphtalique a également été utilisé comme agent de durcissement pour obtenir une T_g de 200°C. Cependant, la résine présente une quantité importante de fluor.

- Colophane

La colophane (ou rosin) est une ressource naturelle abondante, dérivée des pins et des conifères, et obtenue à partir des déchets des industries du papier (84). La colophane se compose principalement d'acides résiniques de type abiétique et pimarique (Figure I.23).

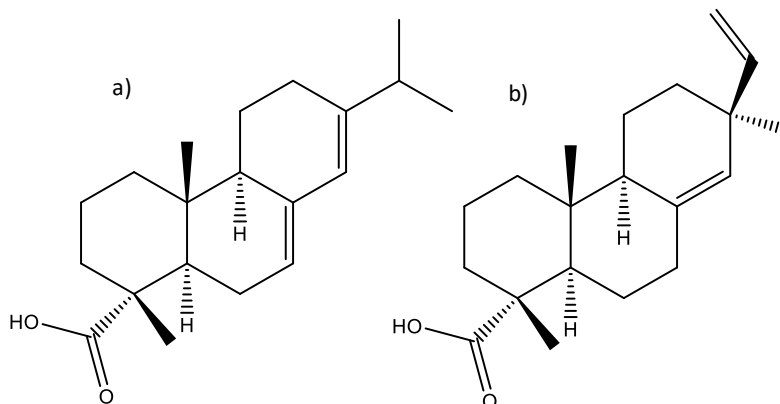


Figure I.23: Structure des a) acide abiétique, b) acide pimarique

Liu et Zhang (85) ont synthétisé un ester di-glycidyle à base de colophane (Produit A) (Figure I.24), avec de l'anhydride 1,2-cyclohexanedicarboxylique (CHDB). Le matériau obtenu présente des propriétés similaires de celles obtenues avec la résine DER332 commerciale (Dow Chemical Company) (Tableau I.8)

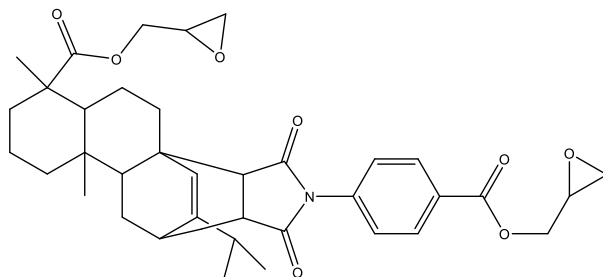


Figure I.24: Structure chimique du Produit A (85)

Tableau I.8: Propriétés thermiques de la résine époxy à base de colophane et à base d'une résine époxy petrosourcée (85)

Système	DMA		TGA
	T _g (°C)	G' à 30°C (GPa)	T _{5%} (°C)
Produit A/CHDB	153.8	2.5	311
DER332/CHDB	144.3	3.3	330

Des dérivés de colophane ont été tétraépoxydés (Figure I.25-a) puis réticulés avec un agent de réticulation également à base de colophane, l'acide dirosine-anhydride maléique imidodicarboxylique (Figure I.25-b), pour donner des polymères aux propriétés comparables à celles des résines DGEBA commerciales ; les polymères à base de colophane ont des modules de stockage comparables à ceux du DGEBA (1,58-1,71 GPa) et avec des T_g mêmes supérieures (86).

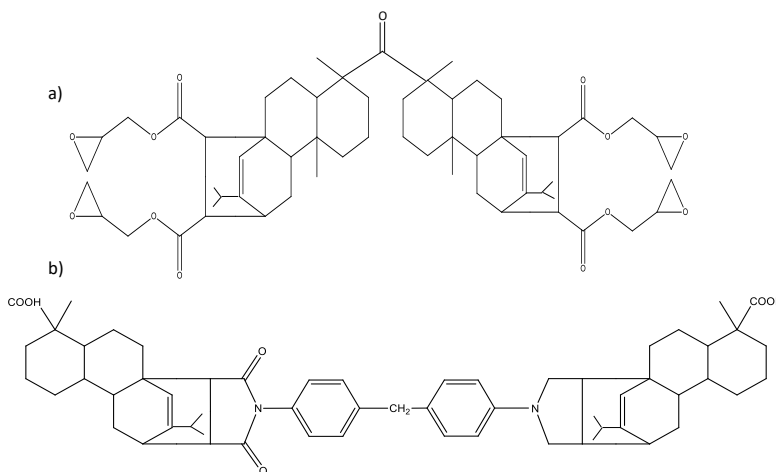


Figure I.25: Structure chimique a) d'un dérivé de colophane tétraépoxydé b) de l'acide dirosine-anhydride maléique imidodicarboxylique

- Terpènes

Les terpènes et les terpénoïdes peuvent être obtenus à partir des huiles essentielles des plantes ou comme sous-produits de processus industriels (87). Les terpènes sont basés sur des unités isoprènes aliphatiques ou des cycles aliphatiques ou aromatiques (Figure I.26). Leur remarquable diversité structurelle offre de multiples possibilités de fonctionnalisation.

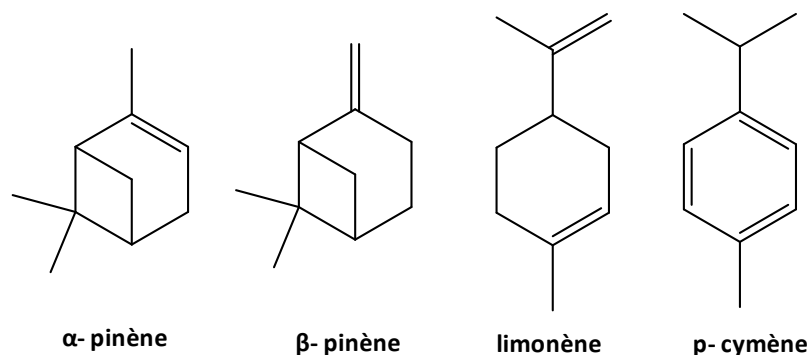


Figure I.26: Structure de quelques monoterpènes cycliques

Une nouvelle résine époxy hybride (Figure I.27) a été synthétisée à partir du naphthol et du limonène. Cette résine est réticulée avec la dicyandiamide (structure chimique dans le Tableau I.9). Le matériau obtenu a montré une T_g ainsi qu'une stabilité thermique T_{max} plus élevée (171°C et 371 °C respectivement) que le matériau à base de DGEBA (136°C et 336 °C respectivement) (88).

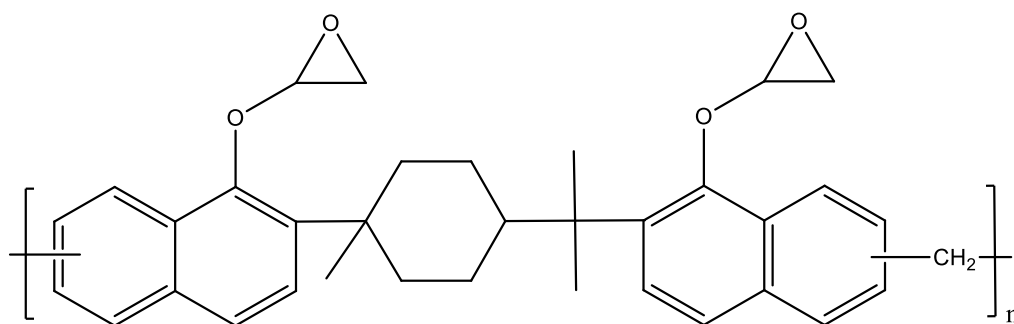


Figure I.27 : Structure de la résine époxy hybride issue du naphthanol et du limonène

La carvone est obtenue à partir du limonène via une oxydation. Un monomère bis-époxydé à partir de la carvone (Figure I.28) (89) a ensuite été utilisé pour former une résine époxy/amine.

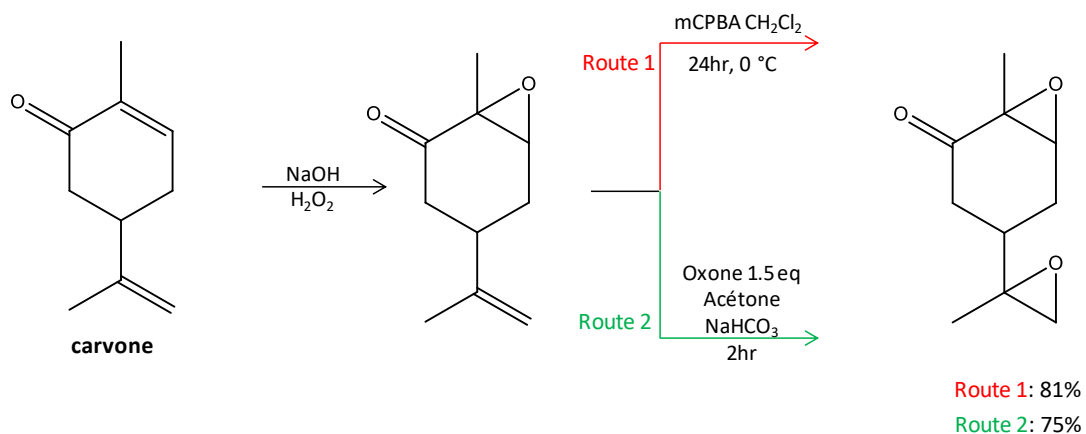


Figure I.28: Synthèse du monomère bis-époxydé à partir de la carvone suivant deux voies (89).

Tableau I.9 : Résines à base d'isosorbide, de colophane et de terpène.

Epoxy	Durcisseur	T _g (°C)	Références
Isosorbide époxydé	Jeffamine T403 	48 ^a	(82)
	4,4'- (hexafluoroisopropylidène) 	200	(82)
A base de colophane	Anhydride 1,2-cyclohexanedicarboxylique 	154 ^b	(85)
	Acide dirosine anhydride maleique imidodicarboxylique Figure I.25-b	140 ^b	(86)
A base de terpène	Dicyandiamide 	171 ^a	(88)

D'après le Tableau I.9, les résines à base d'isosorbide, de colophane et de terpènes présentent des propriétés performantes avec des T_g élevés (T_g > 140°C). Ils forment donc des alternatives efficaces pour le remplacement du DGEBA.

I.1.6. Durcisseurs aminés d'origine pétrosourcée

La structure chimique des amines est variée et peut être aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique (Tableau I.10). Les amines aliphatiques sont très réactives même à température ambiante (90) et elles amènent une grande flexibilité. Elles peuvent même présenter des propriétés similaires aux résines polymérisées avec des amines aromatiques à température ambiante lorsqu'elles sont utilisées dans les proportions stœchiométriques. Dans la pratique, la production d'une telle résine est difficile à réaliser en raison de leur volatilité (91). Le plus souvent, les résines époxy réticulées avec ces amines ont des propriétés inférieures à celles durcies en présence d'amines aromatiques.

Les amines cycloaliphatiques présentent un bon équilibre entre réactivité et propriétés finales (92). Elles réagissent plus lentement que les amines aliphatiques, mais la présence du cycle aliphatique augmente la rigidité, ce qui améliore la résistance mécanique par rapport aux amines aliphatiques.

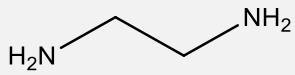
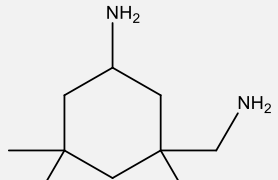
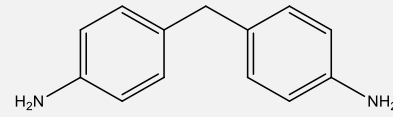
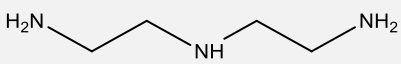
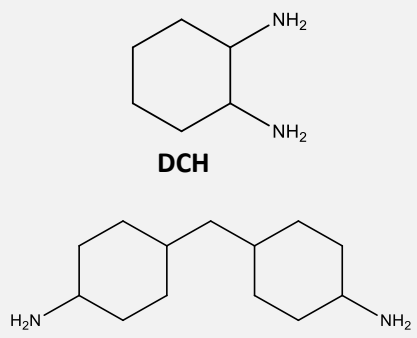
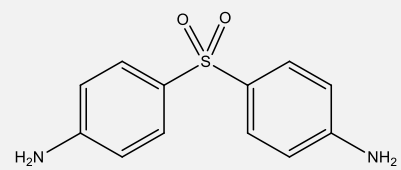
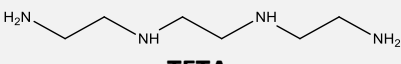
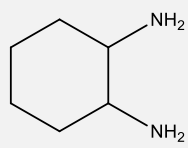
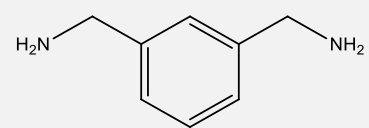
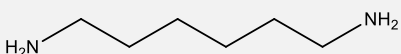
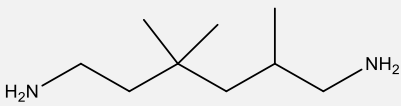
Les amines aromatiques sont les moins réactives mais elles offrent une bonne résistance à haute température et aux produits chimiques (92). L'amine aromatique la plus utilisée est la 4,4'-diaminophénylméthane (DDM). Elle offre une longue durée de vie en pot, une meilleure résistance aux acides et à la chaleur, et d'excellentes propriétés mécaniques. Elle est également insensible à l'humidité. Cette amine est suspectée cancérigène (93) et figure sur la liste des "substances extrêmement préoccupantes" de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA). En outre, les restrictions imposées par l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA) américaine et les préoccupations sanitaires liées à la manipulation de la DDM ont obligé les formulateurs à ne plus utiliser ce composé. Des alternatives des produits chimiques permettent de satisfaire la plupart des exigences en matière de performances de la DDM, telles que, la 4,4'-diaminophénylsulfone (DDS) et la m-xylylenediamine (MXDA).

La réactivité des amines dépend de trois facteurs: 1) l'encombrement stérique autour du groupe réactif, 2) la basicité, 3) la fonctionnalité (94). Les réactivités des amines aliphatiques, aromatiques et cycloaliphatiques en présence de DGEBA ont été comparées (95) et ceci confirme bien que les amines aliphatiques sont plus réactives que les amines cycliques.



Xiao et Wong (96) ont souligné la toxicité des durcisseurs, qui est de plus en plus préoccupante en particulier pour certaines amines aliphatiques (DETA, et TETA), cycloaliphatiques (IPDA) et aromatiques (MDA) qui sont des sensibilisateurs cutanés bien connus. Il est donc important de développer des durcisseurs à partir de synthons biosourcés mais aussi non toxiques pour produire la prochaine génération de réseaux époxy biosourcés.

Tableau I.10: Structures des durcisseurs aminés utilisés pour les résines époxy.

Amines aliphatiques	Amines cycloaliphatiques	Amines aromatiques
 EDA	 IPDA	 DDM
 DETA	 PACM	 DDS
 TETA	 DCH	 MXDA
 HMDA		
 TMDA		

I.1.7. Durcisseurs aminés biosourcés

La recherche sur le développement d'amines biosourcées ou d'autres agents de durcissement est moins abondante que le développement de prépolymères époxy biosourcés. Cette étude bibliographique sur les agents réticulant aminés biosourcés est organisée en fonction de la structure chimique.

I.1.7.1 Amines aliphatiques

Les polyamines aliphatiques d'origine naturelle ou bio-conçues sont présentées dans la Figure I.29.

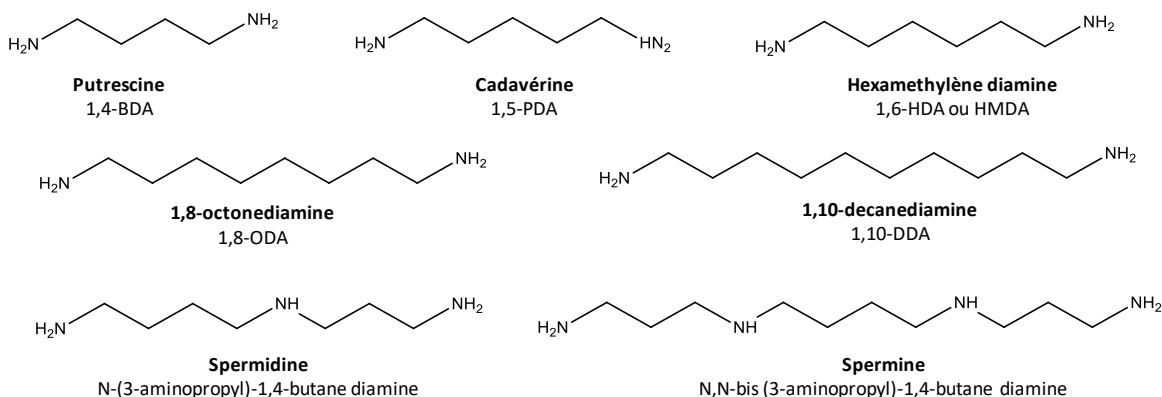


Figure I.29: Quelques structures d'amines aliphatiques naturelles et bio-conçues (97).

La 1,4 BDA est produite naturellement par la décomposition des acides aminés. Elle est également produite industriellement à partir du 1,4-dichloro-2-butène, du 1,4-dihalobutane ou du succinodinitrile (98) (99). Il est également possible de la préparer par conversion de l'acide succinique dérivé de la biomasse (100), ou par fermentation de sucres à l'aide de souches d'*E. coli* modifiées (98). La 1,5-PDA est produite par l'hydrolyse des protéines lors de la putréfaction des tissus des animaux. La production industrielle de 1,5-PDA est similaire à celle du 1,4-BDA, en utilisant comme matière première le 1,5-dichloropentane, le glutarodinitrile ou le glutaraldéhyde (99). Actuellement, la 1,5-PDA biosourcée est produite à l'échelle industrielle par Cathay Industrial Biotech (Shanghai, Chine) (101).

La HMDA est actuellement produite industriellement à partir de butadiène ou de propylène. Des développements récents montrent qu'elle peut être produite par conversion catalytique de l'acide adipique (102), du 1,6-hexanediol (103) ou par fermentation (104). La production commerciale du HMDA d'origine biosourcée a été déjà mise en place. En effet, elle peut être obtenue en 2 étapes; à partir de l'amination du l'acide adipique suivi d'une hydrogénation (105) (Figure I.30).

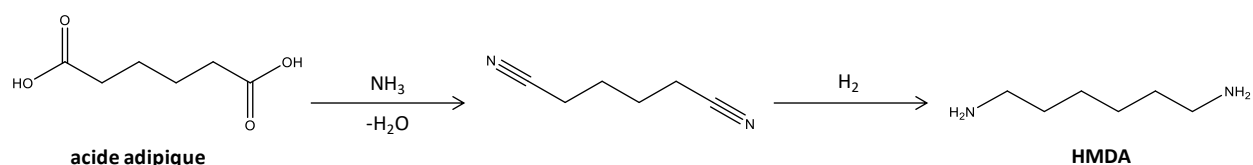


Figure I.30: De l'acide adipique au HMDA.

Buntara *et al.* (106) ont proposé une voie de synthèse de la HMDA par l'hydrogénation directe du 5-HMF en 1,6-HDO. Ensuite, la double diamination du 1,6-HDO donne le HMDA (Figure I.31).

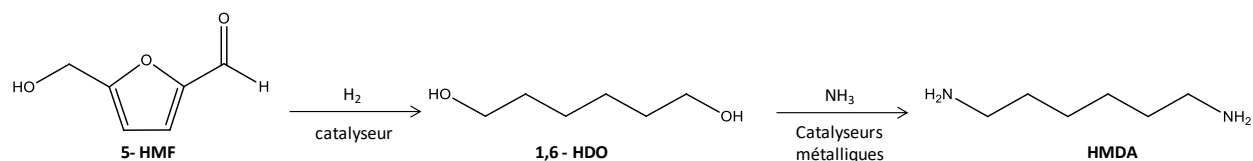


Figure I.31: Du 5-HMF au HMDA (107).

Cependant, la 1,4-BDA, 1,5-PDA et la HMDA sont essentiellement utilisées pour obtenir des polyamides.

Les polyamines spermidine et spermine sont plurifonctionnelles. On les trouve dans toutes les cellules vivantes, y compris dans les microorganismes, les plantes et les animaux (108).

Stemmelen *et al.* (109) (110) ont également synthétisé des diamines dérivées d'huile de pépins de raisin par couplage thiol-ène avec la cystéamine hydrochlorée (Figure I.32). La diamine obtenue a été utilisée pour réticuler l'huile de lin époxydée (ELO). Le réseau obtenu a permis d'obtenir une T_g autour de -38°C .

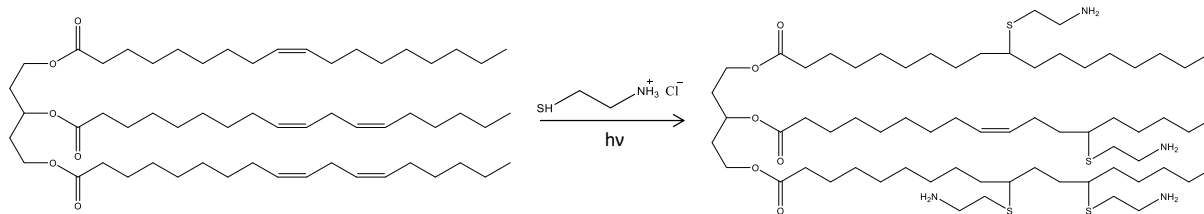


Figure I.32: Amination de l'huile de pépins de raisin par couplage thiol-ène (110).

Compte tenu de leur structure aliphatique, les amines présentées ci-dessus ne permettent pas d'obtenir des propriétés thermomécaniques et mécaniques suffisantes pour envisager de les utiliser comme matrices de composites. De ce fait, d'autres études se sont orientées vers des molécules avec des noyaux aromatiques pour renforcer la structure de la résine.

I.1.7.2. Amines aromatiques

- Dérivés du cardanol

Cette partie traite les différentes voies de synthèse des durcisseurs aminés biosourcés à partir du cardanol (Figure I.33).

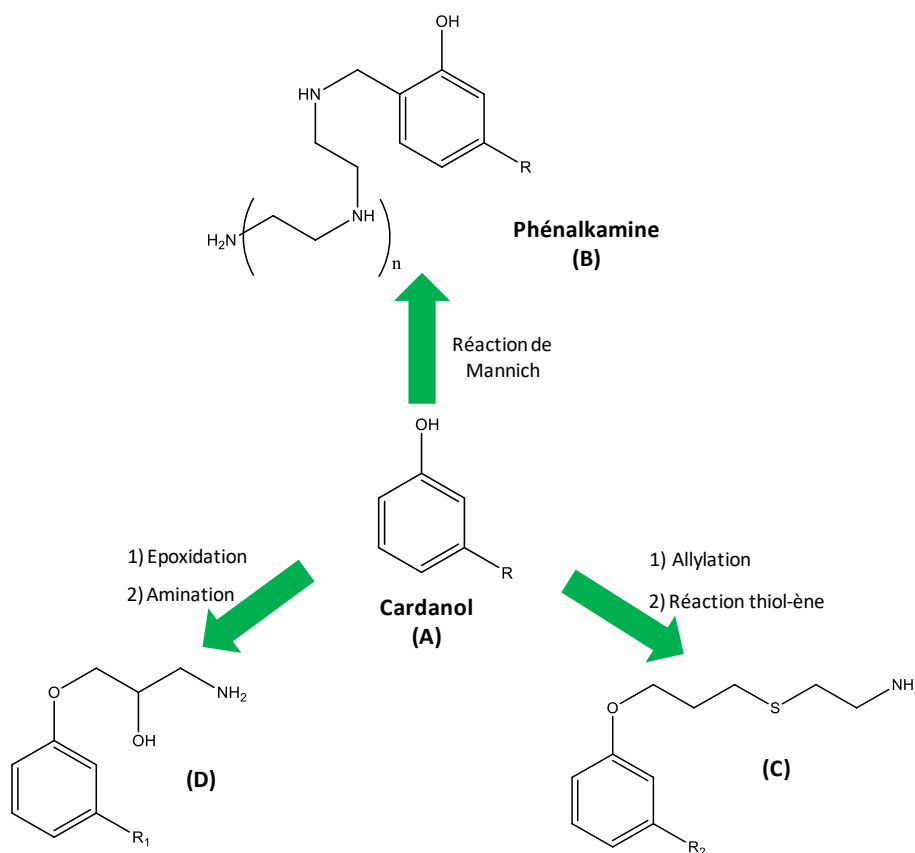


Figure I.33: les différentes voies de préparations des durcisseurs aminés biosourcés à partir du cardanol.

Les phénalkamines (Produit B dans la Figure I.33) sont obtenues à partir du cardanol (111). Ces molécules sont appelés ainsi pour indiquer leur structure alkyl-aromatique. Elles peuvent être synthétisées par la réaction de Mannich à partir du cardanol, du formaldéhyde et une polyamine aromatique ou aliphatique (112). Les phénalkamines commerciales sont produites à partir de l'éthylène diamine (EDA, référence commerciale: Cardolite NC541) ou du diéthylènetriamine (DETA, référence commerciale: Cardolite NC540). Ces produits commerciaux sont des durcisseurs utilisés avec les monomères époxy biosourcés. L'utilisation du formaldéhyde et la chaîne aliphatique agit comme un plastifiant dans les résines époxy. Darroman *et al.* (113) ont synthétisé une amine à base de cardanol par couplage thiol-ène avec la cystéamine, dans des conditions plus douces. Les propriétés thermo-mécaniques obtenues avec cette amine (Produit C dans la Figure I.33) ont été comparées avec celles obtenues par la phénalkamine commerciales à base de cardanol (phénalkamine NX-5454). Les nouvelles résines ont montré des propriétés thermiques et mécaniques comparables. La T_{α} est de 38 et 21°C pour les matériaux préparés avec la phénalkamine NX-5454 et le produit C, respectivement. Le produit C confère donc des propriétés similaires à celles du produit résultant de la réaction de Mannich (produit B), sans les inconvénients liés à l'utilisation de produits dangereux tels que le formaldéhyde.

Une troisième méthode permet également de préparer des amines biosourcées à partir du cardanol. Mora *et al.* (114) ont synthétisé des amines biosourcées à partir de l'époxydation de du cardanol suivie d'une amination sous irradiation par micro-onde. Le produit obtenu (Produit D dans la Figure I.33) a été utilisé dans des formulations époxy thermodurcissables avec le DGEBA. La résine présente une meilleure T_g par rapport à celles décrites précédemment (Tableau I.11) puisqu'elle atteint 58 °C.

Tableau I.11: Caractéristiques de résines époxy formulées à partir du Produit D (114).

Système	$T_{d5\%}$ (°C)	T_g (°C)	E'_{vitreux} (GPa)	$E'_{\text{caoutchouteux}}$ (MPa)
DGEBA/Produit D	340	58	1.6	3.4

- Amines furaniques

Le furfural est un composé obtenu par déshydratation de pentose (115). Les dérivés furaniques ont été utilisés pour préparer les amines suivantes (116) (117) (Figure I.34).

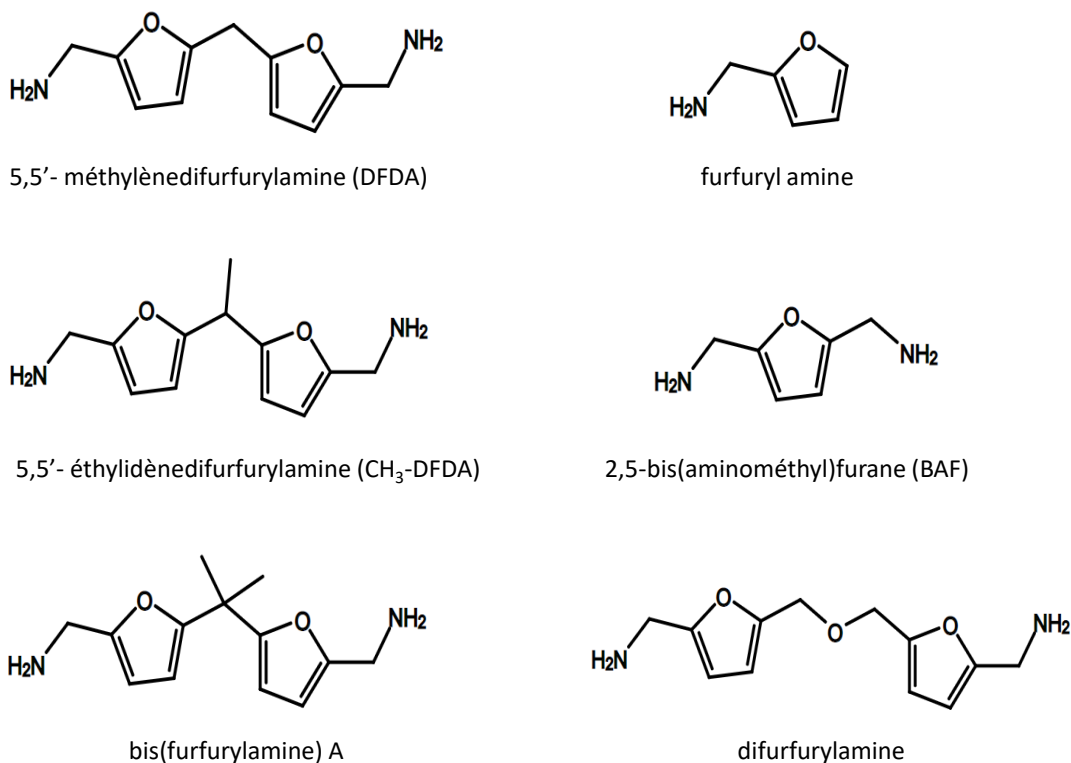


Figure I.34: Structures chimiques des dérivés furaniques aminés (61).

Hu *et al.* (117) ont synthétisé la DFDA et la CH₃-DFDA qui ont été ensuite utilisées pour réticuler le diépoxy biosourcé 2,5-bis[(2-oxiranylméthoxy)méthyl]-furane (BOF) (Figure I.35), créant ainsi une résine époxy/amine biosourcée entièrement à base de furane. Ces résines présentent de hautes performances avec des T_g au-dessus de 50 °C, des modules de stockage à température ambiante de 3,5 GPa et une bonne stabilité thermique jusqu'à 272 °C.

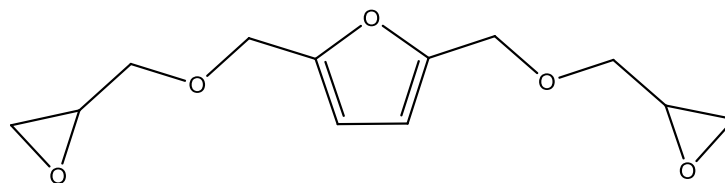


Figure I.35: Structure de la diépoxy 2,5-bis[(2-oxiranylméthoxy)méthyl]-furane (BOF).

Fache *et al.* (92) ont préparé la bis(furfurylamine)A. Le DGEBA et un époxy à base de vanilline (Produit 11 dans la Figure I.36) ont été utilisés pour la formulation des résines. Avec le DGEBA et le Produit 11, les T_g obtenues sont de 98 et 74 °C, respectivement. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues avec l'IPDA (166°C pour IPDA/DGEBA et 132 °C pour IPDA/Produit 11). Bien que le bis(furfurylamine)A soit porteur de cycles aromatiques qui confèrent une rigidité au réseau, la faible T_g, par rapport au réseau avec l'IPDA, a été attribuée à la séparation des groupes amines

du cycle du furane par un groupe CH₂ apportant de la flexibilité. Au contraire, dans la structure chimique de l'IPDA, le groupe amine est directement lié au cycle, apportant ainsi de la rigidité et limitant sa mobilité.

- Amines vanilliques

Parmi la grande variété de composés aromatiques obtenus à partir de la dépolymérisation de la lignine, la vanilline est l'un des seuls phénols dérivés de la biomasse disponibles à l'échelle industrielle (118). La vanilline a été utilisée comme élément de base pour développer une plateforme de composés biosourcés (Figure I.36) utilisables dans le domaine des polymères. Parmi les composés développés, les composés aminés 4, 7 et 10 ont été synthétisés par addition thiol-ène avec la cystéamine hydrochlorée avec des rendements supérieurs à 88% (119).

En 2018, Mora *et al.* (120) ont préparé un nouveau monomère aminé, le DHAVA (composé 12 dans la Figure I.36) par amination directe d'un monomère époxy avec de l'ammoniac aqueux. Il a été ensuite utilisé pour réticuler le DGEVA biosourcé (éther diglycidyle de l'alcool vanillique) et aussi le DGEBA. Ce nouveau thermodurcissable biosourcé a montré de bonnes propriétés thermo-mécaniques et une grande stabilité thermique (Tableau I.12). De plus, la réactivité de la DHAVA a été comparée au durcisseur MXDA (Structure chimique dans le Tableau I.10) et les résultats montrent des réactivités très proches.

Tableau I.12: Caractérisation thermique et mécanique des différents réseaux époxy à base de DHAVA

Système	T _{d5%} (°C)	T _g (°C)	T _α (°C)
DGEVA/DHAVA	320	72	66
DGEBA/DHAVA	290	57	57

En 2019, Savonnet *et al.* (121) ont présenté deux voies de synthèse pour préparer des amines aromatiques primaires à partir de la divanilline comme matière première. La première voie consiste en la réduction de la divanillyloxime (MVDO) obtenue à partir de la divanilline pour obtenir la divanillylamine méthylée (MDVA) Figure I.37. Le DGEBA a été formulé avec de la MDVA et le réseau obtenu a été comparé avec le système conventionnel DGEBA/IPDA.

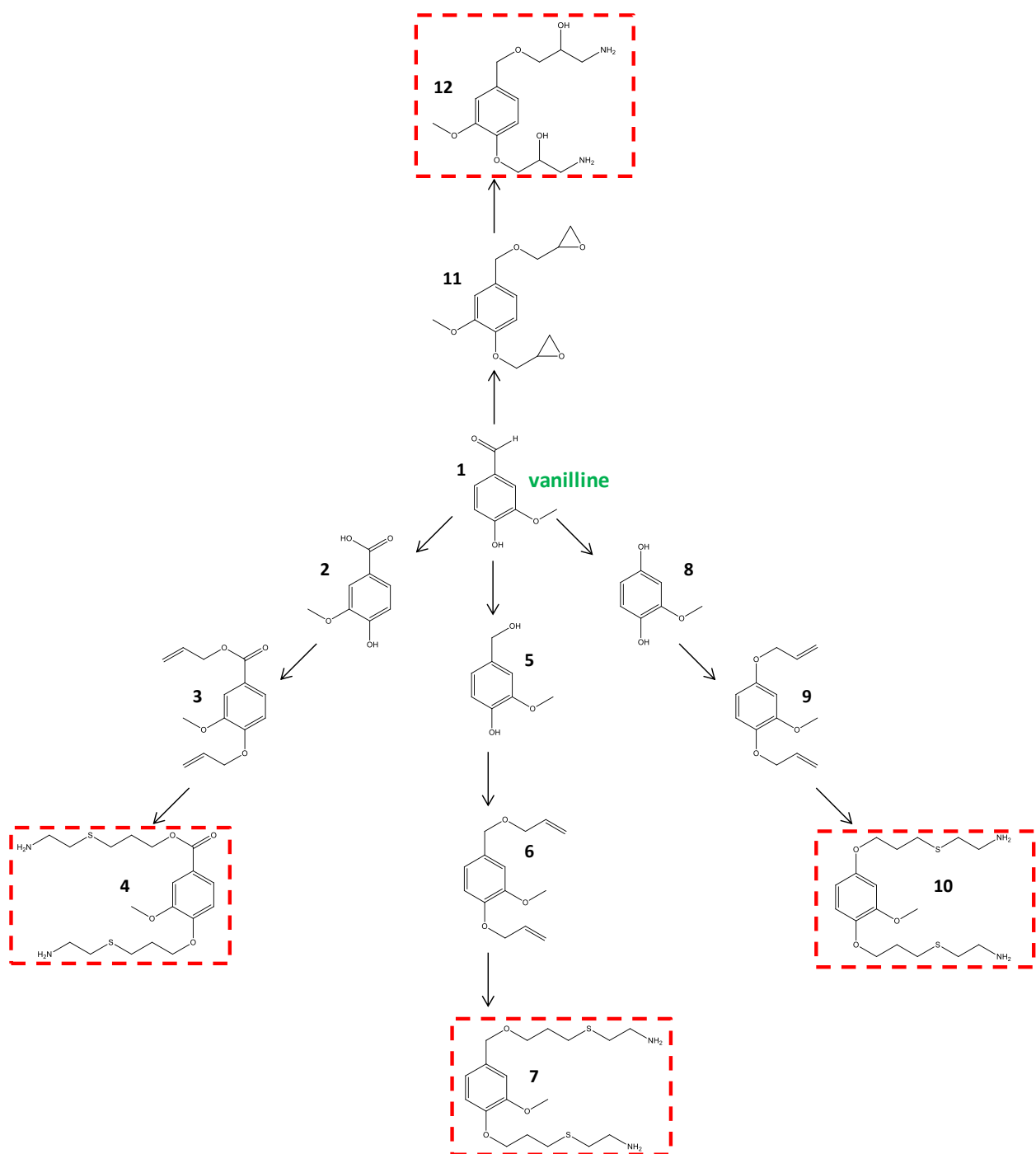


Figure I.36: Synthèse de diamines à partir de la vanilline (119) (120).

I.1.7.3. Autres amines biosourcées

- A base d'isosorbide

L'isosorbide peut être utilisé pour former des précurseurs époxy, comme nous l'avons évoqué précédemment, mais aussi des durcisseurs aminés. Le durcisseur à base d'isosorbide diamine (ISODA) a été synthétisé en deux étapes: (i) l'éther éthylnitride d'isosorbide a été obtenu par cyanoéthylation de l'isosorbide avec l'acrylonitrile en présence d'un catalyseur basique, et (ii) l'hydrogénation de l'isosorbide di-cyanoéthylé en utilisant un catalyseur à base de Nickel et un excès de NH_3 (Figure I.40). Le DGEBA et l'éther diglycidyle d'isosorbide (DGEI) ont été polymérisés avec la diéthylènetriamine (DETA) et l'ISODA respectivement. Les résultats ont montré que le DGEI/ISODA et le DGEBA/DETA présentaient une T_g similaire (75 et 74 °C respectivement) et une résistance aux chocs et à la traction comparable ou supérieure à celle de la résine époxy classique (123).

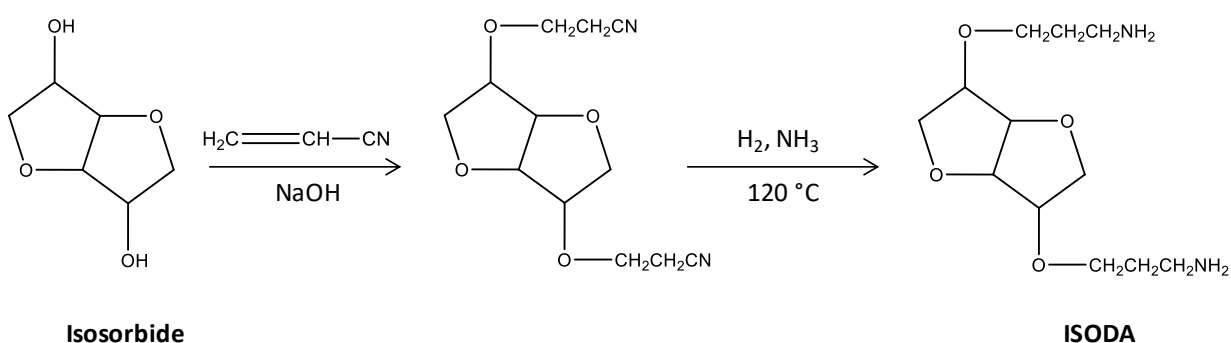


Figure I.40: Préparation de l'ISODA (123).

- A base de terpènes

La menthane diamine MNDA (Figure I.41) a été obtenue à partir du limonène en présence d'eau, de cyanure d'hydrogène et d'acide sulfurique à basse température. La première synthèse de la MNDA a été mentionnée dans un brevet pour diminuer l'exothermie de la réaction de réticulation des époxydes (124) (125).

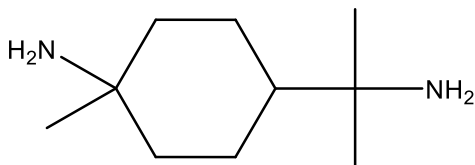


Figure I.41: Structure de la méthane diamine (MNDA).

La MNDA utilisée par Montarnal *et al.* en 1989 (126) a une faible réactivité, du fait de son encombrement stérique, ce qui a permis de contrôler la morphologie de la résine formée.

Firdaus *et al.* (127) ont préparé un dérivé diaminé à partir du limonène (Figure I.42) par addition de cystéamine mais ce dérivé a ensuite été utilisé pour préparer des polyamides.

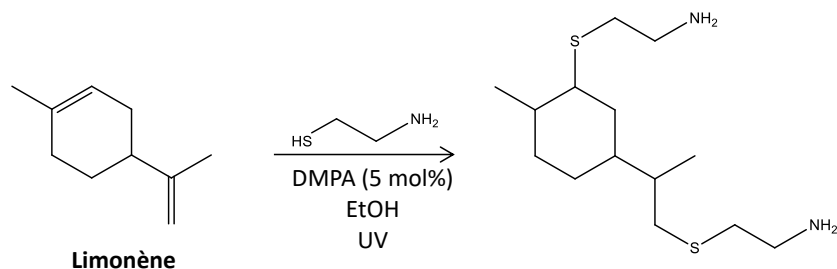


Figure I.42: Synthèse du monomère diaminé à partir du limonène.

I.2. Caractérisations des résines

Les propriétés des résines époxy dépendent de la structure de la résine époxy, de l'agent réticulant et des conditions de durcissement (128).

I.2.1. Mobilité moléculaire et transitions secondaires et principales

Les polymères présentent un certain nombre de transitions thermiques qui correspondent à des mouvements dans la phase amorphe. Ces transitions sont désignées par α , β , γ et δ dans l'ordre de leur apparition sur une échelle de température décroissante (Figure I.43). Les transitions correspondantes aux résines époxy sont les suivantes:

- Transition α : elle est associée aux mouvements coopératifs de plusieurs unités de répétitions. Elle correspond à la transition vitreuse T_g à la fréquence 1Hz.
- Transition β : elle correspond aux mouvements des segments $[-CH_2CH(OH)CH_2O-]$ de la résine qui se produit entre -60°C et -30°C . L'intensité de la transition β dépend de la densité de réticulation. Le début de la mobilité se produit à une température plus élevée dans un réseau faiblement réticulé car cette observation est liée à l'ampleur des mouvements coopératifs (129).
- Transition γ : elle est attribuée au mouvement des groupes méthylène lorsque le prépolymère époxy contient au moins deux $-CH_2-$ successifs. Elle apparaît aussi avec une diamine contenant au moins quatre unités méthylène et augmente en intensité avec la longueur des segments méthylènes. Elle apparaît généralement entre -120°C et -100°C (130).
- Transition δ : elle correspond aux mouvements oscillatoires résiduels des unités de structure élémentaire à très basse température, en dessous de -200°C et jusqu'à -271°C (131).

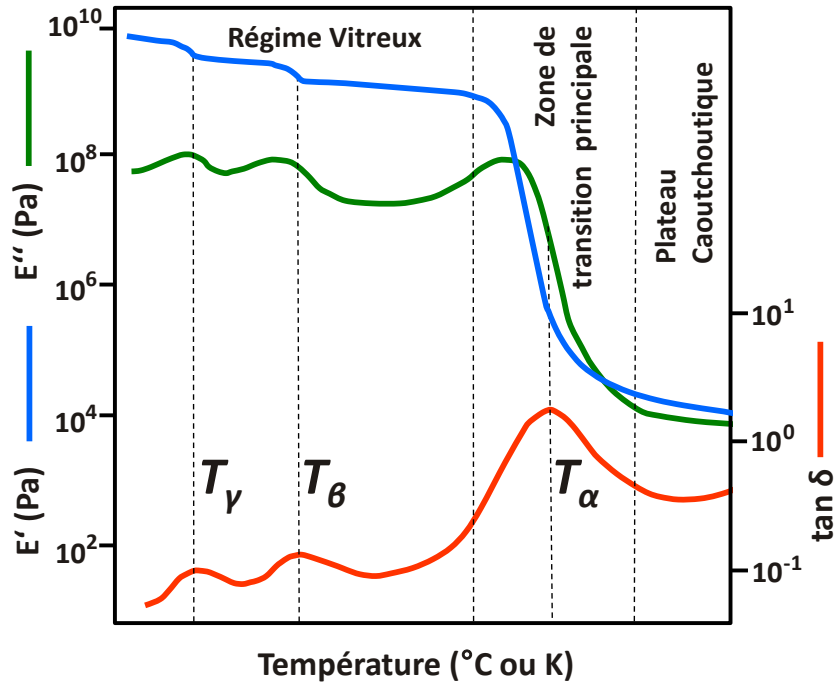


Figure 1.43: Variation des modules E' , E'' et $\tan \delta$ en fonction de la température et montrant les transitions de température obtenus par DMA.

1.2.2. Effet de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des polymères époxy a été largement étudié (132) (133) (134). La température T_α est importante, car elle conditionne les propriétés mécaniques du matériau à une température donnée. La T_α dépend de la composition chimique, de la densité de réticulation et des interactions moléculaires. La densité de réticulation est inversement liée à la masse molaire entre nœuds de réticulations M_C . Elle peut être déterminée expérimentalement à partir du module élastique à une température prise au moins 50 °C au-delà de la T_α (Equation 1.7).

$$M_C = \frac{3\Phi \rho R(T_\alpha)}{E'} \quad (\text{Equation 1.7})$$

Avec Φ le facteur de front ($\Phi = 1$ pour les systèmes stœchiométriques), ρ la masse volumique de la résine (en g/cm³), R (8.314 J/mol) la constante des gaz parfaits, T_α la température de la transition α (en K) et E' le module élastique (ou caoutchoutique) à une température donnée (en Pa). Cette relation résulte de la théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique (135). Il existe deux types de chaînes de réseau élastiquement actives qui contribuent à l'équilibre global du module caoutchoutique, E' : les chaînes attachées au réseau par des réticulations chimiques (E'_{ec}) et les chaînes attachées par des réticulations physiques ou des enchevêtrements (E'_{ee}) avec:

$$E' = E'_{ec} + E'_{ee} \quad (\text{Equation 1.8})$$

La densité de réticulation peut être définie comme le nombre de réticulations effectives par unité de volume. C'est un paramètre clé pour déterminer les propriétés d'une résine époxy. Elle dépend du nombre de sites réactifs (fonctionnalité), de la distance moléculaire, de la mobilité des chaînes entre les sites fonctionnels et du pourcentage de ces sites qui entrent en réaction. Les polymères qui ont une densité de réticulation élevée (M_c faible) sont dimensionnellement stables. Les polymères ayant une faible densité de réticulation (M_c élevée) sont plus flexibles et présentent une plus grande résistance aux chocs et au froid. La Figure I.44 montre la relation physique générale entre M_c et l'état physique des résines époxy.

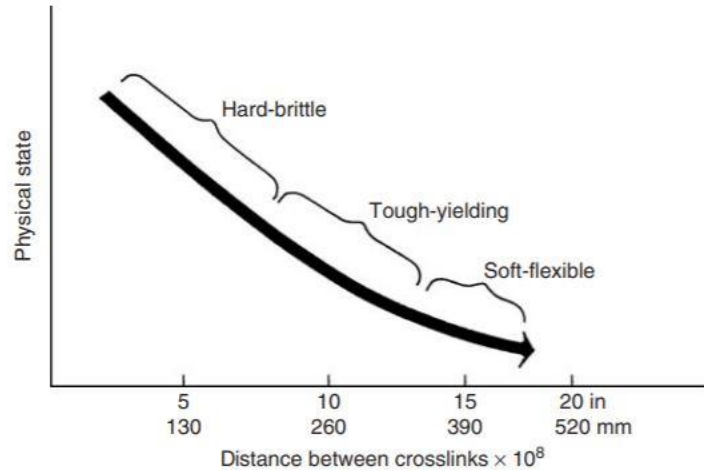


Figure I.44: Effet de la distance entre les nœuds de réticulations sur l'état physique des résines époxy (7).

Une densité de réticulation plus élevée entraîne également des modules plus élevés (136) (137) (Figure I.45).

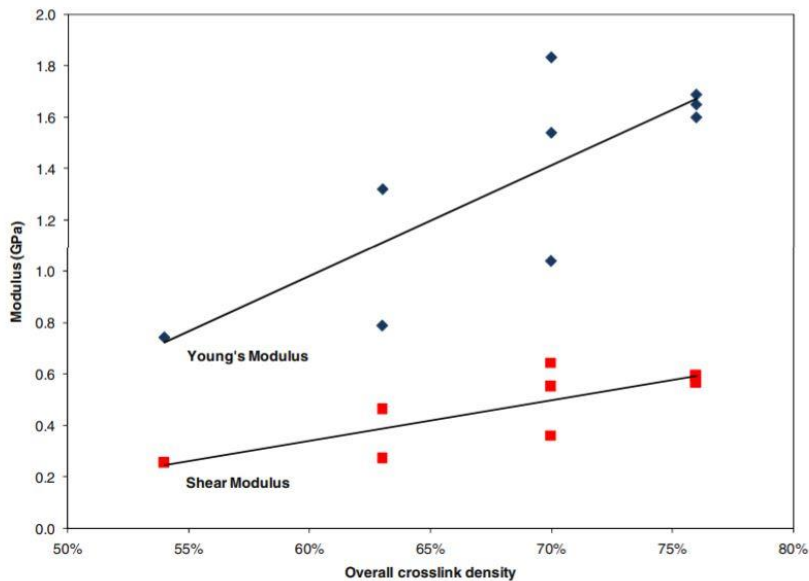


Figure I.45: Modules de Young et de cisaillement en fonction de la densité globale de réticulation (137).

La réduction de la fonctionnalité ou l'insertion de longues chaînes dans la structure de la résine époxy ou de la diamine induisent une flexibilité supplémentaire.

I.2.3. Propriétés de ténacité des époxy/amine

La ténacité correspond à la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure. Malgré leurs propriétés mécaniques intéressantes, les résines époxy à base de BPA peuvent se fissurer et les zones fissurées se propagent entraînant alors une fracture. Les températures de transition vitreuse élevées dues à la forte densité de réticulations entraînent parfois une ténacité réduite (138) (139). Les propriétés de rupture, en particulier la déformation à la rupture et la ténacité, sont régies par la capacité à subir une déformation plastique. Plusieurs approches ont été proposées pour comprendre les aspects moléculaires de la déformation plastique dans les réseaux époxy (140). La déformation plastique est favorisée si la transition vitreuse est proche de la température de l'essai mécanique. D'autre part, La déformation plastique est liée à la masse molaire entre les nœuds de réticulation (M_c). Dans cette approche, la déformation plastique obéit aux relations proposées dans la théorie d'élasticité où la déformation à la rupture est associée à la limite d'extensibilité des chaînes. En effet, plusieurs auteurs ont mis en évidence que l'énergie de fracture du réseau époxy est proportionnelle à $M_c^{1/2}$ (141). Cependant, une autre tendance a été observée par Urbaczewsk-Espuche *et al.* dans laquelle la déformation plastique a été associée à la variation de la transition β (142). La déformation plastique due aux mouvements coopératifs serait activée par cette mobilité locale pour une contrainte d'état donnée.

Levita, *et al.* (143) ont mené une étude sur l'influence de la densité de réticulation sur la ténacité des résines époxy/amine aromatiques. La résistance à la rupture diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation. Ce comportement a été attribué à une diminution du nombre des états de conformation qui restreint la capacité du matériau à se déformer plastiquement à la pointe de la fissure, réduisant ainsi la quantité d'énergie de propagation qui peut être dissipée dans la région de la pointe de la fissure en cours de propagation.

Comme les polymères techniques doivent avoir à la fois une résistance et un module élevés, les méthodes pour améliorer la ténacité ne doivent pas entraîner de détérioration des propriétés mécaniques. Il existe de nouvelles approches pour améliorer la ténacité des résines époxy, notamment (a) la modification chimique du squelette de l'époxy pour le rendre plus flexible, (b) l'augmentation du poids moléculaire de l'époxy, (c) la diminution de la densité de réticulation de la matrice, (d) l'incorporation d'une phase dispersée dans la matrice polymère et (e) l'incorporation de charges/renforcements inorganiques dans la résine pure. Cependant, l'amélioration de la ténacité s'accompagne le plus souvent d'une baisse du module d'élasticité et de la température de transition vitreuse (144). Il a été récemment montré que la résistance à la rupture de la résine époxy pouvait être améliorée en mélangeant des prépolymères de poids moléculaires différents (145).

Dans ce contexte, il a été montré que le renforcement de la matrice par des fibres améliore considérablement la ténacité (138).

I.3. Composites à base de résines époxy/amine

Les recherches menées au cours des deux dernières décennies ont présenté les composites comme une alternative à de nombreux matériaux conventionnels tels que l'acier et l'aluminium, car leurs propriétés structurales, mécaniques et tribologiques rapportées à leur densité sont considérablement améliorées (146) (147) (Figure I.46).

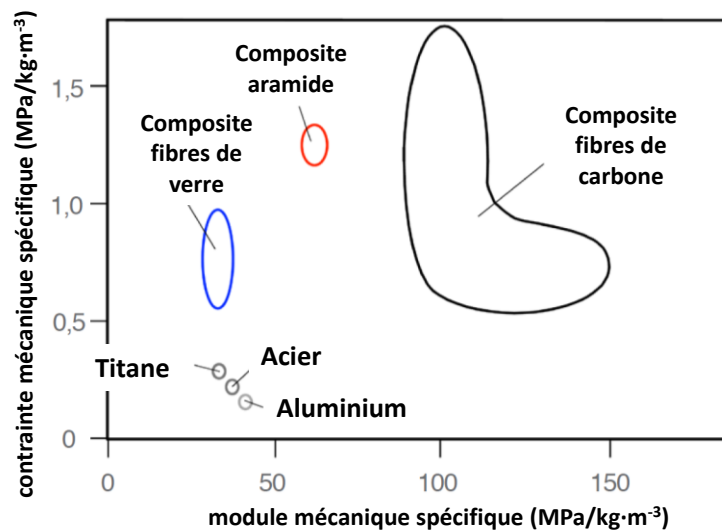


Figure I.46 : Contrainte et module mécaniques spécifiques de quelques matériaux (148).

Le succès des composites réside dans la combinaison de deux matériaux (Figure I.47) qui, lorsqu'ils sont utilisés conjointement, possèdent des propriétés bien supérieures à celles de l'un ou l'autre des constituants seuls (149) (150). Tous les composites d'ingénierie entrent dans l'une des trois catégories suivantes: composites à matrice polymère (PMC), composites à matrice métallique (MMC) ou composites à matrice céramique (CMC). Les trois types de composites ont des applications commerciales, mais ce sont les PMC qui sont les plus utilisés dans les industries aérospatiales, automobiles, militaires, marines et la biomédecine.

Les performances des matériaux composites résultent à la fois des propriétés du renfort, de celles de la matrice, mais également de l'interface entre le renfort et la matrice qui constitue souvent le maillon le plus faible du système.

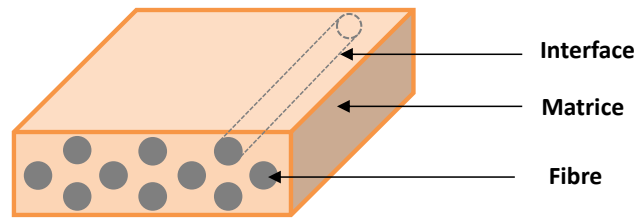


Figure I.47: Constituants d'un matériau composite.

I.3.1. Constituants d'un composite

I.3.1.1. Matrice

La matrice apporte la cohésion au matériau en répartissant les efforts appliqués au composite sur toutes les fibres (transfert de charge). Les caractéristiques de la matrice telles que sa rigidité mécanique, sa masse volumique, ses propriétés électriques, sa stabilité dimensionnelle ou encore sa température de ramollissement vont influencer les propriétés du composite final. Elle permet également de protéger le renfort d'éventuelles conditions environnementales défavorables. Deux familles de matrice organiques sont utilisées: les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables.

Les polymères thermodurcissables sont utilisés pour des applications structurales en raison de leurs propriétés mécaniques et leur stabilité après leur mise en œuvre (Figure I.48). Parmi ces matrices, les résines époxy sont sans doute les plus utilisées. Les systèmes époxy sont connus pour avoir une excellente adhérence à une large gamme de substrats et de matériaux de renforcement (151). Pour les applications de renforcement, les époxydes sont souvent préférés aux résines polyesters caractérisées par un retrait pendant le durcissement, avec la formation possible de microfissures, ce qui entraîne une micro-inhomogénéité et une polymérisation incomplète (152). En outre, les résines polyesters présentent une forte sensibilité à l'humidité et une faible efficacité de collage dans des conditions humides ou mouillées et lorsqu'elles sont exposées à des environnements alcalins.

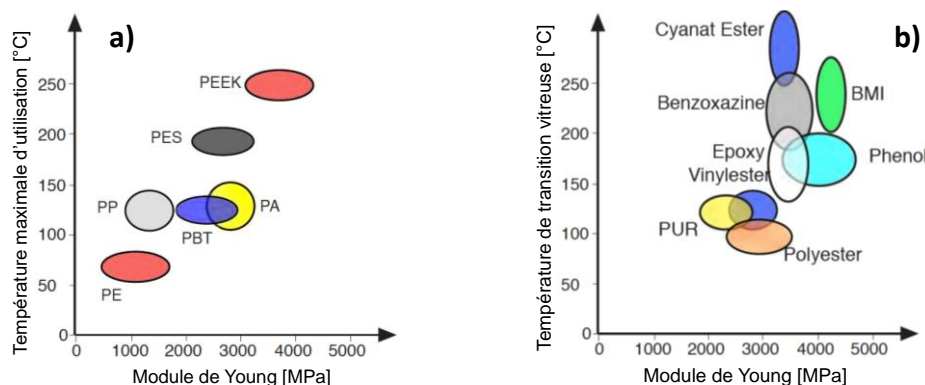


Figure I.48: Température maximale d'utilisation et module de Young des a) matrices thermoplastiques et b) thermodurcissables (148).

(PE = polyéthylène, PP = polypropylène, PBT= polybutylènetéréphthalate, PA = polyamide, PES = polyester, PEEK = polyétheréthercétone, PUR = polyuréthane, BMI = polybismaléimides)

I.3.1.2. Renfort

Les fibres apportent la résistance mécanique et ont donc pour rôle d'améliorer les propriétés mécaniques du composite final. Ainsi, la résistance à la traction et le module du composite, sont principalement contrôlés par les propriétés de la fibre, sa fraction volumique, son orientation (par rapport à la charge) et sa longueur. Elles peuvent être assemblées, tissées, continues (fibres longues) ou discontinues (fibres courtes). La Figure I.49 montre que la résistance et le module les plus élevés sont obtenus avec des composites à fibres continues. Il existe une limite pratique d'environ 70 % de renforcement en volume qui peut être ajouté pour former un composite. A des pourcentages plus élevés, il y a trop peu de matrice pour soutenir efficacement les fibres.

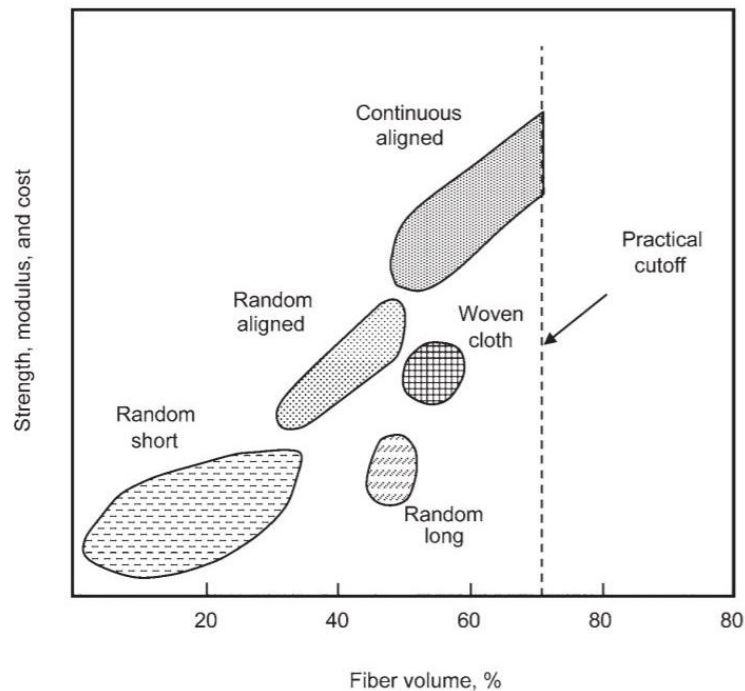


Figure I.49: Influence du type et de la quantité de renforcement sur les performances du composite (153)

En plus des bonnes caractéristiques mécaniques, les qualités recherchées pour les fibres de renforts sont la légèreté, la résistance thermique, le prix ainsi que la compatibilité avec les résines et enfin l'adaptabilité aux procédés de mise en œuvre. Il existe de nombreuses fibres disponibles pour les matériaux composites qu'elles soient naturelles ou synthétiques. En outre, des études récentes ont révélé des bonnes propriétés lorsque ces deux fibres sont combinées ensemble pour former un composite hybride (154).

Pour prédire les propriétés des composites renforcés par des fibres courtes, le module d'élasticité est décrit comme suit les équations du modèle Halpin-Tsai (155) (156) (157).

$$E_C = E_m \left(\frac{1 + \zeta \eta V_f}{1 - \eta V_f} \right) \quad (\text{Equation I.9})$$

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \zeta} \quad (\text{Equation I.10})$$

E_C , E_m et E_f sont les modules du composite, de la matrice et des fibres, et V_f et V_m les fractions volumiques des fibres et de la matrice. ζ est un facteur de forme qui dépend de la géométrie de la charge, η est le facteur de l'orientation des fibres.

Dans le cas des fibres tissées ou unidirectionnelles orientées dans le sens parallèle à la contrainte appliquée et lorsque la valeur de ζ devient très petite ($\zeta \rightarrow 0$), E_C est défini par:

$$E_C = \frac{E_f E_m}{E_f V_m + E_m V_f} \quad (\text{Equation I.11})$$

Dans la direction perpendiculaire de la contrainte appliquée et lorsque les composites ont de très grandes valeurs ζ ($\zeta \rightarrow \infty$), E_C est défini par:

$$E_C = E_m V_m + E_f V_f \quad (\text{Equation I.12})$$

Pour des fibres orientées de façon aléatoire, les équations du modèle Halpin-Tsai prennent la forme suivante:

$$E_C = E_m \left[\frac{3}{8} \left(\frac{1 + \zeta \eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \right) \right] \quad (\text{Equation I.13})$$

Avec

$$\eta_L = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2 \frac{l}{d}}$$

$$\eta_T = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2}$$

$$\zeta = \frac{2l}{d}$$

l est la longueur des fibres et d leur diamètre. η_L est le facteur d'orientation longitudinal et η_T est le facteur d'orientation transversal.

Il existe des modèles empiriques simplifiés reposant sur de nombreuses hypothèses comme la similitude des fibres, leur distribution uniforme, leur parfaite adhésion à la matrice ainsi que l'absence d'interactions entre elles. Deux de ces modèles sont développés par Manera et Pan et seront décrits et approfondies dans le chapitre III, car ces modèles sont adaptés au type de renfort qui sera étudié dans cette thèse.

- Fibres synthétiques:

Les fibres synthétiques peuvent être organiques et inorganiques (158). Les fibres de verre sont les plus utilisées parmi toutes les fibres synthétiques car elles offrent une excellente résistance et durabilité, une stabilité thermique, une résistance aux chocs, aux produits chimiques et aux frottements. Cependant, l'élaboration des polymères renforcés par des fibres de verre est relativement difficile et montre une durée de vie réduite des systèmes d'usinage conventionnels (159). Des fibres organiques synthétiques telles que le polyéthylène téréphtalate (PET-F), les fibres de polypropylène (PP-F) et les fibres d'aramide (Kevlar) sont aussi utilisées. Dans certaines applications (160) où une plus grande rigidité est nécessaire, des fibres de carbone sont utilisées à la place des fibres de verre. Les fibres de carbone sont produites par oxydation, carbonisation et graphitisation contrôlée de précurseurs organiques riches en carbone déjà sous forme de fibres. Le précurseur le plus courant est le polyacrylonitrile (PAN) car il donne des fibres avec de bonnes propriétés. Les fibres peuvent également être fabriquées à partir de cellulose et de brins végétaux. La variation du processus de graphitisation contrôlée produit des fibres ayant une forte résistance mécanique « Fibre Haute Résistance – HR ou Haute Ténacité - HT» (2600 °C) ou un module d'élasticité élevé « Fibre Haut Module – HM » (3000 °C). Une fois formée, les fibres de carbone peuvent subir un traitement de surface, appelé ensimage, pour améliorer l'interaction avec la matrice. Les fibres de carbone sont cependant plus fragiles que les fibres de verre ou d'aramide. Elles sont disponibles sous forme de fibres continues, de fibres courtes et de mats tissés.

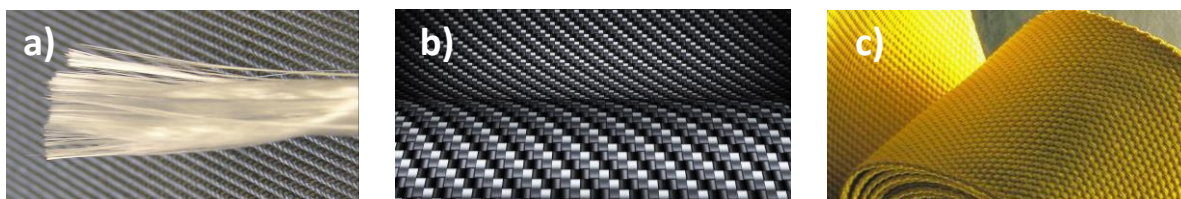


Figure I.50: Fibres a) de verre, b) de carbone, c) d'aramide

Bien que les polymères renforcés par des fibres de carbone (PRFC) présentent de nombreux avantages, leur utilisation croissante génère également une quantité de déchets, notamment des composites en fin de vie (161). A l'heure actuelle, les déchets à base de fibre de carbone sont en très grande majorité enfouis dans les sols alors qu'ils ne sont pas biodégradables. Il est donc essentiel de «boucler la boucle» du cycle de vie du PRFC afin d'assurer l'emploi durable de ce matériau (Figure I.51).

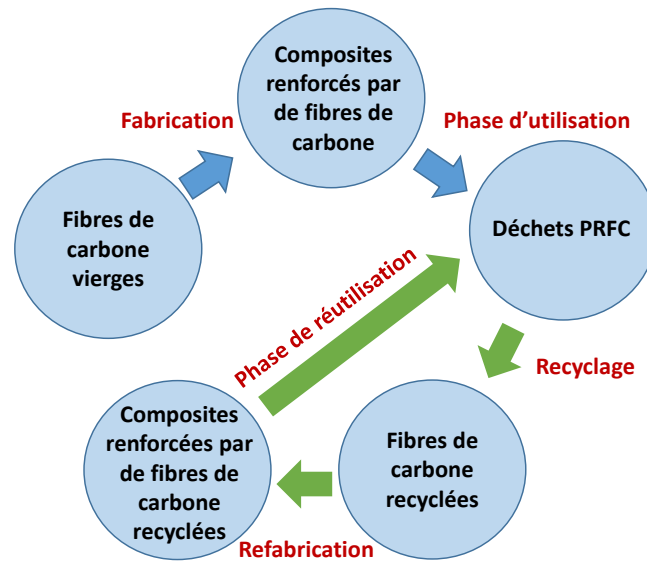


Figure I.51 : Le cycle de vie des PRFC (162)

Deux familles de technologies ont été proposées pour recycler les PRFC: le recyclage mécanique et la récupération des fibres.

Le recyclage mécanique consiste à décomposer mécaniquement le composite par broyage; les déchets qui en résultent peuvent ensuite être séparés par tamisage en produits riches en résine et en produits fibreux (163) (164). Les composites recyclés sont réincorporés dans de nouveaux composites. Toutefois, les fibres de carbone recyclées par ce procédé présentent une dégradation importante des propriétés mécaniques et de la longueur des fibres.

La récupération des fibres consiste à récupérer les fibres du PRFC, en employant un processus thermique (pyrolyse ou oxydation) ou chimique (solvolysé) pour décomposer la matrice (165). La résistance à la traction des fibres de carbone ainsi recyclées est d'environ 70 à 90 % de celle des fibres de carbone vierges (166) (167) (168) (169). La récupération des fibres peut être précédée d'opérations préliminaires, par exemple le nettoyage et la réduction mécanique de la taille des déchets. Les procédés de récupération des fibres sont particulièrement adaptés aux PRFC: les fibres de carbone ont une grande stabilité thermique et chimique, de sorte que leurs propriétés mécaniques ne sont généralement pas dégradées de manière significative (notamment en ce qui concerne la rigidité) (161). Même si les fibres de carbone recyclées ne gardent que 70% de leurs propriétés, celles-ci sont toujours supérieures à d'autres renforts.

- Fibres naturelles:

L'incorporation de fibres naturelles est également un moyen attrayant pour renforcer la résine époxy. Au cours des dernières années, l'intérêt et les applications de l'utilisation de fibres naturelles comme renfort ont augmenté de manière spectaculaire dans les domaines de l'ingénierie et de la recherche technologique (170). Les fibres naturelles regroupent les fibres organiques d'origine végétale comme le coton, le bambou, le chanvre, le lin et le jute. L'un des inconvénients majeurs des fibres naturelles est la grande variabilité de leurs propriétés

mécaniques comparées aux propriétés très contrôlées des fibres synthétiques. En outre, la plupart des fibres naturelles sont très sensibles à l'humidité, ce qui affecte leur stabilité dimensionnelle et leur durabilité (171), engendrant un vieillissement accéléré du composite. Bien que les fibres végétales se présentent comme une alternative aux fibres d'origine fossiles, l'utilisation des fibres naturelles se limite toutefois majoritairement à des applications non structurales du fait de leurs faibles propriétés mécaniques comparées aux fibres de verre et surtout de carbone.

Dans le Tableau I.13 et dans la Figure I.52 sont présentées quelques propriétés mécaniques des fibres naturelles et synthétiques:

Tableau I.13: comparatif des propriétés mécaniques de différentes fibres synthétiques et naturelles (172) (173) (174).

	Fibres	Densité (g/cm ³)	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte de rupture à la traction (MPa)
Fibres synthétiques	Verre	2,60	73	1899-2700
	Aramide	1,45	130	2700-4500
	Carbone	1,80	260	3500-4500
	Carbone recyclée	1,44	208	2800-3600
Fibres naturelles	Lin	1,50	28	345-1100
	Chanvre	1,47	70	690
	Jute	1,45	10-32	450-550
	Bambou	1,40	18-30	450-800

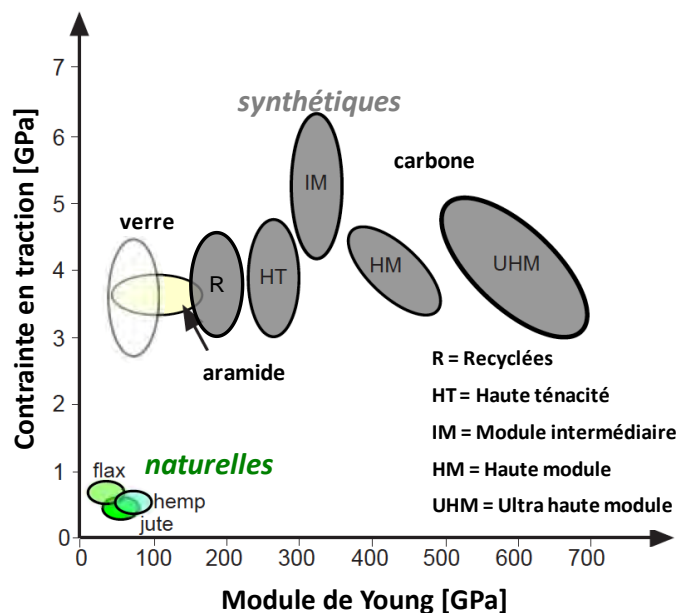


Figure I.52: Contrainte en traction et module de Young de différents types de fibres (148).

Les contraintes à la rupture des fibres synthétiques sont supérieures à celles des fibres naturelles et les fibres de carbone recyclées possèdent des propriétés bien meilleures à celles des fibres de verre. Elles constituent donc un bon compromis entre de bonnes propriétés mécaniques et respect de l'environnement.

I.3.1.3. Interface

L'interface comprend la couche superficielle de la fibre et la partie de la matrice affectée par la présence de la fibre imprégnée (175). La couche superficielle de la fibre peut améliorer la compatibilité entre la fibre et la matrice en formant un lien fort et solide entre les deux phases, si des interactions sont possibles entre elles. L'interface fibre/matrice garantit le transfert des contraintes de la matrice à la fibre et de fibre à fibre à travers la matrice. Une cohésion forte entre la fibre et la matrice est recommandée pour obtenir une rigidité et une résistance élevées. L'association de la meilleure fibre et de la meilleure résine ne peut garantir que la meilleure interface en résultera. L'efficacité du transfert de charge au niveau de l'interface dépend des liaisons chimiques et mécaniques entre la fibre et la résine. La qualité de cette zone est directement liée au mouillage de la surface des fibres par la résine et l'établissement d'interactions physico-chimiques entre les deux constituants. De nombreux traitements chimiques ont été étudiés pour améliorer l'adhésion de l'interface et donc les propriétés du produit final (176) (177) (178) (179) (180).

I.3.2. Mise en œuvre des composites

Il existe de nombreuses méthodes pour fabriquer des pièces composites. Certaines méthodes ont été empruntées à celles utilisées pour la mise en œuvre des thermoplastiques comme le moulage par injection, mais d'autres techniques ont été développées pour répondre à des défis spécifiques de conception ou de fabrication rencontrés avec les polymères thermodurcissables renforcés. Les trois principaux procédés de fabrication des pièces composites: les pré-imprégnés, le moulage par Transfert de Résine (RTM) et l'Infusion des Résines Assistées sous Vide (VARI) sont décrites par la suite.

I.3.2.1. Pré-imprégnés

Les pré-imprégnés sont des produits semi-finis destinés à la production de composites constitués de fibres continues (à partir de rouleaux) imprégnées d'une résine (Figure I.53). En général, le composite est stocké dans un endroit frais pour éviter une polymérisation complète. Le composite va ensuite être mis en œuvre dans des moules, puis consolidé, afin de donner la forme finale au produit.

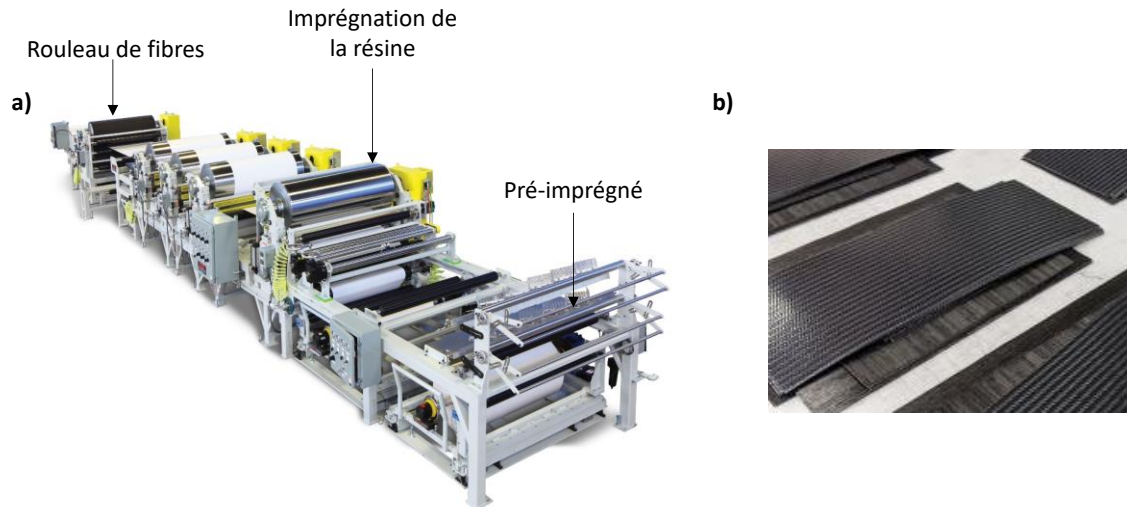


Figure 1.53: a) Machine de Litzler pour la préparation des pré-imprégnés (181), b) Matériau pré-imprégné (182).

L'utilisation de pré-imprégnés permet de réaliser des géométries complexes ayant des fractions volumiques en fibres importantes. Les pré-imprégnés peuvent être traités par découpe et dépôt manuels, mais les processus de dépôt automatisés sont particulièrement importants dans l'industrie. Les pré-imprégnés sont utilisés dans des applications exigeant de hautes performances et où le poids et les propriétés mécaniques priment sur le coût. Les fibres de carbone et d'aramide sont couramment utilisées dans les pré-imprégnés.

1.3.2.2. Moulage par Transfert de Résine (RTM)

Le procédé de moulage par transfert de résine (RTM) est un procédé de moulage en moule fermé. La résine est injectée sous pression dans un moule fermé dans lequel une préforme de renfort en fibres a été déposée au préalable. Le matériau composite est obtenu après réticulation et démoulage (183) (Figure 1.54). Le procédé RTM est très apprécié pour la précision dimensionnelle et les performances des matériaux obtenus (184). Le procédé permet de produire directement des pièces épaisses, ce qui élimine la plupart des travaux de post-fabrication. Il permet également d'obtenir des pièces complexes de dimensions précises avec de bonnes qualités de surface. Les défauts des pièces fabriquées par le RTM sont faibles (la teneur en vide $\leq 2\%$). Enfin, le RTM réduit considérablement les temps de mise en œuvre et peut être utilisé comme une étape d'un processus de fabrication automatisé et répétitif pour une efficacité encore plus grande.

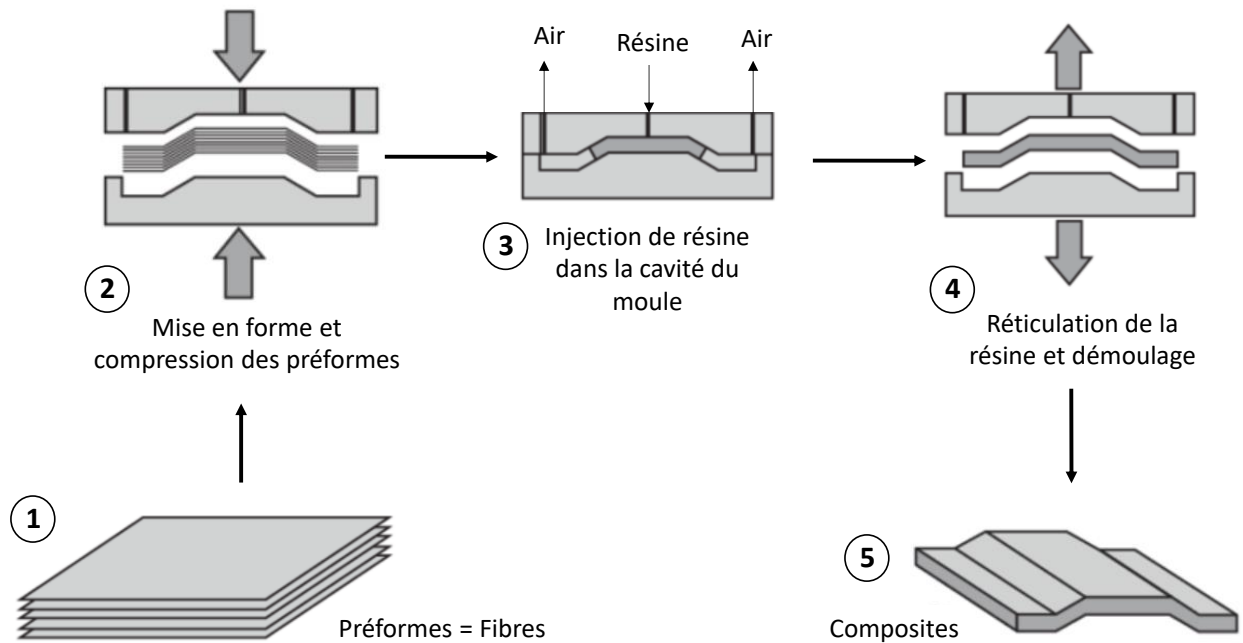


Figure I.54: Procédé RTM (185).

I.3.2.3. Infusion des résines assistées sous vide (VARI)

Les fibres sont placées dans un moule et un film d'ensachage en plastique est placé sur le dessus pour former un joint étanche au vide. La résine pénètre généralement dans la structure par des lignes d'alimentation. Elle est aspirée par le vide (< 10 mbar) à travers les renforts au moyen d'une série de canaux conçus à cet effet. La teneur en fibres dans la pièce finie peut atteindre 70 %. Le procédé VARI ne nécessite pas de chaleur ou de pression élevée. Pour cette raison, le procédé VARI fonctionne avec un outillage peu coûteux, ce qui permet de produire à peu de frais des pièces complexes de grande taille en une seule fois. Ce procédé est schématisé sur la Figure I.55.

I.3.3. Composites biosourcés

En raison de la prise de conscience environnementale croissante de nos jours, les composites biosourcés ou biocomposites deviennent des matériaux de plus en plus importants et répandus. Les composites biosourcés ou biocomposites sont constitués de renforts biosourcés généralement en fibres naturelles et d'une matrice également issue de la biomasse. Dans la littérature, l'intérêt porté sur l'utilisation des fibres naturelles dans les matrices époxy/amine est constaté. Cependant, ces matériaux comprenant également une matrice biosourcée sont encore peu développés.

Nous avons recensé les biocomposites existant dans la littérature qui comportent une matrice époxy/amine biosourcée et des renforts biosourcés ou pas (Figure I.56).

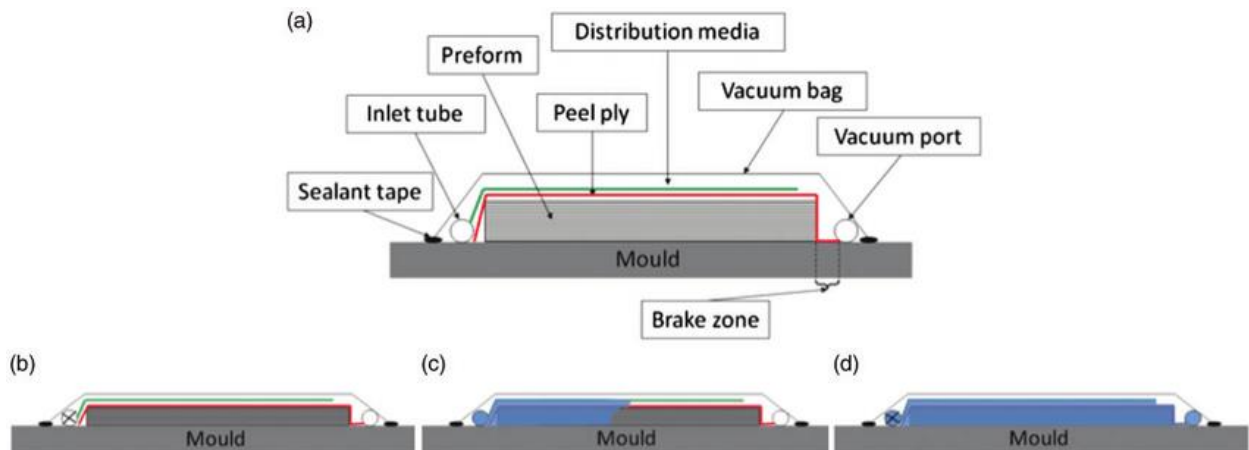


Figure 1.55: Schéma des étapes de l'infusion de résine. (a) Mise en place, (b) Pré-remplissage, (c) Remplissage, (d) Post-remplissage (186).

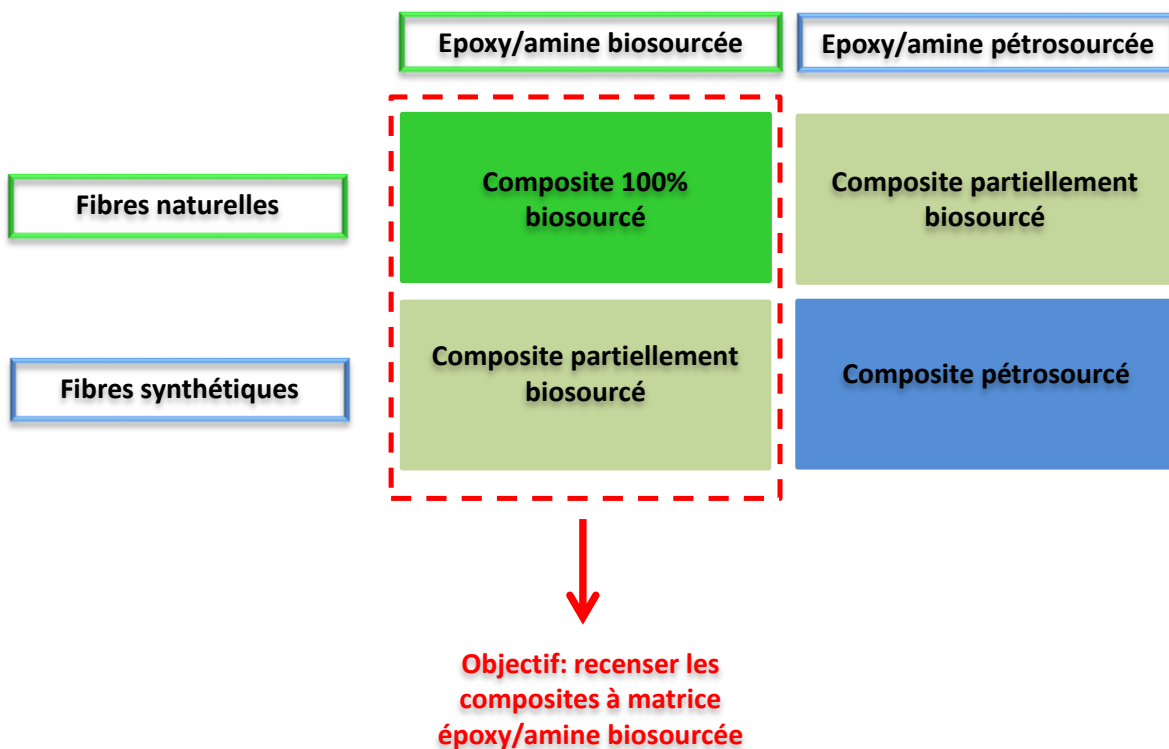


Figure 1.56 : Les différentes catégories des matériaux composites

Di Landro *et al.* (187), ont préparé des composites à base de bio-époxy renforcés par du chanvre par RTM. Les résultats mécaniques ont montré que la résine a une contrainte ultime inférieure à celle de la référence conventionnelle (HexFlow RTM6 époxy), mais présente avec une plasticité

plus importante. Les propriétés mécaniques de ces biocomposites et leurs caractéristiques d'amortissement permettent d'envisager une application dans les panneaux isolants. La forte absorption d'eau et le taux de combustion élevé, principalement dus à l'utilisation d'un renfort naturel, sont les principaux inconvénients.

Manthey *et al.* (188), ont produit des biocomposites à base d'huile de chanvre époxydée (EHO) d'huile de soja époxydée (ESO) et de résine époxy synthétique (R246TX). Ces résines ont été réticulées avec un mélange de TETA et d'IPDA et renforcées par des fibres de jute. Les échantillons à base d'EHO présentent un module d'élasticité, une contrainte de flexion et un module de flexion légèrement plus élevés que les échantillons à base de ESO. Par contre et comme prévu, une réduction significative des propriétés mécaniques des composites s'est produite avec des teneurs supérieures à 30 % de biorésine.

Une résine époxy biosourcée dérivée de l'acide diphenolique réticulée avec l'IPDA a été renforcée par des nanocristaux de cellulose (CNC) et fonctionnalisés avec l'amino triméthoxysilane (APTMS) (189). La réaction supplémentaire de comptabilisation avec la résine a amélioré les propriétés mécaniques. A titre d'exemple, le module de stockage à 160°C est passé de 19,5 MPa pour la résine pure à 151,5 MPa pour le composite avec 10 % en poids de CNC fonctionnalisés.

D'autre part, des résines époxy à base de lignine ont été mélangées avec une résine époxy conventionnelle à base de DGEBA en utilisant le DDM comme agent de durcissement, puis renforcées par des fibres de verre (190). Les composites préparés avec 50 à 75 % en poids de résines époxy à base de lignine ont des résistances à la traction et à la flexion comparables voire meilleures que celles des composites époxy à base de 100% BPA.

Fernandes *et al.* (191) ont ajouté des fibres de carbone recyclées broyées à des résines à base d'huile végétales mélangées à une résine époxy commerciale à base de DGEBA. Cette résine est réticulée avec un durcisseur aminé. Les résultats montrent que l'ajout de fibres de carbone recyclées a permis d'atteindre et d'améliorer les propriétés initiales de la résine commerciale et ceci à partir d'un renforcement de 5 % en poids de fibres. Les meilleures propriétés de traction ont été obtenues lorsque 30 % en poids de fibres ont été utilisées.

Le Tableau I.14 recense les différents composites obtenus ainsi que leurs caractéristiques.

Tableau I.14 : T_g et modules de tractions de différents composites à matrices biosourcées.

Matrice biosourcée	Renfort (%)	T_g (°C)	Module de traction (GPa)	Référence
résine époxy biosourcée commerciale	fibres de chanvre (40 vol%)	-	5,9	(187)
huile de chanvre époxydée (EHO) + R246TX (40/60)	fibres de jute (20 wt%)	78,6	1,3	(188)
huile de soja époxydée (ESO) + R246TX (40/60)	fibres de jute (20 wt%)	76,9	1,1	(188)
résine époxy biosourcée (DGEDP-éthyle)	nanocristaux de cellulose (CNC) (10 wt%)	129,9	-	(189)
résine d'époxy à base de lignine organosolv (DOL) (100%)	fibres de verre	~ 90	18	(190)
résine d'époxy à base de lignine Kraft (DKL) (100%)	fibres de verre	~ 160	17	(190)
mélange d'huiles végétales époxydées (EVO) avec DGEBA (10/90)	fibres de carbone recyclé (30 wt%)	~ 50	3,2	(191)

I.4. Conclusion

Selon l'étude bibliographique effectuée, la valorisation des ressources renouvelables est beaucoup plus déployée pour proposer de nouveaux monomères époxy que des durcisseurs aminés. Un besoin d'explorer ce champ est donc nécessaire afin de pouvoir proposer une alternative biosourcée complète vis-à-vis des résines petrosourcées.

La littérature sur les biocomposites fabriqués à partir de biorésines époxy/amine est encore limitée, et traite principalement des composites à base d'huile végétale époxydée. Bien qu'il y ait quelques résultats prometteurs, la percée menant à l'application massive des composites époxy/amine biosourcés dans des secteurs plus exigeants comme les industries automobiles et aéronautique ou encore le domaine de la construction est encore à venir.

Ainsi cette thèse propose la synthèse de nouveaux durcisseurs aminés biosourcés à partir d'un terpène, le limonène et d'un synthon aromatique phénolique, l'eugénol. Ils seront ensuite utilisés pour durcir un monomère époxy biosourcé; le résorcinol diglycidyl éther (RE). Ce dernier est obtenu à partir du résorcinol, un diphenol méta-substitué qui peut être obtenu à partir de la

biomasse par fermentation de catéchines (192). Il est disponible dans le commerce ou peut être préparé par glycidylation directe du résorcinol avec un bon rendement (87%) (193). Le RE a été choisi dans notre étude en raison de sa similitude de structure avec le DGEBA. Ces nouvelles résines seront ensuite renforcées par des fibres de carbone recyclées. Ces fibres permettent d'obtenir des composites écologiques tout en réduisant l'empreinte carbone. Les résines et les composites biosourcés seront comparés à ceux à base de DGEBA, afin d'évaluer leurs performances mécaniques et thermo-mécaniques.

I.5. Références

1. Hodgkin, J. H. Thermosets: epoxies and polyesters. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Ltd. **2001**, 9215–9221.
2. Froidevaux, V.; Negrell, C.; Caillol, S.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B. Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future. *Chemical Reviews*, **2016**, 116(22), 14181–14224.
3. Schlack P.; Farbenindustrie, I. G. German Patent 676 117 (1938), US Patent 2 136 928, **1938**.
4. Castan, P. Process for the manufacture of thermosetting synthetic resins by the polymerization of alkylene oxide derivatives. *US 2444333*, **1948**.
5. Brydson, J.A. *Plastics Materials (Seventh Edition)*, **1999**.
6. Wang, R.; Zheng, S.; Zheng, Y. *Polymer matrix composites and technology*, 1st ed.; *Woodhead Publishing*, Cambridge, **2011**.
7. Petrie, E. M. *Epoxy Adhesive Formulations. McGraw-Hill Chemical Engineering 1st Edition*, **2005**.
8. Barrere, C.; Dal Maso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français Du Pétrole*, **1997**, 52(3), 317–335.
9. Dušek, K. Network formation in curing of epoxy resins. *Advances in Polyme Science*, **1986**, 78, 3-59.
10. Flammersheim, H. Kinetics and mechanism of the epoxide–amine polyaddition. *Thermochimica Acta*, **1998**, 310, 153–159.11. *Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy–Amine Curing Reaction*.
11. Ehlers, J.-E.; Rondan, N. G.; Huynh, L. K.; Pham, H.; Marks, M.; Truong, T. N. Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy–Amine Curing Reaction. *Macromolecules*, **2007**, 40(12), 4370–4377.
12. Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkijy, R. P. Glycidyl Ether Reactions with Amines. *Industrial & Engineering Chemistry*, **1956**, 48(1), 94–97.
13. Gough, L. J.; Smith, I. T. A gel point method for the estimation of overall apparent activation energies of polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, **1960**, 3(9), 362–364.
14. Smith, I. T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer*, **1961**, 2, 95–108.
15. Tanaka, Y.; Mika, T. Epoxide curing reactions. *Epoxy Resins*, 1973, 135-238.

16. Dušek, K.; Bleha, M.; Luňák, S. Curing of epoxide resins: Model reactions of curing with amines. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1977**, 15(10), 2393-2400.
17. Byrne C. A; Hagnauer G. L; Schneider N. S. Effects of variation in composition and temperature on the amine cure of an epoxy resin model system. *Polymer Composites*, **1983**, 4(4), 206-213.
18. Morgan, R. J.; Kong, F.-M.; Walkup, C. M. Structure-property relations of polyethertriamine-cured bisphenol-A-diglycidyl ether epoxies. *Polymer*, **1984**, 25, 375–386.
19. Galy, J.; Sabra, A.; Pascault, J.-P. Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry. *Polym. Eng. Sci.*, **1986**, 26, 1514–1523.
20. 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. *Analytical Chemistry* **1977**, 49(8), 1144–1145.
21. Enns, J. B.; Gillham, J. K. Time–temperature–transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets. *Journal of Applied Polymer Science* **1983**, 28(8), 2567–2591.
22. Gillham, J. K. Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials. *Polymer Engineering and Science* **1986**, 26(20), 1429–1433.
23. Mounif, Eskandar. Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement. **2008**, Arts et Métiers ParisTech.
24. Bouvet, Geoffrey. Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles. Université de La Rochelle, **2014**.
25. Deng, Y.; Martin, G. C. Diffusion phenomena during cyanate resin cure. *Polymer*, **1996**, 37(16), 3593–3601.
26. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1990**, 28(1), 85–95.
27. Shen, L.; Haufe, J.; Patel, M. K. Product overview and market projection of emerging. *PROBIP*, **2009**.
28. Bourban, P. E., Carlsson, L., Mercier, J. P., Månson, J.-A . Matériaux composites à matrice organique - Constituants, procédés, propriétés. Lausanne: *Presse Polytechnique Universitaire Romande*, **2004**.
29. Bart, J. C.J.; Palmeri, N.; Cavallaro, S. 13 - Valorisation of the glycerol by-product from biodiesel production. *Biodiesel Science and Technology*. Cambridge: *Woodhead Publishing*, **2010**, 571-624.
30. Kuruto-Niwa, R.; Tateoka, Y.; Usuki, Y.; Nozawa, R. Measurement of bisphenol A concentrations in human colostrum. *Chemosphere*, **2007**, 66(6), 1160-1164.
31. Singh, S.; Li, S. S. Bisphenol A and phthalates exhibit similar toxicogenomics and health effects. *Gene*, **2012**, 494(1), 85-91.
32. Michałowicz, J. Bisphenol A--sources, toxicity and biotransformation. *Environ .Toxicol. Pharmacol.*, **2014**, 37(2), 738-58.

33. vom Saal, F. S.; Myers, J. P. Bisphenol A and risk of metabolic disorders. *JAMA*, **2008**, 300(11), 1353-1355.
34. vom Saal, F.S.; Hughes, C. Bisphenol A: vom Saal and Hughes Respond. *Environ Health Perspect.*, **2006**, 114(1).
35. Vandeputte, J. Le glycérol « building blocks » majeur de la bioraffinerie oléagineuse. *OCL*, **2010**, 19, 16-21.
36. Mosiewicki, M. A.; Aranguren, M. I. A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal*, **2013**, 49(6), 1243-1256.
37. Lu, Y.; Larock, R. C. Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications. *ChemSusChem*, **2009**, 2 (2), 136-147.
38. Galià, M.; Montero de Espinosa, L.; Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Cádiz, V. Vegetable oil-based thermosetting polymers. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, **2009**, 112(1), 87-96.
39. Seniha Guener, F.; Yagci, Y.; Tuncer Erciyas, A. Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym.*, **2006**, 31, 633-670.
40. Gandini, A. Epoxy Polymers New Materials and Innovations. J. P. Pascault, R. J. J. Williams. *Wiley-VCH: Morlenbach*, **2009**, Chapitre 4.
41. Dotan, A. Handbook of Thermoset Plastics. *Elsevier Inc.*, **2013**, 577–622.
42. Zheng, Jun Liu. Développement d'un procédé pour l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales : application à l'huile du coton. Institut National des Sciences Appliqués de Rouen, **2016**.
43. Xia, Y.; Larock, R. C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry*, **2010**, 12(11), 1893.
44. Wool, R. P. Properties of Triglyceride-Based Thermosets. *Bio-Based Polymers and Composites*, **2005**, 202-255.
45. Czub, P. Application of Modified Natural Oils as Reactive Diluents for Epoxy Resins. *Macromolecular Symposia*, **2006**, 242(1), 60-64.
46. Chen, Y.; Xi, Z.; Zhao, L. New bio-based polymeric thermosets synthesized by ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil with a green curing agent. *European Polymer Journal* **2016**, 84, 435–447.
47. Altuna, F. I.; Espósito, L. H.; Ruseckaite, R. A.; Stefani, P. M. Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 120(2), 789-798.
48. Gupta, A. P.; Ahmad, S.; Dev, A. Development of Novel Bio-Based Soybean Oil Epoxy Resins as a Function of Hardener Stoichiometry. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2010**, 49(7), 657-661.
49. España, J. M.; Sánchez-Nacher, L.; Boronat, T.; Fombuena, V.; Balart, R. Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2012**, 89(11), 2067-2075.

50. Zeng, R.-T.; Wu, Y.; Li, Y.-D.; Wang, M.; Zeng, J.-B. Curing behavior of epoxidized soybean oil with biobased dicarboxylic acids. *Polymer Testing* **2017**, *57*, 281–287.
51. Xu, J.; Liu, Z.; Erhan, S. Z.; Carriere, C. J. Cross-linkers control the viscoelastic properties of soybean oil-based biomaterials. *JAACS*, **2004**, *81*(8), 813-816.
52. Wang, Z.; Zhang, X.; Wang, R.; Kang, H.; Qiao, B.; Ma, J.; L. Zhang, L.; Wang, H. Synthesis and Characterization of Novel Soybean-Oil-Based Elastomers with Favorable Processability and Tunable Properties. *Macromolecules* **2012**, *45*(22), 9010–9019.
53. Luo, Q.; Liu, M.; Xu Y. F.; Ionescu, M.; Petrovic, Z. S. Thermosetting Allyl Resins Derived from Soybean Oil. *Macromolecules*, **2011**, *44*(18), 7149-7157.
54. Boquillon, N. Use of an epoxidized oil-based resin as matrix in vegetable fibers-reinforced composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 4037-4043.
55. Pin, J.-M.; Sbirrazzuoli, N.; Mija, A. From Epoxidized Linseed Oil to Bioresin: An Overall Approach of Epoxy/Anhydride Cross-Linking. *ChemSusChem*, **2015**, *8*(7), 1232-1243.
56. Samper, M. D.; Ferri, J. M.; Carbonell-Verdu, A.; Balart, R.; Fenollar, O. Properties of biobased epoxy resins from epoxidized linseed oil (ELO) crosslinked with a mixture of cyclic anhydride and maleinized linseed oil. *eXPRESS Polymer Letters*, **2019**, *13*(5), 407-418.
57. Kumar, S.; Samal, S. K.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Epoxidized Soybean Oil-Based Epoxy Blend Cured with Anhydride-Based Cross-Linker: Thermal and Mechanical Characterization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, *56*(3), 687-698.
58. Takahashi, T.; Hirayama, K.; Teramoto, N.; Shibata, M. Biocomposites composed of epoxidized soybean oil cured with terpene-based acid anhydride and cellulose fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, *108*(3), pp. 1596-1602.
59. Kadam, A.; Pawar, M.; Yemul, O.; Thamke, V.; Kodam, K. Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil. *Polymer*, **2015**, *72*, 82–92.
60. Omonov, T. S.; Curtis, J. M. Biobased epoxy resin from canola oil. *Journal of Applied Polymer Science*. *Journal of Applied Polymer Science*, **2014**, *131*(8), 40142.
61. Baroncini, E. A.; Yadav, S. K.; Palmese, G. R.; Stanzione III, J. F. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based. *Journal of Applied Polymer Science*. *2016*, *133*(45), 44103.
62. Motawie, A. M.; Sadek, E. M. Adhesives and Coatings Based on Phenolic/Epoxy Resins. *Polym. Adv. Technol.*, **1999**, *10*, 223-228.
63. Duval, A.; Lange, H.; Lawoko, M.; Crestini, C. Reversible crosslinking of lignin via the furan–maleimide Diels–Alder reaction. *Green Chemistry*, **2015**, *17*(11), 4991-5000.
64. Van de Pas, D. J.; Torr, K. M. Biobased Epoxy Resins from Deconstructed Native Softwood Lignin. *Biomacromolecules*, **2017**, *18*(8), 2640–2648.
65. Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process. *Green Chemistry* **2016**, *18*(3), 712–725.
66. Ng, F.; Couture, G.; Philippe, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Bio-Based Aromatic Epoxy Monomers for Thermoset Materials., *Molecules*, **2017**, *22*(1), 149.

67. Roumeas, L.; Aouf, C.; Dubreucq, E.; Fulcrand, H. Depolymerisation of condensed tannins in ethanol as a gateway to biosourced phenolic synthons. *Green Chemistry*, **2013**, 15(11), 3268.
68. Arbenz, A.; Avérous, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. *Green Chemistry*, **2015**, 17(5), 2626-2646.
69. Benyahya, S.; Aouf, C.; Caillol, S.; Boutevin, B.; Pascault, J. P.; Fulcrand, H. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Industrial Crops and Products*, **2014**, 53, 296-307.
70. 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. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 2261-2270.
71. Badhani, B.; Sharmaa N.; Kakkar, R. Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 27540-27557.
72. Aouf, C.; Nouailhas, H.; Fache, M.; Caillol, S.; Boutevin, B.; Fulcrand, H. Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *European Polymer Journal*, **2013**, 49(6), 1185-1195.
73. Darroman, E.; Durand, N.; Boutevin, B.; Caillol, S. New cardanol/sucrose epoxy blends for biobased coatings. *Progress in Organic Coatings*, **2015**, 83, 47-54.
74. Jaillet, F.; Darroman, E.; Ratsimihety, A.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. New biobased epoxy materials from cardanol. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2013**, 116(1), 63-73.
75. Li, C.; Dai, J.; Liu, X.; Jiang, Y.; Ma, S.; Zhu, J. Green Synthesis of a Bio-Based Epoxy Curing Agent from Isosorbide in Aqueous Condition and Shape Memory Properties Investigation of the Cured Resin. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2016**, 217(13), 1439-1447.
76. Musa, C.; Kervoëlen, A.; Danjou, P.-E.; Bourmaud, A.; Delattre, F. Bio-based unidirectional composite made of flax fibre and isosorbide-based epoxy resin. *Materials Letters*, 2019, 126818.
77. Lorenzini, C.; Versace, D. L.; Renard, E.; Langlois, V. Renewable epoxy networks by photoinitiated copolymerization of poly(3-hydroxyalkanoate)s and isosorbide derivatives. *Reactive and Functional Polymers*, **2015**, 93, 95-100.
78. Shibata, M.; Yoshihara, S.; Yashiro, M.; Ohno, Y. Thermal and mechanical properties of sorbitol-based epoxy resin cured with quercetin and the biocomposites with wood flour. *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 128(5), 2753-2758.
79. Shen, X.; Liu, X.; Dai, J.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Zhu, J. How Does the Hydrogen Bonding Interaction Influence the Properties of Furan-Based Epoxy Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56(38), 10929-10938.
80. Meng, J.; Zeng, Y.; Zhu, G.; Zhang, J.; Chen, P.; Cheng, Y.; ... Guo, K. Sustainable Bio-based Furan Epoxy Resin with Flame Retardancy. *Polymer Chemistry*, **2019**, 10, 2370-2375.
81. 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.

82. Feng, X.; East, A. J.; Hammond, W.; Jaffe, M. *Sugar-Based Chemicals for Environmentally Sustainable Applications. ACS Symposium Series*, **2010**, 1061, 3-27.
83. Wiesner, I.; et al. Glycidyl ethers of phenols and polyphenols for synthesis of epoxy resins. **1965**, *CS 113977*.
84. Yuan, L.; Hamidi, N.; Smith, S.; Clemons, F.; Hamidi, A.; Tang, C. Molecular characterization of biodegradable natural resin acid-substituted polycaprolactone. *European Polymer Journal*, **2015**, 62, 43-50.
85. Liu, X.; Zhang, J. High-performance biobased epoxy derived from rosin. *Polymer International*, **2010**, 59, 607-609.
86. El-Ghazawy, R. A.; El-Saeed, A. M.; Al-Shafey, H. I.; Abdul-Raheim, A.-R. M.; El-Sockary, M. A. Rosin based epoxy coating: Synthesis, identification and characterization. *European Polymer Journal*, **2015**, 69, 403-415.
87. Llevot, A.; Dannecker, P.-K.; von Czapiewski, M.; Over, L. C.; Söyler, Z.; Meier, M. A. R. Renewability is not Enough: Recent Advances in the Sustainable Synthesis of Biomass-Derived Monomers and Polymers. *Chemistry-A European Journal*, **2016**, 22(33), 11510-11521.
88. Xu, K.; Chen, M.; Zhang, K.; Hu, J. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer. *Polymer*, **2004**, 45(4), 1133-1140.
89. O'Brien, D. M.; Vallieres, C.; Alexander, C.; Howdle, S. M.; Stockman, R. A.; Avery, S. V. Epoxy-Amine Oligomers from Terpenes with Applications in Synergistic Antifungal Treatments. *Journal of Materials Chemistry B*, **2019**, 7, 5222-5229.
90. Goulding, T.M. Epoxy Resin Adhesives. Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded, CRC Press, **2003**.
91. Wan, J., Li, C., Bu, Z.-Y., Xu, C.-J., Li, B.-G., Fan, H. A comparative study of epoxy resin cured with a linear diamine and a branched polyamine. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 188, 160–172.
92. 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.
93. Villa, A.-F., Conso, F. Aromatic amines. *EMC - Toxicologie-Pathologie*, **2004**, 1(4), 161–177.
94. Quach, T. H. Y. Etude de la durabilité d'un primaire epoxy anticorrosion: rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence, **2010**, Université Sud Toulon Var.
95. Kamon, T., Saito, K. Isothermal Cure Kinetics of Epoxy Resin with Various Polyamines by DSC. *Kobunshi Ronbunshu*, **1984**, 41(5), pp. 293–299.
96. Li, Y., Xiao, F., Wong, C. P. Novel, environmentally friendly crosslinking system of an epoxy using an amino acid: Tryptophan-cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 45(2), 181–190.
97. Jiang, Y.; Loos, K. Enzymatic Synthesis of Biobased Polyesters and Polyamides. *Polymers* **2016**, 8(7), 243.
98. Qian, Z.-G.; Xia, X.-X.; Lee, S. Y. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for the production of putrescine, a four carbon diamine. *Biotechnology and Bioengineering* **2009**, 104(4), 651-662.

99. Roose, P.; Eller, K.; Henkes, E.; Roszbacher, R.; Höke, H. Amines, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2015**, 1-55.
100. Werpy, T.; Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Pacific Northwest National Laboratory and National Renewable Energy Laboratory: Oak Ridge, TN, USA, **2004**, 1-76.
101. Choi, S.; Song, C. W.; Shin, J. H.; Lee, S. Y. Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives. *Metabolic Engineering* **2015**, 28, 223-239.
102. Boussie, T.R.; et al. Production of Adipic Acid and Derivatives from Carbohydrate-Containing Materials. U.S. Patent US8501989 B2 6 August **2013**.
103. Dias, E.L., et al. Process for Production of Hexamethylenediamine from Carbohydrate-Containing Materials and Intermediates Therefor. U.S. Patent US8853458 B2 7 October **2014**.
104. Harmsen, P. F. H.; Hackmann, M. M.; Bos, H. L. Green building blocks for bio-based plastics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2014**, 8(3), 306-324.
105. Voit, G.; et al. Hydrogenation process and catalysts for producing aliphatic α,ω diamines from the corresponding dinitriles. WO9944983A1 BASF A.-G., Germany, **1999**.
106. Buntara, T.; Noel, S.; Phua, P. H.; Melián-Cabrera, I.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J. Caprolactam from Renewable Resources: Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Caprolactone. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50(31), 7083.
107. Isikgor, F. H.; Becer, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry* **2015**, 6(25), 4497-4559.
108. Muñoz-Esparza, N. C.; Latorre-Moratalla, M. L.; Comas-Basté, O.; Toro-Funes, N.; Veciana-Nogués, M. T.; Vidal-Carou, M. C. Polyamines in Food. *Frontiers in Nutrition* **2019**, 6, 108..
109. Stemmelen, M.; Lapinte, V.; Habas, J.-P.; Robin J. J. Plant oil-based epoxy resins from fatty diamines and epoxidized vegetable oil. *European Polymer Journal, Elsevier* **2015**, 68, 536-545.
110. 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. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, 2434-2444.
111. Lal, G. S.; Cook, M.; Roumpelakis, E.; Vedage, G. A. Procédé de production de Phénalkamines. WO/2019/197359 Evonik operaions GMBH. **2019**.
112. Huang, K.; Zhang, Y.; Li, M.; Lian, J.; Yang, X.; Xia, J. Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite: Cure-induced phase separation and its effect on properties. *Progress in Organic Coatings* **2012**, 74(1), 240-247.
113. Darroman, E.; Bonnot, L.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2014**, 117(2), 178-189.

114. Mora, A.-S.; Tayouo, R.; Boutevin, B.; David, G.; Caillol, S. Synthesis of biobased reactive hydroxyl amines by amination reaction of cardanol-based epoxy monomers. *European Polymer Journal* **2019**, 118, 429-436.
115. 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.
116. 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.
117. Hu, F.; Yadav, S. K.; La Scala, J. J.; Sadler, J. M.; Palmese, G. R. Preparation and Characterization of Fully Furan-Based Renewable Thermosetting Epoxy-Amine Systems. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2015**, 216(13), 1441–1446.
118. Pinto, P. C. R.; da Silva, E. A. B.; Rodrigues, A. E. Lignin as Source of Fine Chemicals: Vanillin and Syringaldehyde. *Biomass Conversion*, Springer **2012**. 38-420.
119. 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.
120. Mora, A.-S.; Tayouo, R.; Boutevin, B.; David, G.; Caillol, S. Vanillin-derived amines for biobased thermosets., *Green Chemistry* **2018**, 20, 4075–4084.
121. Savonnet, E.; Le Coz, C.; Grau, E.; Grelier, S.; Defoort, B.; Cramail, H. Divanillin-Based Aromatic Amines: Synthesis and Use as Curing Agents for Fully Vanillin-Based Epoxy Thermosets. *Frontiers in Chemistry* **2019**, 7, 606.
122. Savonnet, E.; Grau, E.; Grelier, S.; Defoort, B.; Cramail, H. Divanillin-Based Epoxy Precursors as DGEBA Substitutes for Biobased Epoxy Thermosets. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6(8), 11008–11017.
123. Hong, J.; Radojic, D.; Ionescu, M.; Petrovic, Z. S; Eastwood, E. Advanced Materials from Corn: Isosorbide-Based Epoxy Resins. *Polymer chemistry* **2014**, 5(18), 5360-5368.
124. McKeever, C. H.; Washburne, R. N. 1,8-Diamino-p-menthane. 2,955,138, U.S., **1960**.
125. Hermansen, R. D.; Lau, S. E. Low-exotherm, low-temperaturecuring, epoxy impregnants for encapsulating high-voltage devices. 5,350,779 U.S., **1994**.
126. Montarnal, S.; Pascault, J.-P.; Sautereau, H. Controlling Factors in the Rubber-Toughening of Unfilled Epoxy Networks. *Rubber-Toughened Plastics: American Chemical Society* **1989**, 193–223.
127. Firdaus, M.; Meier, M. A. R. Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene. *Green Chem.*, **2013**, 15(2), 370–380.
128. Jain, R.; Kukreja, P.; Narula, A. K.; Chaudhary, V. Studies of the curing kinetics and thermal stability of epoxy resins using a mixture of amines and anhydrides. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100(5), 3919–3925.
129. Heux, L.; Halary, J. L.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L. Dynamic mechanical and ¹³C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Polymer*, **1997**, 38(8), 1767–1778.

130. Charlesworth, J.M. Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. Part 1: the glassy region. *Polymer Engineering and Science*, **1998**, 28(4), 221-229.
131. May, C. A. Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition. CRC Press, **1987**.
132. Gledhill, R. A.; Kinloch, A. J. Failure criterion for the fracture of structural adhesive joints. *Polymer*, **1976**, 17(8), 727–731.
133. Cantwell, W. J.; Kausch, H. H. Fracture behaviour of epoxy resins. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, **1993**, 144–174.
134. Yamini, S.; Young, R. J. The mechanical properties of epoxy resins. *Journal of Materials Science*, **1980**, 15, 1823–1831.
135. Treloar, L. R. G. The physics of rubber elasticity. Oxford, Clarendon Press, **1975**.
136. Hiemenz, P. C.; Lodge, T. P. Polymer Chemistry. Second Edition: *CRC Press*, **2007**.
137. Bandyopadhyay, A.; Odegard, G. M. Molecular modeling of crosslink distribution in epoxy polymers. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **2012**, 20(4), 045018.
138. Unnikrishnan, K.P. Studies on the Toughening of Epoxy Resins. Department of Polymer Science and Rubber Technology, Cochin University of Science and Technology **2006**.
139. Domun, N.; Hadavinia, H.; Zhang, T.; Sainsbury, T.; Liaghat, G. H.; Vahid, S. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. *Nanoscale* 2015, 7(23), 10294–10329.
140. Ernault, E.; Richaud, E.; Fayolle, B. Origin of epoxies embrittlement during oxidative ageing. *Polymer Testing*, **2017**, 63, 448–454.
141. Kelley, J. D.; LeMay, F. N. Structure and ultimate properties of epoxy resins, *Epoxy resins and composites III*. **1986**, 78, 115-148.
142. Urbaczewski-Espuche, E.; Galy, J.; Gerard, J.-F.; Pascault, J.-P.; Sautereau, H. Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks. *Polym. Eng. Sci*, **1991**, 31, 1572-1580.
143. Levita, G., De Petris, S., Marchetti, A., Lazzeri, A. Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins. *Journal of Materials Science volume* **1991** , 26, 2348–2352.
144. Kothmann, M. H.; Ziadeh, M.; Bakis, G.; Rios de Anda, A.; Breu, J.; Altstädt, V. Analyzing the influence of particle size and stiffness state of the nanofiller on the mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites using a novel shear-stiff novel shear-stiff nano-mica. *J Mater Sci.*, **2015**, 50, 4845–4859.
145. Zubeldia, A., Larrañaga, M., Remiro, P., Mondragon, I. Fracture toughening of epoxy matrices with blends of resins of different molecular weights and other modifiers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, 42(21), 3920–3933.
146. Chukov, D.; et al. Effect of carbon fiber surface modification on their interfacial interaction with polysulfone. *Results Phys.*, **2019**, 15, 102634.
147. Linul, E.; Vălean, C.; Linul, P.A. Compressive behavior of aluminum microfibers reinforced semi-rigid polyurethane foams. *Polymers* **2018**, 10, 1298.

148. Ehrenstein, G. W. Fasserverbund-Kunststoffe. Munich, Ed: *Carl Hanser Verlag*, **2006**.
149. Campbell, F. Manufacturing processes for advanced composites. Elsevier Advanced Technology. *Elsevier Advanced Technology*, **2004**.
150. Bello, S.; Agunsoye, J. O.; Hassan, B.; Kana, M. G. Z.; Raheem, I. Epoxy Resin Based Composites, Mechanical and Tribological Properties: A Review. *Tribology in Industry* **2015**, 37(4).
151. Frigione, M.; Lettieri, M. Durability Issues and Challenges for Material Advancements in FRP Employed in the Construction Industry. *Polymers* **2018**, 10(3), 247.
152. Mays, G.C.; Hutchinson, A.R. Adhesives in Civil Engineering. Cambridge University Press; Cambridge, UK, **1992**.
153. Campbell, F.C. *Structural Composite Materials - Chapter 1 Introduction to Composite Materials*. s.l. : ASM International, 2010.
154. Rajak, D. K.; Pagar, D. D.; Menezes, P. L.; Linul, E. Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications. *Polymers*, **2019**, 11(10), 1667.
155. Loos, M. Fundamentals of Polymer Matrix Composites Containing CNTs. Carbon Nanotube Reinforced Composites, **2015**, 125–170.
156. Halpin, J. C. Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites. *Journal of Composite Materials* **1969**, 3(4), 732–734.
157. Tucker III, C. L.; Liang, E. Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation. *Composites Science and Technology* **1999**, 59(5), 655–671.
158. Sathishkumar, T. P.; Naveen, J.; Satheeshkumar, S. Hybrid fiber reinforced polymer composites—A review. *J. Reinf. Plast. Comp.*, **2014**, 33, 454–471.
159. Prakash, S. Experimental investigation of surface defects in low-power CO2 laser engraving of glass fiber-reinforced polymer composite. *Polym. Compos.*, **2019**, 40(12), 4704-4715.
160. Yi, X.S. Development of multifunctional composites for aerospace application. In Multifunctionality of Polymer Composites; *William Andrew Publishing*, Oxford, UK, **2015**, 367–418.
161. Pimenta, S.; Pinho, S. T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Management* **2011**, 31(2), 378–392.
162. Kumar, S.; Krishnan, S. Recycling of carbon fiber with epoxy composites by chemical recycling for future perspective: a review. *Chemical Papers* **2020**, 74, 3785–3807.
163. Pickering, S. J. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006**, 37(8), 1206–1215.
164. Palmer, J.; Ghita, O. R.; Savage, L.; Evans, K. E. Successful closed-loop recycling of thermoset composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2009**, 40(4), 490–498.
165. Sun, H., Guo, G., Memon, S. A., Xu, W., Zhang, Q., Zhu, J.-H., Xing, F. Recycling of carbon fibers from carbon fiber reinforced polymer using electrochemical method. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, 78, 10–17.

166. Meftah, H.; Tamboura, S.; Fitoussi, J.; BenDaly, H.; Tcharkhtchi, A. Characterization of a New Fully Recycled Carbon Fiber Reinforced Composite Subjected to High Strain Rate Tension. *Applied Composite Materials* **2017**, 25(3), 507–526.
167. Chen, Y., Wang, X., Wu, D. Recycled carbon fiber reinforced poly(butylene terephthalate) thermoplastic composites: fabrication, crystallization behaviors and performance evaluation. *Polymers for Advanced Technologies* **2012**, 24(4), 364-375.
168. Schinner, G.; Brandt, J.; Richter, H. Recycling Carbon-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **1996**, 9(3), 239–245.
169. Piñero-Hernanz, R.; Dodds, C.; Hyde, J.; García-Serna, J.; Poliakoff, M.; Lester, E.; Cocero, M. J.; Kingman, S.; Pickering, S.; Wong, K. H. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. *Composites Part A: Applied Science and Manufacture* **2008**, 39(3), 454-461.
170. Saba, N.; Jawaid, M.; Allothman, O. Y.; Paridah, M. T.; Hassan, M. T. Recent advances in epoxy resin, natural fiber reinforced epoxy composites and its applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2015**, 35(6), 447-470.
171. Jimenez, A. B.; Bismarck, A. Wetting behaviour, moisture up-take and electrokinetic properties of lignocellulosic fibres. *Cellulose* **2007**, 14, 115–127.
172. Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering* **2000**, 276-277(1), 1–24.
173. Pandita, S. D.; Yuan, X.; Manan, M. A.; Lau, C. H.; Subramanian, A. S.; Wei, J. Evaluation of jute/glass hybrid composite sandwich: Water resistance, impact properties and life cycle assessment. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2013**, 33(1), 14-25.
174. Md Shah, A. U.; Sultan, M. T. H.; Jawaid, M.; Cardona, F.; Abu Talib, A. R. A Review on the Tensile Properties of Bamboo Fiber Reinforced Polymer Composites. *BioResources* 2016, 11(4), 10654-10676.
175. Papanicolaou, G. C.; Paipetis, S. A.; Theocaris, P. S. The concept of boundary interphase in composite mechanics. *Colloid and Polymer Science* **1978**, 256, 625–630.
176. Li, X.; Tabil, L. G.; Panigrahi, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal of Polymers and the Environment* **2007**, 15(1), 25–33.
177. Wang, F.; Lu, M.; Zhou, S.; Lu, Z.; Ran, S. Effect of Fiber Surface Modification on the Interfacial Adhesion and Thermo-Mechanical Performance of Unidirectional Epoxy-Based Composites Reinforced with Bamboo Fibers. *Molecules* **2019**, 24(15), 2682.
178. Amiri, A.; Ulven, C.; Huo, S. Effect of Chemical Treatment of Flax Fiber and Resin Manipulation on Service Life of Their Composites Using Time-Temperature Superposition. *Polymers* **2015**, 7(10), 1965–1978.
179. Kainourgiou, P.; Kartsonakis, I. A.; Dragatogiannis, D. A.; Koumoulos, E. P.; Goulis, P.; Charitidis, C. A. Electrochemical surface functionalization of carbon fibers for chemical affinity improvement with epoxy resins. *Applied Surface Science* **2017**, 416, 593-604.

180. Xiao, X.; Lu, S.; Qi, B.; Zeng, C.; Yuan, Z.; Yu, J. Enhancing the thermal and mechanical properties of epoxy resins by addition of a hyperbranched aromatic polyamide grown on microcrystalline cellulose fibers. *RSC Advances* **2014**, 4(29), 14928–14935.
181. Site Internet: <https://www.calitzler.com/prepreg-systems/>. dernière visite: 12/15/2020.
182. Site Internet: <https://www.rockwestcomposites.com/shop/materials-tools/fabrics-prepregs-tow/prepregs/samples-prepreg?SID=t8gjsnhr61nfd6bhvoq3hd5kjb>. Dernière visite le 07/12/2020.
183. Zingraff, L.; Michaud, V.; Bourban, P. E.; Månson, J.-A.E. Resin transfer moulding of anionically polymerised polyamide 12. *Composites Part an Applied Science & Manufacturing*, **2005**, 36(12), 1675-1686.
184. Huajun, D.; Huiru, M. Research status of RTM process at home and abroad. *FRP/Composite Materials* **2000**, 5, 46-48.
185. Long, A. C. Design and manufacture of textile composite. CRC Press, **2005**.
186. Kazmi, S.; Govignon, Q.; Bickerton, S. Control of laminate quality for parts manufactured using the resin infusion process. *Journal of Composite Material* **2019**, 53 (3), 327-343.
187. Di Landro, L.; Janszen, G. Composites with hemp reinforcement and bio-based epoxy matrix. *Composites Part B: Engineering* **2014**, 67, 220–226.
188. Manthey, N. W.; Cardona, F.; Francucci, G.; Aravinthan, T. Thermo-mechanical properties of epoxidized hemp oil-based bioresins and biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2013, 32(19), 1444–1456.
189. Yue, L.; Maiorana, A.; Khelifa, F.; Patel, A.; Raquez, J. M.; Bonnaud, L.; Gross, R.; Dubois, P.; Manas-Zloczower, I. Surface-modified cellulose nanocrystals for biobased epoxy nanocomposites. *Polymer* **2018**, 134, 155-162.
190. Ferdosian, F.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Anderson, M.; Xu, C. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins. *European Polymer Journal* **2016**, 82, 153–165.
191. Fernandes, F. C.; Kirwan, K.; Lehane, D.; Coles, S. R. Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil. *European Polymer Journal* **2017**, 89, 449–460.
192. Gioia, C.; Banella, M. B.; Vannini, M.; Celli, A.; Colonna, M.; Caretti, D. Resorcinol: A potentially bio-based building block for the preparation of sustainable polyesters. *European Polymer Journal* **2015**, 73, 38–49.
193. Aouf, C.; Le Guernevé, C.; Caillol, S.; Fulcrand, H. Study of the O-glycidylation of natural phenolic compounds. The relationship between the phenolic structure and the reaction mechanism. *Tetrahedron* **2013**, 69(4), 1345–1353.

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

II.1. Introduction

Cette étude concerne l'élaboration des résines époxy /amine biosourcées. Pour cela, nous avons sélectionné deux synthons d'origine naturelle comportant des cycles pour amener une bonne rigidité: l'eugénol (E), composé phénolique présent dans l'huile essentielle de clou de girofle et le (R)-limonène (LIM), un monoterpène présent en abondance dans la peau des agrumes. Ces deux composés ne possèdent pas de fonction amine, mais la présence d'insaturations et de fonctions hydroxyle permettent d'envisager des réactions de modification chimique. En effet, par une substitution nucléophile en présence de bromure d'allyle dans le cas de l'eugénol pour obtenir l'allyl eugénol (AE), puis par addition radicalaire en présence de mercaptoéthylamine par une réaction thiol-ène, nous avons introduit deux fonctions amine sur l'eugénol et le limonène (Tableau II.1).

La thiol-ène est une méthode efficace pour introduire divers groupes fonctionnels sur des molécules insaturées (1) sans l'utilisation de catalyseur métallique, avec des conversions élevées sans besoin de purification ultérieure. Cette réaction répond à la plupart des caractéristiques de la chimie "clic", telles qu'une vitesse de réaction élevée, un large éventail de divers groupes fonctionnels, une régiosélectivité, et une compatibilité avec l'eau et l'oxygène (2). La réaction de couplage thiol-ène se déroule selon un processus radicalaire par l'attaque d'un radical sulfényle sur une liaison insaturée l'oléfinique pour donner un nouveau radical carbone (Figure I.1). Le radical formé réagit ensuite avec un autre substrat thiol, fournissant ainsi le produit thioéther et un nouveau radical sulfényle, ce qui permet à l'étape de propagation de poursuivre le cycle radicalaire (3).

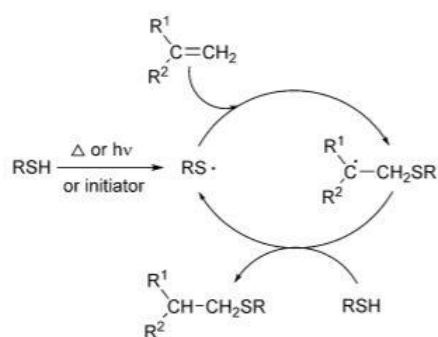
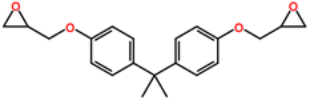
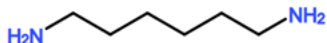
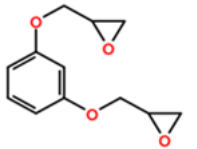
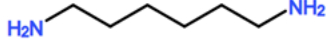
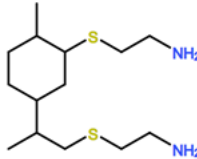
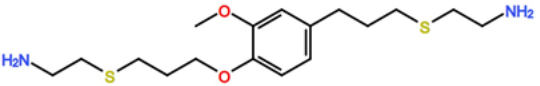


Figure II.2: Mécanisme général de la réaction thiol-ène (3)

Nous avons choisi un seul monomère époxyde biosourcé, le diglycidyl éther de résorcinol (RE) et nous l'avons combiné avec différentes diamines biosourcées.

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

Tableau II.1 : Formulation des résines époxy/amine envisagées dans cette étude.

Epoxy	Diamine (agent réticulant)	Résine
 DGEBA	 HMDA	DGEBA/HMDA petrosourcée
 Diglycidyl éther resorcinol (RE)	 HMDA	RE/HMDA biosourcée
	 DA-LIM (à partir du D-Limonène)	RE/DA-LIM biosourcée
	 DA-AE (à partir de l'eugénol)	RE/DA-AE biosourcée

L'objectif est de développer une série de résines époxy/amine biosourcées à partir du diglycidyl éther de résorcinol réticulé par trois diamines ayant des structures différentes (Schéma II.1) afin d'étudier l'influence de la structure de la diamine sur les propriétés thermiques et mécaniques des résines :

- l'hexaméthylène diamine (HMDA), une diamine aliphatique obtenue par l'industrie pétrolière mais qui peut être également obtenue par voie biosourcée.
- la di-amine Limonène (DA-LIM), une amine cycloaliphatique.
- la di-amine Allyl-Eugénol (DA-AE), une amine aromatique.

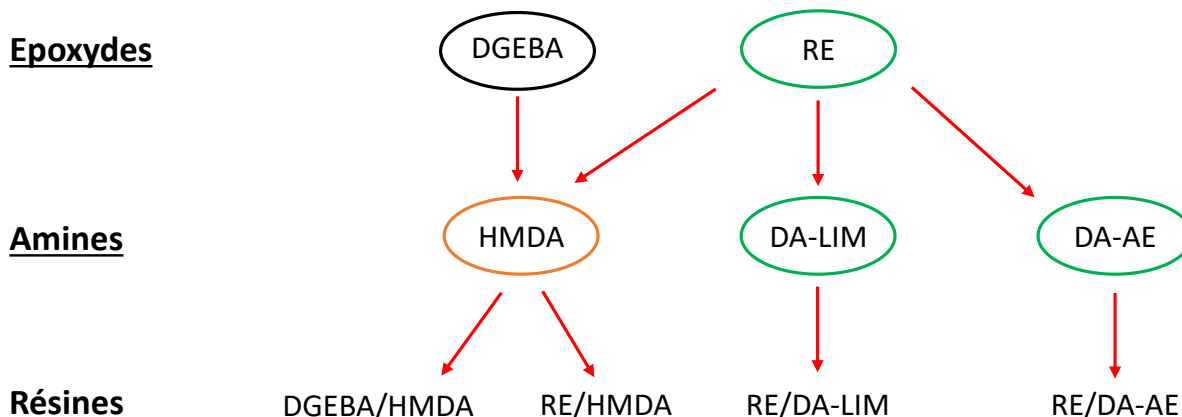


Schéma I.1: Combinaisons des formulations époxy/amine effectuées.

Afin de comparer ces résines à une résine commerciale nous avons choisi la résine de référence du type DGEBA/HMDA. Ce système nous a permis de définir le traitement thermique nécessaire pour l'obtention des résines avec des bonnes propriétés et sera donc présenté dans la première partie de ce chapitre.

Puis nous présentons la synthèse des deux diamines cycliques biosourcées et l'élaboration des résines correspondantes ainsi que leurs propriétés. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article « *Resorcinol-Based Epoxy Resins Hardened with Limonene and Eugenol Derivatives: From the Synthesis of Renewable Diamines to the Mechanical Properties of Biobased Thermosets* » publié dans *ACS Sustainable and Chemistry Engineering*.

Puis dans la dernière partie nous comparons les propriétés des résines totalement biosourcées à celles du système DGEBA/HMDA.

II.2. Elaboration des résines DGEBA/HMDA

II.2.1. Optimisation du traitement thermique pour l'élaboration de la résine

L'optimisation du cycle thermique de mise en œuvre est l'un des facteurs importants pour obtenir d'une résine époxy (4), une haute température de transition vitreuse et donc de bonnes propriétés mécaniques. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC – Differential Scanning Calorimetry) a été utilisée pour suivre la polymérisation du matériau. Pour ce faire, on soumet le mélange de monomères à une rampe de température contrôlée et on analyse le pic exothermique caractéristique de la réaction de formation de la résine. Nous avons dans un premier temps déterminé les conditions optimales du traitement thermique des résines époxy avec le réseau DGEBA/HMDA qui sera notre système de référence car les propriétés de ce système sont déjà bien décrites dans la littérature et nous pourrions ainsi utiliser ce cycle de traitement thermique pour les résines biosourcées que nous synthétiserons dans un second temps.

Bien que les traitements thermiques soient différents selon les auteurs, il s'avère que deux températures sont nécessaires : une température basse suivie d'une post cuisson à plus haute température. Par contre, les valeurs des températures et les durées varient. Afin d'éviter tout phénomène d'emballement due à la mauvaise conduction thermique des résines époxy et donc à un mauvais équilibre de la température, une cuisson en plusieurs étapes (2 à 3 étapes) est souvent adoptée (5). Cukierman et al. (6) ont formulé les résines en adoptant un cycle de cuisson en 3 étapes : 2 h à une température inférieure à l'exotherme, puis un chauffage d'environ 3 h à l'exotherme, puis d'un post-durcissement de 24 h à 30 °C au-dessus de la transition vitreuse. La résine obtenue présente une T_g de 118 °C (déterminée par DMA). Heux et al. (7) ont préparé les échantillons sous atmosphère d'azote, d'abord à 40 °C pendant 12 h, puis à 30 °C au-dessus de la T_g

du réseau pendant 24 h. La T_g du réseau est de 121 °C. Laiarinandrasana et al. (8), ont adopté un cycle de cuisson correspondant à une pré-cuisson à 80 °C pendant 12 heures, puis un post-durcissement à 160 °C pendant 24 heures supplémentaires. Les résines ainsi obtenues possèdent une T_g de 114 °C.

La Figure II.2 présente notre thermogramme obtenu pour le mélange des monomères DGEBA et HMDA. On observe un large pic exothermique avec un maximum à 107 °C (T_{max}) et présentant une enthalpie de - 416 J/g (soit - 91.6 kJ/mol d'équivalent époxy). La température du début de l'exotherme est de 64° C (notée T_{onset}) et la fin de l'exotherme est de 144 °C (notée T_{offset}).

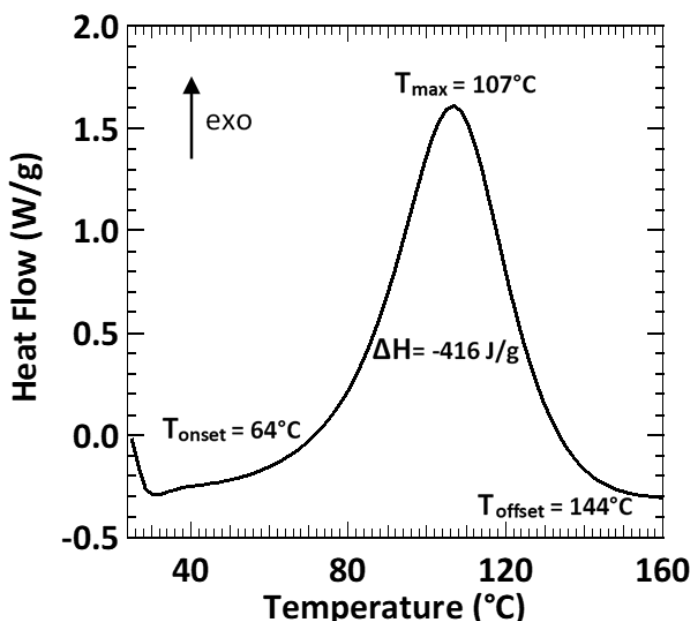


Figure II.2: Thermogramme DSC du mélange réactionnel DGEBA/HMDA. L'échantillon a été analysé avec une rampe de 10 °C/min.

Compte tenu de la diversité et de la divergence des cycles de cuisson trouvés dans la littérature, et ceci pour un même système, il était nécessaire de fixer une méthode à partir des mesures DSC qui nous permettra de déterminer un cycle de cuisson adéquat pour les différentes formulations étudiées, notamment pour les nouveaux systèmes à base de RE. Différents cycles de cuisson ont donc été étudiés, pour le système DGEBA/HMDA et sont présentés dans le Tableau II.2.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons l'importance de l'étape de post cuisson à température élevée. En effet une réticulation à température ambiante suivie d'un chauffage à 50 °C pendant 6h est insuffisant pour faire réagir toutes les amines et les cycles oxiranes disponibles ($\Delta H = -33.5 \text{ J/g}$).

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

Tableau II.2 : Caractérisation des réactions de réticulation des résines DGEBA/HMDA par DSC après différents traitements thermiques.

Cycle de cuisson Température °C (temps de cuisson h)	T _g (°C)	ΔH (J/g)
20 °C (24h) + 50 °C (6h)	64	-33.5
85 °C (2h) + 115 °C (2h) + 140 °C (2h) (9)	89	~ 0
50 °C (2h) + 140 °C (2h)	66	~ 0
50 °C (2h) + 140 °C (3h)	89	~ 0
50 °C (2h) + 140 °C (4h)	99	~ 0
50 °C (2h) + 140 °C (6h)	104	~ 0
50 °C (2h) + 140 °C (24h)	118	~ 0

Le deuxième cycle de cuisson figurant dans le Tableau II.2 utilise la méthode décrite par Tcharkhtchi et al. (9) pour d'autres résines. D'après cette méthode, la température de premier palier correspond à la température à 15% de la hauteur du pic avant l'exotherme (ce qui correspond à 85 °C dans notre cas) et la température du second palier correspond à la température à 50% de la hauteur du pic après l'exotherme (soit 115 °C dans notre cas). Une post-cuisson à température supérieure est souvent encore nécessaire pour terminer les réactions (140 °C dans notre cas). Ce protocole permet la réticulation complète de la résine ($\Delta H \sim 0$ J/g) mais nous obtenons une T_g de 89 °C, ce qui est une valeur trop basse pour le système étudié.

Par conséquent, Nous avons donc choisi une première température de cuisson en dessous ou égale à T_{onset} (soit 50 °C dans notre cas) ; Ceci permettra de diminuer la viscosité du système pour favoriser sa dispersion tout en évitant un emballement exothermique trop brutal. Ensuite, afin d'atteindre une T_g la plus élevée possible, il est nécessaire d'effectuer une post cuisson à une température supérieure à la T_g du réseau, soit T_g + 20 ou 30 °C. Dans notre cas, cette post-cuisson correspond à T_{offset} (140 °C).

Pour atteindre la T_g maximale, la formulation de la résine DGEBA/HMDA est réalisée avec un ratio époxyde/amine de 1/1. D'abord, le DGEBA (3g ; EEW = 170 g/eq) est versé dans un moule en silicone (L=55 mm, l=20mm) et est dégazé à 90 °C pendant une heure. D'autre part, le HMDA (0,513g ; AHEW = 29 g/eq) est dégazé à 40 °C pendant une heure également. Le HMDA est ensuite ajouté dans le moule contenant le DGEBA et les produits sont mélangés vigoureusement et rapidement à température ambiante pour former un système homogène. Le mélange obtenu est durci pendant 2h à 50 °C puis 24h à 140 °C pour obtenir la résine. Le chauffage de la résine est effectué sous vide pour limiter l'oxydation des résines et éviter la présence de bulles d'air dans les matériaux. En effet, la durée de l'étape de post-cuisson est déterminante vis-à-vis de la T_g obtenue comme montre dans le Tableau II.2 et la Figure II.4. Cette méthode a permis d'obtenir une résine ayant une T_g de 118 °C

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

(Figure II.5), conforme à celle trouvée dans la littérature. Les résines obtenues sont légèrement jaunes (Figure II.3).

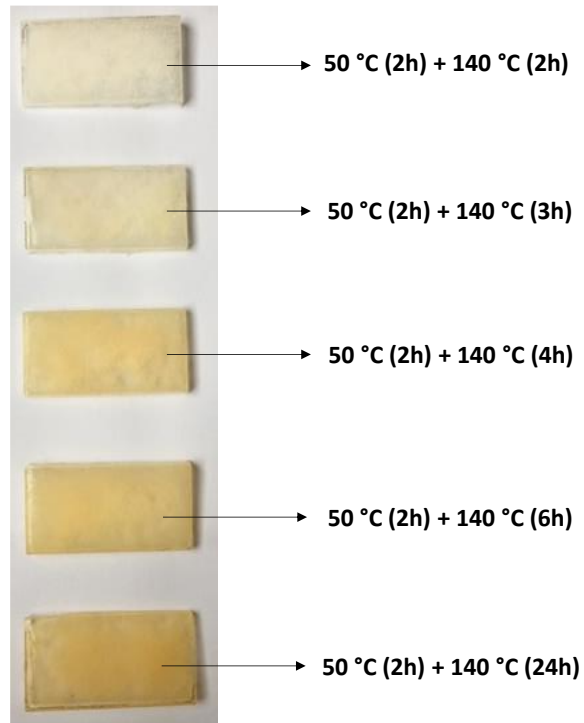


Figure II.3: Résines DGEBA/HMDA durcies suivant différents traitements thermiques.

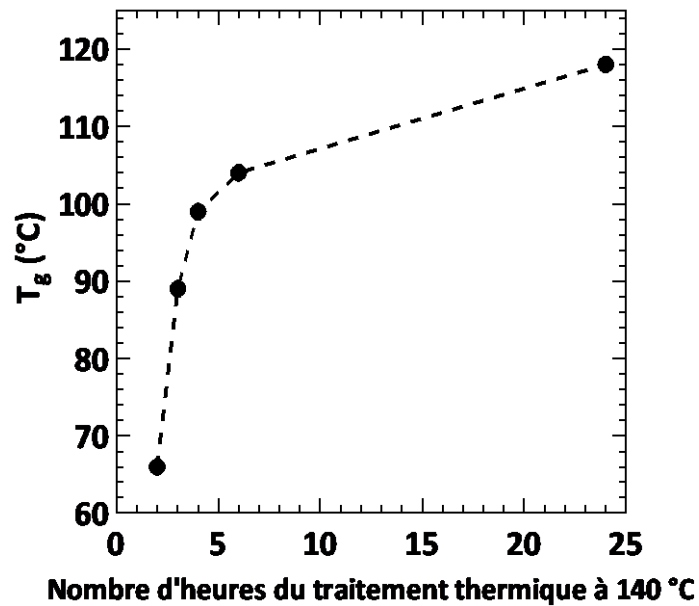


Figure II.4: Evolution de la T_g en fonction du nombre d'heures du traitement thermique à 140 °C (la courbe en pointillée est un guide pour les yeux).

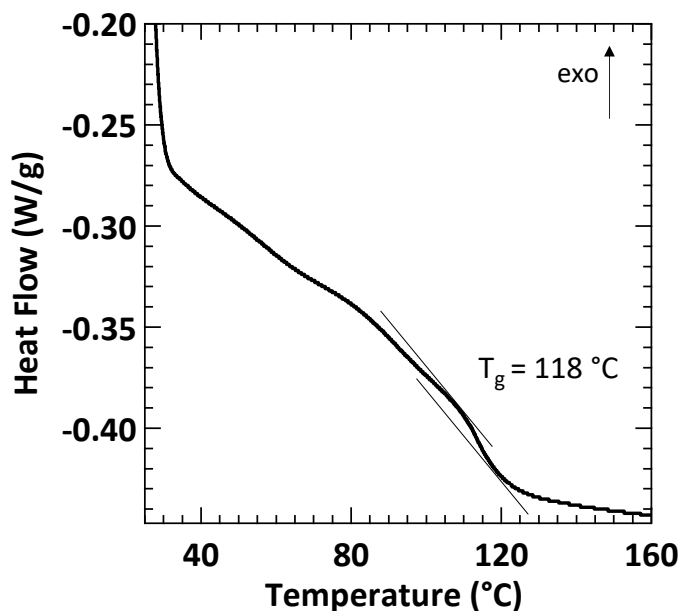


Figure II.5: Détermination de la T_g du réseau DGEBA/HMDA pour la cuisson correspondant à 50 °C (2h) + 140 °C (24h) par DSC. L'échantillon a été analysé avec une rampe de 10 °C/min.

Ainsi, la réticulation du mélange réactionnel DGEBA/HMDA suivie par analyse enthalpique différentielle a permis de déterminer les deux températures des deux paliers de mise en œuvre, aussi bien que la durée des chauffages pour obtenir la T_g optimale. Ne connaissant pas la T_g maximale des nouvelles résines RE/HMDA, RE/DA-LIM et RE/DA-AE que nous synthétiserons par la suite, le même protocole sera utilisé soit $T_1 = T_{\text{onset}}$ (2 heures) et $T_{\text{post-cuisson}} = T_{\text{offset}}$ (24 heures).

II.2.2. Propriétés thermomécaniques de la résine DGEBA/HMDA

Les résultats observés par Analyse Dynamique Mécanique (DMA) à 1Hz en fonction de la température (-140 à 200 °C avec une rampe de 3 °C/min) pour E' , $\tan \delta$ et E'' montrent l'existence d'une transition large β à basse température (- 58 °C) et température de transition α supérieure à 100 °C (Figure II.6, Tableau II.3). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment sur les systèmes époxy/amine fortement réticulés (6) (10).

La relaxation à basse température est attribuée à la relaxation β qui correspond au mouvement de vilebrequin des séquences hydroxypropyléther (-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-) formées lors de la réticulation, par réaction entre les amines et les époxydes (10). Ainsi, les relaxations dans ces systèmes sont dues aux mouvements de ces segments dont la concentration augmente progressivement avec le durcissement ; plus le nombre de séquences hydroxypropyléther augmente, plus les mouvements locaux sont intenses. Des études ont montré aussi que la transition β dépend également de la structure chimique au cœur de l'époxyde et de l'amine (7) (11). Plus la flexibilité des liens entre ces groupes est grande, plus leur effet est important et plus la température de la relaxation est basse (12).

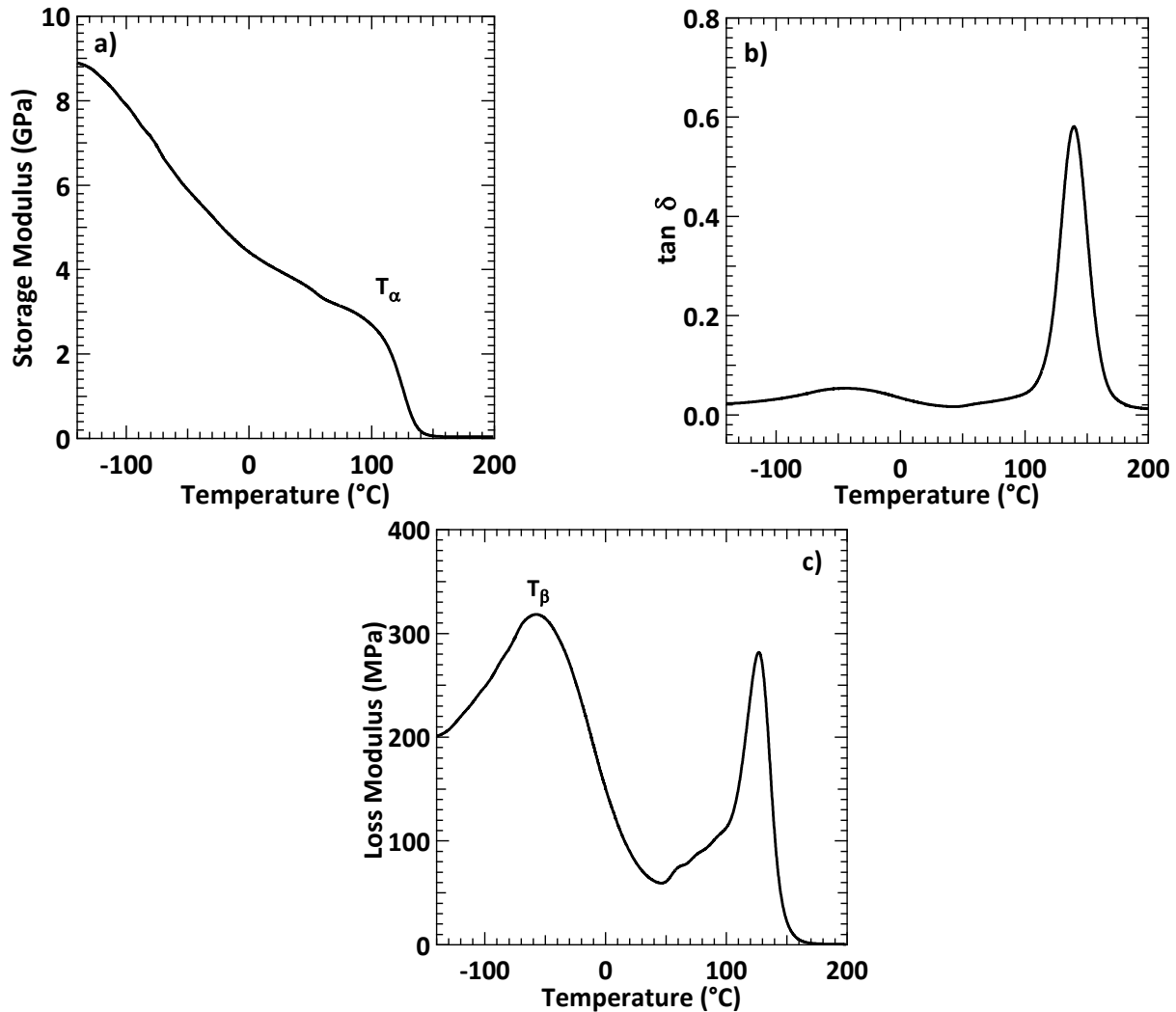


Figure II.6: Courbes DMA pour la résine DGEBA/HMDA, (a) module de stockage E' , (b) facteur de perte $\tan \delta$ et (c) module de perte E'' .

La transition observée dans la région à haute température correspond à la relaxation α . Cette transition se produit lorsque plusieurs unités de répétition bougent de manière coopérative. La plage de température dans laquelle cette transition a lieu dépend fortement du durcisseur, du prépolymère époxy, du degré de réticulation chimique et de l'enchevêtrement physique des chaînes dans le système et de la flexibilité des chaînes composants le réseau époxy/durcisseur (12) (13) (14). Les polymères ayant des segments de squelette rigides, des groupes latéraux volumineux et une densité de réticulation élevée nécessiteront de très grandes quantités d'énergie pour que le système passe à l'état caoutchoutique. La transition α est observée pour des températures supérieures à 115 °C car le DGEBA contient deux cycles aromatiques apportant ainsi une résistance supplémentaire au réseau.

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

La masse molaire moyenne critique expérimentale M_{Cexp} entre les nœuds de réticulations a été calculée à partir de l'équation de la théorie de l'élasticité:

$$M_{Cexp} = \frac{3\Phi \rho RT}{E'} \quad (\text{Equation II.1})$$

Φ est le «facteur de front» généralement égal à 1 pour les systèmes stœchiométriques, ρ est la densité du matériau déterminée par des mesures gravimétrique (g/cm^3), R est la constante des gaz parfaits = 8.314 J/mol , T est égale à $T_\alpha + 70 \text{ }^\circ\text{C}$ (K) et E' est le module de stockage du matériau à $T_\alpha + 70 \text{ }^\circ\text{C}$ (MPa).

La masse molaire moyenne critique théorique M_{Cth} peut être calculée théoriquement (15) à l'aide de l'équation suivante où l'on considère qu'au niveau d'un nœud d'enchevêtrement il y a 2 chaînes provenant des époxydes et une de l'amine:

$$M_{Cth} = \frac{M_{amine} + 2M_{epoxy}}{3} \quad (\text{Equation II.2})$$

La masse molaire moyenne critique M_{Cexp} (364 g/mol) est assez proche de la valeur théorique (265 g/mol) ce qui atteste d'une bonne réticulation du système. La transition β de la résine DGEBA/HMDA ($-58 \text{ }^\circ\text{C}$) trouvée dans notre cas est en parfait accord avec la littérature (7).

Tableau II.3: Analyse mécanique dynamique du réseau DGEBA/HMDA.

Résines	T_β ($^\circ\text{C}$)	T_g^a ($^\circ\text{C}$)	T_α ($^\circ\text{C}$)	$E'@T_\alpha-70$ ($^\circ\text{C}$) (GPa)	$E'@T_\alpha+70$ ($^\circ\text{C}$) (MPa)	ρ^b (g/cm^3)	M_{Cexp}^c (g/mol)	M_{Cth} (g/mol)
DGEBA/HMDA	-58	118	123	3,5	38,9	1,22	364	265

^amesuré par DSC

^bdéterminé par gravimétrie

^cdéterminée par DMA

Les modules de stockage des domaines vitreux et caoutchoutiques ont été déterminés respectivement à $T_\alpha-70 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_\alpha+70 \text{ }^\circ\text{C}$, permettant ainsi de décrire l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température. Dans la région vitreuse, le DGEBA/HMDA présente un module de stockage ($E' @T_\alpha-70 \text{ }^\circ\text{C}$) de $3,5 \text{ GPa}$. Sur le plateau caoutchoutique ($E' @T_\alpha+70 \text{ }^\circ\text{C}$), le module E' est de $38,9 \text{ MPa}$ pour DGEBA/HMDA. Comme la valeur M_{Cexp} est proche de la valeur théorique, la résine DGEBA/HMDA est considérée bien réticulée, et par conséquent son module de stockage dans le domaine caoutchoutique est supposé être le plus élevé possible.

II.2.3. Ténacité de la résine DGEBA/HMDA

Conformément à la norme ISO 13586, la ténacité induite par une fissure peut être déterminée par un essai de flexion 3-points sur une éprouvette entaillée avec des dimensions données dans la Figure II.7-a. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau II.4. A partir de ces essais, le facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} et le taux de restitution d'énergie critique G_{IC} sont calculés à partir des équations suivantes:

$$K_{IC} = \frac{F_{max}}{b\sqrt{w}} \times f\left(\frac{a}{w}\right) \quad \text{(Equation II.3)}$$

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E_F} \quad \text{(Equation II.4)}$$

Avec F_{max} la force maximale appliquée à l'échantillon pendant l'essai et conduisant à sa rupture (en N), a la longueur de l'entaille (en mm), b l'épaisseur de l'échantillon (en mm), w sa largeur (en mm), $f\left(\frac{a}{w}\right)$ est un facteur correctif qui dépend de la position initiale de la fissure et de la géométrie de l'éprouvette, et E_F est le module de flexion de la résine.

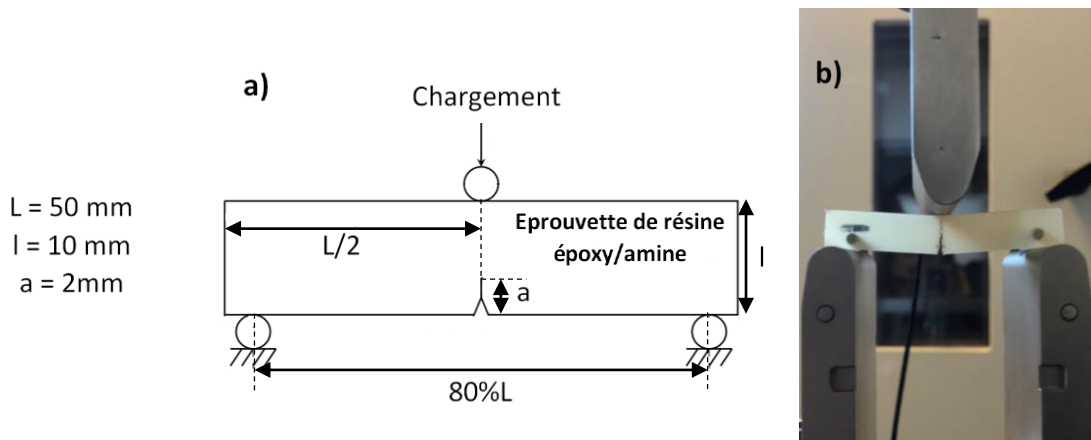


Figure II.7: a) Eprouvette 'Single Edge Notched Beam' retenue pour des essais de résistance à la rupture b) Test de ténacité par un essai de flexion 3-points.

Tableau II.4: Facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} et taux de restitution d'énergie critique G_{IC} mesurés par des essais de ténacité.

Résine	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	G_{IC} (J/m ²)
DGEBA/HMDA	0.63 ± 0.05	104 ± 17

On constate que les valeurs de K_{IC} et G_{IC} pour DGEBA/HMDA ($K_{IC} = 0.63 \text{ MPa.m}^{1/2}$ et $G_{IC} = 104 \text{ J/m}^2$) sont en accord avec les valeurs moyennes trouvées dans la littérature pour les résines époxy à 25°C

qui possèdent un K_{IC} proche de $0.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ et un G_{IC} aux alentours de 100 J/m^2 (11). Il a été démontré que pour augmenter le comportement en flexion d'une matrice époxy, la masse molaire critique entre les nœuds de réticulation doit être diminuée. Ceci apportera un meilleur comportement en flexion au détriment de la ténacité. Cependant, pour de nombreuses applications, un module E_F mais aussi une ténacité élevées de la résine époxy sont nécessaires.

Depuis plusieurs années, différentes approches ont été menées pour pallier cet inconvénient. L'amélioration de la ténacité s'effectue par l'incorporation de caoutchouc ou des charges inorganiques (16) (17) (18) (19) (20). Cependant, l'utilisation de ces derniers n'est pas sans conséquence. L'incorporation de particules de caoutchouc augmente considérablement la résistance à la fracture des époxydes, mais la résistance et la rigidité sont réduites (21) (16) (22). Selon Delvigs (23), l'incorporation de diamines flexibles dans les réseaux époxy améliore la ténacité et la résistance aux chocs. Ainsi, notre choix a été de changer la structure de la diamine pour éviter l'incorporation de particules et ainsi atteindre une valeur de K_{IC} proche de $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, sans pour autant affecter les autres propriétés telles que les modules et la T_g .

II.2.3. Stabilité thermique et résistance au feu

L'inflammabilité des résines époxy est un inconvénient majeur (24). Les techniques d'analyse thermique comme la thermogravimétrie (ATG, DTG), et les essais de pyrolyse-combustion au calorimètre à flux ont été utilisées pour déterminer la stabilité thermique et le comportement à la résistance au feu. La décomposition thermique et la stabilité de la résine à base de DGEBA a été étudiée à partir d'analyses thermogravimétriques sous azote (Figure II.8), représenté ci-dessous, et sous air. Les valeurs relatives à la stabilité thermique de la résine sont répertoriées dans le Tableau II.5.

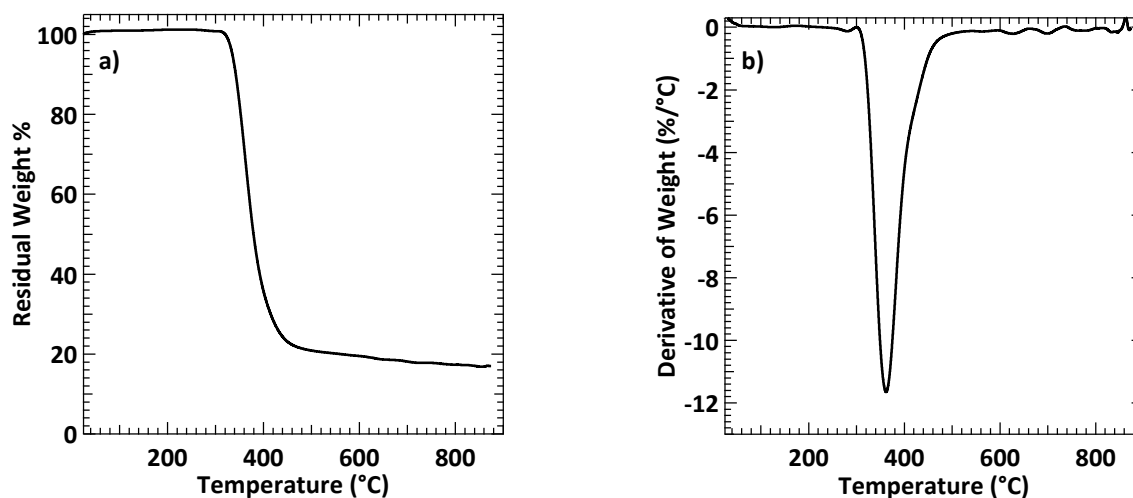


Figure II.8: (a) Analyse thermogravimétrique (ATG) et (b) Courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) de la résine DGEBA/HMDA (sous azote, 10 °C/min).

Tableau II.5 : Stabilité thermique de la résine DGEBA/HMDA déterminée par ATG.

Résine	Sous Azote			
	T _{d5} (°C)	T _{d30} (°C)	T _{max} (°C)	Char at 800 °C (%)
DGEBA/HMDA	335	361	362	17

Les analyses thermogravimétriques sous azote (Figure II.8 et Tableau II.5) montrent que la résine est stable jusqu'à environ 300 °C, puis elle se dégrade thermiquement entraînant la rupture des liaisons chimiques.

Les résines à base de DGEBA présentent un inconvénient : elles sont intrinsèquement peu ignifuges et très inflammables, ce qui limite leur utilisation dans certaines applications fonctionnelles (25). Bien que l'introduction d'additifs ignifuges (FR) dans les matrices époxy ait été une stratégie majeure pour induire un retardement d'ignifugation, l'impact négatif sur les propriétés mécaniques et la migration des FR à la surface des matériaux restent des questions non résolues (26). Pour cela, l'inflammabilité du DGEBA/HMDA a été étudiée par un calorimètre à flux de combustion à pyrolyse (PCFC). La Figure II.9 affiche la courbe de dégagement de chaleur de la résine en fonction de la température (HRR), et le Tableau II.6 résume les principales données obtenues, le maximum du dégagement de chaleur (pHRR), la température correspondant au maximum de du dégagement de chaleur (TpHRR) et le taux de dégagement total de chaleur (THR).

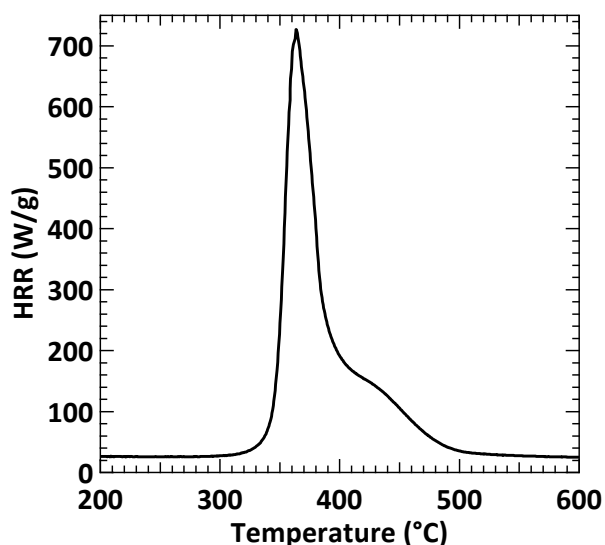


Figure II.9: Taux de dégagement de chaleur en fonction de la température dans les essais de pyrolyse-combustion au calorimètre à flux pour la résine DGEBA/HMDA.

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

Tableau II.6: Principales données obtenues lors des essais du calorimètre à flux de pyrolyse-combustion pour la résine DGEBA/HMDA.

Résine	pHRR1 (W/g)	TpHRR1 (°C)	pHRR2 (W/g)	TpHRR2 (°C)	THR (kJ/g)
DGEBA/HMDA	727	364	-	-	31

La résine petrosourcée DGEBA/HMDA brûle très rapidement et sa valeur HRR est fortement augmentée jusqu'à atteindre une valeur de pHRR de 727 W/g à 364 °C. Ceci est conforme à la littérature puisque les résines époxy à base de DGEBA présentent généralement un taux de dégagement de chaleur élevé (27) (28).

II.3. Résines époxy à base de résorcinol durcies avec des dérivés de limonène et d'eugénol

Cette partie du chapitre est rédigée sous la forme d'un article accepté en 2020 dans ACS Sustainable Chemistry and Engineering. Elle comporte la version acceptée et publiée de cet article ainsi que la Supporting Information. Nous avons gardé la numérotation des références bibliographiques telles qu'elles ont été demandées par la revue.



pubs.acs.org/journal/ascecg

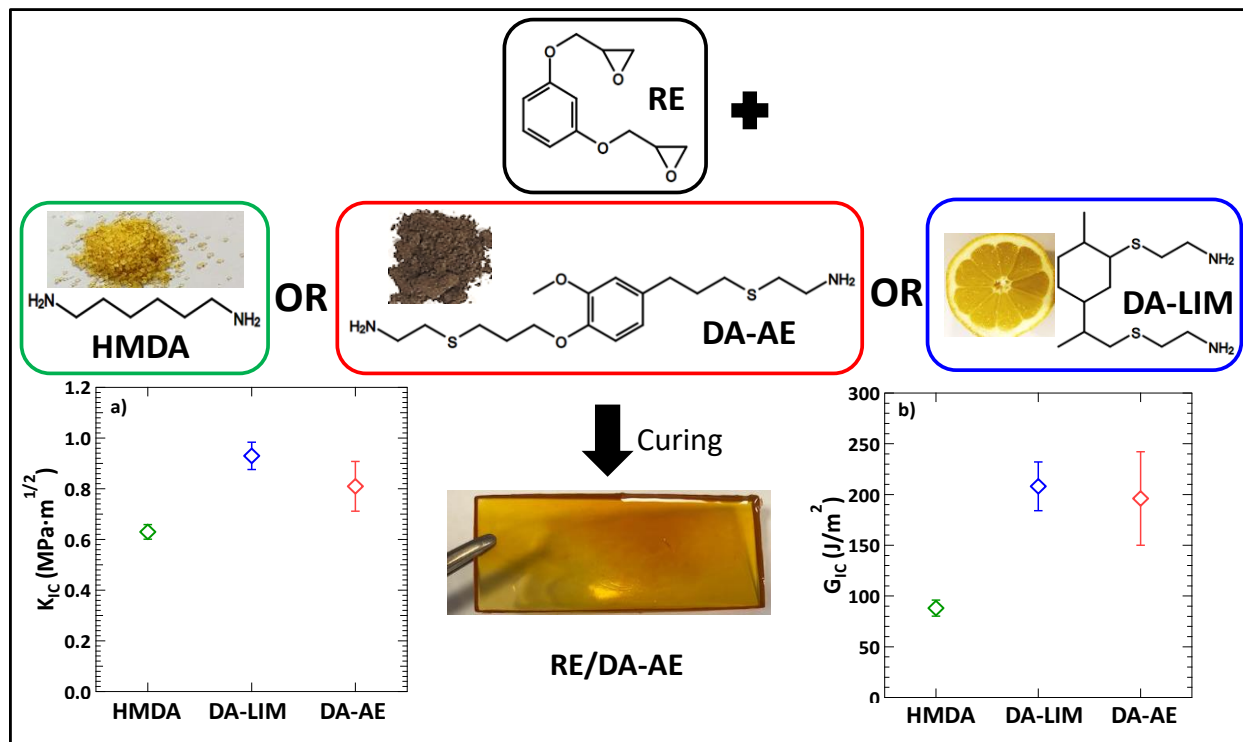
Resorcinol-Based Epoxy Resins Hardened with Limonene and Eugenol Derivatives: From the Synthesis of Renewable Diamines to the Mechanical Properties of Biobased Thermosets

Nour Mattar¹, Agustin Rios de Anda¹, Henri Vahabi², Estelle Renard¹, Valérie Langlois¹

¹Université Paris Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS UPEC, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

²Centrale Supélec, Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes Université de Lorraine, 2 rue E. Belin, 57000 Metz, France

Keywords: Biobased amine, Thermoset, Thermo-mechanical properties, Flexural properties, Resorcinol, Limonene, Eugenol



II.3.1. Abstract

Synthesis of fully eco-friendly thermosets based on renewable resorcinol diglycidyl ether (RE) hardened with different biobased diamines having aliphatic, cyclic, or aromatic backbones were prepared. Two diamines were successfully synthesized from D-limonene and allyl-eugenol by thiol-ene addition in the presence of cysteamine hydrochloride to obtain cyclic diamine-limonene (DA-LIM) and aromatic diamine-allyl eugenol (DA-AE), respectively. New thermosets RE/HDMA (hexamethylenediamine), RE/DA-LIM, and RE/DA-AE were further obtained by an epoxy-amine curing process. Thermal stability, flammability, and mechanical properties were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), pyrolysis combustion flow calorimeter (PCFC), and dynamic mechanical analysis (DMA), respectively. Although the α transition temperature T_{α} of the cyclic and aromatic biobased thermosets were lower than the one based on HDMA (~ 95 °C instead of 110 °C), the flexural moduli were comparable (>2 GPa). Interestingly though, it was observed that their fracture toughness behavior (K_{IC} and G_{IC}) is attractive, as the G_{IC} of the cyclic biobased resin RE/DA-LIM ($208 \text{ J}/\text{m}^2$) is practically two times greater than that of RE/HMDA ($90 \text{ J}/\text{m}^2$). Indeed, the fully biobased thermosets containing cyclic or aromatic diamines offer an outstanding compromise between high stiffness and high fracture toughness properties. In terms of thermal stability, RE/DA-AE exhibits a char yield higher than RE/DA-LIM (21% vs 10%) which could lead to a potential material having better flame retardancy. These results suggested that the aromatic biobased epoxy/amine resin would be well suited for reinforced composite materials and could potentially be used as an alternative to current thermosets.

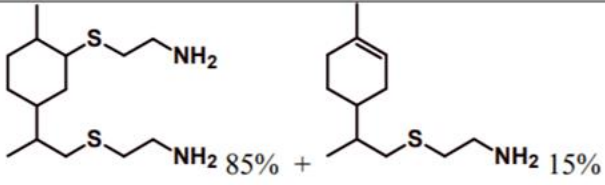
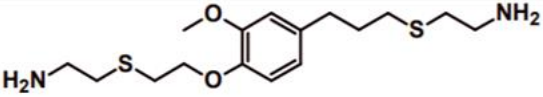
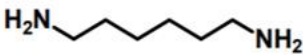
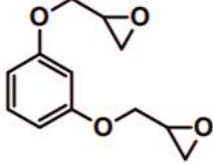
II.3.2. Introduction

Epoxy resins are a class of thermosetting polymeric materials used for commodity applications such as coatings, furniture, and electronics.^{1,2} For the past several years, fiber-reinforced matrices have found their way as technical materials for industrial applications due to their excellent thermo-mechanical properties³ and low density. Epoxy monomers or prepolymers are capable to form condensed networks by reacting with numerous functional chemical groups such as amine, anhydride, carbonyl, aldehyde, mercaptan, and isocyanate. Among them, amines are extensively employed as curing agents to yield high performance composites.⁴⁻⁶ To date, epoxy and amine monomers are almost totally obtained from fossil resources. Until now, most of the currently marketable epoxy resins are formulated from an epoxy precursor derived from bisphenol A, which is known to have endocrine, mutagenic, and cancerogenic effects.^{7,8} In this regard, replacing these compounds due to their impact on the environment, as well as on human health, is of a great priority. Thus, a novel and practical means to replace these compounds is to design epoxy and amine precursors derived from renewable resources via environmentally sound synthesis processes. One of the most important challenges is to obtain new materials with comparable mechanical properties to those obtained from petroleum-based monomers. There are numerous studies on the use of biomass for the manufacture of epoxy polymers thermosets derived from vegetable oils,⁹⁻¹⁶ sugars,¹⁷⁻¹⁹ rosin,^{20,21} and lignin derivatives.²²⁻³³ The behavior of these resulting materials will depend mainly on their chemical structures. Epoxy polymers with aromatic units are somehow required to have high thermosetting performances. Resorcinol diglycidyl ether (RE) obtained from resorcinol, a meta-substituted diphenol³⁴ is a commercially available product and has been already used to form biobased epoxy resins.³⁵⁻³⁸ Furthermore, eugenol is an aromatic molecule extracted from cloves³⁹ in which the allylic function and the phenolic group allows various functionalizations.³⁴ Tri(epoxized-eugenyl)phosphate has been synthesized by treating phosphorus oxychloride with eugenol followed by epoxidation with m-CPBA.⁴⁰ Also, an eugenol-based bisphenol 2,2'-dihydroxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-diallyldiphenylmethane has been reported and showed a low estrogenic activity.⁴¹ Recently, Santiago et al.⁴² prepared different thermosets from the triglycidyl eugenol and tetraglycidyl eugenol derivatives that showed good thermal stability and mechanical properties. Only a few researches concerning the development of biobased amines have reported the synthesis of amine hardeners from vegetable oil,⁴³ cardanol,⁴⁴ and furan.⁴⁵ Although HMDA is currently industrially produced from petroleum-based butadiene or propylene,⁴⁶ recent developments showed that biobased HMDA can be produced by chemical-catalytic conversion of adipic acid⁴⁷ or 1,6-hexanediol⁴⁸ derived from carbohydrates, or by a fermentation route.⁴⁹ In this context, we proposed to synthesize cyclic and aromatic biobased diamines based on D-limonene and eugenol to form diamine-limonene, DA-LIM, and diamine-allyl eugenol, DA-AE (Table 1). D-Limonene is a terpene, essentially extracted from citrus fruits⁵⁰ containing two reactive double bonds and has been previously used as a precursor for polyamide and polyurethane synthesis.⁵¹ On the other hand, although the synthesis of diamine from eugenol has already been reported,^{52,53} no

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

studies reported the formulation of epoxy resins using diamine from eugenol. DA-LIM, DA-AE, and HDMA were thus used to cure resorcinol diglycidyl ether (RE), yielding biobased epoxy resins. The thermal stability, flammability, and mechanical properties were determined by TGA, PCFC, DMA, and three-point bending, respectively. This work presents thus a complete study on fully biosourced epoxy-amine resins ranging from the synthesis of novel cyclic or aliphatic hardeners, to the formulation of resins, and finalizing with a thorough thermal and mechanical characterization of the materials.

Table II.7: Chemical Structure of the Precursors.

Precursors	Chemical structure
Diamine-limonene DA-LIM	
Diamine-allyl eugenol DA-AE	
Hexamethylene diamine HDMA	
Resorcinol diglycidyl ether RE	

II.3.3. Experimental Section

II.3.3.1. Materials

Resorcinol diglycidyl ether RE (>99%), hexamethylenediamine HMDA (98%), potassium carbonate (99%), anhydrous magnesium sulfate, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), and AIBN (98%) were purchased from Sigma-Aldrich. (R)-(+)-Limonene (LIM) (97%), 2-mercaptoethylamine hydrochloride (cysteamine hydrochloride) (98+%), eugenol (99%), and allyl-bromide (99%) were purchased from Alfa Aesar.

II.3.3.2. Synthesis of Diamine-Limonene, DA-LIM

(R)-Limonene (10 g, 0.0735 mmol) and cysteamine hydrochloride (25 g, 0.2202 mmol) were dissolved in 10 mL of ethanol in a round-bottom flask. Then, 1.75 g of AIBN, purified by

recrystallization in diethyl ether, were added, and the mixture was degassed for 15 min under an argon flow. The flask was connected to a condenser then put in an oil bath and the mixture was heated up to 75 °C for 48 h. After 48 h of reaction, ethanol was eliminated using a rotary evaporator. The product was then washed with K₂CO₃ solution to reach pH 9 (*i.e.*, to neutralize the hydrochloride salt and obtain free amines). DA-LIM was recovered in dichloromethane by two liquid-liquid extractions as well as two washings with brine. The organic phase was dried on anhydrous MgSO₄, filtered and evaporated to recover the pure product as pale yellow oil. The overall reaction yield was of 60 wt %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ = 5.25–5.34 (0.18 H, b), 3.77– 3.93 (3.78 H, 2), 2.46–2.61 (5.13 H, 1, h'2), 2.20–2.41 (1.16 H, h'1), 0.99–2 (12 H, 3, b', c, a, d, e, f, i, j), 0.77–0.99 (6 H, a', g').

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃), δ = 121.19 (3), 50.65 (3'), 41.08 (12), 40.71 (5), 37.65 (11), 37.26 (8'), 36.60 (2'), 36.08 (10'), 30 (4), 29.57 (7), 27.82 (6), 20.23 (1'), 15.69 (9').

II.3.3.3 Synthesis of Diamine-Allyl Eugenol, DA-AE

Allyl eugenol (10 g, 0.049 mol) which was obtained through the reaction previously reported by our team⁵⁴ and cysteamine hydrochloride (16.7 g, 0.147 mol) were dissolved in 5 mL of ethanol in a round-bottom flask, 0.8 g of AIBN were added, and the mixture was degassed for 15 min under an argon flow. The flask, connected to a condenser, was heated in an oil bath at 75 °C for 24 h. The purification process was the same as the one described above for DA-LIM. The obtained product is a pale yellow oil as well with a total yield of 81 wt %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ = 6.50–6.65 (3 H, d, e, f), 3.82– 3.90 (1.85 H, c'), 3.59–3.66 (3.13 H, g), 2.58–2.67 (4.08 H, 2), 2.36– 2.51 (7.79 H, 1, a', j'), 2.27–2.33 (1.98 H, h'), 1.82–1.90 (1.84 H, b'), 1.60–1.67 (2.02 H, i'), 1.38–1.46 (4.01 H, 3).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃), δ = 149.16 (9), 146.26 (4), 134.35 (7), 120.19 (6), 113.35 (5), 112.10 (8), 67.34 (3'), 55.76 (10), 40.77 (14), 35.87 (15), 34.16 (11'), 31.20 (2'), 30.87 (12'), 29.19 (13'), 28.05 (1').

II.3.3.4. Epoxy-amine resin formulation

All of the systems were prepared in a 1:1 ratio of epoxy group to active H of amine in the curing agent to obtain the optimal cross-linked architecture of cured epoxy materials. DA-LIM and DA-AE were used as obtained without any further purification. RE (3 g) was poured into a silicon mold (L = 55 mm, l = 20 mm) and degassed at 90 °C for 1 h. At the same time, HDMA (0.78 g) was degassed at 40 °C for 1 h as well. After degassing, HMDA was poured into the mold containing the RE and the products are mixed vigorously and rapidly at room temperature to form a homogeneous system. The mixture obtained was cured for 2 h at 50 °C and additionally for 24 h at 140 °C under vacuum. DA-LIM and DA-AE were degassed at room temperature before mixing and followed the same formulation processing with RE as described above. These formulations were cured for 2 h at 50 °C and additionally for 24 h at 100 °C under vacuum.

II.3.3.5. Characterization

^1H NMR and ^{13}C NMR (400 MHz) spectra were recorded on a Bruker AV 400 M in CDCl_3 at 25 °C. The thermal stability of epoxy-amine resins was evaluated by thermogravimetry (TGA) techniques using a Lab Sys Evo 1150 apparatus. Approximately 20 mg of each formulation were weighed in an alumina crucible and heated from room temperature to 900 °C at a heating rate of 10 °C/min under an argon steam. Degradation temperatures at 5% (T_{d5}) and 30% (T_{d30}), their decomposition temperature at the maximum weight loss (T_{max}), and the char yield at 800 °C were determined for the various cured epoxy resins. Pyrolysis combustion flow calorimeter (PCFC, from FTT Company, U.K.) was used to evaluate the flammability of resins. First, a small quantity (1 to 4 mg) of each samples was pyrolyzed from room temperature to 750 °C at 1 °C/s. Pyrolytic gases were continuously transferred to another chamber and in the presence of oxygen, the complete combustion occurs at 900 °C. Heat release rate was obtained by the measurement of consumed oxygen and according to Huggett's relation (1 kg of consumed oxygen corresponds to 13.1 MJ of released energy). Thus, some important parameters related to flammability properties was obtained including peak of heat release rate (pHRR) and total heat release (THR). Epoxy-amine curing behavior was evaluated by Differential scanning calorimetry (DSC) analyses undertaken on a Mettler Toledo DSC 821c apparatus. Each sample (ca. 10 mg) was introduced in an aluminum pan that was consecutively placed in the measurement heating cell and an empty pan was used as reference. These calorimetric experiments were realized under a nitrogen inert atmosphere with a heating rate at 10 °C/min from 25 to 200 °C. The curing heat ΔH and the curing onset, maximum, and offset temperatures (T_{onset} , T_{max} , and T_{offset} respectively) were determined from these measurements. In addition, DSC tests were also carried out on the cured epoxy/amine resins on a TA Instruments DSC Q25 apparatus. All samples were prepared in sealed aluminum pans (ca. 5-10 mg), and nonisothermal scans were performed from 25 to 200 °C at 10 °C/min under a nitrogen flow of 50 mL/min. Dynamic Mechanical Analyses (DMA) were performed on a TA Instruments Q800 apparatus under single cantilever mode. Samples of dimensions 35 x 10 x 2 mm³ were heated from -140 to +200 °C with a heating rate of 3 °C/min in a forced convection oven using a nitrogen stream. Samples were deformed sinusoidally at a fixed frequency of 1 Hz and a modulating strain of 0.01%. The main α relaxation temperature T_α was determined from the maximum peak magnitude of the loss factor $\tan \delta$ while the β secondary relaxation temperature T_α was determined from the maximum peak of the loss modulus E'' . Flexural mechanical tests were carried out on an Instron 5965 Universal testing machine equipped with a three-point bending setup and a 100 N load cell. The dimensions of all samples were 50x10x1.5 mm³ and the spacing between lower supports was set as 80% of the total length of the samples (*i.e.* 40 mm) as per the ISO 178 and ASTM D7264 standards. The crosshead speed was set to 5 mm/min. At least five samples were tested for each formulation. The flexural modulus E_F , strength σ_F , and strain ϵ_F were respectively calculated from Equations II.5-7:^{55,56}

$$E_F = \frac{\lambda^3}{4wb^3} \quad (\text{Equation II.5})$$

$$\sigma_F = \frac{3F\lambda}{2wb^2} \quad (\text{Equation II.6})$$

$$\varepsilon_F = \frac{6Db}{\lambda^2} \quad (\text{Equation II.7})$$

where λ is the spacing between supports, w is the width (in mm), b is the thickness (in mm), F is the applied force, D is the displacement (in mm) measured by the crosshead displacement, and m is the slope of the F vs. D plot in the elastic regime.

Fracture toughness tests were also conducted on the same machine using the Three-point Bending setup as for the flexural characterizations with a 5 kN load cell. The dimensions of all samples were again of 50 x 10 x 1.5 mm³, with the samples being flipped 90°. A notch of at least 2 mm was manually done on each sample at its midpoint on the width direction with a saw and precisely measured with a caliper. The spacing between lower supports was set as four times the thickness (*i.e.*, 40 mm) as per the ISO 13586 and ASTM1290 standards. The cross-head speed was set to 5 mm/min. At least four samples were tested for each formulation. Based on linear elastic fracture mechanics, the critical stress intensity factor K_{IC} (in MPa.m^{1/2}) was calculated according to Equation II.8:⁵⁷

$$K_{IC} = \frac{F_{max}}{b\sqrt{w}} \times f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (\text{Equation II.8})$$

with the $f\left(\frac{a}{w}\right)$ factor defined as

$$f\left(\frac{a}{w}\right) = \sqrt{\frac{\frac{\pi a}{2w}}{1-\frac{a}{w}}} \times [1.122 - 0.561\left(\frac{a}{w}\right) - 0.205\left(\frac{a}{w}\right)^2 + 0.471\left(\frac{a}{w}\right)^3 + 0.190\left(\frac{a}{w}\right)^4]$$

where F is the maximum force applied during the test and leading to its rupture and a is the notch length. Then, the energy release rate G_{IC} (in J/m²) can be further calculated from Equation II.9:⁵⁷

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E_F} \quad (\text{Equation II.9})$$

II.3.4. Results and Discussion

II.3.4.1. Synthesis of Diamine Limonene (DA-LIM) and Aromatic Diamine- Allyl Eugenol (DA-AE)

First, allyl eugenol was prepared by the allyl bromation of eugenol. The reactivity of the double bonds of limonene and allyl eugenol were then explored in the design of renewable diamines. As reported in the literature⁵⁸⁻⁶⁰ the first step of thiol-ene radical reaction is the formation of thiyl radicals generated by the initiator decomposition. The two diamines DA-LIM and DA-AE were prepared in a one-step thiol-ene reaction in the presence of cysteamine hydrochloride which is an amine functionalized thiol and using AIBN as thermal initiator (Figure II.10). Instead of cysteamine in the pure form, the hydrochloride salt form was chosen due to its stability, its price and better yields obtention⁵¹. The conversion of Allyl eugenol into DA-AE was checked by ¹H NMR (Figure II.11) and ¹³C NMR (Figure S.I.1). The total disappearance of the peaks a, b, i and j located between 5 and 6 ppm, related to the protons of the terminal double bonds and the appearance of the signals 1 and 2 characteristic of the α- and β-positions protons of the thioether at 2.4 and 2.6 ppm indicate that the thiol-ene addition is quantitative. Also, the protons related to the amine groups were observed at 1.4 ppm. Concerning the conversion of limonene into DA-LIM, we noticed that the exocyclic and endocyclic double bonds of limonene showed different reactivities as it was already reported in the literature⁵⁹. After thiol-ene addition, ¹H NMR (Figure II.12) and ¹³C NMR (Figure S.I.2) spectra prove that no exocyclic protons were observed, only endocyclic double bond signals were still observed at 5.4 ppm and peaks at 2.8 (2) and 2.6 (1) ppm corresponding to the protons at the α- and β-positions of the thioether also appeared (Figure II.12). The conversion percentage of limonene into the mono addition and the di addition products was determined using the integration of the methyl groups noted I_{a'} and I_{g'} and the integration of the remaining unsaturated group I_b according to Equation II.10:

$$\frac{I_{a'}+I_{g'}}{I_b} = \frac{3yI_H+3(x+y)I_H}{xI_H} = \frac{3y+3}{x} \quad (\text{Equation II.10})$$

where x corresponds to the proportion of the monoaddition product and y to diaddition product, with $x + y = 1$. The calculation leads to $x = 15\%$ and $y = 85\%$. The product DA-LIM containing 15% of monoamine limonene and 85% of diamine derivative was used as such giving an average functionality of 3.7.

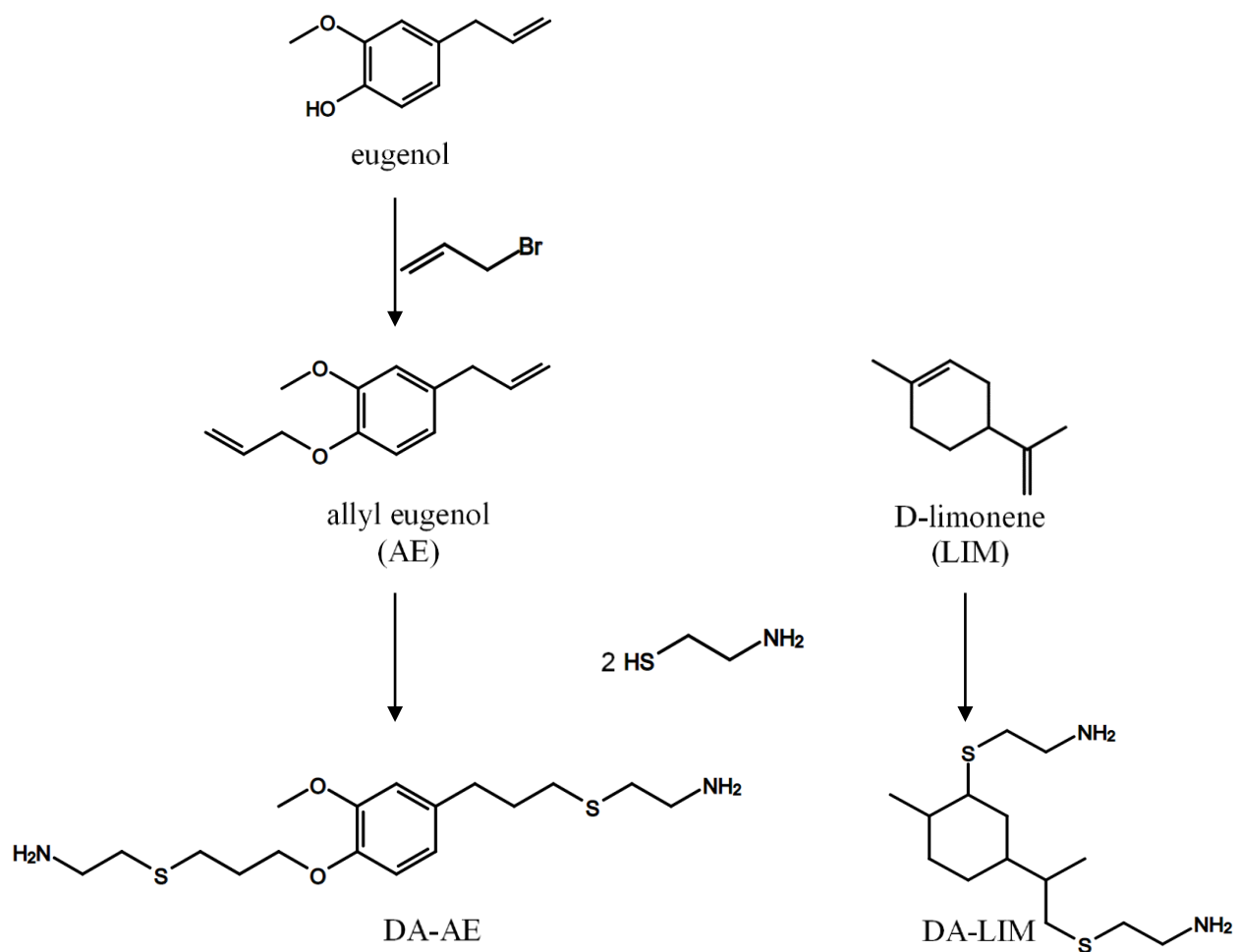


Figure II.10: Synthèse de la diamine DA-AE et DA-LIM.

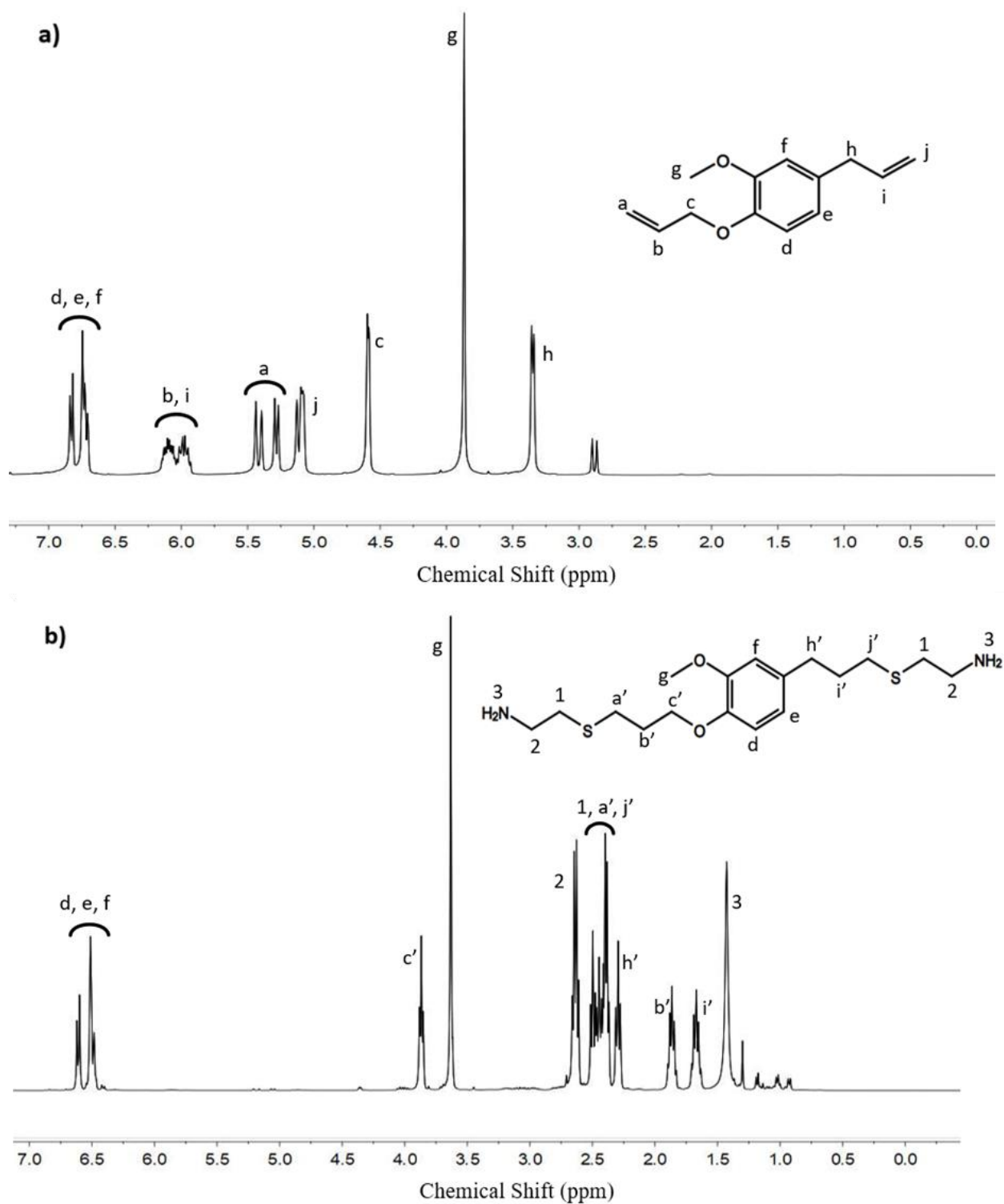
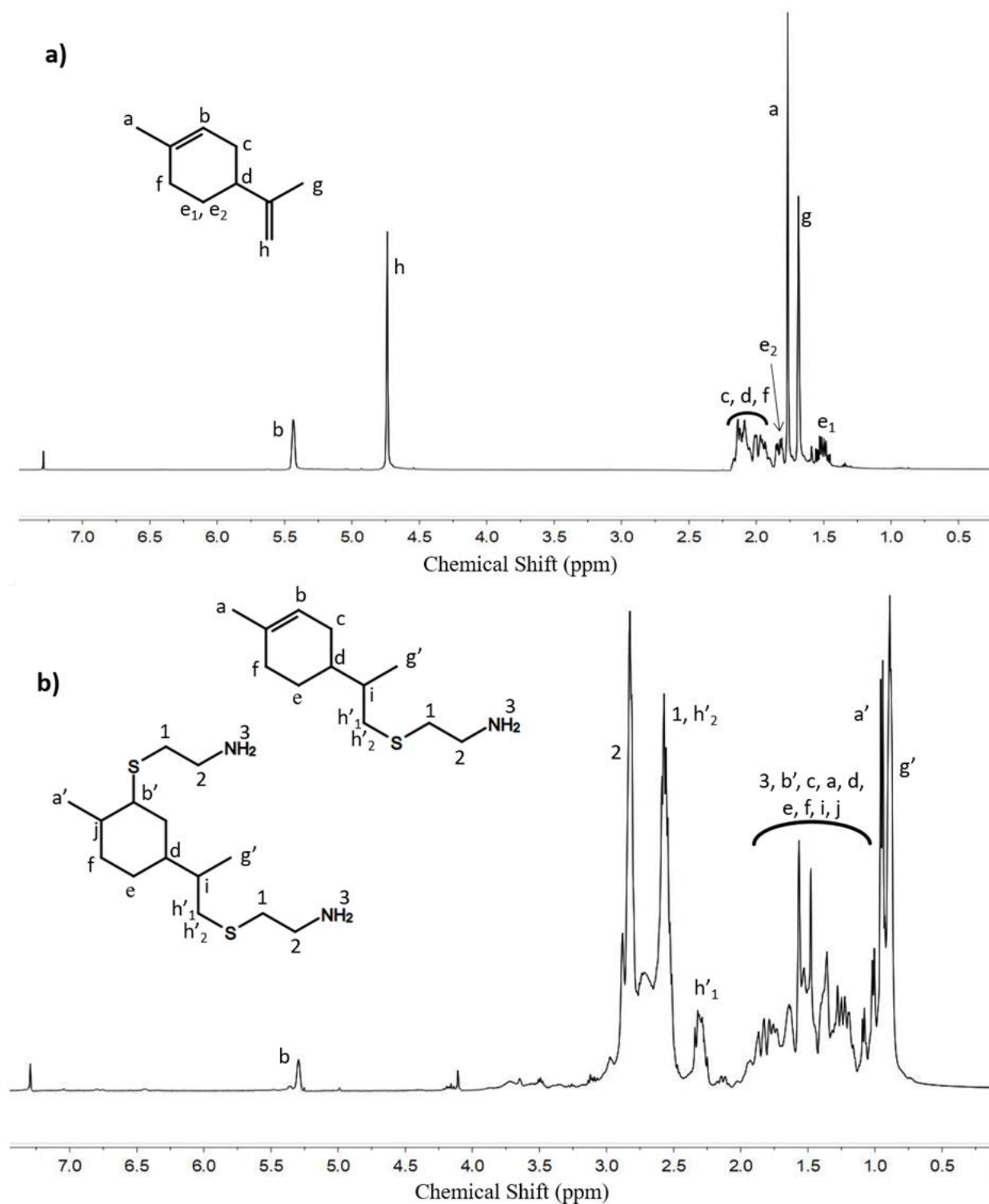


Figure II.11: ^1H NMR spectra of (a) allyl eugenol and (b) DA-AE.



II.3.4.2. Curing of the Epoxy Amine Resins

All of the epoxy/amine formulations were obtained at stoichiometric ratios without using any solvent. DSC measurements determined the temperature zone where the cross-linking reaction occurs. The curing reactions of RE with the HDMA, DA-LIM, and DA-AE were studied to monitor the reactivity of diamines (Figure II.13). The single exothermic peak indicated that the only reaction involved is the opening mechanism of the epoxy ring by amine groups without the interference of any side reactions. Although the exotherm peaks start at ca. 40 °C for the three diamines, the peak height is greater in the case of RE/HDMA, which indicates a higher reactivity of HDMA (Table II.8). The enthalpy of the reaction is significantly lower in the case of DA-AE formulations (ca. 15 kJ/mol) than the RE/HDMA mixture, which is of 52.2 kJ/mol. The presence of the aromatic group of the eugenol derivative seems to slightly hinder the complete cross-linking due to topological constraints. Based on these results, the curing conditions used for each formulation were determined and are presented in Table II.9. The curing process adopted for the epoxy/amine mixtures combines two conventional steps: a first precuring for 2 hours around the T_{onset} followed by a postcuring at higher temperature for 24 hours. The post-curing for RE/HMDA was set at the proximity of T_{offset} (*i.e.*, 140 °C) to ensure a complete conversion, whereas the temperature post-curing for RE/DA-LIM and RE/DA-AE was set at the proximity of T_{max} (*i.e.* 100 °C) so as to avoid any oxidation reactions. The cross-linking rate (x) was then calculated using Equation II.11:

$$x = (\Delta H_0 - \Delta H_1) / \Delta H_0 \quad (\text{Equation II.11})$$

Where ΔH_0 is the exotherm of the cross-linking reaction (J/g) between the epoxy and the amine for a reactive mixture having a maximum cross-linking rate, ΔH_1 is the residual exotherm (J/g) of the resin films after undergoing the cross-linking heating cycle. All the cross-linking degrees reached 100% by using the curing processes reported in Table II.9.

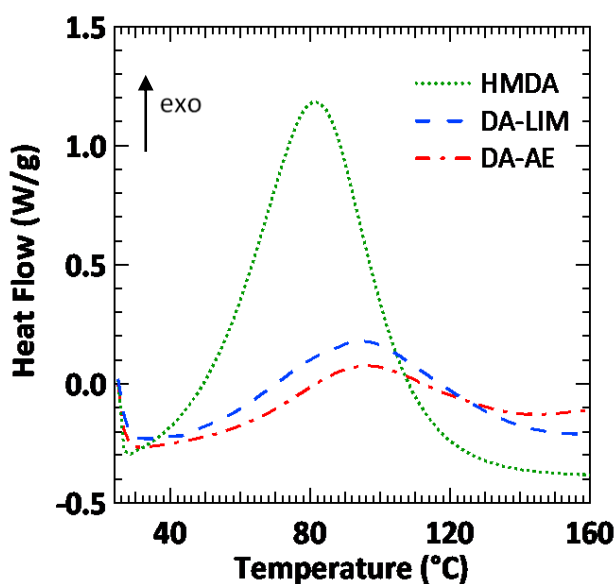


Figure II.13: Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms corresponding to the dynamic curing of the studied resins at 10 °C/min.

Table II. 8: DSC Data of the Epoxy Amine Formulations.

samples	T _{onset} (°C)	T _{offset} (°C)	T _{peak} (°C) ^a	ΔH (J/g) ^b	ΔH (kJ/mol ee) ^c
RE/HMDA	35	120	81	371	52.2
RE/DA-LIM	40	144	94	126	22.9
RE/DA-AE	40	138	96	75	15.1

^a Temperature of the maximum of the exotherm. ^b Enthalpy released by gram. ^c Enthalpy released by mol of epoxy equivalent.

Table II.9: Curing Conditions of the Epoxy Amine Formulations.

samples	1 st curing		2 nd curing	
	T(°C)	t (h)	T(°C)	t(h)
RE/HDMA	50	2	140	24
RE/DA-LIM	50	2	100	24
RE/DA-AE	50	2	100	24

II.3.4.3. Epoxy Amine Thermosets Dynamic Mechanical Properties

It was first observed by DMA measurements that all studied materials, RE/HMDA, RE/DA-AE, and RE/DA-LIM, exhibited a very broad β secondary transition temperature T_{β} (Figure II.15). It has previously shown that the molecular motions associated to the T_{β} of epoxy resins is due to distinct motions of the phenylene ring and the hydroxypropyl ether groups.⁶¹ For the epoxy-amine materials studied in this work, the amplitude of the β transition seems to depend on the rigidity of both the epoxy and hardener diamines. DA-AE, the aromatic hardener, is much more rigid than DA-LIM which contain a cyclic group, and which is stiffer than the aliphatic amine HMDA. Therefore RE/DA-AE has a higher T_{β} relaxation temperature (*i.e.*, -30 °C), followed by RE/DA-LIM (*i.e.*, -56 °C) and finally by RE/HMDA (*i.e.*, -85 °C). Although the cross-linking density of the cured systems is the main factor to predict the glass transition temperature for an epoxy/amine resin, other factors such as chemical structure of the hardener backbone must be considered to compare different amine cured epoxy mixtures.⁶² From the loss factor $\tan \delta$ curves (Table II.10), it was observed that thermoset derived from HDMA has a higher T_{α} temperature of the maximum of the peak (*i.e.*, 110 °C) than those prepared with DA-AE and DA-LIM (*i.e.*, 95 °C). This can be attributed to a higher cross-linked material and the results are in good agreement with the variation of the networks critical molar masses M_c . Moreover, the mobility of the aliphatic HMDA diamine might improve the formation of a network while the cyclic and aromatic groups of the DA-LIM and DA-AE diamines

may hinder the network reticulation, thus leading to lower T_{α} values for the latter diamines. Finally, the storage moduli at the glassy E'_{glassy} and rubbery E'_{rubbery} domains were determined respectively at $T_{\alpha} - 70$ °C and $T_{\alpha} + 70$ °C, allowing to describe the evolution of the mechanical properties as a function of temperature. It is observed in Figure II.14 that E'_{glassy} is similar for HMDA and DA-LIM, however it is higher for DA-AE. This higher E'_{glassy} could be due to the presence of stiff aromatic rings in DA-AE chemical structure.

Furthermore, E'_{rubbery} is directly linked to the cross-linking density, according to the rubber elasticity theory^{63,64}. Indeed, it can be considered that a chemically cross-linked polymer usually behaves as an elastomer at temperatures of 50 °C or above its glass transition temperature T_g ⁵⁶. The network critical molar mass (M_C) was calculated according to Equation II.12:⁶

$$M_C = \frac{3\Phi \rho RT}{E'} \quad (\text{Equation II.12})$$

Where Φ is the “front factor”, assumed to be equal to 1 for stoichiometric systems, ρ is the material density measured through gravimetric measurements (g/cm^3), R is the constant for ideal gases = 8.314 J/mol, T is equal to $T_{\alpha} + 70$ °C, and E' is the storage modulus of the materials at $T_{\alpha} + 70$ °C (MPa). The calculated values are listed in Table II.10 where it is clearly seen that RE/DA-AE has a low cross-link density compared to the RE/HMDA and RE/DALIM networks. These results show that by varying the matrix chemical structure the cross-link density or the critical molar mass M_C can be easily controlled and modified. Indeed, as DA-AE has the highest molar mass among the other studied diamines, it is most likely that the free volume in the networks increases, leading to higher M_C values and thus to a lower cross-link density.

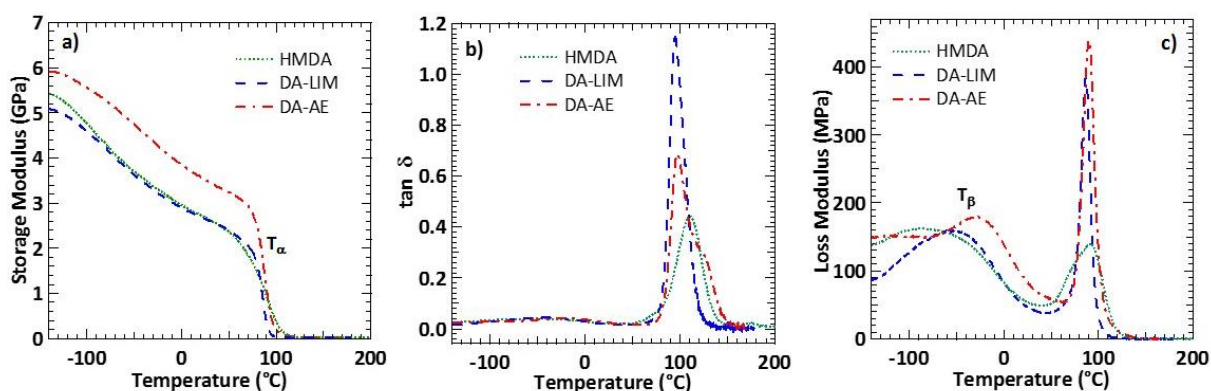


Figure II.14: DMA curves for the studied epoxy/amine resins (a) E' and (b) $\tan \delta$ (c) E'' .

Table II.10: Thermo Mechanical Characteristics of the Epoxy Amine Formulations.

samples	T_{β}^a (°C)	T_g^b (°C)	T_{α}^a (°C)	$E'@T_{\alpha}-70(^{\circ}\text{C})$ (GPa)	$E'@T_{\alpha}+70(^{\circ}\text{C})$ (MPa)	M_c (g/mol)
RE/HMDA	-85	80	110	2.5	20.52	677
RE/DA-LIM	-56	72	94	2.6	23.05	591
RE/DA-AE	-30	60	97	3.5	18.48	772

^adetermined by DMA ^bdetermined by DSC

II.3.4.4. Flexural and Fracture Toughness Behavior

Afterward, the flexural modulus E_F , strength σ_F , and strain ϵ_F were determined by three-point bending tests with the obtained values listed in Table II.11. It is seen that the flexural properties of the three resins are reasonably comparable. Indeed, all resins have flexural strengths σ_F close or greater than 80 MPa while the flexural moduli E_F vary between 2 and 3 GPa as shown in Figure II.15-a. Such values are similar to those reported for petroleum-based thermosets.^{55,57,65} Given that the same epoxy monomer is used for all the formulations, the slight differences in the flexural properties are due to the chemical structure of the diamine. In fact, as all the hardeners contain the same number of primary amines, the distance between these amines seems to determine the flexural moduli E_F . Figure II.15-b shows that when the number of atoms between the two reactive groups increases, E_F decreases. More interestingly, the flexural modulus E_F follows a linear relation as a function of the number of atoms between two amines. For instance, even though DA-AE contains an aromatic cycle in its structure, it has the greatest number of atoms between the two amines (17 atoms) and consequently its E_F is the lowest. This induces a greater flexibility as the distance between two reaction sites is increased. Moreover, the obtained flexural modulus values E_F are in accordance to the flexural strain ϵ_F values where RE/DA-AE has the greater deformation (*i.e.* $15 \pm 2\%$) in comparison to ER/HMDA (*i.e.*, $7 \pm 2\%$). This interpretation can give a comparable estimate of the network flexibility of the three studied resins.

Afterward, the critical stress intensity factor K_{IC} and the energy release rate G_{IC} obtained by fracture toughness measurements were determined with the obtained values shown in Figure II.16 and listed in Table II.11. It is clearly noticed that RE/DA-LIM and RE/DA-AE matrices have greater K_{IC} and G_{IC} values than those obtained for RE/HMDA. This means that RE/DALIM and RE/DA-AE are tougher and resist better to the propagation of cracks. The difference of fracture toughness behavior can be also linked to the choice of the hardener. As a matter of fact, the corresponding lack of molecular mobility leads to a tendency toward brittleness.^{65,66} So, as HMDA is the least flexible molecule among the hardeners, RE/HMDA have its cross-linking nodes very close to each other giving

compactness to all the network, leading to a higher material, yielding low K_{IC} (*i.e.*, 0.63 MPa m^{1/2}) and G_{IC} (*i.e.*, 88 J/m²) values. Moreover, this interpretation also affirms the better fracture toughness behavior is observed for RE/DA-LIM (*i.e.*, $K_{IC} = 0.93$ MPa m^{1/2} and $G_{IC} = 208$ J/m²). This is because the molecular mobility and chemical structure of this resin possesses a good compromise between good mechanical properties and cross-linking nodes distance, as DA-LIM bears a flexible aliphatic ring in its structure. This structure is less rigid than the aromatic ring borne by DA-AE (*i.e.*, $K_{IC} = 0.81$ MPa m^{1/2} and $G_{IC} = 186$ J/m²) which induces a slight drop in fracture toughness properties. The influence of the chemical groups flexibility on such properties has been observed on petroleum-based epoxy-amine resins^{55,57,65}. Moreover, and more interestingly, from a benchmark approach, it has to be highlighted that the resins studied in this work possess higher fracture toughness values to those of epoxy-amine applicative-oriented oil-based resins (ca. $K_{IC} = 0.4$ to 0.6 MPa m^{1/2})⁵⁵. This means that these biosourced resins need little to no toughening reinforcement compared to available epoxy/amine materials already used in industrial applications, to which nanoparticles (*i.e.*, montmorillonite, nano-CNT's, nanosilica, nanorubbers) have to be added to increase K_{IC} and G_{IC} values^{55,57,65}.

Finally, the case of RE/DA-LIM is further addressed. As NMR measurements detailed above have shown, even though only 15% of limonene is not fully converted into DA-LIM, well hardened resins were obtained. It is well-known in the literature that when an amine is introduced in under-stoichiometric ratios, a drop on the obtained resins mechanical properties is observed.⁶⁷⁻⁶⁹ In order to obtain a 100% converted DA-LIM, extra costly purifications should be undertaken. Such processing does not justify a slight improvement in mechanical behavior, especially for applicative-oriented fiber-reinforced materials, as this work has shown that the formulated RE/DA-LIM herein exhibits excellent mechanical behavior compared to other similar thermosets.

Table II.11: Flexural Moduli E_F , Strength σ_F , and Strain ϵ_F , and Critical Stress Intensity Factor K_{IC} , and Energy Release Rate G_{IC} Measured by Three-Point Bending and Fracture Toughness Tests.

sample	Three-point bending			Fracture Toughness	
	E_F (GPa)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	G_{IC} (J/m ²)
RE/HMDA	3.0 ± 0.8	93 ± 16	7 ± 2	0.63 ± 0.03	88 ± 8
RE/DA-LIM	2.7 ± 0.7	99 ± 16	8 ± 3	0.93 ± 0.05	208 ± 24
RE/DA-AE	2.2 ± 0.5	85 ± 11	15 ± 2	0.81 ± 0.10	186 ± 46

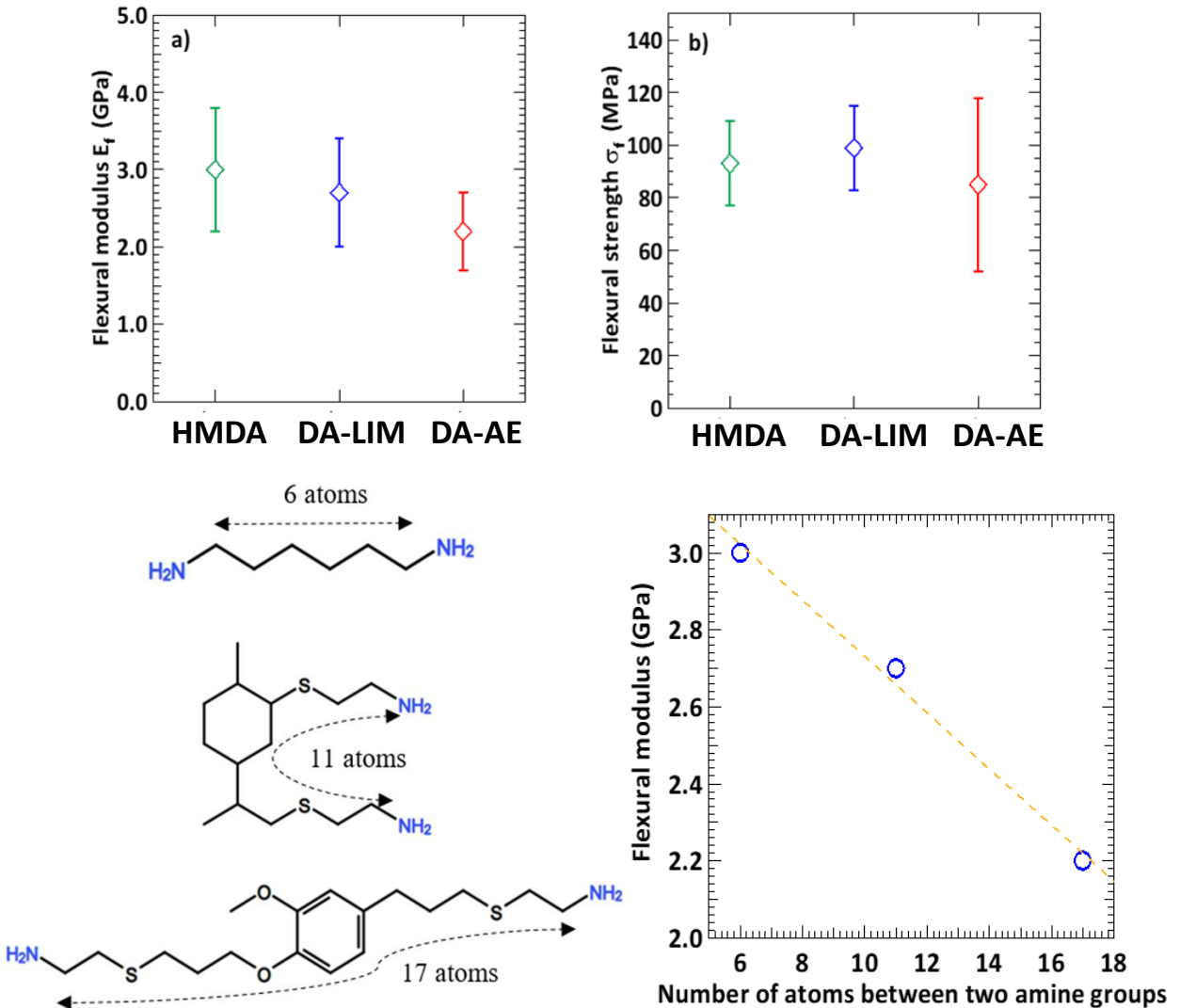


Figure II.15: (a) Flexural modulus and (b) flexural strength of the epoxy/amine studied resins (c) relation between E_f and the length of the diamines.

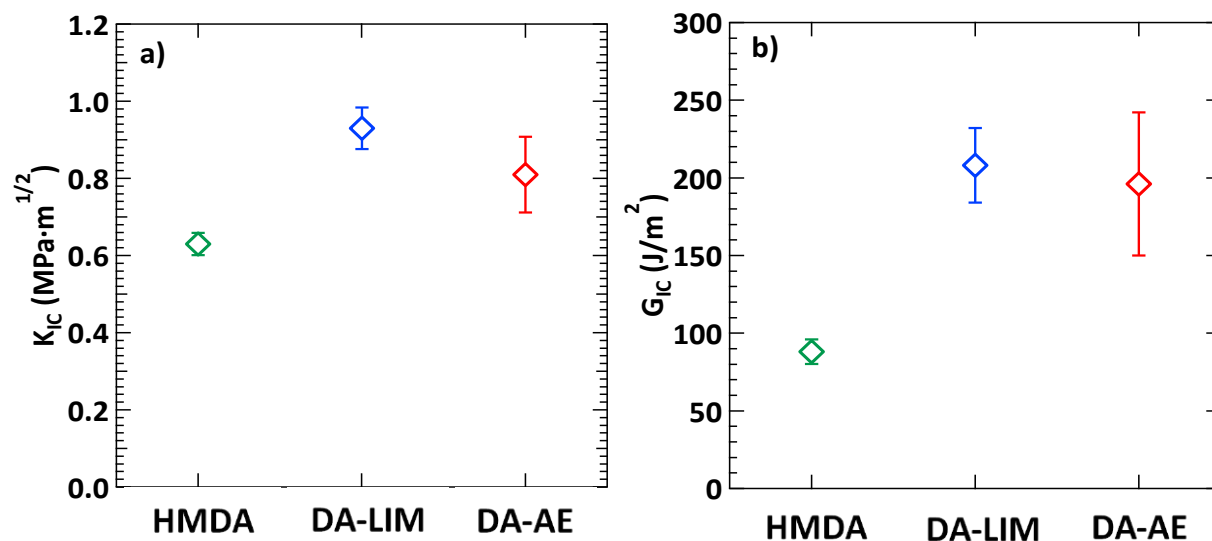


Figure II.16: (a) Critical stress intensity factor K_{Ic} and (b) energy release rate G_{Ic} obtained by fracture toughness of the studied epoxy/amine resins.

II.3.4.5. Thermal Stability of Cured Epoxy Resins

Figure II.17 shows the TGA (a) and DTG (b) thermograms of the cured samples under nitrogen flow. Relevant parameters such as T_{d5} , T_{d30} , temperature at which 5% and 30% weight loss takes place, T_{max} , temperature of peak in DTG curve, and char yield at 800 °C were extracted from such thermograms and are listed in Table II.12. The RE/HMDA and RE/DA-AE resins were decomposed in one step, from 290 to 460 °C and from 260 to 430 °C respectively, while the decomposition of RE/DA-LIM took place in two steps from 260 to 430 °C and from 430 °C to 840 °C. The mass loss of the bio-based resins RE/DA-LIM and RE/DA-AE begins at a lower temperature (T_{d5} , temperature at which 5% weight loss takes place) at ca. 290 °C when compared to that of the RE/HMDA resin (*i.e.*, 325 °C). Between 400 and 600 °C, the thermal stability of RE/DA-LIM was higher than RE/HMDA and RE/DA-AE resins. After 600 °C, the RE/DA-LIM sample was continuously degraded. However, a thermally stable char residue was formed in the case of RE/HMDA and RE/DA-AE resins. Furthermore, although the maximum rate decomposition temperature, T_{max} of the RE/DA-AE formulation is lower than the T_{max} of the other resins, its char yield is very similar to the RE/HMDA. This can be explained by the presence of a thermally stable aromatic nucleus. Moreover, a difference can also be noted in the percentage of char between the two resins RE/DA-AE and RE/DA-LIM (*i.e.*, 21% and 10%, respectively) where the latter contains a cycloaliphatic nucleus in its amine. Therefore, the presence of an aromatic monomer could prove advantageous for applications relating to durability at high temperature. Furthermore, the presence of high quantity of char residue, at ca. 20 wt %, is an excellent property especially in fire scenario. The formed char can act as a physical barrier and prevent fire propagation by the reduction of heat and oxygen transfer to

the non-degraded material, thus preventing the diffusion of combustible gases from the material to the gas phase.

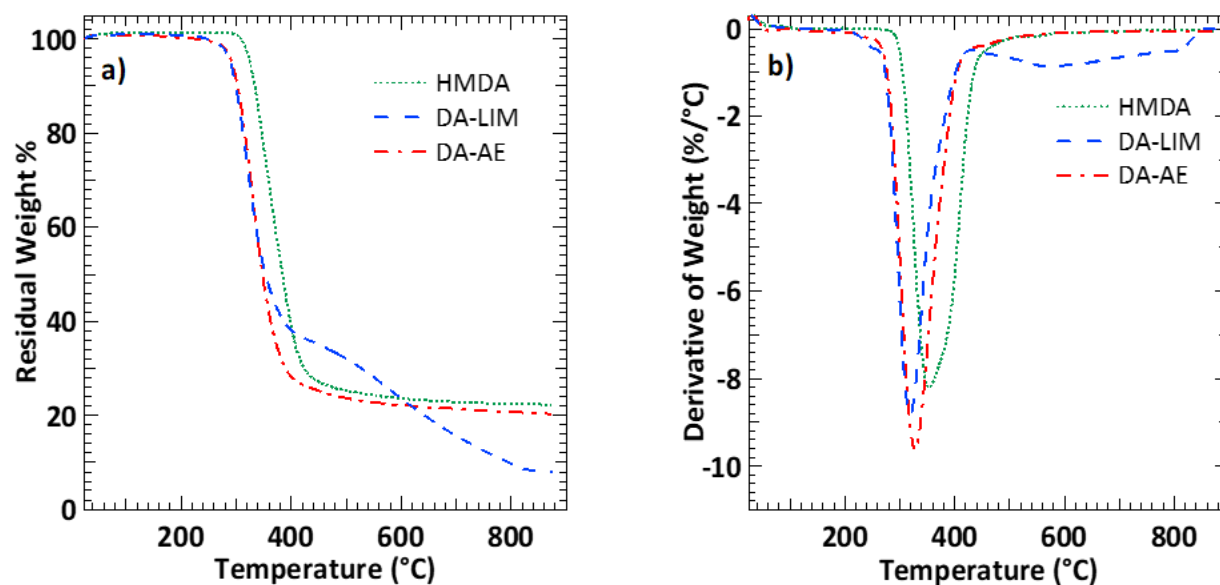


Figure II.17: Thermogravimetric analysis (TGA) (a) and derivative thermogravimetric (DTG) (b) thermograms of the cured samples under argon atmosphere.

Table II.12: Parameters Related to Thermal Stability of Various Cured Epoxy Amine Resins.

samples	T _{d5} (°C)	T _{d30} (°C)	T _{max} (°C)	char at 800 °C (%)
RE/HMDA	325	359	353	22
RE/DA-LIM	289	323	320	10
RE/DA-AE	292	326	328	21

II.3.4.6. Flammability Properties

Generally, biobased epoxy resins are highly flammable and this fact is an obstacle in their broad development.⁷⁰ Flammability of biobased epoxy resins were evaluated using PCFC tests.⁷¹ Figure II.18 displays the heat release curves of all samples as a function of temperature, and Table II.13 summarized the main data obtained. The most important parameters for estimation of flammability are peak of heat release rate (pHRR) and total heat release (THR). A better flame retardancy can be achieved when these values are low. RE/DA-LIM sample showed one peak of HRR, while two peaks of HRR were observed for RE/DA-AE and RE/HMDA samples. The value of pHRR was of 391 W/g for RE/DA-LIM sample, against 263 and 245 W/g for RE/HMDA and RE/DA-AE, respectively. These results showed that the RE/DA-AE sample presented the best behavior in terms of pHRR. However, the temperature of pHRR for this sample is lower than that RE/HMDA of sample. Moreover, the value of THR for RE/HMDA is less than other samples. All in all, from PCFC results it can be concluded

that the biobased epoxy resins show a relative low peak of HRR which is an advantage for these biobased resins compared with commercially available petroleum based epoxy and even with other biobased epoxy resins reported in the literature.⁷²

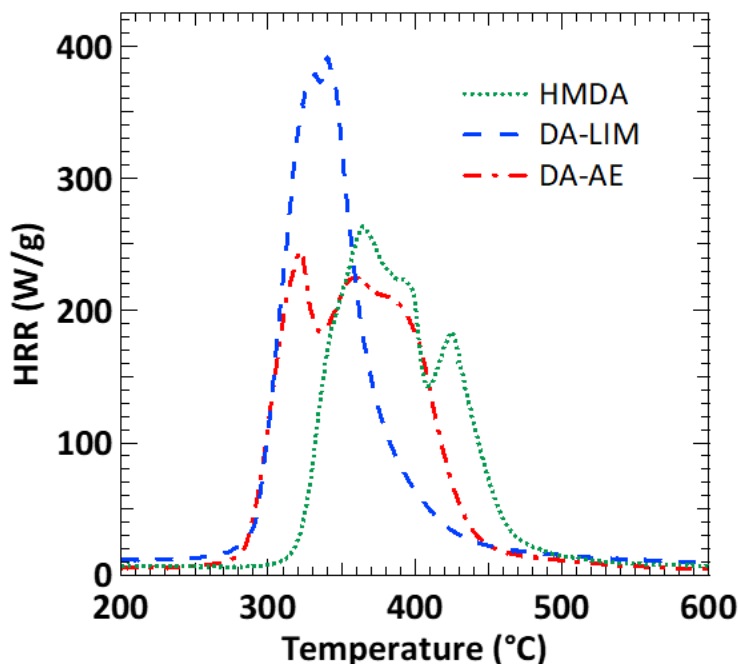


Figure II.18: Heat release rate versus temperature in pyrolysis-combustion flow calorimeter tests.

Table II.13: Main Data Obtained from Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter Tests.

samples	pHRR1 (W/g)	TpHRR1 (°C)	pHRR2 (W/g)	TpHRR2 (°C)	THR (kJ/g)
RE/HMDA	263	365	184	425	23
RE/DA-LIM	391	340	-	-	25
RE/DA-AE	245	322	225	360	26

II.3.5. Conclusion

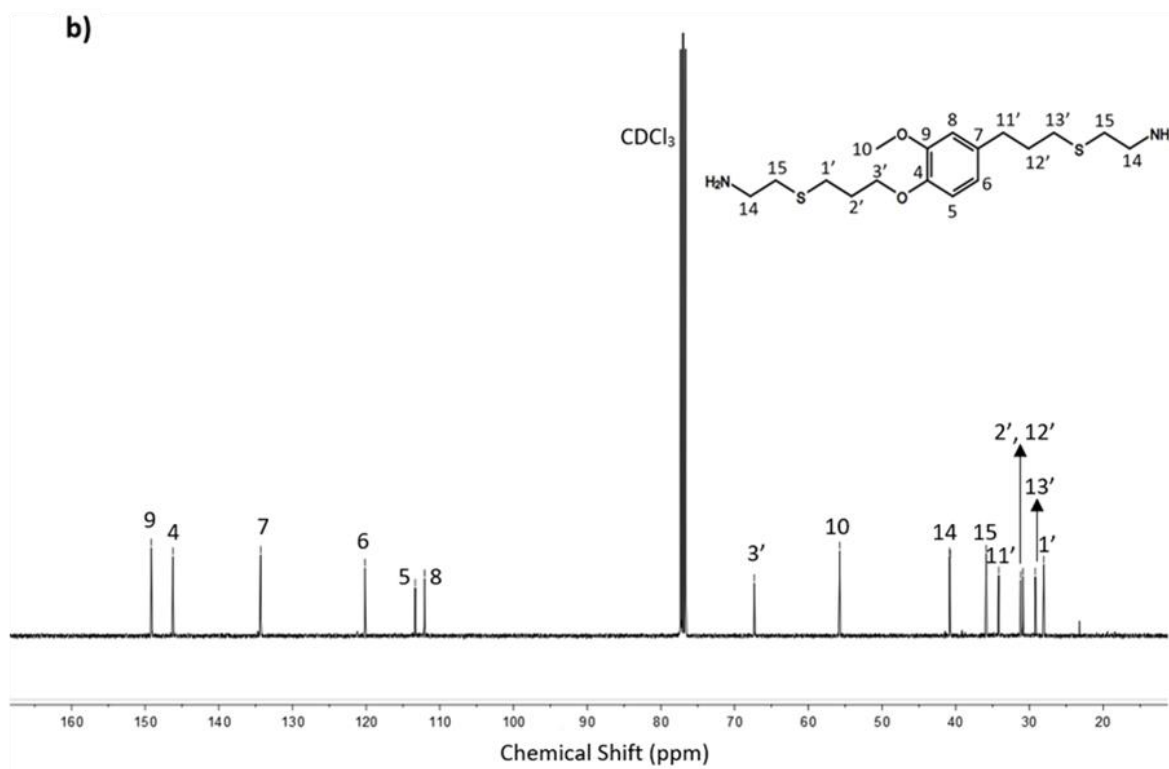
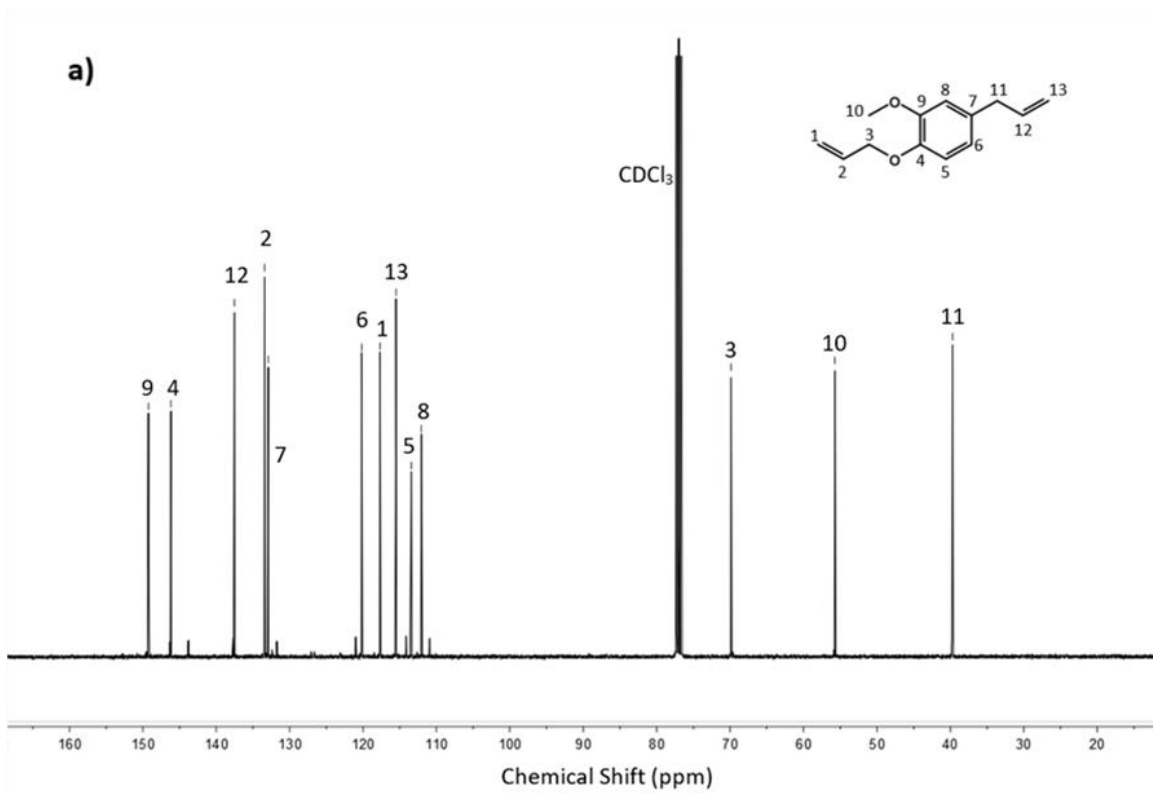
This study examined the feasibility of using renewable resources derived from limonene and eugenol to synthesize biobased hardeners via a simple thiol-ene reaction. ¹H NMR characterizations allowed to define the chemical structure of the hardeners as well as their conversion percentage. Such analyses showed the successful modification of the biobased raw materials and indicated a conversion of 85% and 100% for DA-LIM and DA-AE respectively. These products were then used as curing agents for a biobased epoxy monomer (RE) to obtain fully bio-based epoxy/amine resins. The optimized curing time and curing temperatures for the epoxy-amine formulations were successfully

determined by DSC. All of the studied properties showed that the novel bioepoxy resins possess comparable properties to those of benchmark thermosets. Interestingly, although RE/DAAE thermally decomposes at lower temperature than RE/HMDA, its relatively high char residue percentage gives a promising potential for developing a fire-resistant resin. Moreover, this work showed that the obtained resins exhibit excellent flexural mechanical properties in terms of stiffness ($E > 2$ GPa). Furthermore, it was shown that RE/DA-AE and RE/DA-LIM exhibited better fracture toughness resistance when compared to RE/HMDA matrices. The flexural properties of these new resins are similar to those of benchmark epoxy-amine thermosets while their fracture toughness is superior. Such mechanical characterizations have yielded a better understanding and description of the novel biobased resins developed in this work, especially on the importance of the choice of hardeners. More crucially and paramount, these results have undoubtedly shown that the synthesized biobased DA-LIM and DA-AE hardeners are good candidates that can be readily used in functional epoxy-amine matrices, since they have similar to better thermal and mechanical behavior when compared to standard aliphatic hardeners.

II.3.6. Acknowledgement

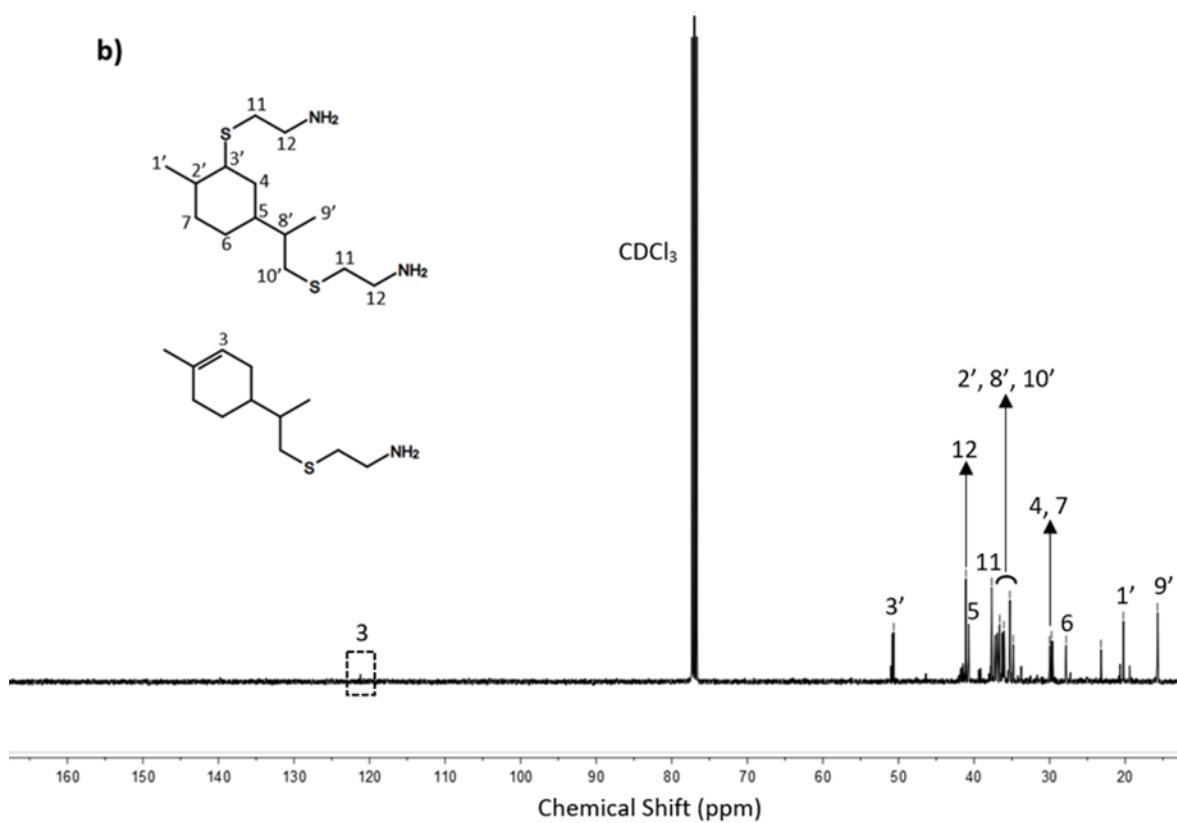
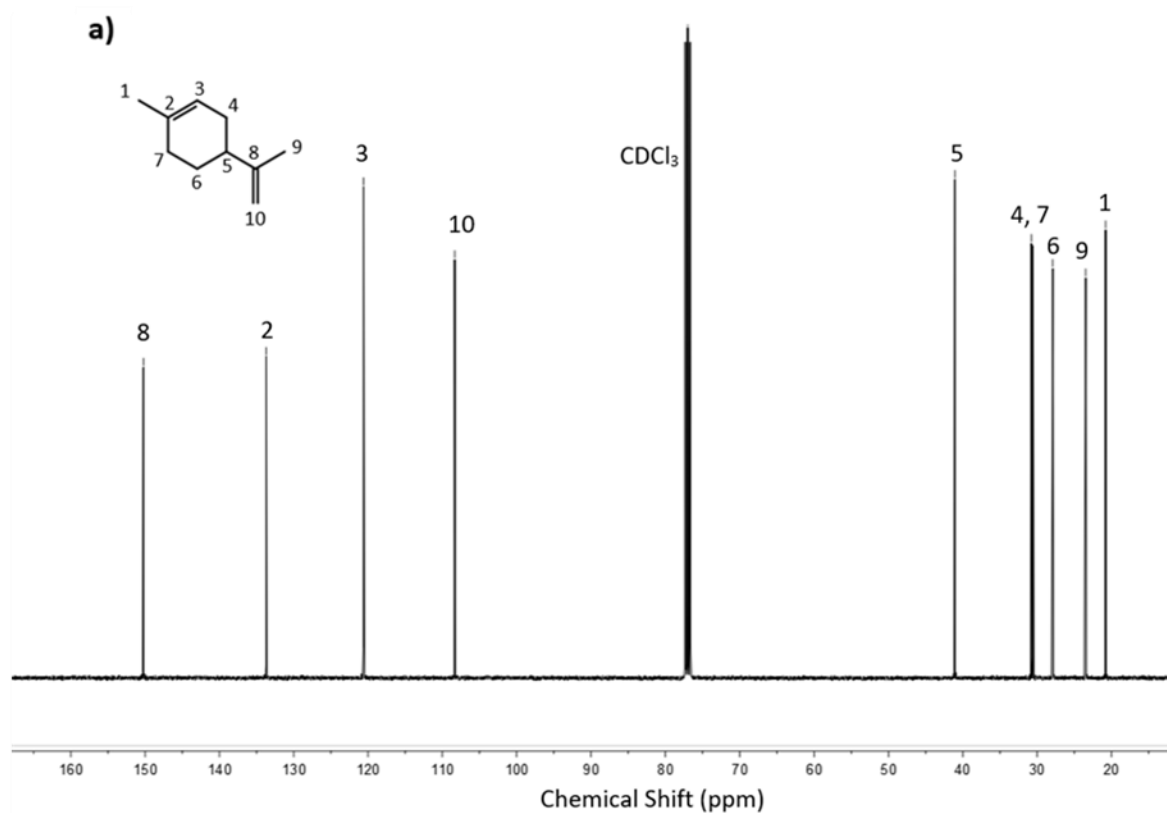
Financial support from I-Site Future, headed by the University of PARIS-EST, is sincerely acknowledged.

II.3.7. Supporting Information



S.I. 1: ^{13}C NMR spectra of a) Allyl eugenol and b) DA-AE

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol



S.I. 2: ^{13}C NMR spectra of a) Limonene and b) DA-LIM

II.3.8. References

- (1) 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. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026
- (2) Mohan, P. A critical review: the modification, properties, and application of epoxy resins. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2013**, 52(2), 107-125. DOI: 10.1080/03602559.2012.727057
- (3) Wang, R., Zheng, S., Zheng, Y., Eds. *Polymer matrix composites and technology*, 1st ed.; Woodhead Publishing: Cambridge, **2011**.
- (4) Kothmann, M. H., de Anda, A. R., Köppel, A., Zeiler, R., Tauer, G., Zhang, Z., Altstädt, V. The Effect of Dispersion and Particle Matrix Interactions on the Fatigue Behavior of Novel Epoxy/Halloysite Nanocomposites. *Processing Polymer Nanocomposites*, 1st ed.; Kenig, S., Ed.; Carl Hanser Verlag: Munich, **2019**.
- (5) Grellmann, W., Seidler, S., Eds. *Polymer Testing*, 2nd ed.; Carl Hanser Verlag: Munich, **2013**.
- (6) Barrere, C., Maso, F. D. Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **1997**, 52, 317-335. DOI : 10.2516/ogst:1997043
- (7) Wester, P. W., van der Heijden, C. A., Bisschop, A., van Esch, G. J. Carcinogenicity study with epichlorohydrin (CEP) by gavage in rats. *Toxicology* **1985**, 36, 325-339. DOI : 10.1016/0300-483X(85)90034-4
- (8) Michalowicz, J. Bisphenol A sources, toxicity and biotransformation. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2014**, 37, 738-758. DOI : 10.1016/j.etap.2014.02.003
- (9) Sahoo, S. K., Mohanty, S., Nayak, S. K. Study of thermal stability and thermo-mechanical behavior of functionalized soybean oil modified toughened epoxy/organo clay nanocomposite. *Progress in Organic Coatings* **2015**, 88, 263-271. DOI : 10.1016/j.porgcoat.2015.07.012
- (10) M. He, J. Z., Zhang, H., Luo, Z., Yao, J. Microcrystalline cellulose as reactive reinforcing fillers for epoxidized soybean oil polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 42488. DOI: 10.1002/app.42488
- (11) Sung, J.; Li, Y.; Sun, X. S. Plasticization effects of dihydroxyl soybean oil improve flexibilities of epoxy-based films for coating applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 41733. DOI: 10.1002/app.41773
- (12) Li, Y., Wang, D., Sun, X. S. Copolymers from epoxidized soybean oil and lactic acid oligomers for pressure-sensitive adhesives. *RSC Adv.* **2015**, 5, 27256-27265. DOI : 10.1039/C5RA02075A
- (13) Samper, M. D., Petrucci, R., L. Sánchez-Nacher, R. B., Kenny, J. M. New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics. *Composites Part B: Engineering* **2015**, 71, 203-209. DOI : 10.1016/j.compositesb.2014.11.034
- (14) Somidi, A. K. R., Sharma, R. V., Dalai, A. K. Catalytic Vicinal Diacylation of Epoxidized Triglycerides in Canola Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2015**, 92, 1365-1378. DOI : 10.1017/s11746-015-2700-x
- (15) Somidi, A. K. R.; Sharma, R. V.; Dalai, A. K. Synthesis of Epoxidized Canola Oil Using a Sulfated-

SnO₂ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 18668-18677. DOI : 10.1021/ie500493m

(16) Gorla, G., Kour, S. M., Padmaja, K., Karuna, M. S. L., Prasad, R. B. N. Preparation and Properties of Lubricant Base Stocks from Epoxidized Karanja Oil and Its Alkyl Esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 16598-16605. DOI : 10.1021/ie4024325

(17) Lorenzini, C., Versace, D. L., Renard, E., Langlois, V. Renewable epoxy networks by photoinitiated copolymerization of poly(3-hydroxyalkanoate)s and isosorbide derivatives. *Reactive and Functional Polymers* **2015**, 93, 95-100. DOI : 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.06.007

(18) 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, 2127-2138. DOI : 10.1080/01694243.2012.697700

(19) Hu, F.; Scala, J. J. L.; Sadle, J. M.; Palmese, G. R. Synthesis and Characterization of Thermosetting Furan-Based Epoxy Systems. *Macromolecules* **2014**, 47, 3332–3342. DOI : 10.1021/ma500687t

(20) El-Ghazawy, R., El-Saeed, A., Al-Shafey, H. I., Abdul-Raheim, A. R. Rosin based epoxy coating: Synthesis, identification and characterization. *Eur. Polym. J.* **2015**, 69, 403-415. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2015.06.025

(21) Mantzaridis, C., Brocas, A. L., A. Llevot, G. C., Auvergne, R., Caillol, S., Carlotti, S., Cramail, H. Rosin acid oligomers as precursors of DGEBA-free epoxy resins. *Green Chem.* **2013**, 15, 3091-3098. DOI : 10.1039/C3GC41004H

(22) 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. DOI : 10.1016/j.ijbiomac.2014.12.039

(23) Nicastro, K. H., Kloxin, C. J., Epps, T. H. Potential Lignin-Derived Alternatives to Bisphenol A in Diamine-Hardened Epoxy Resins. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 11, 14812–14819. DOI : 10.1021/acssuschemeng.8b03340

(24) Maiorana, A., Spinella, S., Gross, R. A. Bio-Based Alternative to the Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Controlled Materials Properties. *Biomacromolecules* **2015**, 16, 3, 1021–1031. DOI : 10.1021/acssuschemeng.8b03340

(25) Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin- to-vanillin process. *Green Chem.* **2016**, 18, 712-725. DOI : 10.1039/C5GC01070E

(26) Ménard, R., Caillol, S., Allais, F. Ferulic acid-based renewable esters and amides-containing epoxy thermosets from wheat bran and beetroot pulp: Chemo-enzymatic synthesis and thermo-mechanical properties characterization. *Industrial Crops and Products* **2017**, 95, 83-95. DOI : 10.1016/j.indcrop.2016.10.016

(27) Hollande, L., Marcolino, I. D., Balaguer, P., Domenek, S., Gross, R. A., Allais, F. Preparation of Renewable Epoxy-Amine Resins With Tunable Thermo-Mechanical Properties, Wettability and Degradation Abilities From Lignocellulose- and Plant Oils-Derived Components. *Frontiers in*

Chemistry **2019**, 7, 59. DOI : 10.3389/fchem.2019.00159

(28) Hernandez, E.D., Bassett, A.W., Sadler, J.M., La Scala, J.J., Stanzione, J.F., Synthesis and Characterization of Bio-based Epoxy Resins Derived from Vanillyl Alcohol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, 4(8), 4328–4339. DOI : 10.1021/acssuschemeng.06b00835

(29) Maiorana, A., Reano, A.F., Centore, R., Grimaldi, M., Balaguer, P., Allais, F., Gross, R.A., Structure property relationships of biobased n-alkyl bisferulate epoxy resins. *Green Chem.* **2016**, 18, 4961-4973. DOI : 10.1039/C6GC01308B

(30) Maiorana, A., Spinella, S., Gross, R.A., Bio-Based Alternative to the Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Controlled Materials Properties. *Biomacromolecules* **2015**, 16(3), 1021–1031. DOI : 10.1021/acs.biomac.5b00014

(31) Janvier, M., Hollande, L., Jaufurally, A.S., Pernes, M., Ménard, R., Grimaldi, M., Beaugrand, J., Balaguer, P., Ducrot, P-H., Allais, F., Syringaresinol: A Renewable and Safer Alternative to Bisphenol A for Epoxy-Amine Resins. *ChemSusChem* **2017**, 10(4), 738-746. DOI : 10.1002/cssc.201601595

(32) Meylemans, H.A., Groshens, T.J., Harvey, B.G., Synthesis of Renewable Bisphenols from Creosol. *ChemSusChem* **2012**, 5(1), 206-210. DOI : 10.1002/cssc.201100402

(33) 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. DOI : 10.1002/cssc.201601595

(34) Ng, F., Couture, G., Philippe, C., Boutevin, B., Caillol, S. Bio-Based Aromatic Epoxy Monomers for Thermoset Materials. *Molecules*, **2017**, 22(1), 149. DOI : 10.3390/molecules.22010149

(35) Nguyen, Q., Nguyen, N., Rios de Anda, A., Nguyen, V., Versace, D. L., Langlois, V., E. Renard, E. Photocurable bulk epoxy resins based on resorcinol derivative through cationic polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 49051. DOI : 10.1002/app.49051

(36) Sorokin, V. P., Bobylev, V. A., Eselev, A. D. Epoxy resins based on resorcinol and its derivatives. *Polymer Science Series C* **2007**, 49. 272-275.

(37) François, C., Pourchet, S., Boni, G., Rautiainen, S., Samec, J., Fournier, L., Plasseraud, L. Design and synthesis of biobased epoxy thermosets from biorenewable resources. *Comptes Rendus Chimie* **2017**, 20(11-12), 1006-1016. DOI : 10.1016/j.crci.2017.10.005

(38) Chen, F.; Shi, Z.; Neoh, K.; Kang, E. Antioxidant and antibacterial activities of eugenol and carvacrol-grafted chitosan nanoparticles. *Biotechnol Bioeng.* **2009**, 104, 30-9. DOI : 10.1002/bit.22363

(39) Gioia, C., Banell, M., Vannini, M., Celli, A., Colonna, M., Caretti, D. Resorcinol: A potentially bio-based building block for the preparation of sustainable polyesters. *Eur. Polym. J.* **2015**, 73, 38-49. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2015.09.030

(40) I. Faye, Decostanzi, M., Ecochard, Y., Caillol, S. Eugenol bio-based epoxy thermosets: from cloves to applied materials. *Green Chem.* **2017**, 19, 5236-5242. DOI : 10.1039/C7GC02322G

(41) Jiang, H., Sun, L., Zhang, Y., Liu, Q., Ru, C., Zhang, W., & Zhao, C. Novel biobased epoxy resin thermosets derived from eugenol and vanillin. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, 160, 45-52.

DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.007

(42) Santiago, D., Guzmán, D., Ramis, X., Ferrando, F., Serra, A. New Epoxy Thermosets Derived from Clove Oil Prepared by EpoxyAmine Curing. *Polymers* **2020**, 12, 44. DOI : 10.3390/polym12010044

(43) Stemmelen, M., Lapinte, V., Habas, J. P., Robin, J. J. Plant oil-based epoxy resins from fatty diamines and epoxidized vegetable oil. *Eur. Polym. J.*, **2015**, 68, 536-545. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.062

(44) Darroman, E., Bonnot, L., Auvergne, R., Boutevin, B., Caillol, S. New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2014**, 117(2), 178-189. DOI : 10.1002/ejlt.201400248

(45) Hu, F., Yadav, S. K., La Scala, J. J., Sadler, J. M., Palmese, G. R. Preparation and Characterization of Fully Furan-Based Renewable Thermosetting Epoxy-Amine Systems. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1441-1446. DOI : 10.1002/macp.201500142

(46) Jiang, Y., Loos, K. Enzymatic Synthesis of Biobased Polyesters and Polyamides. *Polymers* **2016**, 8(7), 243. DOI : 10.3390/polym8070243

(47) Boussie, T. R., et al. Production of Adipic Acid and Derivatives from Carbohydrate-Containing Materials. U.S. Patent US8501989 B2 6 August **2013**.

(48) Dias, E.L., et al. Process for Production of Hexamethylenediamine from Carbohydrate-Containing Materials and Intermediates Therefor. U.S. Patent US8853458 B2 7 October **2014**.

(49) Harmsen, P. F. H., Hackmann, M. M., Bos, H. L. Green building blocks for bio-based plastics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2014**, 8(3), 306-324. DOI : 10.1002/bbb.1468

(50) Burdock G., Ed. Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 6th ed.; CRC Press: Boca Raton, **1995**.

(51) Firdaus, M., Meier, M. A. R. Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene. *Green Chem.*, **2012**, 15(2), 370-380. DOI : 10.1039/C2GC36557J

(52) Xu, K., Chen, M., Zhang, K., Hu, J. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer. *Polymer* **2004**, 45(4), 1133-1140. DOI : 10.1016/j.polymer.2003.12.035

(53) O'Brien, D. M., Vallieres, C., Alexander, C., Howdle, S. M., Stockman, R. A., Avery, S. V. Epoxy-Amine Oligomers from Terpenes with Applications in Synergistic Antifungal Treatments. *Journal of Materials Chemistry B* **2019**, 7, 5222-5229. DOI : 10.1039/C9TB00878K

(54) Modjinou, T., Versace, D. L., Abbad-Andaloussi, S., Bousserhine, N., Dubot, P., Langlois, V., Renard, E. Antibacterial and antioxidant bio-based networks derived from eugenol using photoactivated thiol-ene reaction. *Reactive and Functional Polymers* **2016**, 101, 47-53. DOI : 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.02.002

(55) Ehrenstein, G. W., Ed. Fasserverbund-Kunststoffe; Carl Hanser Verlag: Munich, **2006**.

(56) Hallary, J.-L., Lauprêtre, F., Monnerie, L., Eds. Polymer Materials, Macroscopic Properties and Molecular Interpretations; John Wiley & Sons: Hoboken, **2010**.

- (57) Kothmann, M. H., Zeiler, R., Rios de Anda, A., Brückner, A.; Altstädt, V. Fatigue crack propagation behaviour of epoxy resins modified with silica-nanoparticles. *Polymer* **2015**, 60, 157-163. DOI : 10.1016/j.polymer.2015.01.036
- (58) Hoyle, C. E., Bowman, C. N. Thiol-Ene Click Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49(9), 1540-1573. DOI : 10.1002/anie.200903924
- (59) Firdaus, M., de Espinosa, L. M., Meier, M. Terpene-Based Renewable Monomers and Polymers via Thiol-Ene Additions. *Macromolecules* **2011**, 44, 7253-7262. DOI : 10.1021/ma201544e
- (60) Claudino, M., Jonsson, M., Johansson, M. Thiol-ene coupling kinetics of d-limonene: a versatile "non-click" free-radical reaction involving a natural terpene. *RSC Advances* **2013**, 3 (27), 11021-11034. DOI : 10.1039/C3RA40696B
- (61) Ramsdale-Capper, R., Foreman, J. P. Internal antiplasticisation in highly crosslinked amine cured multifunctional epoxy resins. *Polymer*, **2018**, 146, 321-330. DOI : 10.1016/j.polymer.2018.05.048
- (62) de Nocraro, F. F., Cuerrer, P., Corcuera, M. A., Mondragón, I. Effects of chemical structure of hardener on curing evolution and on the dynamic mechanical behavior of epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 56, 177-192. DOI : 10.1002/app.1995.070560208
- (63) Kaji, M., Nakahara, K., Endo, T. Synthesis of a bifunctional epoxy monomer containing biphenyl moiety and properties of its cured polymer with phenol novolac. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 690-698. DOI : 10.1002/(SICI)1097.4628(19991017)74:3<690::AID-APP23>3.0.CO;2-X
- (64) Bower, A., Ed. Applied Mechanics of Solids; CRC Press: Boca Raton, 2009.
- (65) Kothmann, M.H., Ziadeh, M., Bakis, G., Rios de Anda, A., Breu, J., Altstädt, V. Analyzing the influence of particle size and stiffness state of the nanofiller on the mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites using a novel shear-stiff nano-mica. *J. Mat. Sci.* **2015**, 50, 4845-4859. DOI : 10.1007/s10853-015-9028-7
- (66) Mayr, A.E., Cook, W.D., Edward, G.H., Yielding behavior in model epoxy thermosets-I. Effect of strain rate and composition. *Polymer* **1998**, 39 (16), 3719-3724. DOI : 10.1016/50032-3861(97)10334-2
- (67) Wingard, C.D., Beatty, C.L., Crosslinking of an epoxy with a mixed amine as a function of stoichiometry. II. Final properties via dynamic mechanical spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41(11-12), 2539-2554. DOI : 10.1002/app.1990.070411101
- (68) Fernandez-Nogro, F., Valea, A., Llano-Ponte, R. Mondragon, I. Dynamic and mechanical properties of DGEBA/poly(propylene oxide) amine based epoxy resins as a function of stoichiometry. *Eur. Polym. J.* **1996**, 32(2), 257-266. DOI : 10.1016/0014-3057(95)00122-0
- (69) d'Almeida, J.R.M., Monteiro, S.N., The influence of the amount of hardener on the tensile mechanical behavior of an epoxy system. *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, 9(3), 216-221. DOI : 10.1002/(SICI)1099-1581(199803)9:3<216::AID-PAT746>3.0.CO;2-S
- (70) Rad, E.R., Vahabi, H., Rios de Anda, A., Saeb, M.R., Thomas, S., Bio-epoxy resins with inherent flame retardancy, *Progress in Organic Coatings* **2019**, 135, 608-612. DOI :

10.1016/j.porgcoat.2019.05.046

(71) Sonnier, R., Vahabi, H., Ferry, L., Lopez-Cuesta, J.-M., Chapter 24: Pyrolysis-combustion flow calorimetry: A powerful tool to evaluate the flame retardancy of polymers, Fire and Polymers Volume VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science, ACS Publications, 361-390, **2012**. DOI : 10.1021/bk-2012-1118.ch024

(72) Karaseva, V., Bergeret, A., Lacoste, C., Fulcrand, H., Ferry, L. New Biosourced Flame Retardant Agents Based on Gallic and Ellagic Acids for Epoxy Resins. Molecules, 2019, 24, 4305. DOI : 10.3390/molecules24234305

II.4. Comparaison DGEBA/HMDA et RE/HMDA

Nous avons comparé les propriétés des résines RE/HMDA avec celles obtenues des résines DGEBA/HMDA, en particulier la température de transition vitreuse, les propriétés en flexion à température ambiante et à 40 °C, la ténacité et les stabilités thermiques. Cette étude comparative entre les deux résines est présentée sur la Figure II.19.

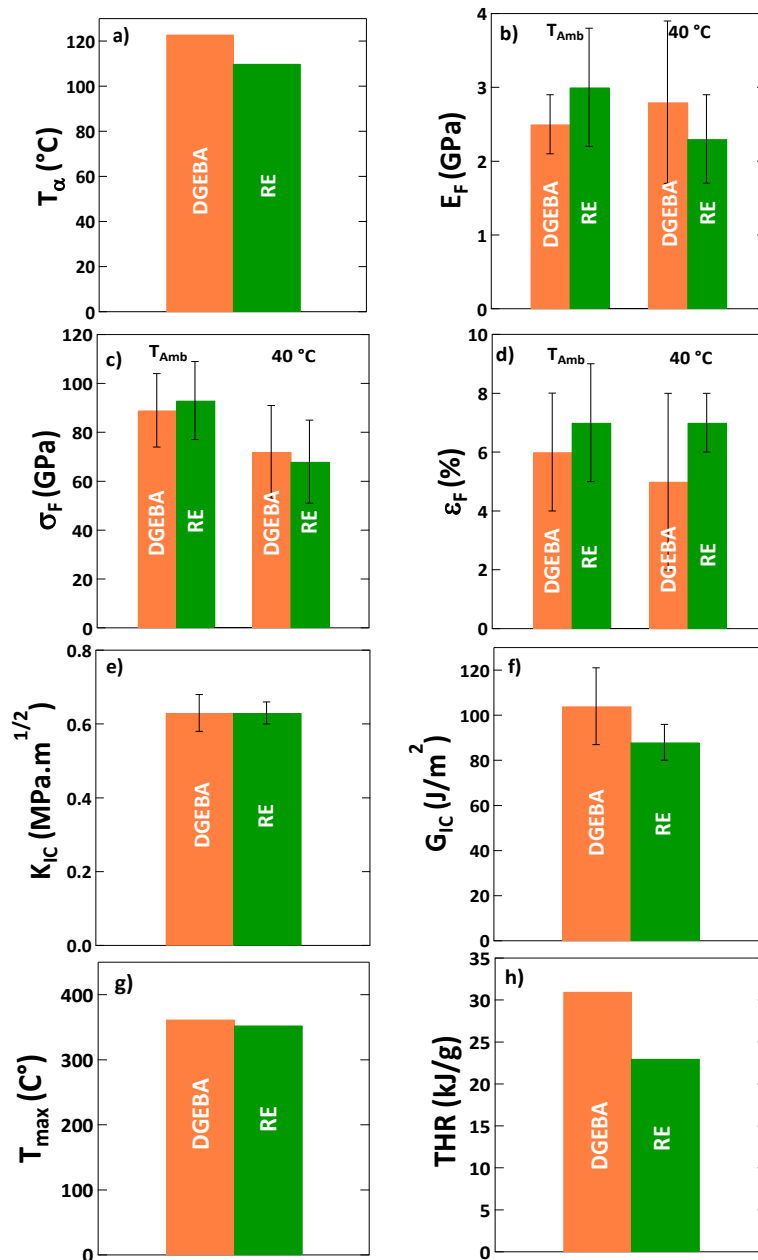


Figure II.19: Propriétés des résines DGEBA/HMDA et RE/HMDA, a) T_{α} obtenue par DMA, b) module de stockage E_F , c) contrainte σ_F et d) déformation ϵ_F obtenus par des essais de flexion, e) K_{IC} et f) G_{IC} obtenu par des essais de ténacité, g) T_{max} obtenue par ATG et h) THR obtenu par des essais de pyrolyse-combustion au calorimètre à flux.

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

La Figure II.19-a montre que la transition α est observée pour des températures supérieures à 100 °C pour les deux réseaux à base de HMDA: 123 °C pour DGEBA/HMDA et 110 °C pour RE/HMDA. Cette différence s'explique d'une part par une densité de réticulation plus élevée pour le DGEBA/HMDA (364 g/mol vs 677 g/mol) et d'autre part par la structure plus rigide du DGEBA qui contient deux cycles aromatiques.

Le comportement en flexion de la résine biosourcée RE/HMDA est comparé à celui de la résine DGEBA/HMDA (Figure II.19-b, c et d). Il est intéressant de constater que la résine RE/HMDA ($E_F = 3,0$ GPa, $\sigma_F = 93$ MPa, $\epsilon = 7\%$) présente des propriétés en flexion à température ambiante légèrement supérieures à celle de la résine standard DGEBA/HMDA ($E_F = 2,5$ GPa, $\sigma_F = 89$ MPa, $\epsilon = 6\%$).

Tableau II.14: Nombre d'atomes dans l'unité répétitive participant à la flexibilité du réseau et nombre de groupes aromatiques engagés dans chacune des résines étudiées.

Résines	Nombre d'atomes entre une unité répétitive	Nombre de noyaux aromatiques
DGEBA/HMDA	26	2
RE/HMDA	20	1
RE/DA-LIM	25	1
RE/DA-AE	31	2

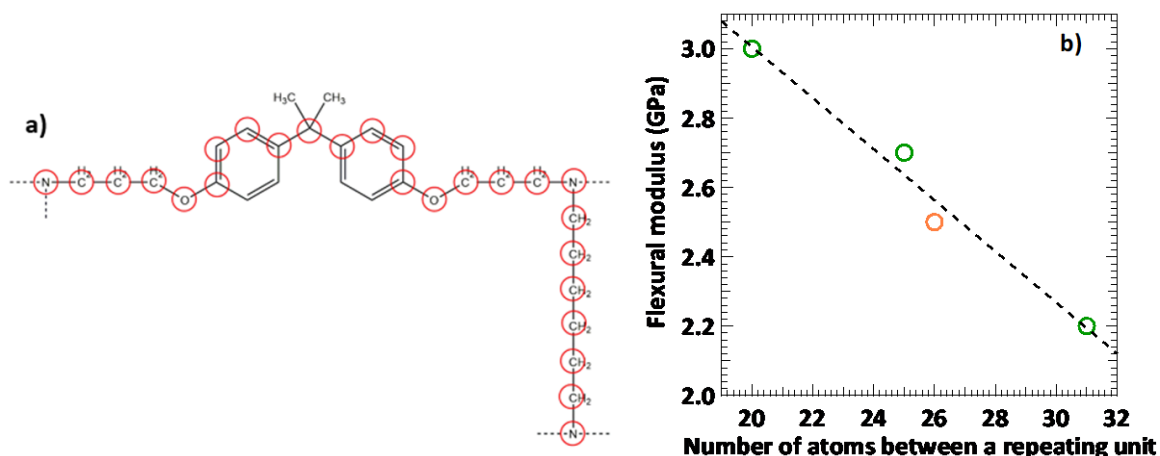


Figure II.20: (a) structure de la résine RE/HMDA (b) évolution du module de flexion en fonction du nombre d'atomes de l'unité de répétition.

Nous avons précédemment montré qu'il y avait une relation linéaire entre le module de flexion et le nombre d'atomes de l'unité de répétition (partie II.3.4.4. *Flexural and Fracture Toughness Behavior* de l'article) et le résultat obtenu avec le DGEBA/HMDA confirme cette tendance (Figure II.20) car les points sont bien alignés. Le DGEBA/HMDA et RE/DA-AE contiennent deux groupes aromatiques dans leur structure répétitive et possèdent des valeurs de résistance à la flexion σ_F

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

inférieures à celles de RE/HMDA et RE/DA LIM (Tableau II.14), nous pouvons confirmer l'hypothèse que les propriétés en flexion de ces résines dépendent essentiellement de la distance entre deux groupes réactifs.

Le comportement mécanique des résines époxy à température supérieure de la température ambiante est un paramètre important à prendre en compte car il peut, dans de nombreux cas, déterminer la limite supérieure des températures auxquelles un matériau peut être utilisé en sécurité dans des applications. Pour étudier l'évolution du comportement mécanique en fonction de la température, des essais de flexion trois-points à 40 °C ont été conduits sur les quatre résines. Les résines époxydes conservent leurs comportements à température ambiante, mais les propriétés viscoélastiques entraînent un fluage et une sensibilité à des températures plus élevées (29) (30) (31). Les effets de la température sur les propriétés mécaniques des polymères sont importants, en particulier dans la plage de températures de distorsion thermique. La distorsion thermique (ou la déformation à chaud) se produit sur une large plage de températures qui, pour de nombreuses résines utilisées en génie civil, se situe entre 20 °C et 80 °C (32). Cela signifie que pendant la durée de vie de matériau, une transition vitreuse peut se produire, ce qui engendre un vieillissement mécanique prématuré du matériau et donc sa défaillance.

Le module E_f et la contrainte σ_f sont présentés dans la Figure II.21, les valeurs correspondantes ainsi et que celles de la déformation maximale sont présentées dans le Tableau II.15.

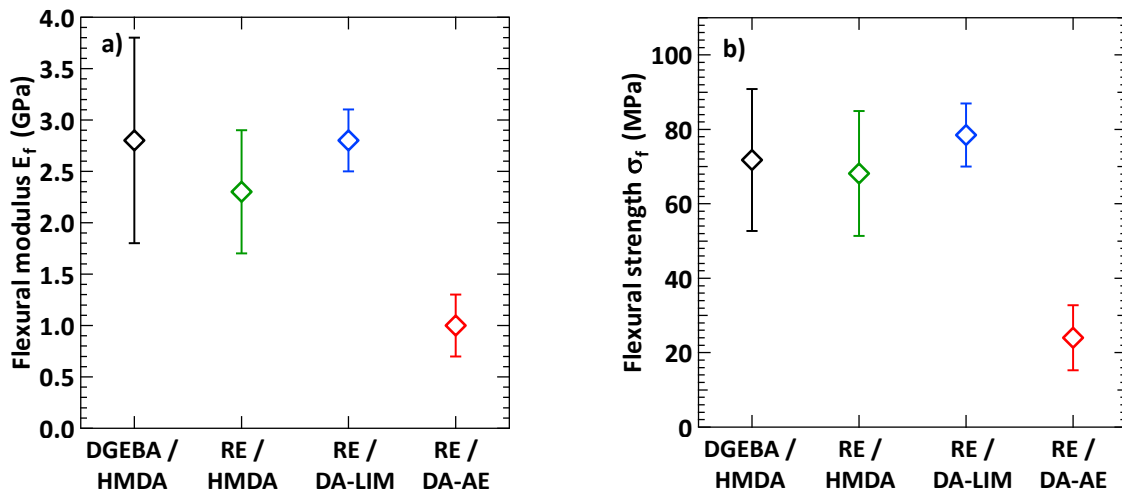


Figure II.21: (a) Module et (b) contrainte en flexion des résines époxy/amine à 40 °C

Chapitre II: Synthèse de diamines biosourcées à base d'eugénol et de limonène et formation des réseaux époxy-amine en présence de diglycidyl éther de résorcinol

Tableau II.15: Module E_F , contrainte σ_F et déformation maximale ϵ_F des résines étudiées obtenue par flexion trois-points à 40 °C.

Résines	E_F (GPa)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)
DGEBA/HMDA	2.8 ± 1.1	72 ± 19	5 ± 3
RE/HMDA	2.3 ± 0.6	68 ± 17	7 ± 1
RE/DA-LIM	2.8 ± 0.3	78 ± 8	8 ± 3
RE/DA-AE	1.0 ± 0.3	24 ± 9	10 ± 4

Nous constatons que les trois résines DGEBA/HMDA, RE/HMDA et RE/DA-LIM présentent, à 40 °C, des modules E_F similaires à ceux obtenus à température ambiante. Le module de DGEBA/HMDA garde le même module aux alentours de 2,5 et 2,8 GPa, celui de RE/HMDA passe de 3 à 2,3 GPa et celui RE/DA-LIM de 2,7 GPa à 2,8 GPa. Ce constat est aussi obtenu pour la contrainte σ_F où l'on remarque cependant une légère diminution : celle de DGEBA/HMDA est passée de 89 MPa à 72 MPa, celle de RE/HMDA de 93 MPa à 68 MPa et celle de RE/DA-LIM de 99 MPa à 78 MPa. Cependant, la résine RE/DA-AE est la plus affectée par l'augmentation de la température, car le module E_F a diminué de 2,2 GPa à 1,0 GPa et la contrainte σ_F de 85 MPa à 24 MPa. Ainsi, la première conclusion qui en découle est que la résistance à la flexion diminue avec l'augmentation de la température. La deuxième conclusion est que la résine époxy comportant des structures flexibles, comme le RE/DA-AE, est la plus affectée par l'augmentation de la température.

En ce qui concerne la ténacité des résines, on constate que les valeurs de K_{IC} pour DGEBA/HMDA et RE/HMDA sont similaires ($K_{IC} = 0.63 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ce qui traduit une bonne ténacité.

Plusieurs études mentionnent que les résines bio-époxy présentent une température de dégradation thermique inférieure à celle des résines petrosourcées (33). Cependant, bien que la T_{max} (353 °C) de la résine RE/HMDA soit inférieure à celle de DGEBA/HMDA (362 °C), elle a le meilleur rendement de char à haute température (22%). Le pont diméthyle géminé sur la structure du DGEBA explique cette différence (34). La résine biosourcée RE/HMDA possède un pHRR1 (263 W/g) plus faible que celui de la résine DGEBA/HMDA (727 W/g), ce qui indique une inflammabilité plus réduite. Le THR de la résine à base de RE (23 kJ/g) est également plus faible que celui du DGEBA/HMDA (31 kJ/g), c'est aussi le cas des autres résines biosourcées à base de RE. Bien que les résines biosourcées soient inflammables à des températures plus faibles que celle de DGEBA/HMDA (317 °C pour RE/HMDA, 285 °C pour RE/DA-LIM et RE/DA-AE, 333 °C pour DGEBA/HMDA), elles ont tous les trois un meilleur comportement en termes d'inflammabilité (pHRR et THR) apportant ainsi un avantage par rapport aux époxydes à base de pétrole.

II.5. Conclusion

Les thermodurcissables traditionnels sont des matériaux à haute performance pour l'industrie, avec une résistance à haut module, une durabilité et une résistance aux contraintes thermiques et aux attaques chimiques. Ces propriétés sont dues à leur haute densité de réticulation et le type de structure chimique entre les réticulations. Toutefois, le point faible des résines époxy/amine et des thermodurcissables en général est leur fragilité, autrement dit leur résistance à la propagation des fissures. L'enjeu majeur réside dans le développement de nouveaux thermodurcissables biosourcés à hautes performances, comparables à celles des résines époxy petrosourcées. Pour atteindre ce niveau haute performance, ces matériaux, destinés à des applications composites doivent respecter un cahier des charges précis regroupant des propriétés exigeantes et aussi performantes que les résines à base de DGEBA. Les résultats obtenus pour l'époxy/amine biosourcés RE/HMDA montrent des propriétés thermiques élevées avec une $T_{\alpha} > 100$ °C. Bien que DGEBA/HMDA possède une T_{α} légèrement supérieure ($T_{\alpha} = 123$ °C), la matrice RE/HMDA possède de bonnes propriétés mécaniques avec des valeurs de modules en flexion comprises entre 2,3 GPa et 3,3 GPa à température ambiante et à 40 °C, une contrainte à rupture supérieure à 70 MPa et un K_{IC} de 0,63 MPa.m^{1/2}. Ces caractéristiques sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les polymères à base de DGEBA. Etant donné que le RE ne possède qu'un noyau aromatique dans sa structure, ses bonnes performances s'expliquent par une structure plus compacte par rapport au DGEBA. Quant à la stabilité thermique, la résine RE/HMDA présente une résistance à la chaleur similaire à celle de la résine DGEBA/HMDA avec T_{max} environ égale à 355 °C. Par ailleurs, le taux de dégagement total de chaleur (THR) est beaucoup plus faible pour RE que pour DGEBA indiquant de meilleures propriétés d'inflammabilité pour la résine biosourcée. Le monomère RE est donc un bon candidat pour remplacer le DGEBA. Ce travail a donc permis d'élaborer de nouvelles résines renouvelables à base de RE réticulées avec des produits durables et naturels issus du limonène (DA-LIM) et de l'eugénol (DA-AE) comportant des propriétés intéressantes. Pour les évaluer, ces résines ont été comparées thermo-mécaniquement et mécaniquement à la résine époxy standard petrosourcée à base de DGEBA. À cet égard, les systèmes époxy examinés dans ce travail, qui ont des structures chimiques bien définies, sont d'un intérêt majeur. Les conditions de leur synthèse et de leur durcissement ont été choisies de manière à ce que la réaction époxy/amine soit aussi optimisée que possible et qu'aucune réaction secondaire ne puisse être détectée à la sensibilité des mesures DSC. A partir des tests thermo-mécaniques et mécaniques, des relations entre la structure chimique des réseaux époxydes et leurs propriétés ont été établies permettant ainsi la compréhension et la prévision ultérieures du comportement des composites. Le but étant d'obtenir des K_{IC} élevés sans diminuer le module des résines. De nombreux paramètres ont été alors pris en compte pour améliorer la transition vitreuse ainsi que le comportement mécanique d'un réseau époxy/amine. Les deux plus importants sont la densité de réticulation et la rigidité de la chaîne entre les points de réticulation. En effet, bien que, les réseaux synthétisés à partir des prépolymères

époxy biosourcés aient une température de transition vitreuse élevée (~ 95 °C), mais inférieure à celle du réseau basé sur le DGEBA, ils ont montré un meilleur comportement en flexion et des propriétés de ténacité remarquables (augmentation de K_{IC} de 0,63 à 0,93 MPA.m^{1/2}, avec des modules E_F entre 2,2 et 3,0 GPa. Aussi, ces nouvelles résines à base de RE ont montré de meilleures propriétés ignifugeantes car les pHHR et THR sont plus faibles par rapport aux résines classiques à base de DGEBA. Ces résultats suggèrent que les précurseurs époxy biosourcés pourraient être de bons candidats pour remplacer les prépolymères époxy à base de bisphénol A.

Les résultats obtenus lors de cette étude valident l'utilisation de ces résines pour élaborer des composites biosourcés à partir de ces matrices renforcées par des fibres de carbone recyclées.

II.6. Références

1. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004-2021.
2. Fahrenbach, A. C.; Stoddart, J. F. Reactions under the click chemistry philosophy employed in supramolecular and mechanostereochemical systems. *Chemistry - An Asian Journal* **2011**, 6(10), 2660-2669.
3. Firdaus, M. Thiol-Ene (Click) Reactions as Efficient Tools for Terpene Modification. *Asian J. Org. Chem.*, **2017**, 6, 1702 - 1714.
4. Zhang, J.; Xu, Y. C.; Huang, P. Effect of cure cycle on curing process and hardness for epoxy resin. *eXPRESS Polymer Letters* **2009**, 3(9), 534-541.
5. Barrere, C., Dal Maso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français Du Pétrole*, **1997**, 52(3), 317-335.
6. Cukierman, S.; Halary, J. L.; Monnerie, L. Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, 131-133, 898-905.
7. Heux, L.; Lauprêtre, F.; Halary, J.L.; Monnerie, L. Dynamic mechanical and ¹³C n.m.r. analyses of the effects of antiplasticization on the β secondary relaxation of aryl-aliphatic epoxy resins. *Polymer* **1998** 39(6-7), 1269-1278.
8. Laiarinandrasana, L.; Fu. Y.; Halary, J. L. Toughness improvement of epoxy networks by nanophase-separating antiplasticizers. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123, 3437-3447.
9. Tcharkhtchi, A.; Bronnec, P. Y.; Verdu, J. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer* **2000**, 41, 5777-5785.
10. Ochi, M.; Okazaki, M.; Shimbo, M. Mechanical relaxation mechanism of epoxides resins cured with aliphatic diamines. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1982**, 20, 689-699.
11. Halary, J. L.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L. Mécanique des matériaux polymères. Paris, *Editions Belin*, **2008**.

12. Pogany, G. A. Gamma relaxation in epoxy resins and related polymers. *Polymer* **1970**, 11, 66–78.
13. Dammont, F. R.; Kwei, T. K. Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.*, **1967**, 5, 761–769.
14. Urbaczewski-Espuche, E.; Galy, J.; Gerard, J.-F.; Pascault, J.-P.; Sautereau, H. Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks. *Polym. Eng. Sci*, **1991**, 31, 1572-1580.
15. Grillet, A. C.; Galyt, J.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P. Mechanical and viscoelastic properties of epoxy networks cured with aromatic diamines. *Polymer* **1991**, 32(10), 1885-1891.
16. Pearson, R. A.; Yee, A. F. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *Journal of Materials Science* **1989**, 24(7), 2571–2580.
17. Carolan, D.; Ivankovic, A.; Kinloch, A. J.; Sprenger, S.; Taylor, A. C. Toughening of epoxy-based hybrid nanocomposites. *Polymer* **2016**, 97, 179–190.
18. Hsieh, T. H.; Kinloch, A. J.; Masania, K.; Taylor, A. C.; Sprenger, S. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer* **2010**, 51(26), 6284–6294.
19. Awang Ngah, S.; Taylor, A. C. Toughening performance of glass fibre composites with core–shell rubber and silica nanoparticle modified matrices. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, 80, 292–303.
20. Utaloff, K.; Kothmann, M. H.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Neumeyer, T.; Altstädt, V.; Gorman, I.; Henningsen, M. Improvement of fracture toughness and glass transition temperature of DGEBA-based epoxy systems using toughening and crosslinking modifiers. *Polymer Engineering and Science* **2018**, 59(1), 86-95.
21. Kinloch, A. J.; Shaw, S. J.; Tod, D. A.; Hunston, D. L. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies. *Polymer* **1983**, 24(10), 1341–1354.
22. Kothmann, M. H.; Rios de Anda, A.; Köppel, A.; Zeiler, R.; Tauer, G.; Zhang, Z.; Altstädt, V. The Effect of Dispersion and Particle–Matrix Interactions on the Fatigue Behavior of Novel Epoxy/Halloysite Nanocomposites. *Processing of Polymer Nanocomposites* **2019**, 121-155.
23. Delvigs, P. Tetraglycidyl epoxy resins and graphite fiber composites cured with flexibilized aromatic diamines. *Polym. Compos.*, **1986**, 7(2), 101.
24. Chairat, A. Etude expérimentale et modélisation pour le traitement thermique du système "dioxyde d'uranium-resine époxydique". Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), **2015**.
25. Wan, J.; Gan, B.; Li, C.; Molina-Aldareguia, J.; Li, Z.; Wang, X.; Wang, D.-Y. A novel biobased epoxy resin with high mechanical stiffness and low flammability: synthesis, characterization and properties. *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3(43), 21907-21921.

26. Rad, E. R.; Vahabi, H.; de Anda, A. R.; Saeb, M. R.; Thomas, S. Bio-epoxy resins with inherent flame retardancy. *Progress in Organic Coatings* **2019**, 135, 608–612.
27. Ecochard, Y.; Decostanzi, M.; Negrell, C.; Sonnier, R.; Caillol, S. Cardanol and Eugenol Based Flame Retardant Epoxy Monomers for Thermostable Networks. *Molecules* **2019**, 24(9), 1818.
28. Ménard, R.; Negrell, C.; Ferry, L.; Sonnier, R.; David, G. Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets comparison of additive and reactive approaches. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 120, 300–312.
29. Tavares, C. M. L.; Ribeiro, M. C. S.; Ferreira, A. J. M.; Guedes, R. M. Creep behaviour of FRP-reinforced polymer concrete. *Composite Structures* **2002**, 57(1-4), 47–51.
30. Elalaoui, O.; Ghorbel, E.; Mignot, V.; Ben Oueddou, M. Mechanical and physical properties of epoxy polymer concrete after exposure to temperatures up to 250°C. *Construction and Building Materials* **2012**, 27(1), 415–424.
31. Shokrieh, M. M.; Heidari-Rarani, M.; Shakouri, M.; Kashizadeh, E. Effects of thermal cycles on mechanical properties of an optimized polymer concrete. *Construction and Building Materials* **2011**, 25(8), 3540–3549.
32. Hayashi, F.; Oshima, M.; koyanagi, W. Thermal properties and temperature dependence of mechanical properties of resin concretes for structural use. *Journal of Society of Materials Science, Japan*, **1996**, 45(9), 1014-1020.
33. Liu, X.; Xina, W.; Zhang, J. Rosin-based acid anhydrides as alternatives to petrochemical curing agents. *Green Chem.*, **2009**, 11, 1018–1025.
34. Mora, A.-S.; Tayouo, R.; Boutevin, B.; David, G.; Caillol, S. Vanillin-derived amines for bio-based thermosets. *Green Chemistry* **2018**, 20, 4075–4084.

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des composites à matrice époxy/amine biosourcées renforcées par des fibres de carbone recyclées

III.1. Introduction

Après l'évaluation des performances des matrices époxy 100% biosourcées dans le chapitre II puis leur comparaison avec une matrice conventionnelle petrosourcée, nous nous intéressons dans ce chapitre à renforcer ces résines par deux types de fibres de carbone recyclées: des fibres uniquement pyrolysées (brutes) et des fibres pyrolysées puis soumises à un traitement chimique (lavage des fibres par solvants). Le renforcement des matrices biosourcées par des fibres recyclées permet d'obtenir des composites à faible empreinte carbone. Les performances des composites biosourcés seront étudiées et comparées avec un composite à base de DGEBA afin d'évaluer leur potentiel en vue d'applications hautes performances.

Cette partie du projet de thèse a été menée au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Polymères de l'Université de Bayreuth, en Allemagne pour une durée de trois mois. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre les deux laboratoires et est financé par une bourse de mobilité internationale de l'Ecole Doctorale SIE. Lors de ce séjour, des composites biosourcés ont été mis en oeuvre à une échelle pilote (passage de quelques grammes à quelques kilogrammes) afin de montrer le potentiel d'utilisation de ces nouvelles résines biosourcées dans des procédés industriels. L'utilisation d'une machine de pré-imprégnation, utilisée pour des applications automobiles et aéronautiques a été envisagée pour obtenir les composites. Cependant, l'une des difficultés rencontrées était la réticulation trop rapide de la résine au moment de l'ajout du durcisseur lors du procédé. En effet, l'emploi d'une masse importante (~100g de résine) est nécessaire pour pré-imprégner les fibres. Il est à savoir que, plus la masse de la résine est importante, plus la résine aura du mal à évacuer les calories libérées lors de la phase de durcissement. La réaction devient alors très rapide et exothermique. Nous avons donc opté pour le processus de l'infusion de la résine sous vide (VARI) qui peut se faire avec des quantités de résines moins importantes, ce qui permet de mieux contrôler la mise en oeuvre donnant ainsi un produit final très homogène. Préalablement, une étude rhéologique des matrices époxy/amine étudiées est proposée afin de mieux appréhender les paramètres d'élaboration matériaux composites par infusion de résine. Une fois ces composites obtenus, ils ont été caractérisés par de essais de flexion, de traction et compression. Cet axe de l'étude constitue une première contribution au développement des composites fibres de carbone recyclé/époxy 100% biosourcés. Comme pour le chapitre précédent, ce chapitre est divisé en deux sections. La première section est sous forme d'un article qui aborde l'obtention et l'étude des matériaux composites constitués des matrices époxy déjà développées renforcés par des fibres de carbone recyclées traitées chimiquement. La deuxième section présente les résultats mécaniques obtenus avec les mêmes résines biosourcées renforcées avec, cette fois-ci, des fibres de carbone recyclées brutes. L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer les performances d'un composite résultant de l'assemblage d'une matrice époxyde thermodurcissable biosourcée et d'un renfort en fibre de carbone recyclé qui soit traité ou non traité chimiquement.

Chapitre III: Elaboration et caractérisation des composites à matrice époxy/amine biosourcées renforcées par des fibres de carbone recyclées

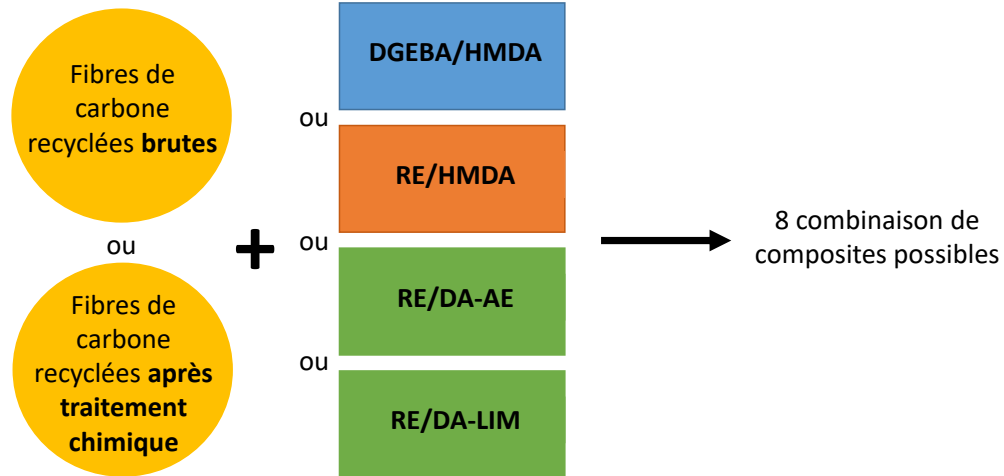


Schéma III.2: Les différents composites élaborés dans le Chapitre III.

Les fibres de carbone recyclées, gracieusement fournies par la société par CarboNXT GmbH (Hambourg, Allemagne, 200 g/m²), ont été utilisées comme renfort dans cette recherche. L'obtention et le traitement de ces fibres sont maintenus confidentiels par la société. Les informations dont nous disposons sont les suivantes : les fibres ont subi une pyrolyse et les fibres que nous qualifierons de «fibres après traitement chimique» ont subi un nettoyage chimique supplémentaire après pyrolyse pour éliminer toutes traces de résines résiduelles.

L'analyse MEB (Figure III.1) ne montre aucune altération des fibres qui ont une structure lisse et régulière.

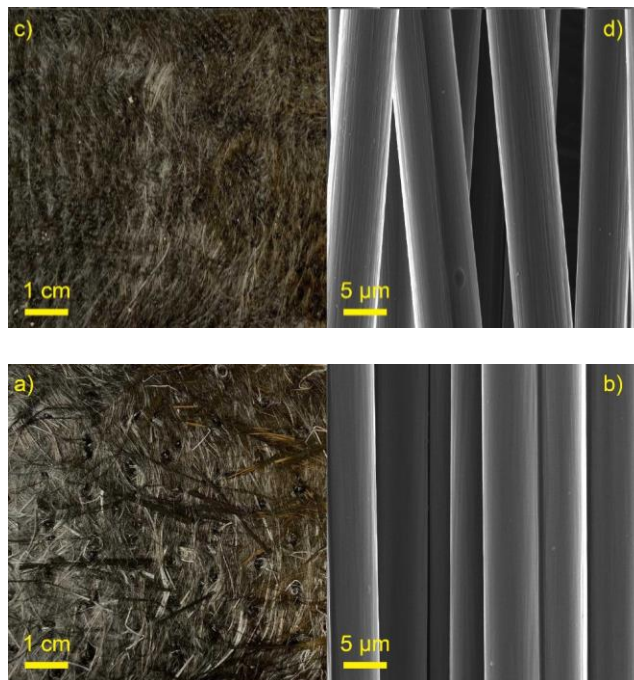


Figure III.1: a) Clichés des fibres brutes, d) images MEB des fibres brutes, a) Clichés des fibres de carbone après traitement chimique, b) images MEB de fibres de carbone après traitement chimique

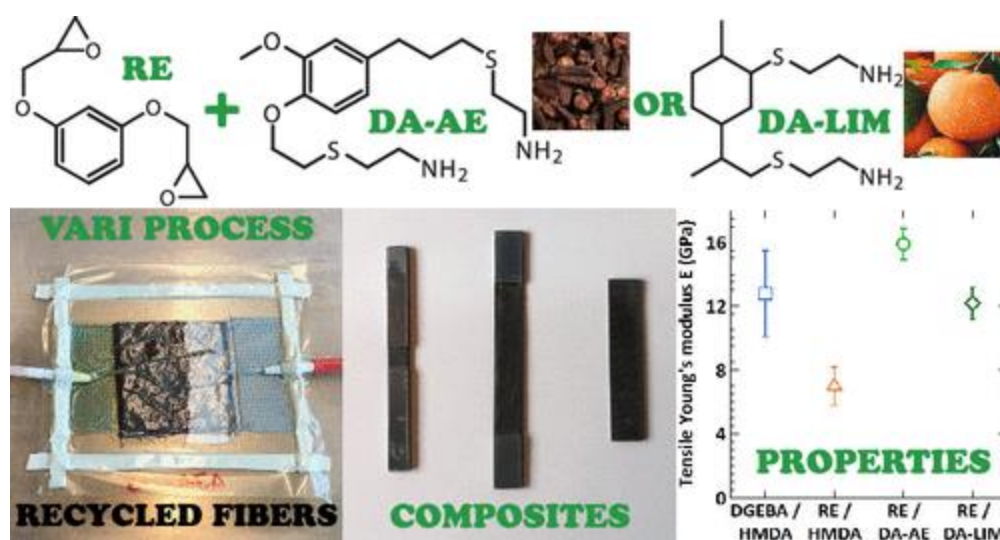
III.2. Composites époxy/amine biosourcés renforcés par des fibres de carbone recyclées

ACS APPLIED POLYMER MATERIALS

Fully Bio-based Epoxy-Amine Thermosets Reinforced With Recycled Carbon Fibers as Low Carbon-footprint Composites Alternative

Nour Mattar, Valérie Langlois, Estelle Renard, Tim Rademacker, Fabian Hübner, Martin Demleitner, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel, and Agustín Rios de Anda

Keywords: low carbon-footprint composites, bio-based epoxy-amine resins, recycled carbon fibers, mechanical properties, fiber–matrix interface, functional composites



III.2.1. Abstract

Composites based on fully bio-based epoxy-amine resins reinforced with recycled carbon fibers were obtained and compared to petro- and partially bio-based benchmark materials. Rheology measurements showed that fully bio-based resins are better suited for resin infusion processes as they have higher gel-point temperatures than the benchmark formulations. Thermogravimetric analyses demonstrated that the resins thermal resistance was increased in presence of recycled fibers. Dynamic Mechanical Analyses showed that the glass transition temperatures of fully bio-based composites are higher by 30 °C to other reported bio-based materials, making them better suited for industrial applications. Fully bio-based composites exhibited an improvement of mechanical properties between 5 and 85% compared to the benchmark materials. Indeed, a better

fiber wetting behavior was observed by SEM analyses, enhancing fiber-matrix interfaces, resulting in higher mechanical behavior. This unprecedented work highlights fully bio-based epoxy-amine resins reinforced with recycled carbon fibers as a realistic low carbon-footprint alternative for functional applications.

III.2.2. Introduction

In the past several years, fiber-reinforced thermoset composites have emerged as ideal structural materials replacing metal and ceramic alloys as they possess remarkable mechanical, physical, thermal, and chemical resistance properties compared to their density.¹⁻⁴ Such materials have been largely considered in the automotive, aerospace and construction sectors.^{1,2} Yet, the raw materials from which the thermoset resins and their reinforcements are obtained, come from oil-based non-renewable resources.¹⁻³ Indeed, technical resins are based on phenolic, epoxy and amine monomers, whose synthesis route can be harmful for the environment.⁵ Moreover, technical reinforcements are based on glass and carbon fibers, which are difficult to treat as waste once a composite lifespan has been reached, both from environmental and economic perspectives.⁶⁻⁹

A means to overcome the dependency on non-renewable resources is to consider low- carbon footprint fibers. In that regard, natural fibers have been considered as a replacement of glass fibers.^{2,3,10} Natural fibers obtained from biomass feedstock have thus emerged as good candidates as composite reinforcement, specifically jute,¹¹ cotton,^{12,13} bamboo,¹⁴ hemp,¹⁵ and nanocellulose fibers.¹⁶ These fibers have been used as reinforcement for petrosourced,¹⁷⁻¹⁹ partially biosourced²⁰⁻²² or fully biosourced thermosets.^{16,23-25} Nevertheless three main drawbacks arise from these studies and their usage. Firstly, the considered biosourced matrices have glass transition temperatures T_g of between 50 °C to 70 °C,^{16,24,25} which effectively limit the practical application of such composites. Secondly, the natural fibers tensile strength (*i.e.* 1 GPa) is lower when compared to those of glass (*i.e.* 3 GPa) and specially to carbon fibers (*i.e.* 6 GPa).^{1,2} As such, composites with 60% fiber volume content of flax and hemp fibers exhibited a flexural modulus of 6 GPa whereas the bench- mark composite reinforced with the same fiber volume content of glass fibers had a flexural modulus of 17 GPa.²³ This effective mechanical reinforcement thus limits their usage for high-end technical and structural composites. Lastly, natural fibers are prone to absorb water during the composites lifespan, which induces fiber debonding from the matrix, leading to an early composite aging and catastrophic mechanical failure when compared to glass- and carbon-fiber reinforced composites.²⁶⁻²⁸

A solution to overcome these issues while still obtaining low carbon-footprint materials is to consider recycled carbon fibers as reinforcements.^{29,30} To obtain such recycled fibers, composites

are pyrolyzed between 450 °C to 700 °C in the absence of oxygen. This processing allows to eliminate the thermoset matrix, leaving the remaining fibers devoid of resin.^{29,31–33} As such, this procedure allows to obtain a low carbon footprint reinforcement. A small drawback of using recycled carbon fibers is their loss in mechanical properties. Even though pyrolyzed carbon fibers lose ca. 20% of their stiffness and 10% of their strength,^{34,35} their fiber tensile strength modulus is of ca. 3.5 to 4 GPa, which is still larger than those of natural and glass fibers.^{1,2,29,35} This means that for the same fiber content, recycled carbon fibers confer better mechanical properties to the composites. In that regard, few studies are found in the literature concerning matrix reinforcement by recycled carbon fibers when compared to other class of fibers. Such works deal with the reinforcement of petrosourced matrices, most notably thermoplastic materials such as polyolefins,^{33,36} polyamides,³⁷ polyphenylene sulfide,³⁸ and polyesters.^{39,40} Limited studies on recycled carbon fiber-reinforced epoxy-amine resins^{41–44} are also found, yielding promising results as regards the mechanical reinforcement of thermoset polymer matrices.

In a previous work, fully bio-based amine monomers based on limonene and eugenol, were synthesized.⁴⁵ The idea behind this work was that most of the epoxy and amine precursors are obtained from the oil industry. Moreover, in the past years epoxy and amine monomers have been extracted or synthesized from biomass such as vegetable oils,^{24,46,47} lignin,⁴⁸ and cardanol,⁴⁹ among others. Nevertheless their thermomechanical behavior is inferior to those of standard oil-based formulations. As such, by formulating limonene- and eugenol-based amines with biosourced Resorcinol Diglycidyl Ether (RE), fully bio-based epoxy-amine thermosets were obtained. Such materials exhibited higher mechanical properties (*i.e.* increase of 25%) and glass transition temperatures (*i.e.* T_g values are 30 °C higher) than other biosourced matrices found in the literature.⁴⁵ In this present work, these bio-based resins are reinforced by recycled carbon fibers via Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI) process. Commercial petrosourced and partially biosourced matrices were also considered as benchmarks for comparison. Firstly the processing behavior of all resins was characterized by rheology. This allowed the optimization of the resin infusion processing and curing for the obtaining of composites. Thermogravimetric analyses were carried out to determine the materials thermal resistance, while Dynamic Mechanical Analyses allowed to measure the composites glass transition temperature T_α ($= T_g$). Finally tensile, compression and flexural tests, coupled with SEM microscopy investigation of the fracture surfaces, were undertaken so as to characterize the mechanical properties of the obtained composites as well as to better understand the evolution of such properties depending on each single matrix. Thus, this work investigates bio-based thermoset resins reinforced with recycled carbon fibers from their processing to their macroscopic mechanical properties while proposing an alternate low carbon-footprint approach to obtain low carbon-footprint functional polymers for structural application.

III.2.3. Materials and Processing

III.2.3.1. Chemical and fibers

Resorcinol diglycidyl ether (RE, $M = 222 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{EEW} = 111 \text{ g.eq}^{-1}$) (>99%) and Hexamethylenediamine (HMDA, $M = 116 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{AHEW} = 29 \text{ g.eq}^{-1}$) (98%) were purchased from Alfa Aesar (Kandel, Germany), while Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA - D.E.R. 331, $M = 372 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{EEW} = 187 \text{ g.eq}^{-1}$, $x = 0.15$) was kindly provided by Olin (Stade, Germany). Diamine-limonene (DA-LIM, $M = 290 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{AHEW} = 72.5 \text{ g.eq}^{-1}$) and Diamine-allyl-eugenol (DA-AE, $M = 358 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{AHEW} = 89.5 \text{ g.eq}^{-1}$) were synthesized beforehand according to our previous study.⁴⁵ The chemical structure of these monomers is shown in Figure III.2. All formulations were prepared in a 1:1 ratio of epoxy group to active H in each amine in the hardener to obtain optimal cured matrices as regards the cross-linked architecture, as described in our previous work.⁴⁵

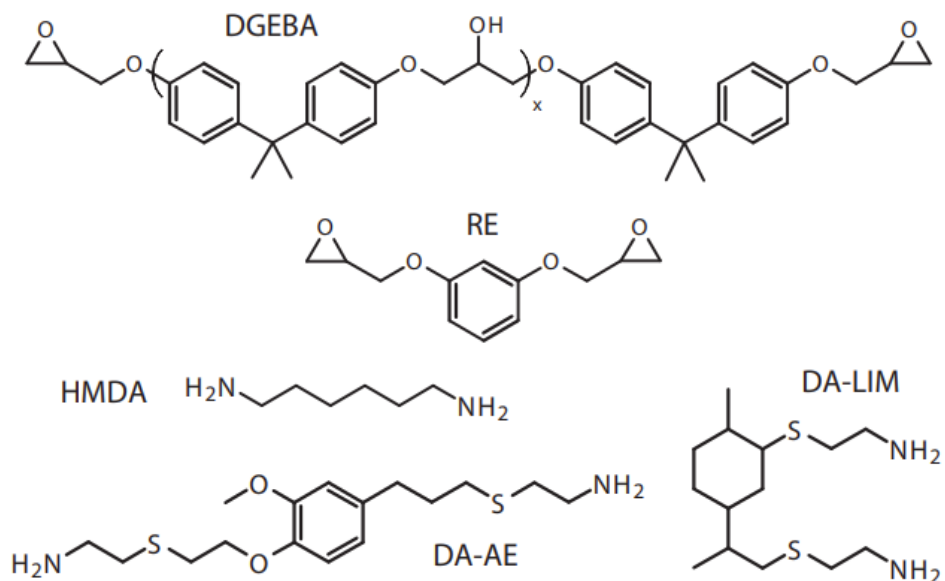


Figure III.2: Chemical structures of DGEBA ($M = 372 \text{ g.mol}^{-1}$), RE ($M = 222 \text{ g.mol}^{-1}$), HMDA ($M = 116 \text{ g.mol}^{-1}$), DA-AE ($M = 358 \text{ g.mol}^{-1}$), and DA-LIM ($M = 290 \text{ g.mol}^{-1}$) for composite processing.

Polyacrylonitrile (PAN)-based recycled carbon short fiber (*i.e.* fiber length of 0.5 cm to 3 cm) fleeces of areal weight = 200 g.m^{-2} and density $\rho \approx 1.6 \text{ g.cm}^{-3}$ from CarboNXT GmbH (Hamburg, Germany) were used as received for composite reinforcement (Figure SI.1). Fleece pre-forms of surface $400 \times 400 \text{ mm}^2$ and of 1 mm (tensile), 2 mm (compression), and 3 mm (bending) thickness were prepared for resin infusion so as to obtain compact and defectless composites. In order to obtain the most uniform fiber orientation in space, layers of fiber fleece were alternated in direction by 45 each. Such preforms were obtained by compressing layers of recycled carbon fiber fleeces placed in a steel mold and kept under a pressure of 200 bar for 16h at room temperature in a Langzauner Perfect heating press (Langzauner GmbH, Lambrecht, Austria).

III.2.3.2. Composite Processing by Vacuum Assisted Resin Infusion

Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI) processing was used since it allows good-quality composite plates at lab-scale. The setup was elaborated as follows: an aluminum plate is firstly cleaned with acetone then treated with a release agent and put on a heating table. The fiber preforms were cut to dimensions 170x100 mm² for tensile, 120x90 mm² for compression and 100x100 mm² for three-point bending laminate processing. Then they were sandwiched between two pieces of peel ply and centered on the aluminum plate. A triangle shaped piece of flow aid mesh is then put in the aft section with its pointy end turned towards the resin entry. In addition, a piece of cellulose towel is placed at the rear section of the setup on the vacuum pumping side. Then, tackytape is placed all around the laminate in a rectangular shape. The resin inlet and outlets are connected using a hose each and are adjusted with the tape. A vacuum bag is then positioned properly and stuck on the tape to cover the whole set-up. Afterwards, the heating table is set to 40 °C. The exit hose is then connected to a vacuum pump so that the pre-formed fibers are kept under ≤ 10 mbar vacuum for at least one hour before resin injection. A schematic representation of the VARI process is shown in Figure III.3.

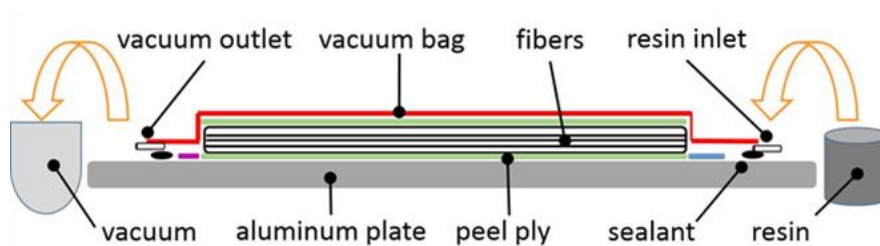


Figure III.3: Schematic representation of Vacuum Assisted Resin Infusion process used in this work.

All monomers were heated to 40 °C then quickly mixed and degassed. After degassing, they were infused on the fiber preform by keeping the vacuum pump running with the heating table set at 60 °C. The resin injection and the vacuum were stopped when all the fiber preform was uniformly infused, then the resin-infused fiber preform was let to pre-cure for 2 hours at 60 °C over the heating table, then it was transferred to an autoclave where it was cured at 100 °C for 24 hours. For tensile plates 10 g of resin formulation were infused, whereas for compression samples 20 g of formulation were considered, and finally for flexural plates, 30 g of resin were infused.

III.2.4. Experimental Methods

III.2.4.1. Rheology Measurements

The evolution of the viscosity with temperature for each formulation was measured on an Anton Paar MCR301 rheometer on plate-plate mode. The plates diameter was of 50 mm and the distance between them was of 1 mm. Samples were tested from 25 to 100 °C with a temperature ramp of 2

°C.min⁻¹, a deformation γ of 1 % and a frequency ω of 10 rad.s⁻¹ in the visco-elastic linear regime.

III.2.4.2. Thermogravimetric Analyses

Thermogravimetric analyses (TGA) were conducted on a Netzsch TG 209 F1 Libra to characterize the composites thermal resistance and degradation. The resins degradation temperature T_{max} was obtained at the inflection point from the first mass loss recorded by the TGA. Moreover, this technique was also used to obtain the composites fiber volume content ϕ_f . For both measurements, 15 to 20 mg of each sample were introduced in the TGA and heated with a temperature ramp of 10 °C.min⁻¹ up to 600 °C under nitrogen then up to 1000 °C under oxygen. The fiber volume content was determined by pyrolyzing the resin up to 600 °C in each composite and considering the remaining weight as that of fibers.

III.2.4.3. Composites Density Determination

The composites density was obtained by the Archimedes thrust principle using a Mettler Toledo AG245 digital balance (*i.e.* precision of 0.01 mg). According to this method, the mass of the sample is m_A weighed in ambient air and then again weighed while immersed in a beaker containing water. As the densities of air and water vary with temperature, a thermometer is introduced in the beaker to give the precise temperature at which the measurement is done. Then, the density ρ of each sample is calculated as follows:

$$\rho = \left[\frac{m_A}{m_A - m_W} \times (\rho_W - \rho_A) \right] + \rho_A \quad (\text{Equation III.1})$$

where m_A is the weight of the sample in the air, m_W is the weight of the sample in water, ρ_W is the density of water and ρ_A is the density of the air obtained from tabulated values at the temperature at which the measurements were carried out.⁵⁰

III.2.4.4. Dynamic Mechanical Analysis

DMA analyses were performed on a TA Instruments Q800 apparatus under single cantilever mode. Samples of dimensions 35x10x2 mm³ were heated from -140 °C to 200 °C with a heating rate of 3 °C.min⁻¹ in a forced convection oven using a nitrogen stream. The sample was deformed sinusoidally at a fixed frequency of 1 Hz and a modulating strain of 0.1%. These tests allowed to determine the composites main α relaxation temperature T_α (=T_g) from the maximum of the loss factor $\tan \delta$ peak at high temperature.³

III.2.4.5. Mechanical Characterization

Tensile, compression, and three-point bending samples were prepared prior to mechanical testing. For compression and tensile samples, glass-fiber reinforced epoxy resin end-tabs of dimensions 50x90 mm² for compression and 25x100 mm² for tensile samples were glued to both extremities of each laminate from both sides with a UHU Plus Endfest 3000 two-component glue mixed at ca. 1-to-1 glue-hardener ratio. The end-tabs were separated at the middle by 10 mm for the compression samples and 100 mm for tensile samples. The glue was let to cure at room temperature for 24 hours. All tensile, compression and three-point bending laminates were then cut using a Mutronic Diadisc 6200 circular saw equipped with a diamond blade to obtain samples with the required dimensions.

Tensile tests were done on a Zwick 1485 universal testing machine equipped with a 100kN force cell. Samples of dimensions 150x15x1 mm³ were tested at 2 mm.min⁻¹ according to ISO 527. Celanese compression tests were carried out on a Zwick 1475 universal testing machine equipped with a 100kN force cell. Samples of dimensions 110x10x2 mm³ were tested at 1 mm.min⁻¹ according to ISO 14126. Finally, three-point bending measurements were undertaken on a Zwick 2.5 universal testing machine equipped with a 2.5kN force cell. Samples of dimensions 80x15x3 mm³ were tested at 2 mm.min⁻¹ according to ISO 14125. For all mechanical characterizations, at least five samples per composite were studied.

III.2.4.6. Scanning Electron Microscope

The fracture surface morphologies of all composites after flexural testing were examined by a Carl Zeiss Merlin SEM microscope equipped with an InLens detector under an accelerating voltage of 15 keV and using a High depth of fi image acquisition. Prior to analysis, all samples were coated with a 3-nm layer of palladium/platinum alloy (80/20 %wt) using a high performance Cressington 208HR sputter coater coupled to a magnetron source.

III.2.5. Results and Discussion

III.2.5.1. Neat Resins Rheological Behavior

Rheology measurements were undertaken to study the processing window of each formulation so as to optimize the VARI process. Thus, the evolution of the viscosity η^* with temperature and the value of the maximum infusion temperature $T_{infusion}^{max}$, *i.e.* the temperature at which the resin can be infused into the fibers before it starts gelling, were studied for all resins (Figure III.4 and Table III.1).

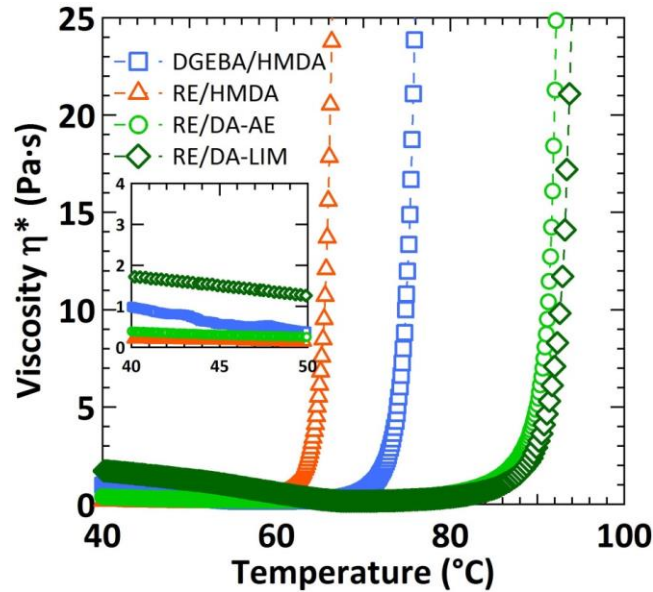


Figure III.4: Evolution of the viscosity η^* as a function of temperature for all studied neat epoxy-amine formulations. The inset shows the variation of η^* between 40 and 50 °C.

Table III.1: Rheology, TGA, DMA, and structural data for all studied formulations and composites

Formulation	Rheology - Neat resin		TGA - Degradation		Composite			
	η^* at 40°C (mPa.s)	$T_{infusion}^{max}$ (°C)	T_{max} (°C)		ϕ_f %vol	Density (g.cm ⁻³)	DMA	
			Neat resin ⁴⁵	Composite			E' at 23 °C (GPa)	T_α (°C)
DGEBA/HMDA	979	70	362	396	27	1.28	5.6	132
RE/HMDA	180	60	353	385	30	1.34	5.9	119
RE/DA-AE	386	86	328	362	27	1.34	5.7	80
RE/DA-LIM	1720	87	320	357	32	1.32	6.6	88

The evolution of the maximum infusion temperature $T_{max\ infusion}$ (Figure III.4 and Table 1), is quite different for each formulation and seems to be dependent on the molar mass of the epoxy and amine monomers. Indeed, RE/HMDA exhibits the lowest $T_{infusion}^{max}$ at 60 °C. This formulation contains both the epoxy and amine monomers with the lowest molar mass (*i.e.* $M(RE) = 222\text{ g.mol}^{-1}$ and $M(HMDA) = 116\text{ g.mol}^{-1}$). In the case of the DGEBA/HMDA formulation, DGEBA has a higher molar mass than RE (*i.e.* $M(DGEBA) = 372\text{ g.mol}^{-1}$). This would explain the increase on $T_{infusion}^{max}$ to 70 °C for the DGEBA/HMDA formulation. Moreover, in the case of RE/DA-AE and RE/DA-LIM formulations, their maximum infusion temperatures $T_{max\ infusion}$ increases to 86 °C and 87 °C respectively. These bio-based amine hardeners (*i.e.* DA-AE and DA-LIM) have a higher molar mass than HMDA (*i.e.* $M(DA-AE) = 358\text{ g.mol}^{-1}$ and $M(DA-LIM) = 290\text{ g.mol}^{-1}$). Thus, it is noted that the fully bio-based formulations can be processed at higher temperatures as their $T_{infusion}^{max}$ is higher than that of the petrosourced and partially bio-based matrices. This is a great advantage for resin

infusion at the industrial scale for composite applications as this avoids large temperature shocks or quick temperature ramps during resin curing. This also means that these fully bio-based formulations possess a larger pot life at room temperature (*i.e.* time to which a formulation starts to gel at a given temperature) making them easier to formulate and work with. Nevertheless, in order to obtain composites processed under the same resin infusion conditions, all formulations were infused at 40 °C. As such, the composites structural and mechanical properties would be independent of the processing conditions. This temperature was chosen as all resin formulations exhibit an acceptable and sufficient processing viscosity η^* (Table III.1) for VARI resin infusion while avoiding resin curing during the infusion process in the fibers preforms.^{1,2}

III.2.5.2. Composite Processing and Thermogravimetric Characterization

The quality orientation of the recycled fibers was assessed before resin infusion for composite processing. Figures III.4-a and III.4-b show respectively an optical image highlighting a random fiber orientation, as well as a SEM image of these fibers showing that they are completely devoid of resin from the pyrolysis process. Their measured diameter was of 7.5 μm which is in the range of standard HT-carbon fibers (*i.e.* 5 to 10 μm).^{1,2}

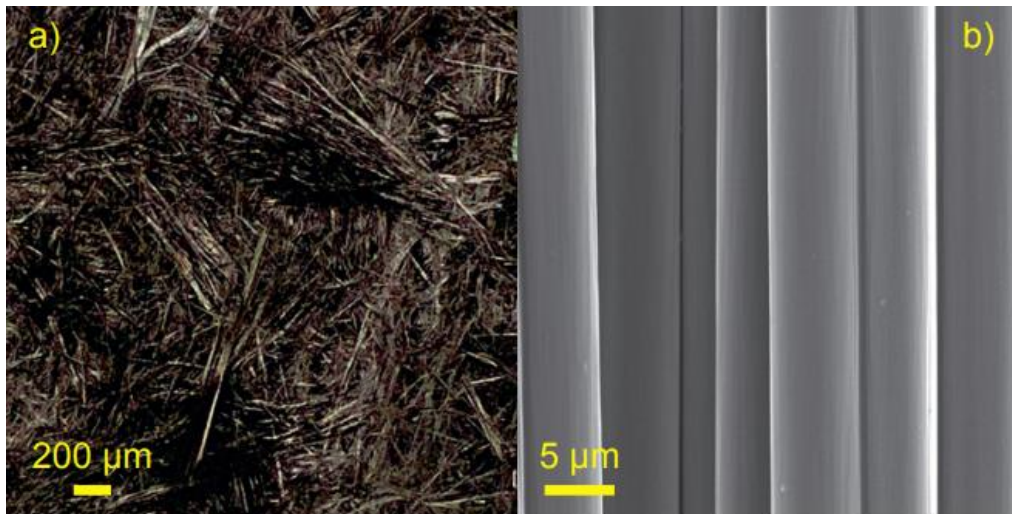


Figure III.5: Recycled carbon fiber fleece (a) Optical image showing a random spatial orientation and (b) SEM image showing them devoid of resin.

After processing, the composites density was assessed, with measured values varying between 1.28 and 1.34 g/cm^3 (Table 1). Such values are well in accordance to the literature for short fiber carbon-reinforced composites.^{1,2} Furthermore, Thermogravimetric Analyses (TGA) were then undertaken on these materials to characterize their thermal resistance (Figure III.6).

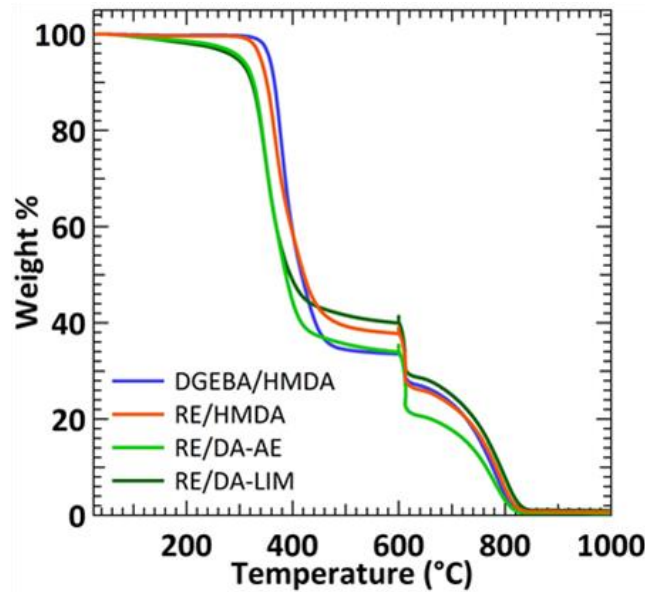


Figure III.6: Weight loss as a function of temperature for all studied composites. The slight overshoot at 600 °C corresponds to the shift from nitrogen to oxygen atmosphere.

It is seen in Figure III.6 that all the composites have fairly similar thermal stability behavior. In the case of RE/DA-AE and RE/DA-LIM, a continuous slight drop in mass starting at ca. 200 °C, is observed. This drop is often seen for bio-sourced resins and it is attributed to the beginning of partial degradation of weak chemical bonds inherent to bio-sourced materials.^{51,52} The first important drop in mass and plateau correspond to the pyrolyzation of the matrix, while the second drop corresponds to the degradation of the carbon fibers. In a previous investigation, the thermal behavior of the neat epoxy-amine resins considered in this work was studied.⁴⁵ In this work, the influence of the fibers on the thermal behavior of these resins was investigated as well. Table III.1 lists the decomposition temperature at the maximum weight loss T_{max} obtained for the neat resins and the composites (*i.e.* first mass drop). It is shown in Table III.1 that even though the thermal resistance of partially and fully biosourced composites is lower to that of DGEBA/HMDA composites by 30 °C to 40 °C, the decomposition temperature at the maximum weight loss T_{max} increases systematically between 30 °C to 35 °C in presence of recycled carbon fibers for all epoxy-amine composites. An increase in T_{max} is usually observed for composites where the matrices and the fibers have good compatibility and is also explained by a positive synergetic effect of the fibers as they absorb part of the heat, delaying the resin thermal degradation.⁵³⁻⁵⁵ It can be concluded thus that the presence of recycled carbon fibers ameliorates the thermal resistance of the studied epoxy-amine resins. This is especially important for the RE/DA-AE and RE/DA-LIM composites as bio-based resins tend to have lower thermal resistance.⁵⁶

Furthermore, from these TGA measurements, the fiber volume content φ_f for all studied

composites was calculated according to Equation III.2.

$$\varphi_f = \frac{\frac{m_f}{\rho_f}}{\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_r}{\rho_r}} \quad (\text{Equation III.2})$$

where m_f and m_r are the weight percentage of the fibers and the resin respectively (%), ρ_f and ρ_r are the density of the fibers and the resin respectively with ρ_f equal to 1.7 g.cm^{-3} and ρ_r considered as 1.2 g.cm^{-3} for all the matrices.¹⁻³ m_r was determined at $580 \text{ }^\circ\text{C}$.

The calculated fiber volume contents φ_f are listed in Table 1. These values vary between 27 and 32 %vol. It has to be noted that this fiber volume content is satisfactory as regards short fiber reinforcements for light-weight composite applications.^{1,2} Moreover, even though there is a slight variation of φ_f among composites, as the recycled carbon fibers are short fiber reinforcements, the interface strength and interaction between the matrix and such reinforcements is expected to induce a more prominent effect on the macroscopic mechanical behavior of such composites.^{1-3,41} As such, it can be considered that the obtained materials are comparable to each other as regards φ_f .

III.2.5.3. Molecular Mobility by DMA

The molecular mobility of each composite was then evaluated by Dynamic Mechanical Analyses (DMA) (Figures III.7-a and III.7-b). The glass transition temperatures T_α for all samples were obtained from the maximum of the $\tan \delta$ peaks observed in Figure III.7-b (Table III.1). As it was previously described,⁴⁵ it is known that the T_α of thermoset materials is mainly related to the crosslinking density of the resin. Other factors such as the monomers chemical structure and molecular flexibility can also influence T_α . Table III.1 shows that DGEBA/HMDA composite has a T_α of $132 \text{ }^\circ\text{C}$. This value is higher than what is found in the literature for neat DGEBA/HMDA resin.⁵⁷ This confirms that the resin is fully crosslinked and that the chains rigidity increased. Moreover, it appears that the incorporation of carbon fibers did not influenced the matrix curing. The same observation is seen for the RE/HMDA composite which has a $T_\alpha = 119 \text{ }^\circ\text{C}$, while the T_α of the neat resin is of 110°C .⁴⁵ An inverse effect was observed for the two fully bio-based composites. Indeed RE/DA-AE and RE/DA-LIM composites have a T_α of $80 \text{ }^\circ\text{C}$ and $88 \text{ }^\circ\text{C}$ respectively while their neat resin T_α is of $97 \text{ }^\circ\text{C}$ and $94 \text{ }^\circ\text{C}$ respectively. As the curing processing between neat resins and composites is similar,⁴⁵ it can be deduced that the presence of fibers had an influence on the matrices curing and on the chains rigidity, diminishing the crosslink reactions and thus inducing a slight drop on T_α . Nevertheless these T_α values remain acceptable for material applications, especially when compared to other bio-based epoxy-amine resins exhibiting $25 \text{ }^\circ\text{C}$ to $35 \text{ }^\circ\text{C}$ lower T_α values.^{16,24,25,59}

Moreover, Figure III.7-a shows that the storage moduli E' at the brittle regime (*i.e.* below T_α) for the fully bio-sourced is comparable (*i.e.* RE/DA-AE) and even larger (*i.e.* RE/DA-LIM) than those of the benchmark DGEBA/HMDA and DGEBA/HMDA composites even if their T_α are lower (Table III.1). These results would be a first indication of a good compatibility of RE/DA-AE and RE/DA-LIM with the recycled carbon fibers.

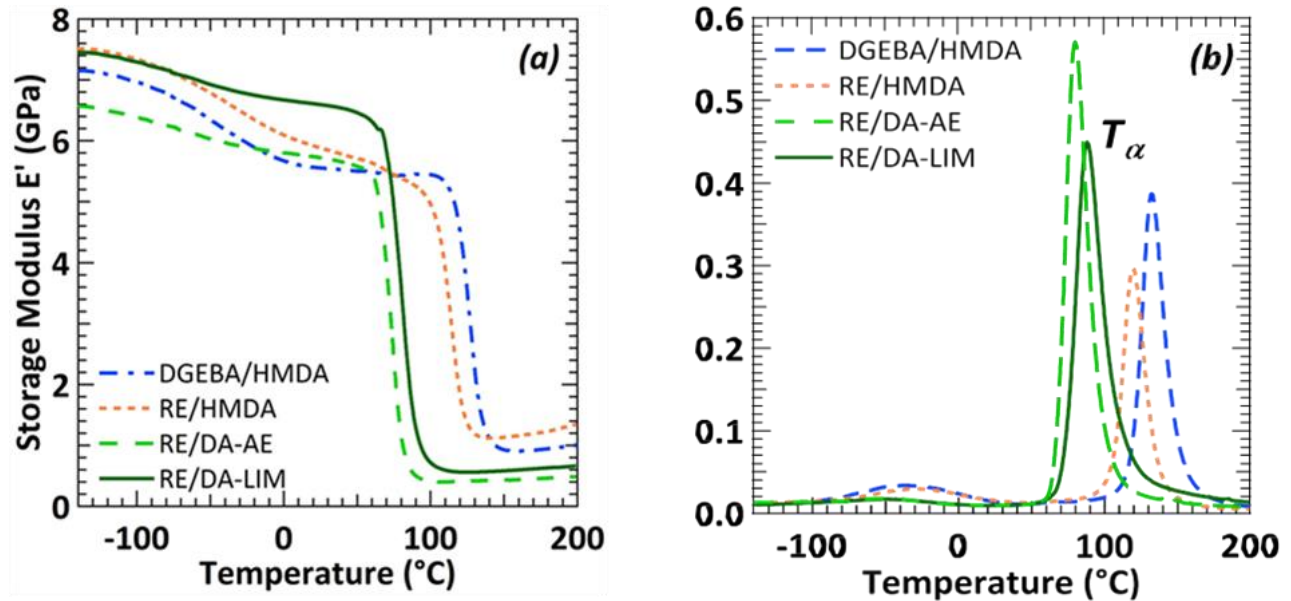


Figure III.7: (a) Storage Modulus E' and (b) Loss Factor $\tan \delta$ as a function of temperature obtained by DMA for all studied composites. The slight drop in E' and the small peak of $\tan \delta$ at low temperatures corresponds to the β relaxation corresponding to the motion of hydroxypropyl ether groups.^{57,58}

III.2.5.4. Composites Mechanical Behavior

Afterwards, the mechanical behavior of the obtained composites was assessed under different loads so as to thoroughly describe the composites functional mechanical properties. In order to compare such properties independently of the composites fibers volume content, all of the measured mechanical moduli and strength have been normalized to a fiber/matrix 27/73 %vol/%vol ratio. This allows to accurately describe the observed difference on the composite mechanical properties as regards the matrix-fiber interactions among the four studied formulations. Therefore, all of the results and discussions detailed afterwards take this normalization into account. Figure III.8 shows thus the compression, tensile (*i.e.* Young's) and flexural moduli and strength of the four obtained composites. The corresponding values are detailed in Table III.2, where the values of the samples strain at break ϵ as well as the values the neat resin flexural moduli obtained in our previous work⁴⁵ are also listed for comparison.

Chapitre III: Elaboration et caractérisation des composites à matrice époxy/amine biosourcées renforcées par des fibres de carbone recyclées

Table III.2: Measured tensile, compression, and flexural mechanical moduli E , strength σ , and strain ϵ obtained for all studied composites. All data has been normalized to a fiber/matrix 27/73 %vol/%vol ratio. The flexural E_F , strength σ_F , and strain ϵ_F for the neat resins obtained in 45 are listed for comparison.

Matrix	Neat resins ⁴⁵			Recycled carbon fiber Composites		
	Flexural			Tensile		
	E_F (GPa)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	E (GPa)	σ_Y (MPa)	ϵ (%)
DGEBA/HMDA	2.5 ± 0.4	89 ± 11	6 ± 2	12.8 ± 2.7	126 ± 14	1.0 0.1
RE/HMDA	3.0 ± 0.8	93 ± 16	7 ± 2	6.7 ± 1.2	53 ± 9	0.8 ± 0.1
RE/DA-AE	2.2 ± 0.5	85 ± 11	15 ± 3	15.9 ± 1.0	134 ± 20	0.9 ± 0.2
RE/DA-LIM	2.7 ± 0.7	99 ± 11	8 ± 3	12.2 ± 1.0	96 ± 25	0.8 ± 0.2

Matrix	Recycled carbon fiber Composites					
	Compression			Flexural		
	E_c (GPa)	σ_c (MPa)	ϵ_c (%)	E_F (GPa)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)
DGEBA/HMDA	12.1 ± 1.6	121 ± 14	0.6 ± 0.2	12.5 ± 1.0	240 ± 36	2.1 ± 0.3
RE/HMDA	15.3 ± 3.2	155 ± 14	1.6 ± 0.1	13.9 ± 0.9	252 ± 14	2.0 ± 0.1
RE/DA-AE	17.3 ± 4.0	247 ± 34	2.3 ± 0.6	13.5 ± 1.3	264 ± 33	2.0 ± 0.2
RE/DA-LIM	12.7 ± 0.8	163 ± 22	2.0 ± 0.4	14.2 ± 0.5	283 ± 22	2.2 ± 0.2

The tensile behavior of the two fully bio-based composites is comparable (RE/DA-LIM) and slightly better (RE/DA-AE) than that of DGEBA/HMDA and especially than RE/HMDA composites, even though their glass transition temperatures T_g are lower (Figures III.8-a and III.8-b). Indeed these composites have ca. 15 to 80% higher values in both Young's modulus and strength than the petrosourced and partially biosourced composites. Moreover, RE/DA-AE exhibits the best tensile properties when compared to RE/DA-LIM (*i.e.* 15.9 GPa vs. 12.2 GPa in Young's modulus and 134 MPa vs. 96 MPa in strength respectively).

The compression moduli are higher than that of tensile Young's and flexural moduli Figure III.8-c, as reported by the literature regarding fiber reinforced composites.^{1,2} In detail, a similar trend to that of tensile testing is observed for compression properties. RE/DA-AE composites have ca. 5 to 40% higher values in both compression modulus and strength than the DGEBA/HMDA and RE/HMDA composites (Figures III.8-c and III.8-d). RE/DA-LIM has a lower compression modulus than RE/HMDA (ca. 15%) but higher modulus and strength than DGEBA/HMDA (ca. 20%). When comparing the fully bio-based composites RE/DA-AE shows better compression properties as regards RE/DA-LIM (*i.e.* 17.3 GPa vs. 12.7 GPa in modulus and 247 MPa vs. 163 MPa in strength

respectively). Finally, Figures III.8-e and III.8-f show that although the moduli and strength values are close between composites, the fully bio-based samples have comparable to slightly better flexural behavior. In this case though, RE/DA-LIM shows better flexural properties when compared to RE/DA-AE (*i.e.* 14.2 GPa vs. 13.5 GPa in modulus and 282 MPa vs. 264 MPa in strength respectively). Biosourced composites exhibit thus overall comparable to better mechanical properties when compared to the petrosourced and partially biosourced composites, especially the RE/DA-AE samples. This is in contrast to the mechanical values observed for the neat resins where the flexural moduli for the fully bio-based resins is slightly lower.⁴⁵

Two synergetic mechanisms can be attributed to describe and explain these results: the matrix stiffness coupled with the fiber orientation in the composites, and the fiber-matrix interactions at the interface. As stated in the Experimental section, the preforms were done so as to have the most uniform possible fiber orientation in space for all obtained composites. Inevitably a fraction of such fibers will be aligned at *ca.* 90°, *i.e.* perpendicular to the tensile, compression or flexural stress direction. For such fibers, not only the applied stress is transferred to them, but also a perpendicular shear force appears. This shear force induces a quicker composite failure by diminishing the strain at break,^{2,60-63} with this phenomenon being heightened as the matrix stiffness increases. In this regard, as it was described in our previous work,⁴⁵ the RE/DA-LIM and RE/DA-AE matrices are more ductile and tough than the DGEBA/HMDA and RE/HMDA matrices. This would mean that the shear force would be expected to be lower for the fully bio-based composites, leading to better mechanical behavior.⁶¹⁻⁶³ Nevertheless, this contribution would be expected to be subordinated to that of the fiber-matrix interactions at the interface.

Thus, to investigate such interfaces, SEM analyses of the fracture surfaces of bending samples after testing were undertaken. The SEM images for all composites are shown in Figure III.9. Figure III.9 shows the SEM pictures of the fracture surfaces of bending samples after mechanical testing for all composites. It is seen in Figure III.9-a and Figure III.9-b respectively for the DGEBA/HMDA and RE/HMDA resins that the fibers are mostly devoid of matrix and few of them possess some resin bound to them. Concerning RE/DA-AE and RE/DA-LIM a better resin adhesion to the fibers is observed in Figure III.9-c and Figure III.9-d respectively as more resin is still bonded to them, yet some fiber surfaces are also devoid of matrix. For DGEBA/HMDA and RE/HMDA resins, the composites failure mechanism is provoked mainly by matrix-fiber debonding, leading to fiber pull-out which has already been observed for petrosourced epoxy-amine matrices reinforced with recycled carbon fibers.⁴¹ Concerning the RE/DA-AE and RE/DA-LIM composites, the failure mechanism would be a combination of interface failure and fiber debonding.⁴¹ As the interface for composites effectively transmits the load from the matrix towards the fiber, better mechanical properties are obtained when compared to the DGEBA/HMDA and RE/HMDA composites. In these materials, the interface is not able to transmit the loads, the fibers do not reinforce ideally the matrix, leading to lower mechanical resistance.

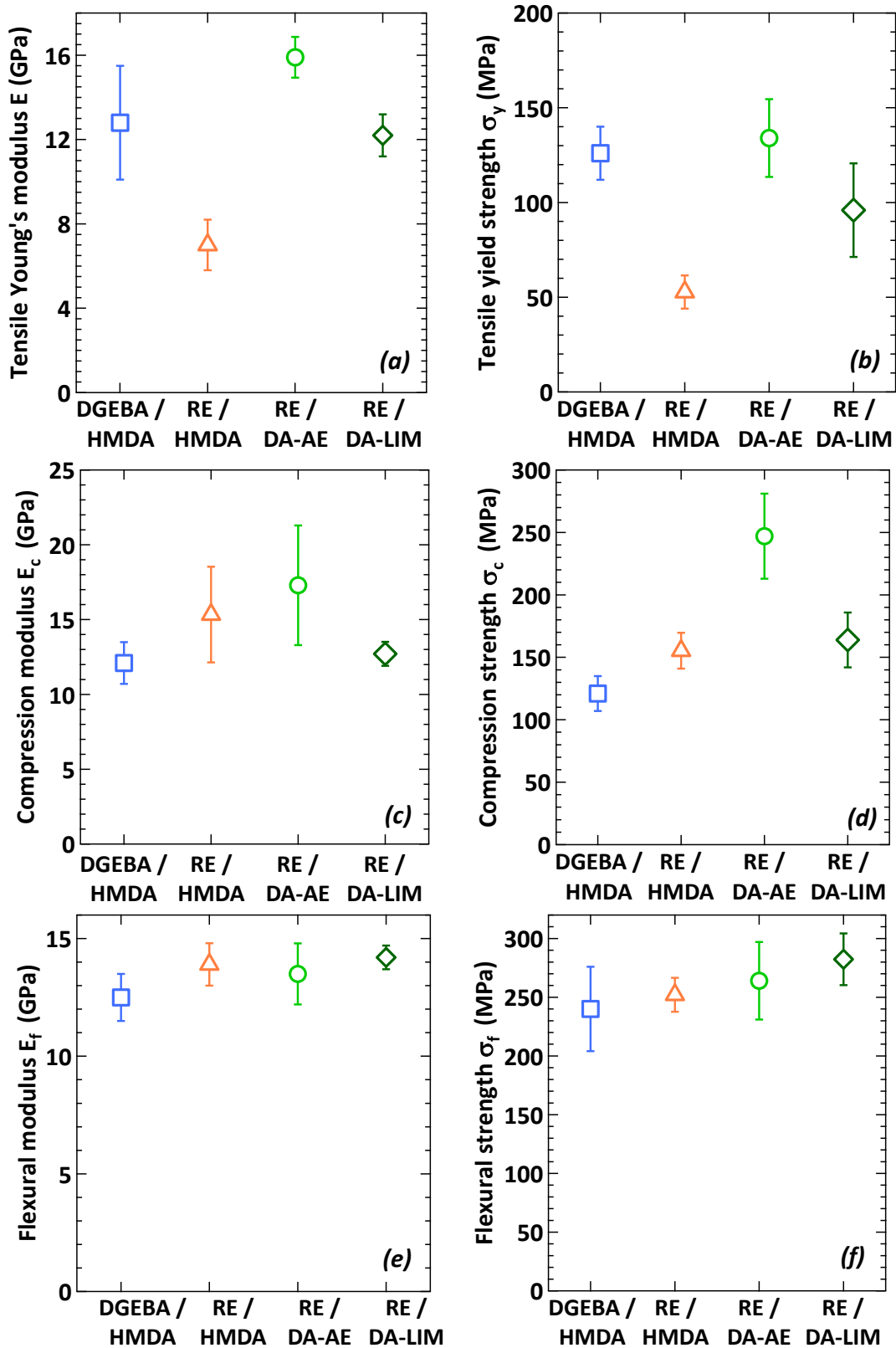


Figure III.8: (a) tensile Young's, (c) Compression, and (e) Flexural moduli and (b) Tensile yield, (d) Compression, and (f) Flexural strength obtained by mechanical characterization for all studied composites. All data has been normalized to a fiber/matrix 27/73 %vol/%vol ratio.

To better understand and explain these results, two phenomena have to be taken into account: fiber surface treatment and resin wettability on the fibers. Non-treated carbon fibers have poor interfacial adhesion with thermoplastic and thermoset polymer matrices, either polar or non-polar, thus they are treated at their surface to assure a good interface compatibility (*i.e.* fiber sizing).^{64,65} X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analyses have shown that this surface treatment is lost during the pyrolysis process to obtain recycled carbon fibers.^{34,60,66,67} Thus the recycled fibers may exhibit decreased compatibility to polymer matrices, leading to lower matrix-fiber interface interactions.^{1,2,67} This in turn would provoke interface fiber debonding during mechanical testing and would thus explain the failure mechanism observed for DGEBA/HMDA and RE/HMDA composites. Moreover, in the case of the RE/DA-AE and RE/DA-LIM matrices, these resins have higher maximum infusion temperatures $T_{infusion}^{max}$ when compared to DGEBA/HMDA and RE/HMDA. The pre-curing process was set at 60 °C for all composites. This temperature is close or equal to the DGEBA/HMDA and RE/HMDA $T_{infusion}^{max}$ (*i.e.* 70 °C and 60 °C respectively). These resins would start to quickly pre-cure, diminishing their wettability on the fibers, which would induce a reduced fiber-matrix interaction, with the consequences on the composites properties described above. On the other hand, RE/DA-AE and RE/DA-LIM resins exhibit a gel-point of 86 °C and 87 °C respectively. This higher $T_{infusion}^{max}$ would delay pre-curing, allowing a better wettability on the fibers by these resins. This would increase fiber-matrix interactions,^{1,2,68-70} regardless of the fibers surface state, boosting the fiber-matrix interface strength. As a result, interface failure during mechanical testing is observed, thus yielding higher mechanical properties for RE/DA-AE and RE/DA-LIM composites.

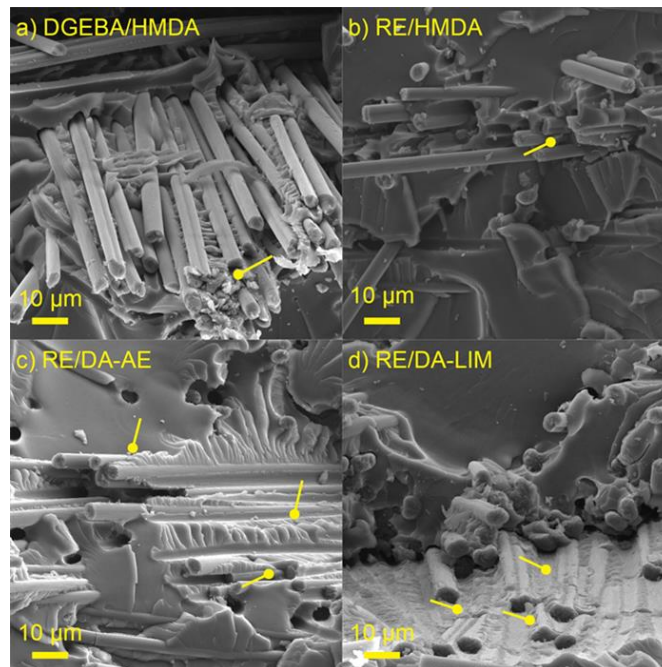


Figure III.9: SEM images of the fracture surfaces of bending samples for (a) DGEBA/HMDA, (b) RE/HMDA, (c) RE/DA-AE, and (d) RE/DA-LIM composites. The dots highlight the zones where the matrix yielded instead of the interface under mechanical stress and are guides for the eyes.

III.2.6. Conclusion

Two series of fully biosourced epoxy-amine composites reinforced with recycled carbon fibers with different diamine hardeners (RE/DA-AE and RE/DA-LIM) were obtained by VARI processing for the first time. As a benchmark, one petrosourced (DGEBA/HMDA) and one partially biosourced (RE/HMDA) series of composites were also characterized. First, rheological measurements on the neat resins showed that the RE/DA-AE and RE/DA-LIM possessed satisfactory viscosity values for VARI processing and more significantly, that these fully bio-based resins have larger gel-point temperatures than DGEBA/HMDA and RE/HMDA, making them more suited for resin infusion processes. Afterwards, Thermogravimetric measurements demonstrated that the thermal resistance of all the epoxy-amine matrices was increased by 30 °C to 35 °C in presence of such recycled carbon fibers, increasing their thermal resistance. These measurements also showed that the obtained composites have a fiber volume content between 27 and 32 %vol, which is adequate for short fiber reinforcements. Furthermore, Dynamic Mechanical Analyses showed that the T_{α} of RE/DA-AE and RE/DA-LIM fully bio-based resins dropped by 10 °C when compared to the neat resins, as it would appear that the fibers slightly hindered the complete curing of these matrices. Yet, the T_{α} values for such composites remain 25 °C to 35 °C higher than those of other fully bio-based resins reported in the literature. Finally, and most importantly, fully bio-based composites exhibited an improvement of tensile, compression, and flexural properties by between 5 and 80% when compared to the petrosourced and partially biosourced materials, for an equivalent fiber volume content. Such an improvement is mainly due to better interactions between the bio-based resins and the recycled carbon fibers, as such resins possess better fiber wetting behavior. This increases the fiber-matrix interactions at the interface, resulting in higher mechanical properties. This study has shown for the first time the feasibility and pertinence of investigating and obtaining low carbon-footprint composites based on fully biosourced epoxy-amine resins reinforced by recycled carbon fibers which not only possess comparable to better mechanical properties to model petrosourced materials but also proposes a low carbon-footprint alternative for functional composites that can be considered at the industrial processing level for light-weight structural applications.

III.2.7. Funding

This project was funded by the I-SITE Future and the International Mobility Grant from the Université Paris Est.

III.2.8. Acknowledgement

The authors are grateful toward Christian Bauer, Markus Häublein, Ute Kuhn, Andreas Mainz, and Rémy Pirès for their assistance with the samples preparation and cutting, and the rheological,

mechanical, and SEM characterization respectively. The authors dedicate this work to the memory of Jacqueline Uhm.

III.2.9. Supporting Information

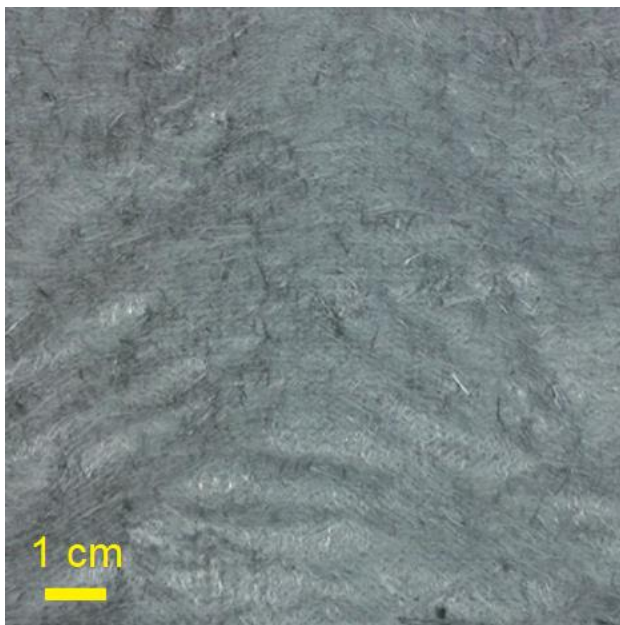


Figure III.S.I.1: Recycled carbon fibers fleeces used in this work.

III.2.10. References

- (1) Mallick, P. K., Ed. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*, 3rd ed.; CRC press: Boca Raton, **2007**.
- (2) Ehrenstein, G. W., Ed. *Fasserverbund-Kunststoffe*; Carl Hanser Verlag: Munich, **2006**.
- (3) Grellmann, W., Seidler, S., Eds. *Polymer Testing*, 2nd ed.; Carl Hanser Verlag: Munich, **2013**.
- (4) Barrere, C.; Dal Maso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés. *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1997**, 52, 317–335.
- (5) Michałowicz, J. Bisphenol A sources, toxicity and biotransformation. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2014**, 37, 738–758.
- (6) Oliveux, G.; Dandy, L. O.; Leeke, G. A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, 72, 61–99.
- (7) Vo Dong, P. A.; Azzaro-Pantel, C.; Cadene, A.-L. Economic and environmental assessment of recovery and disposal pathways for CFRP waste management. *Resour., Conserv. Recycl.* **2018**, 133, 63–75.

- (8) Naqvi, S. R.; Prabhakara, H. M.; Bramer, E. A.; Dierkes, W.; Akkerman, R.; Brem, G. A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy. *Resour., Conserv. Recycl.* **2018**, 136, 118–129.
- (9) Karuppannan Gopalraj, S.; Karki, T. A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis. *SN Appl. Sci.* **2020**, 2, 433.
- (10) Joshi, S. V.; Drzal, L. T.; Mohanty, A. K.; Arora, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites, Part A* **2004**, 35, 371–376.
- (11) Kumar, A.; Srivastava, A. Preparation and Mechanical Properties of Jute Fiber Reinforced Epoxy Composites. *Ind. Eng. Manage.* **2017**, 06, 1000234.
- (12) Gohil, P. P.; Shaikh, A. A. Cotton-Epoxy Composites: Development and Mechanical Characterization. *Key Eng. Mater.* **2011**, 471-472, 291–296.
- (13) Dai, Z.; Yang, Z.; Chen, Z.; Zhao, Z.; Lou, Y.; Zhang, Y.; Liu, X.; Fu, F.; Fu, Y.; Liu, X. Fully Bio-based Composites of an Itaconic Acid Derived Unsaturated Polyester Reinforced with Cotton Fabrics. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 15056–15063.
- (14) Huang, J.-K.; Young, W.-B. The mechanical, hygral, and interfacial strength of continuous bamboo fiber reinforced epoxy composites. *Composites, Part B* **2019**, 166, 272–283.
- (15) Caprino, G.; Carrino, L.; Durante, M.; Langella, A.; Lopresto, V. Low impact behaviour of hemp fibre reinforced epoxy composites. *Compos. Struct.* **2015**, 133, 892–901.
- (16) Shibata, M.; Teramoto, N.; Makino, K. Preparation and properties of biocomposites composed of epoxidized soybean oil, tannic acid, and microfibrillated cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 120, 273–278.
- (17) Holbery, J.; Houston, D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *JOM* **2006**, 58, 80–86.
- (18) Ferdosian, F.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Anderson, M.; Xu, C. C. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins. *Eur. Polym. J.* **2016**, 82, 153–165.
- (19) Moudood, A.; Rahman, A.; Khanlou, H. M.; Hall, W.; Öchsner, A.; Francucci, G. Environmental effects on the durability and the mechanical performance of flax fiber/bio-epoxy composites. *Composites, Part B* **2019**, 171, 284–293.
- (20) Scalici, T.; Fiore, V.; Valenza, A. Effect of plasma treatment on the properties of Arundo Donax L. leaf fibres and its bio-based epoxy composites: A preliminary study. *Composites, Part B* **2016**, 94, 167–175.
- (21) Cuinat-Guerraz, N.; Dumont, M.-J.; Hubert, P. Environmental resistance of flax/bio-based epoxy and flax/polyurethane composites manufactured by resin transfer moulding. *Composites, Part A* **2016**, 88, 140–147.
- (22) Scarponi, C.; Sarasini, F.; Tirillò, J.; Lampani, L.; Valente, T.; Gaudenzi, P. Low-velocity impact behaviour of hemp fibre reinforced bio-based epoxy laminates. *Composites, Part B* **2016**, 91, 162–168.

- (23) O'Donnell, A.; Dweib, M. A.; Wool, R. P. Natural fiber composites with plant oil-based resin. *Compos. Sci. Technol.* **2004**, 64, 1135–1145.
- (24) Samper, M. D.; Petrucci, R.; Sánchez-Nacher, L.; Balart, R.; Kenny, J. M. New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics. *Composites, Part B* **2015**, 71, 203–209.
- (25) Barari, B.; Omrani, E.; Dorri Moghadam, A.; Menezes, P. L.; Pillai, K. M.; Rohatgi, P. K. Mechanical, physical and tribological characterization of nano-cellulose fibers reinforced bio-epoxy composites: An attempt to fabricate and scale the 'Green' composite. *Carbohydr. Polym.* **2016**, 147, 282–293.
- (26) Sgriccia, N.; Hawley, M. C.; Misra, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites, Part A* **2008**, 39, 1632–1637.
- (27) Masoodi, R.; Pillai, K. M. A study on moisture absorption and swelling in bio-based jute-epoxy composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2012**, 31, 285–294.
- (28) Väisänen, T.; Das, O.; Tomppo, L. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites. *J. Cleaner Prod.* **2017**, 149, 582–596.
- (29) Meyer, L. O.; Schulte, K.; Grove-Nielsen, E. CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials. *J. Compos. Mater.* **2009**, 43, 1121–1132.
- (30) Pimenta, S.; Pinho, S. T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Manage.* **2011**, 31, 378–392.
- (31) Jiang, G.; Pickering, S. J. Structure-property relationship of recycled carbon fibres revealed by pyrolysis recycling process. *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 1949–1958.
- (32) Kim, K.-W.; Lee, H.-M.; An, J.-H.; Chung, D.-C.; An, K.-H.; Kim, B.-J. Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heatedsteam method. *J. Environ. Manage.* **2017**, 203, 872–879.
- (33) Meftah, H.; Tamboura, S.; Fitoussi, J.; BenDaly, H.; Tcharkhtchi, A. Characterization of a New Fully Recycled Carbon Fiber Reinforced Composite Subjected to High Strain Rate Tension. *Appl. Compos. Mater.* **2018**, 25, 507–526.
- (34) Pimenta, S.; Pinho, S. T. The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites. *Compos. Struct.* **2012**, 94, 3669–3684.
- (35) Boulanghien, M.; R'Mili, M.; Bernhart, G.; Berthet, F.; Soudais, Y. Mechanical characterization of carbon fibres recycled by steam thermolysis: a statistical approach. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 2018, 8630232.
- (36) Akonda, M. H.; Lawrence, C. A.; Weager, B. M. Recycled carbon fibre-reinforced polypropylene thermoplastic composites. *Composites, Part A* **2012**, 43, 79–86.
- (37) Feng, N.; Wang, X.; Wu, D. Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon 6 composites: Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors. *Curr. Appl. Phys.* **2013**, 13, 2038–2050.

- (38) Stoeffler, K.; Andjelic, S.; Legros, N.; Roberge, J.; Schougaard, S. B. Polyphenylene sulfide (PPS) composites reinforced with recycled carbon fiber. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *84*, 65–71.
- (39) Chen, Y.; Wang, X.; Wu, D. Recycled carbon fiber reinforced poly (butylene terephthalate) thermoplastic composites: fabrication, crystallization behaviors and performance evaluation. *Polym. Adv. Technol.* **2013**, *24*, 364–375.
- (40) Akonda, M.; Stefanova, M.; Potluri, P.; Shah, D. Mechanical properties of recycled carbon fibre/polyester thermoplastic tape composites. *J. Compos. Mater.* **2017**, *51*, 2655–2663.
- (41) Rios de Anda, A.; Neumeyer, T.; Lengsfeld, H.; Rademacker, T.; Altstädt, V. Recycled Carbon-Fiber Fleeces as a Green Alternative for Reinforcing In-plane Mechanical properties of Thermoset Composites; *ECCM 2014*: Seville, 2014.
- (42) Longana, M.; Ondra, V.; Yu, H.; Potter, K.; Hamerton, I. Reclaimed carbon and flax fibre composites: manufacturing and mechanical properties. *Recycl.* **2018**, *3*, 52.
- (43) Longana, M. L.; Yu, H.; Lee, J.; Pozegic, T. R.; Huntley, S.; Rendall, T.; Potter, K. D.; Hamerton, I. Quasi-isotropic and pseudoductile highly aligned discontinuous fibre composites manufactured with the HiPerDiF (High Performance Discontinuous Fibre) technology. *Mater.* **2019**, *12*, 1794.
- (44) Aravindan, P.; Becagli, F.; Longana, M. L.; Blok, L. G.; Pozegic, T. R.; Huntley, S. J.; Rendall, T.; Hamerton, I. Remanufacturing of Woven Carbon Fibre Fabric Production Waste into High Performance Aligned Discontinuous Fibre Composites. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 68.
- (45) Mattar, N.; de Anda, A. R.; Vahabi, H.; Renard, E.; Langlois, V. Resorcinol-Based Epoxy Resins Hardened with Limonene and Eugenol Derivatives: From the Synthesis of Renewable Diamines to the Mechanical Properties of Biobased Thermosets. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13064–13075.
- (46) Sung, J.; Li, Y.; Sun, X. S. Plasticization effects of dihydroxyl soybean oil improve flexibilities of epoxy-based films for coating applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 14.
- (47) Stemmelen, M.; Lapinte, V.; Habas, J.-P.; Robin, J.-J. Plant oilbased epoxy resins from fatty diamines and epoxidized vegetable oil. *Eur. Polym. J.* **2015**, *68*, 536–545.
- (48) Asada, C.; Basnet, S.; Otsuka, M.; Sasaki, C.; Nakamura, Y. Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *74*, 413–419.
- (49) Darroman, E.; Bonnot, L.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2015**, *117*, 178–189.
- (50) Lide, D. R., Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics; *CRC Press: Cleveland*, **2004**; Vol. 85.
- (51) Abdul Khalil, H.; Marliana, M.; Alshammari, T. Material properties of epoxy-reinforced biocomposites with lignin from empty fruit bunch as curing agent. *BioResources* **2011**, *6*, 5206–5223.
- (52) Aziz, T.; Fan, H.; Zhang, X.; Khan, F. U.; Fahad, S.; Ullah, A. Adhesive properties of bio-based epoxy resin reinforced by cellulose nanocrystal additives. *J. Polym. Eng.* **2020**, *40*, 314–320.

- (53) Nair, S. S.; Kuo, P.-Y.; Chen, H.; Yan, N. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. *Ind. Crops Prod.* **2017**, 100, 208–217.
- (54) Saidova, Z.; Grakhov, V.; Yakovlev, G.; Gordina, A.; Zakharov, A. Thermal analysis of glass-fiber reinforced polymer rebars. *ENG. STRUCT. Tech.* **2017**, 9, 142–147.
- (55) Gheith, M. H.; Aziz, M. A.; Ghori, W.; Saba, N.; Asim, M.; Jawaid, M.; Alothman, O. Y. Flexural, thermal and dynamic mechanical properties of date palm fibres reinforced epoxy composites. *J. Mater. Res. Technol.* **2018**, 8, 853–860.
- (56) Karaseva, V.; Bergeret, A.; Lacoste, C.; Fulcrand, H.; Ferry, L. New Biosourced Flame Retardant Agents Based on Gallic and Ellagic Acids for Epoxy Resins. *Molecules* **2019**, 24, 4305.
- (57) Heux, L.; Laupretre, F.; Halary, J.-L.; Monnerie, L. Dynamic mechanical and ¹³C n.m.r. analyses of the effects of antiplasticization on the β secondary relaxation of aryl-aliphatic epoxy resins. *Polymer* **1998**, 39, 1269–1278.
- (58) Hallary, J.-L., Laupretre, F., Monnerie, L., Eds. Polymer Materials, Macroscopic Properties and Molecular Interpretations; *John Wiley & Sons: Hoboken*, **2010**.
- (59) 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. *Aerosp.* **2018**, 5, 110.
- (60) Meredith, J.; Cozien-Cazuc, S.; Collings, E.; Carter, S.; Alsop, S.; Lever, J.; Coles, S. R.; Wood, B. M.; Kirwan, K. Recycled carbon fibre for high performance energy absorption. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 72, 688–695.
- (61) Bazhenov, S. L.; Kuperman, A. M.; Zelenskii, E. S.; Berlin, A. A. Compression failure of unidirectional glass-fibre-reinforced plastics. *Compos. Sci. Technol.* **1992**, 45, 201–208.
- (62) Puck, A.; Schürmann, H. Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, 62, 1633–1662.
- (63) Schürmann, H., Ed. Konstruieren mit Faser-KunststoffVerbunden; *Springer: Berlin*, **2005**; Vol. 2, DOI: 10.1007/b137636.
- (64) Brandl, W.; Marginean, G.; Chirila, V.; Warschewski, W. Production and characterisation of vapour grown carbon fiber/ polypropylene composites. *Carbon* **2004**, 42, 5–9.
- (65) Han, S. H.; Oh, H. J.; Kim, S. S. Evaluation of fiber surface treatment on the interfacial behavior of carbon fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites, Part B* **2014**, 60, 98–105.
- (66) Greco, A.; Maffezzoli, A.; Buccoliero, G.; Caretto, F.; Cornacchia, G. Thermal and chemical treatments of recycled carbon fibres for improved adhesion to polymeric matrix. *J. Compos. Mater.* **2013**, 47, 369–377.
- (67) Lee, H.; Wei, H.; Takahashi, J. The influence of plasma in various atmospheres on the adhesion properties of recycled carbon fiber. *Macromol. Res.* **2015**, 23, 1026–1033.
- (68) Reis, M. J.; Botelho Do Rego, A. M.; Lopes da Silva, J. D.; Soares, M. N. An XPS study of the fibre-matrix interface using sized carbon fibres as a model. *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 118–126.

(69) Paiva, M. C.; Bernardo, C. A.; Nardin, M. Mechanical, surface and interfacial characterization of pitch and PAN-based carbon fibres. *Carbon* **2000**, 38, 1323–1337.

(70) Luo, Y.; Zhao, Y.; Duan, Y.; Du, S. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing. *Mater. Des.* **2011**, 32, 941–946.

III.3. Comparaison entre thermodurcissables époxy/amine renforcés par des fibres de carbone recyclées avant et après traitement chimique

Comme nous l'avons montré dans l'article, les composites entièrement biosourcés (surtout RE/DA-AE) ont montré de meilleures propriétés de flexion, de traction, de compression par rapport aux matériaux à base de HMDA et ceci pour un volume de fibres équivalent. Ces meilleures propriétés sont principalement dues à de meilleures interactions entre les résines biosourcées et les fibres de carbone (après traitement). Les résines biosourcées possèdent un très bon comportement de mouillage des fibres. Il s'agit dans ce qui suit de comparer ces composites avec des composites préparés avec des fibres brutes n'ayant subi aucun traitement avant leur utilisation. L'intérêt est d'évaluer l'influence de la nature des fibres sur le comportement mécanique des composites.

III.3.1. Analyses thermogravimétriques et densité

Après l'obtention des composites via le processus VARI, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les matériaux préparés avec les fibres brutes également, pour caractériser leur résistance thermique ainsi que pour déterminer la teneur en volume de fibres dans ces matériaux (Figure III.10). Les composites renforcés avec des fibres brutes ont une résistance thermique très similaire à celle des composites contenant des fibres traitées chimiquement. La nature des fibres n'a donc pas d'influence sur la dégradation thermique des résines étudiées. De même, la teneur volumique en fibres calculées est comparable à celle des composites avec les fibres traitées et est de l'ordre de 30%.

La densité des composites varie entre 1.16 et 1.23 g/cm³ pour les fibres brutes (Tableau III.3). Ces valeurs sont inférieures à celles des composites préparés avec les fibres après traitement, ce qui pourrait correspondre à la présence de porosités dans les matériaux. Sur la base des résultats de la densité et de la fraction de volume des fibres, le taux de porosité, V_v , peut être déterminée comme suit (1) :

$$V_v = \frac{\rho_{theo} - \rho_{exp}}{\rho_{theo}} \quad (\text{Equation III.3})$$

Avec ρ_{theo} , la densité du composite sans porosité (2), calculée comme suit :

$$\rho_{theo} = \frac{1}{\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_c}{\rho_c}} \quad (\text{Equation III.4})$$

Avec m_f et m_c , les fractions massique des fibres et de la résine dans le composite et ρ_f et ρ_c les densités des fibres et de la résine.

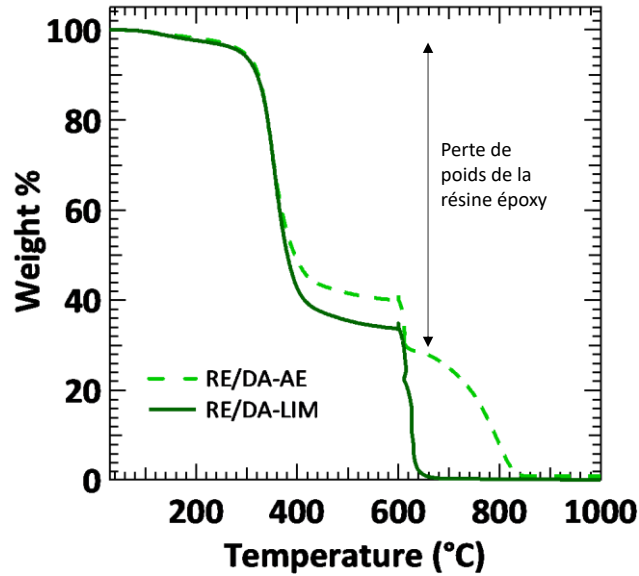


Figure III.10: Analyse thermogravimétrique des résines biosourcées renforcées avec les fibres de carbone brutes. Le léger dépassement à 600 °C correspond au passage de l'atmosphère d'azote à l'atmosphère d'oxygène

Tableau III.3: Pourcentage volumique de fibres et densité des composites étudiés

échantillons	Composites avec fibres brutes				Composites avec fibres après traitement			
	T _{max} * (°C)	Φ _f (%vol)	Densité (g.cm ⁻³)	V _v (%)	T _{max} * (°C)	Φ _f (%vol)	Densité (g.cm ⁻³)	V _v (%)
DGEBA/HMDA	-	-	-	-	396	27	1.28	3.7
RE/HMDA	-	-	-	-	385	30	1.34	0.7
RE/DA-AE	352	32	1.23	9.5	362	27	1.34	0.7
RE/DA-LIM	358	27	1.23	7.7	357	32	1.32	2.9

*Déterminée par ATG

Φ_f = fraction volumique en fibres

D'après le Tableau III.3, le pourcentage de porosité des composites avec les fibres brutes est supérieures à celui des composites avec les fibres traitées. Ce défauts seraient dûs à l'emprisonnement mécanique de l'air dans le composite pendant le processus de réticulation (défauts de fabrication), à la mouillabilité limitée des fibres, à la capacité des fibres à se compacter, à l'humidité absorbée pendant le stockage du matériau ou encore à l'humidité dissoute dans la résine (3) (4). Ces défauts ont des effets non négligeables pouvant affaiblir les propriétés mécaniques des composites (5) (6) (7) et leur impact sur les matériaux étudiés sera abordé dans cette partie.

III.3.2. Analyse mécanique dynamique

Les températures de transition vitreuse T_{α} pour les deux échantillons ont été obtenues à partir du maximum des pics de $\tan \delta$ (Tableau III.4 et Figure III.11).

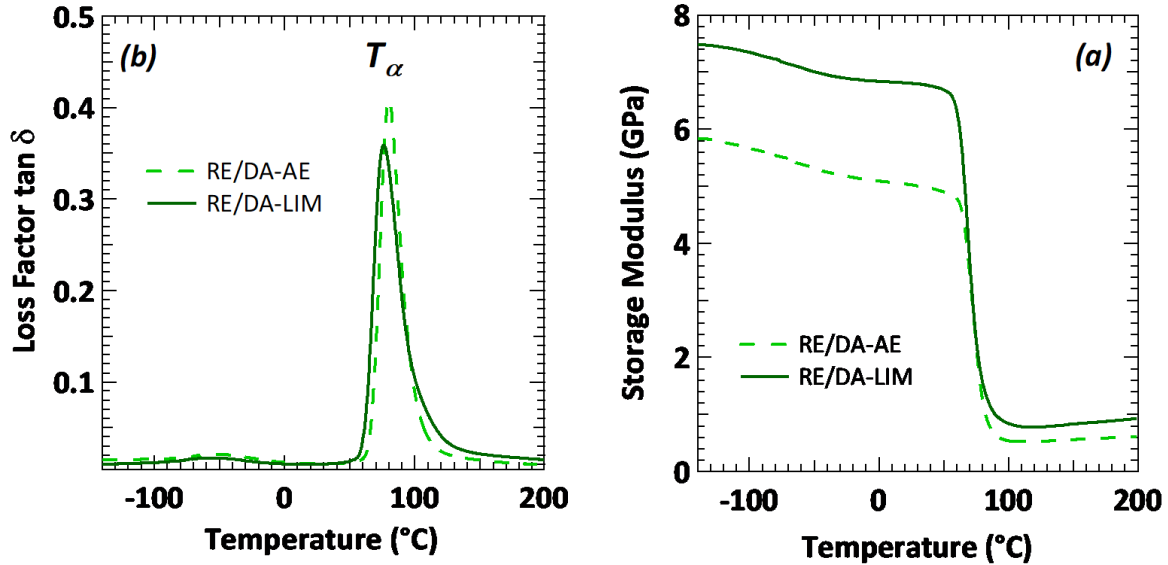


Figure III.11: (a) Module de stockage E' et (b) Facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température obtenue par DMA pour les échantillons préparés avec des fibres brutes.

Tableau III.4: T_{α} des composites préparés avec les fibres brutes

Echantillons	T_{α} (°C)		E' à 20°C (GPa)	
	Résines	Composites	Résines	Composites
RE/DA-LIM	94	76	2,7	6,8
RE/DA-AE	97	80	3,6	5,0

D'après le Tableau III.4, on observe une diminution importante de T_{α} pour RE/DA-LIM et RE/DA-AE entre les résines vierges et les composites. La présence des fibres a donc un impact sur la réticulation de ces résines biosourcées. Cependant, même si la présence de fibres provoque une chute de la T_{α} , cet effet est contrebalancé par l'amélioration des propriétés mécaniques dans le domaine vitreux (E' à 20°C) du fait de la présence des fibres.

III.3.3. Comparaison des comportements mécaniques des composites

Comme montré dans le Tableau III.5, les propriétés mécaniques des composites étudiés se situent dans la moyenne des propriétés observées pour les composites carbone recyclé/époxy biosourcés (8).

Table III.5: Propriétés mécaniques des composites obtenus à partir des fibres brutes. Toutes les données ont été normalisées à un rapport fibre/matrice de 27/73 %vol/%vol.

Formulations	Composites avec fibres brutes								
	Traction			Compression			Flexion		
	E (GPa)	σ_Y (MPa)	ϵ (%)	E_C (GPa)	σ_C (MPa)	ϵ_C (%)	E_F (GPa)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)
DGEBA/HMDA	11.6 ± 0.5	95 ± 8	0.8 ± 0.1	11.0 ± 0.9	152 ± 27	2.1 ± 0.2	10.1 ± 0.3	157 ± 11	1.6 ± 0.1
RE/HMDA	11.1 ± 1.0	90 ± 21	0.7 ± 0.2	10.5 ± 1.6	121 ± 14	1.6 ± 0.2	10.1 ± 0.6	158 ± 21	1.6 ± 0.1
RE/DA-AE	14.0 ± 0.8	115 ± 4	0.8 ± 0.0	13.3 ± 1.9	176 ± 30	2.0 ± 0.3	12.0 ± 0.6	192 ± 12	1.6 ± 0.1
RE/DA-LIM	11.1 ± 0.6	90 ± 25	0.7 ± 0.1	10.5 ± 1.4	169 ± 11	2.1 ± 0.3	10.8 ± 1.1	166 ± 18	1.6 ± 0.1

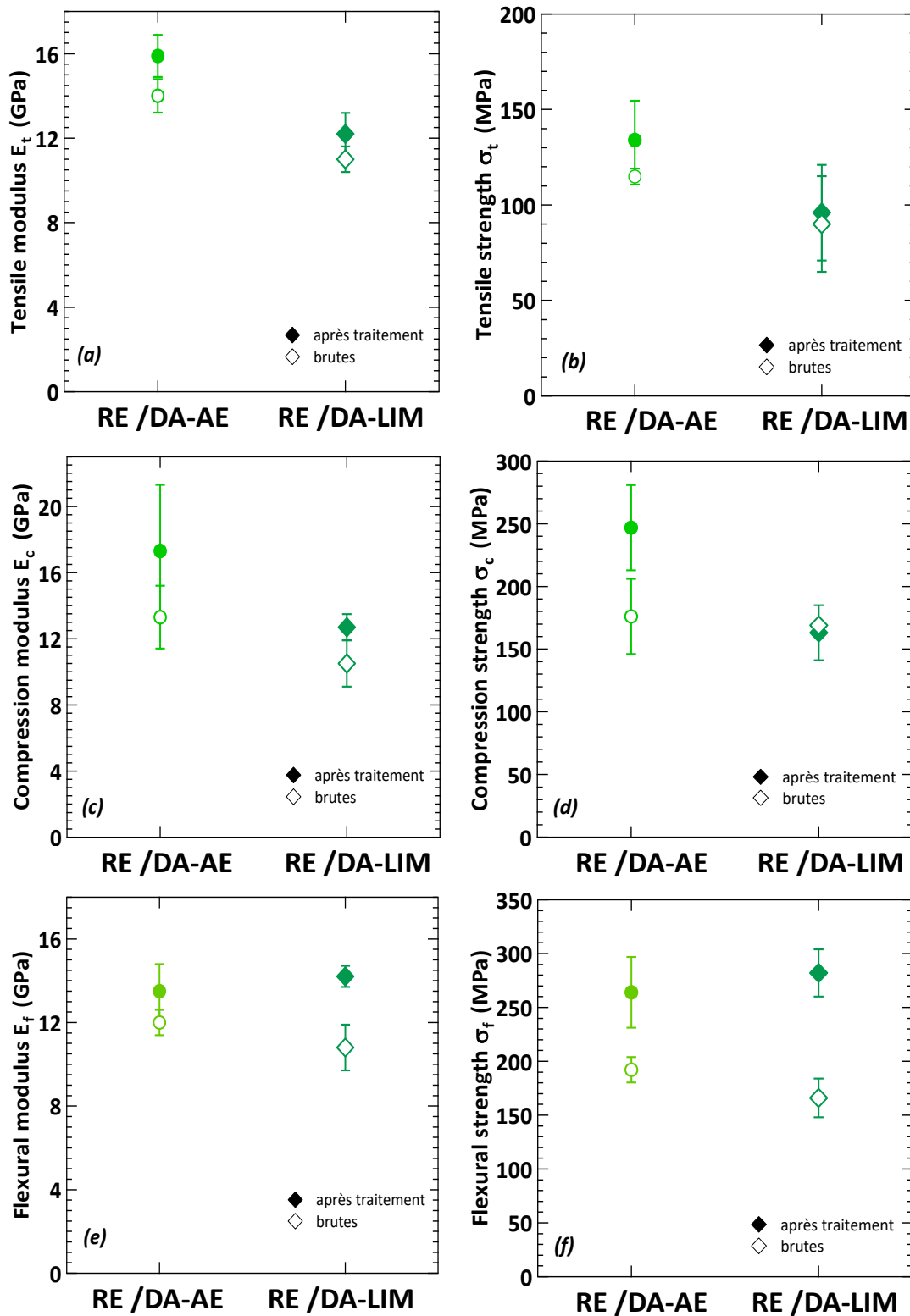


Figure III.12: Modules de (a) traction, (c) compression, et (e) flexion et résistances à la (b) traction, (d) compression, et (f) flexion obtenus pour les composites RE/DA-AE et RE/DA-LIM.

On constate que les composites renforcés avec les fibres brutes présentent des valeurs de modules élastiques et de contraintes plus faibles que ceux renforcés avec les fibres après traitement. La teneur en porosité est plus élevée pour tous les composites préparés avec les fibres traitées. Elle de l'ordre de 10% contre 2% pour les composites avec les fibres non traitées. Les pores et les vides agissent comme des concentrateurs de contraintes créant des points de rupture et de propagation de fissures, et donc une diminution de la résistance aux contraintes appliquées. Toutefois, que ce soit avec les fibres brutes ou les fibres après traitement chimique, les composites biosourcés RE/DA-AE et RE/DA-LIM présentent de très bonnes propriétés mécaniques et peuvent concurrencer les composites petrosourcés à base de DGEBA.

III.3.4. Calcul théorique du module élastique

Les modules élastiques obtenus expérimentalement ont été donc comparés aux valeurs calculées par les modèles Manera et Pan dans le Tableau III.6. Le modèle de Manera (9) (10) assimile le composite à un stratifié comportant un nombre infini de plis dont les fibres sont orientées dans toutes les directions. Ce modèle peut être utilisé pour un volume des fibres compris entre de 10 et 40 %_{vol} et pour des résines pures ayant un module d'élasticité compris entre 2 et 4 GPa. Ici, la fraction volumique de fibres ainsi que le module des résines vierges répondent à ces critères. L'expression du module est définie par l'Equation III.5.

$$E_C^{2D} = \Phi_f \left(\frac{16}{45} E_f + 2E_m \right) + \frac{8}{9} E_m \quad (\text{Equation III.5})$$

Le modèle de Pan (9) (11) prend en compte les composite dont les fibres sont orientées aléatoirement d'une manière radiale. Ce modèle peut être utilisé sans restriction concernant le contenu volumique des fibres ou le module d'élasticité de la matrice pure, d'où son avantage par rapport au modèle de Manera. Le module est alors défini par l'Equation III.6:

$$E_C^{2D} = \frac{\Phi_f}{\pi} E_f + \left(1 - \frac{\Phi_f}{\pi} \right) E_m \quad (\text{Equation III.6})$$

Pour les deux modèles, E_C^{2D} , E_f , E_m correspondent respectivement au module du composite, des fibres et à la matrice, tandis que V_f est le volume de fibres contenu dans le composite. La valeur de E_f fournie par CarboNXT est de 100 GPa.

Le Tableau III.6 montre que les différents modèles semi-empiriques mènent à l'obtention de résultats assez proches des valeurs expérimentales. Les modèles décrits sont donc pertinents pour prédire d'une manière correcte le comportement mécanique des composites petrosourcés et biosourcés avec des fibres de carbone recyclées.

Table III.6: Modules élastiques calculés par les modèles de Manera et Pan

Formulations	Modules élastiques E_C^{2D}									
	Fibres brutes					Fibres après traitement				
	Manera (GPa)	Pan (GPa)	E (GPa)	E_C (GPa)	E_F (GPa)	Manera (GPa)	Pan (GPa)	E (GPa)	E_C (GPa)	E_F (GPa)
DGEBA/HMDA	-	-	-	-	-	13.2	10.9	12.8	12.1	12.5
RE/HMDA	-	-	-	-	-	15.1	12.3	6.7	15.3	13.9
RE/DA-AE	14.7	10.9	14.0	13.3	12.0	12.7	10.6	15.9	17.3	13.5
RE/DA-LIM	13.4	11.1	11.1	10.5	10.8	15.5	10.9	12.2	12.7	14.2

III.3.5. Surfaces de rupture – Etude par microscopie électronique à balayage

Pour mieux comprendre l'évolution des propriétés mécaniques entre les différents composites, des clichés obtenus par MEB des faciès de rupture des composites biosourcés provenant des échantillons testés mécaniquement en flexion trois-points sont exposés dans la Figure III.13.

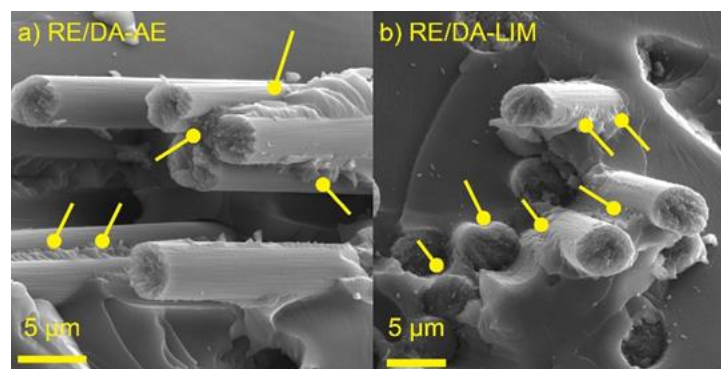


Figure III.13: Clichés de faciès de ruptures obtenus par MEB pour les échantillons a) RE-DA-AE et b) RE/DA-LIM préparés avec les fibres traitées pour les tests de flexion trois-points.

La Figure III.13 montre une bonne adhésion entre les fibres brutes et les matrices RE/DA-AE et RE/DA-LIM et ceci malgré l'absence d'ensimage en surface des fibres recyclées. Les fibres sont toujours bien imprégnées de résine et ceci même à la rupture du composite, indiquant que les fibres supportent des charges considérables qui sont transférées à la matrice à travers l'interface. Ces images MEB montre bien la rupture des fibres et ne fournissent aucune preuve de «pull-out» (extraction) des fibres de la matrice. Au contraire, la majeure partie des fibres sont bien dispersées et imprégnées de résine indiquant que les deux résines époxy biosourcées ont une bonne mouillabilité des fibres par la matrice. Ces observations sont donc indicatrices d'une bonne adhésion interfaciale entre la fibre et la résine et peuvent donc expliquer leurs bonnes tenues mécaniques. Plusieurs approches d'adhésion ont été établies afin d'expliquer les différents mécanismes mis en jeu lors de la décohésion fibre/matrice. Du fait que la surface des fibres n'a pas été traitée, la théorie de l'adhésion mécanique ou ancrage mécanique est celle qui s'applique

au cas étudié. Cette théorie correspond à la capacité de la matrice à pénétrer dans les cavités et les pores des fibres et de s'accrocher par effet géométrique. Selon cette théorie, la rugosité des fibres s'avère être un facteur favorable à l'adhésion à l'interface fibre/matrice (12). Pour améliorer cette interface au sein du composite, on peut donc augmenter la rugosité des fibres pour favoriser l'adhésion mécanique (13). Un traitement chimique en surface (ozone) peut être aussi envisagé pour améliorer davantage l'adhésion interfaciale entre les matrices et les fibres (14).

III.4. Conclusion

Ce chapitre confirme le projet de thèse montrant que les résines biosourcées obtenues dans le chapitre II sont des excellentes candidates comme matrices pour des applications composites à hautes performances. Deux types de fibres de carbone recyclées ont été utilisés comme renfort: les fibres recyclées brutes et fibres de carbone recyclées après traitement chimique. Nous avons constaté que le traitement chimique des fibres de carbone n'a pas engendré d'effets majeurs sur la surface des fibres. La faible viscosité à 40 °C des résines a permis l'élaboration de ces composites par la méthode VARI. Le renforcement par les fibres recyclées a augmenté les propriétés mécaniques des composites par rapport aux résines vierges. De plus, les composites biosourcés présentent un comportement de traction, de compression et de flexion encore plus élevé que les composites époxy à base de HMDA. Ceci a été associé à la qualité de l'interface fibre/matrice. Les résines biosourcées ont montré une très bonne mouillabilité des fibres de carbone recyclées augmentant ainsi l'adhérence à l'interface. Il serait intéressant à la suite de cette thèse de caractériser les propriétés de surfaces des fibres de carbone recyclées et de leur interface avec les résines par tomographie et par des essais de «pull-out». On observe toutefois une légère influence du traitement chimique des fibres recyclées. Le gain de rigidité des composites préparés avec les fibres après traitement revient à la présence d'un taux de porosité moins élevés comparé à ceux des composites avec des fibres brutes. Ce paramètre dépend principalement du procédé de recyclage et traitement de fibres affectant de manière non négligeable les propriétés du matériau composite final.

De plus, il est possible de dire que cette étude permet de montrer le potentiel de réutilisation des fibres de carbone recyclées pour renforcer des résines époxy. Enfin, ce travail a permis de montrer l'aptitude des composite à matrice biosourcées à concurrencer des composites standard à base de DGEBA.

III.6. Références

1. Zárate, C. N.; Aranguren, M. I.; Reboredo, M. M. Influence of fiber volume fraction and aspect ratio in resol-sisal composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89(10), 2714–2722.
2. 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. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, 19(4), 308-315.
3. Li, Y.; Li, Q.; Ma, H. The voids formation mechanisms and their effects on the mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, 72, 40–48.
4. 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.
5. Madsen, B.; Thygesen, A.; Lilholt, H. Plant fibre composites– porosity and volumetric interaction. *Composites Science and Technology* **2007**, 67(7-8), 1584–1600.
6. Liu, L.; Zhang, B.-M.; Wang, D.-F.; Wu, Z.-J. Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates. *Composite Structures* **2006**, 73(3), 303–309.
7. Koushyar, H.; Alavi-Soltani, S.; Minaie, B.; Violette, M. Effects of variation in autoclave pressure, temperature, and vacuum-application time on porosity and mechanical properties of a carbon fiber/epoxy composite. *Journal of Composite Material* **2011**, 46(16), 1985–2004.
8. Zhu, C., Li, S., Cong, X., Liu, X. Mechanical Properties of Bio-Based Epoxy Composites Reinforced with Hybrid-Interlayer Ramie and Recycled Carbon Fibres. *Open Journal of Composite Materials* **2020**, 10, 118-133.
9. Pan, N. The Elastic Constants of Randomly Oriented Fiber Composites: A New Approach to Prediction. *Science and Engineering of Composite Materials* **1996**, 5(2), 63-72.
10. Manera, M. Elastic Properties of Randomly Oriented Short Fiber-Glass Composites. *Journal of Composite Materials* **1977**, 11(2), 235–247.
11. Pan, N. Analytical Characterization of the Anisotropy and Local Heterogeneity of Short Fiber Composites: Fiber Fraction as a Variable. *Journal of Composite Materials* **1994**, 28(16), 1500–1531.
12. Francois, C. Contribution au développement de composites 100% bio-sourcés : synthèse de polyépoxydes bio-sourcés, traitement de fibres de chanvre au CO2 supercritique et incidence sur les propriétés des matériaux. *Université Bourgogne Franche-Comté* **2019**.
13. Ragoubi, M.; Bienaimé, D.; Molina, S.; George, B.; Merlin, A. Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Industrial Crops and Products* **2010**, 31(2), 344–349.
14. Ehrenstein, G. W. Fasserverbund-Kunststoffe. Munich, Ed: *Carl Hanser Verlag*, **2006**.

Chapitre IV : Etude de la structure chimique des résines époxy/amine par RMN du Solide

IV.1. Introduction

La réticulation est le processus qui permet de créer des structures tridimensionnelles afin d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. Par conséquent, la caractérisation précise de la densité de réticulation (ν_c) est essentielle pour mieux comprendre le comportement mécanique macroscopique de ces réseaux. Deux caractéristiques affectent la densité de réticulation: la structure chimique des chaînes polymères et l'architecture du réseau. La morphologie structurale des réseaux thermodurcissables, qui donne lieu à leurs propriétés fonctionnelles macroscopiques dépend de la fonctionnalité des monomères et de leur structure moléculaire. Il est donc fondamental d'investiguer cette structure afin de mieux comprendre le comportement de ces matériaux. Cela permet ensuite d'agir sur la chimie et les procédés de fabrication pour améliorer et modifier les performances macroscopiques des matrices thermodurcissables.

Dans cette optique, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du Solide a toujours été l'une des techniques d'investigation des matériaux polymères (1) (2) (3) (4). Cette technique permet une caractérisation fine de la structure chimique à l'échelle moléculaire des polymères avec une procédure de préparation d'échantillon simple et de manière non destructrice (5) (6) (7). Dans le cas particulier des résines thermodurcissables, la RMN du Solide a été jusqu'à présent utilisée pour suivre le durcissement des époxydes (8), pour caractériser la structure des matériaux réticulés (9), pour déterminer les temps de relaxation et les énergies d'activation des mouvements moléculaires des chaînes et des fonctions chimiques (10), et pour estimer leur densité de réticulation (11) (12).

Ce chapitre introduit brièvement les principes de base de la RMN du Solide pour ensuite détailler des expériences de RMN ^1H Double Quanta dans le domaine temporel (TD RMN-DQ ou RMN-DQ). Ces expériences sont très pertinentes pour évaluer la structure morphologique des réseaux réticulés chimiquement et elles ont été utilisées lors de la caractérisation de nos résines époxy-amines. Dans une seconde partie, nous nous concentrons à étudier et décrire l'influence de la structure des agents de réticulation aminés sur les propriétés des réseaux époxy/amine à base de RE (diglycidyl éther de résorcinol) et de DGEBA. Pour ce faire, des expériences de RMN-DQ sur des réseaux modèles comprenant le même prépolymère époxy durci avec différents agents de durcissement ont été caractérisées. Ces durcisseurs sont issus de la famille des Jeffamines (Figure IV.1). La série des Jeffamines exclusivement aliphatiques choisie possède des longueurs de chaînes différentes, et donc des masses molaires différentes : Jeffamine 230 (230 g/mol), Jeffamine 500 (500 g/mol), Jeffamine 800 (800 g/mol) et Jeffamine 2000 (200g/mol). Dans ce travail, une approche multi-échelles a permis de corrélérer la structure morphologique des réseaux caractérisée par RMN-DQ aux propriétés thermomécaniques de ces matériaux observés par DMA. Ceci a permis de mieux décrire l'effet de la structure chimique des monomères époxy et de la longueur des chaînes des durcisseurs aminés sur les propriétés thermo-mécaniques

macroscopiques des matériaux thermodurcissables étudiés. Ces résultats sont présentés dans un article soumis et accepté dans ChemistrySelect.

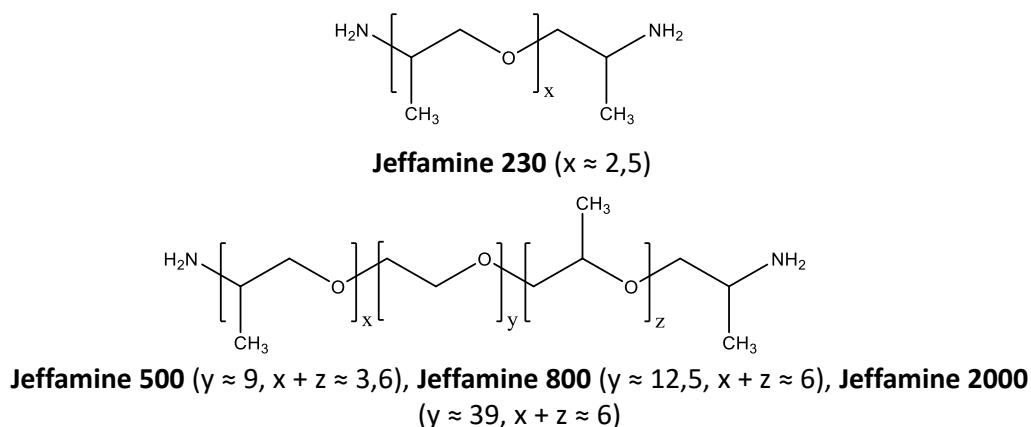


Figure IV.1: Structure des Jeffamines

IV.2. Principe de la RMN du Solide

Les analyses de RMN se basent sur le phénomène de résonance des noyaux atomiques lorsqu'ils sont introduits dans un champ magnétique. Cette résonance correspond à l'échange d'énergie entre deux niveaux d'excitation des noyaux à une fréquence de résonance propre au noyau étudié. Plus particulièrement, cette résonance magnétique correspond à l'interaction énergétique entre les spins des noyaux et les radiofréquences électromagnétiques (RF) appliquées sous forme d'impulsion à ces atomes. Le phénomène de résonance magnétique nucléaire résulte donc du couplage d'un spin atomique avec un champ magnétique intense B_0 . Pour que ce couplage puisse avoir lieu, il faut que les noyaux étudiés aient des sommes de spins non-nuls, comme par exemple le ^1H , le ^{13}C , le ^{19}F et le ^{29}Si . L'énergie nécessaire pour induire le basculement des spins et obtenir un signal RMN correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux de haute et basse énergie au sein du noyau. Elle dépend de l'intensité du champ magnétique B_0 dans lequel le noyau est placé et du rapport gyromagnétique du noyau.

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0$$

Où γ est le rapport gyromagnétique et est constant pour un type de noyau particulier. \hbar est la constante de Planck réduite $\hbar = h/2\pi$ et B_0 est l'intensité du champ magnétique statique.

Lorsque le système revient de cet état de déséquilibre à l'équilibre, c'est-à-dire lorsqu'il relaxe, il y a une émission d'énergie électromagnétique qui se traduit par un signal détecté par la RMN (FID) et qui est transformé en spectre par une transformée de Fourier. Ce spectre, qui est unique pour chaque système étudié, contient des informations structurales propres au système ainsi que ses temps de relaxation. Dans le cas des réseaux réticulés ce signal contient aussi des

paramètres structuraux comme leur mobilité moléculaire et la topologie du réseau. Par la suite, nous nous intéresserons à décrire les réseaux réticulés étudiés grâce au noyau ^1H uniquement.

IV.3. RMN du Solide pour les réseaux réticulés

Lorsqu'on introduit une molécule ou une macromolécule dans un champ magnétique, l'un des phénomènes détectés et observés par la RMN sont les interactions dipolaires entre des noyaux ^1H au sein de ces molécules. Lors de la relaxation des molécules, ces interactions dipolaires sont moyennées dans l'espace par rapport au champ magnétique et tendent vers zéro du fait que les molécules sont mobiles et libres de toute contrainte topologique. Ces interactions sont à l'origine, pour des analyses de RMN liquide, des couplages à courte ou longue distance entre les noyaux des molécules, et qui sont utilisés pour déterminer la structure chimique d'un composé inconnu.

A l'état solide, et pour des réseaux réticulés, ces interactions dipolaires entre des noyaux ^1H sont aussi présentes. Cependant, contrairement à des macromolécules ou des chaînes polymères non réticulées, la présence des nœuds de réticulation chimique empêche le mouvement et la relaxation complète des chaînes se trouvant entre ces nœuds. Il est donc possible de modéliser un réseau réticulé comme des chaînes mobiles piégées entre des contraintes topologiques rigides (appelé alors matériau à caractère pseudo-solide). Les couplages dipolaires des noyaux ^1H au sein des réseaux ne sont donc pas moyennés dans l'espace par rapport au champ magnétique, c'est-à-dire l'orientation des noyaux ^1H ne revient pas à leur état initial après leur relaxation. Ceci est schématiquement montré en Figure IV.2.

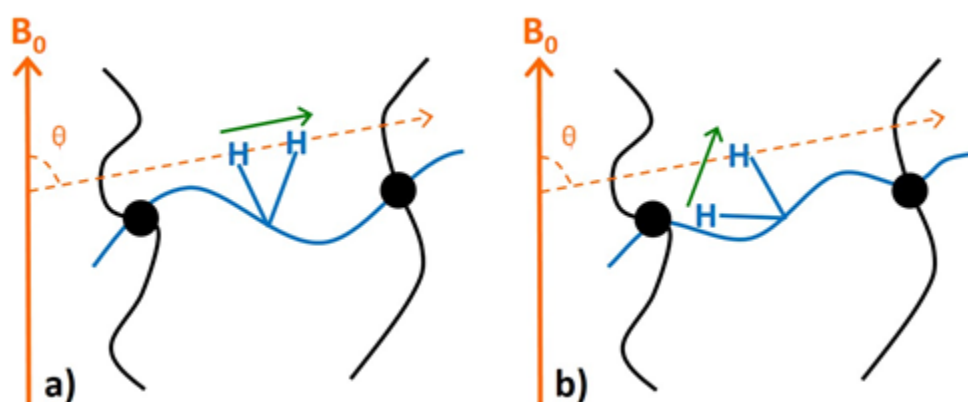


Figure IV.2: Représentation schématique du couplage résiduel dipolaire de deux protons dans un réseau donnant une constante de couplage résiduel $D_{res} \neq 0$.

Des couplages dipolaires *résiduels* persistent alors au sein du réseau polymère (13) et sont représentatifs du degré de contrainte du matériau. Ces couplages résiduels sont une source importante d'informations structurales des matériaux étudiés (14) car ils sont proportionnels à la concentration de nœuds de réticulation (contraintes topologiques) au sein du matériau. Ainsi, la constante de couplage dipolaire résiduelle D_{res} , peut être ainsi être corrélée à ces couplages dipolaires résiduels. La valeur numérique de cette constante D_{res} dépend donc de la distance entre deux contraintes topologiques : lorsque cette distance augmente, le couplage dipolaire diminue et vice-versa.

Afin de caractériser ce phénomène au sein des polymères réticulés, des fonctions de relaxation (15) (16) et de séquences d'impulsions élaborées appelées échos pseudo-solides (2) (17) (18) (19) (20) sont souvent considérées. Ces séquences ont été conçues pour être sensibles aux interactions dipolaires que l'on souhaite caractériser. Plusieurs séquences d'impulsions propres à des *échos pseudo-solides* existent, telles que l'écho Hahn (21), Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG) (22) et Cohen-Addad (23). Ces séquences permettent de caractériser le temps de relaxation au sein des réseaux polymères, mais elles ne permettent pas de quantifier numériquement les interactions dipolaires par le biais de la constante de couplage dipolaire D_{res} .

Une nouvelle séquence d'écho pseudo-solide a été ainsi développée, permettant de quantifier numériquement D_{res} . Cette séquence est appelé RMN Double Quanta et a été proposée par Baum-Pines (24) (25). Elle est composée d'une période d'excitation, suivie d'une période de reconversion, qui permet de séparer l'apport des interactions dipolaires du signal total (26). Cette séquence permet de détecter sélectivement le signal correspondant à l'augmentation des interactions de couplage dipolaires (I_{DQ}) et du signal de référence contenant la magnétisation totale de l'échantillon (I_{ref}). Ainsi, on peut séparer l'accumulation des couplages dipolaires des phénomènes de relaxation du polymère. Afin de pouvoir calculer numériquement D_{res} à partir des séquences RMN-DQ il faut obtenir un signal normalisé nommée I_{nDQ} . Cette normalisation est détaillée dans la deuxième partie de ce chapitre.

Le lien entre la constante de couplage dipolaire D_{res} et la structure du réseau tridimensionnel du polymère est détaillé comme suit. Les interactions dipolaires résiduelles, observés en RMN-DQ, proviennent des mouvements de segments de chaîne contraintes entre des réticulations (nœuds chimiques) ou des enchevêtrements (nœuds physiques) de chaînes. A des températures bien supérieures à la T_g , on considère que la dynamique des chaînes du réseau est similaire à celle d'une chaîne unique fixée aux deux extrémités (modèle à chaîne unique) (27). Le signal RMN-DQ observé est alors proportionnel à S_b qui est un paramètre d'ordre dynamique du polymère, définit, selon Kuhn (28) par l'équation suivante.

$$S_b \approx \frac{3}{5} \frac{R^2}{N^2 b^2} \quad (\text{Equation VI.1})$$

Où R est la longueur du vecteur bout-à-bout entre deux contraintes topologiques (nœuds de réticulation), N est le nombre de segments statistiques entre ces contraintes (qui s'approxime au

nombre de monomères entre ceux-ci), et b est la longueur du segment de chaîne statistique de Kuhn. Pour des chaînes idéales, on a $R^2 \approx Nb^2$, on peut donc définir S_b par la relation ci-dessous, qui lie cette grandeur à la masse entre nœuds M_c et à la densité des nœuds de réticulation ν .

$$S_b \propto \frac{1}{N} = \frac{1}{M_c} \approx \nu \quad (\text{Equation IV.2})$$

Comme le couplage dipolaire des protons observé en RMN dépend de l'orientation moléculaire, l'orientation dynamique non nulle du polymère S_b est détectée par cette technique. S_b peut-être alors calculé à partir de la constante de couplage dipolaire résiduelle D_{res} , et de son homologue statique, D_{stat} , comme suit :

$$S_b = k \frac{D_{res}}{D_{stat}} \quad (\text{Equation IV.3})$$

D_{stat} peut être déterminé à très basse température, lorsque le polymère ne relaxe pas. La constante k décrit un paramètre de forme moyen du polymère. Cette constante est spécifique à chaque type ou famille de matériaux. On peut donc établir que le couplage dipolaire résiduel D_{res} obtenu expérimentalement par RMN est directement proportionnel au paramètre d'ordre de chaîne dynamique, S_b . D_{res} peut être donc quantitativement relié directement à la densité des nœuds d'enchevêtrements physiques et chimiques ν présents dans le polymère réticulé.

Si l'on considère un réseau réticulé idéal, c'est-à-dire un système dont les monomères sont en proportion stœchiométrique et le réseau est complètement réticulé, on observerait seulement un seul type de relaxation de chaînes en RMN-DQ. Cependant, en raison d'un manque de contrôle absolu sur la stœchiométrie et la réticulation, l'obtention de ce type de réseaux est quasiment impossible. De fait, il y a une certaine fraction de chaînes qui ne sont liées chimiquement que par une seule extrémité au réseau ou qui ne sont pas du tout liées chimiquement au réseau (29) (30). Ainsi, trois populations de segments de chaînes sont détectés par la RMN DQ et peuvent ainsi être identifiées car elles possèdent des dynamiques moléculaires très différentes au sein du réseau (31). Les chaînes appartenant entièrement au réseau, aussi appelées chaînes **élastiques**, relaxent plus rapidement et généralement de manière non exponentielle, tandis que les chaînes partiellement réticulées (pendantes) ou libres, aussi appelées **chaînes non-élastiques** ou **défauts de réticulation**, présentent une relaxation exponentielle plus lente. La Figure **IV.3** montre ainsi, d'une manière schématique, le signal de relaxation d'un réseau réel dans lequel les trois populations de chaîne peuvent être identifiées.

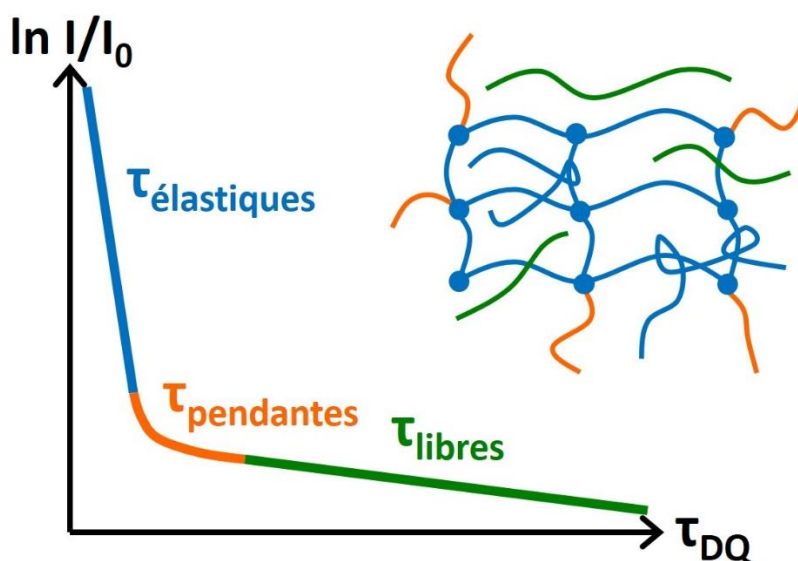


Figure IV.3: Allure schématique du signal de relaxation pour un réseau polymère réel dans lequel on distingue les domaines temporels de relaxation des chaînes élastiques, pendantes et libres au sein de ce matériau.

Il est important de mentionner que la RMN-DQ identifie des chaînes liées par des nœuds de réticulations chimiques (covalents) et des chaînes comportant des enchevêtrements physiques comme étant toutes les deux des chaînes élastiquement liées dans le réseau. De ce fait, le module mécanique élastique E peut être alors détaillé par la somme de l'apport des nœuds chimiques et des enchevêtrements sur ce module selon l'équation suivante :

$$E = E_{\text{covalent}} + E_{\text{enchevêtrement}} = \frac{3\rho RT}{(v_C + v_e)} \quad (\text{Equation IV.4})$$

Avec v_e la densité des enchevêtrements physiques.

De plus, il a été montré que les défauts de réticulation peuvent agir comme des diluants ou plastifiants *mécaniques*, sans contribuer davantage à l'élasticité des matériaux et donc à la densité des chaînes élastiquement actives (32). Donc, il peut être considéré que ce sont les chaînes élastiques qui assurent quasiment les propriétés macroscopiques mécaniques des polymères réticulés. La technique RMN DQ permet d'identifier et de quantifier précisément la topologie des polymères réticulés, notamment leur densité des nœuds de réticulation des chaînes élastiques via D_{res} ainsi que le pourcentage des chaînes non-élastiques. La RMN-DQ est donc une technique très intéressante pour mieux comprendre l'effet de la structure moléculaire de ces polymères sur leurs propriétés fonctionnelles macroscopiques.

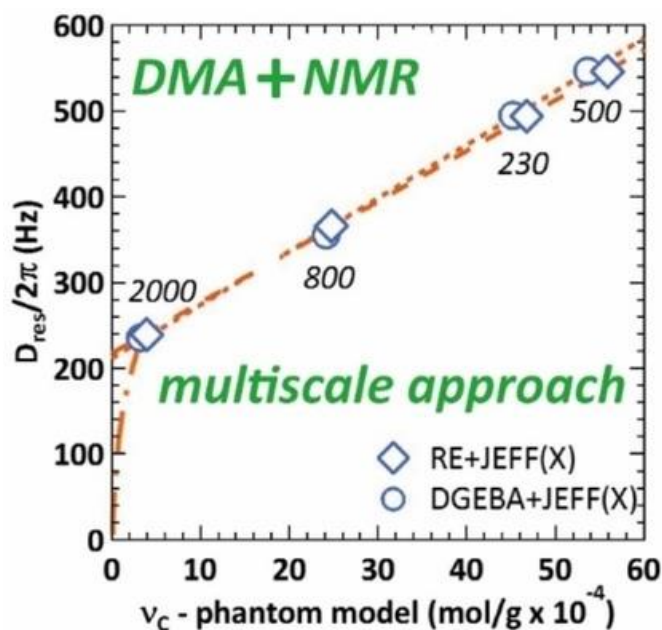
IV.4. Influence de la structure chimique sur le comportement thermo-mécanique des résines Resorcinol/Jeffamines



Multiscale Network Structure Analysis by Time Domain ^1H DQ NMR and DMA of Resorcinol Diglycidyl Ether-Jeffamine Matrices

Nour Mattar, Estelle Renard, Valérie Langlois & Agustín Rios de Anda

Keywords: Biopolymers, Resorcinol Diglycidyl Ether, Time Domain ^1H Double Quantum NMR, network morphology, mechanical properties



IV.4.1. Abstract

Epoxy-amine networks have found their way in everyday and technical applications for the past several years. Special attention on biosourced monomers has increased for sustainable development applications. This work investigates the influence of the chemical structure on the thermomechanical behavior of biosourced epoxy-based matrices through a multiscale approach. Resorcinol Diglycidyl Ether (RE) was hardened with Jeffamines (molecular weights $M_w \approx 230, 500, 800,$ and $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Bisphenol A Diglycidyl Ether (DGEBA) was also studied for

comparison. By combining Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Time Domain Nuclear Magnetic Resonance (NMR), it was proven that the difference in the chemical structure of Jeffamines yielded matrices with distinct network morphologies, influencing the behavior of the matrices. A linear relationship between the crosslink densities probed by DMA and Time NMR was observed, demonstrating a direct influence of the network structure at the molecular level with the obtained macroscopic properties. It was demonstrated that physical entanglements in these matrices act as mechanical reinforcements. This work shows a novel and robust multiscale experimental approach allowing to understand key structure-property relationships for epoxy-amine thermosets.

IV.4.2 Introduction

For the past half-century, epoxy resins have been extensively used for commodity usages,^[1-6] and when reinforced with fibers of various natures, as technical materials.^[7] This is due to their excellent thermal and mechanical properties when compared to their density as these materials are capable to form condensed networks by reacting with numerous functional chemical groups such as amines,^[1,2,8,9] yielding high performance matrices.^[3,6] To date though, epoxy monomers are almost totally obtained from fossil resources, so there is an increasing interest in replacing them by biosourced ones. It has to be kept in mind that one of the most important challenges of developing biosourced resins is that they must have comparable mechanical properties to those currently available. Furthermore, to make them competitive, the cost of such materials must not exceed those of conventional composites by orders of magnitude. During the past years, various works have been undertaken in this field, in particular those related to the formulation of partially bio-based matrices with biosourced epoxy monomers, amongst them aromatic molecules such as Resorcinol Diglycidyl Ether (RE).^[10-13] This biosourced epoxy is already a marketable product widely used in the industry. It can be obtained from catechins by fermentation or, more commonly from glucose,^[14] hence its renewable nature. Moreover, RE has a similar chemical structure to Bisphenol A Diglycidyl Ether (DGEBA) which is the most used petrosourced epoxy in industry to produce thermosets.

For biosourced thermosets, in most cases, as with petrosourced matrices, the glass transition temperature T_g and the mechanical properties such as their Young's E and Elastic E' moduli, their toughness, and their impact and fatigue resistance have been studied.^[10-13] Moreover, it is well known that the thermosets matrix crosslink density plays a prominent role on their thermal and mechanical behavior.^[3,15,16] Seldom though, the relationship between the thermomechanical properties and the inner chemical and crosslink network density has been investigated.

As such, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) has been extensively used to study the thermomechanical properties of epoxy resins through a macroscopic approach and has been considered as an essential characterization technique in polymer science, as it permits the

characterization of the main α relaxation temperature T_α (i. e. analogous to the glass transition temperature T_g) the Elastic modulus E' , and the mechanical crosslink density ν_c among other polymer properties.^[3,15-17] However, this technique cannot probe the structure of a material at the molecular level. In this regard, Time Domain ^1H Double Quantum (DQ) NMR has been proven as a powerful technique to investigate the intrinsic morphology of crosslinked polymers. It has been successfully used to characterize elastomeric-like materials such as natural and synthetic rubbers, PDMS, and other elastomers, as well as the influence of chemical modifications, variation of crosslink density, and aging on such materials.^[18-37] So far in the literature for studying thermosetting resins, ^1H DQ NMR has been considered only by Valentín et.al.,^[38] where the curing of epoxy resins was investigated, and by of Alam et.al.^[39] in which heterogeneous molecular dynamics in epoxy networks were highlighted using this technique. Nevertheless, these investigations did not address in detail the influence of the materials structure on their macroscopic functional properties. In that regard, ^1H DQ has been successfully used in combination with DMA measurements, to study Poly(trimethylene carbonate) (PTMC)^[40,41] and Eugenol-based networks.^[42] Both polymers are highly crosslinked materials with both investigations successfully demonstrated a good agreement between the materials network structure and their macroscopic properties. Thus such an experimental approach can be considered not only for elastomers but for several crosslinked polymers, to which their functional properties have been so far described by macroscopic-scale experiments.

This study expands for the first time the robust combination of multiscale techniques to epoxy-amine matrices. Thus, the main goal of this paper is to describe in detail the influence of the amine length and the nature of the epoxy chemical structure on the network structure and thermomechanical properties of such resins. To achieve this, monomers with well-known and very similar chemical structures were considered. As model amine hardeners, Jeffamines with varying molar weights $M_w \approx 230, 500, 800,$ and $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ were considered. Resorcinol Diglycidyl Ether (RE) was the model biosourced epoxy, while Bisphenol A Diglycidyl Ether (DGEBA) was considered for comparison. Both epoxys possess aromatic rings, thus having an analogous chemical structure. This article aims to highlight the interest of conducting a multiscale investigation of partially biosourced epoxy resins, focusing onto how by tailoring their chemical structure, specific functional macroscopic properties can be controlled.

IV.4.3. Results and Discussion

IV.4.3.1. Thermomechanical Analyses

To investigate the influence of the epoxy chemical structure and the Jeffamine length on the thermomechanical behavior of the studied materials, Dynamic Mechanical Analyses (DMA) were undertaken. The obtained thermograms plotting the elastic moduli E' as a function of temperature for all RE+JEFF (X) and DGEBA+JEFF(X) samples are shown in Figures **IV.4-a** and **IV.4-**

b respectively. From these plots, the main α relaxation temperature T_α (*i.e.* analogous to the T_g) and the values of E' measured at $T=T_\alpha+90^\circ\text{C}$ were obtained (Table IV.1).

It is seen from Figure IV.4 and Table IV.1 that T_α decreases when the Jeffamine molecular weight M_w increases. This result was somehow expected.^[43–46] In addition, when comparing RE- and DGEBA-based matrices cured with the same Jeffamine, it is seen that DGEBA+JEFF(X) samples have a slightly higher T_α than the RE+JEFF(X) samples. This might be due to the presence of a second aromatic ring in DGEBA, which would locally rigidify the polymer chains, inducing an increase in T_α .

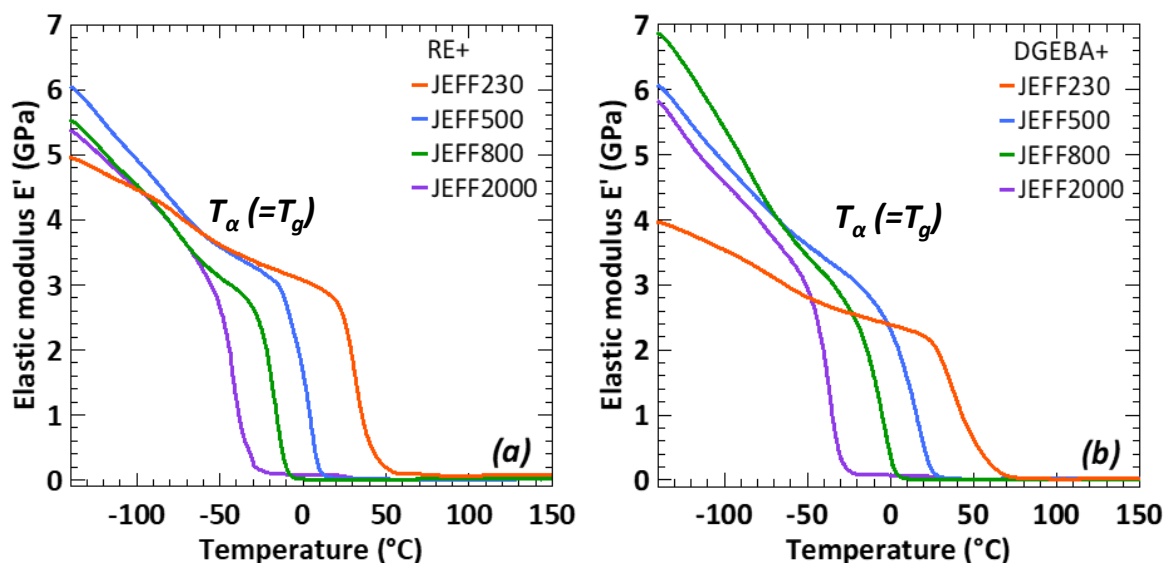


Figure IV.4: Elastic moduli E' as a function of temperature obtained by DMA for (a) RE+JEFF(X) and (b) DGEBA+JEFF(X) matrices.

Moreover, it is clearly observed in Figure IV.4 that the RE+JEFF230 and DGEBA+JEFF230 samples have a lower Elastic modulus E' at the brittle regime below T_α when compared to the rest of the matrices. Furthermore DGEBA+JEFF800 has a higher modulus than DGEBA+JEFF500 in this same regime. For comparison E' values taken at -100°C are listed in Table IV.1. These results are contradictory, as it would be expected that a network having a higher T_α and a shorter hardener would have a larger E' value. To deepen this observation, the crosslink densities ν_{C-DMA} were calculated for all samples according to the phantom model from Equation IV.S.1.1 (Supporting Information) and are listed in Table IV.1. These calculations allow a quantitative measurement of the network structure for all samples.

When comparing RE- and DGEBA-based matrices cured with the same Jeffamine, it is observed that the ν_{C-DMA} values are very similar between them. This can be explained by the fact that RE and DGEBA are relatively similar in size and have analogous chemical structures. This means that, for these studied matrices, the epoxy monomer has little influence on the materials properties when compared to the amine hardeners. Furthermore, when comparing the Jeffamine length,

the calculated v_{C-DMA} values (Table IV.1) show that the RE+JEFF230 and DGEBA+JEFF230 matrices have lower crosslink densities than the RE+JEFF500 and DGEBA+JEFF500 samples. At first sight, these results are contradictory as JEFF230 is shorter than JEFF500, so a higher crosslink density would be expected for the shorter hardener.

Table IV.1: DMA and 1H DQ NMR results obtained for the studied DGEBA/RE+JEFF(X) networks.

DMA						1H DQ NMR		
Epoxy	Jeffamine	T_{α} (= T_g) (°C)	E' @ -100°C (GPa)	E' @ $T_{\alpha} + 90^\circ C$ (MPa)	v_{C-DMA} phantom model (mol/g) $\times 10^4$	$D_{res}/2\pi$ (Hz)	w_{DEF} (%)	n
RE	230	31.0	4.47	18.86	46.77	493.8	11.3	1.32
	500	4.5	4.92	24.39	55.86	545.9	16.8	1.46
	800	-	4.54	9.48	24.73	365.9	36.2	1.64
	2000	-	4.49	1.40	3.93	239.1	18.2	1.70
DGEBA	230	36.9	3.54	20.05	45.19	494.6	3.9	1.22
	500	17.5	4.89	22.63	53.64	546.8	19.9	1.40
	800	-3.8	5.42	8.73	24.17	355.4	37.9	1.54
	2000	-	4.58	1.15	3.25	235.4	23.3	1.61

Moreover for RE+JEFF500, RE+JEFF800, and RE+JEFF2000 (as well as for DGEBA-based matrices cured with these Jeffamines) the crosslink density v_{C-DMA} decreases when the Jeffamines molecular weight M_w increases, which was expected as the distance between two crosslinks increases. As detailed in the Materials and Samples preparation section, JEFF230 does not possess a polyethylene glycol (PEG) oligomer (-O-CH₂-CH₂-)_y when compared to the remaining Jeffamines. It would be possible that JEFF230 would be then more mobile, which would increase its steric effect.^[47] This would provoke that the obtained networks would not be as crosslinked as expected, diminishing the crosslink density and the mechanical macroscopic properties at both the brittle and rubbery regimes. In addition, physical entanglements may be present and their proportion may vary between samples. Such entanglements might contribute also to the observed results. This would be particularly true for the DGEBA+JEFF800 matrix when compared to the DGEBA+JEFF500 sample. By itself, DMA cannot further address this phenomenon as the technique is not able to precisely probe the chemical structure of a polymer as well as the presence of physical entanglements. Thus, 1H DQ NMR measurements were undertaken on all studied materials as this technique is able to probe such structure and entanglements.

IV.4.3.2. Time Domain 1H DQ NMR Characterization

All materials were studied at $T=T_{\alpha}+90^\circ C$ so that they all exhibit the same state of molecular mobility, assuring that the 1H DQ NMR measurements probe solely the materials network

structure. These NMR experiments yield two components as a function of the DQ evolution time τ_{DQ} : the DQ buildup I_{DQ} and the reference decay I_{REF} . I_{REF} represents the signal decay from the polymer whereas I_{DQ} represents the quantitative build-up (i. e. amount) of dipolar interactions between Hydrogens in the network. Figure IV.5 shows such signals obtained for the RE+JEFF230 matrix as an example. The rest of the studied materials exhibited similar plots. The full magnetization of the sample corresponds to the sum of I_{DQ} and I_{REF} , and comprises the response of both the dipolar coupled network (i.e. chemical crosslinks and physical entanglements) and the uncoupled mobile network defects such as dangling or sol (i.e. free) chains. In this case, these fractions are characterized by different types of relaxation behavior. Chains fully belonging to the network relax faster and typically non-exponentially, while non-elastic chains exhibit a slower exponential relaxation.

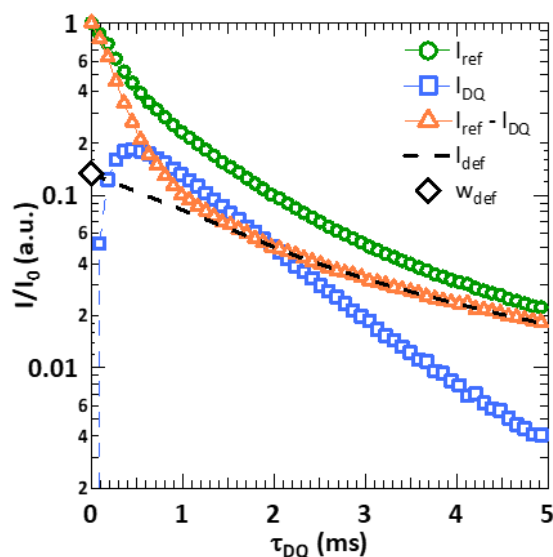


Figure IV.5: 1H DQ NMR I_{REF} , I_{DQ} , $I_{REF} - I_{DQ}$, and I_{DEF} signals obtained for the RE+JEFF230 matrix at $T_{\alpha} + 90$ °C. The contribution from defects I_{DEF} is emphasized in the $I_{REF} - I_{DQ}$ signal as the fraction of the signal with a long relaxation time (dashed black curve). Extrapolation of the I_{DEF} signal to $\tau_{DQ} = 0$ gives the fraction of defects w_{def} .

The I_{nDQ} signal normalization was conducted for all studied samples according to Equation IV.1. Figures IV.6-a and IV.6-b show such I_{nDQ} signals for RE+JEFF(X) and DGEBA+JEFF(X) samples respectively.

Figure IV.6-a shows for RE+JEFF(X) matrices that the I_{nDQ} signal evolves with the Jeffamine molecular weight M_w . The steepest I_{nDQ} signal was found for RE+JEFF500, followed by RE+JEFF230, RE+JEFF800, and RE+JEFF2000. The exact same trend is observed for DGEBA+JEFF(X) samples in Figure IV.6-b. The slope of the I_{nDQ} signal is correlated to the crosslink density ν_c of a material, i.e. as it becomes steeper the crosslink density of a material increases. This means that, qualitatively, RE+JEFF500 and DGEBA+JEFF500 samples have higher ν_c than RE+JEFF230 and

DGEBA+JEFF230. Then for JEFF500-, JEFF800-, and JEFF2000-cured resins, the crosslink density diminishes when the Jeffamine M_w increases. This result is analogous to the one observed by DMA.

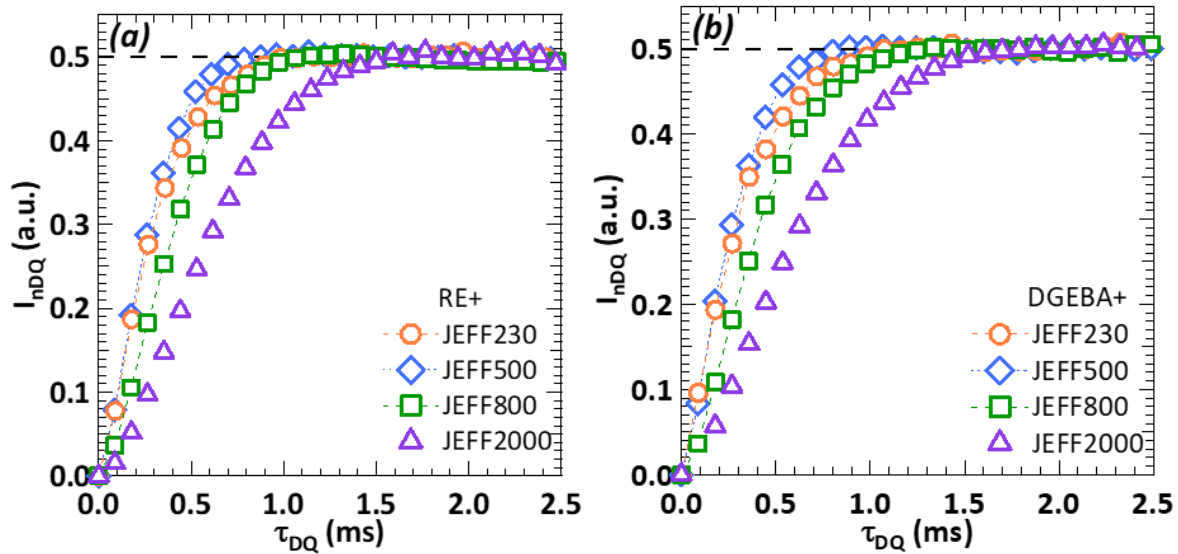


Figure IV.6: I_{nDQ} 1H DQ NMR signals obtained for (a) RE+JEFF(X) and (b) DGEBA+JEFF(X) matrices at $T = T_\alpha + 90^\circ C$.

To deepen and quantify this observation, a further analysis was carried out. DQ NMR experiments give access to the dipolar residual constant D_{res} , which is associated to an average local dynamic segmental orientation parameter and is directly related to the crosslink density ν_C according to Equation IV.5:

$$\nu_C \propto \frac{1}{M_C} \propto k \frac{D_{res}}{D_{stat}} \quad (\text{Equation IV.5})$$

where D_{stat} is the static dipolar coupling constant and k a proportionality factor related to the details of intersegmental motions at the scale of the Kuhn length dependent on the network functionality. The numerical value of D_{res} , related to the network structure, is obtained by fitting the corresponding I_{nDQ} signal up to 0.48 by Equation IV.6.

$$I_{nDQ} = 0.5 \left[1 - \exp(-D_{res} \tau_{DQ})^n \right] \quad (\text{Equation IV.6})$$

where n is the network homogeneity exponent varying between 1 and 2. The closer n is to the value of 2, the more homogeneous the networks are. An example of such a fit is given in Figure IV.7.

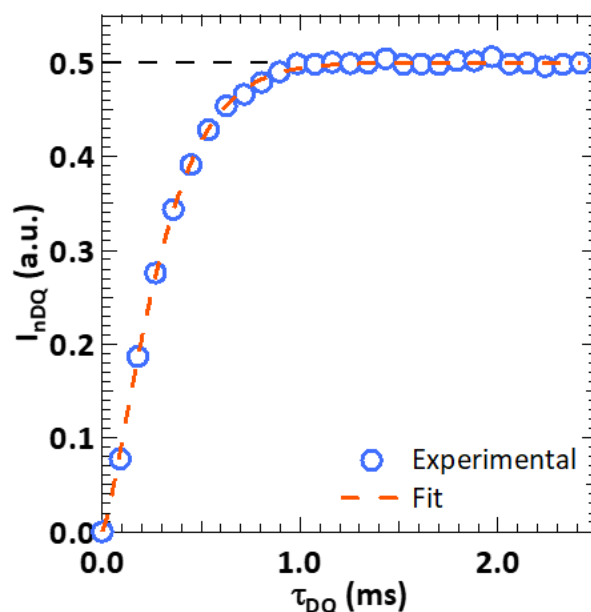


Figure IV.7: I_{nDQ} 1H DQ NMR signal obtained for the RE+JEFF230 matrix at $T_\alpha + 90^\circ C$ fitted by Equation IV.3.

In this work, the values for k and D_{stat} were not obtained, nevertheless these factors should be identical for all samples as their chemical structures and network functionality are analogous. Hence, a quantitative comparison between all studied materials can be undertaken as described in Equation IV.5 by obtaining D_{res} . Then, the D_{res} values were calculated for all samples by fitting the I_{nDQ} signals plotted in Figure IV.6 with Equation IV.6 (Table IV.1). It is seen that D_{res} varies in the same manner as v_{C-DMA} obtained by DMA measurements. Indeed D_{res} is lower for RE+JEFF230 and DGEBA+JEFF230 samples than for RE+JEFF500 and DGEBA+JEFF500 resins.

Then, D_{res} diminishes when the Jeffamine M_W increases. This would mean that the crosslink densities probed by 1H DQ NMR for RE+JEFF230 and DGEBA+JEFF230 are in fact smaller than for RE+JEFF500 and DGEBA+JEFF500. These results confirm and complete the observations made by DMA measurements and highlight the interest in combining 1H DQ NMR with other techniques in order to obtain a multiscale characterization of crosslinked materials. However, 1H DQ NMR is able to expand these observations notably by studying the influence of the Jeffamines chemical structure on the matrices network morphology. To do so, the I_{nDQ} signals shown in Figure IV.6 were plotted as a function of the normalized DQ time $D_{res}\tau_{DQ}$ for RE+JEFF(X) and DGEBA+JEFF(X) matrices in Figures IV.8-a and IV.8-b respectively.

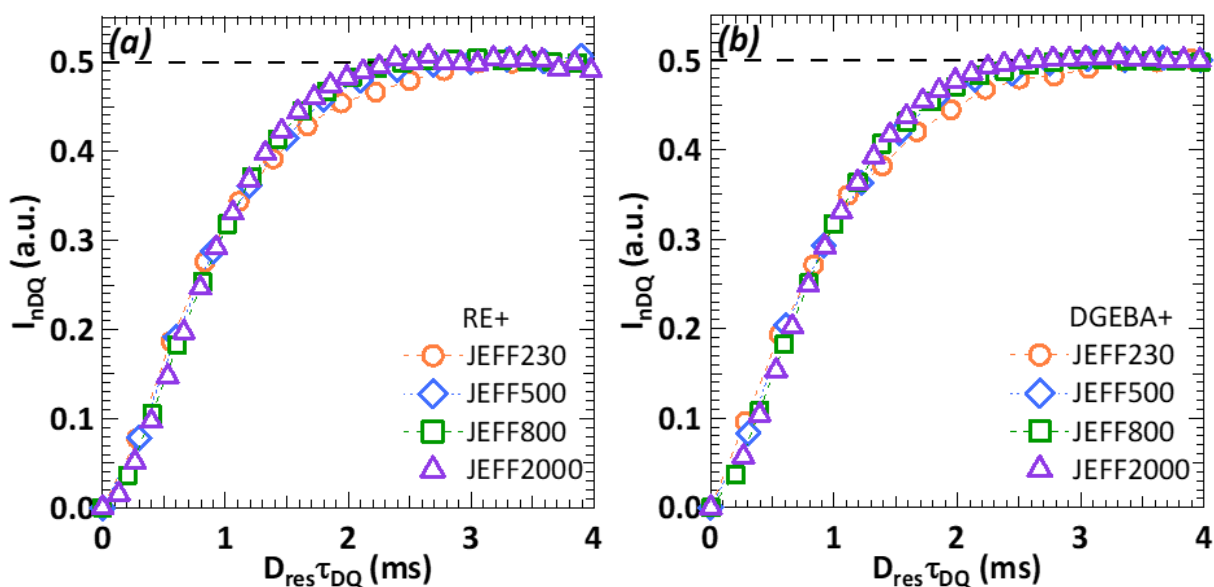


Figure IV.8: I_{nDQ} 1H DQ NMR signals normalized by $D_{res}\tau_{DQ}$ for (a) RE+JEFF(X) and (b) DGEBA+JEFF(X) matrices.

It can be seen in Figure IV.8-a that the I_{nDQ} signals for RE+JEFF500, RE+JEFF800, and RE+JEFF2000 superpose well with each other. This would mean that these materials have the same chemical and physical network structure. On the other hand, the I_{nDQ} signal for RE+JEFF230 does not superpose to the rest. As detailed before from DMA analyses, JEFF230 seems to be more mobile with a higher steric hindrance effect due to the difference in chemical structure (*i.e.* lack of PEG oligomers). Thus JEFF230 would yield a distinct chemical network structure, which is indeed verified by 1H DQ NMR measurements. The exact same trend is observed for DGEBA+JEFF(X) samples in Figure IV.8-b.

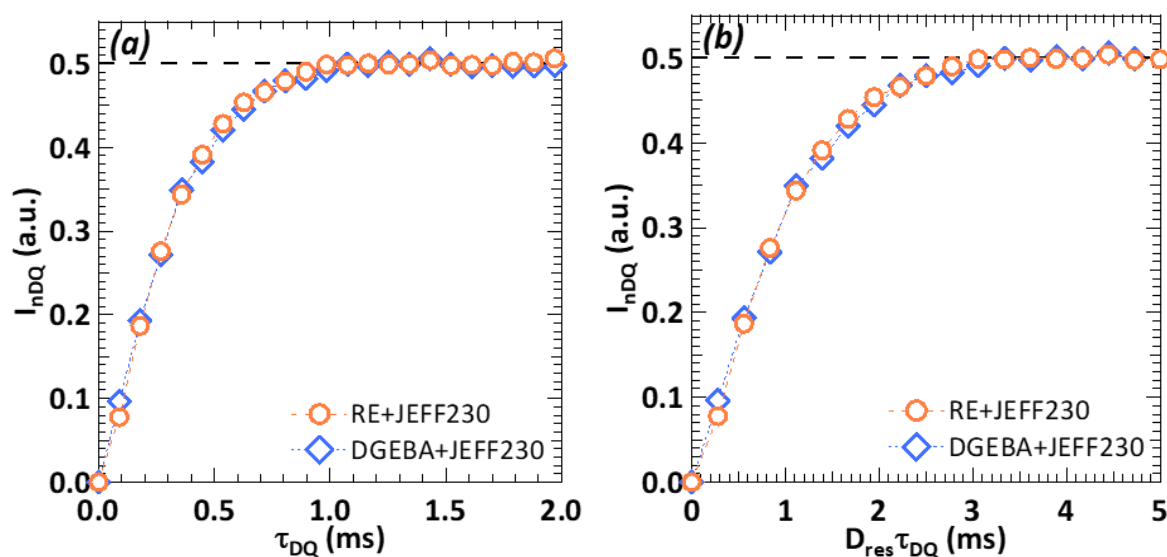


Figure 9: I_{nDQ} 1H DQ NMR signals for RE+JEFF230 and DGEBA+JEFF230 as a function of (a) τ_{DQ} and (b) the normalized time $D_{res}\tau_{DQ}$ respectively.

Then the influence of the epoxy chemical structure on the matrices network morphology was studied. Figures **IV.9-a** and **IV.9-b** plot the I_{nDQ} signals for RE+JEFF230 and DGEBA+JEFF230 as a function of τ_{DQ} and the normalized time $D_{res}\tau_{DQ}$ respectively.

Figure **IV.9-a** shows that there is no significant difference in the I_{nDQ} signal slopes for RE+JEFF(X) and DGEBA+JEFF(X) matrices. This is also seen in Table **IV.1** where the D_{res} values, and thus the crosslink density ν_c , for both matrices are very close. Moreover, Figure **IV.9-b** shows that both normalized I_{nDQ} signals superpose well with each other. This would mean that in the case of RE and DGEBA, their difference in chemical structure has little to no influence on the matrices network structure. This can be explained since both epoxy molecules are of similar size and their chemical structure is analogous. It has to be indicated that a similar trend was observed for the remaining matrices.

Subsequently, to expand the matrices structural characterization, the percentage of defects w_{DEF} , corresponding to dangling and free chains in the networks, were obtained (Table **IV.1**). It is seen for both RE-JEFF(X) and DGEBA-JEFF(X) matrices that w_{DEF} increases with Jeffamine M_W from JEFF230 to JEFF800, then it diminishes for JEFF2000. This could be explained by a competition between the formation of a crosslinked network and the steric effect of Jeffamines. It would be possible that when a large fraction of the network is already formed, still uncured epoxy and amine monomers would only be free to react forming either dangling chains or chains not belonging to the formed network. This competition would be then less significant for JEFF2000-cured matrices as this Jeffamine is large enough not to sterically hinder the curing of unreacted monomers, leading to less defects. Furthermore, the network homogeneity factor n , also obtained by ^1H DQ NMR measurements (Table **IV.1**) gets closer to 2 (*i.e.* the network becomes more homogeneous) when the Jeffamines M_W increases. These results lead to conclude that the crosslinked network structure becomes better organized with increasing Jeffamine size.

IV.4.3.3. Multiscale Experimental Approach

Finally in order to link the structural characterization undertaken by ^1H DQ NMR to the macroscopic thermomechanical measurements done by DMA, Figure **IV.10** plots the measured D_{res} as a function of ν_{C-DMA} calculated from the phantom model according to Equation **IV.S.I.1** (Supporting Information).

Figure **IV.10** shows that there is a perfect linear relationship between D_{res} and the crosslink density ν_{C-DMA} for both RE+JEFF (X) and DGEBA+JEFF(X) matrices. This was expected from rubber elasticity theory^[48–55] and can be attributed to both ^1H DQ NMR and DMA being capable of probing the chemical crosslinked network and properly quantify the crosslink density ν_c at different scales.

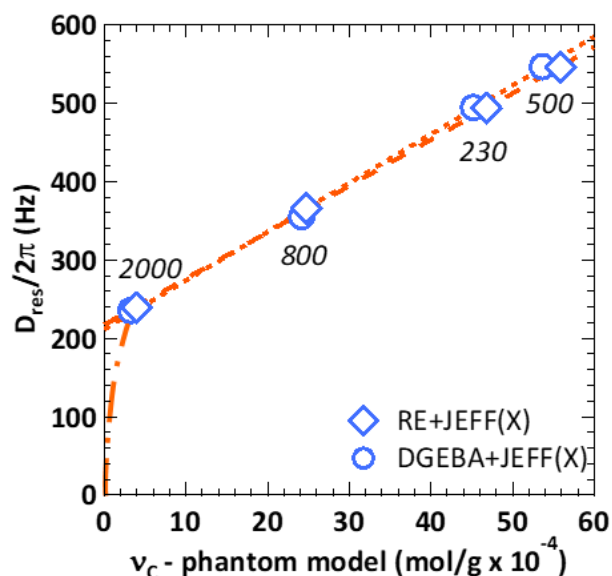


Figure IV.10: D_{res} values obtained by ^1H DQ NMR measurements as a function of DMA ν_{c-DMA} crosslink densities calculated from the phantom model for all RE+JEFF(X) and DGEBA+JEFF(X) matrices. The long-dashed (RE+JEFF(X)) and short-dashed (DGEBA+JEFF(X)) lines are linear fits. The broken-dashed line is an extrapolation to a chemical crosslink value of 0. These lines serve as a guide for the eyes.

According to the rubber elasticity theory,^[50–52] when considering a network purely crosslinked by chemical nodes with no entanglements, the value at the y-intercept of the D_{res} vs ν_c plots should be zero, since the chemical crosslink density of a non-crosslinked polymer would be non-existent. Figure IV.10 shows that for the studied RE+JEFF(X) and DGEBA+JEFF(X) matrices, this is not the case. For the RE+JEFF(X) series the yintercept is of $D_{res-0}=217.41$ Hz whereas for the DGEBA+JEFF(X) series it is of $D_{res-0}=211.60$ Hz. These values are fairly similar between each other, confirming again that both series are analogous to each other structurally. Similar results on nonzero y-intercepts have been found for crosslinked polymers^[34,40–42] and have been attributed to physical entanglements. Indeed, ^1H DQNMR experiments are able to probe and quantify such entanglements as their relaxation times are comparable to the NMR measuring window time (*i.e.* range of microseconds) which is not the case for DMA, as physical entanglements relax faster than the technique measuring window time (*i.e.* 1 Hz = 1s).^[40–42]

Even though it has been proven that the difference in molecular mobility and steric hindrance between JEFF230 and the other Jeffamines explain the difference in crosslink density and network morphology between samples, the presence of physical entanglements might have an influence on the thermomechanical properties of the studied matrices. In the case of thermoplastics and lowly-crosslinked polymers (*i.e.* elastomers), physical chain entanglements act as mechanical reinforcements, increasing the polymers mechanical properties.^[15,16,50] An analogous effect can be thus expected on the studied crosslinked polymers. Indeed, the higher elastic moduli E' values measured at the brittle regime (*i.e.* below T_α at -100°C) for the

RE+JEFF500/800/2000 and DGEBA+ JEFF500/800/2000 matrices compared to RE+JEFF230 and DGEBA+JEFF230 might not only be due to the chemical structure differences between Jeffamines but also by the presence of physical entanglements probed by ^1H DQ NMR. As in the case of thermoplastics and lowly-crosslinked polymers, physical entanglements present in RE+JEFF(X) and DGEBA+ JEFF(X) matrices would act as mechanical reinforcements, thus increasing E' at the brittle regime. This has been observed for Poly(trimethylene carbonate) (PTMC) of varying molecular weights between crosslinks by combining ^1H DQ NMR, DMA and tensile testing experiments.^[40,41] The combination of these techniques showed that the presence of physical entanglements acted as mechanical reinforcements (*i.e.* increase in Elastic E' modulus and elongation at break with constant Young's modulus) for the PTMCs with the largest molecular weights between crosslinks (*i.e.* lowest crosslink densities). In this work, a similar trend is observed and seems to be true for the RE+JEFF2000, DGEBA+JEFF2000 (*i.e.* lowest v_{C-DMA} values), and particularly for DGEBA+JEFF800 samples. In the case of the DGEBA+JEFF800 matrix, the presence of physical entanglements seems to lead to a larger E' value at the brittle regime when compared to the DGEBA+JEFF500 sample as observed by DMA measurements, even though its crosslink density v_{C-DMA} is lower.

IV.4.4. Conclusion

This investigation has demonstrated the relevance of conducting a multiscale experimental approach through Time Domain ^1H DQ Solid State NMR measurements and DMA analyses to study the structure-properties relationship of biosourced Resorcinol Diglycidyl Ether hardened with Jeffamines, with Bisphenol A Diglycidyl Ether considered for comparison. By combining DMA and ^1H DQ NMR it was shown that when the Jeffamines M_W increases, the crosslink density v_C and the percentage of defects w_{DEF} (*i.e.* dangling and free chains) in the obtained resins decrease. Both techniques also highlighted that this was not the case for Jeffamine of $M_W \approx 230 \text{ g.mol}^{-1}$, for which a different trend in thermomechanical behavior was observed. Indeed, this Jeffamine was determined to be more mobile and with a larger steric hindrance effect. These differences induced a lower network crosslink density, leading to a drop on mechanical properties when compared to the other studied matrices. Moreover, ^1H DQ NMR also demonstrated that physical chain entanglements are present in the studied samples and act as physical crosslinks. It was established that such entanglements acted as mechanical reinforcements, increasing the elastic modulus E' at the brittle regime, especially for resins cured with Jeffamines of $M_W \approx 800$ and 2000 g.mol^{-1} . Finally, it was demonstrated that the nature of the epoxy did not have a preponderant influence on the resins properties because Resorcinol Diglycidyl Ether and Bisphenol A Diglycidyl Ether are of similar size and their chemical structure is analogous. To summarize, this work highlights the pertinence of combining both DMA and Time Domain ^1H DQ NMR as the obtained results have allowed a better understanding of epoxy-amine model networks and how their structure can be modified to enhance their macroscopic functional

properties. This approach can be further extended towards applicative and industry-oriented epoxy-amine formulations.

IV.4.5. Supporting Information

IV.4.5.1. experimental section

Materials and Sample preparation

Resorcinol Diglycidyl Ether (RE) and Bisphenol A Diglycidyl Ether (DGEBA) were purchased from Sigma Aldrich. Jeffamines of $M_w \approx 230 \text{ g.mol}^{-1}$ (JEFF230), $M_w \approx 500 \text{ g.mol}^{-1}$ (JEFF500), $M_w \approx 800 \text{ g.mol}^{-1}$ (JEFF800), and $M_w \approx 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ (JEFF2000) were purchased from Sigma Aldrich and Huntsman respectively. The monomers chemical structures are shown in Figure IV.S.I.1 It is noticed that JEFF230 does not possess a polyethylene glycol (PEG) oligomer (-O-CH₂-CH₂-)_y, contrary to JEFF500, JEFF800, and JEFF2000.

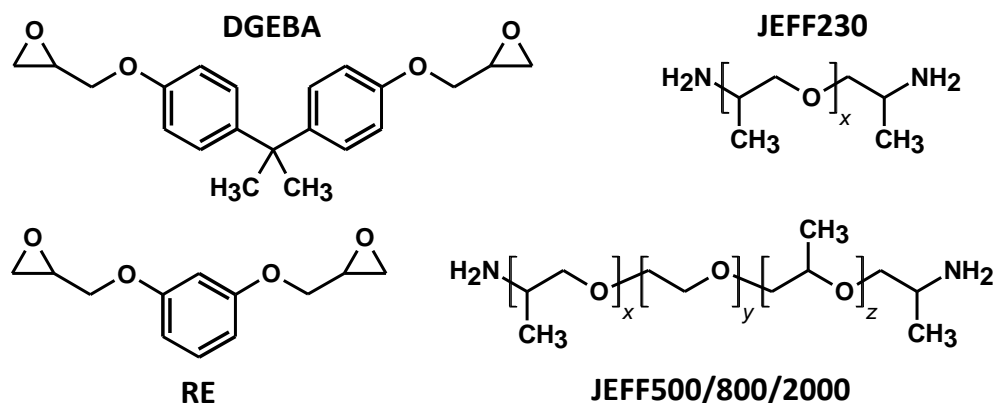


Figure IV.S.I.1: Chemical structures of DGEBA, RE, JEFF230 ($x \approx 2.5$), JEFF500 ($y \approx 9$, $x + z \approx 3.6$), JEFF800 ($y \approx 12.5$, $x + z \approx 6$), and JEFF2000 ($y \approx 39$, $x + z \approx 6$).

Samples were obtained by mixing an epoxy monomer (DGEBA or RE) with the curing agent (Jeffamine) and are named DGEBA+JEFF(X) and RE+JEFF(X), where (X) denotes the average molecular weight of a given Jeffamine. In this work all of the epoxy/amine formulations were prepared in a 1:1 molar ratio of epoxy group to amine active H in the hardener to obtain an optimal stoichiometric cross-linked network. RE (epoxy equivalent weight EEW=222.24 g.eq⁻¹) and DGEBA (EEW=340 g.eq⁻¹) were heated and degassed for 2 hours at 90°C, whereas the curing agents JEFF230 (amine hydrogen equivalent weight AHEW= 57.5 g.eq⁻¹), JEFF500 (AHEW= 132 g.eq⁻¹), JEFF800 (AHEW= 225 g.eq⁻¹) and JEFF2000 (AHEW= 575 g.eq⁻¹) were heated and degassed for 2 hours at 50°C before formulation. Then, to prepare the resins, RE or DGEBA were each mixed with a Jeffamine (*i.e.* 3 g of RE and 1.6 g JEFF230) in a silicon mold of dimensions 3x6 cm² at room temperature. The formulations were mixed by hand using a wooden stirrer until obtaining a homogeneous mixture. Then, the formulations were cured for 2h at 50°C, then for

24h at 150°C. Differential Scanning Calorimetry measurements showed that such a processing method yielded completely cured resins.

IV.4.5.2. Experimental techniques

Dynamic Mechanical Analysis Dynamic

Mechanical Analyses were carried out on a TA Analysis Q850 apparatus operating in single cantilever mode. Samples of dimensions 13x2x17.5 mm³ were studied. These samples were heated from -140 to 180°C with a heating rate of 3°C.min⁻¹ and analyzed with a frequency of 1 Hz and strain of 0.05%. The main α relaxation temperature T_α was obtained from the half-height point of E' drop corresponding to this relaxation [17]. Herein the T_α measured at a frequency of 1 Hz was considered to be equal to the T_g . Furthermore, the crosslinking density ν_{C-DMA} for each resin was calculated according to Equation IV.S.I.1 [16].

$$\nu_{C-DMA} = \frac{E'}{\phi RT f} \quad (\text{Equation IV.S.I.1})$$

where E' is the elastic modulus measured at the rubbery regime taken at $T_\alpha + 90^\circ\text{C}$, R is the ideal gas constant = 8.314 J.mol⁻¹K⁻¹, $T = T_\alpha + 90^\circ\text{C}$ to match the 1H DQ measurements, f is the network functionality which for all of the studied samples is of 3, and ϕ is a factor linked to the network model. In this work, ν_{C-DMA} was calculated from Equation IV.S.I.1 according to the phantom model, where $\phi = f - 2/f$, as it best describes crosslinked polymers in the elastomeric regime [49–52].

IV.4.5.3. Time Domain 1H DQ Solid State NMR

Time Domain ¹H Double Quantum DQ measurements were done on a Bruker Avance III 400 NMR equipped with a 5 mm ¹H solenoid static probe. These experiments are based on Baum-Pines pulse sequences [19,20] optimized by Saalwächter [21-26, 29-32,36]. As it has been previously described [40,42], in order to properly get access to the network structure, DQ experiments must be carried out at a temperature where the molecular motions probed by this technique must be effective in the fast motion regime. For most polymer materials this truly elastic domain is found at temperatures equal or beyond $T_g + 90^\circ\text{C}$ [16,50,51]. Thus, in this work, all of the samples were studied at $T = T_\alpha + 90^\circ\text{C}$, ensuring that they were all tested at the same state of molecular mobility in the temperature-independent regime of ¹H DQ NMR measurements. Samples were milled on a SPEX SamplePrep Freezer/Mill 6770 cryomiller under liquid nitrogen with a cooling cycle of 10 minutes and a milling time of 2 minutes, then put in glass tubes and inserted in the 5 mm ¹H solenoid static probe, where they were gradually heated up to $T = T_\alpha + 90^\circ\text{C}$. The temperature was let to stabilize during one hour before the analyses.

IV.4.6. Acknowledgements

The authors are grateful towards the I-SITE Future program for funding Nour Mattar PhD thesis, and towards Cédric Lorthioir for sharing the ^1H DQ NMR pulse sequence program used in this work.

IV.4.7. References

- [1] R. Wang, S. Zheng, Y. Zheng, *Polymer matrix composites and technology 1st ed.*, Woodhead Publishing, Cambridge, **2011**.
- [2] C. Barrere, F. D. Maso, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **1997**, *52*, 317–335.
- [3] W. Grellmann, S. Seidler, *Polymer Testing 2nd ed.*, Carl Hanser Verlag, Munich, **2013**.
- [4] M. Kothmann, M. Ziadeh, G. Bakis, A. Rios de Anda, J. Breu, V. Altstädt, *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 4845–4849.
- [5] M. Kothmann, R. Zeiler, A. Rios de Anda, A. Brückner, V. Altstädt, *Polymer* **2015**, *60*, 157–163.
- [6] M. Kothmann, A. Rios de Anda, A. Köppel, R. Zeiler, G. Tauer, Z. Zhang, V. Altstädt in *Processing of Polymer Nanocomposites 1st ed.* (Ed: S. Kenig), Carl Hanser Verlag, Munich, **2019**, 121.
- [7] G. Ehrenstein, *Faserverbund-Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, Munich, **2006**.
- [8] C. Tyberg, M. Sankarapandian, K. Bears, P. Shih, A. Loos, D. Dillard, J. McGrath, J. Riffle, U. Sorathia, *Constr. Build. Mater.* **1999**, *13*, 343–353.
- [9] M. Gilbert, *Brydson's Plastics Materials*, Elsevier Science, London, 2016.
- [10] S. Ma, T. Li, X. Liu, J. Zhu, *Polym. Int.* **2016**, *65*, 164–173.
- [11] G. Roudsari, A. Mohanty, M. Manjusri, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 9528–9541.
- [12] C. Aouf, H. Nouailhas, M. Fache, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1185–1195. [13] A. Maiorana, S. Spinella, R. Gross, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1021–1031.
- [14] C. Gioia, M. Banell, M. Vannini, A. Celli, M. Colonna, D. Caretti, *Eur. Polym. J.* **2015**, *73*, 38–49.
- [15] G. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics*, Carl Hanser Verlag, Munich, **2004**.
- [16] J.-L. Hallary, F. Lauprêtre, L. Monnerie, *Polymer Materials, Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2010**.
- [17] A. Rios de Anda, L.-A. Fillot, D. Long, P. Sotta, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43457.
- [18] Y.-S. Yen, A. Pines, *J. Chem. Phys. Part II* **1983**, *78*, 3579–3582.
- [19] J. Baum, M. Munowitz, A. Garroway, A. Pines, *J. Chem. Phys.* 1985, *83*, 2015–2025.
- [20] J. Baum, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7447–7454.
- [21] K. Saalwächter, P. Ziegler, O. Spyckerelle, B. Haidar, A. Vidal, J. Sommer, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3468–3482.
- [22] K. Saalwächter, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 454–464.

- [23] K. Saalwächter, F. Kleinschmidt, J. Sommer, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8556–8568.
- [24] K. Saalwächter, B. Herrero, M. López-Manchado, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9650–9660.
- [25] K. Saalwächter, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *51*, 1–35.
- [26] W. Chassé, S. Schlögl, G. Riess, K. Saalwächter, *Soft Matter* **2013**, *9*, 6943–6954.
- [27] J. Valentín, I. Mora-Barrantes, J. Carretero-González, M. López-Manchado, P. Sotta, D. Long, K. Saalwächter, *Macromolecules* **2010**, *43*, 334–346.
- [28] M. Mansilla, J. Valentín, M. López-Manchado, A. González-Jiménez, A. Marzocca, *Eur. Polym. J.* **2016**, *81*, 365–375.
- [29] C. Lorthioir, S. Randriamahefa, B. Deloche, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 224903.
- [30] C. Lorthioir, B. Deloche, *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 1841.
- [31] K. Saalwächter, A. Heuer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3291–3301.
- [32] F. Vaca-Chávez, K. Saalwächter, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1560–1569.
- [33] E. Gjersing, S. Chinn, J. Giuliani, J. Herberg, R. Maxwell, E. Eastwood, D. Bowen, T. Stephens, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4953–4962.
- [34] A. Vieyres, R. Pérez-Aparicio, P.-A. Albouy, O. Sanseau, K. Saalwächter, D. Long, P. Sotta, *Macromolecules* **2013**, *46*, 889–899.
- [35] J. Giuliani, E. Gjersing, S. Chinn, T. Jones, T. Wilson, C. Alviso, J. Herberg, M. Pearson, R. Maxwell, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12977–12984.
- [36] B. Gabrielle, C. Lorthioir, F. Lauprêtre, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12392–12400.
- [37] R. Pérez-Aparicio, A. Vieyres, P.-A. Albouy, O. Sanseau, L. Vanel, D. Long, P. Sotta, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8964–8972.
- [38] M. Martín-Gallego, A. González-Jiménez, R. Verdejo, M. López-Manchado, J. Valentín, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 1324–1332.
- [39] T. Alam, B. Jones, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2019**, *57*, 1143–1156.
- [40] B. Van Bochove, S. Spoljaric, J. Seppälä, P. Sotta, A. Rios de Anda, *ACS Appl. Polym. Mat.* **2019**, *1*, 1811–1820.
- [41] B. Van Bochove, S. Spoljaric, J. Seppälä, A. Rios de Anda, *Polym. Test.* **2020**, *90*, 106740.
- [42] A. Rios de Anda, P. Sotta, T. Modjinou, V. Langlois, D.-L. Versace, E. Renard, *Macromolecules* **2020**, *53*, 2187–2197.
- [43] C. G'Sell, G. McKenna, *Polymer* **1992**, *33*, 2103–2113.
- [44] L. Shan, K. Verghese, C. Robertson, K. Reifsnider, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 2815–2819.
- [45] K. Parker, R. Schneider, R. Siegel, R. Ozisik, J. Cabanelas, B. Serrano, C. Antonelli, J. Baselga, *Polymer* **2010**, *51*, 4891–4898.
- [46] D. Knorr, J. Yu, A. Richardson, M. Hindenlang, I. McAninch, J. L. Scala, J. Lenhart, *Polymer* **2012**, *53*, 5917–5923.
- [47] J. Brandrup, E. Immergut, E. Grulke, A. Abe, D. Bloch, *Polymer Handbook Vol. 7*, John Wiley & Sons, New York, **1989**.
- [48] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.

- [49] H. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1039–1049.
- [50] L. Landau, E. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Pergamon Press, Oxford, **1970**.
- [51] L. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Claredon Press, Oxford, **1975**.
- [52] D. Long, P. Sotta, in *Modeling of Soft Matter* (Eds.: M-C. T. Calderer, M. E. Terentjev), Springer, New York, **2005**, 205.
- [53] P. Flory, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 5720–5729.
- [54] P. Flory, *Polymer* **1979**, *20*, 1317–1320.
- [55] Y. Akagi, J. Gong, U. Chung, T. Sakai, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1035–1040.

IV.5.Conclusion

La RMN du Solide est une technique très intéressante dans la science des polymères, comme le montre l'augmentation constante du nombre de publications au cours de la dernière décennie. Grâce aux améliorations en continue de l'instrumentation et de la conception des séquences d'impulsions, la spectroscopie RMN du Solide est devenue un outil indépendant, et primordiale, pour élucider les informations structurelles et dynamiques des polymères.

Les propriétés macroscopiques des époxydes réticulées telles que la dureté, la résistance au choc, la fragilité et l'élasticité, sont intrinsèquement liées aux morphologies structurales de ces systèmes. Il est donc important de caractériser cette morphologie finement. La technique de spectroscopie RMN Double Quanta (RMN-DQ), qui jusqu'à présent n'était utilisée que pour caractériser des élastomères, s'est avéré être un excellent outil de caractérisation des réseaux époxy/amine. Quatre réseaux à base de résorcinol réticulés par quatre différents agents de réticulations (masse molaire différentes) de la famille des Jeffamines, ont été choisis pour être analysés et comparés avec leur analogue à base de DGEBA. Tout d'abord, les réseaux ont été caractérisés par DMA, qui montre que dans les deux types de réseaux époxy, T_{α} augmente avec la diminution de la masse molaire de l'agent réticulant. Par contre, contre toute attente, les modules élastiques dans le domaine vitreux et leur densité de réticulation des résines avec Jeffamine 230 sont plus faibles que ceux des résines avec les Jeffamines de masses molaires plus grande. En combinant les résultats obtenus par DMA et par RMN-DQ par une approche multi-échelles, nous avons démontré que la variation du module élastique et de la T_{α} sont directement corrélés à la structure chimique et à la densité des nœuds de réticulation des réseaux. De plus, cette approche a montré que la présence des enchevêtrements physiques améliore les propriétés mécaniques en augmentant le module élastique dans le domaine vitreux. Nous pouvons ainsi conclure que la RMN du Solide est une technique complémentaire et très pertinente pour caractériser les matériaux polymères réticulés comme des résines époxy/amine.

IV.6. Références

1. Hu, B. Manipulations des interactions dipole-dipole en RMN de l'état solide. Université Lille 1 - Sciences et Technologies, **2009**.
2. Addad, J. P. C. NMR and fractal properties of polymeric liquids and gels. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1993**, 25(1-3), 1–316.
3. Saalwachter, K. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007**, 51(1), 1–35.
4. Brereton, M. G. NMR transverse relaxation function calculated for constrained polymer chains: application to entanglements and networks. *Macromolecules* **1990**, 23(4), 1119–1131.
5. Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H.W. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, **2012**.
6. McBrierty, V. J.; Douglass, D. C. Recent advances in the NMR of solid polymers. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* **1981**, 16(1), 295–366.
7. McBrierty, V. J.; Douglass, D. C. Nuclear magnetic resonance of solid polymers. *Physics Reports* **1980**, 63(2), 61–147.
8. Kimoto, H.; Tanaka, C.; Yaginuma, M.; Shinohara, E.; Asano, A.; Kurotsu, T. Pulsed NMR Study of the Curing Process of Epoxy Resin. *Analytical Sciences* **2008**, 24(7), 915–920.
9. Patel, J. P.; Hsu, S. L. Development of low field NMR technique for analyzing segmental mobility of crosslinked polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2018**, 56(8), 639–643.
10. Banks, L.; Ellis, B. Broad-line NMR studies of molecular motion in cured epoxy resins. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, 20(6), 1055–1067.
11. Fry, C. G.; Lind, A. C. Determination of Cross-Link Density in Thermoset Polymers by Use of Solid-State ^1H NMR Techniques. *Macromolecules* **1988**, 21(5), 1292–1297.
12. Martin-Gallego, M.; González-Jiménez, A.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M. A.; Valentin, J. L. Epoxy resin curing reaction studied by proton multiple-quantum NMR. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, 53(18), 1324–1332.
13. Saalwächter, K. *Multiple-Quantum NMR Studies of Anisotropic Polymer Chain Dynamics. Modern Magnetic Resonance*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing AG, **2017**.
14. Shankar, R. *Pulse Design in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance - study and design of dipolar recoupling experiments in spin -1/2 nuclei*. Faculty of Science, Aarhus University, **2016**.
15. Sotta, P.; Deloche, B. Uniaxiality induced in a strained poly(dimethylsiloxane) network. *Macromolecules* **1990**, 23(7), 1999–2007.
16. Sotta, P.; Fülber, C.; Demco, D. E.; Blümich, B.; Spiess, H. W. Effect of Residual Dipolar Interactions on the NMR Relaxation in Cross-Linked Elastomers. *Macromolecules* **1996**, 29(19), 6222–6230.

17. Ball, R. C.; Callaghan, P. T.; Samulski, E. T. A simplified approach to the interpretation of nuclear spin correlations in entangled polymeric liquids. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, 106(17), 7352–7361.
18. Saalwächter, K. An Investigation of Poly(dimethylsiloxane) Chain Dynamics and Order in Its Inclusion Compound with γ -Cyclodextrin by Fast-MAS Solid-State NMR Spectroscopy. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23(4), 286–291.
19. Saalwächter, K. Methyl groups as local probes for polymer dynamics as investigated by ^1H double-quantum magic-angle spinning NMR spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **2002**, 362(3-4), 331–340.
20. Fechete, R.; Demco, D. E.; Blümich, B. Chain orientation and slow dynamics in elastomers by mixed magic-Hahn echo decays. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 118(5), 2411–2421.
21. Hahn, E. L. Spin Echoes. *Physical Review* **1950**, 80(4), 580–594.
22. Carr, H. Y.; Purcell, E. M. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Physical Review* **1954**, 94(3), 630–638.
23. Cohen-Addad, J.P.; Schmit, C. Nuclear magnetic resonance approach to fractal chain structure in molten polymers and gels: Characterization method of the spin-system response. *Polymer* **1988**, 29(5), 883-893.
24. Baum, J.; Pines, A. NMR studies of clustering in solids. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108(24), 7447–7454.
25. Besghini, D.; Mauri, M.; Simonutti, R. Time Domain NMR in Polymer Science: From the Laboratory to the Industry. *Applied Sciences* **2019**, 9(9), 1801.
26. Goldman, M. Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids. Oxford University Press: Oxford, UK, **1988**.
27. Vieyres, A.; Pérez-Aparicio, R.; Albouy, P.-A.; Sanseau, O.; Saalwächter, K.; Long, D. R.; Sotta, P. Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Technique. *Macromolecules* **2013**, 46, 889–899.
28. Kuhn, W.; Grün, F. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Z.*, **1942**, 101, 248–271.
29. Acosta, R. H.; Vega, D. A.; Villar, M. A.; Monti, G. A.; Vallés, E. M. Double Quantum NMR Applied to Polymer Networks with Low Concentration of Pendant Chains. *Macromolecules* **2006**, 39(14), 4788–4792.
30. Vega, D. A.; Gómez, L. R.; Roth, L. E.; Ressia, J. A.; Villar, M. A.; Vallés, E. M. Arm Retraction Potential of Branched Polymers in the Absence of Dynamic Dilution. *Physical Review Letters* **2005**, 95(16), 166002.
31. Saalwächter, K.; Kleinschmidt, F.; Sommer, J.-U. Swelling Heterogeneities in End-Linked Model Networks: A Combined Proton Multiple-Quantum NMR and Computer Simulation Study. *Macromolecules* **2004**, 37(23), 8556–8568.

32. Campise, F.; Agudelo, D. C.; Acosta, R. H.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; Monti, G. A.; Vega, D. A. Contribution of Entanglements to Polymer Network Elasticity. *Macromolecules* **2017**, 50(7), 2964–2972.

Conclusion générale

Les préoccupations mondiales concernant les questions environnementales et sanitaires ont entraîné une croissance considérable des matériaux durables. Cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte et plus précisément dans le développement des résines biosourcées. Nous avons développé au cours de ce travail de nouveaux composites à partir de matrices époxy/amine thermodurcissables renforcées par des fibres de carbone recyclées afin de proposer une alternative plus respectueuse de l'environnement aux matériaux actuellement utilisés.

La première partie a porté sur la synthèse des agents réticulants diamminés à partir de synthons issus de la biomasse, l'eugénol et le D-Limonène par des réactions de type thiol-ène. Ces durcisseurs ont ensuite été formulés avec un précurseur époxy biosourcé commercial le diglycidyl éther de résorcinol, RE. Pour étudier l'influence de la structure chimique de la diamine, nous avons également choisi une diamine aliphatique, HMDA, qui peut maintenant également être produite à partir de la biomasse. La résine commerciale pétrosourcée DGEBA a été réticulée avec le HMDA pour servir comme résine «modèle» afin de positionner les propriétés des trois nouvelles résines (RE/DA-LIM, RE/DA-AE et RE/HMDA) par rapport à celle-ci. Les différents matériaux biosourcés présentent de bonnes performances thermiques (résistance thermique supérieure à 200°C, $T_g > 90^\circ\text{C}$) et mécaniques avec des valeurs de modules de flexion comprises entre 2 et 3 GPa et une ténacité supérieure à celle de la résine modèle. Les caractéristiques obtenues pour les résines 100% biosourcées sont du même ordre de grandeur, voir supérieures à celles obtenues pour la résine à base de DGEBA. Ces propriétés élevées sont dues à la structure chimique de l'époxy et du durcisseur. Elles sont en particulier induites par la présence ou non de cycles aromatiques au sein du matériau réticulé et par la flexibilité du réseau. Les deux résines RE/DA-LIM et RE/DA-AE présentent d'excellentes propriétés de ténacité bien supérieures à la résine pétrosourcée, combinant ainsi à la fois haute résistance et ténacité. La chimie étant bien maîtrisée nous avons ensuite préparé ces monomères en grande quantité afin de passer à l'échelle pilote en ce qui concerne l'élaboration des composites. Le diagramme de Kiviat (Figure 1) permet de représenter les principales propriétés étudiées des 4 résines obtenues. Bien que la résine biosourcée RE/DA-LIM possède la plus basse T_g , elle présente le meilleur compromis entre propriétés thermiques et mécaniques avec le K_{IC} le plus élevé, un module de flexion supérieur ou égal à celui de la résine pétrosourcée et un THR assez bas.

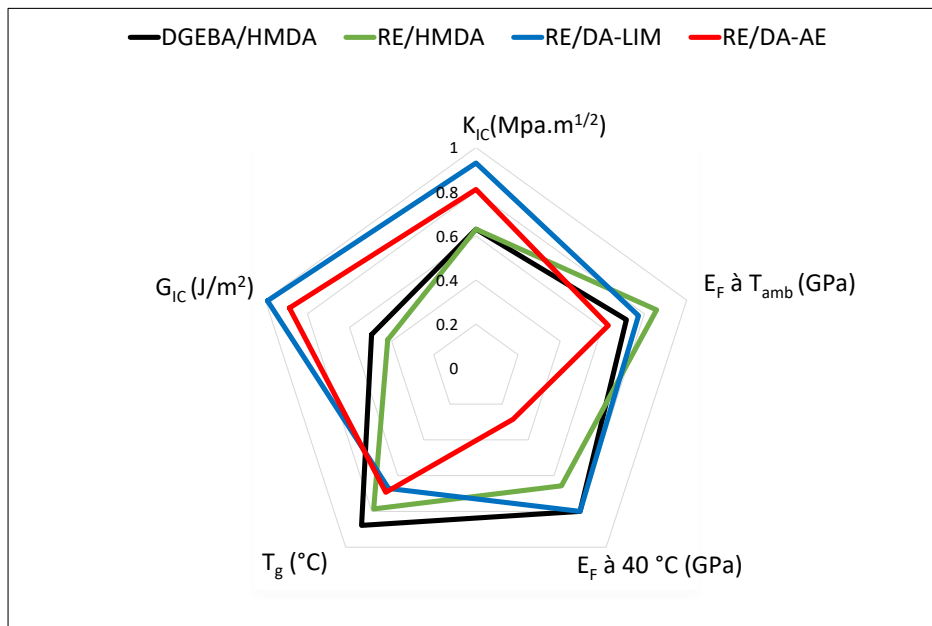


Figure 1: Diagramme de Kiviat représentant quelques propriétés étudiées des quatre résines obtenues.

La deuxième contribution de ce travail concerne le renforcement de résines étudiées par des fibres de carbone recyclées *via* le procédé VARI. Deux types de fibres recyclées ont été employés : des fibres de carbone directement utilisées après pyrolyse et des fibres de carbone traitées chimiquement après pyrolyse. Les résultats mécaniques (traction, compression, flexion trois-points) ont montré de meilleures performances pour les composites entièrement biosourcés par rapport aux composites à base de HMDA. Le diagramme de Kiviat (Figure 2) permet de représenter les trois propriétés mécaniques étudiées des 4 composites obtenus. Le composite biosourcé RE/DA-AE, possède les modules de traction et de compression les plus élevées, suivie de RE/DA-LIM qui présente le meilleur module de flexion. Ce comportement est principalement dû à une meilleure adhésion entre les résines d'origine biosourcée et les fibres de carbone recyclées. Les fibres brutes sont aussi utilisées pour renforcer les résines biosourcées. Bien que les composites obtenus présentent un bon comportement mécanique, les modules et les contraintes sont plus faibles que ceux des composites avec les fibres traitées. Ceci peut être attribué au plus grand taux de porosité dans les composites préparés avec les fibres brutes.

Ce travail a permis de montrer la faisabilité et la pertinence d'étudier et d'obtenir des composites à faible empreinte carbone basés sur des résines époxy/amine entièrement biosourcées renforcées par des fibres de carbone recyclées.

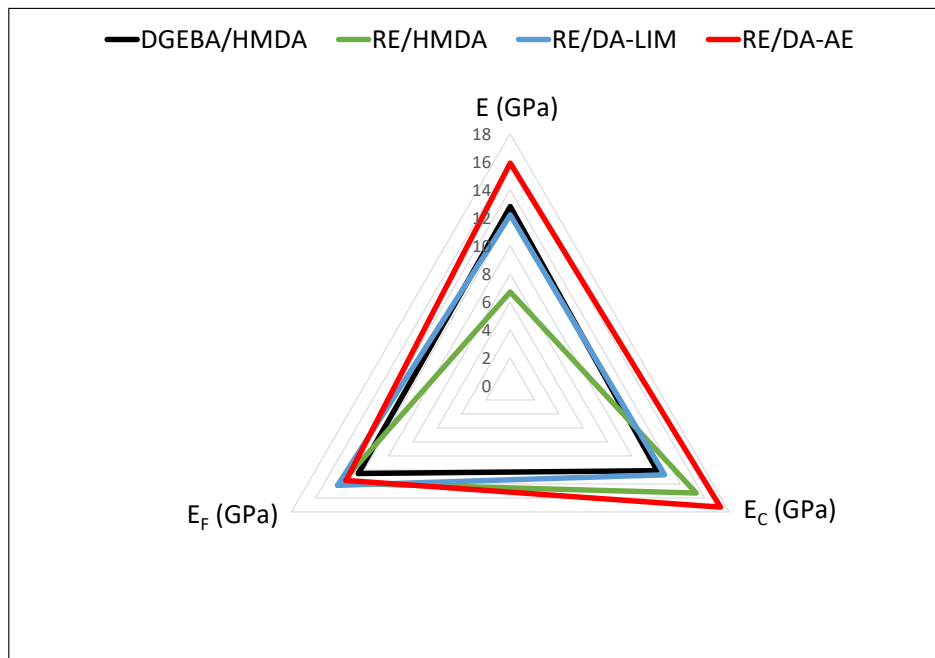


Figure 2: Diagramme de Kiviat représentant les modules de traction, compression et flexion des composites obtenus avec des fibres de carbone recyclées.

La dernière partie de cette thèse a permis de mieux comprendre l'influence de la structure chimique des monomères et des agents réticulants sur le comportement thermo-mécanique des résines thermodurcissables grâce à la combinaison de la RMN ^1H DQ et de la DMA. Des résines à base de DGEBA et de RE ont été durcies avec quatre di-amines aliphatiques, Jeffamines de différentes masses molaires (230, 500, 800 et 2000 g/mol). Les résultats obtenus ont permis d'expliquer le comportement thermo-mécanique des résines à partir de leur structure chimique. En effet, il a été montré que lorsque la masse molaire de l'amine augmente, la densité de réticulation et le nombre de chaînes libres et pendantes (pourcentage de défauts) diminuent. Toutefois, cette tendance ne s'applique pas pour la Jeffamine de masse molaire égale à 230 g/mol. En effet, cette Jeffamine plus mobile que les autres engendre une gêne stérique plus importante, diminuant ainsi sa densité de réticulation et entraînant une baisse de propriétés mécaniques par rapport aux autres matrices étudiées.

En outre, la RMN ^1H DQ a également démontré que des enchevêtrements de chaînes physiques sont présents dans les échantillons étudiés et agissent comme des nœuds physiques. Il a été établi que ces enchevêtrements agissent comme des renforts mécaniques, augmentant le module élastique E' dans le domaine vitreux, en particulier pour les résines durcies avec des Jeffamines de masse molaire égales à 800 et 2000 g/mol.

Cette étude allant de la synthèse de nouveaux monomères biosourcés à l'ingénierie des composites ouvre de nouvelles perspectives telles que :

- L'optimisation et l'up-scaling des voies de synthèse des di-amines permettant la purification des produits, et leur transposition à des procédés d'obtention des composites du type pré-impregnés et/ou RTM.
- L'étude du comportement des résines et composites en fluage (vieillessement statique) et par des essais de fatigue dynamique pour déterminer leur durée de vie et ce à différentes températures et conditions.
- Une caractérisation approfondie de l'interface fibre/matrice afin de modifier chimiquement la surface des fibres pour améliorer d'autant plus les interactions à l'interface entre les fibres et les matrices.
- La synthèse de polyamines biosourcées de fonctionnalité supérieure à quatre permettant d'obtenir, par une plus grande densité de nœuds de réticulation chimiques, des propriétés thermomécaniques encore plus élevées que celles des résines étudiées dans cette thèse.

Cette thèse a permis de développer deux nouvelles matrices époxy/amine performantes et totalement biosourcées RE/DA-AE et RE/DA-LIM, de mettre au point le procédé de renforcement de ces matrices par des fibres de carbone recyclées pour aboutir à la préparation de matériaux composites à faible empreinte carbone. Aussi, nous avons établi la relation entre la structure chimique et les propriétés fonctionnelles de ces résines par une approche expérimentale multi-échelle.

Matériaux composites biosourcés pour la construction durable

Summary:

Petrosourced epoxy/amine resins are widely used as matrices for composite materials by dint of their dimensional and mechanical properties. However, the use of Bisphenol A and the problems related to their recycling have led us to propose new resins, totally derived from biomass, reinforced with recycled carbon fibers. In this context, we compared matrices based on epoxidized resorcinol RE and several hardeners: aliphatic (HMDA), cyclic based on limonene (LIM) and aromatic based on eugenol (AE). Thiol-ene reactions introduced amine functions on the LIM and AE building blocks. The mechanical (three-point bending, tensile strength) and thermo-mechanical (DSC, DMA, TGA, PCFC) characteristics of these matrices were compared to those based on DGEBA. The bio-based resins showed better flexural behavior and fire resistance as well as remarkable toughness properties. These resins were then reinforced with recycled carbon fibers using the VARI process. The RE/DA-LIM and RE/DA-AE composites showed the best tensile, compressive and flexural properties. Finally, a multi-scale study combining DMA with ^1H TD-DQ solid NMR have showed the close link between the chemical structure of epoxies and amines on the structural morphology and the thermo-mechanical properties of the resins.

Keywords: Bio-based Epoxy/amine, Composites, Formulation, Mechanical Properties

Résumé:

Les résines époxy/amine pétrosourcées sont très employées en tant que matrices de matériaux composites en raison de leurs propriétés dimensionnelles et mécaniques. Cependant, l'utilisation du Bisphénol A et les problèmes liés à leur recyclage nous ont amené à proposer de nouvelles résines totalement issues de la biomasse renforcées par des fibres de carbone recyclées. Dans ce contexte, nous avons comparé les matrices à base de résorcinol époxydé RE et de plusieurs durcisseurs : aliphatique (HMDA), cyclique à base de limonène (LIM) et aromatique basé sur l'eugénol (AE). Des réactions de thiol-ène ont permis d'introduire des fonctions amines sur les synthons LIM et AE. Les caractéristiques mécaniques (flexion trois-points, résistance à la rupture) et thermo-mécaniques (DSC, DMA, ATG, PCFC) de ces matrices ont été comparées à celle du DGEBA. Les résines biosourcées ont montré un meilleur comportement en flexion et de résistance au feu ainsi que des propriétés de ténacité remarquables. Ces résines ont ensuite été renforcées avec de fibres de carbone recyclées par le procédé VARI. Les composites RE/DA-LIM et RE/DA-AE ont montré les meilleures propriétés de traction, compression et flexion. Enfin, une étude multi-échelle combinant la DMA à la RMN solide ^1H TD-DQ a montré le lien étroit entre la structure chimique des époxy et amines sur la morphologie structurale et les propriétés thermo-mécaniques des résines.

Mots clés: Epoxy/amine biosourcé, Composites, Formulation, Propriétés Mécaniques