



Huiles végétales époxydées et alcool furfurylique : deux types de monomères pour l'élaboration de thermodurcissables et de composites biosourcés

Guillaume Falco

► To cite this version:

Guillaume Falco. Huiles végétales époxydées et alcool furfurylique : deux types de monomères pour l'élaboration de thermodurcissables et de composites biosourcés. Autre. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019), 2016. Français. NNT : 2016AZUR4155 . tel-01671166

HAL Id: tel-01671166

<https://theses.hal.science/tel-01671166>

Submitted on 22 Dec 2017

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.



UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences
Ecole Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées

T H E S E

pour obtenir le titre de
Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue par

Guillaume FALCO

Huiles végétales époxydées et alcool furfurylique : deux types de
monomères pour l'élaboration de thermodurcissables et de
composites biosourcés



Thèse dirigée par le Professeur *Nicolas SBIRRAZZUOLI*

et

le Maître de Conférences HDR *Alice MIJA*

Soutenue le 21 décembre 2016

Jury :

M. Naceur BELGACEM	Professeur (Directeur de Grenoble INP-Pagora)	Rapporteur
M. Franck COLLAS	Docteur (Responsable Analyse Thermique Mettler-Toledo)	Invité
Mme. Françoise GIULIERI	Docteur HDR (Directeur Général PIGM'Azur)	Examineur
M. Nathanaël GUIGO	Maître de Conférences (Université de Nice-Sophia Antipolis)	Examineur
M. Thierry HAMAIDE	Professeur (Université Claude Bernard Lyon 1)	Rapporteur
Mme. Alice MIJA	Maître de Conférences HDR (Université de Nice-Sophia Antipolis)	Directeur thèse
M. Nicolas SBIRRAZZUOLI	Professeur (Université de Nice-Sophia Antipolis)	Directeur thèse

Remerciements

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à mon directeur de thèse le Professeur Nicolas Sbirrazzuoli et ma co-directrice le Docteur Alice Mija. Nicolas, merci de m'avoir accueilli au sein de votre équipe et de m'avoir permis d'effectuer, durant ces trois dernières années, cette aventure doctorale dans d'excellentes conditions de travail. Merci pour votre sympathie et pour le temps que vous avez passé à me former sur la cinétique et la thématique des matériaux biosourcés. Je vous remercie d'autant plus de m'avoir aidé autant que possible à chaque fois que je vous ai sollicité. Alice, merci pour toute la patience que vous avez eue à mon égard, pour m'avoir transmis vos connaissances sur les polymères biosourcés. Merci également pour m'avoir épaulé, aidé et soutenu tout au long de cette thèse.

Plus globalement, grâce à vos encadrements respectifs et à vos façons de travailler, j'ai appris que la recherche est avant tout une passion et qu'elle demande une grande rigueur. Encore une fois merci car si j'en suis à ce stade aujourd'hui, c'est grâce à vous deux.

Je tiens à remercier ensuite très sincèrement mes encadrants, le Docteur Nathanaël Guigo et le Docteur Luc Vincent. Eux aussi m'ont conseillé et motivé tout au long de cette aventure. Merci pour votre rigueur scientifique, pour vos grandes qualités humaines ainsi que pour votre disponibilité. Je ne peux également pas oublier les meetings « Polywood » passés avec vous deux. Nat, je n'oublierai pas non plus les quelques tennis que l'on a fait ensemble. D'ailleurs, va falloir s'y remettre !

Je souhaite également remercier le Professeur Fabrice Mortessagne, directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir toujours répondu présent pour moi.

Je tiens à remercier très respectueusement mes rapporteurs, le Professeur Naceur Belgacem de l'Institut Polytechnique de Grenoble et le Professeur Thierry Hamaide de l'Université Claude Bernard Lyon 1. C'est pour moi un réel honneur qu'ils aient accepté de prendre le temps de juger ce travail.

Je tiens à remercier avec la plus grande sincérité le Docteur Françoise Giulieri, Directeur Général de la société PIGM'azur, avec qui j'ai eu la chance de travailler. J'ai énormément appris à ses côtés. Je la remercie d'autant plus pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

J'adresse également mes remerciements au Docteur Franck Collas de la société Mettler-Toledo pour ses précieux conseils en analyse thermique et mécanique. Merci également pour sa présence le jour de cette soutenance.

Je remercie très sincèrement la Région PACA, la société Dragon Kraft à travers la personne de Monsieur Gregg Colp et la société KEBONY ASA à travers la personne du Docteur Stig Lande, sans qui ce travail doctoral n'aurait pas pu voir le jour. Merci pour votre aide et votre support.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé, chacune à leur façon, afin de me faire avancer dans mes recherches et de mener à bien ces trois années de thèse : Madame Madalena Neri, Madame Sophie Pagnotta, Docteur Edith Peuvrel-Disdier, Monsieur Gabriel Monge, Docteur Marc Gaysinski, Docteur Fabio Ziarelli, Docteur Romain Castellani.

Je tiens tout particulièrement à remercier l'ensemble des Docteurs, doctorants et stagiaires avec qui j'ai eu la chance de travailler ces dernières années. Dans l'ordre des choses, je me dois de remercier les plus « grands », c'est-à-dire les Docteurs Raffaele Zavaglia et Nicolas Bosq qui m'ont accueilli au labo à mon arrivée en Master 2. Je n'oublierai jamais votre gentillesse et vos conseils. Je ne peux évidemment pas oublier les fous rires que j'ai pu avoir avec vous grâce, entre autres, aux ping-pongs effrénés ou à la légende du snickers. Je remercie également le Docteur Nicolas Volle que j'ai vu passer de jeune diplômé à chef d'entreprise. Merci pour ta gentillesse ainsi que ta disponibilité.

Et puis d'autres personnes m'ont encore accueilli plus tard... Et oui c'est ça quand on démarre sa thèse deux ans après son Master 2 au sein d'une même équipe de recherche. Je tiens donc à remercier les jeunes Docteurs Matthieu Moncel, Jean-Mathieu Pin, Sébastien Barale et Amandine Codou. Je vous ai vu soutenir vos travaux de recherches les uns après les autres avec à chaque fois le même regret de savoir votre départ très proche mais également avec le même sourire de voir votre délivrance et votre objectif atteint ! Ce fut un plaisir de passer ces quelques années à vos côtés. Chacun a pris son envol et se retrouve plus ou moins loin maintenant (Lyon, Guelph, Auckland), mais je n'oublierai jamais la bonne humeur et l'ambiance du bureau ainsi que les soirées et les vacances passées avec vous. Je n'oublie évidemment pas le Docteur Lucrezia Martino ou encore la future Docteur Rime Ganfoud, toutes deux arrivées durant ma thèse et avec qui tout cela a également été

partagé. Une petite pensée également aux deux nouveaux doctorants fraîchement arrivés, Angela et Pierluigi.

Je remercie les stagiaires Xuan, Ioana, Ana-Maria, Volga, Marie, Duran, André et également Charlotte (future doctorante de cette équipe), qui nous ont émerveillés, chacun dans leur style, de manière sporadique ou boulière (je tenais à reprendre cette belle expression chère à Jean-Mama[©]).

J'ai également une pensée particulière pour Sylvain que j'ai eu la chance d'encadrer durant son stage de Master 1 et qui a depuis volé de ses propres ailes.

Je remercie également mes collègues doctorants/jeunes Docteurs chimistes de l'ICN et physiciens du LPMC.

Un grand merci à tous mes amis varois, niçois ou d'ailleurs qui m'ont toujours soutenu, épaulé, motivé, dans les bons et surtout dans les moments un peu plus difficiles de cette thèse.

Enfin, mes derniers remerciements, et non les moindres, vont bien évidemment à mes parents ainsi qu'à ma petite sœur, sans qui tout cela n'existerait pas. Vous avez toujours cru en moi, l'accomplissement de ce travail est pour vous. Merci pour tout !

Liste des abréviations

Composés chimiques

2-MI	2-méthylimidazole
AcDiC	Acide dicarboxylique
BDMA	N,N-Diméthylbenzylamine
BPA	Bisphénol A
CCA	Arséniate de cuivre chromé
DGEBA	Diglycidyl éther de bisphénol A
DMF	2,5 diméthylfurane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ELO	Huile de lin époxydée (Epoxidized Linseed Oil)
ESO	Huile de soja époxydée (Epoxidized Soybean Oil)
FA	Alcool furfurylique
FDCA	2,5-furane dicarboxylique
FF	Furfural
HMF	5-hydroxyméthylfurfural
IPA	Isopropyl alcool
LA	Acide lévulinique
MA	Anhydride maléique
MF	2-méthyl-furan
PFA	Polyalcool furfurylique
PTSA	Acide <i>p</i> -toluène sulfonique
PTSH	<i>p</i> -toluènesulfonyl hydrazine

Appareils et expressions

ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATR	Réflexion Totale Atténuée
C80	Calorimètre de Réaction
DMA	Analyse Mécanique Dynamique
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
FT-IR / IR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
HSQC	Spectroscopie de Cohérence Hétéronucléaire Single-Quantum
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MO	Microscopie Optique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
TGA / TG	Analyse Thermogravimétrique
US	Ultrasonification
UT	Ultraturax

Abréviations latine et grec

A	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
C_p	Capacité calorifique à pression constante	$J.g^{-1}.K^{-1}$
E	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
E'	Module élastique	Pa
E''	Module de perte	Pa
E_a	énergie d'activation apparente ou effective	$J.mol^{-1}$
$f(\alpha)$	Fonction mathématique associée au mécanisme réactionnel	-
H	Enthalpie de réaction	$J.g^{-1}$
H_i	Enthalpie partielle de réaction	$J.g^{-1}$
$k(T)$	Constante de vitesse	S.I

N_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
Q	Chaleur totale libérée par la réaction	J.g^{-1}
Q_i	Chaleur libérée par la réaction à un temps t_i	J.g^{-1}
R	Constante des gaz	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$T_{10\%}$	Température de dégradation évaluée à 10 % de perte de masse	$^{\circ}\text{C}$
T_g	Température de transition vitreuse	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{ébullition}}$	Température d'ébullition	$^{\circ}\text{C}$
T_f	Température de fusion	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\alpha}, T_{\beta}, T_{\gamma}$	Température au sommet de la relaxation α, β ou γ	$^{\circ}\text{C}$
$\tan \delta$	Facteur d'amortissement	-
α	Degré de conversion	-
α_i	Degré de conversion à un temps t_i	-
β	Vitesse de chauffe	$^{\circ}\text{C.min}^{-1}$
$\Delta_r H$	Enthalpie d'un évènement thermique	J.g^{-1}
Φ	Flux de chaleur	W.g^{-1}
ν	Densité de réticulation	mol.cm^{-3}

Table des matières

<u>Chapitre I : Introduction générale</u>	17
--	-----------

<u>Chapitre II : La biomasse végétale : une source importante de molécules pour l'élaboration de matériaux</u>	25
---	-----------

I. De la biomasse végétale à l'obtention de molécules plateformes	28
I.1 Les cellules végétales : une structure complexe.....	28
I.2 Composition des végétaux	30
I.2.1 La cellulose	31
I.2.2 L'hémicellulose.....	32
I.2.3 Les lignines	33
I.2.4 Autres composés	34
I.3 De la biomasse lignocellulosique à la production de molécules « plateformes »	35
II. L'alcool furfurylique	38
II.1 Synthèse de l'alcool furfurylique.....	38
II.2 Propriétés, réactivité et applications	39
II.3 Mécanisme de polymérisation	40
III. Les huiles végétales : une alternative biosourcée pour la synthèse de résines époxydes	43
III.1 Contexte général des résines époxydes.....	43
III.2 Composition et réactivité des huiles végétales	45
III.3 Méthodes d'époxydation des huiles végétales.....	48
IV. Bibliographie	50

<u>Chapitre III : Matériels et méthodes</u>	57
--	-----------

I. Analyses thermiques et mécaniques	60
I.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	60
I.2 Calorimétrie de réaction	61
I.3 Thermogravimétrie (TG).....	63
I.4 Analyse mécanique dynamique (DMA).....	64
I.5 Tests de traction	65
II. Caractérisations morphologiques et structurales	66
II.1 Spectroscopie Infrarouge (FT-IR).....	66

II.2 RMN mono- et multi- dimensionnelle en phase liquide.....	66
II.3 RMN du solide	67
II.4 Microscopies	67
III. Analyses thermocinétiques.....	68
III.1 Degré de conversion et flux de chaleur.....	68
III.2 Les méthodes isoconversionnelles	69
III.2.1 Principe	69
III.2.2 Les méthodes isoconversionnelles avancées.....	70
IV. Bibliographie	73

Chapitre IV : L'alcool furfurylique : une alternative biosourcée pour la protection du bois.....

I. Introduction.....	78
I.1 Contexte de l'étude	78
I.2 Procédés industriels alternatifs de traitement du bois.....	79
I.3 La protection du bois par l'alcool furfurylique.....	79
I.4 Les enjeux du partenariat avec KEBONY ASA	80
II. Influence des solvants d'imprégnation sur la polymérisation de l'alcool furfurylique... ..	81
II.1 Etude thermocinétique de la polymérisation du FA	82
II.1.1 Préparation des formulations.....	82
II.1.2 Mesures DSC non-isothermes de la polymérisation du FA	82
II.1.3 Analyse cinétique sans modèle.....	84
II.1.3.1 Energie d'activation E_a en fonction du taux d'avancement α	84
II.1.3.2 Energie d'activation E_a en fonction de la température (T)	88
II.2 Etude thermomécanique	90
II.2.1 Synthèse des différents matériaux PFA et PFA/solvant.....	90
II.2.2 Etude mécanique des différents matériaux PFA et PFA/solvant.....	91
II.2.2.1 Etude cinétique par DMA des réactions se produisant dans le solide... ..	93
II.2.2.2 Analyse mécanique des différents PFA par DMA	94
II.2.3 Etude de la stabilité thermique des différents matériaux PFA et PFA/solvant	98
II.3 Etude structurale des PFA synthétisés.....	99
II.3.1 Caractérisation des polymères par RMN ^{13}C	99
II.3.2 Caractérisation des polymères par spectrométrie Infrarouge	101
II.3.3 Structures secondaires issues de la polymérisation du FA.....	102

III. Modification des branchements par introduction d'un dérivé furanique..	107
III.1 Préparation des résines	108
III.2 Analyse des propriétés des matériaux formés.....	108
III.2.1 Analyse structurale	108
III.2.2 Analyses thermomécaniques	112
III.2.2.1 Analyse mécanique par DMA des matériaux PFA et PFA/DMF ...	112
III.2.2.2 Analyse thermogravimétrique (TGA) des matériaux PFA et PFA/DMF	114
IV. Nouveaux initiateurs de polymérisation du FA.....	115
IV.1 L'acide <i>p</i> -toluène sulfonyl hydrazine (PTSH).....	116
IV.1.1 Etude de la réactivité de mélange FA/PTSH par chauffage non-isotherme	116
IV.1.2 Étude isotherme de la polymérisation des mélanges FA/PTSH.....	119
IV.1.3 Étude de la stabilité de mélanges FA/PTSH.....	120
IV.1.4 Étude des mélanges FA / PTSH en solvant au cours du temps	121
IV.2 L'acide lévulinique.....	123
V. Étude de l'apport de la modification de la « furfurylation » sur le bois	126
V.1 Étude de la « furfurylation » du bois par calorimétrie	127
V.1.1 Étude de la réaction entre bois et FA.....	127
V.1.2 Étude des interactions entre les différents composants du bois et le FA	130
V.1.2.1 Réaction Cellulose + FA/MA 2 %.....	131
V.1.2.2 Réaction Lignine + FA/MA 2 %	132
V.1.2.3 Réaction Hémicellulose + FA/MA 2 %.....	132
V.2 Comportement thermomécanique des bois « furfurylés »	133
V.2.1 Comportement mécanique du bois par DMA.....	133
V.2.1.1 Tests de gonflement des bois « furfurylés »	135
V.2.1.2 DMA des bois « furfurylés »	135
V.2.2 Thermogravimétrie (TG) des bois « furfurylés ».....	137
VI. Conclusions	138
VII. Bibliographie.....	140

Chapitre V : Synthèse de résines époxydes biosourcées à partir d'huiles végétales époxydées et d'un diacide carboxylique.....143

I. Introduction.....	146
I.1 Présentation des huiles végétales époxydées.....	146
I.2 Les acides dicarboxyliques en tant que durcisseur.....	146
I.2.1 Contexte actuel de leurs utilisations.....	146

I.2.2 Synthèse d'un durcisseur de type acide dicarboxylique	148
I.3 Mécanisme de copolymérisation époxyde / acide dicarboxylique.....	149
II. Etude de la réactivité époxyde / acide dicarboxylique	152
II.1 Formulation des résines	152
II.2 Etude de la copolymérisation par DSC.....	152
II.3 Evolution de la structure du copolymère durant la polyaddition par spectroscopie FT-IR.....	155
II.3.1 Caractérisation des monomères de départ et du mélange à $t = 0$	155
II.3.2 Caractérisation du mélange ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8	157
II.4 Evolution structurale de la copolymérisation par RMN multi-dimensionnelle	159
II.4.1 Caractérisation des monomères de départ et du mélange à $t = 0$	159
II.4.2 Evolution de la structure due à la copolymérisation.....	162
III. Analyse thermomécanique des matériaux	164
III.1 Préparation des échantillons.....	164
III.2 Analyse mécanique des copolymères ELO/AcDiC et ESO/AcDiC.....	166
III.2.1 Analyses par DMA des thermodurs ELO/AcDiC	167
III.2.1.1 La transition vitreuse. Etude des propriétés de -50 à 75 °C	167
III.2.1.2 Les transitions sous-vitreuses. Etude des propriétés de -150 °C à -50 °C	169
III.2.2 Analyses par DMA des thermodurs ESO/AcDiC	171
III.3 Analyse mécanique des copolymères ELO/AcDiC et ESO/AcDiC par tests de traction	174
III.4 Analyse de la stabilité thermique des copolymères synthétisés à partir de ELO et de ESO.....	176
III.4.1 Thermogravimétrie (TG) des matériaux à base de ELO	176
III.4.2 Thermogravimétrie (TG) des matériaux à base de ESO	178
IV. Conclusions	180
V. Bibliographie	182

Chapitre VI : Dispersion de sépiolite sous différentes formes au sein d'une résine époxyde.....185

I. Présentation des nanocomposites	188
I.1 Matrice époxyde	188
I.2 La sépiolite.....	189
I.2.1 Structure et propriétés.....	189
I.2.2 Les types de sépiolites utilisées	190
I.2.2.1 Sépiolite brute (ou micronisée).....	191

I.2.2.2 Sépiolite pré-sonifiée (ou ultrasonifiée)	191
I.2.2.3 Sépiolite colorée	192
I.2.3 Méthodes de dispersion de la sépiolite au sein de la résine	194
I.2.4 Formulation et polymérisation des nanocomposites	195
I.2.5 Présentation des différents paramètres étudiés.....	196
II. Etude de la compatibilité entre ELO et la sépiolite.....	197
III. Influence de l'état de la sépiolite.....	198
III.1 Sépiolite brute.....	199
III.1.1 Dispersion UT	199
III.1.2 Dispersion US.....	199
III.2 Sépiolite pré-sonifiée	200
III.2.1 Dispersion UT	200
III.2.2 Dispersion par UT : variation du pourcentage de sépiolite	202
III.2.3 Dispersion US.....	202
III.2.4 Dispersion par US : variation du pourcentage de sépiolite.....	205
III.3 Comportement thermomécanique des nanocomposites.....	207
III.3.1 Stabilité thermique des différents nanocomposites	207
III.3.1.1 nanocomposites chargés à 1 %	207
III.3.1.2 nanocomposites avec d'autres pourcentages de sépiolite	208
III.3.2 Analyse mécanique des différents nanocomposites par DMA	210
III.3.2.1 Nanocomposites chargés à 1 %	210
III.3.2.2 Nanocomposites avec d'autres pourcentages de sépiolite	212
IV. Synthèse de matériaux de couleurs.....	215
IV.1 Aspect visuel	215
IV.2 Etude de la dispersion de la sépiolite	216
V. Conclusions.....	218
VI. Bibliographie	219
 <u>Chapitre VII : Conclusion générale et perspectives.....</u>	 221

Chapitre I

Introduction générale

Concilier les besoins d'une population mondiale croissante avec l'impact qui en résulte sur notre environnement est finalement le défi le plus complexe et important de notre société. Aujourd'hui, l'utilisation du pétrole pour la synthèse de synthons chimiques est quasi-totale. Dans le domaine des polymères, ce constat ne déroge pas à la règle. Cependant, la diminution croissante de cette ressource et le fait qu'elle ne soit pas renouvelable à l'échelle humaine impacte directement l'économie mondiale. De plus, l'utilisation non contrôlée de produits dérivés du pétrole peut conduire à des dommages environnementaux importants.

Pour réguler ce dérèglement généré par l'homme sur l'environnement, les grandes puissances mondiales ont accepté, par le protocole de Kyoto (1997) puis la directive REACH (Registration, Evaluation, and Authorization of Chemicals) (2005), de promouvoir la réduction de gaz à effet de serre et de soutenir l'application des principes de la chimie verte. Ce concept de chimie du renouvelable fût défini dans les années 1990 par Paul Anastas et John C. Warner. A partir de 12 principes, il encourage « l'invention, la conception et l'application de produits et processus chimiques visant à réduire l'utilisation et la production de matières dangereuses ». C'est en accord avec ce concept et plus particulièrement le 7^{ème} principe, qui préconise l'utilisation de matières premières renouvelables, que la communauté scientifique a développé principalement durant les vingt dernières années, des procédés visant à synthétiser des matériaux à base de ressources biosourcées.

Dans la recherche de matières premières renouvelables pour la fabrication de polymères, la biomasse végétale est apparue être un très bon candidat. On l'estime à environ 10 000 milliards de tonnes. De plus, l'énergie solaire renouvelle environ 3% de celle-ci par an. C'est donc à partir de cette ressource que la recherche s'est attelée à créer de nouveaux procédés de synthèse, qui soient à la fois écologiques et durables, afin de développer des matériaux plus respectueux pour notre planète. Mieux encore, les scientifiques arrivent à extraire des molécules utiles à la fabrication de polymères à partir de matières telles que les déchets (agricoles, papeteries,...) ou encore les sous-produits de bio-raffineries. Ces substances n'étaient pas valorisées il y a encore quelques années et étaient simplement stockées ou détruites.

Parmi, les nombreux composants que contient la biomasse végétale, deux bio-ressources sont reconnues pour avoir un potentiel élevé pour substituer le pétrole : les huiles biologiques et la biomasse ligno-cellulosique. C'est donc à partir d'huiles végétales de lin

et de soja, et d'alcool furfurylique (obtenu par déshydratation des hémicelluloses présentes dans le bois), que des matériaux therm durcissables biosourcés ont été synthétisés durant ces trois années de doctorat.

Ce travail de thèse a été financé par la région *Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA)* et co-financé par la société DragonKraft puis par la société KEBONY ASA, entreprise norvégienne, créée en 1997. KEBONY ASA produit des lames de bois dont les procédés de traitements sont respectueux de l'environnement. Leurs bois sont une alternative biosourcée et durable par rapport aux bois tropicaux. Ce financement a été concrètement soutenu par le projet Région « ECOMOBIL ». En accord avec le contexte de transition économique détaillé plus haut, l'objectif du projet est de synthétiser et d'analyser les propriétés de nouvelles résines et composites « biosourcés » non toxiques, obtenus à partir de matières premières renouvelables pour une économie durable.

Ce projet « ECOMOBIL » a été mené en complémentarité au projet européen « POLYWOOD » mené par KENONY ASA dont le but était de réaliser des composites bois-polymère à partir d'alcool furfurylique (FA) pour applications extérieures et marines. Ce travail a compté pour environ la moitié des travaux de recherches. Notre collaboration au sein de ce projet s'est concentrée dans un premier temps sur la polymérisation du FA hors et au sein du bois. Puis dans un second temps, une étude des composites bois-polymère a été effectuée afin de mettre en évidence l'apport de la résine FA. Dans ce projet européen, d'autres équipes de diverses universités et divers centres de recherche en Europe sont également intervenus (SP-Tratek, NFLI, Portsmouth, Copenhague, Ås et Nice). L'avancée de chacune des équipes composant le projet européen a été suivie par des responsables de KEBONY ASA, le Dr. Stig Lande et le Dr. Per Brynildsen, via des meetings réalisés tous les 6 mois au sein de l'entreprise ou des universités partenaires.

L'autre partie des travaux de thèse effectuée présente, tout d'abord, la synthèse de résines époxydes biosourcées composées d'huile de lin ou de soja et d'un durcisseur synthétisé au laboratoire à partir de ressources renouvelables. Ces travaux ont été initiés en collaboration avec la société DragonKraft (Cannes), qui formulait des composites biosourcés, notamment « l'Ecopoxy » ou époxydes « verts », avec pour objectif d'introduire le maximum de composés renouvelables dans ses formulations. L'intérêt de cette étude est de proposer des résines époxydes biosourcées alternatives à celles connues à l'heure actuelle et qui présentent encore une trop grande fraction de réactifs non-biosourcés et/ou toxiques. Un

des objectifs initiaux du projet était également le remplacement du bisphénol A présent en tant que monomère dans les résines époxydes.

A partir de ces formulations, des composites ont été réalisés à partir de sépiolite. Pour la préparation de ces bio-composites, une troisième collaboration a été faite avec l'entreprise PIGMA'AZUR. Cette startup, basée à Nice, nous a permis de préparer plusieurs composites grâce à leurs techniques et expertises de dispersion de cette argile au sein de matrice polymère.

C'est donc en accord avec le projet région « ECOMOBIL » et le projet européen « POLYWOOD » que cette thèse s'est définie autour de trois grands axes :

1. *Elaborer des polymères et des composites totalement biosourcés de hautes-performances.*
2. *Proposer des stratégies afin de moduler les propriétés thermomécaniques de matrices organiques telles que les thermdurcissables ou le bois.*
3. *Corréler les structures chimiques et les propriétés des matériaux obtenus*

En rapport avec les objectifs fixés, cette thèse s'articule autour de 7 chapitres dont 3 chapitres résultats et discussions (**Chapitre IV, V, VI**) :

- Le **Chapitre I** est la partie introductive de cette thèse. Elle permet de présenter le thème et le contexte général de ce travail, les différents projets et les partenaires qui sont intervenus durant ces travaux.
- Le **Chapitre II** est consacré à l'étude bibliographique des matrices utilisées pour la synthèse des matériaux biosourcés. Les composés chimiques utilisés pour l'élaboration des polymères et des composites étant tous issus de la biomasse végétale, un aperçu des principales molécules plateformes la composant est illustré. Puis, une description plus détaillée sera faite sur les principales substances chimiques biosourcées entrant en compte dans les synthèses des matériaux effectuées à savoir l'**alcool furfurylique (FA)** et les **huiles végétales époxydées de lin (ELO) et de soja (ESO)**.
- Le **Chapitre III** détaille les différents appareils de mesures ainsi que chacune des techniques et méthodes qui ont été utilisées au cours de ce manuscrit.
- Le **Chapitre IV** expose une façon innovante de protection du bois par l'**alcool furfurylique (FA)**. Les résines formulées à base de **FA**, contenant un grand pourcentage d'eau ou d'alcool, ont fait l'objet d'une étude sur l'influence de ces

solvants sur la polymérisation du **FA** en **polyalcool furfurylique (PFA)** ainsi que sur les conséquences apportées aux propriétés thermomécaniques des polymères **PFA** finaux. L'apport du **FA** sur les propriétés thermomécaniques des composites bois-**PFA** a également été évalué. Ce chapitre présente aussi de nouveaux catalyseurs (latent ou biosourcé) de polymérisation du **FA** ainsi qu'une façon originale de moduler les propriétés mécaniques du **PFA** via un dérivé furanique. Les investigations par DSC, méthode isoconversionnelle, RMN, DMA et TGA ont permis de mener à bien ces investigations.

- Le **Chapitre V** présente l'élaboration de résines époxydes issues de ressources renouvelables et synthétisées à partir **d'huile de lin époxydée (ELO) ou de soja époxydée (ESO)** en combinaison avec un durcisseur de la classe des acides dicarboxyliques. Au-delà du caractère totalement biosourcé des formulations, cette étude démontre qu'il est possible de moduler les propriétés mécaniques (évaluées par DMA et tests de traction) des copolymères par variation du ratio des monomères, ajout ou non d'initiateur de réaction ou bien encore par le nombre de sites époxydes par molécules d'huiles. Aussi, la copolymérisation entre les huiles végétales et l'acide dicarboxylique a été étudiée par RMN 2D et par FT-IR.
- Le **Chapitre VI** s'inscrit dans la continuité du chapitre précédent. Des composites ont été réalisés à partir de sépiolite et de la résine époxyde formulée à partir **d'huile de lin époxydée (ELO)** et du durcisseur de la classe des acides dicarboxyliques. Une étude de microscopie électronique en transmission (MET) a d'abord été effectuée sur la capacité de dispersion de la sépiolite au sein de l'huile. Puis, des composites ont été synthétisés à partir de différents pourcentages et différentes modifications de la sépiolite. Les propriétés de chacun ont ensuite été comparées et discutées grâce à l'apport de la DMA, de la TGA et des microscopies électronique et optique (MET et MO). Ce travail a été effectué en collaboration avec le Dr. Françoise Giulieri et le Dr. Nicolas Volle, respectivement directeur général et président de la société PIGM'AZUR.
- Le **Chapitre VII** est une conclusion générale de ces travaux de thèse et ouvre la voie à de multiples perspectives.

Chapitre II

**La biomasse végétale :
une source importante de molécules
pour l'élaboration de matériaux**

I. De la biomasse végétale à l'obtention de molécules plateformes	28
I.1 Les cellules végétales : une structure complexe.....	28
I.2 Composition des végétaux	30
I.2.1 La cellulose	31
I.2.2 L'hémicellulose.....	32
I.2.3 Les lignines	33
I.2.4 Autres composés	34
I.3 De la biomasse lignocellulosique à la production de molécules « plateformes »	35
II. L'alcool furfurylique	38
II.1 Synthèse de l'alcool furfurylique.....	38
II.2 Propriétés, réactivité et applications	39
II.3 Mécanisme de polymérisation	40
III. Les huiles végétales : une alternative biosourcée pour la synthèse de résines époxydes	43
III.1 Contexte général des résines époxydes	43
III.2 Composition et réactivité des huiles végétales.....	45
III.3 Méthodes d'époxydation des huiles végétales.....	48
IV. Bibliographie.....	50

« Un composé dit biosourcé est un composé dérivé de la biomasse, c'est-à-dire de ressources biologiques renouvelables comme les plantes, les algues, les arbres, les organismes marins et les déchets agroalimentaires »¹. Cette définition de la commission européenne prouve que la nature abonde de nombreuses molécules valorisables pour le domaine chimique. Par ailleurs, l'intérêt pour la biomasse végétale croît continuellement depuis le début du XXI^e siècle. Cette ressource, jugée quasi-inépuisable, suscite de plus en plus l'intérêt du monde industriel. Leur but est de trouver de nouveaux synthons chimiques ou encore de remplacer ceux issus de ressources pétrolières. Le fait de s'affranchir des fluctuations du pétrole est un enjeu majeur pour le développement stratégique des pays et des industries. Cela permet de diminuer les dépenses en matières premières et surtout de diminuer les risques financiers.

Ce chapitre a pour but de faire une présentation des principales substances contenues dans une plante terrestre ou un arbre et pouvant être valorisées dans le domaine des polymères. Après une brève introduction sur la structure des végétaux ainsi que sur leur composition, deux composés biosourcés, l'alcool furfurylique et les huiles végétales époxydées, seront présentés plus en détails. Ils seront utilisés par la suite pour l'élaboration de polymères thermodurcissables.

I. De la biomasse végétale à l'obtention de molécules plateformes

I.1 Les cellules végétales : une structure complexe

Toute plante est constituée d'une haute densité de cellule. Chaque cellule, d'une taille moyenne de 30 μm , contient à la fois une lamelle moyenne (ML), une paroi primaire (P) et une paroi secondaire. D'un point de vue chimique, ces couches sont composées en grande partie par trois macromolécules reliées entre elles : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Des composés pectiques (polysaccharides hétérogènes riches en acide galacturonique) et des protéines entrent également dans la composition des cellules. Tous ces constituants sont liés entre eux au sein des parois cellulaires et déterminent la structure ainsi que les propriétés du végétal. L'organisation et l'architecture complexe de ces cellules sont présentées en **Figure 1**.

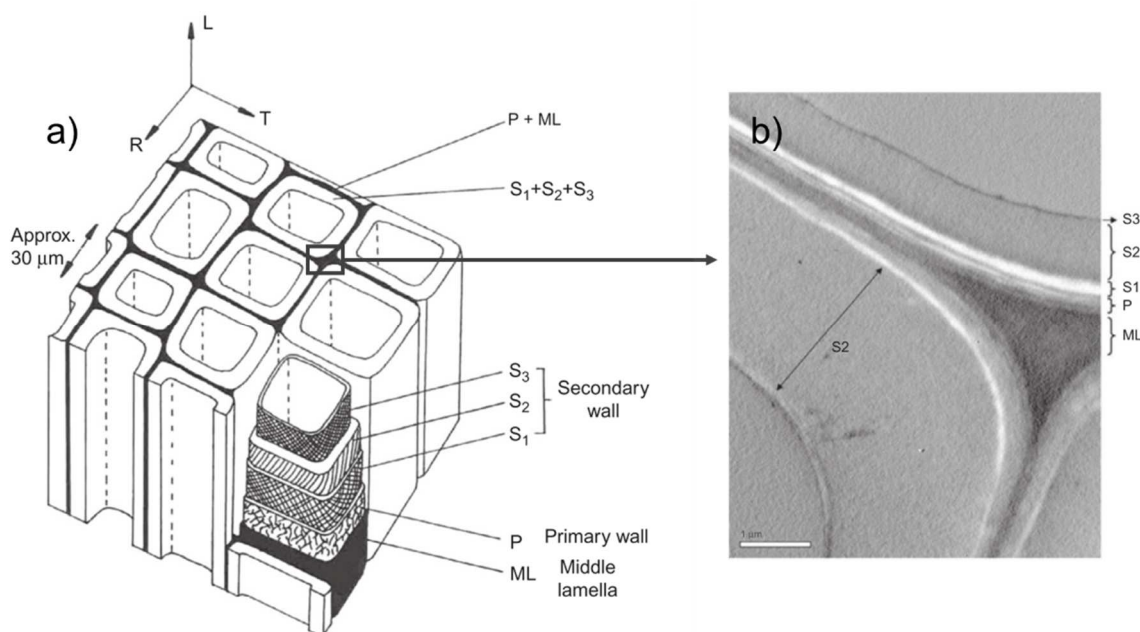


Figure 1 : a) Structure des cellules d'une plante montrant les différents types de parois les constituant. b) Image MET d'une coupe transversale à la jonction de trois cellules²

Cette figure met en évidence que la lamelle moyenne (ML) est le lien entre les cellules leur assurant une bonne cohésion. Cette lamelle, mesurant de 0,2 à 2 µm d'épaisseur, est constituée en grande partie de composés pectiques pour les plantes et de lignine pour les arbres³.

La paroi primaire (P) est constituée de composés pectiques mais également de cellulose et d'hémicellulose. La cellulose, présente dans cette paroi, est orientée de façon très aléatoire le plus souvent en pelote, intercalée entre hémicellulose et composés pectiques². Relativement mince (< 0,1 µm), la paroi primaire est en général difficile à différencier de la lamelle moyenne (ML).

La paroi secondaire est la partie la plus épaisse de la cellule. Il s'agit de la partie principale et également de la plus complexe. Elle se développe lorsque la paroi primaire est arrivée à maturité et se divise en trois couches distinctes : S₁, S₂ et S₃ (la couche S₁ étant adjacente à P). Les épaisseurs de couches sont typiquement de 0,1 à 0,3 µm pour la couche S₁, de 1 à 5 µm pour la couche S₂ et enfin de 0,1 µm pour la couche S₃². Elle est essentiellement composée de cellulose⁴ mais contient également de l'hémicellulose et de la lignine. Comme le montre la **Figure 2**⁵, ces trois composés s'assemblent d'une manière particulière dans cette paroi : la cellulose forme de longues chaînes appelées microfibrilles qui sont

recouvertes d'hémicellulose et liées entre elles par la lignine. La cellulose a, parmi tous les constituants, le plus haut module mécanique (environ 138 GPa). De ce fait, son pourcentage ainsi que son orientation vont déterminer les propriétés mécaniques du végétal⁶.

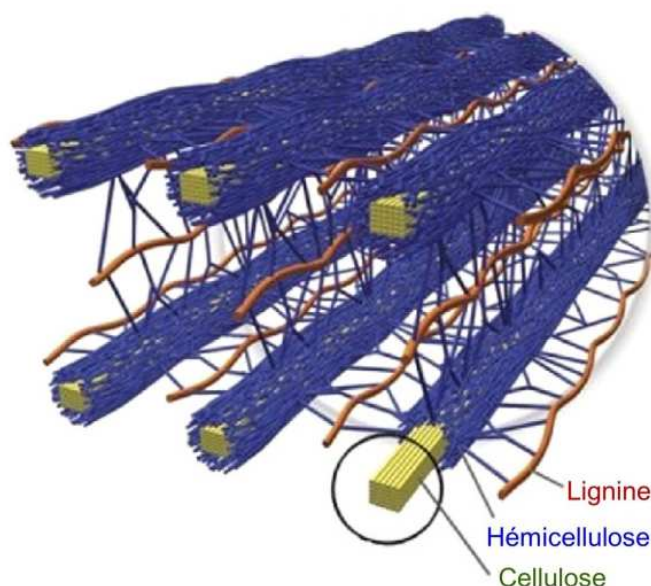


Figure 2 : Schéma représentant l'assemblage particulier de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose au sein de la paroi secondaire⁵

I.2 Composition des végétaux

Comme présenté précédemment, tout végétal est composé de trois macromolécules principales : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces trois biopolymères sont des précurseurs de la biomasse. Cependant, les proportions de ces trois constituants varient suivant l'origine botanique du végétal, l'endroit géographique où ils grandissent ou encore suivant l'âge de la plante⁷ (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Pourcentage de cellulose, d'hémicellulose et de lignine compris dans différents types de plantes (évalué sur masse sèche)⁷

Type de plantes	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
Bois tendre	45 - 50	25 - 35	25 - 35
Bois dur	40 - 55	24 - 40	18 - 25
Plantes grasses	25 - 40	35 - 50	10 - 30
Epis de maïs	45	35	15
Paille de blé	30	50	15
Bagasse	49	31	19
Agave	78	6	13

Suivant la nature de la plante, ces trois composés peuvent être accompagnés d'autres biopolymères de poids moléculaires plus faibles (ou encore de composés inorganiques). Les sections **II.2.1** à **II.2.4** détaillent les composants majoritaires et minoritaires d'un végétal.

I.2.1 La cellulose

En 1838, Anselme Payen, chimiste français, découvre⁸, isole et détermine la formule moléculaire d'un composé solide et fibreux, après divers traitements acido-basiques de végétaux. L'année suivante, l'Académie Française des Sciences se réunira et appellera ce composé « cellulose »⁹.

Avec une production estimée à environ 75 milliards de tonnes par an¹⁰, la cellulose est le matériau organique le plus abondant sur Terre. Elle est considérée comme une matière première quasi inépuisable¹¹. C'est le principal constituant des plantes (**Tableau 1**) et sert principalement à maintenir leur structure. La cellulose peut également être présente dans les bactéries, les champignons, les algues et même chez certains animaux marins (Tuniciers).

La cellulose est un homopolymère linéaire qui est constitué d'unités D-glucopyranose (sucre cyclique à 6 atomes). Chaque unité, vrillée l'une à l'autre de 180°, est liée à l'autre par les positions β -1,4 formant un polymère linéaire¹² (**Figure 3a**). C'est une macromolécule de haut poids moléculaire pouvant atteindre un degré de polymérisation de 9 000 à 10 000 unités¹³. La cellulose doit sa structure fibreuse aux nombreuses liaisons hydrogène, à la fois présentes entre les unités glucopyranose (liaisons intra), mais

également formées entre chaque chaînes linéaires (liaisons inter) (**Figure 3b**). Elle est créée par photosynthèse à partir de deux enzymes¹⁴ : la cellulose synthétase (créant les liaisons β -1,4 entre les glucosides) et les protéines chitinase-like (favorisant la cristallisation et permettant la formation de la structure supramoléculaire). Des études par spectroscopie ont montré que la cellulose native (c'est-à-dire naturelle) est majoritairement cristalline avec deux formes distinctes métastables (I_α et I_β)¹⁵, alors que la cellulose synthétisée en laboratoire est, quant à elle, amorphe.

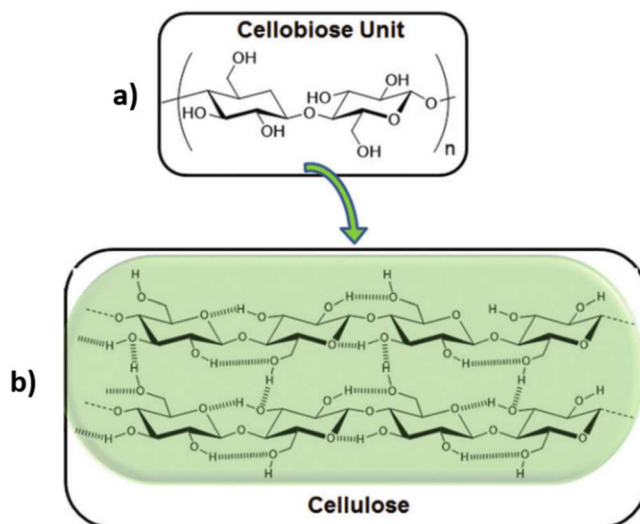


Figure 3 : a) unité constitutive de la cellulose : la cellobiose ou (l'anhydroglucose), b) structure de la cellulose avec les liaisons hydrogène intra- et inter-, rendant sa structure fibreuse¹⁶

I.2.2 L'hémicellulose

Le terme hémicellulose est introduit pour la première fois en 1891 par E. Schulze pour désigner un polysaccharide insoluble dans l'eau mais qui peut être extrait des plantes par un solvant alcalin¹⁷. Par rapport à la cellulose, la solubilité et la sensibilité à l'hydrolyse de l'hémicellulose sont plus grandes. Ceci est dû à sa structure amorphe et de son poids moléculaire plus faible (500 à 3 000 unités¹³).

L'hémicellulose est le second polysaccharide le plus présent sur Terre après la cellulose¹⁸. Contrairement à cette dernière, l'hémicellulose a une structure beaucoup plus complexe. En effet, les hétéropolymères de l'hémicellulose sont composés de différentes unités monosaccharidiques^{19,20} en C₅ (pentose) telles que le xylose ou l'arabinose, ou en C₆ (hexoses) telles que le mannose, le glucose, le galactose ou encore le rhamnose (**Figure 4**).

L'hémicellulose peut également contenir d'autres composés provenant de l'oxydation de ces sucres comme l'acide galacturonique ou glucuronique.

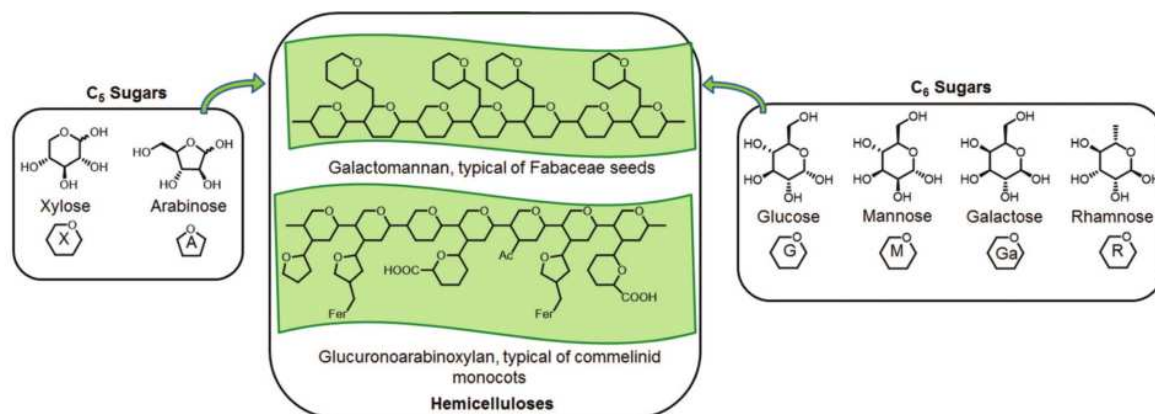


Figure 4 : Représentation schématique de l'hémicellulose ainsi que des différentes unités monosaccharides la composant¹⁶

Il s'agit d'un polymère linéaire branché se formant grâce à l'enzyme glycosyltransférase qui lie les différents sucres sur la chaîne linéaire. La composition de l'hémicellulose et le pourcentage des différents monosaccharides varient en fonction du type de plantes et de l'endroit géographique où elles grandissent. Le xylane est le monosaccharide le plus abondant de l'hémicellulose. Il constitue la paroi cellulaire d'un bois dur et d'une plante herbacée de 20 à 30 % ; ce pourcentage peut aller jusqu'à 50 % dans les plantes grasses¹⁹. Les hémicelluloses forment un réseau complexe de liaisons qui assurent la résistance structurelle des parois des cellules végétales en liant les fibres de cellulose avec la lignine.

I.2.3 Les lignines

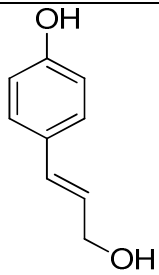
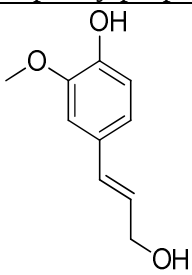
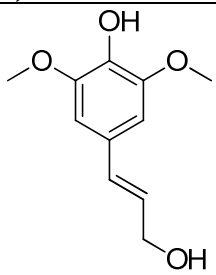
En 1856, Franz Ferdinand Schulze, rapportant l'isolation de la cellulose par Payen à son université, appelle pour la première fois la partie dissoute du procédé : lignine¹⁷. Le mot « lignine » vient du latin « *lignum* » qui signifie littéralement bois. C'est le biopolymère le plus abondant sur terre après la cellulose.

La lignine est un polymère tridimensionnel amorphe synthétisé par couplage oxydatif entre trois monomères phénoliques : l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. La fraction de chacun d'entre eux varie en fonction du type de plante (**Tableau 2**). Par sa forte composition aromatique, la lignine est responsable de la structure rigide de

la plante²¹ et résiste à la plupart des attaques de micro-organismes ou de moisissures¹³, ralentissant ainsi sa dégradation. L'assemblage du polymère se fait dans plus de 65 % des cas par des liaisons éther de type β -O-4^{4,19} (les plus fréquentes sont les de type β -O-4 aryle) ; d'autres types de liaisons, diverses et hétérogènes, sont rapportées par Azadi et al²².

L'extraction de la lignine est possible suivant différents procédés (kraft, organosolv,...), mais sa grande hétérogénéité rend sa séparation difficile sans que sa structure initiale ne soit dégradée.

Tableau 2 : Teneur en lignine dans différents types de végétaux et structure chimique des trois unités primaires la composant ²²

	Lignine (%)		Unité phénylpropane (%)		
			Structure		
					
			Alcool <i>p</i> -coumarylique	Alcool coniférylique	Alcool sinapylique
Bois tendre	25 - 35	-		90 - 95	5 - 10
Bois dur	18 - 25	-		50	50
Plantes grasses	17 - 24	5		75	25

I.2.4 Autres composés

Outre les principaux constituants présentés précédemment, d'autres composés organiques sont extractibles d'une plante par des solvants polaires ou apolaires. Ainsi, il est possible d'obtenir des ester d'acides gras, des terpènes, des dérivés phénoliques ou encore des acides résiniques présents dans la subérine, la cutine, les tanins ou bien encore dans les graines de végétaux oléagineux. Les plantes contiennent également des composés inorganiques en très faible proportion comme le potassium, le silicium, le calcium...

La subérine se trouve principalement dans l'écorce recouvrant les arbres comme par exemple celle du chêne liège (*Quercus suber*) où elle représente environ 50 % de sa structure²³. Ce polyester non linéaire, dont une partie de la structure rappelle les monomères

de lignines, contient de très longs fragments aliphatiques qui confèrent un caractère hydrophobe au matériau naturel qui le contient^{3, 24}. Comme la subérine, la cutine procure à la plante une certaine hydrophobicité. Elle est constituée d'acides gras en C₁₆ et C₁₈ comme l'acide palmitique, l'acide stéarique et l'acide oléique. Ces acides gras forment une pellicule sur la surface externe de la plante appelée cuticule²⁴.

Concernant les tannins, ce sont des polyphénols présents notamment dans les fruits, certaines plantes (théier) ou certaines écorces d'arbres (chênes). Les tannins sont composés de polyols et de flavonoïdes (le plus connus étant la catéchine). En raison de leurs grandes diversités structurales, les tannins sont divisés en 4 classes²⁵ : les gallotanins, les tanins condensés, les tanins complexes et les ellagitannins. Leur utilisation traditionnelle dans la fabrication de cuir a été étendue à d'autres applications (adhésifs pour le bois⁴, monomères époxydes²⁶) en raison de leurs potentiels à former des macromolécules.

Pour finir, les graines des végétaux oléagineux sont également des composés importants pour la chimie. Les huiles qui en sont extraites sont utilisées depuis des siècles comme additif alimentaire (olive, tournesol) ou encore pour fabriquer des peintures (lin, carthames). De plus, leur utilisation en chimie s'accroît d'année en année et cela depuis plus de 20 ans en raison de leur grand potentiel d'application. La **section III** de ce chapitre détaille plus précisément le potentiel de ces huiles.

I.3 De la biomasse lignocellulosique à la production de molécules « plateformes »

Par sa grande diversité, la biomasse lignocellulosique est une très bonne candidate à l'élaboration de molécules plateformes pour la chimie « verte » ou pour l'élaboration de biocarburants¹⁷ (**Figure 5**).

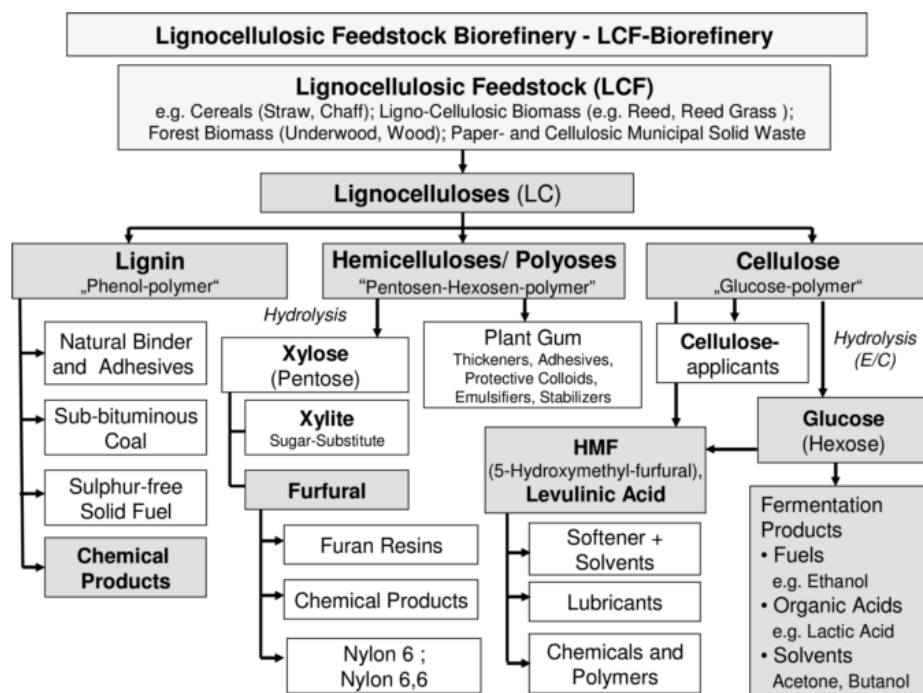


Figure 5 : Potentiel de la biomasse lignocellulosique à fournir des produits biosourcés¹⁷

En revanche, sa structure ultra-complexe requiert des techniques d'extraction et de purification bien particulières. La méthode de séparation la plus utilisée est l'hydrolyse. Plusieurs techniques d'extraction existent dans la littérature^{27,28,29}. Par exemple, l'extraction de la cellulose se fait par hydrolyse enzymatique. L'extraction de la lignine ou de l'hémicellulose se fait par hydrolyse acide ou basique, du fait de la différence de stabilité de ces deux biopolymères en fonction du pH. En effet, la lignine est soluble à pH très acide (1 - 2) alors qu'il faut un pH très basique (10 - 12) pour arriver à solubiliser l'hémicellulose.

Après hydrolyse, la cellulose et l'hémicellulose se fragmentent pour donner des pentoses (xylose,...) et des hexoses (glucose, fructose, mannose,...) et qui, après déshydratation, conduisent à la formation de deux molécules : le furfural (FF) et le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) (**Figure 6**).

Il s'agit là de deux molécules très importantes pour la chimie « verte », faisant partie du « Top 10+4 » des composés biosourcés les plus intéressants³⁰. Le FF et le HMF sont les principales « molécules plateformes » issues de la déshydratation de la cellulose et de l'hémicellulose. D'autres molécules plateformes (provenant d'autres ressources biologiques) existent comme le rapportent Farmer et Mascal³¹.

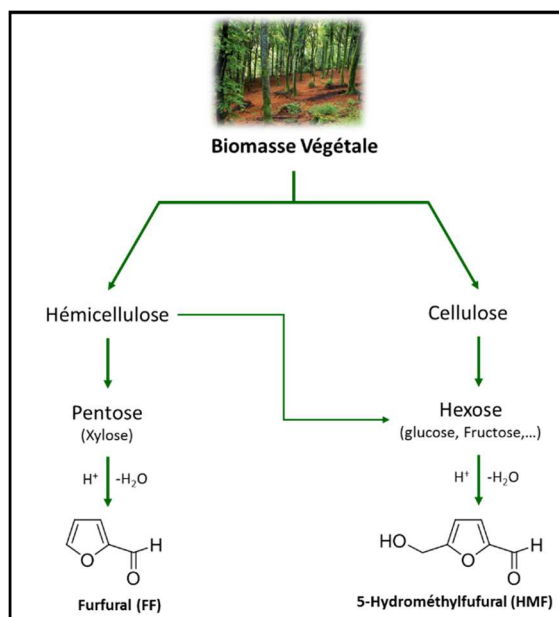


Figure 6 : Schéma représentant l'obtention du furfural et du 5-hydroxyméthylfurfural à partir de la biomasse végétale

La synthèse du HMF est basée sur une triple déshydratation d'hexoses en milieu acide (notamment le glucose). La chimie du HMF est bien connue et permet notamment la synthèse du 2,5 diméthylfurane (DMF), de l'acide lévulinique (LA), de la caprolactone... Il est surtout le précurseur de l'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA), un dérivé furanique qui a démontré de très bonnes capacités à remplacer l'acide téréphtalique, isophtalique ou adipique pour la synthèse de polyamides, de polyesters ou encore de polyuréthanes^{16,32}.

Comme pour le HMF, la synthèse du FF est réalisée par hydrolyse en milieu acide des pentoses (en particulier des xyloses contenus dans les déchets agricoles) suivie par une triple étape de déshydratation³³. Une voie de synthèse via des composés pétrosourcés est également possible mais n'est pas viable économiquement. La chimie du FF est en perpétuelle développement et permet la synthèse de nombreuses molécules dont les plus connues sont présentées en **Figure 7**. La voie de synthèse la plus employée est celle menant à l'alcool furfurylique (FA).

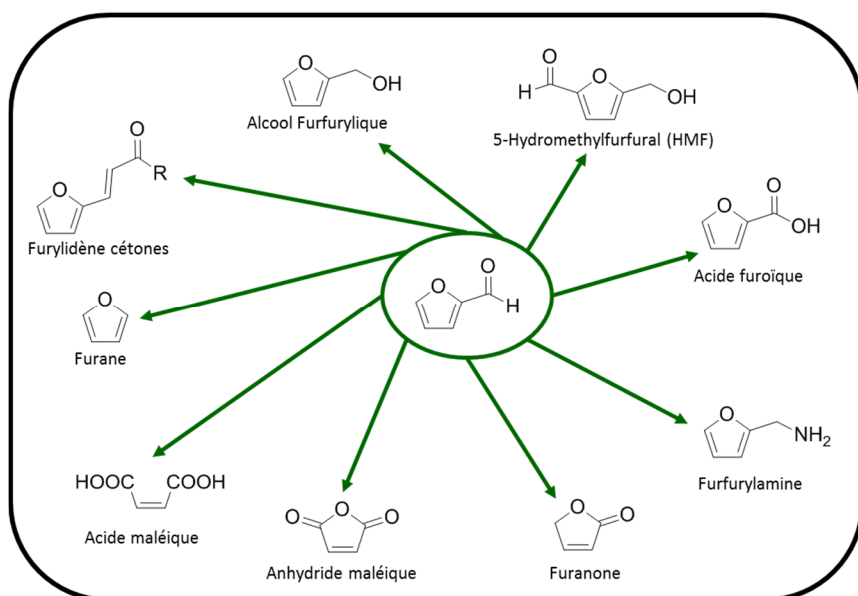


Figure 7 : Obtention de molécules plateformes à partir du furfural^{16,33}

II. L'alcool furfurylique

II.1 Synthèse de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique (FA) est produit industriellement par l'hydrogénation catalytique du furfural (FF). Si le FF est utilisé à l'heure actuelle^{33,34} en tant qu'agent d'extraction, comme solvant ou bien encore comme composé de départ pour la fabrication de biocarburants, 85 % de sa production mondiale est convertie en FA³. En effet, ce haut pourcentage de conversion est dû aux nombreuses applications industrielles de cet alcool notamment grâce à sa capacité à polymériser. Ce point sera développé dans la **section II.2**.

Deux voies de transformation du FF en FA sont utilisées en industrie : la réduction en phase vapeur et celle en phase liquide^{27,35}. En phase liquide, la réduction implique une forte pression et une température élevée. Ces conditions expérimentales drastiques favorisent la production de sous-produits résultant de l'ouverture des cycles furaniques. En phase vapeur, la sélectivité va dépendre du catalyseur utilisé et peut donner outre le FA, des produits secondaires tels que le 2-méthylfuran et le tétrahydro-alcool furfurylique.

Durant un demi-siècle, le catalyseur utilisé pour ces deux voies était le catalyseur d'Adkins (catalyseur à base de cuivre et de chrome) avec un rendement pouvant aller jusqu'à 98 %. Depuis, des catalyseurs moins dangereux, plus respectueux de l'environnement et présentant une sélectivité et une conversion de 98 %, ont été développés pour remplacer ce

catalyseur comme le Cu/MgO, le Cu/Ca/SiO₂ ou le Pt/TiO₂/SiO₂. Des alliages tels que Fe-Ni-B ou Mo-Co-B peuvent également être utilisés pour la réduction du FF en phase liquide. Ces deux exemples d'alliages sont très intéressants car ils permettent d'obtenir des taux de conversion très proches de 100 % (conditions expérimentales : température = 100 °C ; pression = 1 MPa).

II.2 Propriétés, réactivité et applications

L'alcool furfurylique est sous forme d'un liquide jaunâtre à température ambiante. Bien que biosourcé, le FA est un composé cancérigène et toxique^{37,36} (cytotoxique, neurotoxique). Les caractéristiques physiques de l'alcool furfurylique les plus importantes sont détaillées ci-dessous :

- Masse molaire : 98,1 g.mol⁻¹
- Point de fusion : -29 °C
- Point d'ébullition : 170 °C
- Densité : 1,135 g.mL⁻¹ (à 25 °C)
- Moment dipolaire : 1,9 D

De par sa solubilité dans l'eau, dans les solvants organiques (benzène, éther) et les alcools de faible poids moléculaire (dû en partie au site hydroxyle le composant), le FA peut être utilisé comme solvant ou co-solvant dans les extractions. Concernant sa réactivité, la présence du groupement alcool le rend sujet à des réactions d'oxydation, d'estérification ou encore d'éthérification conduisant à divers dérivés furaniques. Par exemple, le FA peut conduire par hydrogénation contrôlée au 2-méthylfurane ou encore au 2-méthyltétrahydrofurane, deux molécules prometteuses dans le domaine des biocarburants.

Le FA est relativement stable en milieu basique. En milieu légèrement acide, il est possible d'obtenir des acides carboxyliques aliphatiques par ouverture du cycle furanique^{38,39}. Des études ont par exemple mis en évidence qu'il était possible d'obtenir de l'acide lévulinique (LA), composé précurseur pour l'élaboration de nombreux produits (γ -valerolactone, dérivée d'alcanes, ...)^{40,41,42}. Il peut être aussi utilisé en tant que solvant, plastifiant et biocarburant. En présence d'un acide fort, le FA forme un carbocation très réactif et peut ainsi polymériser selon un mécanisme de polymérisation cationique en une matrice thermodurcissable : le polyalcool furfurylique (PFA).

La polymérisation du FA en PFA reste à l'heure actuelle la principale utilisation industrielle du FA car contrairement au monomère, le polymère formé a la particularité de ne pas être toxique. Ses domaines d'application sont divers : renforcement^{43,44} ou colles⁴⁵ pour le bois, moules de fonderie⁴⁶, protection de la corrosion⁴⁷ et augmentation de la résistance thermique des matériaux.

Le PFA est également un polymère très apprécié pour la confection de matériaux avancés tels que les membranes (séparation de gaz^{48,49}, dessalement de l'eau⁵⁰), les électrodes⁵¹, les nanotubes⁵² ou les nanosphères⁵³ de carbone, ou encore pour la fabrication de batteries⁵⁴. Il est également utilisé dans la formulation de composites en combinaison avec des fibres naturelles (lignine⁵⁵, cellulose⁵⁶, chanvre⁵⁷), argiles⁵⁸, silice⁵⁹ ou tannins⁶⁰.

Les applications des résines furaniques étant nombreuses, la compréhension du mécanisme, de la cinétique de polymérisation ainsi que du contrôle des réactions est primordiale.

II.3 Mécanisme de polymérisation

La polymérisation de l'alcool furfurylique se faisant à bas pH, des études mécanistiques ont été effectuées en utilisant plusieurs classes de catalyseurs acides :

- Brönsted : acide phosphorique⁶¹, acide sulfurique⁶²
- Organiques : acide *p*-toluène sulfonique^{63,64}, anhydride maléique^{65,66}, acide trifluoroacétique⁶⁷
- Lewis : tétrachlorure de titane⁶⁸ ou d'étain⁶⁸, dichlorure de zinc⁶⁹, iode⁷⁰

La polymérisation de l'alcool furfurylique est une réaction très exothermique qui obéît à un mécanisme complexe se faisant principalement en deux étapes. La première étape se fait en phase liquide et est induite sous l'action du catalyseur acide sélectionné. Elle a été proposée par Dunlop et Peters⁷¹ en 1953 et a été confirmée depuis par différentes études⁶⁸. Elle consiste en la condensation d'un groupement hydroxyle d'une molécule de FA sur la position C₅ d'une autre molécule de FA. Ces réactions de déshydratation conduisent à la formation d'un oligomère linéaire où les cycles furaniques sont branchés entre eux par un pont méthylène (**Figure 8a**). Dans une moindre mesure, il peut également se former un pont diméthyle éther entre deux furanes par la condensation directe entre deux hydroxyles. Bien que cette réaction existe, il a été démontré que la structure formée reste minimale⁷² car

le pont $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ tend à se transformer en pont méthylène, induisant la formation de formaldéhyde⁷³.

Les oligomères de FA formés subissent ensuite successivement des réactions de protonations et de déprotonations menant à une chaîne linéaire où les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ sont conjuguées^{47,68}. La formation de l'oligomère conjugué est visible à l'œil nu par un changement de couleur de la solution : de jaunâtre (couleur du monomère de FA) à noire (couleur due à la formation de chromophores).

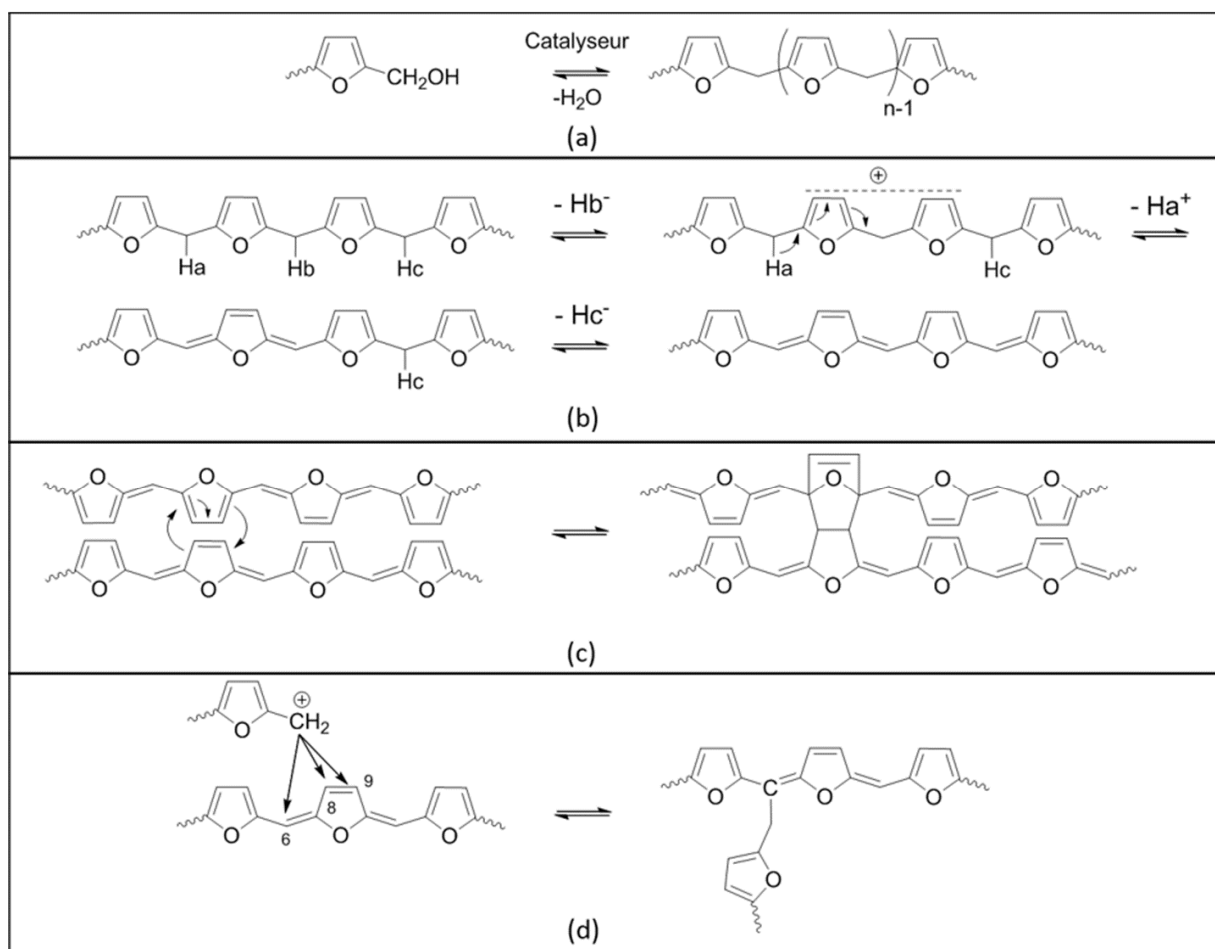


Figure 8 : Les différentes étapes de polymérisation du FA : (a) formation de l'oligomère par polycondensation sous l'action du catalyseur acide ; (b) formation de séquences conjuguées ; (c) réticulation par cycloadditions de type Diels-Alder ; (d) réticulation par additions électrophiles

Une fois l'étape d'oligomérisation terminée, une seconde étape de polymérisation est observée. Il s'agit de la réticulation qui va transformer le réseau 2D (oligomère linéaire) en un réseau 3D. Les réactions chimiques conduisant au polymère PFA final peuvent se faire suivant deux mécanismes :

- La première possibilité est une addition électrophile sur la forme conjuguée de l'oligomère comme le montre la **Figure 8d**. Une étude de modélisation ab-initio réalisée par Montero et al.⁷⁴ a montré que les carbones C₆ sont plus enclins à être attaqués par une espèce électrophile par rapport aux carbones C₈ ou C₉.
- La seconde possibilité est une cycloaddition de type Diels-Alder entre un cycle furanique (diène) et un cycle dihydrofuranique (diénophile) comme représentée en **Figure 8c**. Choura et al.⁶⁸ ont démontré par une étude de modélisation que cette possibilité de réaction était la plus favorable à la réticulation du PFA.

Il faut également noter que durant la polymérisation et plus particulièrement pendant l'étape de formation des oligomères, des réactions d'ouvertures de cycles peuvent avoir lieu (**Figure 9**). Ces séquences γ -dicétoniques ont été mises en évidence par IR dans une étude de Conley et al.⁷³. Des études plus récentes par spectroscopie^{68,75} ou à l'aide de calculs théoriques⁷⁶ ont démontré que ces ouvertures de cycles furaniques sont possibles mais restent très minoritaires.

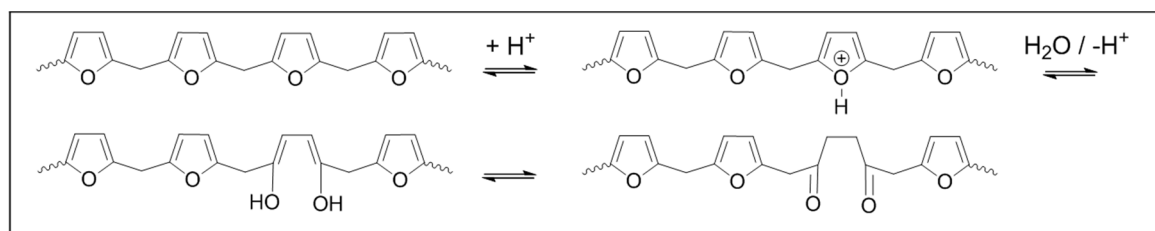


Figure 9 : Réaction secondaire d'ouverture de cycle furanique durant la polymérisation du FA

Concernant la cinétique de polymérisation, des études chromatographiques (liquide⁷⁰, exclusion stérique⁶²) ont été faites montrant un mécanisme complexe. Cependant, ces techniques analytiques sont limitées par la forte augmentation de viscosité au cours de la polymérisation, limitant ce type de technique à l'étape d'oligomérisation. De plus, le changement de polarité provenant de la transformation du FA polaire en PFA apolaire,

empêche l'étude de se dérouler de façon optimale. Des études par analyse thermique, notamment par DSC, ont été également conduites. Cette technique semble être mieux adaptée pour l'étude cinétique de la polymérisation car la mesure de la variation du flux de chaleur reste possible malgré la forte augmentation de viscosité et le changement d'état du matériau. La DSC permet ainsi d'obtenir des informations sur la réaction durant quasiment toute la polymérisation.

L'étude de la polymérisation du FA en DSC a été réalisée pour la première fois en 1979 par Milkovic et al.⁶³. Ils ont pu mettre en évidence un mécanisme de polymérisation en plusieurs étapes. Cependant les études de cinétique classiques de l'époque n'ont pas permis l'obtention de résultats très approfondis. Des résultats plus détaillés sur la polymérisation du FA par DSC ont été obtenus plus récemment par Guigo et al.⁶⁵ via une étude cinétique plus adaptée à l'aide des méthodes isoconversionnelles avancées^{77,78}. Par cette technique et grâce à l'exploitation de données DSC, l'énergie d'activation E_a a pu être calculée en fonction du taux d'avancement de la polymérisation α , sans formuler d'hypothèse sur les mécanismes complexes de cette polymérisation. L'étude met en évidence des changements importants de mécanisme durant la polymérisation du FA sans l'aide de molécules modèles. Les méthodes isoconversionnelles seront développées dans le **Chapitre III**. L'étude portant sur le FA sera, quant à elle, développée dans le **Chapitre IV**.

III. Les huiles végétales : une alternative biosourcée pour la synthèse de résines époxydes

III.1 Contexte général des résines époxydes

Depuis leurs mises sur le marché aux alentours des années 1950, la production de résines époxydes n'a cessé de croître pour dépasser les 2 millions de tonnes par an depuis 2010⁷⁹. Les résines époxydes réticulent de manière irréversible par réaction d'un durcisseur (amine, anhydride...) sur un monomère époxyde, généralement sous l'action de la température. De la formulation à l'utilisation, cette classe de thermodurcissables présente de remarquables propriétés et également de nombreux avantages⁸⁰ :

- Aucune émission ni perte de réactifs durant la polymérisation
- Existence de nombreux monomères ou de co-monomères permettant la modulation des propriétés mécaniques, en ayant des T_g aussi bien basses que hautes
- Grande versatilité des réactions chimiques grâce à la réactivité du cycle époxyde
- Faible rétractation du polymère pendant la réticulation
- Forte adhésivité sur un grand nombre de surfaces due à la présence de groupements polaires
- Possibilité d'ajouter des additifs afin d'améliorer certaines propriétés comme par exemple la ténacité ou la transparence

Cette polyvalence ainsi que leurs très bonnes propriétés (mécanique, thermique, résistance aux produits chimiques) font que l'on retrouve les résines époxydes dans une très large gamme d'applications comme le montre la **Figure 10**. Cette figure illustre que 50 % de la production de résines époxydes est utilisée en tant que revêtement, du fait de leur capacité à protéger les métaux de la corrosion. Les résines époxydes sont notamment utilisées dans la protection des coques de bateaux, des éoliennes, des canalisations d'adduction d'eau potable ou encore dans les boîtes de conserves et les cannettes de soda.

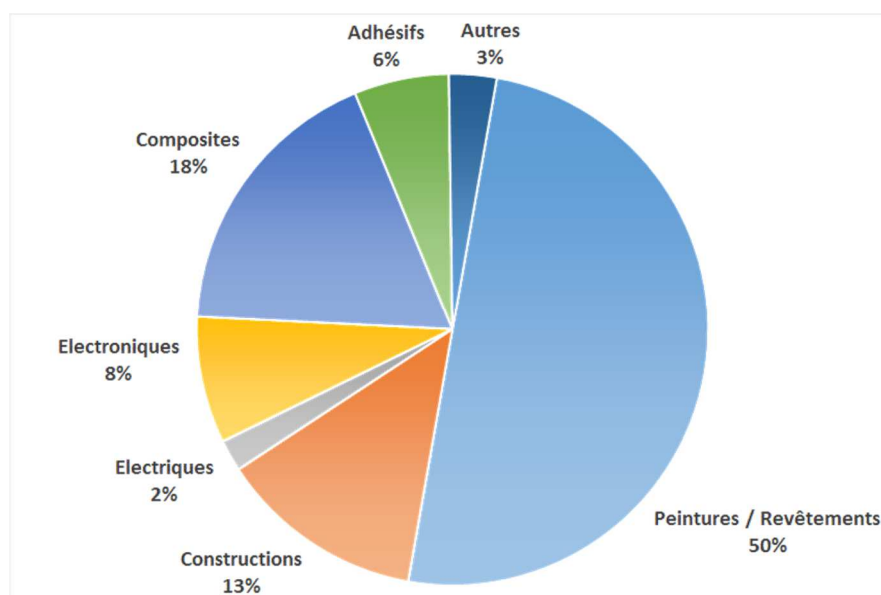


Figure 10 : Demande mondiale de résines époxydes dans différents domaines industriels⁸¹

Le monomère époxyde le plus utilisé à l'heure actuelle est le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA ou BADGE). Il dérive de la réaction entre le bisphénol A (BPA) et l'épichlorohydrine en présence d'hydroxyde de sodium⁸². Si les polymères époxydes formulés à base de DGEBA ont démontré leur efficacité, le BPA pose problème depuis une quinzaine d'années car, en plus d'être issu du pétrole, ce monomère phénolique est un perturbateur endocrinien. Il est classé CMR reprotoxique de catégorie 2 voire 3 suivant la réglementation⁸³. Des centaines de publications ont pu mettre en évidence la toxicité du BPA autant sur l'homme que et l'environnement, même à très faibles doses^{84,85}. Alors que ce précurseur phénolique est utilisé depuis plus de 50 ans, cette récente classification implique des changements dans le monde des résines époxydes.

Dans une nouvelle chimie basée sur les ressources renouvelables, la recherche physico-chimique s'est donc orientée vers le développement de nouveaux polymères issus de synthons biosourcés ayant les mêmes propriétés et la même rentabilité que les produits pétrosourcés actuellement mis sur marché. Auvergne et al.²⁶ ont récemment fait le bilan des prépolymères époxydes provenant de ressources renouvelables. Leurs travaux bibliographiques montrent que les alternatives biosourcées permettant de remplacer le DGEBA en tant que monomère époxyde de départ sont nombreuses. En effet, la biomasse végétale ainsi que les dernières avancées scientifiques permettent d'obtenir des monomères époxydes à partir de lignine, d'huiles végétales, d'amidons, de sucres, de polyphénols ou encore de terpènes. Parmi toutes ces possibilités, notre attention s'est portée sur les huiles végétales.

III.2 Composition et réactivité des huiles végétales

Les huiles végétales ont permis de développer, depuis plusieurs décennies, une voie de synthèse de polymères biosourcés prometteuse en raison de leur disponibilité, de leur biodégradabilité ainsi que de leur faible toxicité. Ces huiles sont composées de différents triglycérides ; c'est-à-dire d'un cœur glycérol (en pointillé sur la **Figure 11a**) où les fonctions alcool sont estérifiées par des acides « dit gras » en raison de leurs longues chaînes aliphatiques. Les acides gras les plus courants sont représentés sur la **Figure 11b**. Ils sont composés de 0 à 3 doubles liaisons carbone-carbone et contribuent à environ 95 % de la masse totale d'une molécule d'huile⁸⁶. Le **Tableau 3** résume la composition ainsi que les propriétés des principales huiles végétales. Concernant la composition de chacune, il

est important de signaler que le pourcentage de chaque acide gras peut légèrement varier par rapport à la nature de la plante, la culture choisie, la saison ou encore les conditions de croissance⁸⁷.

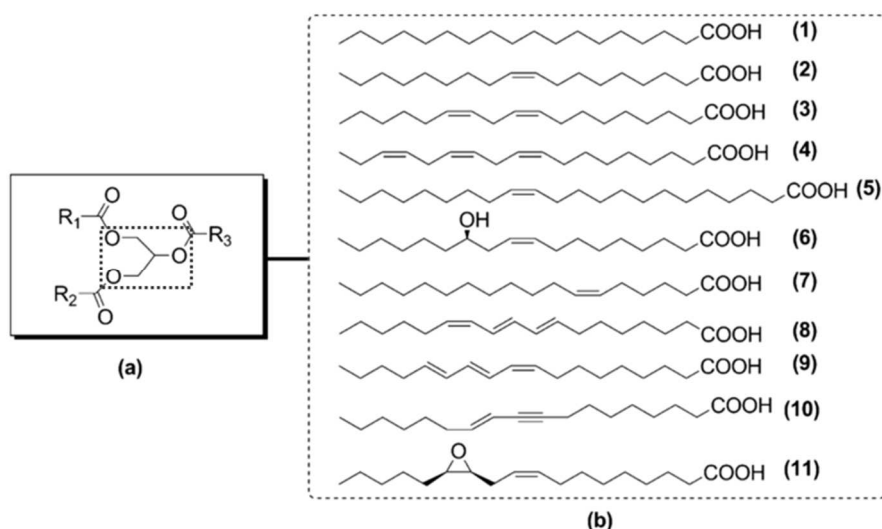


Figure 11 : (a) représentation générale d'un triglycéride. (b) les acides gras composant les huiles végétales les plus courantes : (1) acide stéarique, (2) acide oléique, (3) acide linoléique, (4) acide linolénique, (5) acide érucique, (6) acide ricinoléique, (7) acide petroselinique, (8) acide calendique, (9) acide α -eleostéarique, (10) acide santalbique et (11) acide vernolique⁸⁸

Tableau 3 : Compositions et propriétés des principales huiles végétales⁸⁹

Huiles végétales	Nombre d'insaturations ^a	Indice d'iode ^b	Acide Gras (%)				
			Palmitique	Stéarique	Oléique	Linoléique	Linolénique
Palme	1,7	44 - 58	42,8	4,2	40,5	10,1	-
Olive	2,8	75 - 94	13,7	2,5	71,1	10,0	0,6
Arachide	3,4	80 - 106	11,4	2,4	48,3	31,9	-
Colza	3,8	94 - 120	4,0	2,0	56,0	26,0	10,0
Sésame	3,9	103 - 116	9,0	6,0	41,0	43,0	1,0
Cotton	3,9	90 - 116	21,6	2,6	18,6	54,4	0,7
Blé	4,5	102 - 130	10,9	2,0	25,4	59,6	1,2
Soja	4,6	117 - 143	11,0	4,0	23,4	53,3	7,8
Tournesol	4,7	110 - 143	5,2	2,7	37,2	53,8	1,0
Lin	6,6	168 - 204	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6

^a Nombre moyen d'insaturations par triglycéride. ^b Quantité d'iode (mg) qui a réagi avec les doubles liaisons dans 100 g d'huile végétale.

Les huiles végétales sont utilisées depuis plusieurs siècles par les artistes peintres en raison de leurs propriétés siccatives, c'est-à-dire la capacité de polymérisation des doubles liaisons carbonées-carbonées lorsqu'elles sont exposées à l'oxygène de l'air. A l'heure actuelle, de nouveaux procédés chimiques permettent la modification des triglycérides via différentes fonctions réactives (présentées en **Figure 12**). Par leur grande diversité de réactions possibles et le besoin nécessaire de remplacer les ressources non-renouvelables, les huiles végétales sont de plus en plus utilisées dans le monde de la chimie. Leur production a quasiment doublé depuis les années 2000 et reste toujours en constante évolution pour atteindre 180 millions de tonnes en 2016⁹⁰. On retrouve les huiles végétales dans des applications très variées comme les carburants, les lubrifiants, les agents d'extraction ou bien comme réactifs pour la fabrication de polymères²⁷.

Pour la fabrication de polymères en particulier, il existe un type de fonctionnalisation permettant la synthèse de matériaux hautes performances : l'époxydation de la double liaison C=C. Ce procédé permet des réactions plus versatiles par rapport aux doubles liaisons carbone-carbone. En effet, si les insaturations ne donnaient accès qu'à l'obtention de polymères filmogènes, grâce aux cycles époxydes, il est possible de synthétiser des polymères tridimensionnels tout en ayant également la possibilité de réaliser des films thermo-mécaniquement plus résistants.

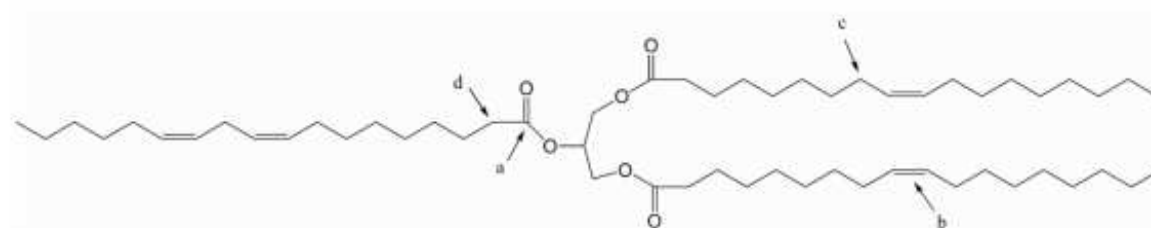


Figure 12 : Différentes fonctions réactives d'un triglycéride : (a) groupement ester, (b) double liaison C=C, (c) position allylique, (d) carbone en position α d'un groupement ester

Afin de réaliser des matériaux par cette voie chimique, le nombre moyen de doubles liaisons C=C par triglycéride est important car il donne une indication sur la réactivité de l'huile végétale. Le **Tableau 3** nous montre que l'huile de lin et de soja présentent une excellente capacité à polymériser. Le nombre élevé d'insaturations est dû au pourcentage élevé d'acide linoléique pour l'huile de lin, et d'acide linoléique pour l'huile de soja. Ces deux huiles seront étudiées par la suite pour la synthèse de résines époxydes biosourcées.

Une fois époxydées, ces deux huiles végétales ont démontré leur capacité à fournir des résines biosourcées avec des propriétés thermomécaniques élevées⁹¹. De plus, en choisissant au préalable le type de durcisseur, il est possible de moduler les propriétés thermomécaniques du polymère final. On peut ainsi obtenir des températures de transition vitreuse allant de - 20 °C à 150 °C suivant l'huile et le durcisseur choisis. Les T_g basses sont plutôt obtenues en utilisant des durcisseurs aliphatiques^{92,93} tandis que les T_g hautes sont obtenues avec des durcisseurs ayant au moins un cycle aromatique^{94,95}.

Des recherches ont également été conduites sur des mélanges huiles végétales/DGEBA afin de modifier les propriétés mécaniques finales du réseau. Ces études ont mis en évidence que l'augmentation de la fraction d'huiles végétales diminuait à la fois le module élastique, la transition vitreuse et la stabilité thermique du polymère^{96,97}. En revanche, cet ajout de triglycérides apporte une plus grande ductilité et permet de diminuer la rigidité du réseau, le rendant plus résistant aux chocs ou à l'élongation⁹⁸. La polymérisation des huiles végétales époxydées sera étudiée et développée dans le **Chapitre V**.

En raison de leurs capacités à former des matériaux hautes performances, la recherche scientifique s'est donc adonnée à générer des huiles végétales époxydées.

III.3 Méthodes d'époxydation des huiles végétales

La stratégie d'époxydation a été explorée par différentes voies afin de générer des dérivés fonctionnels de triglycérides. La stratégie la plus employée dans l'industrie est communément appelée l'époxydation de Prilezhaev^{27,99} (**Figure 13a**). Ce procédé consiste en la formation in situ d'un peracide organique, comme par exemple l'acide performique ou l'acide peracétique. Ce dernier est obtenu par l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide carboxylique correspondant²⁷ en présence d'un acide fort de Brønsted (H_2SO_4). Le désavantage de ce procédé est l'utilisation de cet acide fort qui conduit la réaction à une faible sélectivité (rarement au-delà de 80 %), à une difficile séparation des produits, à une étape supplémentaire de neutralisation et enfin à la corrosion des équipements chimiques utilisés. Afin d'augmenter la sécurité du procédé, une résine échangeuse d'ions peut remplacer l'acide de Brønsted.

Un autre désavantage de ce procédé est l'utilisation d'un peracide qui peut conduire à des réactions secondaires¹⁰⁰ et plus particulièrement à l'ouverture des cycles époxydes formés,

augmentant la viscosité finale de l'huile végétale époxydée. Malgré la consommation partielle des cycles époxydes au cours des réactions secondaires, la conversion classique des liaisons insaturées en groupement époxyde est tout de même de 90 %. Par ailleurs, il a été montré que le nombre d'ouvertures de cycles était plus faible lors de l'utilisation de l'acide peracétique par rapport à l'acide performique.

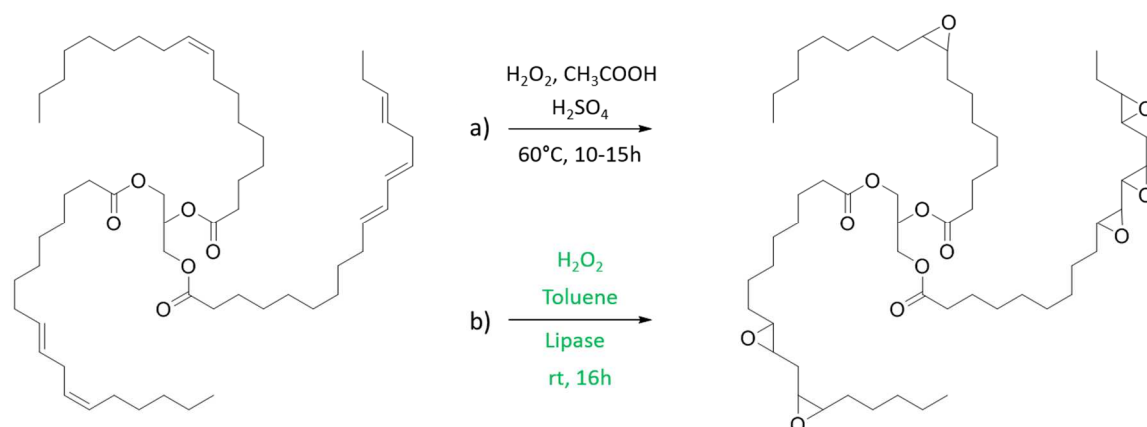


Figure 13 : Deux voies principales pour l'époxydation d'une huile végétale : 1) l'époxydation de Prilezhaev via l'utilisation de l'acide peracétique 2) la perhydrolyse catalysée par des enzymes de type lipase

Une autre voie de fonctionnalisation est l'époxydation par voie enzymatique^{101,102}. Ce procédé d'époxydation a été étudié dans le but d'éliminer l'utilisation d'acide fort comme catalyseur afin de diminuer le pourcentage de réactions secondaires¹⁰³. De plus, l'emploi de ce type d'époxydation en fait un procédé moins dangereux et plus respectueux de l'environnement.

La stratégie d'époxydation enzymatique a été étudiée au moyen d'un procédé d'hydrolyse catalysé par une lipase. Un exemple de ce procédé est illustré dans la **Figure 13b**. Klass et Warwel⁹⁹ ont étudié cette méthode sur plusieurs huiles végétales comme par exemple l'huile de lin ou l'huile de soja. Les auteurs confirment que l'emploi d'enzyme contribue à une meilleure sélectivité (94 % pour l'huile de soja ; 98 % pour l'huile de lin). Ils ont également obtenu un taux de conversion exceptionnel (supérieur à 98 %) montrant ainsi que les réactions secondaires sont quasi inexistantes dans ce procédé d'époxydation.

IV. Bibliographie

1. Accelerating the development of the market for bio-based Products in Europe. *European Renewable Resources and Materials Association* **2007**.
2. Ansell, M. P., Wood microstructure – A cellular composite. In *Wood Composites*, Ansell, M. P., Ed. Woodhead Publishing: **2015**; pp 3-26.
3. Gandini, A., Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules* **2008**, *41* (24), 9491-9504.
4. M. N. Belgacem, A. G., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier: Amsterdam, **2008**.
5. Doherty, W. O. S.; Mousavioun, P.; Fellows, C. M., Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products* **2011**, *33* (2), 259-276.
6. Wiedenhoef, A. C., Structure and function of wood. In *Handbook of chemistry and wood composites second édition*, Rowell, R. M., Ed. Taylor & Francis Groups: New-York, **2013**; pp 17-18.
7. Sun, Y.; Cheng, J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* **2002**, *83* (1), 1-11.
8. Payen, A., *Comptes Rendus* **1839**, *8*, 51.
9. Brongniart, A.; Pelouze, T.; Dumas, A. B.; Hebd, C. R., *Séance de l'académie des sciences* **1839**, *8*, 50-51.
10. Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **2010**, *110*, 3479-3500.
11. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie* **2005**, *44* (22), 3358-93.
12. Dietrich, H.; Laber, B., Inhibitors of Cellulose Biosynthesis. In *Modern Crop Protection Compounds*, Krämer, W.; Schirmer, U.; Jeschke, P.; Witschel, M., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2012**.
13. Kumar, V.; Dhall, P.; Kumar, R.; Kumar, A., Bioconversion of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production. In *Biofuels Production*, John Wiley & Sons, Inc.: **2013**; pp 85-118.
14. Finaev, D., Some aspects of cellulose biosynthesis. *Biologia plantarum* **2007**, *51* (3), 407-413.
15. O'Sullivan, A. C., Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* **1997**, *4*, 173-207.
16. 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.
17. Kamm, B.; Kamm, M.; Schmidt, M.; Hirth, T.; Schulze, M., Lignocellulose-based Chemical Products and Product Family Trees. In *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M., Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, **2006**; pp 97-149.
18. Saha, B. C., Hemicellulose bioconversion. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **2003**, *30* (5), 279-91.
19. de Jong, E.; Gosselink, R. J. A., Lignocellulose-Based Chemical Products. **2014**, 277-313.
20. Beg, Q. K.; Kapoor, M.; Mahajan, L.; Hoondal, G. S., Microbial xylanases and their industrial applications: a review. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2001**, *56* (3-4), 326-338.

21. Ke, J.; Laskar, D. D.; Chen, S., Biodegradation of hardwood lignocellulosics by the western poplar clearwing borer, *Paranthrene robiniae* (Hy. Edwards). *Biomacromolecules* **2011**, 12 (5), 1610-20.
22. Azadi, P.; Inderwildi, O. R.; Farnood, R.; King, D. A., Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 21, 506-523.
23. H, P., The chemical composition of cork. In *Cork: Biology, Production and Uses, 1st Edition*, H, P., Ed. Elsevier: Amsterdam, **2007**; pp 56-57.
24. Kolattukudy, P. E., Biopolyester Membranes of Plants: Cutin and Suberin. *Science* **1980**, 208, 990-1000.
25. Khanbabaee, K.; Ree, T. v., Tannins: Classification and Definition. *Natural Product Reports* **2001**, 18 (6), 641-649.
26. Auvergne, R.; Caillol, S.; David, G.; Boutevin, B.; Pascault, J. P., Biobased thermosetting epoxy: present and future. *Chemical reviews* **2014**, 114 (2), 1082-115.
27. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews* **2007**, 107 (6), 2411-2502.
28. Carvalheiro, F.; Duarte, L. C.; Gírio, F. M., Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific & Industrial Research* **2008**, 67, 849-864.
29. Alvira, P.; Tomas-Pejo, E.; Ballesteros, M.; Negro, M. J., Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresources Technologies* **2010**, 101 (13), 4851-61.
30. Bozell, J. J.; Petersen, G. R., Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry* **2010**, 12 (4), 539.
31. Farmer, T. J.; Mascal, M., Platform Molecules. In *Introduction to Chemicals from Biomass*, John Wiley & Sons, Ltd: **2015**; pp 89-155.
32. Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A., Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. *Topics in Catalysis* **2004**, 27, 11-30.
33. Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sadaba, I.; Lopez Granados, M., Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & Environmental Science* **2016**.
34. Eseyin, A., E.; Steele, P., H., An overview of the applications of furfural and its derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry* **2015**, 3 (2), 42-47.
35. K.J.Zeisch, The Chemistry And Technology Of Furfural and its many by-products. Elsevier, Ed. Amsterdam, **2000**; pp 150-155.
36. Sujatha, P. S., Monitoring cytotoxic potentials of furfuryl alcohol and 2-furyl methyl ketone in mice. *Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association* **2008**, 46 (1), 286-92.
37. Fiche toxicologique n°160 sur l'alcool furfurylique. *INRS* **2010**.
38. Lange, J. P.; van de Graaf, W. D.; Haan, R. J., Conversion of furfuryl alcohol into ethyl levulinate using solid acid catalysts. *ChemSusChem* **2009**, 2 (5), 437-41.
39. Gonzalez Maldonado, G. M.; Assary, R. S.; Dumesic, J.; Curtiss, L. A., Acid-Catalyzed Conversion of Furfuryl Alcohol to Ethyl Levulinate in Liquid Ethanol. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (10), 8990-8997.
40. Maldonado, G. M. G.; Assary, R. S.; Dumesic, J.; Curtiss, L. A., Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 6981-6989.

41. Bozell, J. J.; Moens, L.; Elliott, D. C.; Wang, Y.; Neuenschwander, G. G.; Fitzpatrick, S. W.; Bilski, R. J.; Jarnefeld, J. L., Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. **2000**, 28, 227-239.
42. Pileidis, F. D.; Titirici, M.-M., Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem* **2016**, 9 (6), 562-582.
43. Lande, S.; Westin, M.; Schneider, M. H., Eco-efficient wood protection: Furfurylated wood as alternative to traditional wood preservation. *Management of Environmental Quality: An International Journal* **2004**, 15 (5), 529-540.
44. Lande, S.; Westin, M.; Schneider, M., Development of Modified Wood Products Based on Furan Chemistry. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008**, 484 (1), 367-378.
45. Belgacem, M. N.; Gandini, A., Furan-based adhesives. *Handbook of Adhesive Technology* **2003**, 615-634.
46. Oliva-Teles, M. T.; Delerue-Matos, C.; Alvim-Ferraz, M. C. M., Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques. *Analytica Chimica Acta* **2005**, 537 (1-2), 47-51.
47. Gandini, A.; Belgacem, M. N., Furans in polymer chemistry. *Progress in polymer sciences* **1997**, 22, 1203-1379.
48. Dong, Y.-R.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K., H₂-Selective Carbon Membranes Prepared from Furfuryl Alcohol by Vapor-Phase Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46, 4040-4044.
49. He, L.; Li, D.; Wang, K.; Suresh, A. K.; Bellare, J.; Sridhar, T.; Wang, H., Synthesis of silicalite-poly(furfuryl alcohol) composite membranes for oxygen enrichment from air. *Nanoscale research letters* **2011**, 6 (1), 637.
50. He, L.; Li, D.; Zhang, G.; Webley, P. A.; Zhao, D.; Wang, H., Synthesis of Carbonaceous Poly(furfuryl alcohol) Membrane for Water Desalination. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 4175-4180.
51. Ozaki, J.-i.; Mitsui, M.; Nishiyama, Y.; Cashion, J. D.; Brown, L. J., Effects of Ferrocene on Production of High Performance Carbon Electrodes from Poly(furfuryl alcohol). *Chemistry of materials* **1998**, 10 (11), 3386-3392.
52. Kyotani, T.; Tsai, L.-f.; Tomita, A., Preparation of Ultrafine Carbon Tubes in Nanochannels of an Anodic Aluminum Oxide Film. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 2109-2113.
53. Ju, M.; Zeng, C.; Wang, C.; Zhang, L., Preparation of Ultrafine Carbon Spheres by Controlled Polymerization of Furfuryl Alcohol in Microdroplets. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 53 (8), 3084-3090.
54. Lee, J.; Chen, Y. M.; Zhu, Y.; Vogt, B. D., Fabrication of porous carbon/TiO₂ composites through polymerization-induced phase separation and use as an anode for Na-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, 6 (23), 21011-18.
55. Guigo, N.; Mija, A.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets. *European Polymer Journal* **2010**, 46 (5), 1016-1023.
56. Motaung, T. E.; Gqokoma, Z.; Linganiso, L. Z.; Hato, M. J., The effect of acid content on the poly(furfuryl) alcohol/cellulose composites. *Polymer Composites* **2015**, 1-8.
57. Deka, H.; Misra, M.; Mohanty, A., Renewable resource based "all green composites" from kenaf biofiber and poly(furfuryl alcohol) bioresin. *Industrial Crops and Products* **2013**, 41, 94-101.

58. Pranger, L.; Tannenbaum, R., Biobased Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization of Furfuryl Alcohol with Cellulose Whiskers or Montmorillonite Clay. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8682-8687.
59. Zarbin, A. J. G.; Bertholdo, R.; Oliveira, M. A. F. C., Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol) /porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template. *Carbon* **2002**, *40*, 2413-2422.
60. Szczurek, A.; Fierro, V.; Thébault, M.; Pizzi, A.; Celzard, A., Structure and properties of poly(furfuryl alcohol)-tannin polyHIPEs. *European Polymer Journal* **2016**, *78*, 195-212.
61. Wewerka, E. A., An Investigation of the Polymerization of Furfuryl Alcohol with Gel Permeation Chromatography. *Journal of applied polymer science* **1968**, *12*, 1671-1681.
62. Mokoena, T. T.; Keikotlhaile, B. M.; Ddamba, W. A. A., Gel permeation chromatography study of the kinetics of condensation of furfuryl alcohol in THF solution. *South African Journal of Chemistry* **1999**, *52* (1), 2-7.
63. Milkovic, J.; Myers, G. E.; Young, R. A., Interpretation of curing mechanism of furfuryl alcohol resins. *Cellulose Chemistry and Technology* **1979**, *13* (5), 651-672.
64. Principe, M.; Ortiz, P.; Martinez, R., An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid. *Polymer International* **1999**, *48*, 637-641.
65. Guigo, N.; Mija, A.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2007**, *9* (39), 5359-66.
66. Philippou, J. L.; Zavarin, E., Differential Scanning Calorimetric and Infra-Red Spectroscopic Studies of Interactions between Lignocellulosic Materials, Hydrogen Peroxide, and Furfuryl Alcohol. *Holzforschung* **1984**, *38*, 119-126.
67. Gonzalez, R.; Martinez, R.; Ortiz, P., Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions *Die Makromolekulare Chemie* **1992**, *193*, 1-9.
68. Choura, M.; Belgacem, N. M.; Gandini, A., Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. *Macromolecules* **1996**, *29* (11), 3839-3850.
69. Sugama, T.; Kukacka, L. E., Effect of zinc-levulinic acid chelate compounds formed in furfuryl alcohol polymer concrete. *Journal of materials science* **1982**, *17*, 2067-2076.
70. Gonzalez, R.; Tieumont, J.; Figueroa, J. M.; Siller, J.; Gonzalez, H., Kinetics of furfuryl alcohol polymerization by iodine in methylene dichloride. *European Polymer Journal* **2002**, *38*, 281-286.
71. Dunlop, A.; Peters, F., The Furans. Reinhold Publ: New York, **1953**; p 447.
72. Choura, M.; Belgacem, N. M.; Gandini, A., The acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Old puzzles unravelled. *Macromolecular Symposia* **1997**, *122* (263-268).
73. Conley, T.; Metil, I., An Investigation of the Structure of Furfuryl Alcohol Polycondensate with Infrared Spectroscopy. *Journal of applied polymer science* **1963**, *7*, 37-52.
74. Montero, A. L.; Montero, L. A.; Martínez, R.; Spange, S., Ab initio modelling of crosslinking in polymers. A case of chains with furan rings. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2006**, *770* (1-3), 99-106.
75. Kim, T.; Jeong, J.; Rahman, M.; Zhu, E.; Mahajan, D., Characterizations of furfuryl alcohol oligomer/polymerization catalyzed by homogeneous and heterogeneous acid catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2014**, *31* (12), 2124-2129.

76. Kim, T.; Assary, R. S.; Marshall, C. L.; Gosztola, D. J.; Curtiss, L. A.; Stair, P. C., Acid-Catalyzed Furfuryl Alcohol Polymerization: Characterizations of Molecular Structure and Thermodynamic Properties. *ChemCatChem* **2011**, 3 (9), 1451-1458.
77. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27 (18), 1515-1532.
78. Vyazovkin, S., Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. *Springer: Berlin* **2015**.
79. Caillol, S., Les résines époxy biosourcées. *Techniques de l'ingénieur Chimie végétale : vers des produits biosourcés* **2011**.
80. Pascault, J.-P.; Williams, R. J. J., *Epoxy Polymers*. John Wiley & Sons: **2010**.
81. Ding, C.; Matharu, A. S., Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2 (10), 2217-2236.
82. Lee, H.; Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*. Mc Graw-Hill: New York, **1982**.
83. Fiche toxicologique n°279 sur le Bisphénol A. *INRS* **2013**.
84. Maffini, M. V.; Rubin, B. S.; Sonnenschein, C.; Soto, A. M., Endocrine disruptors and reproductive health: the case of bisphenol-A. *Molecular and cellular endocrinology* **2006**, 254-255, 179-86.
85. Vandenberg, L. N.; Maffini, M. V.; Sonnenschein, C.; Rubin, B. S.; Soto, A. M., Bisphenol-A and the great divide: a review of controversies in the field of endocrine disruption. *Endocrine reviews* **2009**, 30 (1), 75-95.
86. Seniha Güner, F.; Yağcı, Y.; Tuncer Erciyes, A., Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31 (7), 633-670.
87. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews* **2007**, 36 (11), 1788.
88. Gandini, A.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Trovatti, E., Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews* **2016**, 116 (3), 1637-1669.
89. Xia, Y.; Larock, R. C., Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry* **2010**, 12 (11), 1893.
90. Agriculture, U. S. D. o., Oilseeds: World markets and trade. *Foreign Agricultural Service* **2016**.
91. Tan, S. G.; Chow, W. S., Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2010**, 49 (15), 1581-1590.
92. Ding, C.; Shuttleworth, P. S.; Makin, S.; Clark, J. H.; Matharu, A. S., New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. *Green Chem.* **2015**.
93. Supanchaiyamat, N.; Shuttleworth, P. S.; Hunt, A. J.; Clark, J. H.; Matharu, A. S., Thermosetting resin based on epoxidised linseed oil and bio-derived crosslinker. *Green Chemistry* **2012**, 14 (6), 1759.
94. 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), 1232-43.
95. N. Boquillon, C. F., Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. *Polymer* **2000**, 41, 8603-8613.
96. Miyagawa, H.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T., Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 2. *Macromolecular Materials and Engineering* **2004**, 289 (7), 636-641.

97. Niedermann, P.; Szebényi, G.; Toldy, A., Effect of Epoxidized Soybean Oil on Curing, Rheological, Mechanical and Thermal Properties of Aromatic and Aliphatic Epoxy Resins. *Journal of Polymers and the Environment* **2014**, 22 (4), 525-536.
98. Jin, F.-L.; Park, S.-J., Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, 478 (1-2), 402-405.
99. M. Rüschen, Klaas, S. W., Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products* **1999**, 9 (2), 125–132.
100. Petrović, Z. S.; Zlatanić, A.; Lava, C. C.; Sinadinović-Fišer, S., Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids — kinetics and side reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2002**, 104 (5), 293-299.
101. G. López Téllez, E. V.-S., S. Hernández-López, Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages. **2009**, 22 (1), 5-10.
102. Uyama, H.; Kuwabara, M.; Tsujimoto, T.; Kobayashi, S., Enzymatic Synthesis and Curing of Biodegradable Epoxide-Containing Polyesters from Renewable Resources. *Biomacromolecules* **2003**, 4 (2), 211-215.
103. Vlček, T.; Petrović, Z. S., Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006**, 83 (3), 247-252.

Chapitre III

Matériels et méthodes

I. Analyses thermiques et mécaniques	60
I.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	60
I.2 Calorimétrie de réaction.....	61
I.3 Thermogravimétrie (TG).....	63
I.4 Analyse mécanique dynamique (DMA).....	64
I.5 Tests de traction	65
II. Caractérisations morphologiques et structurales	66
II.1 Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)	66
II.2 RMN mono- et multi- dimensionnelle en phase liquide.....	66
II.3 RMN du solide.....	67
II.4 Microscopies.....	67
III. Analyses thermocinétiques	68
III.1 Degré de conversion et flux de chaleur	68
III.2 Les méthodes isoconversionnelles	69
III.2.1 Principe.....	69
III.2.2 Les méthodes isoconversionnelles avancées	70
IV. Bibliographie.....	73

I. Analyses thermiques et mécaniques

I.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique utilisée depuis les années 1960¹. Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur entre une capsule de référence et une capsule renfermant un échantillon. Ce flux de chaleur est déterminé grâce à une thermopile constituée de plusieurs thermocouples branchés en série. Par une programmation de température déterminée (dynamique ou isotherme), la DSC permet d'analyser les transitions de premier ordre (fusion, cristallisation, réactions...) ou de second ordre (transitions physiques, transitions de phase...).

La DSC est un outil couramment utilisé dans les domaines de l'alimentaire, pharmaceutique, pétrochimie et également dans le domaine des matériaux. Deux types de DSC sont généralement employés² :

- DSC à flux mètre : l'échantillon et la référence sont insérés dans un même four et subissent simultanément le même programme de température (**Figure 1b**).
- DSC à compensation de puissance : l'échantillon et la référence subissent le même programme de température mais sont placés indépendamment dans deux micros fours séparés.

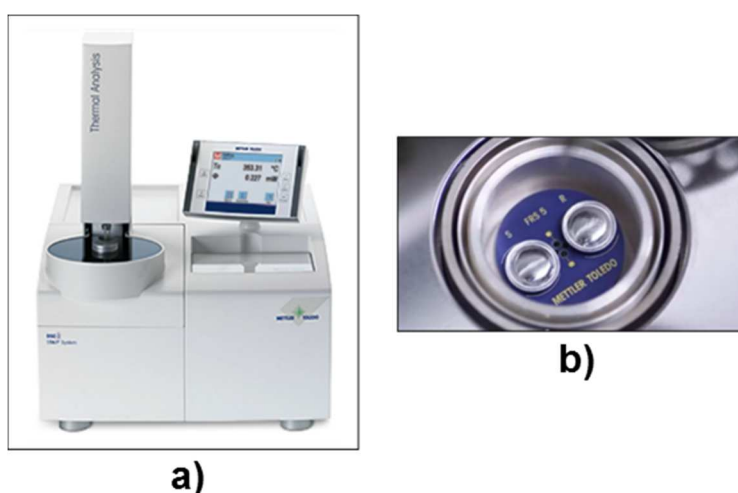


Figure 1 : a) DSC 1 (type flux mètre) et b) thermocouple FRS5 provenant de Mettler-Toledo

Dans ces travaux de thèse, seul la DSC de type flux mètre a été utilisée. Dans chaque cas, les deux creusets utilisés sont identiques. Le flux de chaleur résultant correspond donc à la réponse de l'échantillon lui-même composé de deux flux de chaleur, correspondants à ce qu'on appelle parfois la chaleur "latente" et "sensible" :

$$\Phi (T,t) = \frac{dQ}{dt} = mC_p \beta + m\Delta_r H \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Équation 1}$$

Avec m la masse de l'échantillon, β la vitesse de chauffe, C_p la capacité calorifique spécifique, $\Delta_r H$ l'enthalpie de l'événement thermique considéré et α le degré de conversion. Le premier terme de l'équation ($mC_p\beta$) est associé au flux de chaleur « sensible » qui dépend de la vitesse de chauffe. Le deuxième terme correspond au flux de « chaleur » latent qui dépend de la cinétique du processus physico-chimique.

Les mesures DSC ont été effectuées sur une DSC1 de Mettler-Toledo (**Figure 1a**) équipée d'un capteur FRS5 (avec 56 thermocouples Au-Au / Pd) (**Figure 1b**) et d'un logiciel STAR^e pour l'analyse des données. L'étalonnage de la température et de l'enthalpie ont été effectués en utilisant de l'indium ($T_f = 156,56 \text{ }^\circ\text{C}$) et du zinc ($T_f = 419,52 \text{ }^\circ\text{C}$). Les échantillons, d'environ 10 mg ont été placés dans des creusets hautes pressions de 30 μL (**Chapitre IV**) pour éviter l'évaporation des composés et dans des creusets d'aluminium de 40 μL (**Chapitre V**).

I.2 Calorimétrie de réaction

Les mesures calorimétriques ont été effectuées avec un calorimètre C80 de type Calvet de marque Setaram (**Figure 2a**). Ce calorimètre présente l'avantage d'avoir un capteur en 3 dimensions. Cet appareil fonctionne avec deux cellules symétriques placées dans un bloc calorimétrique (**Figure 2b**). Une cellule contient l'échantillon tandis que le second est la référence. Chaque cellule de mesure est composée au total de 9 cercles, chacun contenant 38 thermocouples. Le signal délivré par les thermocouples est proportionnel à la différence du flux de chaleur entre la cellule référence et la cellule contenant l'échantillon. Il peut être calculé à température fixe ou bien suivant une rampe de température. Le calorimètre ayant une inertie très importante, les mesures non isothermes peuvent s'effectuer seulement à de faibles vitesses (entre $0,02 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ et $2,0 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$). Il est cependant possible de chauffer dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'énergie libérée ou absorbée durant la réaction est évaluée à partir de l'intégration du signal (exprimé en $\mu\text{V.s}^{-1}$) divisée par le coefficient de sensibilité du calorimètre (exprimé en $\mu\text{V.mW}^{-1}$). La sensibilité du calorimètre C80 utilisé est d'environ $30 \mu\text{V.mW}^{-1}$ avec une résolution est $0,1 \mu\text{W}$.

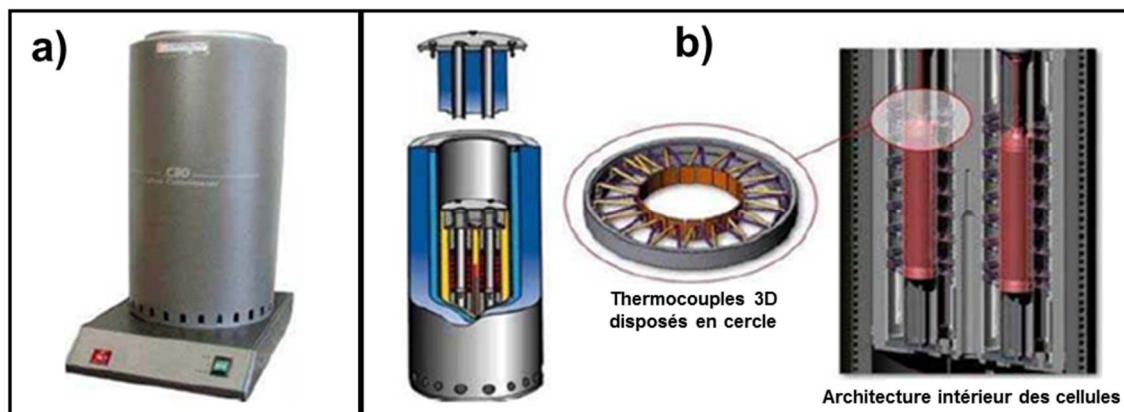


Figure 2 : a) Calorimètre C80 Setaram et b) vue détaillée du bloc de calorimétrie

Cette technique a été appliquée dans le **Chapitre IV** afin de caractériser un événement thermique se produisant entre l'alcool furfurylique (FA) et le bois. L'avantage du C80 est qu'il permet de suivre un flux de chaleur entre deux espèces chimiques dès leurs mises en contact. Pour cela, les cellules du C80 peuvent accueillir les réactifs dans des compartiments séparés. Il en existe deux types : les cellules à renversements et les cellules à membranes. Lors de nos travaux, seules les cellules à renversements ont été utilisées (**Figure 3**). Ces cellules comportent un compartiment central d'une capacité maximale de 3 ml. C'est dans ce compartiment que la poudre de bois a été placée. Le second compartiment se situe autour du compartiment central. Il contient le second réactif (le FA dans notre cas). Les deux cellules ont ensuite été positionnées dans le bloc calorimétrique. Celui-ci est équipé d'un bras rotatif. Lors du lancement de l'expérience, le bloc du C80 bascule de gauche à droite et met en contact les deux réactifs (**Figure 3**). L'oscillation se poursuit pendant toute la durée de l'expérience. Par cette technique, la variation du flux de chaleur est observée dès le mélange des corps réactionnels. La principale limite de ce montage est qu'il est utilisable seulement pour des produits de faible viscosité ou solide (poudre).

Des billes d'agitations en Hastelloy peuvent également être ajoutées dans le compartiment central afin de favoriser le mélange. Cependant, ces billes peuvent créer « du bruit » durant l'analyse et diminuer ainsi la qualité du signal de la réaction. Le flux de chaleur du phénomène à caractériser étant dans notre cas très faible, des différents tests (avec et sans billes) nous ont conduit à effectuer l'analyse sans billes.

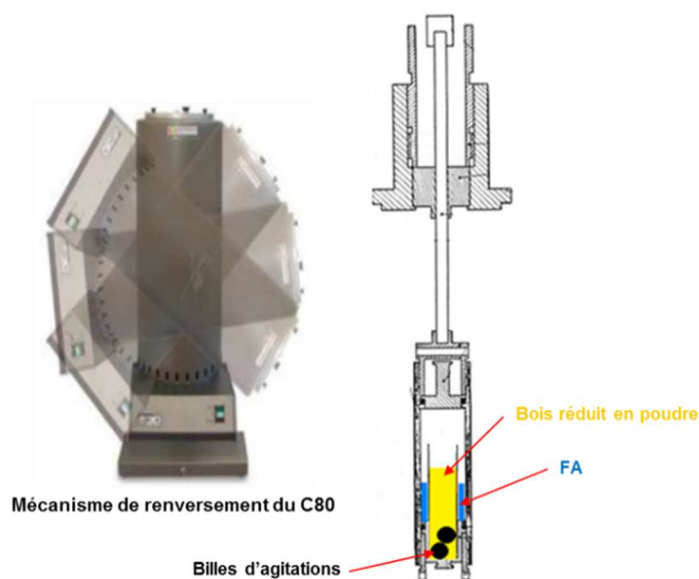


Figure 3 : Principe de mesure des cellules à renversement

I.3 Thermogravimétrie (TG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG ou TGA) détermine la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps (t) ou de la température (T). Cette technique est utile pour déterminer la stabilité thermique d'un matériau en quantifiant la variation de masse en fonction du programme de température imposé. Cette variation de masse peut correspondre à une décomposition, une déshydratation, une oxydation ou au départ de composés volatils. La TGA permet aussi d'évaluer la quantité de composé organique ou inorganique présent dans un échantillon.

Les mesures TG ont été réalisées à l'aide d'une TGA/SDTA 851^e de Mettler-Toledo équipée d'une microbalance de haute sensibilité ($\pm 0,1 \mu\text{g}$). Ce thermogravimètre a été utilisé pour évaluer la stabilité des polymères et composites synthétisés dans les **Chapitres IV, V et VI**. Pour cela, des échantillons d'environ 15 mg ont été placés dans des creusets

en alumine de 70 μL et chauffés de 25 à 900 $^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous un flux d'air de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

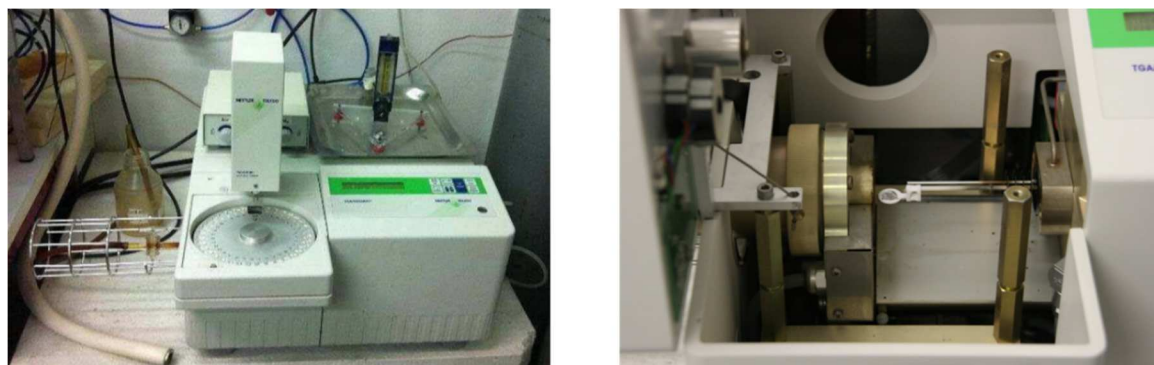


Figure 4 : Thermogravimètre de type TGA/SDTA 851e (gauche) et vue sur le four et la microbalance (droite)

I.4 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique donnant accès au module élastique (E'), au module de perte (E'') ainsi qu'au facteur d'amortissement ($\tan \delta$) du matériau par la formule :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Équation 2

Les différentes mesures DMA ont été réalisées grâce au TT DMA 1 de Mettler-Toledo (**Figure 5**). Les mesures ont été effectuées en déformation imposée et ont permis d'étudier les propriétés mécaniques finales du matériau réticulé. Les différents échantillons, d'une dimension d'environ 15 mm de long, 4 mm de large et 1 mm d'épaisseur, ont été soumis à des mesures de traction, à une déformation imposée de 0,1 % et à une fréquence de 1 Hz. La température de transition vitreuse (T_g) a été assignée au maximum du facteur de perte ($\tan \delta$), c'est-à-dire au sommet de la transition α des matériaux (T_α).

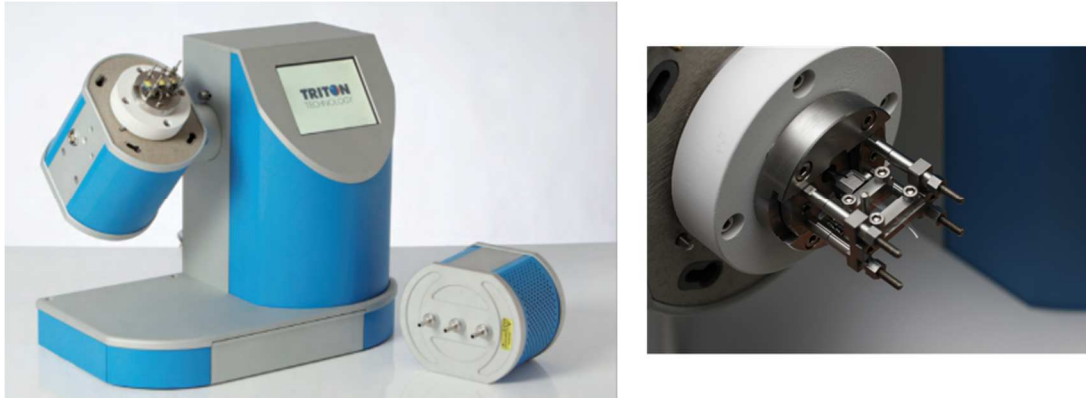


Figure 5 : Appareil de mesure en DMA 1 (gauche). Zoom sur les mors où est placé l'échantillon (droite)

I.5 Tests de traction

Les tests de traction ont été effectués afin de déterminer les valeurs de contrainte (σ) et de déformation (ϵ) des échantillons synthétisés dans le **Chapitre V**. Ils permettent de donner accès à la déformation élastique et plastique jusqu'à la rupture. Par extrapolation de la pente de la courbe dans le domaine élastique, les tests permettent également d'avoir accès au module de Young (E'). Ces tests ont été effectués à température ambiante sur un Testwell 112 (force d'étirage maximale de 10 kN) et selon la norme ISO 527-2. La distance initiale entre les deux mors était de 39 mm et la vitesse d'étirement a été fixée à 5 mm.min⁻¹. Après réticulation des copolymères époxydes, des éprouvettes en forme d'« os de chien » de type 1AB ont été découpées à l'aide d'un Charly Robot. Pour chaque copolymère, les valeurs de contraintes, de déformations ainsi que les modules de Young ont été calculés à partir de 6 essais.

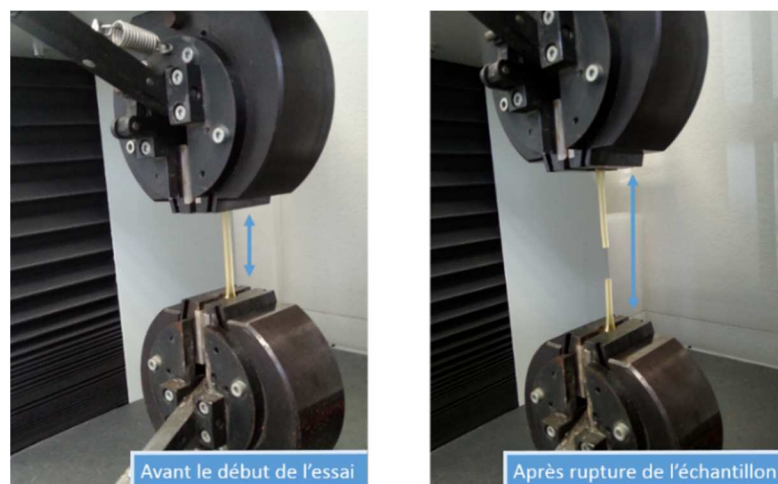


Figure 6 : Test de traction réalisé sur une résine époxyde du **Chapitre V** préalablement taillée en éprouvette

II. Caractérisations morphologiques et structurales

II.1 Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée durant ces travaux de thèse pour analyser les structures des différents PFA synthétisés (**Chapitre IV**). L'IR a également été utilisé pour caractériser la copolymérisation des résines époxydes synthétisées ainsi que les monomères de départ (**Chapitre V**).

La spectroscopie IR fournit le spectre d'absorbance d'un échantillon, en émettant à différentes longueurs d'ondes, un rayonnement infrarouge (I_0) sur un échantillon qui va en absorber une partie (I). Le spectromètre utilisé est un Perkin Spectrum BX II. Les IR ont été réalisés en réflexion diffuse pour le **Chapitre IV** et en réflectance totale atténuée (ATR) avec diamant pour le **Chapitre V**.

II.2 RMN mono- et multi- dimensionnelle en phase liquide

La RMN en 1 et 2 dimensions en phase liquide a été utilisée afin de caractériser la copolymérisation des résines époxydes synthétisées dans le **Chapitre V**. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un Bruker AVANCE I dans du DMSO- d_6 . Une sonde directe, travaillant à des fréquences de 500,23 MHz pour ^1H et 125,75 MHz pour ^{13}C , a été utilisée. Le signal du solvant à 2,5 ppm a été utilisé comme référence.

II.3 RMN du solide

La RMN du solide a été utilisée dans le **Chapitre IV** pour caractériser les différents PFA synthétisés. Les spectres RMN du solide de type ^{13}C ont été réalisés à la spectropole de l'Université d'Aix-Marseille. Ils ont été enregistrés sur un spectromètre de type Bruker Avance HD-400 RMN MHz, fonctionnant à une fréquence de résonance ^{13}C de 106 MHz. Pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, 8000 scans ont été enregistrés pour chaque polymère en utilisant un délai de 3 secondes entre chaque scan.

II.4 Microscopies

Les microscopies optique et électronique en transmission ont été utilisées dans le **Chapitre VI** dans le but d'observer la dispersion de nanocharges de sépiolite au sein des résines époxydes réticulées mais également dans l'huile de lin époxydée, avant et après homopolymérisation.

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l'observation ainsi que la caractérisation de la morphologie interne des matériaux. Cette technique permet la visualisation de la dispersion au sein des composites réticulés. Les images MET ont été réalisées sur un JEOL 1400. Dans un premier temps, les échantillons sont préalablement découpés via un ultramicrotome RMC power tome. L'épaisseur de l'échantillon est d'environ 100 nm. Les clichés sont obtenus en plaçant l'échantillon solide sous un faisceau d'électrons qui traverse la matière. Un système de lentilles électromagnétiques permet ensuite de projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

La dispersion de la sépiolite dans l'huile de lin liquide et dans le polymère final a également été observée par microscopie optique (MO) sur un microscope ZEISS Axio Scope A1 équipé d'une platine chauffante Linkam.

III. Analyses thermocinétiques

III.1 Degré de conversion et flux de chaleur

Une réaction chimique, comme la polymérisation, est souvent accompagnée par le dégagement d'une certaine quantité de chaleur. Ainsi, il est donc relativement simple de suivre la cinétique d'une réticulation par DSC. Le flux thermique mesuré par la calorimétrie étant proportionnel au programme de température³, le degré de conversion à l'instant t , s'obtient par le rapport entre la chaleur partielle à l'instant i (H_i) et la chaleur totale échangée lors de la réaction (Q) :

$$\alpha_i = \frac{\int_{t_1}^{t_i} (dH / dt)_i}{\int_{t_1}^{t_2} (dH / dt)_i} \equiv \frac{H_i}{Q}$$

Équation 3

Où α_i est le degré de conversion au temps t_i , $(dQ / dt)_i$ est le flux de chaleur mesuré à t_i , t_1 et t_2 désignent respectivement le début et la fin du phénomène. Plus généralement, le degré de conversion peut être déterminé comme un changement physique associé à la progression de la réaction. Ainsi, la propriété physique doit être normalisée entre 0 et 1.

De la même façon, si le module élastique augmente en DMA avec la progression de la température, il est également possible de suivre le degré de conversion dans le solide par l'équation suivante :

$$\alpha_t = \frac{E'_t - E'_{t_i}}{E'_{t_f} - E'_{t_i}}$$

Équation 4

où E' est le module élastique mesuré en DMA à l'instant t , et où t_i et t_f ont la même signification que dans l'Équation 3.

La vitesse de réaction se définit, quant à elle, comme la dérivée du taux de conversion par rapport au temps et dépend à la fois de la température (T) ainsi que du taux de conversion (α) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha)$$

Équation 5

avec $k(T)$ la constante de vitesse, T la température et $f(\alpha)$ la fonction mathématique représentant le mécanisme réactionnel. Cependant, la constante de vitesse et la température sont reliées par l'équation d'Arrhénius :

$$k(T) = Ae^{-E/RT}$$

Équation 6

L'Équation 5 peut alors s'écrire^{3,4} :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha)$$

Équation 7

où A représente le facteur pré-exponentiel (en s^{-1}), E l'énergie d'activation, et R la constante des gaz parfaits. Pour les mesures non-isothermes et lorsque le chauffage est constant, la dépendance dans le temps est remplacée par la température. L'Équation 7 devient alors :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha)$$

Équation 8

où $\beta = dT/dt$ est la vitesse de chauffe.

III.2 Les méthodes isoconversionnelles

III.2.1 Principe

Les méthodes isoconversionnelles sont parmi les méthodes cinétiques les plus fiables pour le traitement de données thermoanalytiques^{5,6,7}. Les méthodes isoconversionnelles les plus utilisées sont les méthodes d'Ozawa⁸, Friedman⁹ et Flynn and Wall¹⁰.

Le principal avantage des méthodes isoconversionnelles est qu'elles offrent une évaluation de l'énergie d'activation effective (E_a) sans avoir à introduire de fonction $f(\alpha)$, c'est-à-dire

qu'il n'est pas indispensable de connaître le mécanisme de la réaction. Cette démarche est l'inverse des études cinétiques classiques. Dans ce cas, l'évolution de la dépendance énergétique calculée donne la possibilité de discuter sur les types de mécanismes qui pourraient se produire. En effet, toute variation significative de E_a , peut-être associée à un changement dans le mécanisme de réaction ou dans l'étape cinétiquement limitante de la réaction globale. Par exemple, l'énergie d'activation (E_a) calculée est une énergie globale qui peut inclure plusieurs réactions chimiques et/ou transformations physiques.

Le principe isoconversionnel implique que la vitesse de réaction à un taux de conversion donné est uniquement fonction de la température :

$$\left[\frac{d \ln(d\alpha / dt)}{dT^{-1}} \right]_{\alpha} = - \frac{E_{\alpha}}{R}$$

Équation 9

Par utilisation de la fonction logarithmique sur l'**Équation 9**, on retrouve l'équation de Friedman qui nous permet de calculer E_a pour chaque degré de conversion :

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln [f(\alpha)A_{\alpha}] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$

Équation 10

avec i étant l'indice de l'expérience réalisée pour un chauffage ou une vitesse de refroidissement β .

Malgré l'efficacité des méthodes isoconversionnelles notamment pour l'étude des réactions complexes, certains inconvénients demeurent. En effet, les méthodes différentielles, comme la méthode de Friedman détaillée précédemment, sont très sensibles au bruit. De plus, les méthodes intégrales utilisent des approximations pour résoudre les équations¹¹. Afin d'éviter ces problèmes, Sbirrazzuoli et Vyazovkin ont développé des méthodes basées sur une intégration numérique : les méthodes isoconversionnelles avancées^{3,6,12,13,14}.

III.2.2 Les méthodes isoconversionnelles avancées

Les méthodes isoconversionnelles avancées ont été utilisées dans le **Chapitre IV** pour le calcul de l'énergie d'activation durant la polymérisation des différents systèmes FA et PFA

étudiés. Ces méthodes s'appliquent pour n expériences réalisées avec différents programmes isothermes ou non-isothermes $T_i(t)$. Pour chaque valeur de α , E_α est déterminée comme étant la valeur d'énergie qui minimise la fonction suivante :

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]}$$

Équation 11

avec

$$J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} e^{\left[\frac{-E_\alpha}{RT_i(t)} \right]} dt$$

Équation 12

où E_α est l'énergie d'activation. La valeur E_α est déterminée comme étant la valeur qui minimise la fonction $\Phi(E_\alpha)$. Cette méthode est applicable quel que soit le programme de température appliqué $T_i(t)$ et utilise une intégration numérique par rapport au temps. E_α est calculée pour chaque valeur de α (généralement compris entre 0,02 et 0,98 avec un pas de 0,02). Pour chaque programme de température i , le temps $t_{\alpha,i}$ et la température $T_{\alpha,i}$ liés aux valeurs sélectionnées de α , sont déterminées par une interpolation précise des données¹¹⁻¹². La valeur de la fonction J est calculée à l'aide d'une méthode des trapèzes. Pour chaque valeur de α , la minimisation de $\Phi(E_\alpha)$ est évaluée et permet de déterminer la dépendance de l'énergie d'activation sur tout l'intervalle de conversion^{15,16}. L'énergie d'activation E_α calculée via ces méthodes peut être associée à des réactions chimiques et/ou des transitions physiques, telles que la réticulation, la dégradation thermique, la cristallisation, la transition vitreuse, la gélification ou encore la vitrification.

Cette méthode est particulièrement intéressante et puissante pour décrire les processus multi-étapes comme la polymérisation, en mettant en évidence le processus physico-chimique se déroulant à un degré de conversion précis. L'objectif est de pouvoir associer la variation d'énergie d'activation effective à un changement d'étape au cours de la polymérisation. D'autres techniques que la DSC ont également été utilisées pour suivre une polymérisation comme les méthodes chromatographiques ou spectrométriques mais le fort changement de viscosité, avec le passage du liquide au solide, ne rend pas ces techniques très adaptées pour ce cas. Les méthodes isoconversionnelles associées aux mesures d'analyse thermique (DSC, TG, DMA) restent à l'heure actuelle le moyen le plus adapté.

Le logiciel développé, et utilisant ces méthodes, peut traiter tout type de données isothermes ou non isothermes de DSC, calorimétrie (C80), TGA, DMA ou rhéométrie^{11,12,17,18}. Le degré de conversion α peut être calculé en fonction du temps t ou de la température T , et l'énergie d'activation résultante (E_α) en fonction de α ou de T . Dans ce dernier cas, chaque valeur de E_α est associée à une valeur de température moyenne calculée à partir des températures i utilisées dans le calcul. Pour obtenir cette moyenne, entre 3 et 5 températures différentes sont utilisées en mode isotherme et entre 3 et 5 vitesses de chauffage ou de refroidissement différentes sont utilisées en mode non isotherme⁹.

IV. Bibliographie

1. Schick, C., Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2009**, 395 (6), 1589-611.
2. Watson, E. S.; O'Neill, M. J.; Justin, J.; Brenner, N., A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. *Analytical Chemistry* **1964**, 36.
3. Sbirrazzuoli, N.; Vincent, L.; Vyazovkin, S., Comparison of several computational procedures for evaluating the kinetics of thermally stimulated condensed phase reactions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2000**, 54, 53-60.
4. Atkins, P.; Paula, J. D., Physical chemistry, 9th ed., W.H Freeman, NY. **2010**.
5. Vyazovkin, S., Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. *Springer: Berlin* **2015**.
6. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27 (18), 1515-1532.
7. Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Karayannidis, G. P., Estimation of thermal transitions in poly(ethylene naphthalate): Experiments and modeling using isoconversional methods. *Polymer* **2010**, 51 (12), 2565-2575.
8. Li, C.; Zuo, C.; Fan, H.; Yu, M.; Li, B., Novel silicone aliphatic amine curing agent for epoxy resin: 1,3-Bis(2-aminoethylaminomethyl) tetramethyldisiloxane. 1. Non-isothermal cure and thermal decomposition property. *Thermochimica Acta* **2012**, 545, 75-81.
9. Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N., ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta* **2011**, 520 (1-2), 1-19.
10. K.Chrysafis; E.Roumeli; M.Paraskevopoulos, K.; N.Nianias; N.Bikiaris, D., Effect of different nanoparticles on thermal decomposition of poly(propylene sebacate)/nanocomposites: Evaluation of mechanisms using TGA and TG-FTIR-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, 96, 92-99.
11. Sbirrazzuoli, N., Is the Friedman Method Applicable to Transformations with Temperature Dependent Reaction Heat? *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208 (14), 1592-1597.
12. Sbirrazzuoli, N., Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(\alpha)$ or $G(\alpha)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way. *Thermochimica Acta* **2013**, 564, 59-69.
13. Vyazovkin, S., Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid-State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature. *Journal of Computational Chemistry* **1997**, 18, 393-402.
14. Vyazovkin, S., Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, 22, 178-183.
15. Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S., Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. *Thermochimica Acta* **2002**, 289-298.
16. Sbirrazzuoli, N.; Mititelu-Mija, A.; Vincent, L.; Alzina, C., Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures. *Thermochimica Acta* **2006**, 447 (2), 167-177.
17. Sbirrazzuoli, N.; Brunel, D.; Elegant, L., Different Kinetic equations analysis. *Journal of Thermal Analysis* **1992**, 38, 1509-1524.

18. Sbirrazzuoli, N.; Girault, Y.; Elegant, L., Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 - Peak maximum evolution methods and isoconversional methods. *Thermochimica Acta* **1997**, 293, 25-37.

Chapitre IV

**L'alcool furfurylique :
une alternative biosourcée pour la
protection du bois**

I. Introduction.....	78
I.1 Contexte de l'étude	78
I.2 Procédés industriels alternatifs de traitement du bois	79
I.3 La protection du bois par l'alcool furfurylique	79
I.4 Les enjeux du partenariat avec KEBONY ASA	80
II. Influence des solvants d'imprégnation sur la polymérisation de l'alcool furfurylique.....	81
II.1 Etude thermocinétique de la polymérisation du FA	82
II.1.1 Préparation des formulations	82
II.1.2 Mesures DSC non-isothermes de la polymérisation du FA.....	82
II.1.3 Analyse cinétique sans modèle	84
II.1.3.1 Energie d'activation E_a en fonction du taux d'avancement α	84
II.1.3.2 Energie d'activation E_a en fonction de la température (T)	88
II.2 Etude thermomécanique	90
II.2.1 Synthèse des différents matériaux PFA et PFA/solvant	90
II.2.2 Etude mécanique des différents matériaux PFA et PFA/solvant	91
II.2.2.1 Etude cinétique par DMA des réactions se produisant dans le solide	93
II.2.2.2 Analyse mécanique des différents PFA par DMA.....	94
II.2.3 Etude de la stabilité thermique des différents matériaux PFA et PFA/solvant.....	98
II.3 Etude structurale des PFA synthétisés	99
II.3.1 Caractérisation des polymères par RMN ^{13}C	99
II.3.2 Caractérisation des polymères par spectrométrie Infrarouge.....	101
II.3.3 Structures secondaires issues de la polymérisation du FA	102
III. Modification des branchements par introduction d'un dérivé furanique.....	107
III.1 Préparation des résines	108
III.2 Analyse des propriétés des matériaux formés	108
III.2.1 Analyse structurale	108
III.2.2 Analyses thermomécaniques	112
III.2.2.1 Analyse mécanique par DMA des matériaux PFA et PFA/DMF.....	112
III.2.2.2 Analyse thermogravimétrique (TGA) des matériaux PFA et PFA/DMF.....	114
IV. Nouveaux initiateurs de polymérisation du FA	115
IV.1 L'acide <i>p</i> -toluène sulfonyl hydrazine (PTSH)	116
IV.1.1 Etude de la réactivité de mélange FA/PTSH par chauffage non-isotherme	116
IV.1.2 Étude isotherme de la polymérisation des mélanges FA/PTSH.....	119
IV.1.3 Étude de la stabilité de mélanges FA/PTSH	120
IV.1.4 Étude des mélanges FA / PTSH en solvant au cours du temps	121
IV.2 L'acide lévulinique.....	123

V. Étude de l'apport de la modification de la « furfurylation » sur le bois	126
V.1 Étude de la « furfurylation » du bois par calorimétrie.....	127
V.1.1 Étude de la réaction entre bois et FA.....	127
V.1.2 Étude des interactions entre les différents composants du bois et le FA.....	130
V.1.2.1 Réaction Cellulose + FA/MA 2 %.....	131
V.1.2.2 Réaction Lignine + FA/MA 2 %	132
V.1.2.3 Réaction Hémicellulose + FA/MA 2 %.....	132
V.2 Comportement thermomécanique des bois « furfurylés »	133
V.2.1 Comportement mécanique du bois par DMA.....	133
V.2.1.1 Tests de gonflement des bois « furfurylés »	135
V.2.1.2 DMA des bois « furfurylés »	135
V.2.2 Thermogravimétrie (TG) des bois « furfurylés »	137
VI. Conclusions.....	138
VII. Bibliographie.....	140

I. Introduction

I.1 Contexte de l'étude

Dans l'ingénierie des matériaux, le bois massif est très souvent utilisé en tant qu'élément de construction (pont,...), poteaux, traverses de chemins de fer, façades, fenêtres, portails ou terrasses. Suivant le contexte d'utilisation, le bois est amené à interagir avec son environnement. Une propriété essentielle du bois pour ces types d'utilisations est donc sa résistance aux xylophages marins, crustacés, mollusques, champignons et insectes qui vivent dans l'environnement et détruisent le bois par attaque de surface ou en créant un réseau de tunnels à l'intérieur de ce dernier. Les bois tropicaux (tels que le teck, l'azoté, l'ébène,...) ont naturellement cette résistance en raison de leurs fortes densités. En revanche, des bois plus tendres (pin, bouleau, érable,...) sont plus facilement attaquables et se biodégradent donc plus rapidement. Afin de conférer une plus grande durée de vie aux bois tendres, des procédés industriels consistent à les imprégner à cœur avec diverses substances biocides généralement toxiques. Des formulations à base de créosote (diverses huiles extraites du pétrole) étaient utilisées par le passé mais sont connues pour leur toxicité en raison de leur teneur en composés aromatiques. Cette toxicité a été réévaluée à la hausse par de nouvelles études scientifiques en 2001, poussant la Commission Européenne¹ à bannir ces produits pour la préservation du bois. D'autres formulations à base d'arséniate de cuivre chromé (CCA) étaient utilisées jusqu'en 2006. Depuis cette date, l'Union Européenne² et la Norvège³ ont banni également cette méthode de conservation du bois en raison de la toxicité des produits utilisés qui, par relargage dans l'eau, sont dangereux pour l'homme et l'environnement. Si des exceptions sont encore faites pour des usages professionnels et industriels dues au manque d'alternatives, à l'heure actuelle les CCA ne sont plus autorisés pour la protection de bois en contact direct avec l'eau et les sels de cuivre sont interdits en Norvège pour toute application marine. Dès lors, certains types de bois tropicaux sont la seule alternative valable. La conséquence est donc un manque de bois pour les applications extérieures et marines et un unique marché alternatif qui, en favorisant la déforestation des forêts tropicales, n'est pas une alternative durable. Afin de ne pas conduire à son remplacement par des métaux ou des matières plastiques, le développement de nouveaux procédés de protection du bois pour applications extérieures est donc un enjeu actuel majeur.

I.2 Procédés industriels alternatifs de traitement du bois

Plusieurs procédés de protection du bois plus respectueux pour la santé et l'environnement sont dorénavant développés et utilisés pour pallier les interdictions engendrées par la nocivité des techniques traditionnelles. La préservation du bois peut par exemple se faire suivant un traitement de surface par des résines (polyuréthane), des vernis ou encore des huiles donnant au bois une plus grande hydrophobicité⁴. La résine étant appliquée seulement en surface, la limite de ce procédé est que la protection ne se fait que par une couche externe et mince sur le bois. Si cette couche est altérée, le bois n'est plus protégé. Un autre type de protection utilisé est un traitement thermique du bois appelé communément « torréfaction » ou « réification »⁴. Ce procédé consiste en une pyrolyse à environ 200 °C. Il est généralement effectué sous atmosphère contrôlée (inerte ou réductrice) et permet de réduire l'absorption d'humidité, d'améliorer la stabilité dimensionnelle du bois et donc de diminuer sa vitesse de dégradation. La limite principale de cette technique est que le chauffage important entraîne à la fois une destruction des hémicelluloses et une modification des lignines altérant ainsi les propriétés mécaniques du bois⁵. Basée sur le même principe d'imprégnation que les techniques de préservations par créosote ou CCA, l'utilisation de résines réactives peut permettre de renforcer le bois par greffage chimique sur les fonctions hydroxyles disponibles présentes dans le bois. En effet, des résines à base de formaldéhyde (résine formica), d'anhydrides (acétylation)^{6,7}, d'isocyanates⁸, d'époxydes sont utilisées pour le renforcement du bois par modification de ce dernier. Une autre résine employée, plus récemment, à base d'alcool furfurylique peut également renforcer le bois. Ces techniques présentent l'avantage de protéger le bois, de la face externe jusqu'au cœur, par réticulation de la résine préalablement imprégnée dans la totalité des fibres le composant. La résine étudiée dans ce chapitre est formulée à base d'alcool furfurylique.

I.3 La protection du bois par l'alcool furfurylique

Les premières recherches concernant la modification du bois par l'alcool furfurylique (FA) ont été conduites au début des années 1950 par Alfred Stamm. Des travaux complémentaires ont ensuite été réalisés par Irving Goldstein^{9,10}. Il a démontré que le traitement du bois par des solutions à base de FA conduit à une stabilité dimensionnelle plus élevée et une meilleure résistance aux attaques fongiques, acides et alcalines. Ces travaux ont permis de réaliser une petite production de bois dit « furfurylé » dans les années 1960. Mais le problème majeur de ces procédés est l'emploi de chlorure de zinc qui catalyse la dépolymérisation de la cellulose,

ce qui réduit bien évidemment les propriétés de résistance du bois modifié. Plus tard, au milieu des années 1990, Westin¹¹ et Schneider¹² ont développé, séparément et simultanément, des catalyseurs alternatifs pour la « furfurylation » du bois. Ils ont tous deux fondé leurs procédés de polymérisation sur l'utilisation des anhydrides ou des acides carboxyliques comme catalyseurs de polymérisation du FA. Ces procédés permettent d'obtenir des bois « furfurylés » avec de meilleures propriétés¹².

C'est à partir de ces résultats que l'entreprise norvégienne KEBONY ASA a développé une méthode brevetée pour la préparation de composites bois-polymère. Elle consiste en trois étapes¹³ :

- Une formulation réalisée principalement à partir de FA, d'un solvant (eau ou alcool) et d'un initiateur de polymérisation est imprégnée sur une section de bois préalablement séchée sous vide.
- La section de bois est de nouveau placée sous vide afin d'extraire l'excédent de formulation. Une trop grande présence de FA au sein des fibres serait inutile et alourdirait le bois.
- Une réticulation et une post-réticulation sont appliquées aux alentours de 100 °C. L'étape de post-réticulation est effectuée afin de terminer les réactions de polymérisation du FA ou, à défaut, d'évaporer le FA qui n'aurait pas réagi.

Les avantages de protéger le bois par « furfurylation » sont nombreux. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux finaux avec des propriétés thermomécaniques similaires^{14,15} aux bois tropicaux et ne présente aucun inconvénient en terme de toxicité¹³. De plus, ces bois « furfurylés » ont démontré une résistance exceptionnelle aux attaques de champignons¹⁶ et de micro-organismes marins^{17,18}. Ces facteurs permettent aux industriels de proposer une alternative biosourcée de bois pour applications extérieures et ainsi réduire la déforestation des forêts tropicales.

I.4 Les enjeux du partenariat avec KEBONY ASA

Voulant identifier les caractéristiques qui donnent au bois « furfurylé » une résistance plus élevée et afin de développer leurs formulations à base de FA, KEBONY ASA a créé via le projet européen POLYWOOD un partenariat avec plusieurs centres de recherches et Universités d'Europe (SP-Tratek, NFLI, Portsmouth, Copenhague, Ås et Nice). Plusieurs

partenaires ont déjà participé au projet européen ECOBINDERS (2005-2008) qui a permis l'optimisation de la « furfurylation » du bois. En particulier, l'équipe Matériaux Eco-compatibles de l'Université de Nice a étudié, durant cette période, la polymérisation complexe du FA en combinant l'analyse chimio-rhéologique, thermique, structurale et cinétique¹⁹. Dans le projet POLYWOOD, l'accent a été mis sur la « furfurylation » des bois dans le but d'augmenter sa résistance en milieu marin. Un milieu qui est particulièrement agressif pour ce matériau.

La mission de notre équipe de recherche au sein de ce projet s'est déroulée suivant trois axes. La première partie de ce chapitre a été consacrée à la compréhension des mécanismes de réactions du FA se produisant seulement entre les composants majeurs des formulations KEBONY ASA servant à la « furfurylation » (FA/initiateur/solvant). En effet, ce procédé de protection du bois est initié par une étape d'imprégnation. Elle est réalisée par une résine liquide contenant l'alcool furfurylique. Cependant, la structure complexe du bois, constituée de plusieurs parois cellulaires, nécessite la présence de solvant (eau ou alcool) afin d'améliorer l'imprégnation. Des tests ont démontré une meilleure pénétration du FA dans le bois ainsi qu'une plus grande homogénéité du polymère formé dans le matériau final en présence de ces solvants. En revanche, si l'apport des solvants facilite l'imprégnation, leurs influences sur la polymérisation du FA en PFA ne sont pas connues. C'est donc sur ce point que la première, et la plus importante partie de notre étude, s'est faite. Dans la seconde partie, nous nous sommes concentrés sur l'étude de nouveaux initiateurs de polymérisation du FA (PTSH, LA). Enfin, dans la dernière partie, nous avons d'une part évalué l'apport thermomécanique de la « furfurylation » sur le bois, et d'autre part, étudié l'influence de chaque constituant majoritaire du bois sur la polymérisation du FA.

II. Influence des solvants d'imprégnation sur la polymérisation de l'alcool furfurylique

Cette section vise à étudier la polymérisation du FA en présence de solvants d'imprégnation afin d'évaluer de possibles changements dans les mécanismes de réticulation de ce polymère biosourcé. Tout d'abord, la cinétique de réticulation du FA dans l'eau et l'isopropanol sera étudiée. Ensuite des relations structures/propriétés seront établies à l'aide de différentes techniques d'analyses telles que l'IR, la RMN du solide, la DMA et la TGA.

II.1 Etude thermocinétique de la polymérisation du FA

II.1.1 Préparation des formulations

Trois types de mélanges contenant de l'alcool furfurylique (FA) ont été préparés. Un mélange FA de référence a été réalisé avec 2 % en masse d'anhydride maléique (MA), appelé FA/MA 100/2. Le MA ($M = 98.06 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_f = 53 \text{ °C}$) a été utilisé comme initiateur acide pour induire l'homopolymérisation du FA. Pour les mélanges contenant des solvants, le FA a été ajouté à une quantité équivalente de solvant (50/50 en masse). Les solvants utilisés sont respectivement de l'eau ultra-pure (conductivité $2 \mu\text{S.cm}^{-1}$) et de l'isopropanol (IPA) ($M = 60.10 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_{\text{ébullition}} = 82 \text{ °C}$, pureté $> 99.7 \%$, provenance Sigma-Aldrich). L'eau et l'IPA ont été choisis car ce sont deux solvants protiques et polaires. En plus de leurs faibles viscosités et de leurs miscibilités avec le FA, ces deux caractéristiques vont permettre de vectoriser plus efficacement le FA au sein des fibres de bois^{13,14}. Les moments dipolaires²⁰ de l'eau et l'IPA sont respectivement de 1.85 D et 1.70 D. Leurs constantes diélectriques²⁰ sont respectivement de 78.5 et 20. A ces formulations FA/solvant, 1 % de MA a été ajouté afin de respecter le rapport FA/initiateur du mélange de référence (appelé FA/MA/solvant 50/1/50).

II.1.2 Mesures DSC non-isothermes de la polymérisation du FA

Des mesures DSC ont été réalisées afin d'étudier la cinétique de polymérisation du FA en présence des solvants. La **Figure 1** montre les exothermes obtenus lors de la réticulation en présence d'eau, d'IPA et sans solvant. Le système de référence FA/MA (en insertion de la **Figure 1**) montre un seul événement thermique légèrement asymétrique, tandis que l'addition de solvant conduit à des formes de pics différentes avec l'apparition d'un épaulement voire d'un second pic. Cette observation permet d'émettre l'hypothèse d'une voie de polymérisation différente du FA en présence de solvant. Concernant la formulation FA/MA/eau, le premier pic est le plus prononcé. Il est suivi par un événement thermique de plus faible ampleur qui se produit sur une plage de températures assez large. Il pourrait s'agir là de réactions secondaires ou de branchements résiduels entre oligomères de FA. Pour le mélange FA/MA/IPA, la voie de polymérisation semble différente par rapport aux deux autres systèmes, puisque le second événement thermique est prédominant. De plus, le FA polymérise à plus hautes températures dans ce mélange par rapport aux systèmes sans solvant et FA/MA/eau. Ceci s'explique par le caractère protique de l'IPA. Celui-ci va ralentir la vitesse de formation du carbocation en réalisant des liaisons hydrogène ou une sphère de solvation avec le groupement hydroxyle du

FA²¹. Ces deux effets peuvent également avoir lieu en présence d'eau mais un troisième facteur l'emporte et fait que les réactions démarrent à plus basses températures : l'eau induit l'ouverture du MA en acide maléique. Le pKa₁ de cet acide étant très bas (environ 1,6), celui-ci va engendrer une diminution très rapide du pH du mélange et donc accélérer le début de la polymérisation du FA.

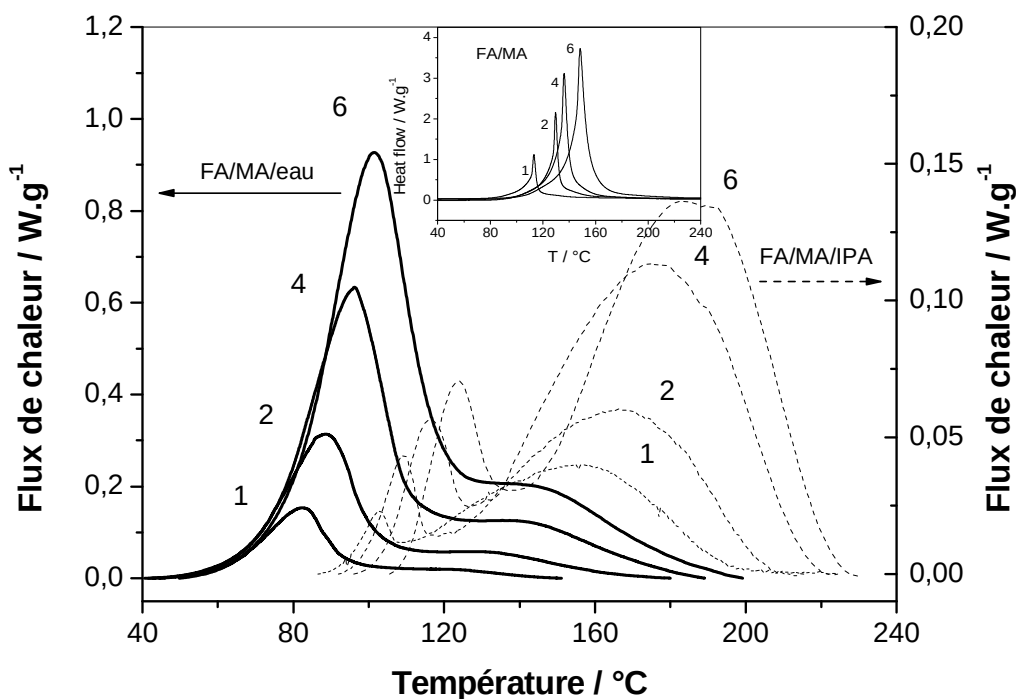


Figure 1 : Mesures DSC non isothermes réalisées sur les formulations FA/MA/eau (traits pleins) et FA/MA/IPA (pointillés). La vitesse de chauffe (en °C.min⁻¹) est indiquée sur les différentes courbes. En insertion se trouvent les thermogrammes de la formulation référence (FA/MA)²²

Ces courbes ont été utilisées pour estimer la chaleur totale de réaction (Q) par intégration des pics DSC. Les valeurs obtenues pour les systèmes FA/MA/eau et FA/MA/IPA sont résumées dans le **Tableau 1** et sont comparées au système de référence²². Afin de comparer les valeurs de chaque mélange, les chaleurs de réaction ont été reportées à la masse de FA présente dans la solution.

Tableau 1 : Chaleurs de réaction Q rapportées à la masse de FA des différents systèmes FA/MA/eau, FA/MA/IPA, FA/MA en fonction de la vitesse (β)

	FA/MA/eau	FA/MA/IPA	FA/MA (référence)
$\beta / ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$	$Q / \text{J}.\text{g}^{-1}$ de FA		
1	490 ± 6	300 ± 7	709 ± 17
2	632 ± 15	230 ± 5	685 ± 15
4	678 ± 15	216 ± 4	620 ± 15
6	712 ± 17	168 ± 2	593 ± 15

Le système FA/MA/IPA montre une diminution des chaleurs de réaction avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Cette tendance est la même pour le système de référence. Cependant, les quantités de chaleur sont 2,4 à 3,5 fois inférieures pour le système FA/MA/IPA. De plus, nous constatons que la chaleur totale dépend du premier événement thermique de ce mélange. En effet, l'augmentation de la vitesse de chauffe laisse moins de temps à ces premières réactions de se faire et conduit à une diminution de la chaleur de réaction totale. Cette diminution de chaleur, combinée aux événements thermiques particuliers de ce mélange, laisse à penser qu'il pourrait y avoir une possible interaction ou réaction entre le FA et l'IPA.

Dans le cas du mélange FA/MA/eau, l'inverse se produit : la chaleur de réaction augmente avec la vitesse de chauffe. Par contre, la valeur Q du mélange FA/MA/eau à la vitesse la plus haute ($712 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$) est quasiment la même que celle du mélange de référence FA/MA à la vitesse la plus basse ($702 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$). Il est donc possible que la vitesse de chauffe influe sur le mécanisme de réaction ici aussi.

En conclusion, l'addition de solvant modifie le parcours réactionnel de la polymérisation du FA en PFA. Afin d'aller plus loin et de comprendre les éventuels changements de mécanismes, des calculs théoriques à l'aide des méthodes isoconversionnelles avancées ont été effectués.

II.1.3 Analyse cinétique sans modèle

II.1.3.1 Energie d'activation E_a en fonction du taux d'avancement α

La **Figure 2** présente la dépendance de l'énergie d'activation effective (E_a) en fonction du taux de conversion α . L'analyse des dépendances E_a indique clairement un mécanisme complexe, impliquant plusieurs étapes chimiques, chacune d'elle ayant sa propre énergie d'activation. Par conséquent, chaque variation de la dépendance de l'énergie d'activation effective (E_a) en

fonction de α est signe de changements dans les étapes cinétiquement limitantes. Afin de comparer avec précision chaque changement de mécanisme, nous allons tout d'abord comparer l'évolution de l'énergie d'activation en présence d'eau (FA/MA/eau) avec le système de référence (FA/MA) car ces deux dépendances montrent de fortes similitudes :

- Tout d'abord, la variation d'énergie est similaire au début de ces deux courbes avec pour seule différence une énergie d'activation supérieure de 30 kJ mol⁻¹ pour le système en présence d'eau. Ceci est logique car en sa présence, d'une part, les interactions entre les molécules de FA sont plus faibles et d'autre part, le carbocation qui amorce les condensations est stabilisé par un effet de solvation. Les premières réactions ont alors plus de difficulté à démarrer et une énergie plus importante est donc nécessaire pour les amorcer.

- A des valeurs de α faibles ($\alpha < 0,10$ pour FA/MA/eau et FA/MA), les valeurs de E_α des deux systèmes présentent une diminution significative qui correspond à une étape autocatalytique²³. Cette étape autocatalytique se traduit chimiquement par la formation de carbocations actifs (CH₂⁺) qui vont induire le début de la polymérisation. Ce résultat se confirme car le début du premier événement thermique des thermogrammes DSC (**Figure 1**) est indépendant de la vitesse de chauffe pour les quatre vitesses de FA/MA/eau et pour les vitesses supérieures ou égales à 2 °C.min⁻¹ pour le système référence. Pour le thermogramme à 1 °C.min⁻¹ du système référence, le début de l'événement thermique est légèrement décalé à de plus basses températures. Cela laisse présager que la cinétique de polymérisation du FA à des vitesses faibles serait différente. L'énergie d'activation étant calculée à partir du temps correspondant à un α donné pour chacune des quatre vitesses, ce phénomène n'apparaît pas sur la courbe E_α du système FA/MA. Pour mettre en évidence ce phénomène, il faudrait alors réaliser de nouveaux calculs d'énergie d'activation à partir de mesures DSC dont les vitesses seraient inférieures ou égales à 1 °C.min⁻¹.

- Ensuite, les premières réactions chimiques sont les polycondensations du FA. Elles sont cinétiquement déterminantes de $\alpha \sim 0.1$ à $\alpha \sim 0.40$. Cette étape est marquée par une légère diminution de l'énergie d'activation pour FA/MA/eau et une légère augmentation pour le système référence. La présence du solvant abaisse la viscosité ce qui facilite la polymérisation du FA. C'est ce que l'on observe dans cette étape, juste après que les premières réactions aient été amorcées. La polymérisation présente alors une barrière d'activation plus basse.

- A $\alpha \sim 0.45$, les deux dépendances deviennent très proches et on constate une légère remontée de l'énergie d'activation pour le système référence. Il a été montré que cela est corrélé

avec l'apparition du point de gel durant la polymérisation²². Pour la même raison qu'énoncée précédemment, la présence de solvant induit une viscosité plus faible pour le même degré d'avancement des réactions. Cela induit que cette remontée n'est pas visible dans le mélange FA/MA/eau. A ce stade de la polymérisation, la mobilité moléculaire diminue fortement et induit la décroissance de la vitesse globale de la réaction qui devient contrôlée par la diffusion de chaînes linéaires courtes. Cela est principalement dû à une augmentation de la viscosité du système qui diminue les vitesses des réactions chimiques et entraîne ainsi une diminution de E_a ²⁴.

Après $\alpha > 0,45$, la tendance des deux courbes est encore la même, avec cependant un léger décalage vers la droite pour le système FA/MA/eau :

- La diminution de E_a jusqu'à $\alpha \sim 0,70$ ($E_a \sim 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et $\alpha \sim 0,60$ pour le système de référence est caractéristique d'une transition du régime cinétique vers un contrôle par la diffusion²². Le contrôle par la diffusion advient généralement lorsque le temps de relaxation caractéristique du milieu réactionnel dépasse nettement le temps caractéristique de la réaction elle-même^{23,24,25}. Durant cette étape, la viscosité augmente en raison de la concurrence entre les réactions de condensation et de Diels-Alder. Cette diminution vers de faibles valeurs de E_a est moins marquée pour le système FA/MA (α variant entre 0,45 et 0,63 ; E_a diminuant jusqu'à 53 kJ.mol^{-1}) que pour le mélange FA/MA/eau (α variant entre 0,45 et 0,73 ; E_a diminuant jusqu'à 36 kJ.mol^{-1}). Ceci indique que le contrôle par la diffusion est plus important en présence d'eau. Le tracé des dépendances en fonction de la température permettra de mieux interpréter ce résultat.

- Suite à cette diminution, une nouvelle augmentation de E_a a lieu pour les deux formulations jusqu'à un α de 0,90. Cela correspond à une hausse de la mobilité moléculaire. Cette augmentation de mobilité permet de réactiver les réactions chimiques et est attribuée à la formation de liaisons à l'état gélifié par cycloadditions de Diels-Alder.

- Enfin, pour un α supérieur à 0,90, la dernière diminution visible est attribuée à la diffusion de monomères de FA n'ayant pas réagi²².

Concernant le mélange réactionnel FA/MA/IPA, la dépendance de l'énergie d'activation est complètement différente. Une étape autocatalytique est également visible pour un α allant jusqu'à 0,2. S'ensuit à partir de là (de $\alpha = 0,2$ à $\alpha = 1$), une augmentation continue de l'énergie d'activation. Cependant, il est très difficile de décrire les phénomènes qui pourraient se

produire. La seule hypothèse que l'on pourrait émettre est que les réactions de condensation, de Diels-Alder et possiblement d'autres réactions secondaires seraient en compétitions entres elles.

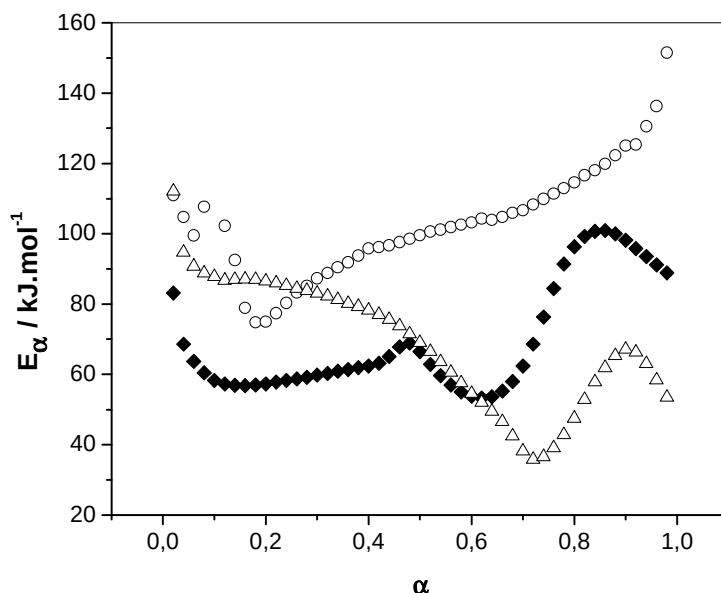


Figure 2 : Dépendance de l'énergie d'activation effective (E_α) en fonction du taux de conversion α traité à partir des DSC non-isothermes de la **Figure 1**. Avec respectivement : FA/MA/eau (triangles vides), FA/MA/IPA (cercles vides) et le mélange référence FA/MA (losanges pleins)

Pour aller plus loin dans la compréhension de la réactivité de ce mélange complexe, nous avons réalisé des calculs cinétiques additionnels sur chacun des deux événements thermiques, pris séparément, que l'on peut observer en **Figure 1**. Ainsi, l'énergie d'activation calculée à partir du premier événement thermique (avant 120 - 140 °C) est présentée en **Figure 3a**, alors que la **Figure 3b** montre l'énergie d'activation du second événement thermique (après 120 - 140 °C). On constate que l'énergie d'activation de la **Figure 3a** suit la même tendance que la courbe de la **Figure 2** de $\alpha = 0$ à $\alpha = 0,2$ où l'énergie d'activation E_α ne cesse de diminuer. Nous pouvons en conclure que le premier événement thermique des thermogrammes FA/MA/IPA (**Figure 1**) est lié à l'étape autocatalytique. L'allure particulière de ce pic montre que cette étape est différente dans ce mélange et pourrait être à l'origine de réactions compétitives durant la polymérisation. De la même façon, la **Figure 3b** montre une même tendance que la **Figure 2** de $\alpha = 0,2$ à $\alpha = 1$ où cette fois ci, l'énergie ne cesse de croître. En revanche, il est impossible d'émettre des hypothèses sur les phénomènes se déroulant après $\alpha = 0,2$.

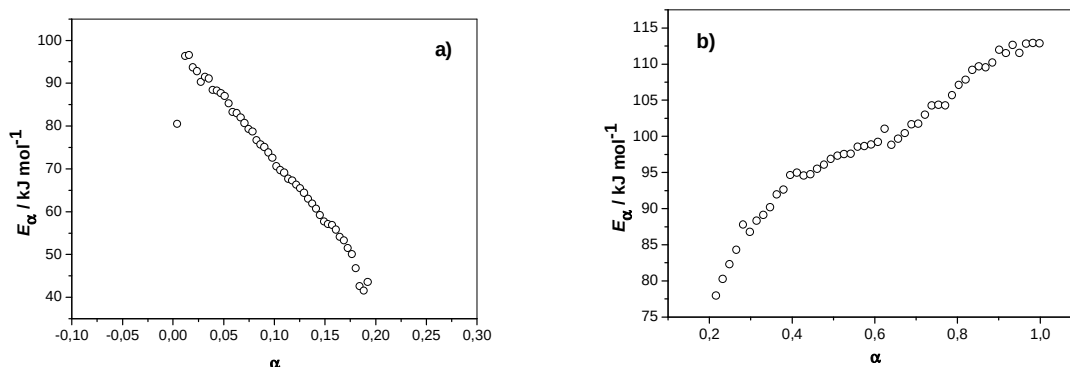


Figure 3 : Dépendance de l'énergie d'activation effective (E_α) calculée a) sur le premier pic et b) sur le second pic des courbes des DSC non-isothermes du mélange FA/MA/IPA de la **Figure 2**

A noter que les valeurs de E_α de la **Figure 3** ne sont cependant pas exactement les mêmes par rapport à la **Figure 2**. Ceci est normal car en intégrant les phénomènes séparément, une petite partie de signal est perdue et engendre des incertitudes plus grandes sur les valeurs calculées.

II.1.3.2 Energie d'activation E_α en fonction de la température (T)

L'énergie d'activation effective peut également être représentée en fonction de la température. Pour cela, il suffit de prendre une température moyenne associée à chaque valeur de la mesure du taux de conversion. La **Figure 4** représente ces dépendances de E_α pour chaque mélange. L'analyse de ces valeurs montre que les différentes étapes cinétiquement limitantes sont étendues sur une plus grande plage de températures pour les systèmes en solvants et que chacune de ces étapes se passe à des températures différentes suivant l'environnement de polymérisation du FA :

- La diminution de E_α associée à l'étape autocatalytique se trouve entre 100 - 115 °C pour FA/MA et 120 - 140 °C pour FA/MA/IPA. En revanche, cette étape se trouve à 60 - 75 °C pour le mélange FA/MA/eau. Comme déjà dit précédemment, les plus basses températures de cette étape observées pour ce système s'expliquent par l'ouverture du MA en acide maléique du fait de la présence d'eau.

- La seconde diminution caractéristique du passage au contrôle par la diffusion des espèces réactives, est observée dans une gamme de température très faible pour le FA/MA (131 - 133 °C), alors que cette étape se déroule sur une plage de température plus large pour

FA/MA/eau (90 - 105 °C). Concernant le système FA/MA/IPA, ce phénomène n'est toujours pas visible. La tendance de l'énergie d'activation de ce mélange est la même que sur la **Figure 2** avec une augmentation continue de l'énergie d'activation après l'étape autocatalytique. En revanche, un phénomène supplémentaire semble bien se produire dans ce système jusqu'à la fin de l'étape autocatalytique car les réactions de polymérisation démarrent à 135 °C, c'est-à-dire lorsque la polymérisation est finie ou quasi-terminée dans les deux autres formulations. La diminution de E_a caractéristique d'un contrôle par la diffusion est plus marquée pour le système FA/MA/eau que pour le système FA/MA, en accord avec les résultats de la **Figure 2**. La représentation de la variation de E_a en fonction de la température montre que cette diminution ne se produit pas du tout dans le même domaine de température, ce qui pourrait expliquer les différences observées. A plus basses températures, le contrôle par la diffusion sera plus important.

Concernant les mélanges FA/MA et FA/MA/eau, une dernière augmentation, attribuée aux cycloadditions de type Diels-Alder se déroule entre 133 et 141 °C pour le système de référence. La ré-augmentation se fait par contre sur une plage de température plus large pour le système FA/MA/eau avec un intervalle de température allant de 107 à 136 °C. La quantité d'eau plus importante dans ce système serait à l'origine du ralentissement des réactions de cycloadditions, d'autant plus que pour cette étude, le système est fermé hermétiquement (capsule DSC haute pression).

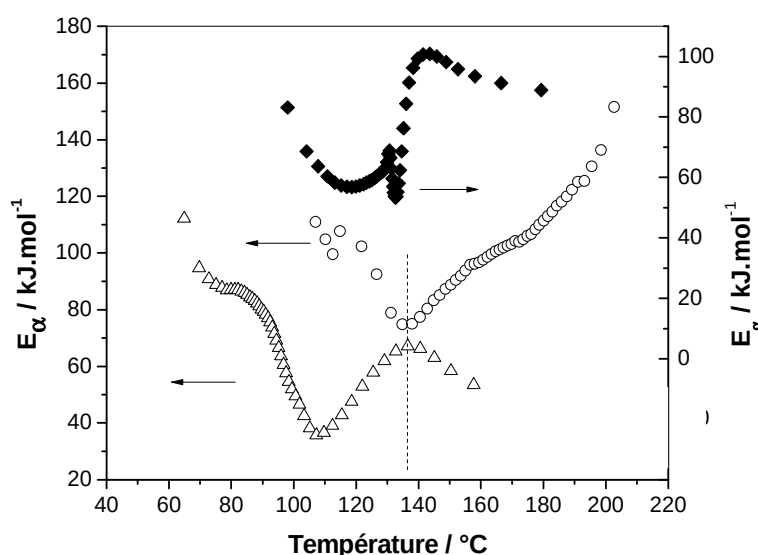


Figure 4 : Dépendance de l'énergie d'activation effective (E_a) en fonction de la température (T) traitée à partir des DSC non-isothermes de la **Figure 1**. Avec respectivement : FA/MA/eau (triangles vides), FA/MA/IPA (cercles vides) et mélange de référence FA/MA (losanges pleins)

La présence de solvant modifie donc la cinétique de polymérisation du FA. Plus précisément, cette modification de la polymérisation serait due à une sphère de solvation créée par l'eau et l'IPA autour de la fonction alcool du FA. En présence d'eau, cette sphère de solvation est vite brisée par l'augmentation rapide de l'acidité due à l'anhydride maléique qui s'ouvre en acide maléique. Dans ce mélange, nous constatons alors que les étapes cinétiquement déterminantes de la polymérisation du FA sont similaires au système référence avec tout de même des variations de E_a et de températures (les réactions démarrent à des températures plus basses mais se terminent à des températures proches). En revanche, en présence d'IPA, cette sphère de solvation est beaucoup plus stable et engendre un début de réaction à de plus hautes températures. De plus, au vu des énergies d'activation calculées pour ce mélange, les réactions principales de polymérisation et d'autres réactions secondaires semblent se produire en même temps et ce, tout au long de la polymérisation.

II.2 Etude thermomécanique

Les sections précédentes de ce chapitre ont montré que l'eau et l'isopropanol modifient la cinétique et les mécanismes de polymérisation de l'alcool furfurylique chacun d'une façon différente. Il est donc intéressant de voir l'influence de cette modification sur les propriétés thermiques et mécaniques des PFA réticulés en leurs présences. Pour cela, des tests mécaniques à l'aide de la DMA et des tests de stabilité thermique réalisés à l'aide de la TGA ont été conduits sur les trois polymères réticulés.

II.2.1 Synthèse des différents matériaux PFA et PFA/solvant

La synthèse des résines furaniques a été réalisée en deux étapes. Tout d'abord, les prépolymères ont été préparés à partir d'environ 15 mL d'alcool furfurylique en milieu acide (2 % en masse de MA). Pour les résines contenant les solvants, le FA a été ajouté à une quantité équivalente d'eau ultra-pure (conductivité $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ou d'IPA (50/50 en masse). 1 % de MA a été ajouté à ces systèmes afin de respecter le ratio FA/MA du polymère de référence. Les mélanges ont ensuite été placés sous agitation magnétique vigoureuse durant tout le procédé de polymérisation afin d'éviter la formation d'une pellicule à l'interface liquide/air ou d'une séparation de phases pour les mélanges en solvants. Au total, trois résines différentes ont donc été préparées : FA/MA (100/2) ; FA/MA/eau et FA/MA/IPA (50/1/50).

La première étape de prépolymérisation a été la même pour les trois résines : les mélanges ont été chauffés à environ 85 °C pendant 1 heure dans un ballon équipé d'un réfrigérant afin d'éviter l'évaporation du solvant ou du FA avant le début de la prépolymérisation. Cette étape consiste à faire interagir le FA avec chacun des solvants sans pour autant que la polymérisation ne démarre. Ensuite, les mélanges ont été placés à 100 °C et la température a été augmentée de 10 °C toutes les 30 minutes afin d'obtenir une résine très visqueuse. La viscosité recherchée est proche de celle que peut avoir un bitume à température ambiante. Pour cette étape, le PFA de référence ainsi que le PFA/eau ont été chauffés jusqu'à 120 °C. Le PFA/IPA a dû être chauffé jusqu'à 140 °C pour obtenir approximativement la même viscosité que les autres résines. En effet, dans les parties précédentes de ce chapitre, nous avons pu voir que les réactions du système FA/MA/IPA se terminaient plus tard.

Après obtention des différents pré-polymères, chaque formulation a été chauffée pendant 2 heures sous pression (environ 10 bars) dans un moule en silicone à 160 °C pour PFA et PFA/eau et à 180 °C pour PFA/IPA. Cette étape a été réalisée afin de terminer la polymérisation et d'obtenir un matériau « solide ». A noter que la réticulation sous pression est essentielle pour éviter la présence de bulles dans les matériaux finaux. En effet, les polycondensations du FA libèrent de l'eau et celle-ci peut rester piégée dans l'échantillon et créer des bulles durant la polymérisation. Ces défauts peuvent impacter les performances mécaniques ou thermiques du matériau final. Enfin, après refroidissement lent à température ambiante, les polymères ont été démoulés et une étape de post-réticulation à 180 °C pour PFA et PFA/eau et 220 °C pour PFA/IPA durant 1 heure a été réalisée afin d'éliminer le monomère de FA qui n'aurait pas réagi durant la polymérisation.

II.2.2 Etude mécanique des différents matériaux PFA et PFA/solvant

Une fois polymérisés, les modules mécaniques des trois différents PFA ont été évalués par DMA. Les modules élastiques des trois matériaux sont présentés en **Figure 5**. L'analyse de cette figure montre, pour tous les systèmes, une diminution du module d'environ deux décades entre 30 et 130 °C. Cette diminution peut être attribuée au processus de relaxation coopératif des chaînes de PFA communément associé à la transition vitreuse. Suite à ce passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, une augmentation du module élastique est observée aux alentours de 180 °C, c'est-à-dire aux alentours des températures de post-réticulations des polymères. On constate que l'augmentation du module élastique est la moins marquée dans le

cas du PFA de référence L'augmentation la plus importante est obtenue pour le mélange PFA/IPA. Cette élévation de module représente plus d'une décade.

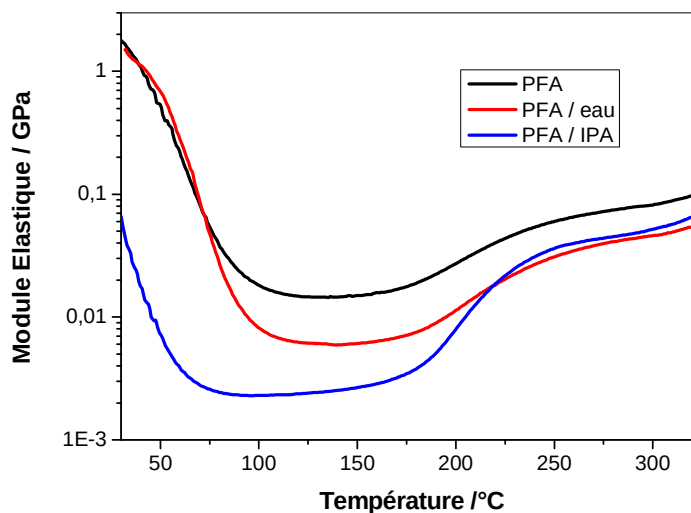


Figure 5 : Premier chauffage en DMA du PFA référence, PFA/eau et PFA/IPA à 2 °C.min⁻¹

Afin de vérifier que cette augmentation n'est pas due à du solvant (eau, IPA) ou de l'eau issus des polycondensations du FA qui auraient été piégés au sein des chaînes polymères, d'autres DMA ont été réalisées à 1 et 4 °C.min⁻¹ sur chacun des polymères entre 25 et 350 °C. La **Figure 6** regroupe ces DMA supplémentaires auxquelles ont été ajoutées les DMA à 2 °C.min⁻¹ de la **Figure 5**. Les DMA de chacun des PFA synthétisés montrent que l'augmentation des modules dépend de la vitesse de chauffe. Il s'agit donc d'un phénomène cinétique et non thermodynamique comme aurait pu l'être une évaporation de solvant. En effet, les transitions thermodynamiques du premier ordre telles une vaporisation sont indépendantes de la vitesse de chauffe.

L'élévation des modules jusqu'à 300 °C pour les trois polymères nous indique que des réactions chimiques se produisent encore à l'état solide dans les polymères synthétisés. Il est intéressant de noter que si ces réactions chimiques sont visibles via les modules élastiques, aucun flux de chaleur n'est enregistré à une température supérieure à 220 °C en DSC au cours du premier chauffage. Donc, si la DSC nous a permis d'identifier les premières réactions chimiques à partir du liquide, il est plus approprié d'utiliser des mesures DMA pour identifier les réactions chimiques résiduelles se produisant à des températures plus élevées dans le matériau solide, c'est-à-dire à des températures supérieures à la post-réticulation.

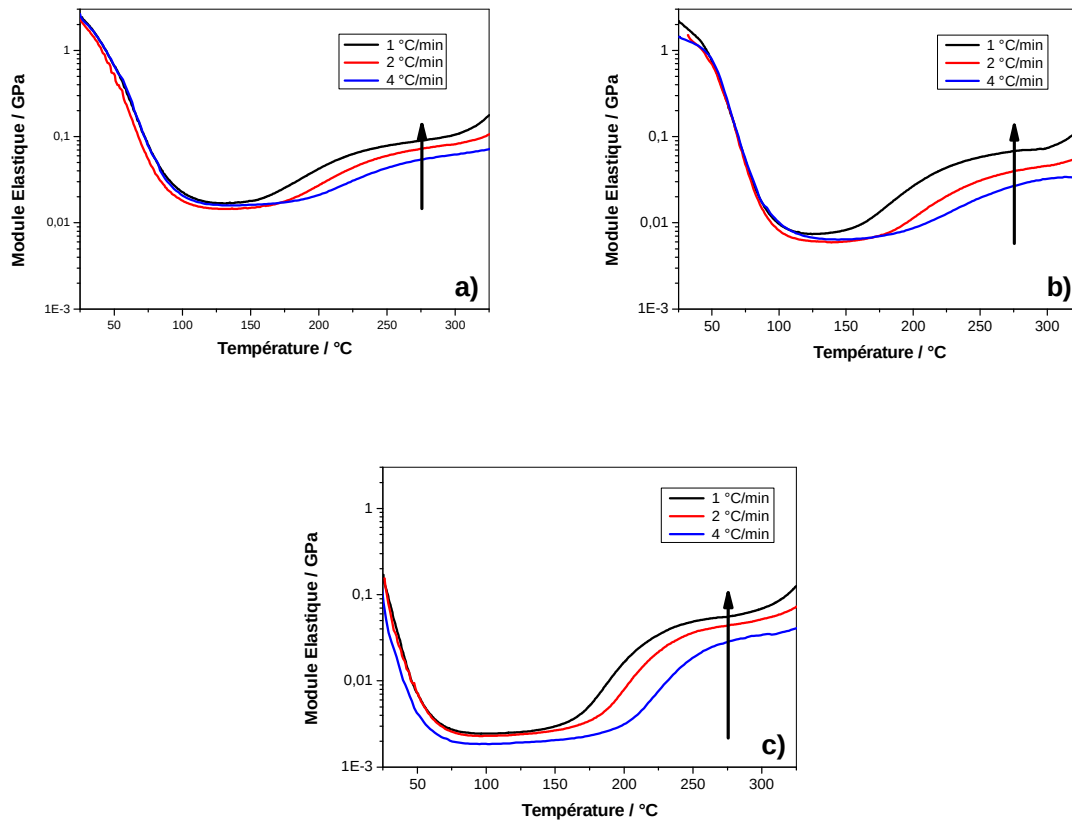


Figure 6 : Mesures DMA non-isothermes réalisées sur les différents polymères synthétisés : a) PFA référence, b) PFA/eau et c) PFA/IPA

Afin de mieux comprendre ce phénomène, de nouveaux calculs cinétiques ont été réalisés à partir des valeurs des modules de la **Figure 6**. Cette fois-ci les méthodes isoconversionnelles ont été appliquées à la variation du module élastique dans le solide associée à une post-réticulation.

II.2.2.1 Etude cinétique par DMA des réactions se produisant dans le solide

La **Figure 7** montre les dépendances de E_a en fonction de la température pour les trois polymères. Les trois échantillons montrent des valeurs de E_a croissantes indiquant clairement que les réactions continuent à l'état solide. Ceci est plus à même de correspondre à un contrôle cinétique par la diffusion de longues chaînes polymères. Le matériau réticulant de manière progressive dans l'état solide, la mobilité moléculaire devient donc plus limitée ce qui conduit à une augmentation de l'énergie d'activation (E_a) au fur et à mesure que la température augmente. Concernant les valeurs de E_a , le PFA de référence a de plus hautes valeurs d'énergie

E_a , ce qui laisse penser que la mobilité des chaînes polymères est plus restreinte dans ce matériau par rapport aux échantillons PFA réticulés en présence de solvants. Il n'est pas possible de comparer le comportement du PFA/eau et du PFA/IPA car ils n'ont pas subi la même température de post-réticulation.

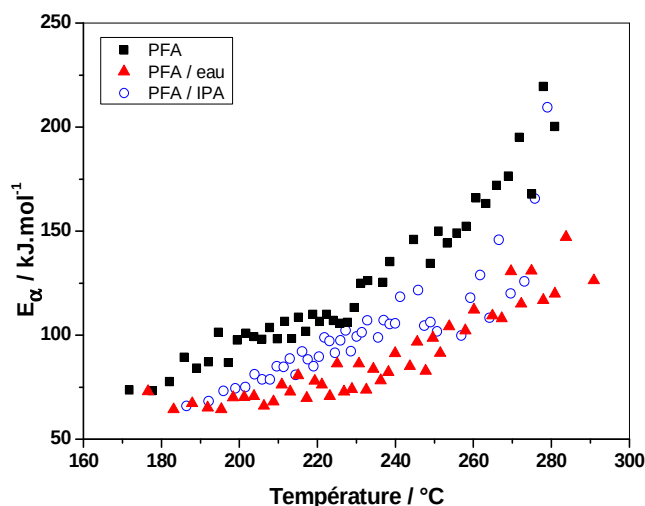


Figure 7 : Dépendances d'énergie effective en fonction de la température obtenue à partir des différentes DMA de la **Figure 6** avec le PFA de référence en noir, PFA/IPA en bleu et PFA/eau en rouge

II.2.2.2 Analyse mécanique des différents PFA par DMA

Afin de pouvoir comparer les propriétés thermomécaniques de chaque matériau synthétisé, il a été important d'obtenir des polymères finaux complètement réticulés. Pour cela, les échantillons PFA obtenus d'une polymérisation avec ou sans solvant ont été soumis à des analyses DMA consécutives jusqu'à ne plus observer de remontée du module élastique. La **Figure 8** montre qu'en plus d'un premier chauffage, ici jusqu'à 250 °C (afin de ne pas démarrer la dégradation du polymère), le second révèle une très légère augmentation du module élastique pour une température supérieure à 200 °C. Un troisième passage a donc été nécessaire par rapport à notre vitesse de chauffe afin de s'assurer que toute réaction chimique était terminée. A noter que cette figure montre que les réactions se produisant dans le solide ont une grande influence sur les propriétés mécaniques finales des matériaux. En effet, on peut voir que d'un passage à un autre, la hauteur du $\tan \delta$ est nettement diminuée. Celle-ci passe de 0,47 au premier scan à 0,21 au troisième scan. D'autre part, la température au maximum du pic (assimilable à la transition vitreuse (T_g)) est déplacée significativement vers de plus hautes valeurs, passant de

82 °C au premier scan à 106 °C au troisième. De plus, les valeurs de modules au plateau caoutchoutique indiquent également que la densité du polymère final augmente d'un passage à un autre. Cette élévation est directement reliée à la densité de réticulation²⁶.

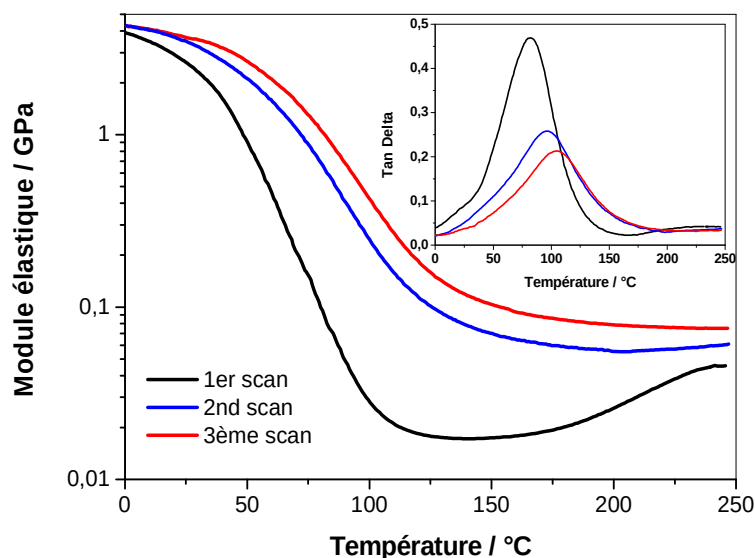


Figure 8 : Premier, second et troisième chauffage en DMA à 2 °C.min⁻¹ d'un même échantillon PFA montrant les différences de valeurs de module. En insert : les courbes de tan δ associées

Au troisième passage, les modules élastiques ne révèlent aucune nouvelle augmentation (**Figure 9a**). Nous pouvons considérer que les trois polymères sont totalement réticulés. Ce sont donc ces courbes DMA qui permettront de comparer les propriétés mécaniques de nos trois échantillons.

La **Figure 9b** présente les tan δ correspondant aux modules élastiques de la **Figure 9a**. Les températures de transition vitreuse (T_g) ont été estimées au maximum de ces courbes et sont regroupées dans le **Tableau 2**. La T_g pour le matériau PFA de référence est de 106 °C tandis que les valeurs des PFA réticulés en solvant sont aux alentours de 80 °C. Ces différences laissent à penser que la polymérisation du PFA a été modifiée en présence de solvant. De plus, on remarque sur la **Figure 9a** que cette modification induit des valeurs de modules plus faibles pour les PFA/solvants sur toute la gamme de température choisie pour l'analyse. Cette diminution du module est la plus marquée pour le polymère PFA/IPA.

On s'aperçoit aussi que l'allure des pics de tan δ de PFA/eau et de PFA/IPA n'est pas symétrique comparée à celle du PFA de référence. En effet, les évolutions du début et de la fin

du pic sont différentes pour ces deux polymères. Cela pourrait être clairement un signe d'une plus grande hétérogénéité de branchements au sein de ces deux réseaux de polymères. Il y aurait donc plus de micro-domaines dans les matériaux PFA réticulés en solvant. Les hauteurs des pics de $\tan \delta$ nous indiquent également des changements dans la structure du PFA. D'une manière générale, l'amplitude du pic nous donne des informations sur la densité du matériau. Plus son amplitude est faible et plus la densité de réticulation du matériau est élevée. On constate que cette hauteur est plus élevée pour PFA/eau et PFA/IPA. Cette différence amène une nouvelle fois à dire que les PFA/solvants ont une densité de réticulation plus faible.

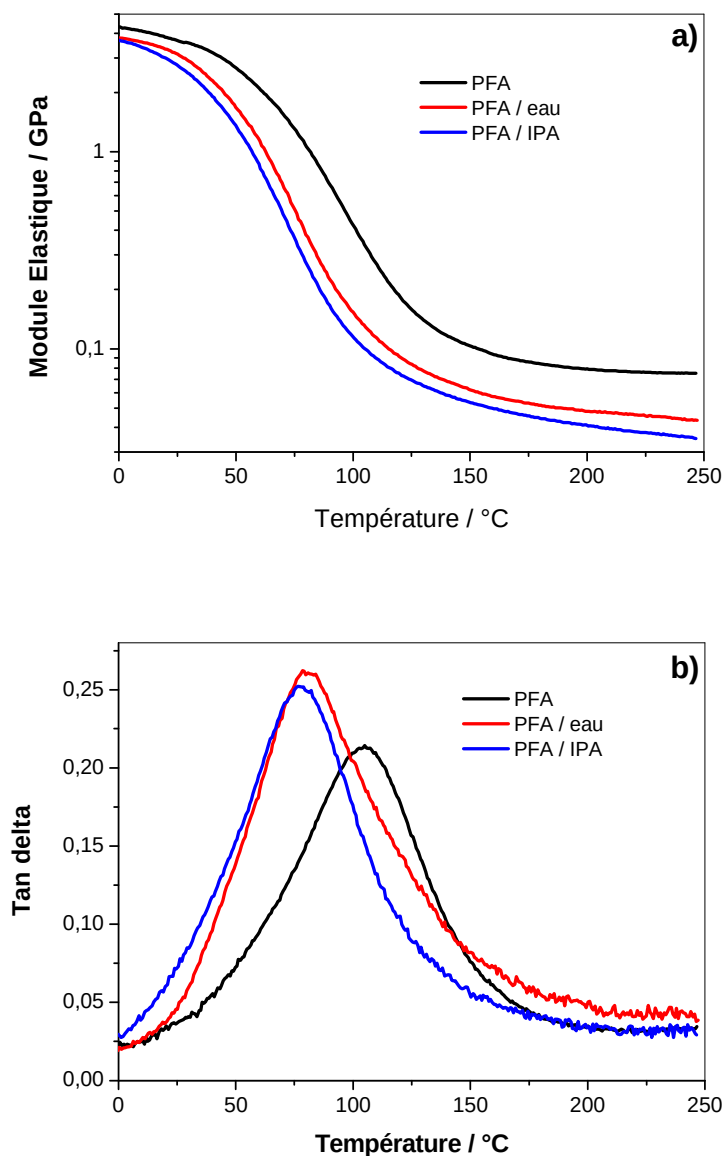


Figure 9 : Troisième chauffage en DMA des trois échantillons PFA polymérisés : a) Module d'élasticité en fonction de la température b) Courbes de $\tan \delta$ correspondantes en fonction de la température

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé la densité de réticulation de chacun des PFA synthétisés. A partir de la théorie de Flory²⁷, la valeur du module au plateau caoutchoutique permet de calculer les valeurs de densités de réticulation ν à l'aide de la formule suivante^{26,28,29,30} :

$$\nu = \frac{E'}{3RT}$$

Équation 1

Où ν est la densité de réticulation (en mol.cm⁻³), T la température (en K), E' la valeur du module élastique du plateau caoutchoutique à T (en MPa), et R la constante des gaz parfaits.

Afin de calculer la valeur ν des trois polymères, nous avons choisi de nous placer à des valeurs de température (T) dans le plateau caoutchoutique où les valeurs de modules et de $\tan \delta$ n'évoluent plus. L'équation ci-dessus a donc été appliquée à $T_g + 80$ °C. Les valeurs de modules et la densité de réticulation (ν) sont rassemblées dans le **Tableau 2**. Le PFA de référence a une densité de réticulation de $\nu = 7,2$ mmol.cm⁻³. Les valeurs ν sont significativement plus basses pour les deux PFA/solvants avec des valeurs de 5,2 mmol.cm⁻³ pour PFA/eau et de 4,6 mmol.cm⁻³ pour PFA/IPA. La présence des solvants pendant la polymérisation, réduit donc la densité de réticulation du PFA. L'écart est plus marqué dans le cas de l'IPA.

Tableau 2 : Module à $T_g + 80$ °C (MPa), densité de réticulation (ν) et transition vitreuse (T_g) des trois polymères PFA synthétisés

	T_g (°C)	Module à T_g + 80 °C (MPa)	ν (mmol.cm ⁻³)
PFA	106 ± 1	82 ± 2	7,2 ± 0.1
PFA/Eau	81 ± 1	57 ± 1	5,2 ± 0.1
PFA/IPA	78 ± 1	50 ± 1	4,6 ± 0.1

En revanche, si on compare la densité de réticulation du PFA/eau et du PFA/IPA, nous voyons que l'écart est relativement faible (~ 10 %) par rapport aux différences que nous avons observé sur les thermogrammes DSC (**Figure 1**) et sur les valeurs des chaleurs de réaction (~ 2,5 fois supérieur pour le mélange réactionnel contenant de l'eau) (**Tableau 1**). De la même façon, la moyenne des chaleurs de réaction est similaire en présence d'eau par rapport au mélange référence alors que la densité de réticulation du PFA/eau est significativement plus faible (~ 25%).

II.2.3 Etude de la stabilité thermique des différents matériaux PFA et PFA/solvant

L'analyse mécanique montre que le simple fait de polymériser le FA en solvant influence les propriétés finales du polymère réticulé telles que les valeurs de modules, la densité de réticulation et la T_g . Il est donc intéressant d'étudier l'influence de ces changements de propriétés sur la stabilité thermique des polymères. Comme pour la DMA, il est important d'étudier les propriétés thermiques de matériaux complètement réticulés. Afin d'effectuer une analyse de stabilité thermique correcte, des tests thermogravimétriques ont donc été réalisés sur des sections d'échantillons de PFA complètement réticulés, et plus précisément sur les polymères ayant subi trois passages en DMA à 2 °C.min^{-1} jusqu'à 250 °C .

Les mesures thermogravimétriques réalisées sont présentées en **Figure 10**. Elles montrent que la diminution de la densité de réticulation n'affecte que légèrement la stabilité thermique des polymères PFA réticulés en présence d'eau ou d'IPA. En effet, l'analyse des courbes des trois dérivées met en évidence la même vitesse de dégradation pour les trois systèmes. Elle montre également que le réseau PFA de référence a une résistance thermique exceptionnelle avec une température correspondant à 10 % de dégradation ($T_{10\%}$) de 387 °C . La température de dégradation des PFA polymérisés en solvant est légèrement plus faible avec des valeurs de 382 °C pour PFA/eau et 370 °C pour PFA/IPA. De plus, la TGA ne montre pas de perte de masse avant 300 °C et les différentes étapes de dégradation sont presque identiques. Cela appuie aussi ce que nous avons dit dans la partie DMA et confirme que la modification des propriétés mécaniques des PFA/solvants n'est pas causée par la présence de solvant qui serait resté piégé au sein de la matrice PFA.

Il est maintenant évident que la présence de solvant comme l'eau ou l'IPA modifie la polymérisation du FA. En effet, nous avons pu voir dans la **section II.1.3** que le caractère protique et polaire des solvants modifiait le potentiel réactionnel du carbocation et plus généralement la cinétique de la polymérisation du FA. Par analyse DMA, nous avons constaté que leur présence diminuait les propriétés mécaniques finales du polymère. Enfin, la TGA nous a montré que ces modifications n'influaient pas sur la stabilité thermique des matériaux et qu'aucune trace de solvant n'est encore présente dans le polymère.

En plus de modifier la vitesse de polymérisation, nous pensons également que les solvants induisent des réactions secondaires. Celles-ci se produiraient en parallèle des réactions de polymérisation principales du FA et modifieraient irréversiblement la structure du polymère.

Afin d'identifier les structures qui modifient, et permettent la modulation des propriétés du PFA, des analyses structurales ont été conduites sur les trois polymères complètement réticulés.

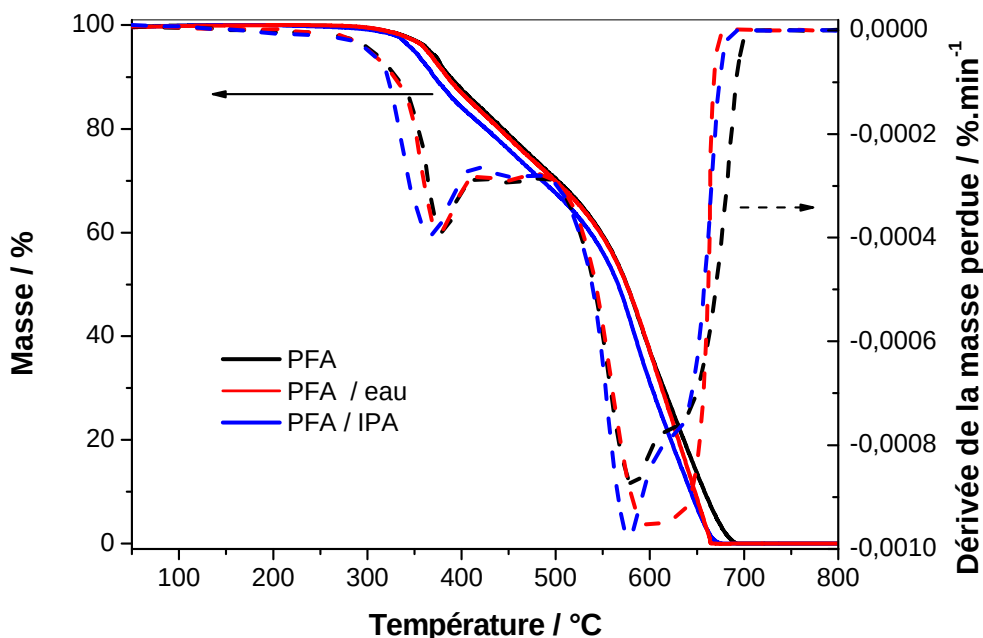


Figure 10 : Variation de masse (traits pleins) et dérivées (tirets) des différents PFA après polymérisation complète

II.3 Etude structurale des PFA synthétisés

Afin de discuter des changements structuraux des différents PFA, les analyses structurales ont été conduites, comme pour la TGA, sur les polymères ne présentant plus de réaugmentation de module élastique entre 200 et 250 °C. Les structures des échantillons ont été analysées par RMN du solide (¹³C) puis par FT-IR en mode réflexion diffuse.

II.3.1 Caractérisation des polymères par RMN ¹³C

Les trois spectres de RMN ¹³C du solide sont présentés en **Figure 11**. Ces échantillons présentent à première vue des structures similaires. Concernant les déplacements chimiques des carbones des cycles furaniques^{31,32}, le pic à 108 ppm est assigné aux carbones C₃/C₄. Un signal d'amplitude similaire est observé à 151 ppm et est attribué aux carbones furaniques disubstitués C₂/C₅, ou plus précisément aux carbones participant à la formation d'oligomères de FA. Néanmoins, certaines différences de structures sont visibles sur les spectres. Les résonances entre 35 et 60 ppm sont attribuées à divers types de liaisons (structures représentées sur la

Figure 11). Cette large région met en évidence la diversité des structures présentes dans le PFA une fois celui-ci réticulé. On remarque que l'intensité du pic à 35 ppm diffère pour le PFA/eau. Les liaisons méthynes seraient modifiées dans ce polymère. Concernant le PFA réticulé en présence d'IPA, celui-ci est marqué par une intensité de pic plus élevée à 142 ppm. Cette résonance, assimilée aux cycles furaniques non substitués en position C₅, laisse à penser que moins de condensations se seraient faites dans le matériau PFA/IPA. Pour le PFA réticulé en présence d'eau, des différences apparaissent aussi par rapport au PFA de référence à 174 ppm et 207 ppm, avec respectivement un pic correspondant aux carbones des fonctions esters plus faible, et un pic correspondant aux carbones des fonctions cétones et acides carboxyliques plus élevé. Ces fonctions carbonyles pourraient être issues d'ouvertures de cycles furanes durant la polymérisation^{32,33}.

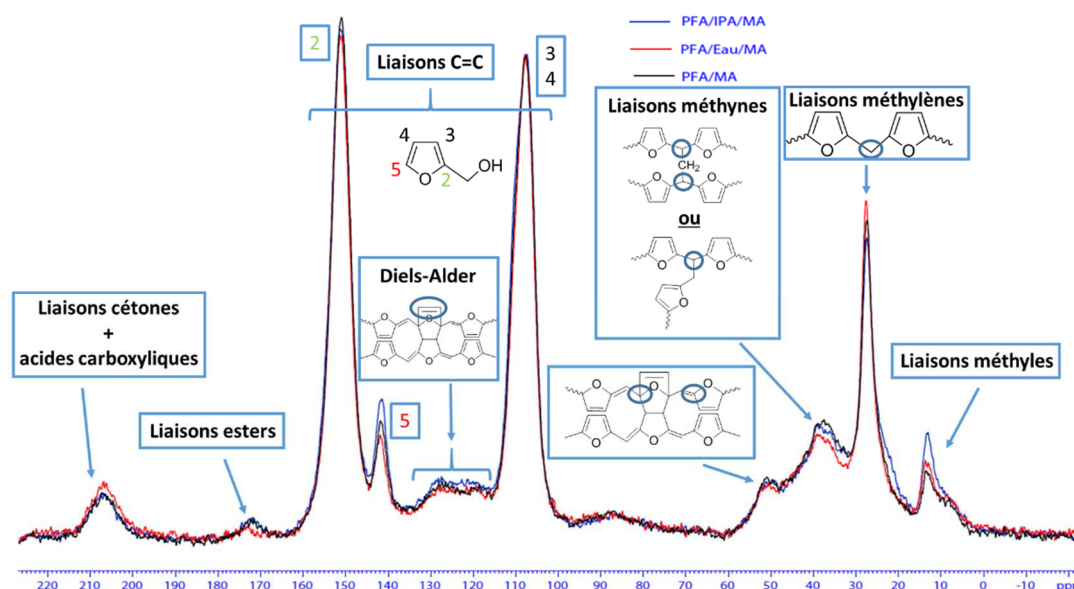


Figure 11 : Spectre RMN ¹³C du solide des trois échantillons PFA complètement réticulés

D'autres pics, plus intenses pour PFA/eau et PFA/IPA, sont visibles à des déplacements chimiques plus faibles. On constate des pics plus intenses à 27 ppm (liaisons méthylènes) et 15 ppm (groupements méthyles se trouvant en fin de chaîne oligomère). La réticulation en solvant a donc induit des modifications structurales au sein des chaînes polymères et plus précisément au niveau des oligomères du PFA. Ceci expliquerait pourquoi, en DMA, la distribution des temps de relaxation associée à la largeur du pic de tan δ est différente pour les PFA/solvants par rapport au PFA de référence. L'hypothèse d'un PFA plus hétérogène lorsque celui-ci est polymérisé en présence de solvant protique polaire se confirme donc d'un point de vue structural.

La RMN nous permet donc de mettre en évidence des changements dans les mécanismes de réticulation lorsque le PFA est réticulé dans de l'eau ou de l'IPA et permet ainsi de mieux comprendre pourquoi les propriétés thermomécaniques sont modifiées en leur présence. Seulement, nous ne savons pas encore exactement quelle est la nature de ces nouvelles structures. Une seconde étude structurale par spectrométrie infrarouge a donc été nécessaire.

II.3.2 Caractérisation des polymères par spectrométrie Infrarouge

Afin de mettre en évidence les variations induites par la polymérisation en solvant, une étude infrarouge (IR) a été choisie car elle a prouvé son efficacité dans la caractérisation structurale du PFA^{22,32}. Plus précisément, il s'agit de la spectrométrie IR en réflexion diffuse qui a été choisie afin de compléter l'étude spectrale par RMN ¹³C du solide. Les spectres IR des différents PFA sont présentés en **Figure 12**. Afin de discuter de manière quantitative sur les structures finales, une méthode consiste à normaliser à la même intensité les spectres sur une bande correspondant à une liaison qui ne subit, à priori, pas de modification au cours la polymérisation. La bande à 1014 cm⁻¹ a donc été choisie. Elle correspond aux liaisons C-H des furanes 2,5 disubstitués.

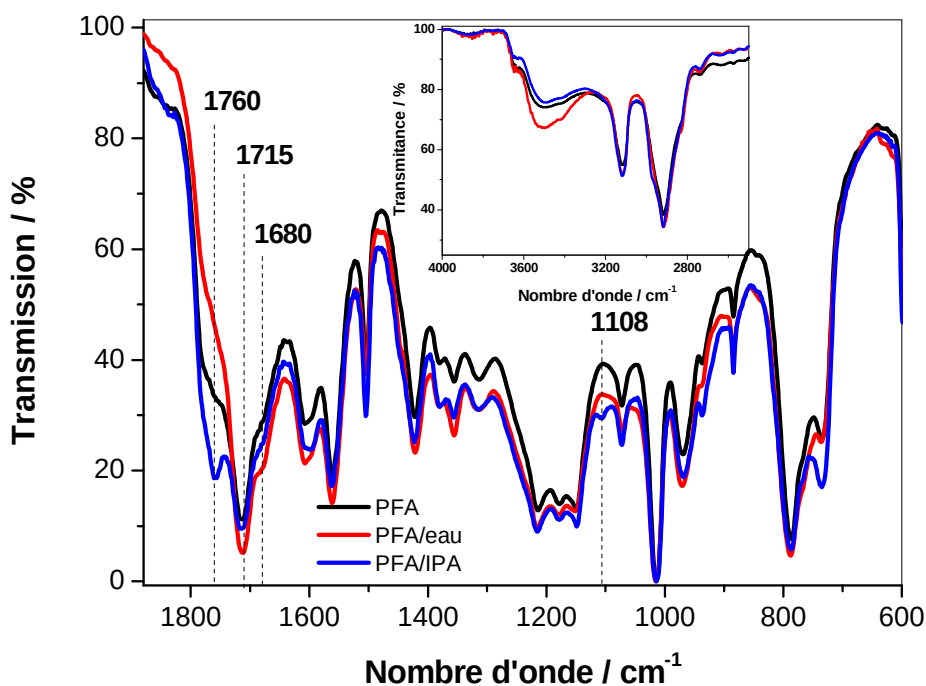


Figure 12 : Spectres FT-IR des différents PFA réticulés de 1900 à 600 cm⁻¹ avec en insertion un grossissement entre 4000 et 2500 cm⁻¹

Le spectre du PFA présente une bande carbonyle à 1715 cm^{-1} . Ceci suggère, en accord avec la RMN du solide, que des ouvertures de cycles furaniques sont générées au cours de la polymérisation du FA formant des structures dicétoniques. Cette bande serait également assimilable à la bande $\text{C}=\text{O}$ de l'acide lévulinique (LA) issu de l'ouverture d'un monomère FA ou par l'ouverture d'un cycle furanique en bout de chaîne oligomère. Cette bande carbonyle est plus intense pour le polymère PFA/eau et permet de constater qu'un plus grand nombre de cycles serait ouvert en LA dans ce cas. La production de LA durant la polymérisation du FA en présence d'eau peut être mise également en évidence par la présence d'une bande OH plus intense à 3500 cm^{-1} . Concernant le PFA/IPA, il présente une bande carbonyle à 1760 cm^{-1} , alors que le PFA et le PFA/eau ne présentent qu'un épaulement. Une bande à cette longueur d'onde est caractéristique d'une fonction $\text{C}=\text{O}$ ester. Dans le cas d'une polymérisation du PFA en présence d'IPA, ce dernier ouvrirait également des cycles furaniques durant la réticulation formant cette fois-ci un ester de type lévulinate. Une bande à 1108 cm^{-1} caractéristique de liaison $\text{C}-\text{O}$ d'éther est visible seulement pour le matériau PFA/IPA. Cela confirme l'addition d'IPA sur les cycles furaniques et donc potentiellement la formation de l'isopropyl lévulinate. Les réactions d'ouvertures de cycles furanes réalisées au cours de la polymérisation modifient la structure des oligomères et confirment les différences observées en RMN ^{13}C du solide sur les pics cétones, acides carboxyliques, ester ainsi que sur les liaisons méthylènes et méthyles. Enfin, une autre bande $\text{C}=\text{O}$, visible à 1680 cm^{-1} peut être corrélée à la bande $\text{C}=\text{O}$ du furfural. Celui-ci peut être formé au cours de la polymérisation par oxydation (via l'air) des groupements hydroxyles en fin de chaîne d'oligomère. Cette bande est visible dans les trois thermodurcissables et est plus intense dans le cas de PFA/eau.

II.3.3 Structures secondaires issues de la polymérisation du FA

Les ouvertures de cycles furaniques au cours de la polymérisation du PFA sont des réactions secondaires qui ont déjà été mises en évidence par analyses structurales³² ou bien encore par calculs théoriques^{34,35}. Il a été montré, pour un PFA réticulé sans solvant, que les ouvertures de cycles pouvaient être opérées par l'eau dégagée lors des réactions de polycondensation. Il a été également démontré que ces réactions d'ouvertures de cycles restent faibles. La formation de diènes obtenus par cycloaddition de Diels-Alder à partir des formes oligomères demeure le schéma réactionnel prépondérant durant la polymérisation du FA³⁵. Les différentes analyses structurales conduites ici démontrent que les réactions d'ouverture de cycles furaniques sont effectivement présentes dans le cas d'une polymérisation du FA et sont amplifiées dans le cas

de sa réticulation en solvant protique polaire. La **Figure 13** propose trois voies possibles d'ouverture de furane, que ce soit en présence d'eau ou d'IPA. Celles-ci peuvent s'opérer à partir d'une molécule de FA qui n'a pas encore subi de réactions chimiques ou bien les ouvertures peuvent être effectuées sur les furanes se trouvant à l'intérieur ou en extrémité des oligomères.

Concernant les ouvertures de cycles du monomère de FA ou de furanes en bout de chaînes, celles-ci se déroulent de façon identique. En accord avec les études de Gonzalez et al.^{36,37}, l'ouverture se déroule suivant la **Figure 13a**. On constate que le cycle s'ouvre par protonation de la fonction hydroxyle, libérant une molécule d'eau. Cette molécule d'eau va ensuite ouvrir le cycle par l'attaque en position 2 du furane bien qu'en temps normal, en présence d'alcool (IPA), son addition est favorisée par rapport à l'eau³⁷. Le composé formé peut alors se trouver sous deux formes protonées (**A1** et **A2**). Les auteurs mentionnent également que l'addition en position 4 est possible. En présence d'eau, l'attaque en position 4 va conduire au même intermédiaire³⁶. En présence d'alcool, aucune molécule d'eau résultant d'une déshydratation étant présente autour de cette position, c'est donc l'addition d'une molécule d'IPA qui est privilégiée. Cela induit que le groupement $=OH^+$ est remplacé par un groupement $=O_iPr^+$. Seulement, l'évolution des structures à partir de cette forme n'est pas favorable³⁷. En résumé, les ouvertures de cycles conduisent préférentiellement à **A1** et **A2**. Il est important de rajouter que pour la suite des réactions, l'addition d'IPA se fait préférentiellement sur la forme **A1**³⁷, alors que l'addition d'eau se fait sur la forme **A2**³⁶.

A partir de ces deux molécules, l'évolution des structures diffère suivant si le furane appartient au monomère FA (**A1_a** ou **A2_a**) ou si celui-ci se trouve en bout de chaîne oligomères (**A1_b** ou **A2_b**) (**Figure 13b**). Nous constatons que les intermédiaires **A1_a** et **A2_a** subissent différentes réactions chimiques pour conduire à de l'isopropyl lévulinate (**IPL**) ou à de l'acide lévulinique (**LA**). Une fois formés, ces deux composés (**IPL** et **LA**) peuvent alors être piégés dans le réseau durant la réticulation ou bien s'évaporer ($T_{\text{ébullition}}(\text{LA}) = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ébullition}}(\text{IPL}) = 209\text{ }^{\circ}\text{C}$). S'il s'agit d'un cycle se trouvant en bout de chaînes oligomères, l'évolution de ces formes est similaire à celle de **A1_a** ou **A2_a**. En effet, par les intermédiaires **A1_b** et **A2_b**, on constate que le cycle ouvert tend vers des structures proches de l'**IPL** ou du **LA**. Les structures ne peuvent cependant pas conduire jusqu'à ces composés car le carbone conduisant possiblement à la fonction acide carboxylique ou ester est lié à l'oligomère. Cette liaison supplémentaire fait que le carbone est déjà quaternaire et ne lui permet donc pas de pouvoir

participer à la formation d'une fonction -COOH ou -COOR. En revanche, ces deux formes (**B1_b** et **B2_b**) font partie de la structure et restent donc ancrées dans le réseau.

Enfin, la **Figure 13c** détaille d'autres structures possibles générées par l'ouverture des cycles furanes se trouvant à l'intérieur de l'oligomère de FA. Cette réaction consiste en l'addition d'une molécule d'eau ou d'IPA (après protonation du cycle furanique), conduisant par équilibre cétoénolique, aux composés **C1** et **C2**.

En se référant aux analyses structurales réalisées par RMN et IR, ce serait donc le **LA**, l'**IPL** et les structures **B1_b**, **B2_b**, **C1** et **C2** qui seraient responsables des différences d'intensités des pics entre PFA/solvant et PFA :

- Pour la réticulation du PFA en présence d'IPA, l'intensité plus élevée du pic RMN à 15 ppm ainsi que la bande C-O d'éther à 1108 cm⁻¹ en IR serait causée par les fonctions méthyles de l'**IPL**, de **B1_b** et de **C1**, alors que la bande ester à 1760 cm⁻¹ en IR serait due seulement à l'**IPL**.
- En présence d'eau, la présence de **LA** augmente la bande C=O à 1715 cm⁻¹ et la bande hydroxyle à 3500 cm⁻¹. La forme **B2_b** serait également responsable de l'augmentation de cette bande -OH. Enfin, les fonctions cétones de **C2**, de **LA** et de **B2_b** seraient, quant à elles, responsables de l'augmentation du pic RMN à 207 ppm du PFA/eau.

Concernant le PFA référence, les structures résultantes de l'ouverture des cycles, mises en évidence par les analyses structurales et déjà mentionnées dans la littérature^{32,34,35}, seraient celles issues de la voie H₂O de la **Figure 13**, à savoir : **LA**, **B2_b** et **C2**. L'eau résultante des polycondensations de FA serait donc la cause des ouvertures de cycles furanes mais les réactions secondaires ne rentrent donc en compétition qu'une fois la formation des oligomères enclenchée. Dans le cas des solvants, cet ajout favoriserait les ouvertures de cycles dès le départ, c'est-à-dire sur le monomère de FA. En conséquence, les réactions d'ouverture de cycles seraient alors en compétition avec la formation d'oligomères dans ce cas.

Un dernier point peut être ajouté et concerne la bande ester à 1760 cm⁻¹ en IR (**Figure 12**) qui est plus prononcée pour le PFA de référence par rapport au PFA/eau. Dans le cas du PFA de référence cette bande pourrait être due à du **LA**, qui une fois formé, s'additionnerait avec le FA pour former du furfuryl lévulinate (**Figure 13b**). Cette forme n'est pas visible dans le PFA/eau car la forte présence d'eau ne permet pas la formation de cet ester qui serait immédiatement hydrolysé une fois formé.

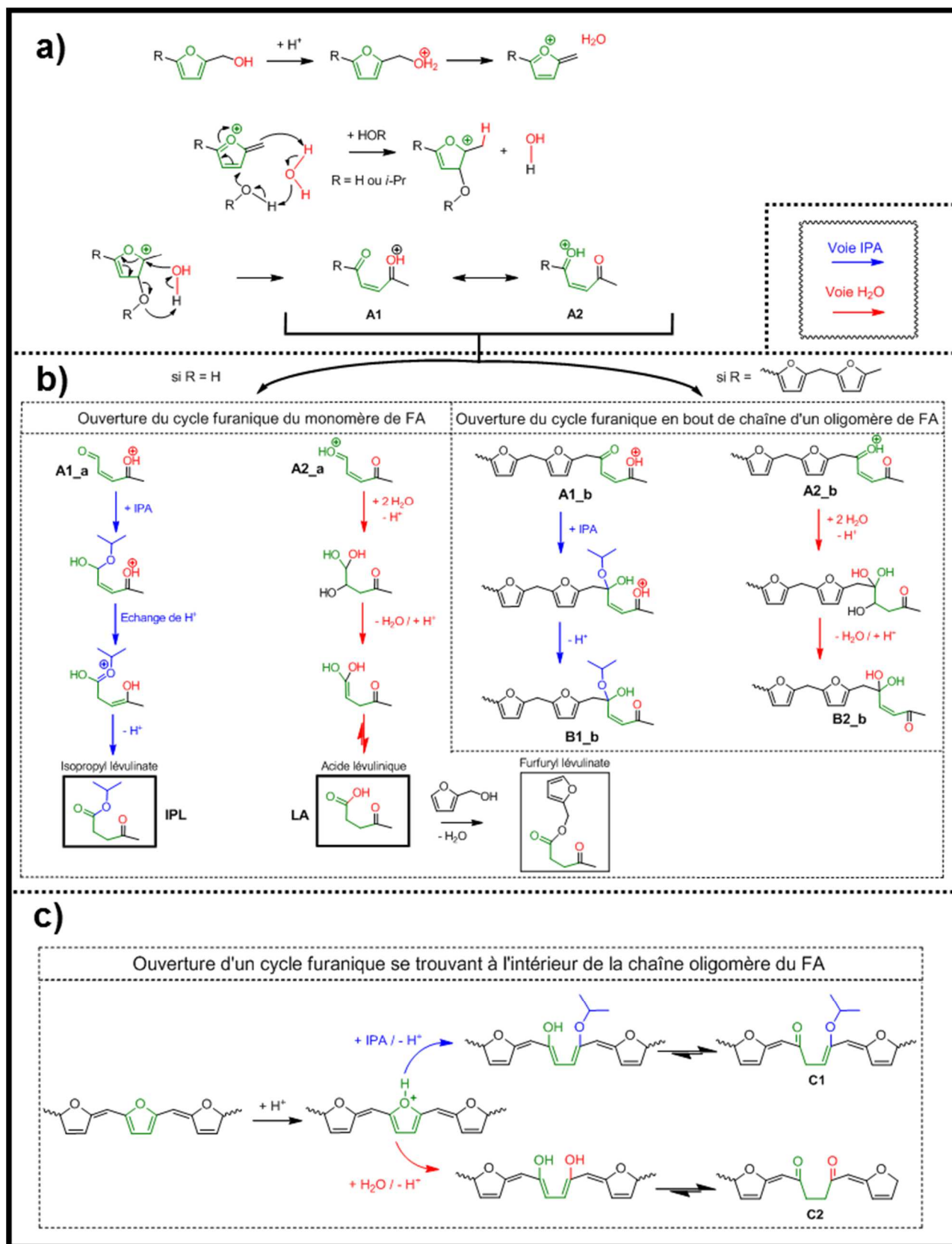


Figure 13 : réactions secondaires d'ouverture de cycles furaniques se produisant durant la polymérisation du PFA^{36,37}

La modulation des propriétés des différents PFA synthétisés est donc liée aux ouvertures de cycles furanes. Rappelons que la polymérisation en solvant réduit légèrement la stabilité thermique des matériaux mais diminue leur T_g de plus de 25 °C et réduit de 25 à 35 % la densité de réticulation.

Par les différents mécanismes proposés, nous voyons que cette ouverture engendre une diminution du nombre de doubles liaisons carbone-carbone. Ces liaisons C=C étant nécessaires pour former des réactions de Diels-Alder, leur diminution est donc liée à la décroissance de la densité de réticulation. En effet, comme illustré en **Figure 14**, ces réactions de cycloaddition sont essentielles au rapprochement des chaînes polymères et ont donc une influence directe sur la densité de réticulation finale du matériau.

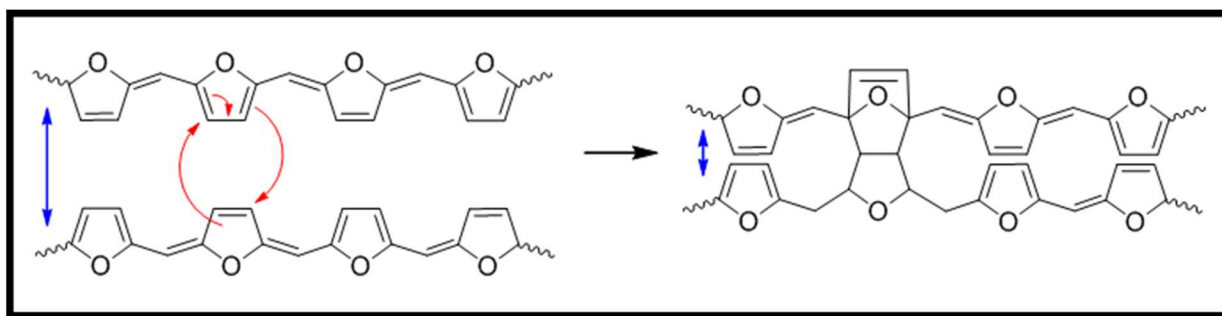


Figure 14 : Réactions de Diels-Alder réalisées à partir des oligomères de FA permettant d'augmenter la densité de réticulation du polymère final par rapprochement des chaînes polymères

La polymérisation du FA en solvant protique polaire influe donc significativement sur les propriétés finales des matériaux formés. Ces changements sont causés par des réactions secondaires d'ouvertures de cycles furaniques plus nombreuses en leur présence et qui semble entrer en compétition avec les réactions principales du FA dès le début de la polymérisation. En conduisant à des dérivés lévuliniques, ces ouvertures de cycles diminuent le nombre de réactions de Diels-Alder et causent une diminution de la T_g , des modules mécaniques et de la densité de réticulation, tout en gardant une stabilité thermique similaire. La polymérisation du FA en solvant protique polaire permet donc de moduler simplement les propriétés thermomécaniques du PFA.

III. Modification des branchements par introduction d'un dérivé furanique

La section précédente nous a permis de constater que la polymérisation en présence d'eau ou d'alcool permettait de modifier structuralement le PFA et ainsi d'influer sur ses propriétés thermomécaniques. Via de potentielles ouvertures de cycles furaniques, ces modifications chimiques sont intervenues sur la formation des oligomères qui ont ensuite modifié les réactions de cycloaddition. L'idée de cette partie est d'amener une modification des propriétés thermomécaniques du PFA en modifiant cette fois-ci uniquement les cycloadditions de Diels-Alder. Pour cela, le 2,5-diméthylfuran (DMF) a été utilisé. L'idée est de modifier les réactions de branchements interchaînes par cyclo-addition. Le DMF est un très bon diène (il possède deux groupements méthyles inductifs donneurs), il peut réaliser une cyclo-addition de type Diels-Alder sur les parties diénophiles des oligomères de FA (**Figure 15**). Cela devrait perturber les branchements interchaînes et induire de nouvelles propriétés thermomécaniques sur le matériau PFA réticulé. Cette étude a été réalisée en complément de la partie précédente mais ne rentre pas dans le cadre du projet POLYWOOD.

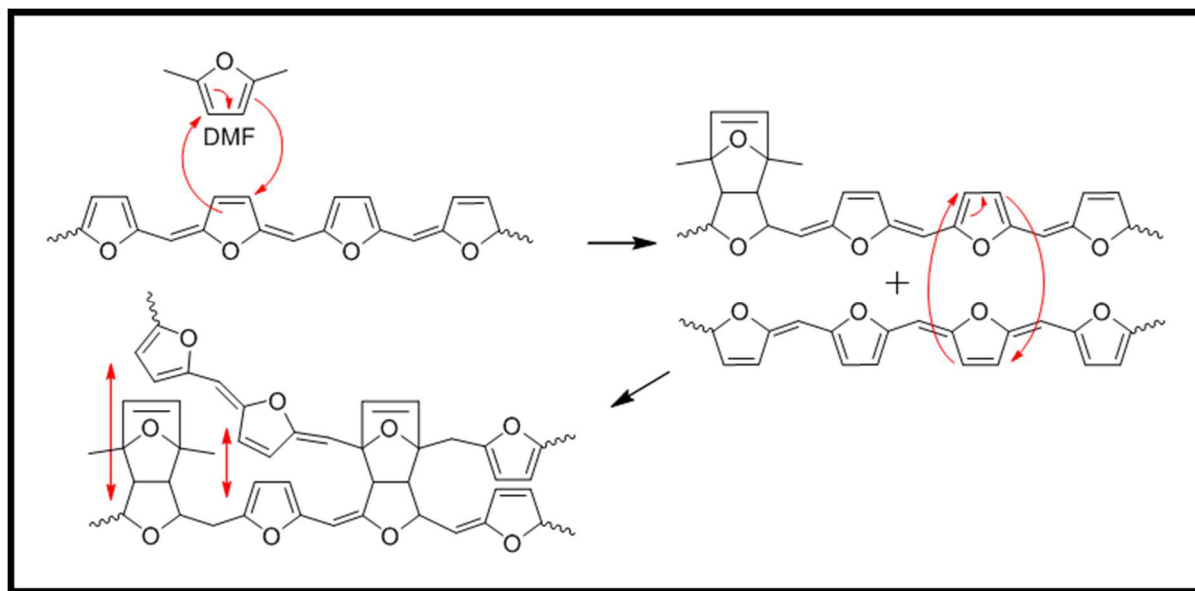


Figure 15 : Représentation schématique des réactions de Diels-Alder se faisant entre les oligomères de FA par ajout de DMF

III.1 Préparation des résines

Dans le but de mener à bien cette étude, deux résines ont été synthétisées. La première fût réalisée à partir de 80 % de FA et de 20 % de DMF (80/20 en masse). Les conditions de chauffe, détaillées ci-dessous, étant légèrement différentes par rapport à l'étude précédente, un nouveau PFA de référence a été préparé. Dans chacune des formulations, 2 % d'anhydride maléique (MA) a été ajouté (rapport massique par rapport au FA). Les résines furaniques ont été réalisées sur la même base que celles synthétisées dans la partie PFA/solvant.

D'abord, une étape de prépolymérisation a été effectuée : chaque mélange a été chauffé à environ 90 °C pendant 1 heure, soit à la température d'ébullition du DMF. Le ballon a également été équipé d'un réfrigérant afin d'éviter toute évaporation de réactif durant cette étape de prépolymérisation. Ensuite, les mélanges ont été placés à 100 °C et la température a été augmentée de 10 °C toutes les 30 minutes jusqu'à 120 °C. Le but a été d'obtenir une résine très visqueuse tout en continuant à faire réagir le FA avec le DMF pour que ce dernier puisse participer aux réactions de cyclo-addition.

La température et le temps requis optimal sont atteints lorsque la viscosité des résines est suffisante pour pouvoir les presser. Chacune d'entre elles a donc été placée dans un moule en silicone et chauffée pendant 2 heures à 160 °C sous presse (environ 10 bars). Enfin, une dernière étape de post-réticulation a été réalisée à 180 °C durant 1 heure afin d'éliminer d'éventuelles traces résiduelles de monomère de FA.

III.2 Analyse des propriétés des matériaux formés

L'analyse des propriétés du PFA/DMF ainsi que du PFA de référence s'est faite en deux temps. Dans un premier temps, une analyse structurale a été réalisée sur les échantillons afin de déterminer si le DMF est bien intégré au réseau. Notamment, si les changements structuraux dans les réactions de Diels-Alder sont importants. Dans un second temps, les propriétés thermiques et mécaniques de ces deux matériaux seront évaluées et discutées.

III.2.1 Analyse structurale

L'analyse structurale a été réalisée par spectrométrie infrarouge (IR). Afin de suivre l'évolution des structures formées au sein du PFA/DMF, les spectres IR ont été enregistrés en réflexion diffuse à trois stades de la polymérisation : après réticulation sous presse à 160 °C, après post-réticulation à 180 °C et après trois passages en DMA (chauffage effectué à 2 °C.min⁻¹ jusqu'à

250 °C). L'enregistrement d'un spectre IR à ce dernier stade fût important car comme pour la partie PFA/solvant, le premier et le deuxième chauffage en DMA ont montré une ré-augmentation du module élastique, indiquant une poursuite de la polymérisation à l'état solide. Ces trois spectres IR ont été comparés à un spectre IR de PFA issu lui aussi de trois chauffages en DMA. Ils sont présentés, en absorbance, en **Figure 16**. Afin de comparer quantitativement les différentes hauteurs de bandes, les spectres sont normalisés à 1 par rapport à la bande C-H des furanes à 1014 cm^{-1} , qui ici encore, n'est pas censée évoluer au cours de la polymérisation. Les spectres IR des deux composés de départ sont quant à eux visibles en **Figure 17**. Ceux-ci ont été enregistrés en réflexion totale atténuée (ATR) car la réflexion diffuse n'est pas parfaitement adaptée au liquide. Dans le but d'analyser avec précision les différences de bandes de chaque polymère synthétisé, ce travail s'est basé sur de précédentes études IR sur le PFA^{22, 38, 39, 40, 41}.

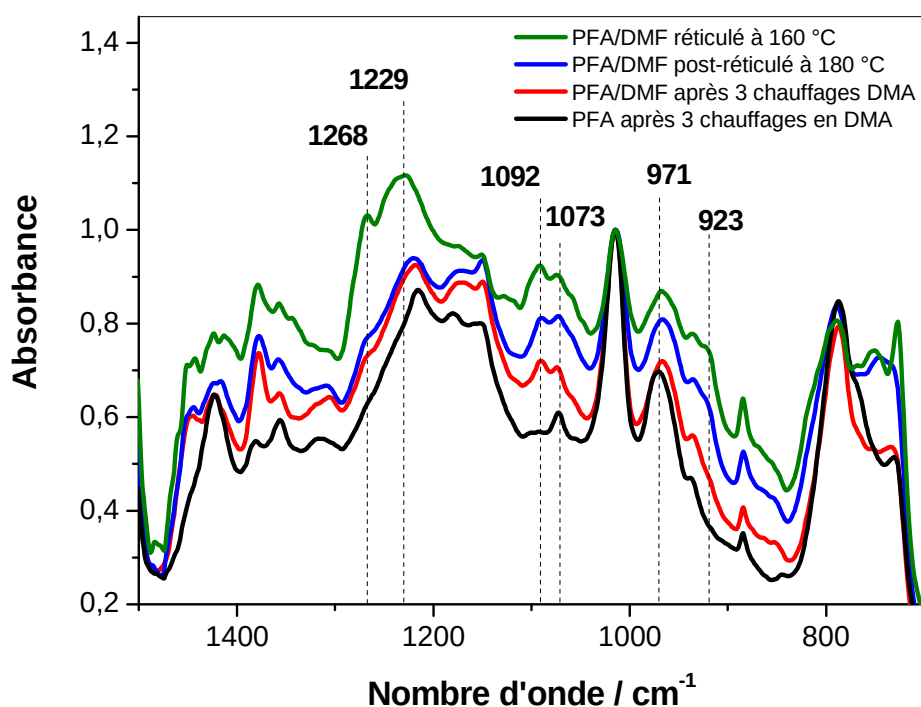


Figure 16 : Spectres IR du PFA/DMF 80/20 à différents stades de la polymérisation ainsi que du PFA complétement réticulé

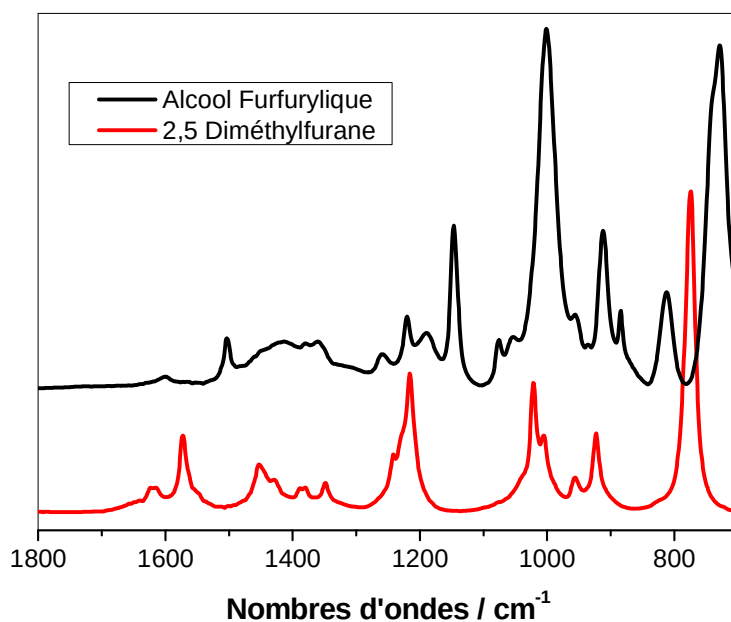


Figure 17 : Spectre IR en absorbance de l'alcool furfurylique (FA) et du 2,5 diméthylfurane (DMF)

La première différence significative de bande montrant un changement dans la polymérisation est celle à 1560 cm^{-1} . Il s'agit de l'élongation $\text{C}=\text{C}$ des furanes 2,5 disubstitués par des méthylènes provenant de réactions de Diels-Alder. Un agrandissement de cette zone est proposé en **Figure 18a**. On peut voir une unique bande pour le PFA alors que celle-ci est double, voire triple, pour le PFA/DMF suivant le stade de sa polymérisation. En effet, au fur et à mesure que le PFA/DMF est chauffé (de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à la fin de la réticulation), des modifications dans le solide font évoluer structuralement ces liaisons. En effet, nous voyons trois bandes pour le PFA/DMF réticulé à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (courbe verte) (1564 , 1554 et 1535 cm^{-1}), deux bandes pour le PFA/DMF post-réticulé à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (courbe bleue) (1564 et 1554 cm^{-1}) et une seule bande à 1560 cm^{-1} avec un épaulement pour le PFA/DMF réticulé après trois chauffages en DMA (courbe rouge). Ce constat suppose que du DMF non réagi s'échappe petit à petit de la structure mais également que du DMF s'est lié au réseau par réaction Diels-Alder. En effet, l'épaulement supplémentaire sur le spectre du PFA/DMF chauffé trois fois en DMA par rapport au PFA (courbe noire), montre également des liaisons $\text{C}=\text{C}$ plus hétérogènes pour ce polymère et indique que le DMF semble s'être bien intégré dans son réseau.

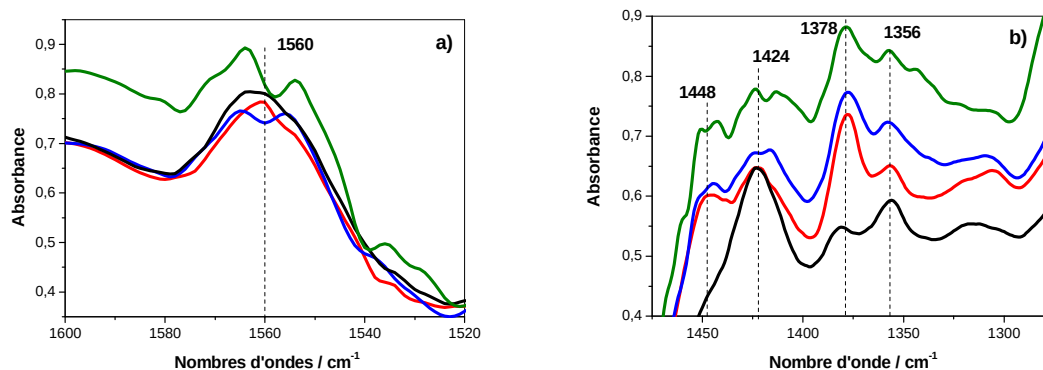


Figure 18 : Agrandissement de la **Figure 16** entre a) 1650 et 1525 cm^{-1} et b) entre 1475 et 1275 cm^{-1}

La supposition que du DMF non réagi s'échappe de la structure est également vérifiée en comparant le PFA/DMF au fur et à mesure de sa polymérisation. Nous voyons une diminution de trois bandes liées à la présence de DMF à 1268, 1229 et 923 cm^{-1} (**Figure 16**). Nous remarquons aussi que les bandes du PFA/DMF ayant subi trois chauffages en DMA sont très proches de la forme de celle du PFA mais ne sont pas identiques. La présence de DMF lié dans le réseau se confirme donc aussi. Cette hypothèse se confirme d'autant plus que la réactivité entre les oligomères furaniques et le DMF se voit par l'apparition d'une nouvelle bande à 1092 cm^{-1} . Cette bande serait due au nouvel environnement des liaisons éthers C-O du DMF, une fois que le cycle furanique de ce dernier aurait participé aux réactions de Diels-Alder (**Figure 15**). La courbe PFA de la **Figure 16** nous permet également de voir que la bande C-O d'éthers des oligomères FA⁴¹ participant aux réactions de cycloadditions se trouve à 1073 cm^{-1} .

D'autres modifications entre le PFA/DMF et le PFA, réticulés tous les deux après trois chauffages en DMA sont visibles. Ces différences se trouvent à 1378, 1356, 1342 et 1314 cm^{-1} (**Figure 18b**). Ces bandes sont assimilées aux liaisons C-C et C-H résultant de la formation des liaisons de Diels-Alder³⁹. Cela prouve une nouvelle fois que le DMF s'est lié au réseau et a modifié les cycloadditions. Les modifications de polymérisation sont également visibles à 1448 cm^{-1} et 1424 cm^{-1} . La bande à 1450 cm^{-1} est due aux groupements⁴¹ CH₃ du DMF tandis que la bande à 1424 cm^{-1} est assimilée aux liaisons C-H des segments CH₂, composant les oligomères de PFA et se trouvant entre les cycles furaniques. On remarque que la hauteur de cette bande est plus faible et également plus large pour le PFA/DMF ayant subi trois chauffages en DMA par rapport au PFA.

Enfin, le dernier changement significatif est la bande à 971 cm^{-1} (**Figure 16**). Elle correspond aux déformations C-C-C et aux élongations C-O des furanes 2,5 disubstitués³⁸. L'évolution de cette bande des PFA/DMF tend vers la même forme que celle du PFA mais celle-ci est légèrement décalée vers la droite (de 5 cm^{-1}). Cette bande est due aux furanes 2,5 disubstitués, correspondant aux cycles furaniques faisant partie de la formation des oligomères³⁸, et montre une fois encore que leur environnement direct est modifié.

III.2.2 Analyses thermomécaniques

Tout comme la partie PFA/solvant, l'analyse des propriétés mécaniques des deux polymères s'est faite sur le troisième chauffage en DMA afin de s'assurer et de comparer les propriétés de matériaux complètement réticulés.

III.2.2.1 Analyse mécanique par DMA des matériaux PFA et PFA/DMF

Les modules élastiques des deux polymères ainsi que les courbes de $\tan \delta$ correspondantes sont présentés sur la **Figure 19**. Nous constatons que l'ajout de DMF au cours de la polymérisation du FA induit des changements dans les pics de $\tan \delta$ correspondant aux transitions α . Le changement le plus notable est la différence de forme et de hauteur du pic. Celui du PFA a la même allure que celui synthétisé dans la **section II** de ce chapitre (**Figure 9**), avec une valeur de $\tan \delta$ au sommet d'environ 0.2 et une T_g d'environ $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. En revanche, l'amplitude du pic du PFA/DMF est plus élevée que celui du PFA avec un sommet d'environ 0,32 et sa T_g se trouve à $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire à plus basse température par rapport au polymère de référence. De plus, le pic de ce polymère est plus fin avec une largeur à mi-hauteur de $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ contre $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le PFA. Le fait que cette transition soit décalée à plus basses températures signifie que les relaxations se produisant dans le PFA/DMF impliquent des mouvements plus locaux (c'est-à-dire moins de chaînes polymères). Cette relaxation est identique au PFA pour des mouvements très localisés ($T < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$). L'ajout de DMF a donc une incidence sur les mouvements coopératifs qui impliquent la mise en mouvement de parties des chaînes (une centaine d'atomes). Cela se traduit par une augmentation du volume libre et donc une augmentation de l'intensité de pic de $\tan \delta$.

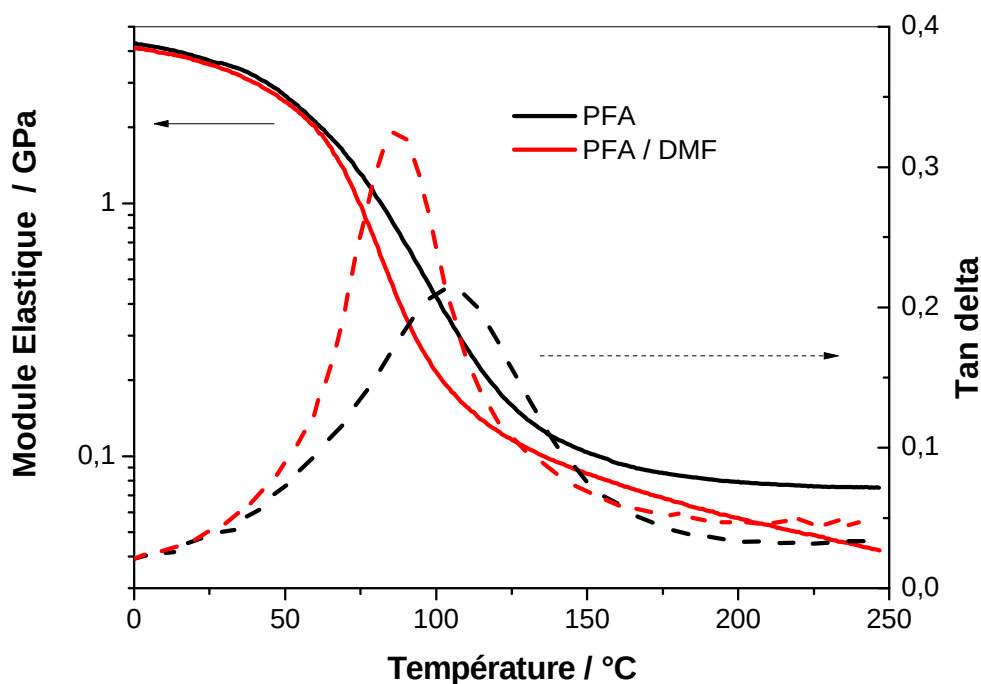


Figure 19 : Modules élastiques (traits pleins) et $\tan \delta$ correspondant (pointillés) du PFA (en noir) et du PFA/DMF (en rouge) évalués au troisième chauffage

L'hétérogénéité du polymère PFA/DMF est visible par la décroissance du T_g entre 115 °C et 175 °C qui est un peu plus lente, ne rendant pas le pic symétrique. Ce phénomène reste tout de même relativement petit par rapport à la taille du pic. Ce résultat, combiné à la largeur de pic plus faible nous montre donc qu'en modifiant les réactions de Diels-Alder grâce au DMF, nous avons synthétisé un PFA dont les chaînes polymères sont globalement plus homogènes.

Concernant les modules élastiques, on s'aperçoit dans un premier temps que celui du PFA/DMF est identique au PFA dans l'état vitreux. En revanche, dans l'état caoutchoutique, la variation du module du PFA/DMF est plus complexe. Il est tout d'abord constamment en dessous de celui du PFA (à partir de 70 °C), ce qui indique une densité de réticulation plus faible. Cette plus faible densité est directement liée au nombre de liaisons chimiques formées au sein du polymère. Il est donc normal de constater une diminution de cette densité car l'ajout de DMF empêche la création de branchements interchaînes. Contrairement au PFA, nous n'observons pas de plateau dans l'état caoutchoutique pour le PFA/DMF mais une diminution progressive du module allant de 150 °C à 250 °C. Cette diminution pourrait être associée à un phénomène de relaxation tardif ou un début de dégradation.

III.2.2.2 Analyse thermogravimétrique (TGA) des matériaux PFA et PFA/DMF

Comme les précédents polymères synthétisés, la stabilité thermique des polymères PFA et PFA/DMF a été évaluée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (TGA). Les différents thermogrammes de perte de masse ainsi que les dérivées correspondantes de chaque polymère caractérisé en IR sont présentés en **Figure 20**.

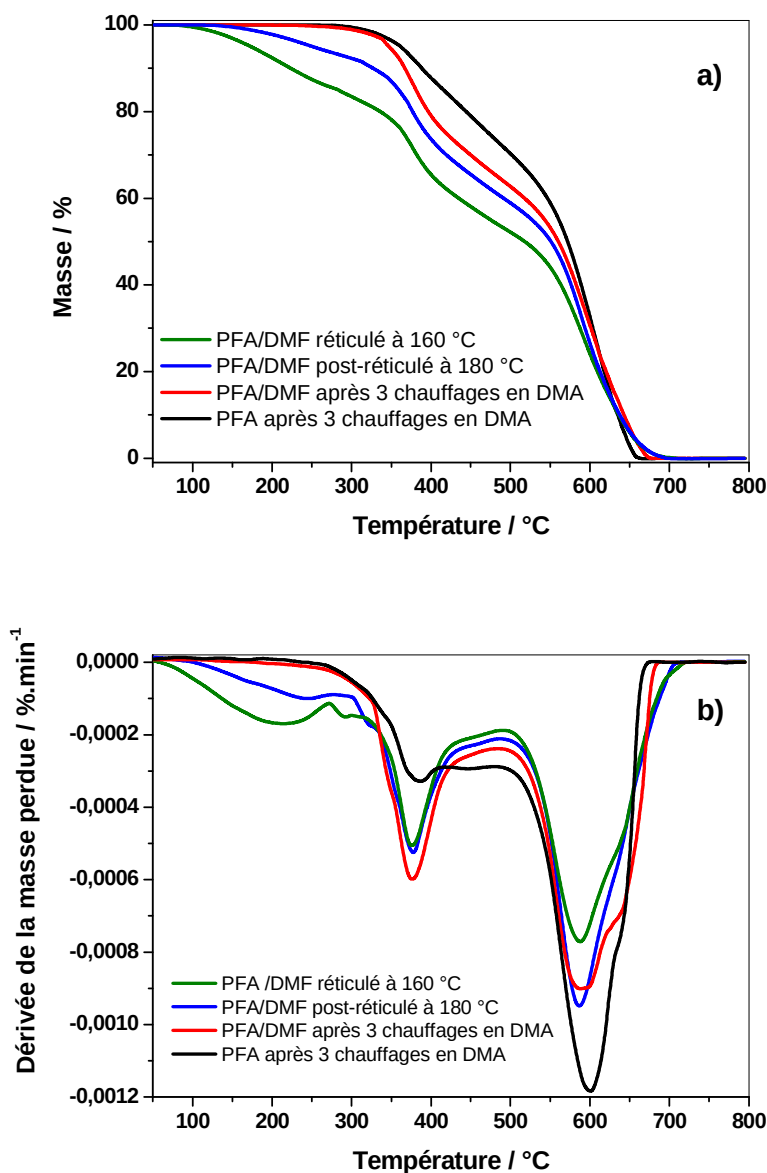


Figure 20 : TGA du PFA et du PFA/DMF à différents stades de polymérisation. a) Masse perdue b) dérivée de la masse perdue

En regardant tout d'abord le thermogramme du PFA/DMF réticulé jusqu'à 160 °C nous nous apercevons qu'une première perte de masse d'environ 15 % a lieu entre 120 °C et 270 °C. On constate également une perte de masse de 8 % pour le PFA/DMF réticulé jusqu'à 180 °C dans

la même gamme de température. Cette perte de masse peut être assimilée à l'évaporation de DMF non réagi présent dans le polymère, mais elle peut être également causée par la volatilisation de monomère de FA non réagi.

Concernant les deux matériaux ayant été chauffés trois fois en DMA jusqu'à 250 °C, nous voyons qu'aucune perte de masse n'a lieu avant 300 °C. Les deux matériaux sont donc complètement réticulés et ne contiennent plus de réactif n'ayant pas réagi. Concernant la stabilité thermique de ces deux polymères, lorsque l'on regarde la perte de masse à 10 % (T_{10} %), nous observons une stabilité thermique légèrement plus faible pour le polymère PFA/DMF. On constate que la T_{10} % est respectivement de 388 °C pour le PFA et de 367 °C pour le PFA/DMF. En effet, si les courbes se suivent à l'identique jusqu'à environ 340 °C, la perte de masse est plus rapide jusqu'à 420 °C pour le PFA/DMF. Cette vitesse de dégradation plus élevée pourrait être causée par une densité de réticulation plus faible. Cela pourrait être également dû à des réactions de rétro Diels-Alder, faites à partir du cycloadduit formé entre l'oligomère de FA et le DMF. Ces rétro réactions reformeraient du DMF qui, en s'évaporant, favoriserait une perte de masse plus rapide et plus importante du polymère.

Une TGA du matériau PFA/DMF a également été faite avant et après le troisième chauffage en DMA de la **Figure 19** et montre un profil de dégradation identique (cf. courbe rouge, **Figure 20**). Cela confirme donc que la chute du module dans l'état caoutchoutique du PFA/DMF de la **Figure 19** n'est pas causée par un début de dégradation. Il s'agirait donc d'un phénomène de relaxation tardif du polymère.

En conclusion, le DMF réagit avec les oligomères de FA par réaction de Diels-Alder et permet de modifier la structure du PFA. En bloquant certaines réactions de réticulations, ces modifications permettent d'obtenir des propriétés thermomécaniques (T_{10} %, E' , T_g) similaires aux PFA réticulés en solvant. En plus de l'eau et de l'IPA, le DMF est donc également un bon candidat pour pouvoir moduler les propriétés mécaniques du PFA sans pour autant diminuer significativement sa stabilité thermique.

IV. Nouveaux initiateurs de polymérisation du FA

Pour activer la polymérisation du FA, il est nécessaire de travailler en milieu acide afin de créer un carbocation qui déclenchera les réactions de condensations. Cette polymérisation étant dépendante du pH, au plus l'acidité de l'initiateur sera forte, au plus la réaction démarrera à

basse température. Les initiateurs du FA sont nombreux à avoir été étudiés. La **section II.3** du **chapitre II** énumère et regroupe ceux qui ont déjà été utilisés et testés dans la littérature. L'intérêt ici est de démontrer que d'autres molécules peuvent initier de façon optimale, les réactions chimiques du FA afin d'activer sa polymérisation. Cette sous partie a pour but d'étudier deux nouveaux initiateurs de réaction du FA présentant des intérêts différents. L'acide *p*-toluène sulfonyl hydrazine (PTSH) peut être considéré comme un initiateur « latent », c'est-à-dire où l'acide est généré in-situ par chauffage. Le second initiateur étudié est l'acide lévulinique (LA) pour son origine biosourcée.

IV.1 L'acide *p*-toluène sulfonyl hydrazine (PTSH)

L'initiateur utilisé à l'heure actuelle par KEBONY ASA pour les formulations permettant la « furfurylation » du bois est l'anhydride maléique (MA). Cet initiateur s'avère très efficace pour la polymérisation du FA comme l'atteste l'étude de Guigo et al.²², mais le principal défaut de cette combinaison est que la polymérisation du FA s'amorce à température ambiante en présence de solvants (eau, alcool) contenus dans les formulations de « furfurylation ». Ce mélange ne permet pas de conserver les formulations plus de quelques semaines. En effet, en présence de solvants protiques et polaires, le MA réagit pour former l'acide maléique, ce qui initie la polymérisation du FA dès la température ambiante. L'intérêt dans le choix d'un nouvel initiateur de réaction serait qu'il n'amorce pas la polymérisation du FA aux températures de stockage usuelles. Pour cela, notre choix s'est porté sur l'acide *p*-toluène sulfonyl hydrazine, un dérivé de l'acide *p*-toluène sulfonique (PTSA), déjà connu pour initier la polymérisation du FA^{31,42}.

IV.1.1 Etude de la réactivité de mélange FA/PTSH par chauffage non-isotherme

Le *p*-toluène sulfonyl hydrazine (PTSH) utilisé provient de Sigma-Aldrich (pureté = 97 %, M = 186.23 g.mol⁻¹, T_f = 103 - 108 °C). Une DSC à 2 °C.min⁻¹ en capsule haute pression a été réalisée sur le PTSH. Le thermogramme est présenté en **Figure 21**.

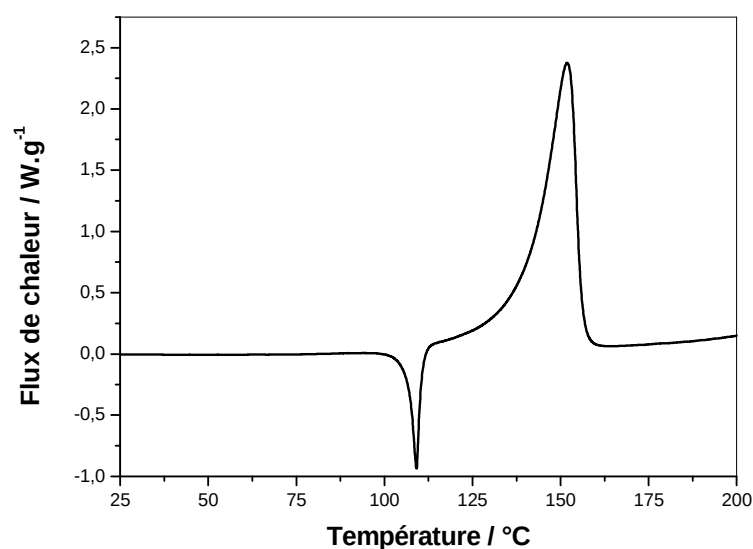


Figure 21 : Thermogramme DSC à 2 °C.min⁻¹ du *p*-toluène sulfonyl hydrazine (PTSH)

Deux événements thermiques se distinguent : l'endotherme à 110 °C est assimilé à la fusion du PTSH ($\Delta H = -86 \text{ J.mol}^{-1}$, $T_f = 109 \text{ °C}$) et le second événement représente la décomposition de la molécule. En effet, à de plus hautes températures (> 120 °C), la molécule de PTSH s'oxyde avec l'oxygène de l'air et se fragmente en deux. Le PTSH se transforme alors en PTSA (**Figure 22**). Le PTSH est donc un initiateur de réaction intéressant pour la polymérisation du FA, car il permet de ne libérer l'acide qu'à partir du moment où le mélange est chauffé. Cette réaction exothermique est toutefois relativement dangereuse, d'une part en raison de son exothermie très élevée (873 J.mol^{-1}) et d'autre part, par la libération d'hydrazine qui est un composé toxique. Cependant ceci n'est pas un frein à notre étude dans la mesure où celui-ci est utilisé en quantité catalytique ($\leq 1 \text{ %}$ en masse par rapport au FA).

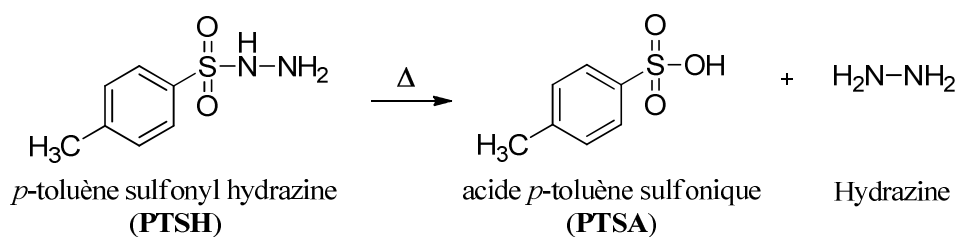


Figure 22 : Réaction de décomposition de l'acide *p*-toluène sulfonyl hydrazine (PTSH) en acide *p*-toluène sulfonique (PTSA) et hydrazine

Pour déterminer si le PTSH peut initier la polymérisation du FA et afin de suivre la cinétique des réactions chimiques, des mesures DSC ont été réalisées sur des mélanges FA/PTSH à 1, 0.5 et 0.25 %. En comparaison, un mélange FA/MA 1 % a été réalisé dans les mêmes conditions. Ces thermogrammes, rassemblés en **Figure 23**, permettent de constater, que le PTSH initie la polymérisation du FA. Le début de l'exotherme du mélange FA/PTSH 1 % à environ 70 °C laisse penser que la décomposition du PTSH se ferait aux environs de cette température en présence de FA. En revanche, ce phénomène n'est pas visible sur les thermogrammes à 0.5 et 0.25 %. A quantité d'initiateur égale, la cinétique de polymérisation dans le cas des mélanges avec PTSH est plus lente par rapport au MA. Ceci est une information intéressante car, dans le cas d'une polymérisation d'une quantité importante de FA, une cinétique de réaction plus lente évite les risques liés à l'emballement thermique de réactions rapides.

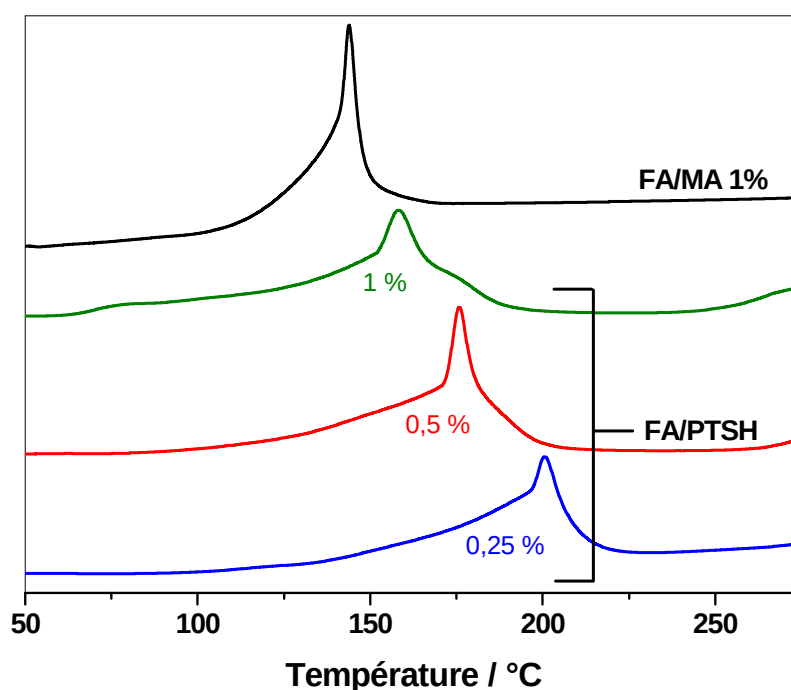


Figure 23 : DSC à 2 °C.min⁻¹ des mélanges FA/initiateur

La **Figure 23** permet également de voir que la diminution de la fraction de PTSH dans les mélanges déplace le phénomène de polymérisation vers les plus hautes températures. Concernant les chaleurs de réaction, rassemblées dans le **Tableau 3**, on s'aperçoit que l'ajout

de 1 ou 0.5 % de PTSH donne quasiment la même chaleur Q de polymérisation que celle du FA (respectivement 599 et 555 J.g⁻¹). La petite différence serait en partie due à la contribution de la chaleur de transformation du PTSH en PTSA. En revanche, la chaleur de polymérisation du FA/PTSH 0.25 % étant inférieure (437 J.g⁻¹), cela laisse penser que l'ajout de 0.25 % de cet initiateur latent n'est pas suffisant pour obtenir une polymérisation complète du FA en PFA. L'utilisation de 0.5 % de PTSH est donc suffisante afin d'obtenir une réticulation optimale du FA et cette quantité peut être légèrement augmentée afin d'accélérer la réaction de polymérisation.

Tableau 3 : Valeurs de chaleurs de réaction (Q) et températures au sommet du pic (T_{pic}) des thermogrammes présentés en **Figure 23**

	Q (g.mol ⁻¹)	T_{pic}
FA + PTSH 1 %	599 ± 15	160 ± 1
FA + PTSH 0,5 %	555 ± 15	176 ± 1
FA + PTSH 0,25 %	437 ± 10	200 ± 1
FA + MA 1 %	550 ± 12	144 ± 1

IV.1.2 Étude isotherme de la polymérisation des mélanges FA/PTSH

Pour déterminer si le PTSH peut être utilisé pour la « furfurylation », il est important de se replacer dans un contexte expérimental proche de celui de KEBONY ASA. Pour cela, nous avons réalisé la polymérisation du FA en mode isotherme car le procédé de « furfurylation » est effectué à température constante. La température de 110 °C a été choisie suivant deux critères. Cette température est suffisamment basse et permet donc une polymérisation lente et contrôlée. En effet, les thermogrammes de la **Figure 23** montrent qu'une température de 110 °C correspond au démarrage de la polymérisation. Le second critère a été de choisir une température qui ne dégraderait ou ne modifierait pas les constituants du bois.

Afin de réaliser ce test, les trois mélanges FA/PTSH ont subi des isothermes à 110 °C durant 15, 24 ou 48 heures en capsule DSC haute pression. Ensuite, un second passage en DSC, cette fois ci à 2 °C.min⁻¹ entre 25 et 300 °C, a été effectué afin de déterminer les réactions résiduelles de chaque mélange post-isotherme. A partir des valeurs des chaleurs résiduelles et des valeurs de chaleurs de réaction du **Tableau 3**, un pourcentage de conversion de la polymérisation du FA a été calculé pour chaque mélange en fonction du temps. Les pourcentages de conversion

calculés pour chaque isotherme et chaque mélange sont présentés sous forme de graphe en **Figure 24**. Pour les mélanges contenant 1 et 0,5 % de PTSH, on s'aperçoit que les réactions de polymérisation sont presque complètes après 15 heures de réaction. Pour le mélange FA/PTSH 0,25 %, la réaction est un peu plus lente et atteint sa limite vers 24 heures. Après 24 heures, la réaction semble ne plus évoluer pour les mélanges comprenant 0.5 et 0.25 % de PTSH. Afin de terminer les dernières réactions, une isotherme à plus haute température paraît nécessaire pour 0.5 et 0.25 %, bien que pour l'application visée, le pourcentage de conversion atteint (> 95 %) est suffisant. Concernant le mélange à 1 %, les réactions sont complètes après 48 heures.

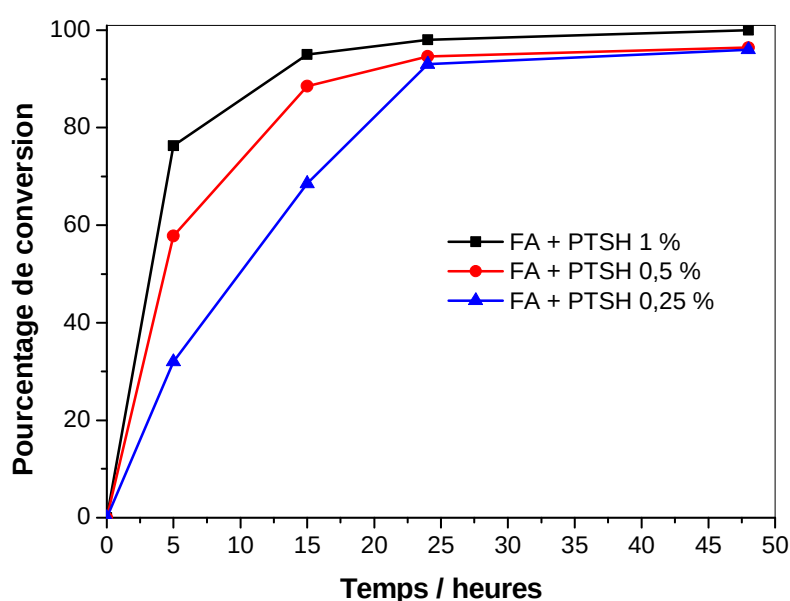


Figure 24 : Pourcentage de conversion estimé par DSC pour différents mélanges FA/PTSH après une isotherme à 110 °C durant 15, 24 et 48 heures

L'ensemble de ces résultats permet de dire que le PTSH est donc un bon initiateur latent pour la polymérisation du FA. Un ratio massique PTSH/FA de 0,5 % semble finalement optimal.

IV.1.3 Étude de la stabilité de mélanges FA/PTSH

Après avoir vérifié expérimentalement que le PTSH initie la polymérisation du FA, nous avons ensuite étudié si ce dernier n'amorçait pas la polymérisation du FA à température ambiante dans un solvant protique polaire. L'eau a été choisie pour ces tests car c'est un des solvants les plus classiquement utilisé dans les formulations de « furfurylation »¹³. A température ambiante,

l'initiateur se trouve sous forme de PTSH et ne peut donc pas initier la polymérisation du FA. Il permet de conserver facilement la formulation à 20 - 25°C et conférerait un avantage certain à ce mélange. Afin de vérifier cela, des mesures de pH-métrie ont été réalisées sur des formulations FA/PTSH avec différents pourcentages d'initiateur et comparées avec un mélange FA/MA 1 %. Ces mesures de pH sont présentées dans le **Tableau 4**.

Contrairement au MA, nous constatons que le PTSH ne change pas significativement le pH du FA dans l'eau. Le pH des solutions FA/PTSH oscille entre 3,25 et 3,4 contre 3,5 pour le FA. Le FA ne polymérisant pas seul à température ambiante, les mélanges FA/PTSH, ayant le même pH ne polymériseront pas non plus, ou bien très faiblement. En revanche, le mélange FA/MA 1 % a un pH plus faible. C'est donc pour cela qu'en présence de MA et en milieu aqueux, la polymérisation (plus précisément la formation d'oligomère) du FA s'amorce dès la température ambiante.

Tableau 4 : pH mesurés dans 50 % d'eau distillée (conductivité $2 \mu\text{S.cm}^{-1}$) de différents mélanges de FA combinés avec MA ou PTSH à 19 °C

	pH*
FA	3,5
FA + PTSH 1 %	3,25
FA + PTSH 0,5 %	3,4
FA + PTSH 0,25 %	3,4
FA + MA 1 %	2,7
Eau	5,6

IV.1.4 Étude des mélanges FA / PTSH en solvant au cours du temps

Afin de terminer l'étude et de proposer ce catalyseur latent à KEBONY ASA, il nous a fallu déterminer si les mélanges FA/PTSH étaient stables dans le temps. Pour cela, nous nous sommes replacés dans un contexte industriel en réalisant des formulations FA/solvant/initiateur dans les proportions exactes de leurs procédés. L'eau et l'IPA ont été utilisés en tant que solvants tandis que des formulations à base de MA ou de PTSH ont été réalisées. Par souci de confidentialité ces proportions ne peuvent être dévoilées ici. Les solvants utilisés pouvant être volatils à température ambiante (en particulier l'IPA), deux températures ont été testées. D'une part les tests ont été effectués à température ambiante (environ 25 °C). D'autre part, les mêmes tests ont été répétés à 4 °C (les échantillons ont été conservés dans un réfrigérateur).

Afin d'analyser la réactivité de chaque formulation, la même méthode que la **section IV.1.2** a été utilisée. Plus précisément, la chaleur totale de réaction (Q) a été évaluée à $t = 0$ lors d'un scan DSC à 4 °C.min^{-1} pour chacun des mélanges. Puis, une DSC a été réalisée sur chaque formulation à 3, 10, 20, 30 et 45 jours dans le but de déterminer les chaleurs résiduelles (Q_t).

Les résultats concernant les mélanges FA/eau/initiateur sont présentés en **Figure 25a**, tandis que les courbes des mélanges FA/IPA/initiateur se trouvent en **Figure 25b**. Les chaleurs relatives (ou plus précisément le taux de conversion restant) de chaque mélange, à chaque instant t , ont été calculées en pourcent par le rapport entre les chaleurs résiduelles à un temps t (Q_t) et la chaleur totale de réaction (Q).

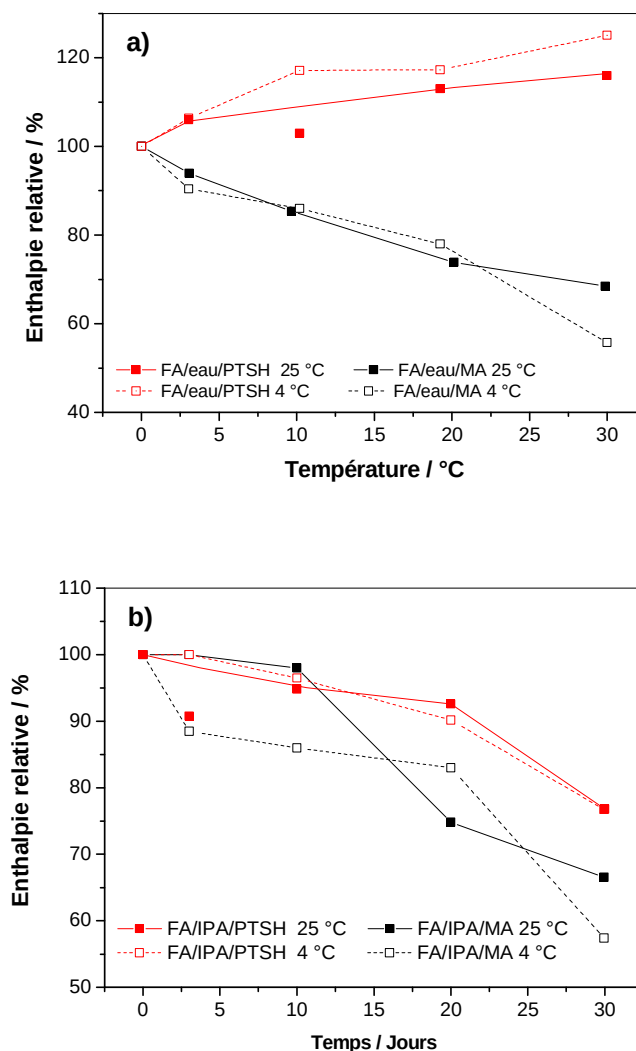


Figure 25 : Étude de stabilité dans le temps des formulations a) FA/eau/initiateur et b) FA/IPA/initiateur

D'une manière générale, ces courbes nous permettent de constater que les réactions de polymérisation évoluent de manière identique que la formulation soit conservée à 4 ou 25 °C. On constate également la rapide progression des réactions (i.e. diminution de l'enthalpie relative (**Figure 25**)) pour les mélanges avec MA que ce soit dans l'eau ou dans l'IPA, avec 30 à 40 % des réactions réalisées en 30 jours. Concernant les mélanges avec PTSH, nous observons que les tendances des courbes sont les mêmes en présence d'IPA. Les réactions de polymérisation sont cependant plus lentes avec un pourcentage de conversion de 25 % au bout de 30 jours. En revanche, les chaleurs enregistrées pour les mélanges FA/PTSH/eau sont très surprenantes. En effet, celles-ci augmentent avec le temps. La compatibilité entre FA et PTSH étant très bonne, une interaction entre le PTSH et l'eau pourrait être à l'origine de cette évolution. Cela aurait pour effet de ralentir la libération de l'acide. Le PTSH ajouté dans la formulation ne se convertirait alors pas totalement en PTSA. Ces interactions diminueraient au cours du temps et permettraient une conversion plus importante, engendrant une réactivité plus importante.

Pour conclure, nous pouvons dire, qu'en plus d'initier la polymérisation du FA, le PTSH permettrait une conservation des formulations en solvant plus longue qu'en présence de MA.

IV.2 L'acide lévulinique

L'acide lévulinique (LA) est un acide organique faible ($pK_a = 4.7$) dont la structure est représentée en **Figure 26**. C'est une molécule plateforme qui peut être obtenue à partir du HMF ou bien du FA et qui est utilisée dans de nombreux secteurs (**Chapitre II section II.2**). De plus, dans la **section II** de ce chapitre, nous avons pu constater que des dérivés lévuliniques sont susceptibles de se former au cours de la polymérisation du FA. Donc, cette molécule serait un candidat intéressant pour initier la polymérisation du FA.

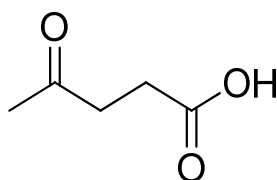


Figure 26 : Structure chimique de l'acide lévulinique

Dans le but d'étudier la réactivité entre ces deux molécules biosourcées, une étude par DSC a été conduite. La **Figure 27** montre des thermogrammes réalisés à partir de FA et de LA, avec en comparaison des mélanges FA/MA. Les chaleurs de réaction des principaux pics et la température à leurs sommets sont regroupées dans le **Tableau 5**. Chaque initiateur a été ajouté à 2 % par rapport à la masse de FA. Le signal DSC correspondant à du FA (sans initiateur) est également représenté.

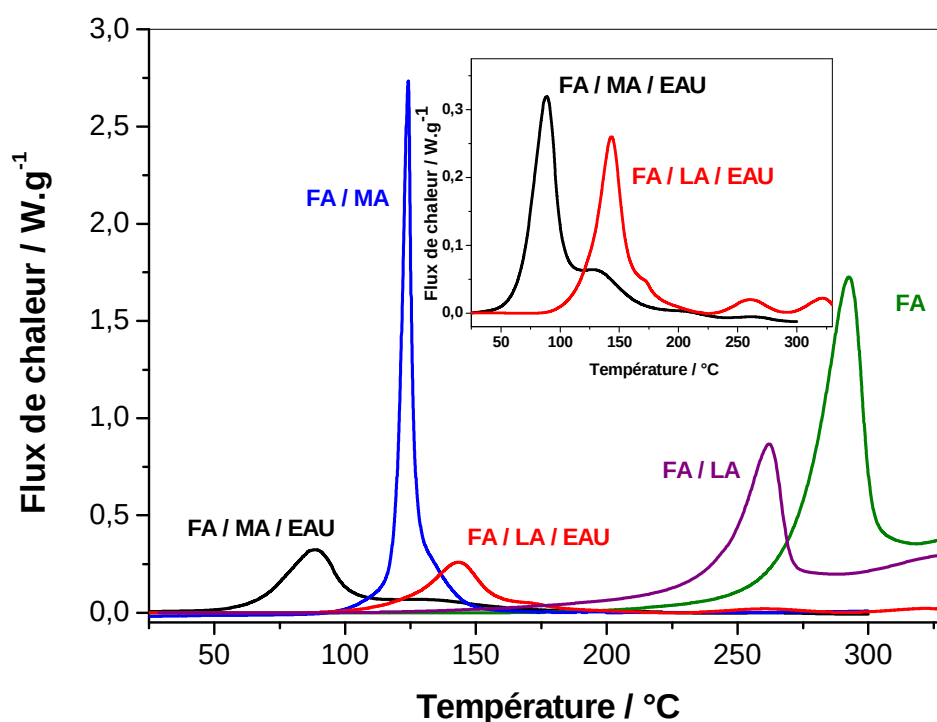


Figure 27 : Thermogrammes DSC à 2 °C.min⁻¹ des mélanges FA/MA et FA/LA, et FA seul. Les mélanges réalisés avec initiateur ont également été étudiés en présence d'eau. Un agrandissement de ceux-ci est proposé en insert

En absence d'eau, nous constatons que le MA active plus facilement la polymérisation du FA que le LA. Cette activation se fait aux alentours de 100 °C pour le MA alors qu'il faut chauffer au-delà de 200 °C pour le LA. De plus, la forme des pics de polymérisation est différente, ce qui laisse penser que les mécanismes réactionnels sont différents. Rappelons que l'activation de la polymérisation résulte de la protonation du groupement alcool du FA, créant ainsi un carbocation (cf. **Figure 13**). La vitesse de formation du carbocation étant accélérée au fur et à mesure que l'acidité augmente, ceci pourrait expliquer que le MA active la réaction de

polymérisation plus rapidement. En effet, le pK_{a1} de l'acide maléique, créé par décomposition de l'anhydride au cours du chauffage, est de 1,6 alors que le pK_a de l'acide lévulinique est seulement de 4,7. De plus, et de la même manière qu'en présence d'IPA, le carbocation aurait du mal à se former en présence de LA en raison de la formation de liaisons hydrogène, voire de réaction d'estérification, qui pourraient se faire entre le $-OH$ du FA et le $-COOH$ du LA. Cependant, l'activation des réactions en présence de LA se fait plus rapidement que dans un système avec uniquement du FA. En effet, dans ce dernier cas il faut chauffer au-delà de 230 °C pour pouvoir amorcer les réactions de polymérisation.

Nous pouvons également ajouter que l'acidité plus importante dans le cas FA/MA rend d'une part la cinétique de polymérisation bien plus rapide, et d'autre part, augmente la chaleur de polymérisation du FA. En effet, cette valeur est de 685 J.g⁻¹ en présence de MA et de 410 J.g⁻¹ en présence de LA. De par sa plus faible acidité, les réactions de polymérisation ne sont donc pas les mêmes en présence de LA.

Afin d'augmenter la capacité de protonation du FA, une possibilité serait de rajouter de l'eau aux systèmes FA/initiateur. Des mesures DSC ont donc été faites à partir des mélanges FA/MA 2 % et FA/LA 2 %, présentées précédemment, auxquels a été ajoutée une quantité équivalente d'eau (conductivité 2 $\mu S.cm^{-1}$). Nous obtenons donc des mélanges FA/eau/initiateur en quantité 50/50/1 en masse. Les DSC faites sur ces deux mélanges sont visibles en rouge et noir sur la **Figure 27**. Un agrandissement est également proposé afin de pouvoir observer l'allure exacte des pics. Par ces deux courbes supplémentaires, on observe que l'ajout d'eau diminue la température de polymérisation et permet donc bien de favoriser la formation du carbocation furfurylique. Cette température est diminuée d'environ 50 °C pour le FA/MA et de près de 120 °C pour le FA/LA. De plus, lorsque l'on rapporte les chaleurs de réaction Q à la masse de FA, on s'aperçoit que la réactivité totale n'est pas affectée. On remarque également que la chaleur de réaction est toujours plus faible en présence de LA. On s'aperçoit également que deux événements de plus faibles amplitudes sont visibles à plus hautes températures pour le FA/LA/eau. Ces pics pourraient être dus soit à des réactions résiduelles de polymérisation du FA ou bien encore à des réactions d'estérification entre le FA et le LA.

Tableau 5 : Chaleurs de polymérisation Q rapportées à la masse de FA et températures au sommet des pics principaux de la **Figure 27**

	Chaleur de réaction Q (J.g ⁻¹ de FA)	Température au sommet du pic (°C)
FA/MA	685 ± 17	124 ± 1
FA/LA	410 ± 10	262 ± 2
FA/MA/eau	632 ± 15	88 ± 1
FA/LA/eau	470 ± 10	143 ± 1
FA	390 ± 10	292 ± 2

La polymérisation du FA en présence de LA est donc possible. Elle n'est pas intéressante en présence seulement de LA en raison de la température élevée du début de polymérisation. En revanche, en présence d'eau, le -COOH du LA se dissocie et la température de polymérisation diminue. Cet ajout diminue drastiquement la température nécessaire au début des réactions tout en permettant une polymérisation finale optimale au vu des chaleurs Q .

V. Étude de l'apport de la modification de la **« furfurylation » sur le bois**

La **section II** de ce chapitre nous a permis de mettre en évidence des changements dans le mécanisme de polymérisation du FA dus à la présence d'eau ou d'IPA, modifiant ainsi les propriétés du PFA. Dans la **section III**, nous avons pu voir une autre façon de modifier les réactions chimiques dans la matrice polymère finale. A présent, il est question d'étudier l'apport de la « furfurylation » sur les propriétés thermiques et mécaniques du bois. En rapport avec le projet POLYWOOD, il nous a fallu comprendre comment se déroulait la polymérisation du FA au sein du bois, et également d'analyser le comportement du bois au chauffage. Afin de mettre en lumière cela, des tests calorimétriques ont été conduits, dans un premier temps sur le bois et dans un second temps sur chacun des principaux constituants du bois. Enfin, des sections de bois « furfurylé » ont été testées thermomécaniquement afin de mettre en évidence l'influence de la « furfurylation » sur les phénomènes de relaxation.

V.1 Étude de la « furfurylation » du bois par calorimétrie

V.1.1 Étude de la réaction entre bois et FA

Dans un premier temps l'étude s'est portée sur la réactivité du FA en présence de bois. Pour suivre les différents événements thermiques de ces deux composés durant la chauffe, la DSC a été utilisée. Pour cela, de la poudre de bois d'érable, fournie par KEBONY ASA et une solution réalisée à partir de FA/MA 2 %, ont été utilisées.

Afin d'éliminer l'humidité accumulée au sein du bois et ainsi être le plus proche possible du procédé de « furfurylation » employé par l'entreprise, la poudre de bois a été préalablement séchée durant 15 h sous vide à 80 °C. Des tests thermogravimétriques (TGA) nous ont permis de constater que ces conditions de séchage permettaient de ne plus avoir d'eau résiduelle dans la poudre de bois. Une fois sèche, la poudre de bois a été immédiatement imprégnée de la solution FA/MA 2 % en quantité 50/50 en masse. Le mélange a été analysé en DSC immédiatement après. Le thermogramme correspondant est présenté en **Figure 28**. Un thermogramme de la poudre de bois seule et du FA/MA 2 % seul ont également été ajoutés. En insertion de cette figure se trouve l'agrandissement des deux thermogrammes contenant la poudre de bois.

Concernant la poudre de bois, nous pouvons voir deux phénomènes exothermiques distincts à haute température (> 200 °C) : le premier pourrait correspondre à l'hydrolyse de l'hémicellulose alors que le second pourrait être associé à l'hydrolyse de la cellulose. En effet, l'hémicellulose s'hydrolyse en premier car sa structure amorphe est moins stable thermiquement que la cellulose. On peut voir que ces deux phénomènes d'hydrolyse sont décalés à de plus basses températures en présence de FA/MA 2 %. L'eau issue de la polycondensation du FA présente sous pression et à chaud dans le système (capsule haute pression fermée) pourrait accélérer la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose.

Pour ce qui est de la réactivité du FA, nous constatons sur cette figure que sa polymérisation est différente en présence de bois. La réaction de polymérisation est légèrement décalée à plus hautes températures mais surtout la cinétique de la réaction est beaucoup plus lente. Des changements similaires dans la cinétique de polymérisation du FA en présence de bois ont déjà été démontrés récemment par Herold et al.⁴³.

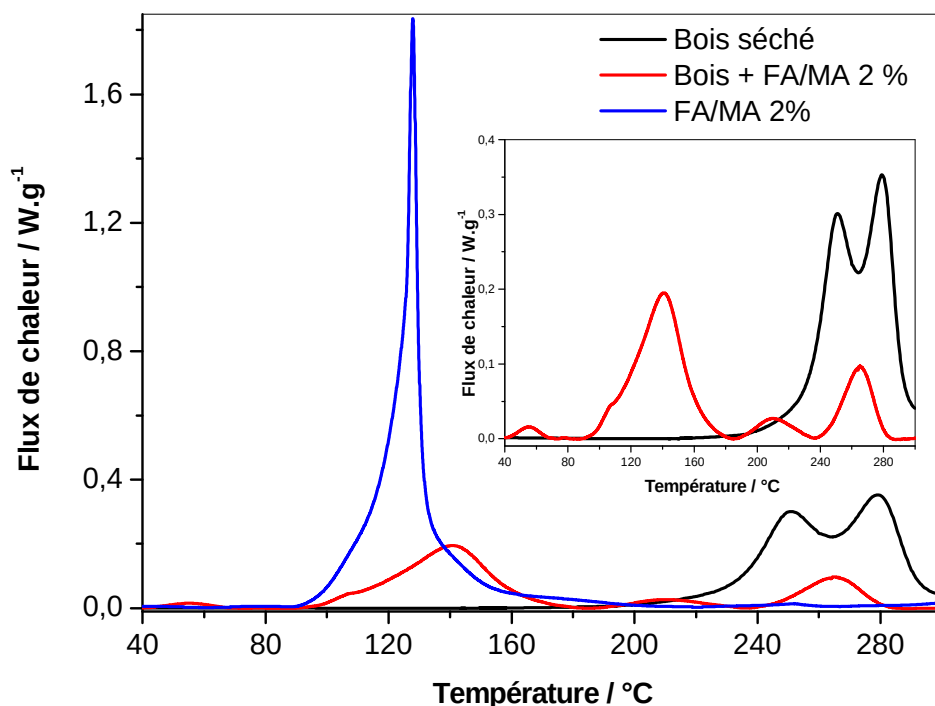


Figure 28 : Thermogrammes DSC à 2 °C.min⁻¹ de la poudre de bois imprégnée d'une solution FA/MA 2 % et comparée à la poudre de bois seule et au FA/MA 2 % seul. En insert : grossissement des deux thermogrammes contenant la poudre de bois

En revanche, à plus basses températures (entre 40 et 70 °C), nous remarquons un pic d'environ 8 J.g⁻¹ pour le thermogramme bois + FA/MA 2 %. Afin d'essayer d'interpréter ce phénomène, plusieurs tests DSC ont été réalisés en faisant varier différents paramètres :

- utilisation de bois sec ou non séché.
- attente de quelques heures à température ambiante ou passage immédiat en DSC après mise en contact du bois et du FA/MA 2 %.
- utilisation de FA pur à la place de FA/MA.

Ainsi, nous avons pu constater que le phénomène exothermique à environ 50 °C n'est présent que lorsqu'on utilise du bois séché sous vide et en présence de FA. Il n'y a pas besoin d'avoir un initiateur acide pour observer ce phénomène. Ceci n'est donc pas lié à la polymérisation du FA au sein du bois. De plus, ce pic est visible uniquement si l'analyse DSC est réalisée immédiatement après mise en contact des deux espèces. Il pourrait donc s'agir d'un phénomène exothermique de mouillage entre le bois non-hydraté et le FA.

Afin d'avoir la certitude que l'événement se produisant à basses températures sur le thermogramme de la **Figure 28** résulte d'une interaction entre le bois et le FA, un test mettant en contact les deux produits a été conduit par calorimétrie C80 (explication de l'expérience dans le **Chapitre III section 1.2**). Cet appareil est très intéressant dans ce cas précis car, grâce à ses cellules à retournement, il va permettre, une fois le bois et le FA mis en contact, de mesurer immédiatement si une réaction exothermique apparaît. Ceci n'est pas possible en DSC, car il faut plusieurs minutes pour préparer le mélange, l'introduire dans une capsule et lancer l'expérience.

La cellule à retournement contenant l'échantillon a été remplie en son centre par de la poudre de bois et à sa périphérie par une masse de FA identique à celle du bois introduit. L'appareil a ensuite été placé à 28 °C afin d'être au plus proche de la température ambiante tout en ayant une température stable. Le thermogramme de cette expérience est visible en **Figure 29** et peut être expliqué en 3 étapes ou événements distincts :

- $t < 4$ minutes : l'expérience a été lancée mais les deux réactifs ne sont pas encore mis en contact. Cette attente est nécessaire afin d'avoir une ligne de base avant le début du phénomène et ainsi pouvoir identifier avec précision le début de l'exotherme.
- $4 \text{ minutes} < t < 38 \text{ minutes}$: après la mise en contact de la poudre de bois et du FA, un exotherme apparaît immédiatement et dure environ 35 minutes. Il y a donc bien une interaction entre ces deux composés. La chaleur Q associée à ce pic est d'environ 1 J.g^{-1} . Cet événement est en revanche d'environ 8 J.g^{-1} en DSC (mesure non isotherme).
- $t > 38 \text{ minutes}$: après le retour à la ligne de base, plus aucun phénomène n'est visible. Le même test a été poursuivi jusqu'à 180 minutes avec la même conclusion.

Il y a donc bien une interaction immédiate, à température ambiante, qui se produit lorsque le FA et le bois sont mis en contact. De l'ordre d'une enthalpie de mouillage, ce phénomène peut être considéré comme tel. Ce phénomène intervient certainement lors de l'absorption du FA dans les différentes parois cellulaires du bois et montre donc une bonne affinité entre les deux. En perspective, il serait intéressant d'étudier ce phénomène de mouillage en présence des vecteurs d'imprégnation comme l'eau ou l'IPA.

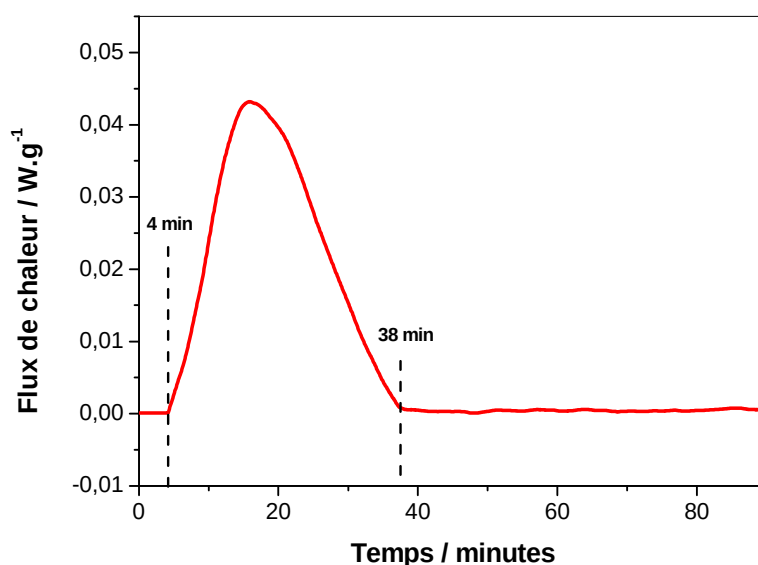


Figure 29 : Flux de chaleur mesuré par calorimétrie C80 d'un mélange entre la poudre de bois et le FA à 28 °C

V.1.2 Étude des interactions entre les différents composants du bois et le FA

L'affinité entre le bois et le FA fait que la réactivité de ce dernier est modifiée au cours de la polymérisation. Une étude DSC sur chacun des constituants du bois (cellulose, lignine, hémicellulose) mélangés à une solution de FA/MA 2 % en quantité 50 /50 en masse a été réalisée afin d'identifier quels sont les composés qui réagissent ou interagissent le plus avec le FA. Ces courbes DSC sont regroupées dans la **Figure 30**. A titre comparatif, un thermogramme FA/MA 2 % a été ajouté à cette figure.

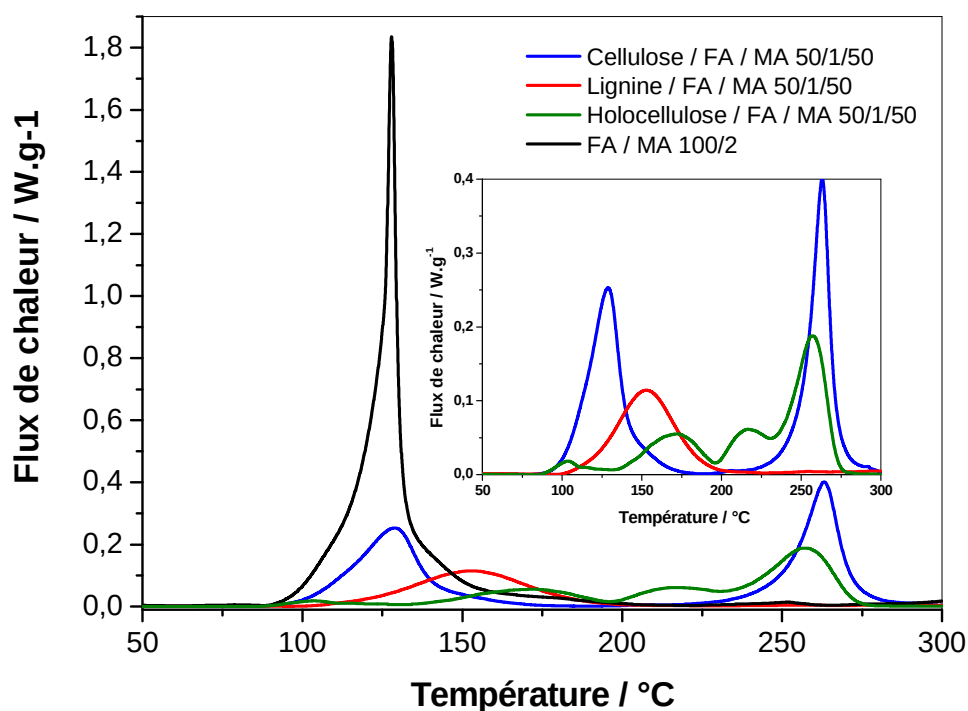


Figure 30 : Thermogrammes DSC à 2 °C.min⁻¹ des différents principaux composés du bois mélangés avec 50 % en masse de FA/MA 2 %. Un thermogramme FA/MA 2 % a été ajouté en comparaison. En insert : agrandissement sur les phénomènes thermiques se déroulant entre FA et les composants du bois durant la chauffe

V.1.2.1 Réaction Cellulose + FA/MA 2 %

Afin d'être le plus représentatif de la structure du bois, de la cellulose microcristalline a été utilisée (type Avicel®). D'après les thermogrammes de la **Figure 30**, nous voyons que la cellulose ne modifie pas l'exotherme de polymérisation du FA. En effet, le pic est de forme similaire et est observé sur la même gamme de température que FA/MA seul. Ce résultat est logique car cette cellulose, étant très cristalline, est très peu réactive et ne participe donc pas à la polymérisation du FA. Seule la cinétique du début de la polymérisation est modifiée par sa présence. Ce retard est possiblement dû au fait que le FA polymérise alors qu'il est imprégné au sein de la cellulose. Celle-ci peut alors augmenter le pH global de l'environnement de polymérisation ou encore gêner les condensations de FA par son volume.

V.1.2.2 Réaction Lignine + FA/MA 2 %

Concernant la lignine, celle utilisée est de type Organosolv[®] 43,44. Comparé au thermogramme cellulose + FA/MA 2%, on peut voir une cinétique de polymérisation modifiée avec un pic plus large et décalé vers de hautes températures. Ce changement de réactivité pourrait être dû à la bonne affinité entre la lignine et le FA durant la polymérisation de ce dernier. Des récentes études^{45,46,47} l'ont prouvé en réalisant des composites PFA/lignine. En effet, les nombreux sites hydroxyles présents sur la macrostructure de la lignine participent certainement à la polymérisation du FA.

V.1.2.3 Réaction Hémicellulose + FA/MA 2 %

L'holocellulose a été utilisée pour caractériser l'hémicellulose en combinaison de FA/MA 2 % car cette dernière étant difficile à extraire du bois, il n'est pas possible de l'obtenir seule. L'holocellulose est un mélange très fibreux composé de cellulose et d'hémicellulose provenant d'une section de bois où la lignine a été détruite par un procédé de délignification. L'utilisation de l'holocellulose est donc un bon moyen alternatif pour caractériser l'interaction entre l'hémicellulose et le FA, car nous avons pu montrer que la cellulose n'interagissait que très faiblement au cours de la polymérisation du FA.

Le procédé de délignification le plus employé pour obtenir de l'holocellulose est celui de Wise et al.⁴⁸ : il consiste à effectuer des traitements successifs d'acide hypochlorite (HClO_2^-) sur une section de bois afin d'en extraire la lignine et d'autres composés présents en faible quantité. C'est ce procédé qui a été utilisé dans notre cas. Le procédé de délignification a été réalisé par l'équipe « Norwegian Forest and Landscape Institute » de l'université de Ås en Norvège, équipe faisant partie du projet européen POLYWOOD. Le thermogramme de ce mélange holocellulose / FA/MA 2 % nous montre que la réaction est fortement modifiée dans ce cas. Tout comme la lignine, l'hémicellulose semble donc jouer un rôle dans la polymérisation du FA. Les premières réactions chimiques de polymérisation du FA se terminent vers 200 °C, c'est à dire avant le début de l'hydrolyse des hémicelluloses (cf. **section V.1.1**). Aux alentours de 100 °C, on observe sur la courbe verte, un petit exotherme (environ 5 J.g⁻¹) qui pourrait correspondre au phénomène de mouillage visible à plus basses températures sur la **Figure 28**.

V.2 Comportement thermomécanique des bois « furfurylés »

Les parties précédentes nous ont permis de constater que la polymérisation du FA était modifiée, d'une part, par le bois et plus précisément par la lignine et l'hémicellulose, et d'autre part, par les solvants entrant dans la composition des formulations pour la « furfurylation ». Cette sous partie, consacrée à l'étude du comportement thermomécanique des bois « furfurylés », est donc dans la suite du projet POLYWOOD car il a été question de connaître l'apport des traitements de « furfurylation » sur les propriétés thermiques et mécaniques des bois traités. Pour réaliser cette étude, les bois ont été imprégnés par KEBONY ASA à partir de FA/MA/eau ou bien de FA/MA/IPA suivant leurs procédés industriels¹⁴.

V.2.1 Comportement mécanique du bois par DMA

La détermination des propriétés mécaniques du bois a déjà été étudiée par DMA^{49,50,51,52}. Si l'accès aux valeurs de modules mécaniques est relativement facile, la détermination de la température de transition vitreuse (T_g) est, en revanche, plus complexe. Ceci est dû aux très forts modules mécaniques de ce matériau couplé à des phénomènes de relaxation très faibles. De plus, en condition anhydre, les T_g des principaux polymères constituant le bois surviennent à des températures supérieures à leurs températures de dégradation. Néanmoins, par des méthodes d'études de transition vitreuse classiques (DSC, DMA,..) ainsi que par l'utilisation de vitesses de chauffe élevées, il est possible de déterminer le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique de chacun des constituants majeurs du bois. Pour la cellulose amorphe, la T_g se trouve entre 200 et 250 °C⁵³. La variation de ce résultat peut-être causée par un taux de cristallinité différent, par différents procédés utilisés, ou encore être due au temps de mesure effectué. Concernant les hémicelluloses, les transitions vitreuses observées se situent aux alentours de 180 °C⁵³ (hémicellulose native). Cette T_g peut également se trouver à des températures légèrement plus hautes ou plus basses en raison de la grande hétérogénéité dans la composition chimique des hémicelluloses⁵⁴. Cependant, les variations de T_g les plus élevées sont observées pour la lignine. La raison principale est l'extraction particulièrement difficile de ce composé qui en altère le plus souvent la structure chimique et physique. Pour une lignine « native », la littérature rapporte une température d'environ 200 °C. De plus, il est important d'ajouter que les valeurs de T_g de ces trois composés peuvent encore être modifiées suivant que ceux-ci soient « isolés » ou « natifs ».

Afin de rendre la transition vitreuse plus visible, des techniques de plastification du bois existent. Elles consistent à imbiber le bois d'un solvant. Par exemple, à partir d'eau, des travaux ont permis d'observer la T_g du bois entre 115 °C et 145 °C^{50,51}. Cette transition est en fait assimilée seulement à la lignine. En effet, Back et al.⁵⁵ ont rapporté que les différentes températures de relaxation de chaque composé principal du bois sont fonction de la teneur en eau (**Figure 31**). Cette figure nous montre qu'à partir de 25 % de teneur en eau, la transition de l'hémicellulose est en dessous de la température ambiante. La cellulose étant quasi cristalline au sein du bois, aucune transition assimilable à la T_g ne sera visible par test thermomécanique. Donc à partir de ce pourcentage, seule la transition vitreuse de la lignine n'est visible au-dessus de la température ambiante. Par la suite, d'autres travaux similaires menés par Laborie et al.⁵² ont été conduits sur la transition de la lignine dans le bois grâce à une plastification par de l'éthylène glycol. L'emploi d'éthylène glycol est intéressant car étant moins volatil que l'eau, il permettra une analyse mécanique en DMA plus facile.

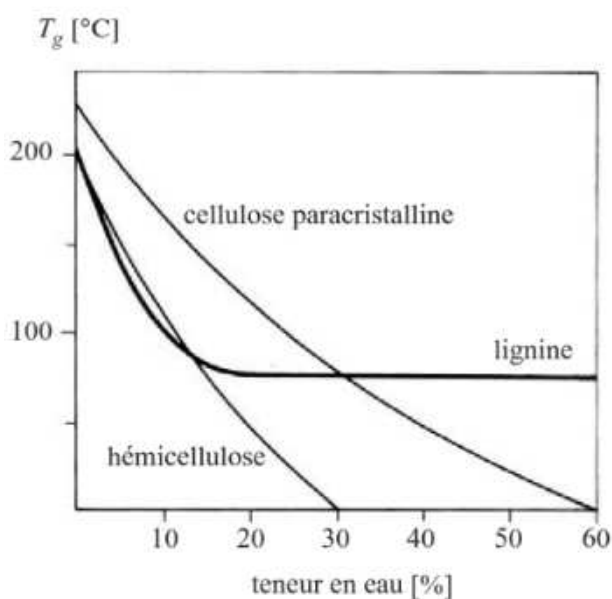


Figure 31 : Températures de transition vitreuse des constituants du bois isolés en fonction de la teneur en eau^{53,55}

En vue des tests DMA et sur la base de ces études, les bois ont été préalablement plongés dans de l'éthylène glycol et des tests de gonflement et de reproductibilité d'absorption du bois ont d'abord été effectués.

V.2.1.1 Tests de gonflement des bois « furfurylés »

Les tests d'imprégnation par de l'éthylène glycol ont été faits suivant un protocole similaire à Laborie et al.⁵². Ils ont été réalisés sur des bois d'érable « furfurylés » dont la modification a été faite à partir de FA/MA/eau ou de FA/MA/IPA. Chaque bois, d'une dimension de 25 mm x 5 mm x 2 mm (longueur x largeur x épaisseur), a été placé sous vide à 80 °C durant 15 heures afin d'éliminer toute trace d'humidité. A leur sortie d'étuve, ils ont été immédiatement immergés dans de l'éthylène glycol puis placés à 120 °C durant 1 heure⁵². Chacun des différents tests a été réalisé cinq fois. La moyenne du pourcentage de gonflement par l'éthylène glycol est présentée dans le **Tableau 6**. La « furfurylation » ayant été faite sur deux types de sections d'érable différentes, des tests d'imprégnations ont été réalisés également sur chaque section non traitée.

Tableau 6 : Pourcentage de gonflement dans l'éthylène glycol des bois « furfurylés » ainsi que de leurs références respectives

	Modification par FA/eau/MA		Modification par FA/IPA/MA	
	Référence	Bois « furfurylé »	Référence	Bois « furfurylé »
Gonflement (%)	44.8 ± 0.2	27.8 ± 1.2	46.5 ± 1.5	33.8 ± 1.1

D'après les valeurs du **Tableau 6**, nous constatons que la « furfurylation » réduit significativement le pourcentage d'absorption (-12 et -17 %) de l'éthylène glycol par le bois. Des tests similaires ont déjà démontré que l'absorption d'humidité diminuait avec l'augmentation de la quantité de PFA au sein du bois¹⁴. Nous constatons également que le bois modifié FA/MA/IPA absorbe un peu plus d'éthylène glycol que celui traité par FA/MA/eau. Cependant, étant donné que la référence capte elle aussi plus d'éthylène glycol, nous ne pouvons pas réellement conclure et déterminer quel bois « furfurylé » est le plus sensible au gonflement. Par contre, le faible écart-type nous permet de voir une bonne répétabilité dans le processus d'imprégnation et cela conforte notre protocole en vue des tests DMA.

V.2.1.2 DMA des bois « furfurylés »

La DMA a été utilisée afin de mettre en évidence l'apport du procédé de « furfurylation » sur les propriétés mécaniques. Les quatre types de bois ont subi le même prétraitement que lors des tests de gonflement. Une fois sorti de l'étuve, chaque bois a immédiatement été placé dans la DMA et chauffé entre 25 et 140 °C à 2 °C.min⁻¹ afin de visualiser la transition vitreuse du bois

et plus précisément la transition de la lignine au vu des pourcentages d'imprégnation des bois du **Tableau 6** et de la **Figure 31**. Les modules élastiques ainsi que les courbes de $\tan \delta$ correspondantes sont illustrés en **Figure 32**. Ces courbes permettent de constater tout d'abord que le procédé de « furfurylation » permet d'obtenir des bois avec un module mécanique plus élevé sur toute la gamme de température. Les bois de référence ayant un module mécanique très différent, il est difficile de conclure si un procédé de « furfurylation » est meilleur qu'un autre. Concernant les courbes de $\tan \delta$, on peut voir que l'amplitude de la transition vitreuse des bois « furfurylés » est plus faible et est décalée à plus hautes températures. Cela est le signe d'un bois plus dense et plus rigide.

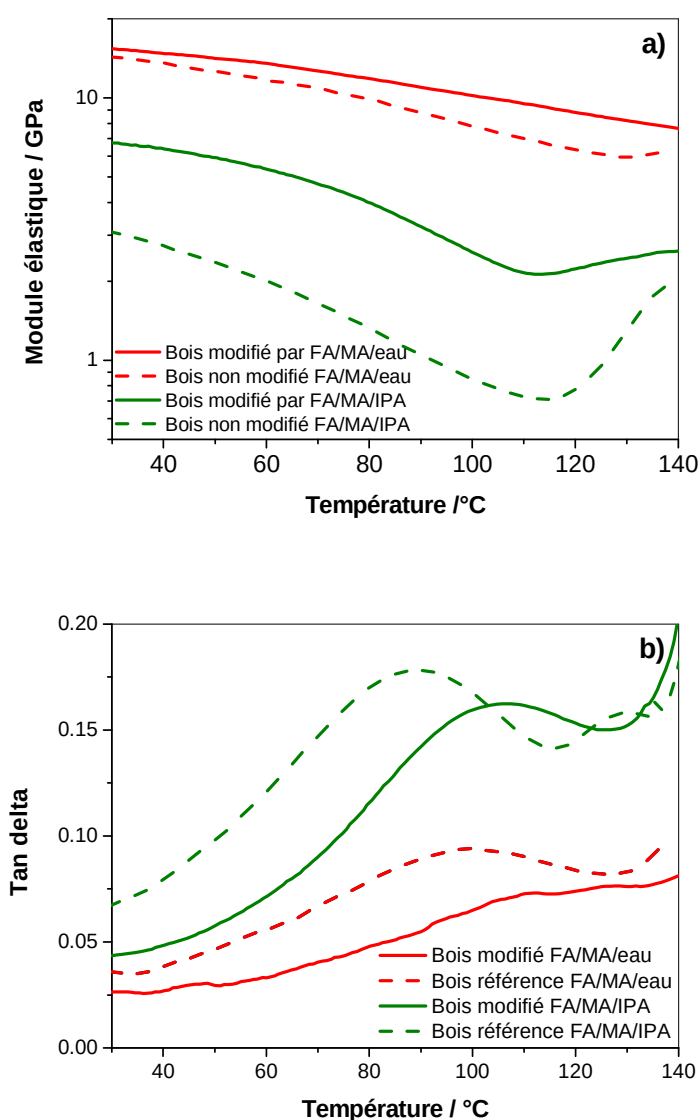


Figure 32 : DMA à 2 °C.min⁻¹ montrant l'apport du procédé de « furfurylation » sur le bois a) Module élastique ; b) $\tan \delta$ correspondant. Avec en rouge le bois traité FA/MA/eau et en vert

celui traité par FA/MA/IPA ; en pointillés sont représentés les bois de références correspondants

Enfin, il est important de signaler que la remontée de module élastique et du $\tan \delta$ à des températures supérieures à 110 - 120 °C correspond au début de l'évaporation de l'éthylène glycol. Le départ de ce plastifiant à des températures plus hautes que la relaxation de la lignine permet donc la caractérisation optimale des bois par DMA.

V.2.2 Thermogravimétrie (TG) des bois « furfurylés »

Enfin, la stabilité thermique des bois « furfurylés » a été évaluée par thermogravimétrie. Les thermogrammes sont présentés en **Figure 33**. Tout comme la DMA, les bois ont été séchés 15 heures à 80 °C sous vide puis analysés immédiatement en TGA. Malgré cette étape de séchage, nous voyons qu'une première perte de masse de quelques pourcents a lieu de 50 à 130 °C (cf. insert de la **Figure 33**). Cela correspond à la perte d'eau associée à la réhydratation des bois. Nous voyons que les échantillons de bois ayant été « furfurylés » subissent une plus faible réhydratation. En réduisant le volume libre entre les fibres, le PFA permet de réduire son absorption. En réduisant l'absorption d'eau au sein du bois, cela contribue notamment à ralentir le développement de micro-organismes.

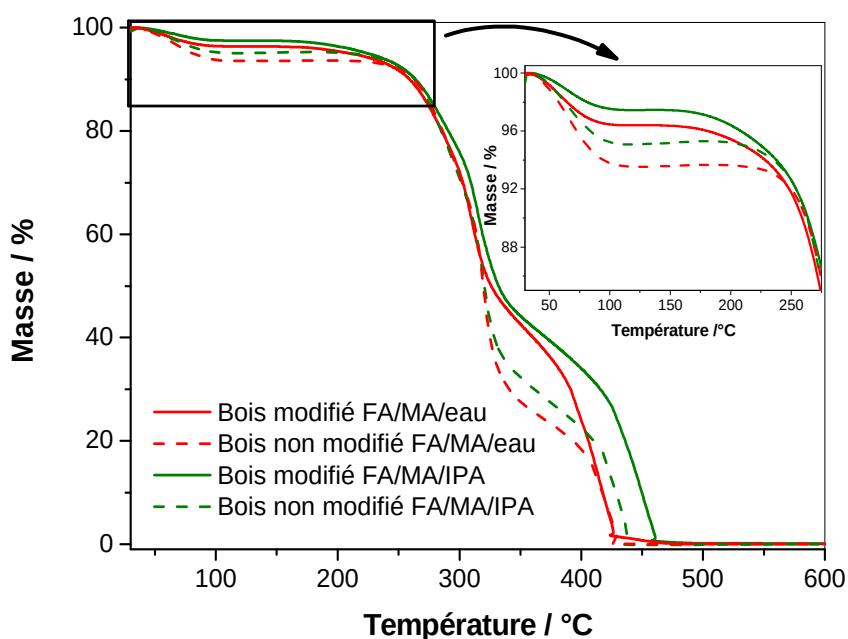


Figure 33 : Pourcentage de perte de masse des différents échantillons de bois en fonction de la température (vitesse : 10 °C.min⁻¹)

Concernant les dégradations thermiques proprement dites, nous voyons que celles-ci sont identiques jusqu'à environ 320 °C avec des $T_{10\%}$ quasi-identiques pour les quatre composites ($T_{10\%}$ visible dans l'insert de la **Figure 33**). Les $T_{10\%}$ oscillent entre 260 °C et 265 °C. Cela s'explique par le fait qu'à ce stade, seul le bois est affecté par l'élévation de température. En effet, nous avons pu constater dans les précédentes sections de ce chapitre qu'aucune perte de masse de polymère PFA n'était visible avant cette température. Les écarts entre les bois « furfurylés » et les références détectés au-dessus de 320 °C correspondent donc à une moindre perte de masse provoquée par la présence de PFA dans le bois. Nous constatons par cette figure que le PFA représente environ 13 % à 15 % de la masse des bois traités.

Si l'apport de la « furfurylation » n'a pas d'effet majeur sur la stabilité thermique du bois, la protection par le FA permet donc de le densifier, de réduire sa capacité d'hydratation et donc de retarder sa biodégradabilité.

VI. Conclusions

Découverte dans les années 1950 mais réellement exploitée que depuis environ 20 ans, la « furfurylation » du bois est une technique novatrice et très intéressante permettant l'amélioration des propriétés du bois. S'il n'est pas possible de dire que ce procédé augmente la stabilité thermique au vu de nos tests sur le bois, il en résulte des modules élastiques et des T_g plus élevés qui traduisent un bois plus dense et justifient ainsi une plus grande résistance aux attaques des micro-organismes. En revanche, si le bois et le FA ont une certaine affinité, il est difficile de dire avec certitude où ce polymère se greffe réellement sur les fibres, bien que ces études montrent qu'il semble réagir préférentiellement avec la lignine et l'hémicellulose.

Par l'étude de la matrice PFA ainsi que des composants principaux permettant la « furfurylation » du bois, nous avons pu mettre en évidence que les réactions chimiques de polymérisation du FA étaient modulables par des solvants protiques polaires. La réticulation du FA dans de tels solvants accentue le nombre de réactions secondaires, telles que l'ouverture de cycles furaniques, qui interviendrait dès le début de la polymérisation. Une fois ouverts, les cycles furaniques ne participent plus aux réactions de Diels-Alder et la structure du PFA final s'en trouve ainsi modifiée. Les propriétés mécaniques sont directement affectées avec une diminution de 25 à 35 % de la densité finale et une T_g abaissée d'environ 25 °C. Cela, tout en gardant une excellente stabilité thermique car la diminution de la $T_{10\%}$ n'excède pas 5 % de

perte de masse. Nous avons pu également voir que les réactions de Diels-Alder pouvaient être perturbées différemment. En effet, par l'ajout d'un dérivé furanique tel que le diméthylfurane (DMF), il a été possible de moduler les propriétés thermomécaniques du PFA de manière similaire aux polymérisations en solvant.

Enfin, dans ce chapitre deux nouveaux types de catalyseurs ont été proposés et évalués démontrant ainsi que de nouvelles alternatives aux initiateurs connus sont possibles. Le premier, le *p*-toluènesulfonyl hydrazine (PTSH), ouvre une voie particulière d'initiateur qualifié de « latent » ; c'est-à-dire que l'acide initiant le début de la polymérisation est créé au cours de la chauffe. Le second, l'acide lévulinique (LA), permet d'envisager une application supplémentaire à cette molécule biosourcée.

VII. Bibliographie

1. Directive 2001/90/CE de l'annexe I de la directive 76/769/CEE. *Journal officiel des Communautés européennes* **2001**, 1-3.
2. Commission of the European Communities. "Commission directive 76/769/EEC". **2007**.
3. Norsk Standard NS-EN 351. **2007**.
4. Chaumat, G., Nouveau procédé de protection du bois contre l'humidité. *Technique de l'ingénieur : Sciences et ingénierie du bois* **2006**.
5. Weiland, J.-J. Etude physico-chimique du traitement thermique du bois. Optimisation de paramètres du procédé de réification. **2000**.
6. Rowell, R. M.; Tillman, A.-M.; Simonson, R., A Simplified Procedure for the Acetylation of Hardwood and Softwood Flaxes for Flakeboard Production. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1986**, 6 (3), 427-448.
7. Hill, C. A. S.; Cetin, N. S.; Ozmen, N., Potential Catalysts for the Acetylation of Wood. *Holzforschung* **2000**, 54, 269-272.
8. Rowell, R. M.; Ellis, W. D., Chemical modification of wood: reaction of methyl isocyanate with southern pine. *Wood science* **1979**, 12 (1), 52-58.
9. Goldstein, I. S., Dimensional stabilization of wood with aldehydes and related compounds. *Forest Products Journal* **1955**, 5, 265-267.
10. Goldstein, I. S.; Drehe, W. A., Stable Furfuryl Alcohol Impregnating Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry* **1960**, 52.
11. Westin, M., Development and evaluation of new alternativewood preservation treatments. *Mid-term status report to the Swedish Council for Forestry and Agricultural Research* **1995**.
12. Schneider, M. H., New cell wall and cell lumen wood polymer composites. *Journal Wood Science Technology* **1955**, 29 135-158.
13. Lande, S.; Westin, M.; Schneider, M. H., Eco-efficient wood protection: Furfurylated wood as alternative to traditional wood preservation. *Management of Environmental Quality: An International Journal* **2004**, 15 (5), 529-540.
14. Lande, S.; Westin, M.; Schneider, M., Properties of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research* **2004**, 19 (sup5), 22-30.
15. Li, W.; Wang, H.; Ren, D.; Yu, Y.; Yu, Y., Wood modification with furfuryl alcohol catalysed by a new composite acidic catalyst. *Wood Science and Technology* **2015**, 49 (4), 845-856.
16. Esteves, B.; Nunes, L.; Pereira, H., Properties of furfurylated wood (Pinus pinaster). *European Journal of Wood and Wood Products* **2010**, 69 (4), 521-525.
17. Westin, M.; Rapp, A.; Nilsson, T., Field test of resistance of modified wood to marine borers. *Wood Material Science & Engineering* **2006**, 1 (1), 34-38.
18. Lande, S.; Westin, M.; Schneider, M., Development of Modified Wood Products Based on Furan Chemistry. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008**, 484 (1), 367-378.
19. Guigo, N. Biomass based materials: Polymers, composites and nano-hybrids from furfuryl alcohol and lignin. **2008**.
20. Appendix A. Properties, Purification, and Use of Organic Solvents. In *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Fourth Edition*, Reichardt, C.; Welton, T., Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, **2011**.
21. Kim, T.; Assary, R. S.; Kim, H.; Marshall, C. L.; Gosztola, D. J.; Curtiss, L. A.; Stair, P. C., Effects of solvent on the furfuryl alcohol polymerization reaction: UV Raman spectroscopy study. *Catalysis Today* **2013**, 205, 60-66.

22. Guigo, N.; Mija, A.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2007**, 9 (39), 5359-66.
23. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Mechanism and Kinetics of Epoxy–Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* **1996**, 29 (6), 1867-1873.
24. Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S.; Mititelu, A.; Sladic, C.; Vincent, L., A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204 (15), 1815-1821.
25. Vyazovkin, S., Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. *Springer: Berlin* **2015**.
26. Pelletier, H. Modification et photopolymérisation d'huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis UV. Institut National Polytechnique de Grenoble 2005.
27. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: **1953**.
28. Timm, D. C.; Ayorinde, A. J.; Foral, R. F., Epoxy Mechanical Properties: Function of Crosslink Architecture. *British polymer journal* **1985**, 17 (2), 227-232.
29. Bouvet, G. Relations entre microstructure et propriété physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles 2014.
30. Roudsari, G. M.; Misra, M.; Mohanty, A. K., A study of mechanical properties of biobased epoxy network: Effect of addition of epoxidized soybean oil and poly(furfuryl alcohol). *Journal of applied polymer science* **2016**, 10.1002/app.44352, 1-9.
31. Principe, M.; Ortiz, P.; Martinez, R., An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid. *Polymer International* **1999**, 48, 637-641.
32. Choura, M.; Belgacem, N. M.; Gandini, A., Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. *Macromolecules* **1996**, 29 (11), 3839-3850.
33. Chuang, I.-S.; Maciel, G. E.; Myers, G. E., ¹³C NMR Study of Curing in Furfuryl Alcohol Resins *Macromolecules* **1984**, 17, 1087-1090.
34. Kim, T.; Jeong, J.; Rahman, M.; Zhu, E.; Mahajan, D., Characterizations of furfuryl alcohol oligomer/polymerization catalyzed by homogeneous and heterogeneous acid catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2014**, 31 (12), 2124-2129.
35. Kim, T.; Assary, R. S.; Marshall, C. L.; Gosztola, D. J.; Curtiss, L. A.; Stair, P. C., Acid-Catalyzed Furfuryl Alcohol Polymerization: Characterizations of Molecular Structure and Thermodynamic Properties. *ChemCatChem* **2011**, 3 (9), 1451-1458.
36. Gonzalez Maldonado, G. M.; Assary, R. S.; Dumesic, J.; Curtiss, L. A., Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 6981-6989.
37. Gonzalez Maldonado, G. M.; Assary, R. S.; Dumesic, J.; Curtiss, L. A., Acid-Catalyzed Conversion of Furfuryl Alcohol to Ethyl Levulinate in Liquid Ethanol. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (10), 8990-8997.
38. Barsberg, S.; Thygesen, L. G., Poly(furfuryl alcohol) formation in neat furfuryl alcohol and in cymene studied by ATR-IR spectroscopy and density functional theory (B3LYP) prediction of vibrational bands. *Vibrational Spectroscopy* **2009**, 49 (1), 52-63.
39. Pin, J. M.; Guigo, N.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N.; Mija, A., Copolymerization as a Strategy to Combine Epoxidized Linseed Oil and Furfuryl Alcohol: The Design of a Fully Bio-Based Thermoset. *ChemSusChem* **2015**, 8 (24), 4149-61.
40. Shen, J.; Wang, M.; Wu, Y.-n.; Li, F., Preparation of mesoporous carbon nanofibers from the electrospun poly(furfuryl alcohol)/poly(vinyl acetate)/silica composites. *RSC Advances* **2014**, 4 (40), 21089.

41. Barsberg, S.; Berg, R. W., Combined Raman Spectroscopic and Theoretical Investigation of Fundamental Vibrational Bands of Furfuryl Alcohol (2-furanmethanol). *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 30.
42. Milkovic, J.; Myers, G. E.; Young, R. A., Interpretation of curing mechanism of furfuryl alcohol resins. *Cellulose Chemistry and Technology* **1979**, 13 (5), 651-672.
43. Pye, K.; Lora, J. H., *The Alcell process : a proven alternative to kraft pulping*. TAPPI : Technical Association of the Pulp and Paper Industry: **1991**; Vol. 74, p 6.
44. Goyal, G. C.; Lora, J. H.; Pye, E. K., Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods: Effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin. *TAPPI* **1992**, 75 (2), 110-116.
45. Nordstierna, L.; Lande, S.; Westin, M.; Karlsson, O.; Furó, I., Towards novel wood-based materials: Chemical bonds between lignin-like model molecules and poly(furfuryl alcohol) studied by NMR. *Holzforschung* **2008**, 62 (6).
46. Guigo, N.; Mija, A.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets. *European Polymer Journal* **2010**, 46 (5), 1016-1023.
47. Deka, H.; Mohanty, A.; Misra, M., Renewable-Resource-Based Green Blends from Poly(furfuryl alcohol) Bioresin and Lignin. *Macromolecular Materials and Engineering* **2014**, 299 (5), 552-559.
48. Wise, L. E.; Murphy, M.; D'Addieco, A., Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal* **1946**, 122 (2), 35-43.
49. Sun, N.; Das, S.; Frazier, C. E., Dynamic mechanical analysis of dry wood: Linear viscoelastic response region and effects of minor moisture changes. *Holzforschung* **2007**, 61 (1).
50. Blechschmidt, J.; Engert, P.; Stephan, M., The glass transition of wood from the viewpoint of mechanical pulping. *Wood Science and Technology* **1986**, 20, 263-272.
51. Salmén, L., Viscoelastic properties of in situ lignin under water-saturated conditions. *Journal of material science* **1984**, 19, 3090-3096.
52. Laborie, M.-P. G.; Salmen, L.; Frazier, C. E., Cooperativity analysis of the in situ lignin glass transition. *Holzforschung* **2004**, 58, 129-133.
53. Navi, P.; Heger, F., *Comportement thermo-hydromécanique du bois: applications technologiques et dans les structures*. Lausanne, **2005**; p 124-127.
54. 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.
55. Back, E. R.; Salmén, N. L., Glass transitions of wood components hold implications for molding and pulping processes. *Journal of the Technical Association of the pulp and paper industry* **1982**, 65 (7), 107-110.

Chapitre V

Synthèse de résines époxydes biosourcées à partir d'huiles végétales époxydées et d'un acide dicarboxylique

I. Introduction	146
I.1 Présentation des huiles végétales époxydées	146
I.2 Les acides dicarboxyliques en tant que durcisseur.....	146
I.2.1 Contexte actuel de leurs utilisations.....	146
I.2.2 Synthèse d'un durcisseur de type acide dicarboxylique.....	148
I.3 Mécanisme de copolymérisation époxyde / acide dicarboxylique	149
II. Etude de la réactivité époxyde / acide dicarboxylique.....	152
II.1 Formulation des résines	152
II.2 Etude de la copolymérisation par DSC.....	152
II.3 Evolution de la structure du copolymère durant la polyaddition par spectroscopie FT-IR.....	155
II.3.1 Caractérisation des monomères de départ et du mélange à $t = 0$	155
II.3.2 Caractérisation du mélange ELO/AcDiC/2-MI $R = 0,8$	157
II.4 Evolution structurale de la copolymérisation par RMN multi-dimensionnelle.....	159
II.4.1 Caractérisation des monomères de départ et du mélange à $t = 0$	159
II.4.2 Evolution de la structure due à la copolymérisation	162
III. Analyse thermomécanique des matériaux	164
III.1 Préparation des échantillons.....	164
III.2 Analyse mécanique des copolymères ELO/AcDiC et ESO/AcDiC	166
III.2.1 Analyses par DMA des thermodurs ELO/AcDiC	167
III.2.1.1 La transition vitreuse. Etude des propriétés de -50 à 75 °C.....	167
III.2.1.2 Les transitions sous-vitreuses. Etude des propriétés de -150 °C à -50 °C.....	169
III.2.2 Analyses par DMA des thermodurs ESO/AcDiC.....	171
III.3 Analyse mécanique des copolymères ELO/AcDiC et ESO/AcDiC par tests de traction.	174
III.4 Analyse de la stabilité thermique des copolymères synthétisés à partir de ELO et de ESO.....	176
III.4.1 Thermogravimétrie (TG) des matériaux à base de ELO	176
III.4.2 Thermogravimétrie (TG) des matériaux à base de ESO.....	178
IV. Conclusions	180
V. Bibliographie	182

I. Introduction

Un composé issu de la biomasse végétale n'est pas forcément un composé non toxique. Si de nombreuses formulations de résines époxydes biosourcées existent à l'heure actuelle, beaucoup d'entre elles contiennent encore des produits relativement toxiques pour l'humain ou indésirables pour l'environnement. Le but de cette étude est de synthétiser une résine époxyde thermodurcie où les composants de départ (monomère époxyde et durcisseur) seraient issus de la biomasse végétale et ne présenteraient aucune toxicité majeure pour la personne la formulant. Dans cette optique, nous présentons ici une résine biosourcée synthétisée à partir d'huiles végétales époxydées et d'un durcisseur provenant de la classe des acides dicarboxyliques.

I.1 Présentation des huiles végétales époxydées

L'huile de lin (ELO) et de soja (ESO) ont été choisies comme monomères de départ en raison de leurs nombres élevés d'époxydes par molécule. Elles proviennent d'Akcros Chemicals et sont commercialisées sous le nom de Lankroflex L pour ELO et Lankroflex E2307 pour ESO. Ces deux huiles ont été époxydées par l'industriel via une catalyse enzymatique (**Chapitre II section 3.3**). Les principales caractéristiques de ces deux huiles sont regroupées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Caractéristiques principales de l'huile de lin époxydée (ELO) et de l'huile de soja époxydée (ESO)

	Huile de lin époxydée (ELO)	Huile de soja époxydée (ESO)
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	980	950
Nombre d'époxydes par molécule	5,5	3,9
Taux d'oxirane (%)	8,5 - 9	6,4
Viscosité (cPs à 25 °C)	870	450

I.2 Les acides dicarboxyliques en tant que durcisseur

I.2.1 Contexte actuel de leurs utilisations

La polymérisation des mélanges époxydes / acides dicarboxyliques est connue depuis longtemps^{1,2} mais l'intérêt porté à ces systèmes s'est accru depuis quelques années en

raison de la faible toxicité des acides carboxyliques³. En effet, dans une chimie de plus en plus basée sur la sécurité et le biosourcé, les acides dicarboxyliques représentent une alternative intéressante aux durcisseurs toxiques utilisés de nos jours dans la plupart des formulations industrielles⁴.

Ces types d'acides posent cependant un problème : leurs points de fusions élevés (généralement supérieurs à 200 °C) et leurs polarités élevées rendent la compatibilité avec les huiles végétales époxydées (très apolaire) compliquée. La dispersion de l'acide dicarboxylique au sein de l'huile n'est donc pas simple, rendant la formulation de la résine difficile et pouvant engendrer des matériaux finaux non homogènes. Afin d'augmenter la compatibilité, des alternatives à ces durcisseurs ont été proposées, comme le greffage de fonctions -COOH sur des huiles végétales non époxydées⁵ ou encore la transestérification des triglycérides d'une huile donnant des acides gras⁶ (**Figure 1a**). Dans ces exemples, nous restons dans des systèmes à bases d'acides carboxyliques mais il ne s'agit plus vraiment de durcisseurs de type « acides dicarboxylique ». D'autres études ont aussi proposé l'utilisation préalable d'un solvant pour dissoudre les acides dicarboxyliques⁷ avant leur introduction dans la matrice époxydée.

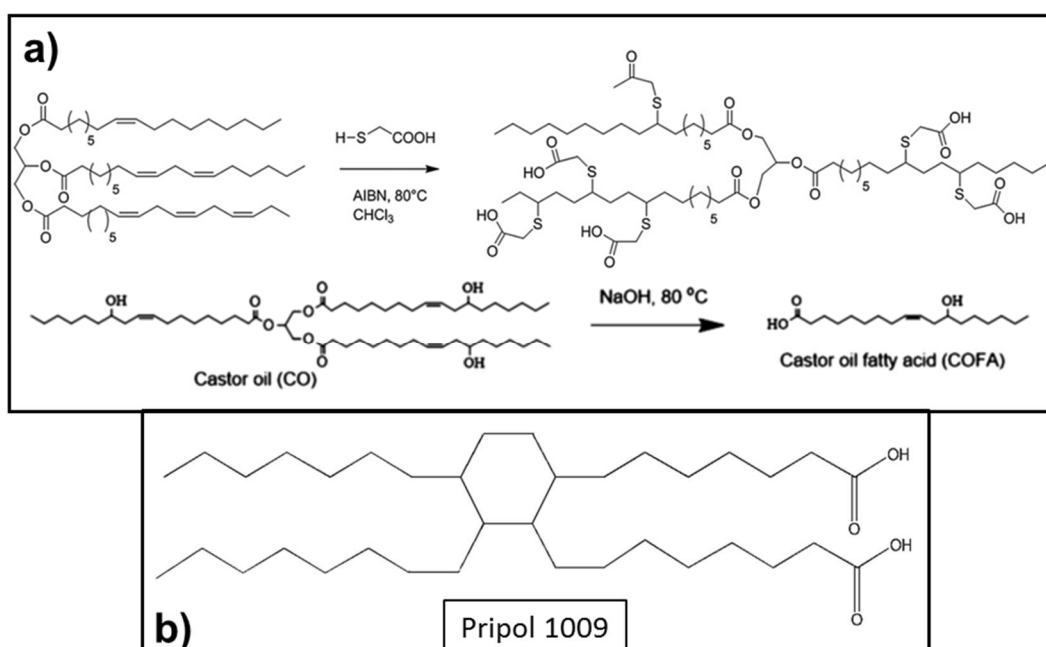


Figure 1 : Alternatives possibles aux durcisseurs de type acide carboxylique linéaire^{5,6,8}

Afin d'augmenter la compatibilité directe entre les huiles végétales époxydées et les acides dicarboxyliques, une autre possibilité serait que ces derniers soient déjà sous forme liquide à température ambiante. Une classe d'acides dicarboxyliques biosourcés répondant à ce critère existe et est commercialisée sous le nom de Pripol. Supanchaiyamat et al⁸. ont rapporté une très bonne compatibilité entre le Pripol 1009 (**Figure 1b**) et ELO, donnant des polymères homogènes dont les propriétés sont proches de l'élastomère. Ceci est dû aux longues chaînes aliphatiques que contiennent à la fois l'huile végétale et le Pripol.

I.2.2 Synthèse d'un durcisseur de type acide dicarboxylique

Sur la base de cette formulation, un acide dicarboxylique, contenant une chaîne relativement longue, a été synthétisé à partir de deux composés biosourcés⁹ : le dipropylène glycol provenant du glycérol, et l'anhydride maléique (MA) synthétisé à partir du furfural^{10,11} (**Figure 2**). Ce composé sera appelé AcDiC pour la suite de l'étude.

La synthèse de ce durcisseur a été réalisée par introduction des deux réactifs dans un ballon équipé d'un réfrigérant, le tout scellé sous atmosphère inerte (azote). Le mélange a été chauffé à 100 - 110 °C pendant 3 heures. Le durcisseur synthétisé est un liquide jaune clair qui peut être stocké à température ambiante s'il est conservé sous azote. En effet, l'hydrolyse des liaisons esters formées pendant la réaction est possible en présence d'oxygène. Il est important d'ajouter que la longueur de la chaîne est importante et influe directement sur la valeur du point de fusion. Une chaîne plus courte conduit à un durcisseur solide à température ambiante. En effet le simple remplacement du dipropylène glycol par de l'éthylène glycol suffit à faire passer le point de fusion de l'acide dicarboxylique synthétisé au-dessus de la température ambiante.

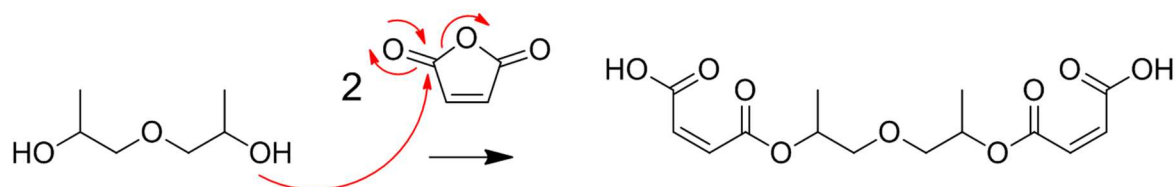


Figure 2 : Synthèse du durcisseur (AcDiC) à partir de dipropylène glycol et d'anhydride maléique

I.3 Mécanisme de copolymérisation époxyde / acide dicarboxylique

Les réactions entre monomères époxydes et acides dicarboxyliques sont intéressantes car elles présentent plusieurs avantages importants² :

- Il s'agit de réaction d'addition où aucun composé de faible masse molaire n'est éliminé. Cela signifie que durant la polymérisation le matériau sera exempt de bulles qui pourraient être créées par la volatilisation de sous-produits.
- Elles peuvent être effectuées à des températures relativement faibles (80 - 120 °C) en présence de catalyseurs basiques (amines, sels ammoniums).
- En plus des liaisons esters créées, des groupements hydroxyles latéraux sont formés. Ces groupements peuvent être intéressants pour d'autres modifications chimiques de chaînes polymères, telles que des greffages ou des réactions chimiques supplémentaires (permettant ainsi le rapprochement des chaînes polymères).

La réaction de copolymérisation de l'époxyde avec l'acide dicarboxylique n'est cependant pas la seule réaction possible. Le mécanisme général est celui d'une estérification (**Figure 3a**). Néanmoins si cette réaction est majoritaire, de nombreuses réactions secondaires ont également lieu. Il peut ainsi se produire des réactions d'éthérifications, d'homopolymérisations, de condensations ou bien d'hydrolyses¹ (**Figure 3b**). Ces réactions entrent généralement en compétition à plus haute températures¹² (> 180 °C).

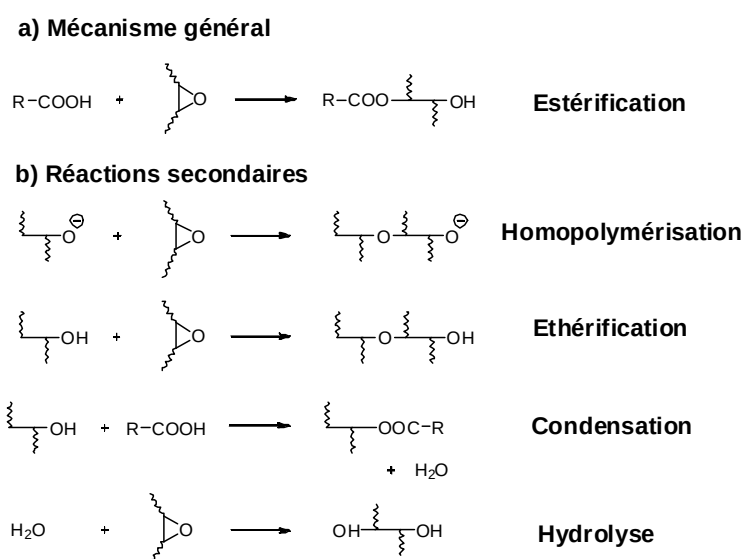


Figure 3 : a) réaction principale et b) réactions secondaires entre fonctions époxydes et fonctions acides dicarboxyliques

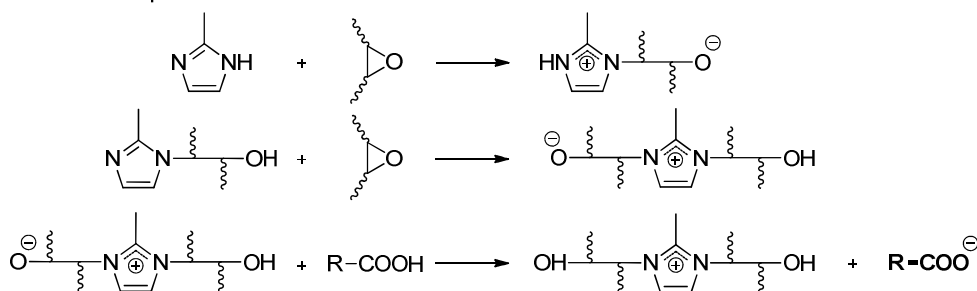
Afin de réduire les réactions secondaires, des initiateurs de types amines tertiaires ou imidazoles sont généralement utilisés en combinaison avec les acides dicarboxyliques ou les anhydrides pour la réticulation des monomères époxydes. Le 2-méthylimidazol (2-MI) est par exemple l'initiateur le plus favorable pour les systèmes époxydes / acides dicarboxyliques en comparaison à d'autres initiateurs basiques comme le 1-méthylimidazole, la triéthylamine, 1,8-diazabicyclo [5,4,0]undeca-7-ene (DBU), ou diméthylaminopyridine (DMAP)⁸.

En présence de 2-MI, la réaction de copolymérisation est spécifique. En effet, la co-estérification entre le cycle époxyde et la fonction acide carboxylique est privilégiée^{1, 13}. Cette réticulation peut être initiée en deux étapes^{3,14,15}. Première possibilité, le 2-MI initie la réaction par ouverture d'un cycle époxyde¹⁶ générant un zwitterion. Ce zwitterion est formé d'une amine quaternaire et d'un oxyanion actif (**Figure 4a**). Cet oxyanion va ensuite interagir avec un groupement acide carboxylique pour former un anion carboxylate. La seconde possibilité est un échange de protons entre le 2-MI et le groupement -COOH conduisant également à un anion carboxylate. La propagation se produit ensuite à partir de l'anion -COO⁻ formé, créant l'ouverture de cycles époxydes (**Figure 4b**).

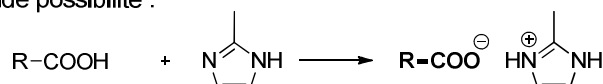
Les formulations contenant un initiateur sont cependant accompagnées des mêmes réactions secondaires que celles présentées en **Figure 3b**. En revanche, ces réactions ne démarrent qu'une fois la réaction principale terminée¹⁷ et à de plus hautes températures. Le type de réactions secondaires engendrées par les systèmes époxydes / acides dicarboxyliques va également dépendre du ratio entre les fonctions époxydes / acides carboxyliques. Par exemple, l'homopolymérisation et l'éthérification seront plus favorables dans un système en excès de cycles époxydes.

a) Initiation:

- Première possibilité :



- Seconde possibilité :



b) Propagation:

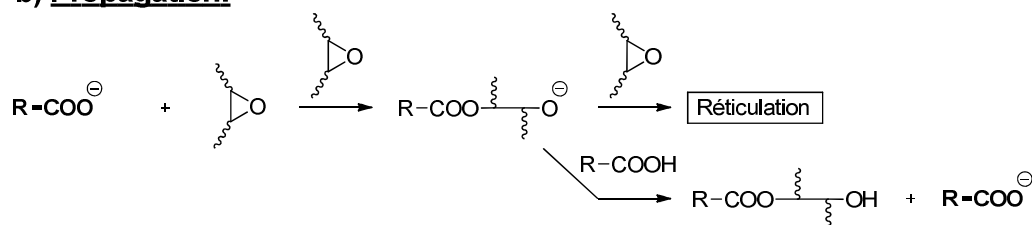


Figure 4 : Mécanisme des réactions époxydes / acides dicarboxyliques initiées par le 2-méthylimidazole (2-MI) a) étape d'initiation, b) étape de propagation

Dans cette étude, nous proposons l'analyse de la réactivité des systèmes époxydes / acides dicarboxyliques. Dans un premier temps, une étude par DSC, IR et RMN sera réalisée à partir seulement de ELO et du durcisseur afin de caractériser au mieux la polymérisation entre une matrice époxyde et un agent de polymérisation contenant des groupements -COOH comme fonctions réactives. De plus, le choix s'est porté sur cette huile du fait de son nombre d'époxydes par molécule plus élevé qui induira une plus grande réactivité. Enfin une étude thermomécanique par DMA, traction et TGA sera conduite sur les deux systèmes (ELO/AcDiC et ESO/AcDiC) afin d'établir des relations réactivité / propriétés finales.

II. Etude de la réactivité époxyde / acide dicarboxylique

II.1 Formulation des résines

Les formulations ont été réalisées à partir de ELO et de AcDiC. L'ELO provient de Akcros Chemicals. Le dipropylène glycol ($M = 134.17 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_f = -79 \text{ °C}$) et l'anhydride maléique (MA) ($M = 98.06 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_f = 53 \text{ °C}$) proviennent de Sigma Aldrich et ont une pureté supérieure à 99 %. Les formulations ELO/AcDiC ont été préparées suivant le ratio R défini par :

$$R = \frac{\text{fonctions acides carboxyliques}}{\text{fonctions époxydes}}$$

Les valeurs de rapports R choisies ont été de 0,8 et de 1 en accord avec la littérature^{1,18}. Afin d'obtenir une meilleure activation des réactions époxydes / acides dicarboxyliques, des formulations contenant un initiateur de réaction ont également été réalisées. Cet initiateur est le 2-méthylimidazol¹⁸ (2-MI) ($M = 82.1 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_f = 142 \text{ °C}$, pureté = 99 %) et provient également de Sigma-Aldrich.

II.2 Etude de la copolymérisation par DSC

La DSC a été utilisée pour mettre en évidence l'intervalle de température et la réactivité de la copolymérisation époxyde/durcisseur. Les thermogrammes de la **Figure 5** montrent l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour la réaction entre ELO et AcDiC pour un ratio de 0,8 ou 1, avec et sans ajout de 2-MI. Chaque mélange a un pic exothermique principal, mais les vitesses de réactions de chacun diffèrent suivant le ratio R ou encore selon la présence ou non de 2-MI. Afin de comparer au mieux ces quatre courbes DSC, les paramètres thermocinétiques tels que la chaleur de réaction, l'intervalle de température et la température au sommet du pic de chaque formulation ont été relevés et résumés dans le **Tableau 2**.

Nous constatons dans un premier temps que les réactions chimiques démarrent à la même température pour les quatre formulations. Le début de la polymérisation n'est donc pas influencé par le ratio ou la présence de 2-MI. A ratio égal, les formulations avec 2-MI ont les chaleurs Q les plus faibles. Rappelons que la polymérisation ELO/AcDiC sans la présence d'initiateur de réaction n'est pas sélective, le pic visible pour les formulations sans

2-MI n'est donc pas assimilé seulement à la copolymérisation ELO/AcDiC, mais également à des réactions secondaires. D'ailleurs, nous pouvons voir que les pics de ces deux mélanges ne sont pas symétriques : la partie descendante (140 - 230 °C) a une pente plus faible que la partie ascendante (50 - 140 °C). Ces réactions secondaires semblent se faire principalement durant la fin de la copolymérisation.

Pour les mélanges avec 2-MI, les réactions démarrent avec une vitesse plus rapide et, du fait de la sélectivité chimique apportée par l'initiateur, nous observons d'abord les réactions de polyaddition. Etant le seul type de réaction chimique se produisant dans un premier temps dans ces mélanges, l'intervalle du pic réactionnel s'étend sur une plage de température plus faible. Ensuite, nous observons une remontée du flux de chaleur : il s'agit des réactions secondaires. Elles se déclenchent une fois la réaction principale de polyaddition terminée.

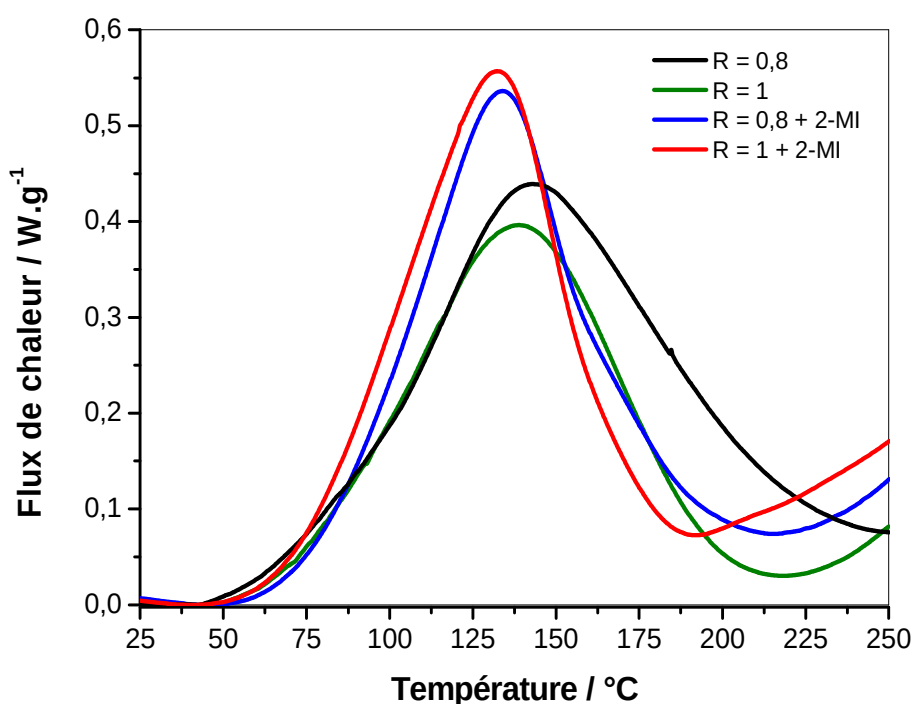


Figure 5 : Thermogrammes DSC de la réaction non-isotherme, à 10 °C.min⁻¹, du mélange ELO/AcDiC à différents ratios, en présence ou absence d'initiateur

Tableau 2 : Chaleurs de réaction (Q), température au sommet du pic de la réaction (T_{pic}) et intervalle de température de réactions des différentes formulations ELO/AcDiC obtenus à $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

	$Q / \text{J.g}^{-1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pic} ($^{\circ}\text{C}$)	Intervalle de réaction ($^{\circ}\text{C}$)
R = 0,8	253 ± 6	143 ± 1	43 – 251
R = 1	233 ± 6	139 ± 1	46 – 218
R = 0,8 + 2-MI	228 ± 6	134 ± 1	48 – 215
R = 1 + 2-MI	212 ± 5	132 ± 1	44 – 191

Le début des réactions chimiques en DSC (**Figure 5, Tableau 2**) de chaque formulation se faisant aux alentours de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (scan à $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$), cela nous indique que la polymérisation pourrait se réaliser à température ambiante. Afin de vérifier cette hypothèse, les quatre formulations ont été préparées et laissées à la température du laboratoire (environ $20 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Des mesures en DSC ont ensuite été réalisées chaque jour, sur chacun des mélanges, et dans les mêmes conditions que celle de la **Figure 5** afin d'accéder aux chaleurs résiduelles de chaque formulation. Celles-ci ont été comparées aux valeurs de chaleur Q du **Tableau 2** afin de déterminer le pourcentage de polymérisation atteint jour après jour. Ces données sont présentées sous forme de graphe dans la **Figure 6** où les taux de conversion sont représentés en pourcent par rapport aux nombres de jours passés. Ce graphique confirme tout d'abord que la polymérisation s'amorce à température ambiante et que le taux de conversion croît rapidement en quelques jours pour les quatre mélanges ($> 60\%$ après deux jours). Cette figure montre également que la cinétique de réaction des mélanges avec catalyseur est plus lente à température ambiante. En effet, jusqu'à environ 7 jours, l'avancée des réactions des mélanges sans 2-MI est supérieure à ratio identique. La réaction passant par la formation d'un zwitterion en présence d'initiateur, le temps de formation de cet intermédiaire à température ambiante serait la cause du ralentissement dans les réactions. Concernant les ratios sans initiateur, R = 1 est celui qui réagit le plus rapidement à température ambiante durant les premiers jours. Ceci s'explique par le fait que les réactions privilégiées à de basses températures sont les estérifications (même sans la présence d'initiateur). Le ratio R = 1 étant celui contenant le plus de fonctions $-\text{COOH}$, les réactions sont donc majoritaires dans ce cas.

En revanche, au bout d'environ 7 jours, on s'aperçoit que chaque mélange atteint un stade quasi-identique où la réticulation n'évolue plus. La polymérisation de chacun s'arrête à $\sim 85 - 90\%$. Ce stade de la polymérisation peut être assimilé à la vitrification des résines

époxydes formulées¹². Les 10 à 15 % restant seraient donc des réactions secondaires qui demandent plus d'énergie pour pouvoir être réalisées (nécessité de chauffer).

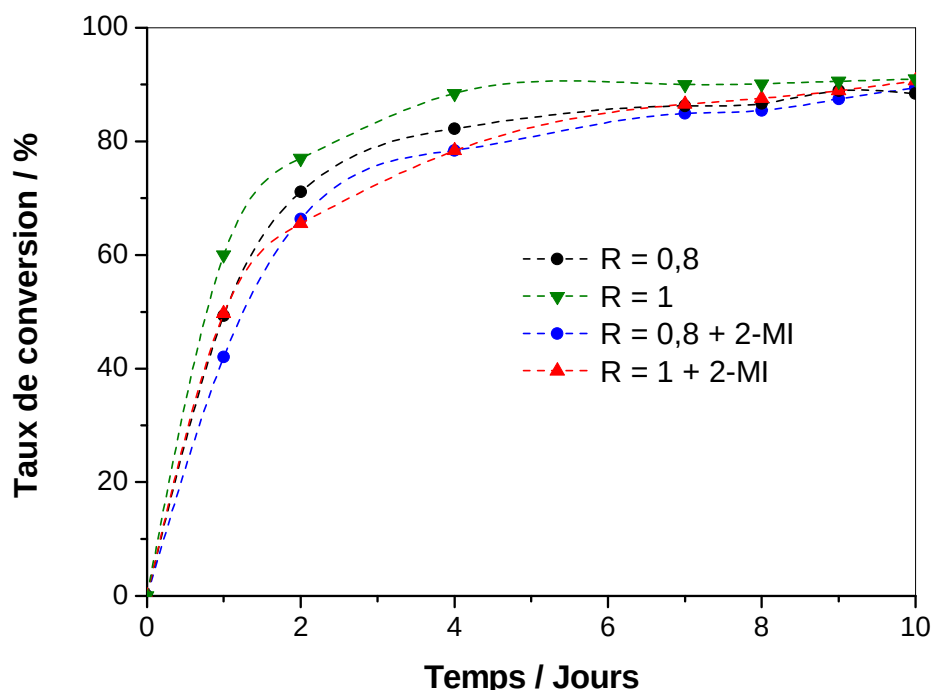


Figure 6 : Taux de conversion (en %) des différentes formulations ELO/AcDiC en fonction du temps et à température ambiante

II.3 Evolution de la structure du copolymère durant la polyaddition par spectroscopie FT-IR

II.3.1 Caractérisation des monomères de départ et du mélange à

t = 0

Afin de comprendre l'évolution structurale durant la copolymérisation entre ELO et AcDiC, des spectres infrarouges (IR) de chacun ont été enregistrés et comparés au spectre d'un mélange ELO/AcDiC/2-MI avec un ratio $R = 0,8$ non réagit. Les spectres sont présentés dans la **Figure 7** et les principaux pics sont reportés dans le **Tableau 3**. Pour ELO, les principales bandes des fonctions esters des triglycérides sont l'élongation $C=O$ de la fonction ester ($O=C-O-CH_2-$) à 1735 cm^{-1} , l'élongation $C-O$ de la liaison faisant parti de la liaison ester ($O=C-O-CH_2-$) à 1150 cm^{-1} et l'élongation $C-O$ du carbone en position α du groupement ester ($O=C-O-CH_2-$) à 1095 et 1115 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques des

groupements époxydes se trouvent à 792 et 820 cm^{-1} . Elles sont associées aux déformations « hors du plan » des C-H du cycle époxyde. Les liaisons éthers C-O-C des cycles époxydes se trouve à 1240 et 1260 cm^{-1} . On retrouve également les vibrations C-H du carbone en α de ces liaisons C-O-C à 814 et 846 cm^{-1} . Enfin deux autres bandes caractéristiques de ELO sont les elongations symétriques et asymétriques des C-H se trouvant sur les chaînes aliphatiques à 2920 et 2850 cm^{-1} .

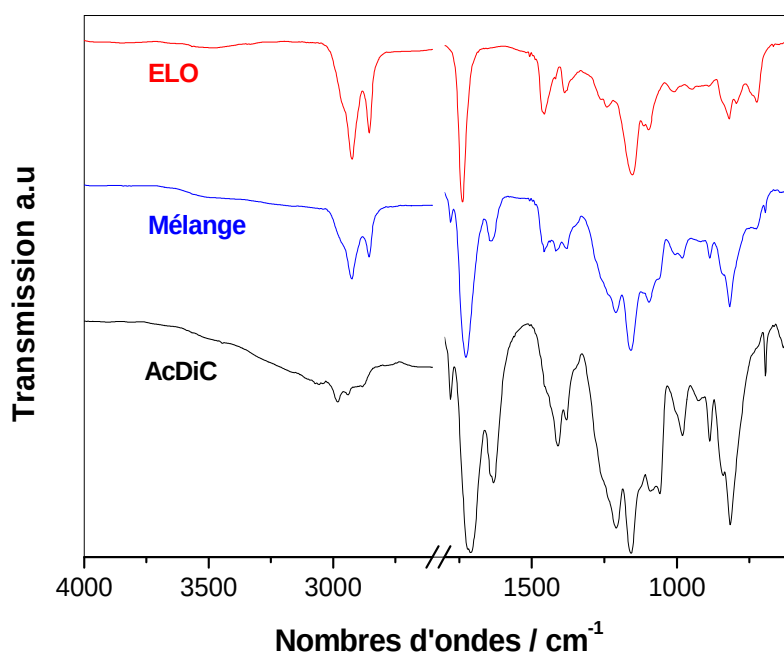


Figure 7 : Spectres IR des deux monomères de départ et du mélange ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8

Concernant le durcisseur AcDiC, plusieurs bandes importantes confirment sa structure. La première bande se trouve à 1703 cm^{-1} et caractérise l'elongation -C=O correspondant à la fonction ester formée par l'attaque du groupement hydroxyle du dipropylène glycol sur la fonction anhydride du MA. Une large bande, visible de 2400 à 3700 cm^{-1} , correspond à la fonction -OH du -COOH créée par l'ouverture de l'anhydride maléique. Enfin, l'elongation C=C à 1629 cm^{-1} et l'elongation C-O-C à $1060/1090\text{ cm}^{-1}$ confirmeraient qu'aucune réaction secondaire n'a eu lieu durant la synthèse. Par ailleurs, la synthèse n'est pas totale car une petite bande d'elongation -C=O correspondant à l'anhydride maléique est visible à 1780 cm^{-1} .

Tableau 3 : Assignements des principaux pics pour les spectres IR des réactifs ELO et AcDiC

Assignements	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
	ELO	AcDiC
Bande OH caractéristique de la fonction COOH		2400 à 3680
Elongation C-H de =CH		3052
Elongation C-H asymétrique CH ₂ , CH ₃	2920	2979
Elongation C-H symétrique CH ₂ , CH ₃	2850	2934
Elongation C=O du groupement ester / acide carboxylique	1735	1703
Elongation C=C		1629
Elongation C-H des chaînes aliphatiques	1455	
Déformation symétrique des CH ₃	1377 / 1386	1380 / 1408
Elongation C-O-C des cycles époxydes	1240 / 1260	
Elongation C-O du groupement ester (O-C=O)	1150	
Elongation C-O du groupement ester de ELO (O=C- O-CH₂)	1095/1115	
Elongation C-O du groupement ester de AcDiC (O=C- O-CH₂)		1060/1090
C-H « hors du plan » en α des C-O-C des époxydes		814/846
C-H « hors du plan » des cycles époxydes	793/820	
C-H « hors du plan » des chaînes aliphatiques	724	

II.3.2 Caractérisation du mélange ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8

La **Figure 8** montre l'évolution structurale suivie par spectroscopie FT-IR de la copolymérisation du mélange ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8. Afin de suivre au mieux cette évolution, les spectres IR ont été enregistrés sur des échantillons polymérisés suivant différentes isothermes en DSC à 90 °C de t = 0 (α = 0) à t = 180 minutes (α = 1). Les températures correspondant aux isothermes ont été choisies en accord avec le thermogramme DSC de réaction du mélange ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8 (**Figure 5**). En effet, il était important de fixer une température permettant à la polymérisation de se faire lentement tout en atteignant une conversion totale, dans le but d'évaluer au mieux les structures formées. Pour comparer quantitativement chaque évolution de bande, les spectres IR obtenus ont été normalisés entre 0 et 100 % de transmission. Nous avons choisi de fixer la bande à 1727 cm⁻¹ à une transmittance de 0. En effet, cette bande correspond à l'élongation -C=O des groupements présents dans ELO et AcDiC et son intensité n'a aucune raison d'être affectée durant la polymérisation.

La réticulation est confirmée par la consommation des bandes des fonctions acides dicarboxyliques à 3200 cm⁻¹ (**Figure 9**) et 887 cm⁻¹ (**Figure 8**) ainsi que par la diminution des bandes relatives aux époxydes à 846 cm⁻¹ et 820 cm⁻¹. Ces variations sont accompagnées par l'augmentation de la bande éther à 1060 cm⁻¹ formée par la co-

estérification entre les deux monomères (**Figure 8**). Il est important de signaler que les bandes liées aux cycles époxydes ne disparaissent pas complètement car des liaisons éthers au sein du polymère sont toujours présentes. En effet, celles-ci peuvent être dues aux liaisons éthers présentes dans AcDiC ou bien encore être formées par des réactions secondaires. D'ailleurs, nous pouvons voir que l'intensité d'une autre bande éther augmente à 984 cm^{-1} . En revanche, la diminution des bandes époxydes est liée directement à l'apparition de la bande à 3500 cm^{-1} (**Figure 9**). En effet, l'augmentation de l'intensité de cette bande est due à la formation de groupements hydroxyles créés par leur ouverture.

Un décalage de 5 cm^{-1} des elongations C=O est également visible (de 1727 à 1722 cm^{-1}) (**Figure 8**). Cette légère différence est due à la conversion des groupements C=O d'acides carboxyliques en groupements C=O d'esters. Enfin, la disparition de la bande C=O à 1780 cm^{-1} montre que l'anhydride maléique résiduel a été consommé au cours de la polymérisation.

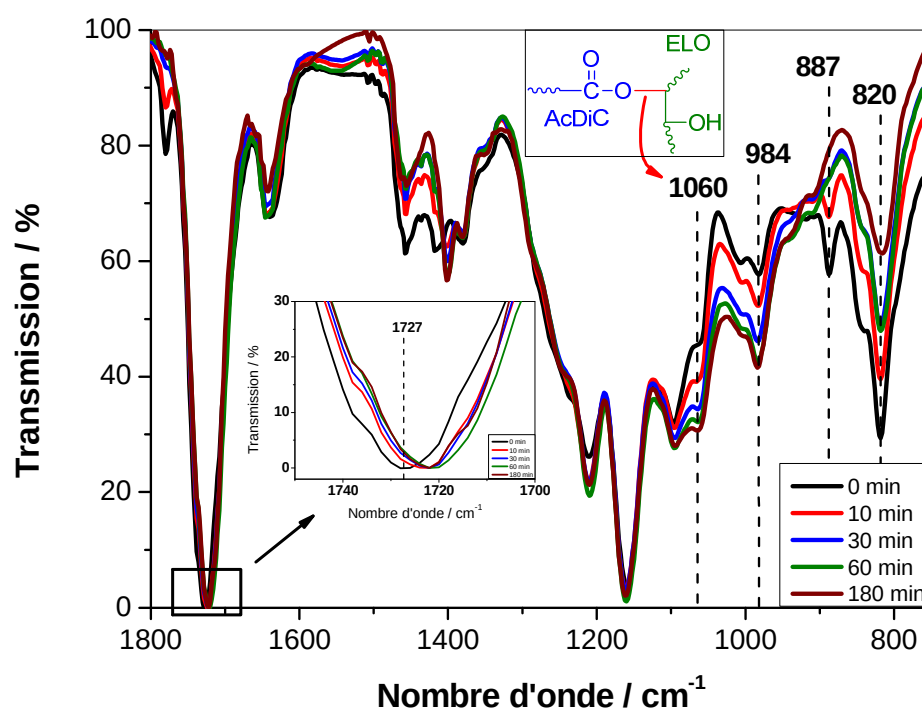


Figure 8 : Evolution de la réaction de polyaddition entre ELO et AcDiC par FT-IR

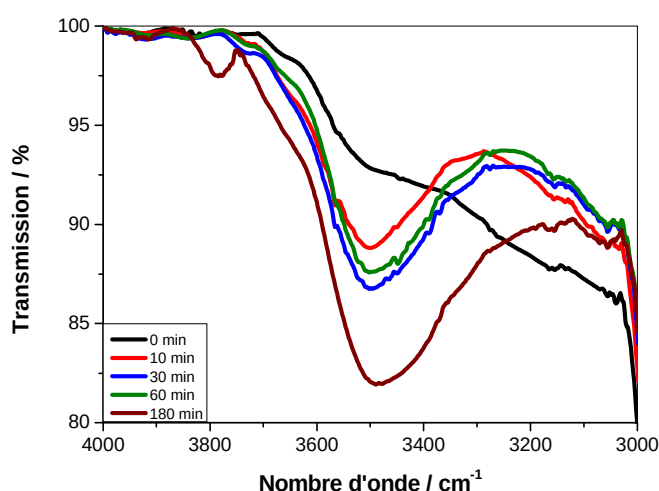


Figure 9 : Zoom entre 3000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} sur la consommation de la bande acide et sur la formation de la bande de groupements hydroxyles

II.4 Evolution structurale de la copolymérisation par RMN multi-dimensionnelle

II.4.1 Caractérisation des monomères de départ et du mélange à

t = 0

Afin de compléter l'étude de la réactivité entre les deux monomères, une étude RMN en deux dimensions a été réalisée. Comme pour l'IR, l'étude est réalisée sur un mélange ELO/AcDiC/2-MI avec un ratio $R = 0,8$. Afin de comprendre l'évolution des structures chimiques, la caractérisation des monomères de départ a été faite via des spectres de RMN 1D dans du DMSO-d_6 . Les structures chimiques des deux monomères avec la numérotation des positions sont données en **Figure 10**. Les spectres RMN sont présentés dans la **Figure 11** et la **Figure 12**.

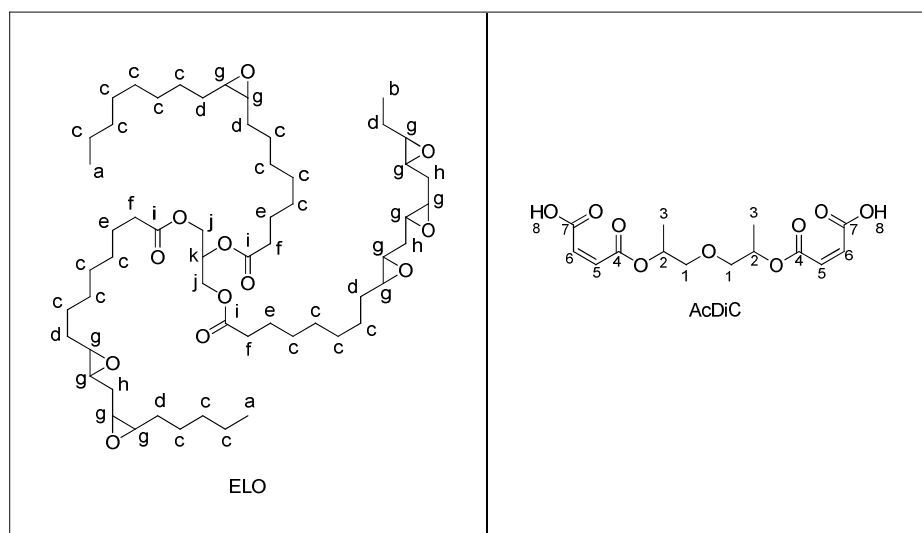


Figure 10 : Structures chimiques et numérotation des positions des protons et des atomes de carbone

Les signaux RMN de ELO ont été assignés en accord avec de précédentes études^{19,20,21,22} : 5,2 ppm (H_k) ; 4,0 - 4,3 ppm (H_j) ; 3,1 et 2,8 ppm (H_g) ; 2,3 ppm (H_f) ; 1,7 ppm (H_e) ; 1,8 ppm (H_h) ; 1,5 ppm (H_d) ; 1,2 et 1,4 ppm (H_c) ; 1 ppm (H_b) ; 0,9 ppm (H_a) pour le spectre 1H et 173,3 - 173,0 ppm (C_i) ; 69,6 ppm (C_k) ; 62,6 ppm (C_j) ; 54,1 - 58,0 ppm (C_g) ; 21,5 - 34,4 ppm (C_c , C_d et C_h) ; 11,2 - 14,8 ppm (C_a and C_b) pour celui du ^{13}C .

Concernant AcDiC, les déplacements chimiques 1H sont : 13,0 ppm (H_8) ; 6,4 ppm (H_6) ; 6,3 ppm (H_5) ; 5,0 ppm (H_2) ; 3,5 - 3,8 ppm (H_1) ; 1,0 - 1,2 ppm (H_3) ainsi que 167,3 - 167,6 ppm (C_7) ; 165,6 - 165,9 ppm (C_4) ; 132,1 - 132,8 ppm (C_6) ; 129,1 - 129,8 ppm (C_5) ; 73,4 - 74,0 ppm (C_1) ; 16,8 - 18,6 ppm (C_3) ; 70,6 - 71,4 ppm (C_2) pour les déplacements chimiques du ^{13}C . A noter que le dipropylène glycol, utilisé comme réactif dans la synthèse de AcDiC, peut être sous une forme isomère. En effet, le carbone C_3 peut se trouver sur la chaîne entre C_1 et C_2 . Ce carbone isomère à un déplacement chimique de 4,00 ppm pour la RMN 1H et de 67,8 - 68,4 ppm pour la RMN ^{13}C .

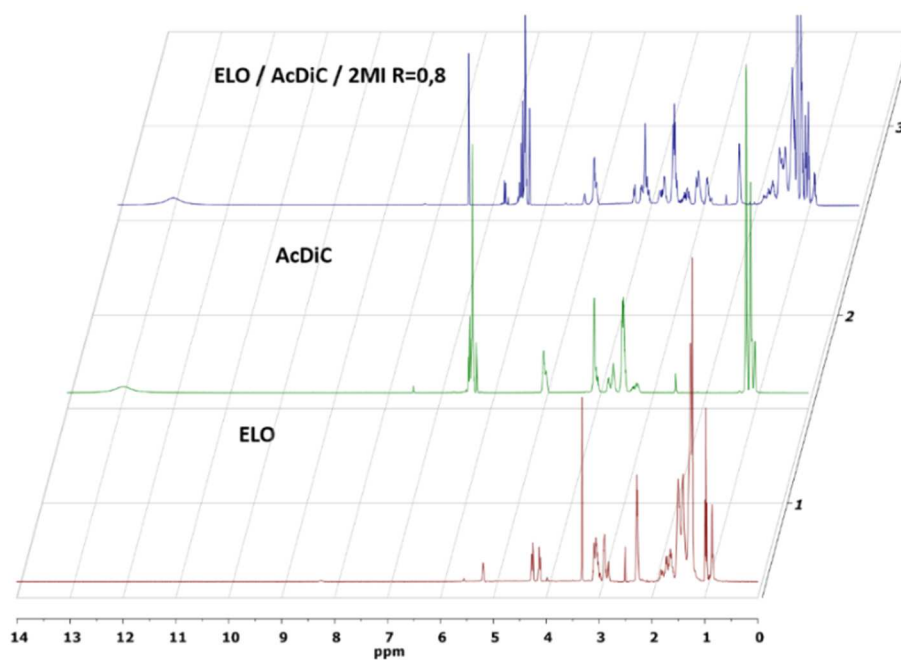


Figure 11 : RMN ^1H de ELO, de AcDiC et du mélange à $t = 0$

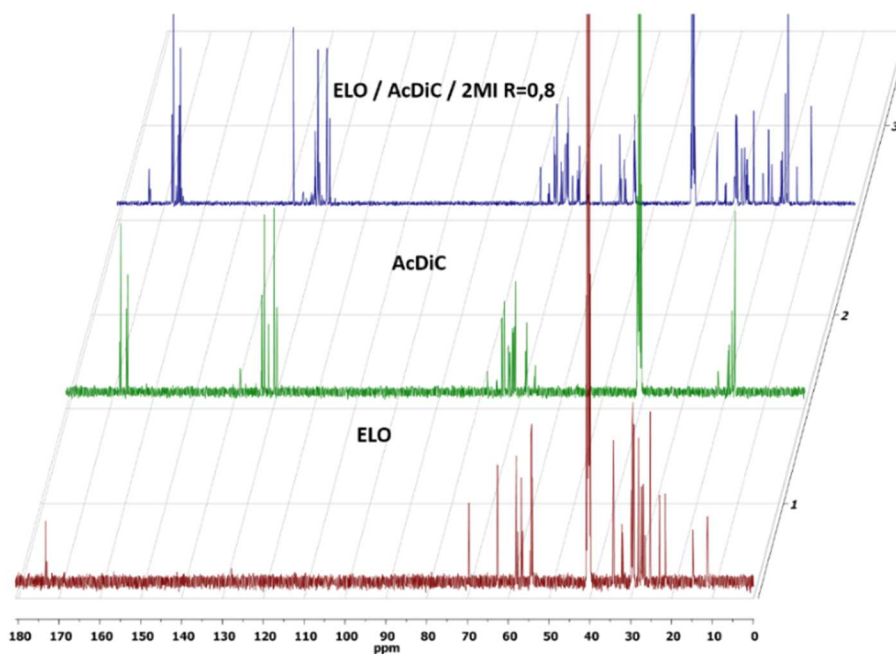


Figure 12 : RMN ^{13}C de ELO, de AcDiC et du mélange à $t = 0$

II.4.2 Evolution de la structure due à la copolymérisation

Les structures formées par la copolymérisation de ELO et AcDiC ont été suivies par RMN 2D de type HSQC. La RMN de type HSQC permet de faire les corrélations carbone-hydrogène en 1J . Cette technique donne donc la possibilité d'observer toutes les liaisons C-H du polymère et permet de comprendre leur environnement direct. L'échantillon a été préparé par agitation vigoureuse du mélange ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8 dans 50 % de DMSO- d_6 durant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Afin de déterminer les structures finales, l'échantillon a été chauffé à 70 °C durant 96 heures afin qu'il soit polymérisé. Le choix du solvant s'est porté sur le DMSO- d_6 car le polymère obtenu est suffisamment soluble dans ce solvant pour pouvoir être caractérisé.

La **Figure 13a** représente la cartographie HSQC du mélange à $t = 0$. Les principaux pics de ELO (en vert) et de AcDiC (en bleu) ont été assignés en fonction des déplacements énumérés en **section II.4.1**. L'anhydride maléique résiduel (7,4 ppm pour la RMN 1H et 138,0 ppm pour la RMN ^{13}C) et le 2-méthylimidazole (6,7 ppm pour la RMN 1H et 133 – 135 ppm pour la RMN ^{13}C) sont également visibles sur cette cartographie (déplacements correspondant aux liaisons C=C).

La cartographie représentant les structures après polymérisation est donnée dans la **Figure 13b**. Le changement le plus important observé est la disparition des pics C_g/H_g , dont les déplacements initiaux sont à 2,8 – 3,0 ppm pour la RMN 1H et 54,1 – 58,0 ppm pour la RMN ^{13}C (zone entourée sur la **Figure 13a**). Ces couples carbone-hydrogène correspondent aux groupements méthines constituant les groupements époxydes de ELO. Le déplacement chimique des nouveaux groupements méthines formés²² se trouve entre 3,3 et 4,6 ppm pour la RMN 1H et entre 70,0 et 85,0 ppm pour la RMN ^{13}C (zone encadrée en rouge sur la **Figure 13b**). Ces nouveaux déplacements confirment l'ouverture des cycles époxydes. Cette évolution est également accompagnée par un décalage des fonctions méthylènes en α des cycles époxydes (C_d/H_d et C_h/H_h), de 1,5 - 1,8 ppm à 1,3 - 1,5 pour 1H et de 11,2 - 14,8 ppm à 25,0 - 33,0 ppm pour ^{13}C .

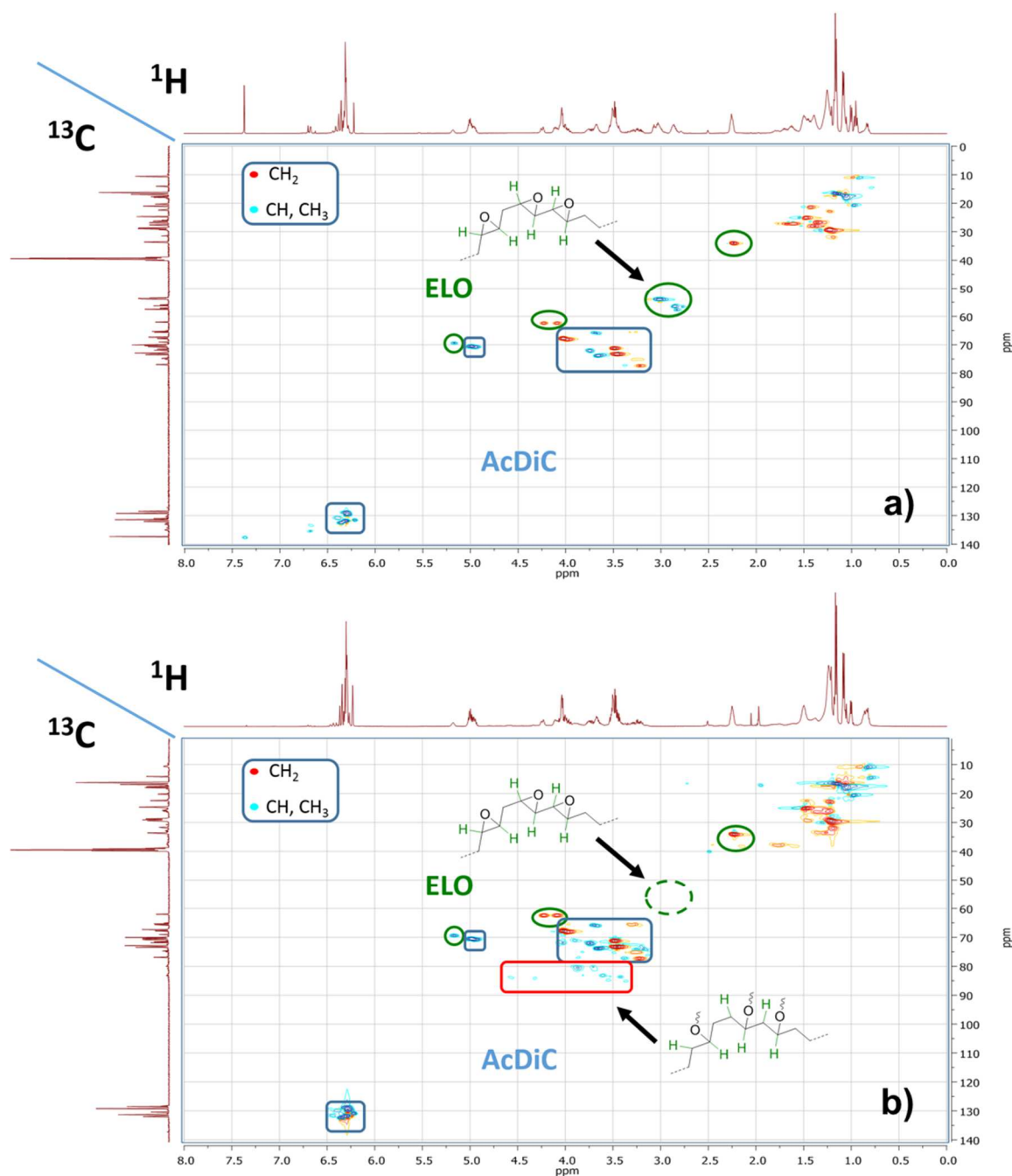


Figure 13 : RMN de type HSQC du mélange ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8. a) t = 0 b) t = 96h

La RMN de type HSQC permet également d'observer si aucune réaction secondaire n'a eu lieu durant la copolymérisation. Pour mettre en évidence cela, le méthine C_k/H_k a été utilisé comme référence et assigné à une intégrale de 1. Les intégrales des différentes fonctions réactives de ELO et de AcDiC sont rapportées dans le **Tableau 4**. On peut voir pour ELO que les intégrales des couples C_j/H_j et C_f/H_f ont la même valeur à t = 0 et t = 96 h. Il n'y a donc pas eu de transestérification au niveau des esters de triglycéride de ELO. Il faut noter

tout de même que les valeurs expérimentales sont légèrement plus faibles que les valeurs théoriques.

Tableau 4 : Valeur des intégrales des couples Carbone/Hydrogène en HSQC de fonctions époxydes (ELO) et acides dicarboxylique (AcDiC) à $t = 0$ et $t = 96$ h en prenant C_k/H_k comme référence

Couple Carbone/Hydrogène	Valeur de l'intégrale		
	$t = 0$	$t = 96$ h	théorique
C_j/H_j	3.5	3.6	4
C_f/H_f	4.7	4.7	6
C_2/H_2	9.4	9	8.8
$C_5/H_5 + C_6/H_6$	19.2	19.3	17.6

Par la même méthode, on peut également mettre en évidence si des réactions secondaires ont eu lieu sur la chaîne AcDiC. En effet, en utilisant à nouveau C_k/H_k comme référence, on s'aperçoit que les intégrales à $t = 0$ et $t = 96$ h de C_2/H_2 , de C_5/H_5 et de C_6/H_6 sont quasi-similaires (**Tableau 4**). Cela met en évidence l'absence de réactions de transestérification ou de réaction des doubles liaisons $C=C$ présentes sur la chaîne de AcDiC.

III. Analyse thermomécanique des matériaux

III.1 Préparation des échantillons

Les résines époxydes ont été synthétisées en vue de réaliser des mesures d'analyse mécanique dynamique (DMA), de traction et de thermogravimétrie (TG). Ces résines ont été produites en utilisant d'une part ELO comme monomère époxyde de départ et d'autre part ESO, afin de comparer l'influence du taux d'époxydes par molécule sur les propriétés thermomécaniques finales des matériaux. Dans les deux cas, AcDiC a été utilisé en tant que durcisseur. Pour chaque huile utilisée, des ratio R de 0,8 et de 1 ont été choisis et des matériaux avec et sans initiateur ont été réalisés. En effet, nous avons constaté que les réactions chimiques étaient différentes suivant le ratio et l'ajout d'un initiateur, il est donc intéressant de comparer l'influence de ces paramètres sur les propriétés finales des matériaux. Rappelons que l'initiateur de réaction pour les formulations ELO est le 2-MI, tandis que l'initiateur pour les mélanges ESO est la N,N-Diméthylbenzylamine (BDMA,

$T_f = -75\text{ °C}$, $M = 135.21\text{ g.mol}^{-1}$, pureté > 99 %, provenance de Sigma Aldrich). L'initiateur a dû être changé pour les polymères réalisés à partir de ESO car l'ajout de 2-MI ne permettait pas d'obtenir des matériaux entièrement réticulés. BDMA est un autre initiateur connu pour la réticulation des résines époxydes^{18,23,24}. De plus, des tests expérimentaux (DSC, formulations de matériaux) ont montré que la catalyse par BDMA était plus efficace pour obtenir des résines époxydes complètement réticulées. Dans chaque cas, le taux d'initiateur a été de 1 % par rapport à la masse totale du polymère. Le BDMA étant liquide, celui-ci a été incorporé à ESO par simple agitation magnétique. Le 2-MI, se trouvant à l'état solide à température ambiante, l'homogénéisation entre ELO et le 2-MI a été faite en chauffant le mélange quelques minutes à 80 °C sous agitation magnétique. Il s'agit là de la première étape du procédé de formulation des résines époxydes contenant un initiateur de réaction.

Ensuite, ELO et ESO n'ayant pas la même réactivité du fait du nombre différent de fonctions époxydes ainsi que de leurs positions différentes sur le triglycéride, les thermodurcissables ont donc suivi des cycles de réticulation légèrement différents.

- Pour ELO, les mélanges ont été chauffés 4 minutes à 65 °C sous agitation magnétique afin d'obtenir une formulation sans séparation de phases. Cette étape est primordiale afin d'obtenir des matériaux homogènes tant les viscosités de ELO et surtout de AcDiC sont importantes. Les formulations ont été ensuite placées dans des moules en silicone et chauffées dans une étuve à 150 °C durant 30 minutes puis à 180 °C durant 30 minutes également. Des tests DSC ont démontré que ce cycle de réticulation permettait de n'avoir aucune chaleur résiduelle, confirmant ainsi l'obtention d'une résine totalement polymérisée.
- Pour ESO, les formulations ont été chauffées sous agitation magnétique à 70 °C durant 20 minutes. Le temps de chauffe a été allongé ici en raison de la réactivité plus faible de l'huile époxydée (sites époxydes internes sur le triglycéride). Ce temps a également été allongé à cause de la plus grande différence de viscosité entre l'huile et AcDiC. Les formulations ont ensuite été placées dans le même type de moule en silicone et réticulées suivant 3 isothermes : 120 °C durant 1 heure, 150 °C durant 30 minutes, 180 °C durant 30 minutes. Pour cette résine également, des tests DSC ont démontré une polymérisation totale de la résine grâce à ce cycle de réticulation.

Enfin, les thermodurs synthétisés ont été comparés à des polymères obtenues à partir de 100 % d'huile végétale époxydée. En effet, il est possible de réticuler une huile époxydée uniquement par des réactions d'homopolymérisations (deux cycles époxydes réagissant entre eux), mais cette polymérisation est lente et nécessite de longues isothermes. Afin d'obtenir la réticulation de ELO, une isotherme de 24 heures à 180 °C a été effectuée. Pour ESO, une isotherme de 24 heures à 200 °C fût nécessaire. Ces cycles de polymérisation ont également été effectués en TGA sur ces huiles et ne montre aucune dégradation de celles-ci.

Les huiles ont été réticulées dans un moule en silicone pour les analyses de DMA et de TGA. Concernant la traction, seul les formulations huiles époxydées / AcDiC / initiateur ont été évaluées. Celles-ci ont été réticulées dans des moules en acier de dimension 125 x 115 x 2 mm (hauteur x largeur x épaisseur) afin d'obtenir une épaisseur toujours constante pour que les tests mécaniques soient comparables. Les homopolymères n'ont pas été réalisés pour ce test mécanique car les réactions de type homopolymérisation ne sont pas possible entre les deux plaques d'acier. Nous pensons que l'oxygène est indispensable pendant la réticulation afin d'activer les réactions des cycles époxydes dans ce cas précis.

Visuellement, les copolymères ELO et ESO synthétisés sont de couleurs jaunes, avec un ton plus clair pour ESO, tandis que les homopolymères sont ambrés. Ce changement de couleur est dû à l'exposition beaucoup plus longue de l'huile seule à hautes températures.

III.2 Analyse mécanique des copolymères ELO/AcDiC et ESO/AcDiC

Afin de comprendre le rôle des différents paramètres influençant tant les mécanismes réactionnels que les phénomènes physico-chimiques se déroulant lors de la polyaddition, plusieurs facteurs ont été étudiés. En considérant le ratio, l'effet de l'initiateur, ou encore le type d'huile, les propriétés mécaniques obtenues par DMA des différents polymères vont être présentées pas à pas. Dans un premier temps, les systèmes ELO seront discutés. Ensuite, ces systèmes seront comparés à ceux composés de ESO. Le **Tableau 5**, proposé en fin de cette **section II.2**, récapitule les valeurs significatives de tous les résultats des mesures DMA réalisées.

III.2.1 Analyses par DMA des thermodurs ELO/AcDiC

III.2.1.1 La transition vitreuse. Etude des propriétés de -50 à 75 °C

La **Figure 14a** représente, de l'état vitreux jusqu'à l'état caoutchoutique, l'évolution du module élastique (E') en fonction de la température des différents matériaux à base de ELO et de AcDiC. La **Figure 14b** montre le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) correspondant à la relaxation α de chaque polymère. Cette relaxation est importante en DMA car elle est assimilée à la transition vitreuse (T_g) et donne une indication directe sur les propriétés mécaniques des matériaux²⁵. Suivant le ratio et la présence de 2-MI, la relaxation α est différente. Pour les thermodurcissables préparés sans initiateur, le pic de la relaxation α est relativement large, non symétrique, et l'épaulement à environ 4 °C montre que les polymères finaux ne sont pas homogènes. Plus précisément, il n'y a pas une homogénéité des mouvements coopératifs entre les chaînes principales des polymères réticulés. Cela traduit un éventuel double réseau ou plusieurs micros domaines, composés de chaînes plus courtes au sein des matériaux. De plus, les épaulements des deux copolymères se trouvent dans la même gamme de température que le pic de $\tan \delta$ de l'homopolymère de ELO. Ce dernier étant uniquement formé par des réactions d'homopolymérisations et d'éthérifications, l'épaulement dans les pics de $\tan \delta$ des deux copolymères serait donc dû à un nombre important de ces réactions durant la réticulation. Ce résultat est en accord avec la partie réactivité de ce chapitre qui précise qu'en l'absence d'initiateur, les réactions secondaires sont en compétition avec les réactions d'estérification. En revanche, en présence de 2-MI, le pic de $\tan \delta$ est à la fois plus fin et plus symétrique. On peut donc conclure que l'apport d'un initiateur de réaction rend les réactions chimiques plus sélectives.

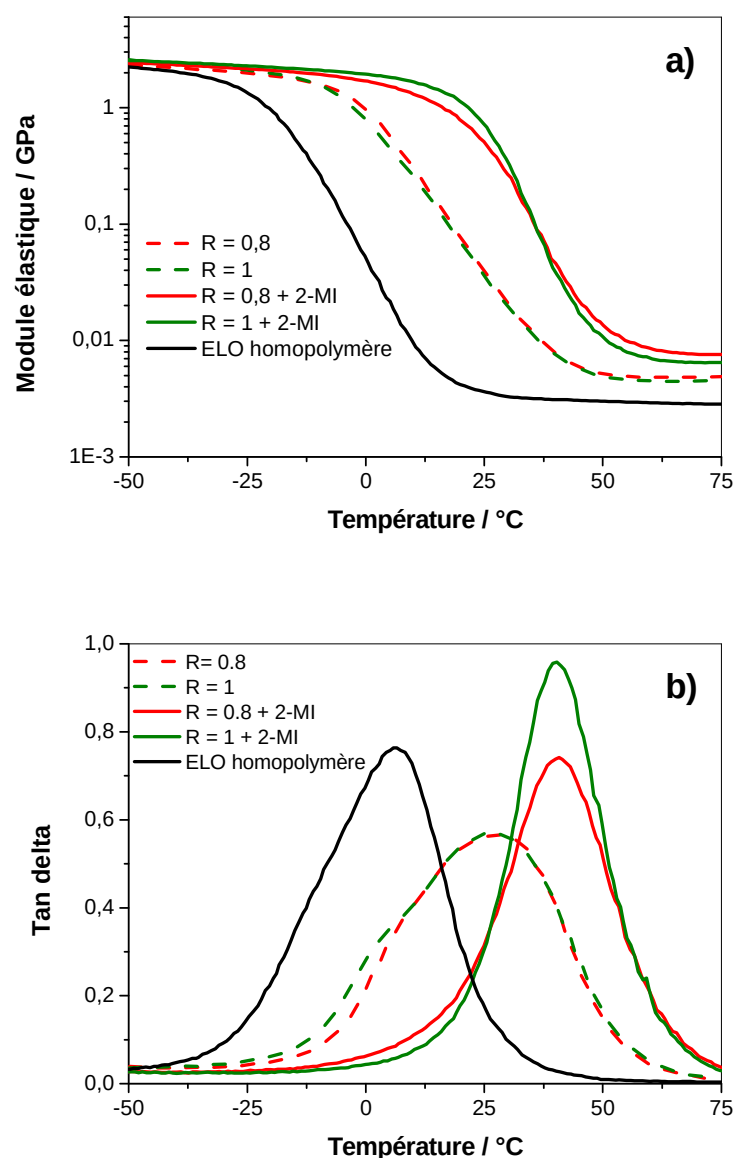


Figure 14 : a) Module élastique (E') en fonction de la température des différents systèmes ELO/AcDiC et b) courbes de $\tan \delta$ correspondantes

Concernant les valeurs de T_α (température au sommet du pic de la transition α) de chaque copolymère préparé sans initiateur, celles-ci sont aux alentours de la température ambiante. Les matériaux ainsi obtenus sont donc souples. Ces valeurs de T_α sont similaires⁶ ou supérieures^{3,8} par rapport à d'autres systèmes huiles végétales / acide dicarboxylique. Cependant, des différences de valeurs de T_α existent d'un matériau à l'autre. La T_α obtenue pour les matériaux sans initiateur est de 27 °C, alors que la T_α des matériaux avec initiateur est à 41 °C. En présence de 2-MI, les réactions d'estérifications étant favorisées par rapport

aux réactions d'éthérifications (et d'homopolymérisations), la valeur de T_g est plus haute du fait de la rigidité plus importante de la liaison ester par rapport à la liaison éther. En revanche, ce qui est plus surprenant est que, malgré la variation du ratio, la valeur de T_g soit la même à systèmes identiques (c'est-à-dire avec ou sans 2-MI). Généralement, il est plus commun d'avoir une T_g supérieure dans les matériaux en excès d'époxydes car une fois les réactions principales faites, l'excès va permettre la densification du réseau par réalisation d'un plus grand nombre de réactions secondaires.

Si ce phénomène n'est pas visible par rapport à la valeur de T_g , il l'est, en revanche, en regardant l'amplitude du pic de $\tan \delta$ pour les matériaux initiés par le 2-MI. En effet, la hauteur du pic du ratio 0,8 est plus faible par rapport au ratio 1 (respectivement 0,74 et 0,76). Cette hauteur plus faible, combinée à l'aire du pic moins grande, signifie que le matériau a subi une relaxation moins importante et met donc en évidence une densité de réticulation plus élevée. Les réactions étant moins sélectives pour les matériaux sans 2-MI, ce phénomène n'est pas observé. Ces deux pics sont quasiment superposés (**Figure 14b**). Nous observons cependant un épaulement à 4 °C plus important pour le matériau ELO/AcDiC R = 1, ce qui indique que le nombre d'éthérification a été plus important dans ce copolymère.

Ces différences de densité de réseau se traduisent directement sur les modules visibles en **Figure 14a**. En effet, un écart des valeurs de modules dans l'état caoutchoutique est visible. On peut voir par exemple que le plateau caoutchoutique du ratio 0,8 est légèrement supérieur au ratio 1. Ceci indique une densité de réticulation supérieure.

En conclusion, nous constatons que l'utilisation de 2-MI permet de synthétiser des matériaux avec un réseau plus dense. Ces résultats mettent également en évidence que l'ajout du durcisseur et de l'initiateur à ELO permet d'augmenter significativement le module élastique ainsi que la température de transition vitreuse du matériau final.

III.2.1.2 Les transitions sous-vitreuses. Etude des propriétés de -150 °C à -50 °C

A plus basses températures, les courbes de $\tan \delta$ mettent en évidence des variations de structure plus complexes (**Figure 15**). De par leur homogénéité, les matériaux avec 2-MI sont les plus intéressants et seulement les transitions de ces derniers ont été étudiées. Le premier constat que nous apporte cette figure est que ces transitions sont beaucoup plus

faibles que la transition α . De plus, leurs différences d'intensité confirment plusieurs hypothèses émises sur la réactivité chimique et permettent également de confirmer les conclusions obtenues à partir des données DMA de la **Figure 14**.

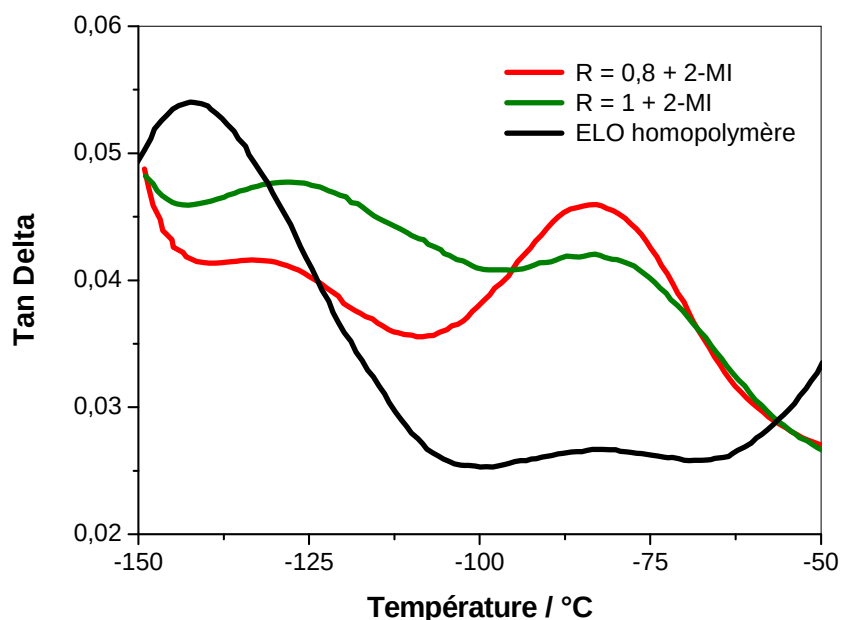


Figure 15 : Tan δ des différents systèmes ELO/AcDiC entre -150 °C et -50 °C

Une première transition, appelé transition γ est visible de -150 °C jusqu'à environ -100 °C. Cette transition est associée aux rotations des groupements latéraux hydroxyles, qui sont créées par l'ouverture des cycles époxydes¹³. Ces groupements -OH sont un facteur très important jouant sur les distances entre les chaînes macromoléculaires, comme schématisé sur la **Figure 16**. On pourrait interpréter que plus la transition γ est faible, moins ils y a de groupements -OH au sein du matériau. Cela signifie aussi qu'un plus grand nombre de réactions secondaires ont été réalisées au sein du polymère durant la réticulation. La transition γ étant moins intense pour le ratio $R = 0,8$, cela confirme qu'un plus grand nombre de réactions secondaires sont produites dans ce matériau durant la polymérisation.

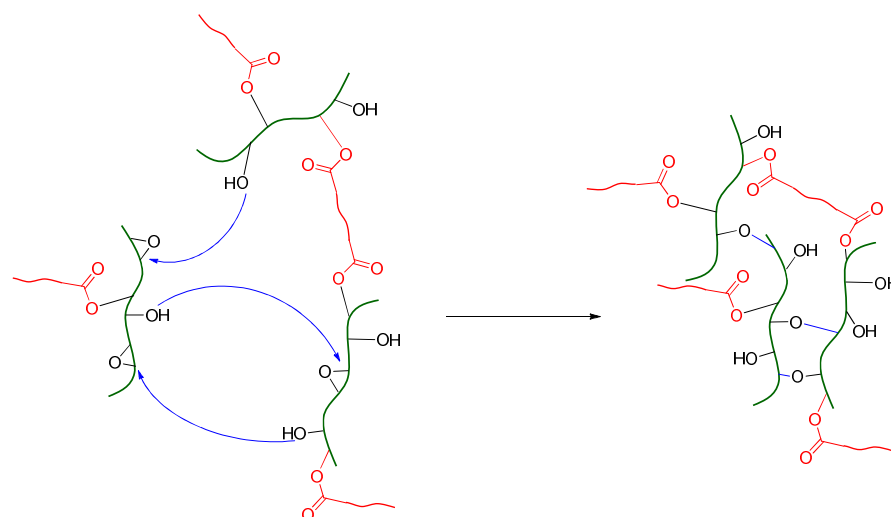


Figure 16 : Représentation schématique (en vert les chaînes triglycérides de ELO, en rouge celles de AcDiC) mettant en évidence les distances entre les chaînes polymères et l'effet de leurs rapprochements dues aux réactions d'éthérifications

Enfin, une transition β , dont les sommets (T_β) se trouvent entre $-85\text{ }^\circ\text{C}$ et $-82\text{ }^\circ\text{C}$, est observée pour les trois matériaux. Comme pour la transition γ , cette relaxation est très faible en comparaison avec la relaxation α mais sa position par rapport à la température ambiante indique que les copolymères finaux sont ductiles²⁵. Cette transition β est associée aux mouvements locaux des chaînes polymères²² et plus particulièrement aux ponts éthers formés par les groupements hydroxyles²⁶. La transition β peut-être donc liée à la transition γ et plus précisément aux nombres d'éthérifications. En effet, pour le ratio 0,8, l'évolution de ces deux transitions montre que lorsque le nombre d'éthérification augmente (diminution des groupements hydroxyles et donc de la transition γ), la valeur de la transition β augmente. On remarque que la tendance est inversée pour le ratio 1. Donc, les mouvements locaux des chaînes polymères sont dus aux réactions d'éthérifications. Ceci explique que cette relaxation est plus intense pour le ratio 0,8. Dans l'homopolymère ELO peu d'éthérifications ont lieu, en conséquence la transition β est très faible.

III.2.2 Analyses par DMA des thermodurs ESO/AcDiC

L'étude des copolymères synthétisés à partir de ELO, a montré que les matériaux utilisant un initiateur de réaction sont les plus intéressants de par leurs homogénéités et leur mécanisme de réaction plus facile à maîtriser. Ainsi, dans le cas des matériaux avec ESO, seuls les copolymères réalisés avec un initiateur de réaction ont été caractérisés

mécaniquement. Ici également, un matériau fait à partir de 100 % de ESO, a été utilisé comme référence (homopolymère ESO) afin de faire un comparatif avec les matériaux synthétisés. Les trois différentes mesures DMA, réalisées entre -150 et 75 °C, ainsi que les courbes de $\tan \delta$ correspondantes sont présentées dans la **Figure 17**.

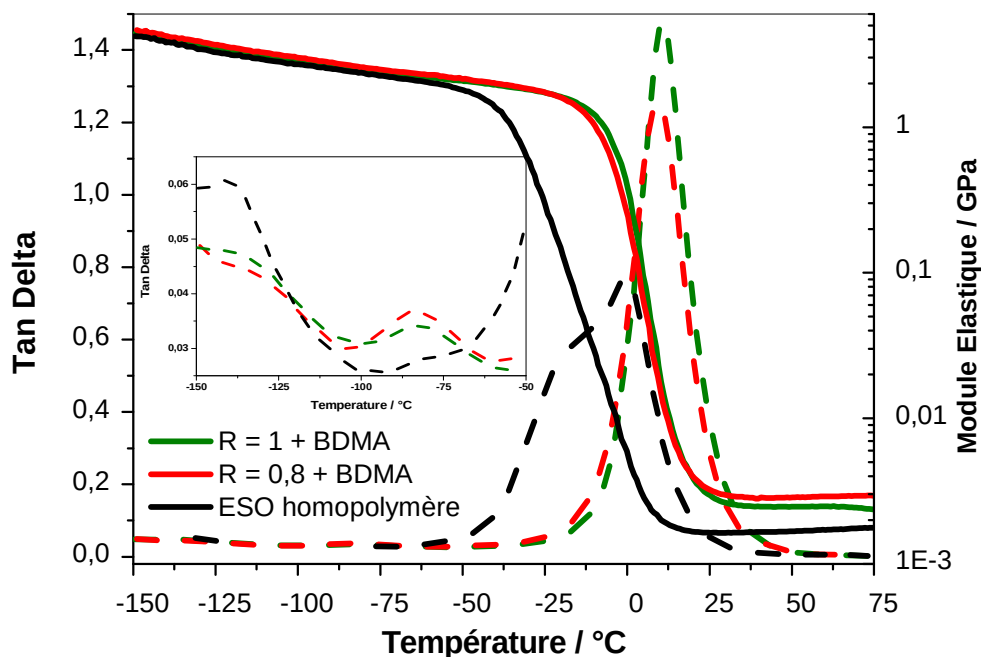


Figure 17 : Module élastique et $\tan \delta$ des copolymères réalisés à base de ESO et en présence de BDMA. En insert : zoom sur les transitions γ et β

La première constatation que nous pouvons faire est que les T_α des matériaux contenant ESO sont inférieurs à ceux élaborés à partir de ELO. Ceci est logique en raison du plus faible nombre de sites époxydes par triglycéride dans ESO. Concernant les transitions α des copolymères, les mêmes conclusions que pour les copolymères ELO/AcDiC/2-MI peuvent être tirées. Ici encore nous pouvons voir une T_α identique pour les deux copolymères et une hauteur de pic supérieure dans le cas du ratio stœchiométrique. En revanche, la forme de pic de la transition α de l'homopolymère ESO est bien différente. Si le sommet du pic de ESO se trouve à une température légèrement plus basse que l'homopolymère ELO, un épaulement important est visible à -20 °C. Cette forme particulière de pic est due à un nombre de réaction plus faibles via les sites hydroxyles formés. La plus faible densité de site époxydes, et leurs positions internes sur le triglycéride, induit directement une diminution de réactivité. Il en résulte donc des longueurs de chaînes

polymères beaucoup plus diverses entraînant la création d'un second réseau au sein du polymère final. Cette hypothèse se confirme au vue des transitions γ et β de l'homopolymère ESO (en insert de la **Figure 17**). L'amplitude de la transition γ est supérieure que celle de son homologue ELO alors que la transition β est quasiment inexistante.

Le même constat est fait pour les transitions γ et β des copolymères synthétisés. La transition β des copolymères est tout de même plus marquée que dans l'homopolymère. La présence d'initiateur a permis de réaliser un peu plus de réactions d'éthérifications. Cependant, cette transition est plus faible dans les deux cas en comparaison de la transition γ . La différence du nombre de sites époxydes par triglycérides entre ELO et ESO est faible (seulement 1.6) mais les époxydes étant la base des réactions chimiques, le nombre de réactions va être diminué, entraînant une densité de réticulation plus basse. Cela conduit à la formation de matériaux très différents mécaniquement. Cette densité de réticulation joue sur la valeur de T_α des matériaux mais également sur l'amplitude de la transition α . En effet, la plus faible densité de polymérisation conduit à une hauteur de pic intrinsèque plus élevée. Il en résulte un sommet de pic plus haut d'environ 40 % pour les matériaux synthétisés à partir de ESO. En revanche, la largeur de pic reste du même ordre. Enfin, la densité de réticulation à une répercussion sur le module élastique des matériaux. Par rapport à ELO, il chute de 32 % pour l'homopolymère et de 62 % pour les copolymères dans l'état caoutchoutique.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des valeurs du module élastique dans l'état caoutchoutique, les températures aux sommets des pics de transitions et la valeur de l'amplitude du $\tan \delta$

		Module élastique à 75 °C (MPa)	Température au sommet des transitions (°C)				Hauteur de pic au maximum du tan δ
			T_γ	T_β	T_α	T_α'	
ELO	Homopolymère	2.8	-142	-82	6	-	0.76
	R = 0,8 + 2-MI	7.6	-133	-83	41	-	0.74
	R = 1 + 2-MI	6.5	-127	-85	41	-	0.96
	R = 0,8	4.9			27	4	0.57
	R = 1	4.5			27	4	0.57
ESO	Homopolymère	1.8	-141	-80	0	-20	
	R = 0,8 + BDMA	2.9	-142	-84	9	-	1.25
	R = 1 + BDMA	2.4	-142	-82	11	-	1.48

III.3 Analyse mécanique des copolymères ELO/AcDiC et

ESO/AcDiC par tests de traction

Afin de compléter la caractérisation mécanique des résines époxydes synthétisées à partir de ELO et de ESO, des tests de tractions ont été effectués sur les copolymères formulés à partir de AcDiC et d'initiateur de réaction. La **Figure 18** montre les courbes contrainte-déformation des polymères ELO/AcDiC/2-MI et ESO/AcDiC/BDMA pour un ratio de 0,8 ou de 1 tandis que le **Tableau 6** répertorie les valeurs caractéristiques de chacun. Par ces résultats, nous nous apercevons que suivant le choix de l'huile, la réponse mécanique des polymères est très différente : les valeurs de module de Young, de contrainte et d'élongation à la rupture de chacun sont supérieures pour les copolymères ELO par rapport aux copolymères ESO. Ceci met une nouvelle fois en évidence que la densité de réticulation, et plus précisément le nombre de cycles époxydes présent par triglycéride, influe énormément sur la résistance mécanique de la résine formée. Toutefois, il faut rester prudent sur cette hypothèse car les différences peuvent également être expliquées par les différents états viscoélastiques des copolymères. En effet, par rapport aux valeurs de T_g évalués en DMA ainsi qu'à la température du laboratoire durant les essais de traction (environ 20 °C), les copolymères synthétisés à partir de ESO sont quasiment à l'état caoutchoutique, alors que les copolymères ELO se trouvent dans le domaine de la transition vitreuse.

Concernant les courbes de tractions de ELO, on peut observer que le ratio joue également un rôle déterminant. En concordance avec les résultats de DMA, où de légères différences mécaniques montraient une densité de réticulation plus importante pour le ratio 0,8, les tests de tractions montrent que le ratio 1 a une résistance mécanique ainsi qu'une ductilité supérieure. Ce constat est surprenant car en général les réactions secondaires plus nombreuses du ratio 0,8 permettent d'obtenir des matériaux pouvant endurer des forces plus grandes que le ratio 1. Cela n'est pas le cas ici, car les valeurs de contrainte à la rupture et de module de Young sont supérieures dans le cas du ratio stoechiométrique. On voit tout de même que la résistance mécanique du ratio 0,8 est supérieure au ratio 1 à partir de 30 % d'élongation (croisement des courbes) et ce jusqu'à sa rupture. Par contre, concernant le ratio 1 du polymère ELO, un phénomène particulier se produit avec la ré-augmentation de la pente de la courbe du ratio 1 à partir de 50 % d'élongation. Ceci est caractéristique d'un matériau ductile. La densité de réticulation étant légèrement plus faible dans ce matériau,

les chaînes polymères pourraient se réorganiser sous la contrainte. Cela permettrait au polymère d'augmenter sa déformation et son élongation à la rupture durant l'étirement. Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec la DMA car celle-ci montre un pic de T_α plus haut et également une aire plus importante pour le ratio 1, ce qui indique que ce polymère possède une relaxation plus importante et peut donc subir une élongation plus grande.

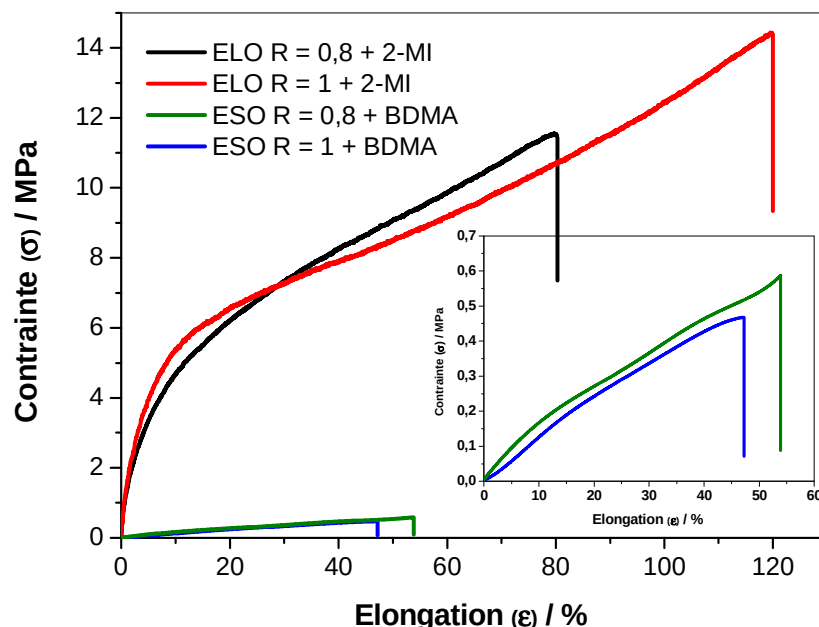


Figure 18 : Tests de traction des matériaux à base de ELO/AcDiC et ESO/AcDiC synthétisés en présence d'initiateur de réaction. En insert est donné un agrandissement des deux courbes des copolymères ESO/AcDiC

En revanche, pour les résines formées à partir de ESO, la tendance est inversée avec des valeurs de modules, de contrainte et d'élongation à la rupture légèrement supérieures dans le cas du ratio 0,8. Les réactions secondaires réalisées en plus grands nombres semblent favoriser un matériau légèrement plus résistant à la déformation. Néanmoins, les valeurs d'élongations restent relativement élevées et sont du même ordre que d'autres polymères réalisés à partir de la même huile²⁷. Quant aux valeurs de module et de contrainte à la rupture, les résultats obtenus sont également similaires à d'autres résines époxydes réalisées à partir de ESO⁷.

Tableau 6 : Modules de Young, contrainte à la rupture et élongation à la rupture des résines époxydes réticulées avec initiateur

		Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
ELO	R = 0,8	285.4 ± 6.9	11.32 ± 0.61	80.9 ± 4.8
	R = 1	364.0 ± 8.4	14.70 ± 0.35	117.1 ± 8.6
ESO	R = 0,8	1.32 ± 0.04	0.63 ± 0.05	51.6 ± 1.7
	R = 1	1.20 ± 0.03	0.47 ± 0.05	48.7 ± 3.4

III.4 Analyse de la stabilité thermique des copolymères synthétisés à partir de ELO et de ESO

La stabilité thermique de chacune des résines époxydes caractérisée dans ce chapitre a été évaluée par thermogravimétrie (TG) sous un flux d'air régulier de 50 mL.min⁻¹. Les courbes TGA des polymères thermodurcis à partir de ELO sont présentées en **Figure 19** tandis que celles réalisées à partir de ESO sont présentées en **Figure 20**.

III.4.1 Thermogravimétrie (TG) des matériaux à base de ELO

Le processus de dégradation thermique peut être divisé en plusieurs étapes. L'étape la plus significative de dégradation des copolymères commence entre 300 et 360° C (**Figure 19b**). Cette étape est associée aux ruptures des liaisons esters créées au cours de la polymérisation entre les cycles époxydes et les fonctions acides carboxyliques ainsi qu'aux liaisons éthers formées par les réactions secondaires. On remarque que la perte de masse est plus faible et plus lente durant cette étape par rapport au copolymère. Les valeurs reportées dans le **Tableau 7** montrent une T_{10} % supérieure de 20 à 35 °C pour l'homopolymère ELO. Ce résultat s'explique par le fait que dans ce polymère, seules les réactions conduisant à des liaisons éthers sont produites. Les liaisons éthers étant plus stables thermiquement que les liaisons esters, nous observons que cette perte de masse est décalée à de plus hautes températures. De plus, la dégradation thermique des copolymères en quantité stœchiométrique démarre à plus basses températures. En effet, la **Figure 19** met en évidence que les courbes des ratios 1 sont légèrement en dessous entre 200 °C et 300 °C. Les liaisons esters étant plus nombreuses au sein de ces polymères, ceci confirme que la dégradation démarre par la rupture de ces liaisons.

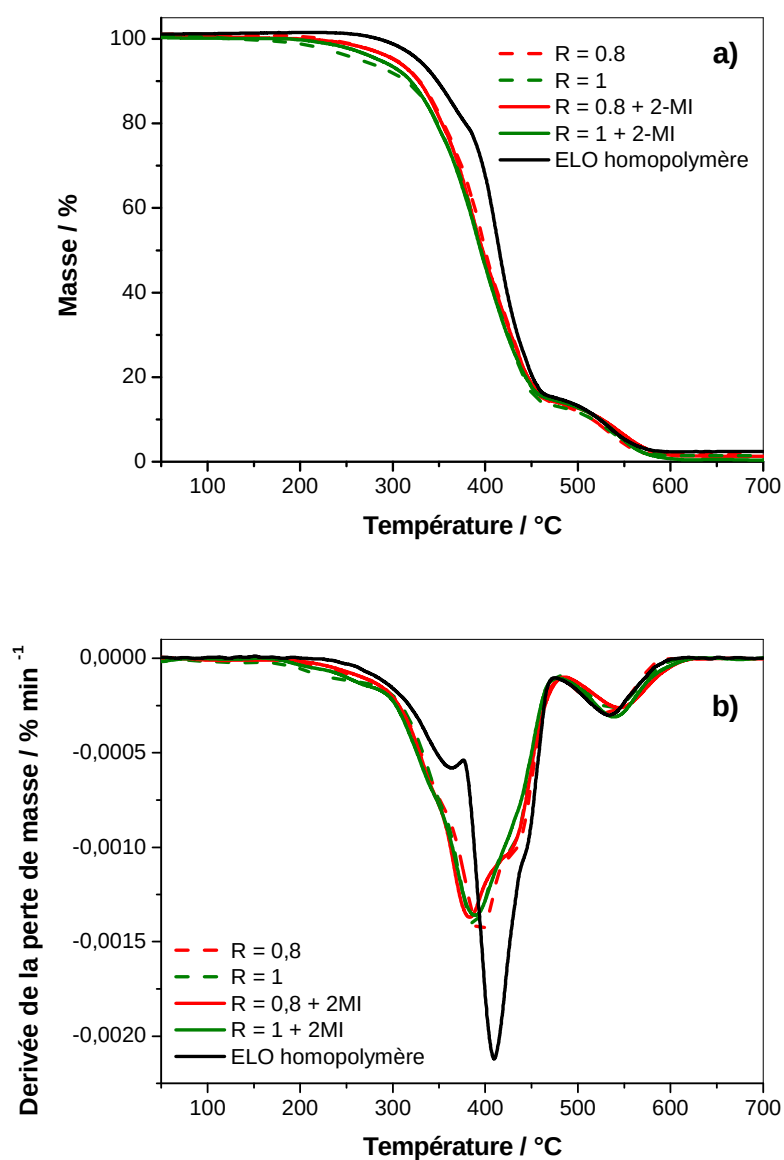


Figure 19 : Analyse thermogravimétrique des polymères réalisés à partir de ELO. a) Perte de masse en pourcentage et b) dérivée de la perte de masse

Après cette perte de masse propre à la dégradation des liaisons esters formées dans les copolymères lors de la polyaddition, suivent trois autres étapes de dégradation qui sont plus difficiles à mettre en évidence. Si la cinétique de dégradation est quasiment la même pour les copolymères, celle de l'homopolymère ELO est toujours légèrement décalée vers de plus hautes températures. La dégradation de ce dernier s'accélère cependant à partir de 375 °C pour rejoindre les courbes des copolymères à 475 °C et terminer par une dernière étape identique pour tous les polymères.

Tableau 7 : Valeurs des températures de dégradation à 10 % de perte de masse ($T_{10\%}$) de chaque copolymère synthétisé à partir de ELO

	Homopolymère	R = 0,8	R = 1	R = 0,8 + 2-MI	R = 1 + 2-MI
$T_{10\%}$ (°C)	348	329	315	329	320

On peut conclure que les quatre thermodurs synthétisés présentent une résistance thermique élevée. Les températures de dégradation évaluées à 10 % de perte de masse ($T_{10\%}$) (regroupées dans le **Tableau 7**) des copolymères ELO/AcDiC sont du même ordre. On remarque tout de même que les formulations R = 0,8 ont une stabilité thermique légèrement supérieure.

Ces températures de décomposition thermique sont du même ordre que d'autres systèmes à bases d'huiles végétales époxydées combinés à des acides dicarboxylique³ ou des alcools²². Elles sont également du même ordre que des systèmes d'huiles végétales époxydées / anhydrides²⁸ qui présentent pourtant des T_g bien plus hautes (> 130 °C). La stabilité thermique de ces matériaux est également intéressante car elle se trouve dans la même gamme de température de systèmes époxydes à bases de DGEBA^{4,15,29,30}.

III.4.2 Thermogravimétrie (TG) des matériaux à base de ESO

En analysant les pertes de masse des trois polymères réticulés à partir de ESO (**Figure 20**), nous nous apercevons que, comme pour ELO, l'homopolymère ESO présente une stabilité thermique supérieure, jusqu'à 450 °C, avec une valeur de la $T_{10\%}$ (**Tableau 8**) quasi identique à celle de l'homopolymère ELO (347 °C). En revanche, l'utilisation d'un ratio 1 pour cette huile conduit à des copolymères ayant une stabilité thermique supérieure. On s'aperçoit même que le copolymère ESO/AcDiC/BDMA R = 1 ($T_{10\%} = 330$ °C) a une stabilité thermique identique à ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8 alors que ce dernier a une chimie de réticulation différente et des propriétés mécaniques nettement supérieures. Concernant le polymère ESO/AcDiC/BDMA R = 0,8, sa stabilité thermique est légèrement inférieure ($T_{10\%} = 311$ °C) à cause d'une étape de dégradation visible seulement pour ce copolymère entre 150 et 300 °C. Ce phénomène pourrait être assimilé, comme pour les copolymères ELO R = 1, par la perte des groupements hydroxyles n'ayant pas participé aux réactions d'éthérifications. Par contre, le fait que cet événement thermique démarre en dessous de la température de post-cuisson du polymère, laisse présager que le matériau

ESO/AcDiC/BDMA $R = 0,8$ ait pu être très légèrement dégradé durant sa réticulation. En revanche, le pic de la perte de masse à 380 °C (**Figure 19b**) est plus important pour le copolymère ESO/AcDiC/BDMA $R = 1$. Ce phénomène correspond aux dégradations des liaisons esters qui sont plus importantes dans ce polymère en raison de la présence plus importante de AcDiC. En conséquence, la perte de masse est plus rapide pour ce polymère dans cette gamme de températures car une fois la scission des chaînes démarrées, le réseau du polymère se décompose plus facilement.

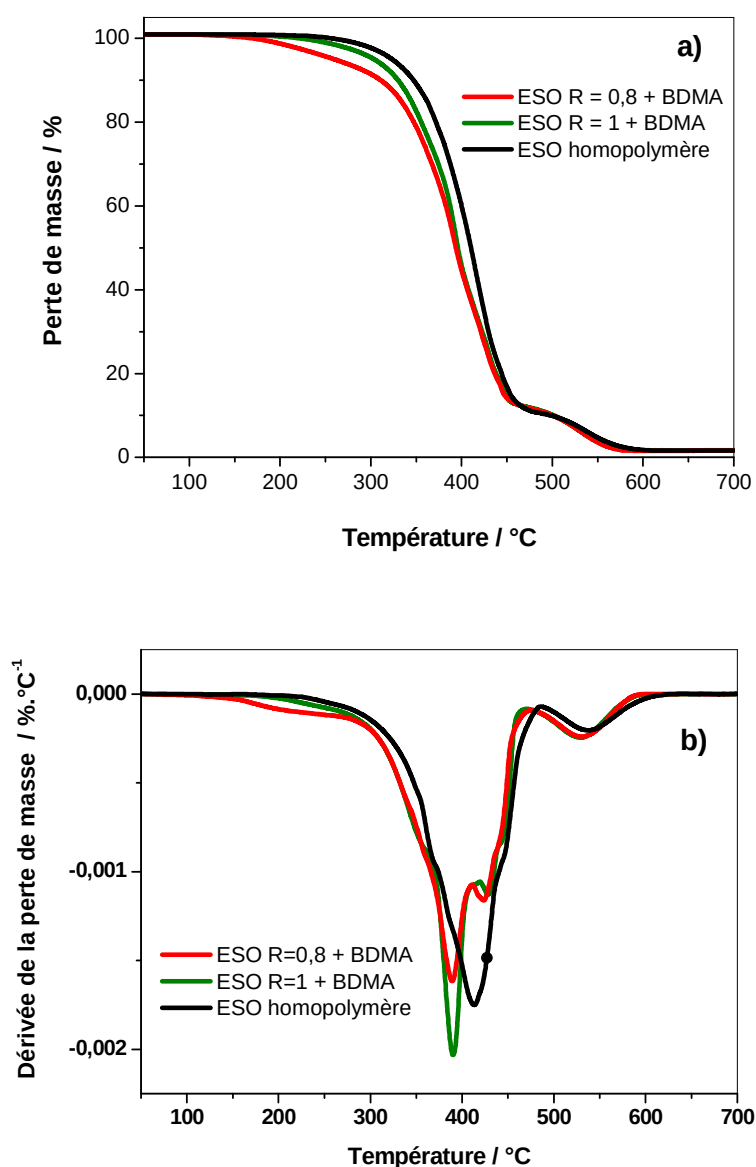


Figure 20 : Analyse TG des copolymères réalisés à partir de ESO/AcDiC. a) perte de masse et b) dérivée de la perte de masse

Tableau 8 : Valeurs des températures de dégradation à 10 % de perte de masse ($T_{10\%}$) de chaque copolymère synthétisé à partir de ESO

	Homopolymère	R = 0,8 + 2-MI	R = 1 + 2-MI
$T_{10\%}$ (°C)	347	311	330

IV. Conclusions

L'élaboration de résines époxydes à partir d'huiles végétales époxydées telles que l'huile de lin (ELO) ou de soja (ESO) est une alternative intéressante pour la réalisation de polymères thermodurcissables issus de ressources renouvelables. Dans cette étude, les systèmes huiles végétales / acide dicarboxylique que nous avons synthétisé ont l'avantage d'être 100 % biosourcés (99 % biosourcés pour les systèmes avec initiateur). De plus, aucun des réactifs initiaux ne présente de toxicité majeure.

Afin d'évaluer les propriétés des formulations proposées, des études de réactivité et des mécanismes réactionnels ont été conduites sur les systèmes ELO. Ensuite, des relations entre structures et propriétés ont été établies pour les résines synthétisées à partir des deux huiles.

Concernant ELO, l'étude mécanistique par IR et RMN nous a permis de confirmer la structure obtenue par copolymérisation entre cette huile végétale époxydée et le durcisseur synthétisé : AcDiC. Via la DSC, nous avons vu que suivant le ratio sites époxydes / sites acide carboxyliques utilisé, la réactivité n'était pas la même. En effet, l'emploi d'initiateur permet de rendre les réactions sélectives (en favorisant les réactions d'estérifications) alors que les réactions secondaires telles que les réactions d'éthérifications sont favorisées pour des ratios 0,8. Ces différences de réactivités influent peu sur la stabilité thermique, mais ont un impact important sur les modules mécaniques et les T_g des polymères synthétisés. En effet, l'ajout d'initiateur a permis d'obtenir des matériaux homogènes, plus denses et avec une T_g supérieure de 35 %. De plus, les mesures effectuées ont révélé des réseaux finaux ductiles et une elongation à la rupture pouvant aller au-delà de 120 %.

Concernant ESO, les types de liaisons chimiques formées étant les mêmes, les propriétés thermiques des matériaux sont relativement identiques aux copolymères ELO. Par contre, nous avons constaté que le nombre de sites époxydes par triglycéride change énormément les propriétés mécaniques des polymères finaux. Le nombre plus faible de cycles époxydes

présent par triglycérides diminue les T_g des matériaux de 75 % et les modules élastiques dans le domaine caoutchoutique de 63 %. Ces plus faibles caractéristiques se répercutent sur les valeurs très faibles de contrainte à la rupture ($< 0,8$ MPa). Malgré tout, les copolymères ont une bonne élasticité avec une élongation à la rupture de plus de 55 %.

V. Bibliographie

1. L. Shechter, J. W., Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids and acid Anhydride. *Industrial and engineering chemistry* **1956**, 48 (1), 86-93.
2. Madec, P.-J.; Maréchal, E., Kinetics and Mechanisms of Polyesterifications II. Reactions of Diacids with Diepoxides. In *Analysis/Reactions/Morphology*, Science, A. i. P., Ed. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1985; Vol. 71, pp 153-228.
3. Ding, C.; Shuttleworth, P. S.; Makin, S.; Clark, J. H.; Matharu, A. S., New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. *Green Chem.* **2015**.
4. 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* **2007**, 45 (2), 181-190.
5. Jaillet, F.; Desroches, M.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S., New biobased carboxylic acid hardeners for epoxy resins. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2013**, 115 (6), 698-708.
6. Zhang, C.; Li, Y.; Chen, R.; Kessler, M. R., Polyurethanes from Solvent-Free Vegetable Oil-Based Polyols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2 (10), 2465-2476.
7. Altuna, F. I.; Pettarin, V.; Williams, R. J. J., Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. *Green Chemistry* **2013**, 15 (12), 3360-3366.
8. Supanchaiyamat, N.; Shuttleworth, P. S.; Hunt, A. J.; Clark, J. H.; Matharu, A. S., Thermosetting resin based on epoxidised linseed oil and bio-derived crosslinker. *Green Chemistry* **2012**, 14 (6), 1759.
9. Carter, D. T.; Stansfield, N.; Mantle, R. J.; France, C. M.; Smith, P. A., An investigation of epoxidised linseed oil as an alternative to PVC in flooring applications. *Industrial Crops and Products* **2008**, 28 (3), 309-319.
10. Lan, J.; Chen, Z.; Lin, J.; Yin, G., Catalytic aerobic oxidation of renewable furfural to maleic anhydride and furanone derivatives with their mechanistic studies. *Green Chem.* **2014**, 16 (9), 4351-4358.
11. Alonso-Fagundes, N.; Granados, M. L.; Mariscal, R.; Ojeda, M., Selective conversion of furfural to maleic anhydride and furan with VO(x)/Al(2)O(3) catalysts. *ChemSusChem* **2012**, 5 (10), 1984-90.
12. Sbirrazzuoli, N.; Mititelu-Mija, A.; Vincent, L.; Alzina, C., Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures. *Thermochimica Acta* **2006**, 447 (2), 167-177.
13. Lee, H.; Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*. Mc Graw-Hill: New York, 1982.
14. Hoppe, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J., Epoxies Modified by Palmitic Acid: From Hot-Melt Adhesives to Plasticized Networks. *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, 290 (5), 456-462.
15. Sinh, L. H.; Trung, N. N.; Son, B. T.; Shin, S.; Thanh, D. T.; Bae, J.-Y., Curing behavior, thermal, and mechanical properties of epoxy resins cured with a novel liquid crystalline dicarboxylic acid curing agent. *Polymer Engineering & Science* **2014**, 54 (3), 695-703.
16. Ham, Y. R.; Kim, S. H.; Shin, Y. J.; Lee, D. H.; Yang, M.; Min, J. H.; Shin, J. S., A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2010**, 16 (4), 556-559.

17. Matejka, L.; Pokomy, S.; Dusek, K., Network Formation Involving Epoxide and Carboxyl Groups. *Polymer Bulletin* **1982**, 7, 123-128.
18. N. Boquillon, C. F., Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. *Polymer* **2000**, 41, 8603-8613.
19. Gerard Lligadas, J. C. R., Marina Galia, Virginia Cadiz, Bionanocomposites from Renewable Resources: Epoxidized Linseed Oil Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Hybrid Materials. *Biomacromolecules* **2006**, 3521-3526.
20. Luo, Q.; Liu, M.; Xu, Y.; Ionescu, M.; Petrović, Z. S., Thermosetting Allyl Resins Derived from Soybean Oil. *Macromolecules* **2011**, 44 (18), 7149-7157.
21. 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 (11), 2434-2444.
22. Pin, J. M.; Guigo, N.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N.; Mija, A., Copolymerization as a Strategy to Combine Epoxidized Linseed Oil and Furfuryl Alcohol: The Design of a Fully Bio-Based Thermoset. *ChemSusChem* **2015**, 8 (24), 4149-61.
23. Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P., Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. *Chemistry of materials* **1994**, 6, 1719-1725.
24. J., W.; Blank, Z. A.; He, a. M. P., Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction. *Journal of Coatings Technology* **2002**, 74, 33-41.
25. Pascault, J.-P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J., *Thermosetting polymers*. 2002.
26. Dammont, F. R.; Kwei, T. K., Dynamic mechanical properties of aromatic aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins. *Journal of polymer science: Part A-2* **1967**, 5, 761-769.
27. Li, F.; Larock, R. C., New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymers. III. Tensile Stress-Strain Behavior. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2001**, 39, 60-77.
28. 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), 1232-43.
29. Zotti, A.; Borriello, A.; Ricciardi, M.; Antonucci, V.; Giordano, M.; Zarrelli, M., Effects of sepiolite clay on degradation and fire behaviour of a bisphenol A-based epoxy. *Composites Part B: Engineering* **2015**, 73, 139-148.
30. Niedermann, P.; Szebényi, G.; Toldy, A., Effect of Epoxidized Soybean Oil on Curing, Rheological, Mechanical and Thermal Properties of Aromatic and Aliphatic Epoxy Resins. *Journal of Polymers and the Environment* **2014**, 22 (4), 525-536.

Chapitre VI

**Dispersion de sépiolite sous
différentes formes au sein d'une
résine époxyde**

I. Présentation des nanocomposites.....	188
I.1 Matrice époxyde	188
I.2 La sépiolite.....	189
I.2.1 Structure et propriétés	189
I.2.2 Les types de sépiolites utilisées.....	190
I.2.2.1 Sépiolite brute (ou micronisée)	191
I.2.2.2 Sépiolite pré-sonifiée (ou ultrasonifiée).....	191
I.2.2.3 Sépiolite colorée.....	192
I.2.3 Méthodes de dispersion de la sépiolite au sein de la résine.....	194
I.2.4 Formulation et polymérisation des nanocomposites	195
I.2.5 Présentation des différents paramètres étudiés.....	196
II. Etude de la compatibilité entre ELO et la sépiolite	197
III. Influence de l'état de la sépiolite.....	198
III.1 Sépiolite brute	199
III.1.1 Dispersion UT.....	199
III.1.2 Dispersion US.....	199
III.2 Sépiolite pré-sonifiée	200
III.2.1 Dispersion UT.....	200
III.2.2 Dispersion par UT : variation du pourcentage de sépiolite.....	202
III.2.3 Dispersion US	202
III.2.4 Dispersion par US : variation du pourcentage de sépiolite.....	205
III.3 Comportement thermomécanique des nanocomposites	207
III.3.1 Stabilité thermique des différents nanocomposites.....	207
III.3.1.1 nanocomposites chargés à 1 %.....	207
III.3.1.2 nanocomposites avec d'autres pourcentages de sépiolite.....	208
III.3.2 Analyse mécanique des différents nanocomposites par DMA	210
III.3.2.1 Nanocomposites chargés à 1 %	210
III.3.2.2 Nanocomposites avec d'autres pourcentages de sépiolite.....	212
IV. Synthèse de matériaux de couleurs	215
IV.1 Aspect visuel.....	215
IV.2 Etude de la dispersion de la sépiolite	216
V. Conclusions.....	218
VI. Bibliographie.....	219

Le renforcement des polymères est très souvent réalisé par des nanocharges en raison de leurs grandes surfaces de contact, ayant une influence sur les comportements des nanocomposites. De forme analogue aux fibres, ces charges jouent un rôle important dans les propriétés thermiques, mécaniques, optiques ou barrières et permettent de renforcer un matériau avec une faible quantité de matière. Généralement, les nanocomposites sont préparés par dispersion de nanoparticules inorganiques ou organiques dans un polymère thermoplastique ou thermodurcissable. Parmi les nanoparticules inorganiques, les argiles sont très souvent utilisées comme additif aux polymères. Les plus employées sont les argiles plaquettaires (la montmorillonite ou l'hectorite). De par leur dispersion plus difficile, les argiles fibreuses telles que la sépiolite ou la palygorskite sont quant à elles moins employées. Néanmoins, la sépiolite a déjà été utilisée pour augmenter la résistance à la traction et la rigidité de nombreux polymères (détaillé dans la **section I.1.2** de ce chapitre).

Sur la base des résines époxydes, étudiées et caractérisées dans le **chapitre V**, des nanomatériaux hybrides organiques-inorganiques ont été synthétisés en combinaison avec la sépiolite.

Ces travaux de recherche ont été réalisés en partenariat avec la société PIGM'AZUR. Les fondateurs de cette entreprise, spécialistes de la sépiolite depuis plus de 10 ans, sont parvenus à fabriquer à partir de cette charge, des pigments naturels¹, non toxiques et très résistants aux conditions extérieures à partir de diverses modifications de surface. Avec l'aide de leur expertise sur cette argile fibreuse, nous avons effectué cette étude sur la réalisation des nanocomposites biosourcés en utilisant nos formulations de résines époxydes issues de ressources renouvelables.

I. Présentation des nanocomposites

I.1 Matrice époxyde

La résine choisie pour l'élaboration des nanocomposites synthétisés tout au long de ce chapitre est la résine ELO/AcDiC/2-MI en raison son homogénéité finale et de ses propriétés thermomécaniques globales plus importantes par rapport aux autres copolymères que nous avons synthétisés. Un ratio sites époxydes / sites acides carboxyliques de 0,8 a été retenu pour ces études afin qu'un plus grand nombre de sites hydroxyles soient présents

et participent aux réactions chimiques. Ces groupements pourront alors participer à des réactions secondaires, réagir ou interagir avec les groupements silanols de la sépiolite².

I.2 La sépiolite

I.2.1 Structure et propriétés

La sépiolite (**Figure 1a**) est un composé minéral naturel présent en abondance sur Terre et faisant partie de la famille des argiles. Structurellement, la sépiolite est formée par une alternance de blocs et de cavités (tunnels) (**Figure 1c**). Il s'agit plus précisément d'un silicate de magnésium de formule chimique $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_{4.8}\text{H}_2\text{O}^3$ avec respectivement 4 molécules d'eau coordonnées et 8 molécules d'eau zéolites. Elle est considérée comme non toxique et son coût de production est très faible. La sépiolite présente une structure très fibreuse, de forme aciculaire (c'est-à-dire en forme d'aiguille) (**Figure 1b**) et de taille nanométrique. Ses dimensions sont de 0,5 à 5 μm de long, 20 à 30 μm de large et 10 à 15 μm de hauteur⁴. La structure fibreuse de la sépiolite fait que celle-ci est principalement constituée d'amas ou d'agglomérats. Lorsque celle-ci est dispersée dans une matrice, des agrégats ou l'isolation de fibres isolées peuvent alors se former.

Par sa structure physico-chimique ainsi que sa haute surface spécifique (environ 300 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), la sépiolite a de très bonnes propriétés de sorption (absorption et adsorption). Elle est notamment très utilisée comme filtre ou purifiant en cosmétique, papeterie⁵, agroalimentaire⁶ ou en environnement entre autre pour la dépollution des eaux via des membranes par exemple⁷. Elle peut être également utilisée comme agent d'encapsulation de pigments^{3,8}, de principes actifs dans le domaine de la pharmacie, ou de retardant de flamme⁹.

Ces propriétés, associées à sa forte résistance (une fibre de sépiolite a un module élastique de 180 GPa), font de la sépiolite une nanocharge très attrayante pour le renfort des polymères. En effet, la sépiolite est souvent utilisée dans la synthèse de nanocomposites en combinaison avec des thermoplastiques^{10,11}, élastomères ou thermodurcissables comme par exemple les époxydes^{12,13}. De plus, les groupements $-\text{SiOH}$ ou $-\text{Mg}(\text{OH}_2)_2$ présents sur la surface externe de la sépiolite et facilement accessibles (**Figure 1c**), permettent de fonctionnaliser ce nanoobjet en utilisant divers procédés de greffage. Ce type de stratégie

est en particulier utilisé pour améliorer la compatibilité entre la matrice polymère et les nanofibres.

La dispersion de la sépiolite peut être réalisée par voie chimique (greffage) ou encore par voie physique (mélange mécanique ou ultrasons). Les nombreuses possibilités permettant de moduler la dispersion de la sépiolite en font une charge très intéressante pour l'élaboration de matériaux hybrides organiques / inorganiques. Via différents procédés et traitements, nous allons voir qu'il est possible de modifier les mécanismes de dispersion de cette charge au sein d'une résine époxyde et donc de modifier les propriétés finales des composites synthétisés. Tout d'abord, nous allons présenter, dans la section suivante, les différents types de sépiolites que nous utiliserons tout au long de ce chapitre.

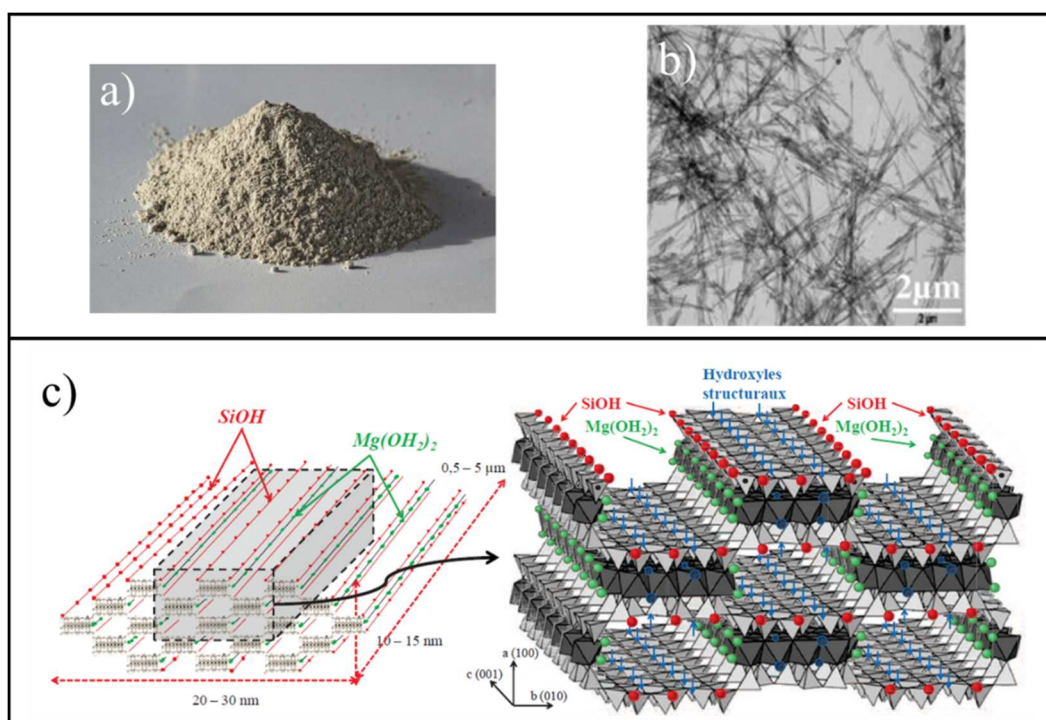


Figure 1 : La sépiolite vue de différente façon : (a) forme brute micronisée (b) image MEB de fibres de sépiolite isolées (c) schéma de la structure nanométrique d'une nanofibre individualisée^{3,4}

I.2.2 Les types de sépiolites utilisées

Lors de la formulation de nanomatériaux hybrides organiques / inorganiques, les principales limites d'une argile sont les faibles interactions à l'interface avec les polymères et sa mauvaise dispersion dans ces matrices. Afin de contrôler au mieux ces paramètres,

trois types de sépiolites ont été utilisées : sa forme brute, une forme modifiée par traitement physique et une autre modifiée par traitement chimique.

I.2.2.1 Sépiolite brute (ou micronisée)

Comme déjà mentionné dans la section précédente, la sépiolite dite « brute » a une structure fibreuse. Elle se trouve sous forme d'agglomérats de plusieurs microns avec un réseau de fibres enchevêtrées (**Figure 2**). Elle est obtenue par micronisation, c'est-à-dire par réduction en poudre de la roche de la sépiolite. Ce traitement mécanique n'altère pas la structure de la sépiolite et permet en plus d'augmenter sa surface spécifique¹⁴. La sépiolite brute a été utilisée comme nanoobjet de référence.

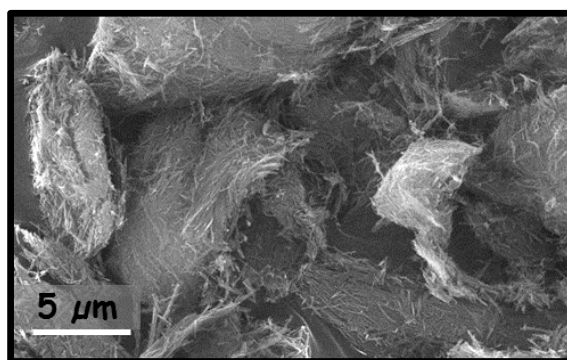


Figure 2 : Cliché MEB de la sépiolite brute

I.2.2.2 Sépiolite pré-sonifiée (ou ultrasonifiée)

Afin de faciliter la dispersion de la sépiolite au sein de la matrice époxyde, nous avons fait le choix de travailler à partir de fibres isolées. Afin d'obtenir la séparation souhaitée, il a été nécessaire de disloquer les agrégats de sépiolite. Différents traitements existent (chimiques, thermiques) mais une méthode efficace permettant d'augmenter l'isolation des fibres de sépiolite à partir de sa forme brute est le traitement mécanique par ultrasons.

Dans le but d'isoler les fibres, un procédé d'ultrasonification (US) a été utilisé suivant la méthode établie par Volle et al³. Il consiste à sonifier 3 grammes de sépiolite dans 100 mL d'eau durant 20 minutes. Les agglomérats de sépiolite sont ainsi défragmentés. Les fibres de sépiolite isolées sont en suspension dans l'eau et forment un fluide visqueux qui est stable plusieurs années. Le gel obtenu est séché à température ambiante pendant 12 heures.

Un cliché de microscopie électronique MEB prit après séchage et permettant de prouver l'isolement des fibres est présenté en **Figure 3**. L'étude rapporte également que ce procédé altère peu la structure initiale de la sépiolite. De plus, par l'isolation des fibres, cette méthode permet d'augmenter grandement la surface spécifique de la sépiolite. Cependant, il est important d'ajouter que l'isolation ne se fait pas jusqu'à obtenir des fibres uniques, mais des paquets de quelques fibres.

Lors de la présentation et de la discussion des résultats, cette sépiolite ayant subi ce prétraitement par sonification sera dénommée « sépiolite pré-sonifiée ».

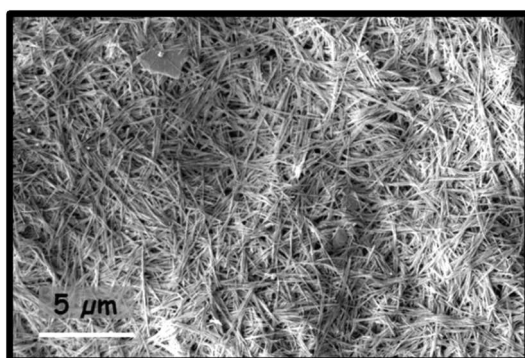


Figure 3 : Cliché MEB de la sépiolite après traitement par ultrasonification (US)

1.2.2.3 Sépiolite colorée

La **Figure 1c** nous a permis de voir que la sépiolite possède des tunnels et des canaux. Ses cavités ont la possibilité d'être remplies par des molécules organiques. Afin d'apporter une propriété supplémentaire à la sépiolite par rapport à celles déjà présentées, nous avons choisi d'utiliser une molécule organique connue pour son pouvoir colorant : il s'agit de l'indigo. Il a été utilisé pour former avec la sépiolite un composé organo-argileux : le bleu maya.

L'indigo est une molécule organique quasi plane et de couleur bleue, pouvant être obtenue à partir de l'indigotier (plante cultivée en zone tropicale). Sa structure est présentée en **Figure 4**. L'indigo est en général très peu soluble que ce soit dans l'eau ($\sim 1 \text{ mg.l}^{-1}$), les solvants organiques ou dans les solutions acides ou basiques. Les applications les plus courantes de cette molécule colorante sont la teinture ou encore la peinture.

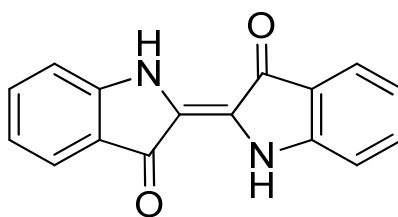


Figure 4 : Structure chimique de l'indigo (ou indigotine)

La première utilisation du bleu maya date d'il y plus de 4 000 ans, cependant sa caractérisation et plus particulièrement sa forme hybride organique (indigo) / inorganique (argile) n'a été découverte et validée que seulement dans les années 1960^{15,16}. Les mayas utilisaient deux types d'argiles^{17,18} : la sépiolite ou la palygorskite (un aluminosilicate de magnésium qui est également très répandu dans les sols où vivaient les Mayas). Dans notre étude, c'est le bleu maya réalisé à partir de sépiolite que nous avons utilisé.

Le procédé permettant d'introduire les molécules d'indigo dans les canaux et tunnels de la sépiolite a été mis au point par les membres de l'équipe PIGM'Azur à partir de précédentes recherches^{18,19}. Cette modification de surface se fait par interaction de l'indigo avec les groupements $Mg(OH)_2$ de la sépiolite comme le rapporte une étude de Raya et al²⁰.

La synthèse du bleu maya a été faite par PIGM'Azur suivant leurs protocoles de fabrication et de commercialisation. Dans notre cas, le bleu maya utilisé est réalisé à partir d'un mélange à l'état solide de l'indigo et de la sépiolite pré-sonifiée afin de faciliter l'accès aux sites $Mg(OH)_2$. Les deux poudres sont broyées ensemble plusieurs minutes puis passées au four. La couleur finale du bleu maya est modulable et va dépendre de la concentration en indigo, de la température et du temps d'exposition à la chaleur¹⁷. Le nanopigment synthétisé est stable dans différents milieux (eau, solvants, air) et contient, pour notre cas, 8 % d'indigo. Une photo de l'aspect et de la couleur du bleu maya utilisé est visible en **Figure 5**.



Figure 5 : Aspect du pigment bleu maya utilisé

I.2.3 Méthodes de dispersion de la sépiolite au sein de la résine

Outre la modification préalable de sépiolite, deux types de dispersion au sein de la matrice polymère ont été étudiées. La sépiolite brute, la sépiolite pré-sonifiée et le bleu maya ont donc été incorporés séparément à la matrice époxyde ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8 en utilisant un ultraturrax (UT) ou un sonificateur (US) (**Figure 6**). L'énergie apportée par les deux méthodes utilisées étant différente, il a donc été intéressant d'observer les mécanismes de dispersions de chaque sépiolite suivant l'apport énergétique. Les protocoles des dispersions sont les suivants :

- Ultraturrax (UT) : la sépiolite a été mélangée à l'huile de lin époxydée afin que l'huile puisse imprégner au maximum l'argile. La sonde de l'ultraturrax, (modèle Ultraturrax® T-25, sonde 10mm) a ensuite été plongée dans la solution. Le cisaillement effectué a été de 20 min à environ 10 000 tours/minutes.
- Ultrasonification (US) : le protocole démarre de manière identique au précédent avec la mise en contact de la sépiolite et de l'huile avec une légère agitation manuelle. Ensuite, le sonificateur et le temps de dispersion ont été le même que les sonifications effectuées pour la pré-dispersion des fibres de sépiolite (**section I.2.2.2**) (Sonificateur utilisé : BIOBLOCK 20 kHz - 750 W, microsonde 3 mm, temps de sonification : 20 minutes).

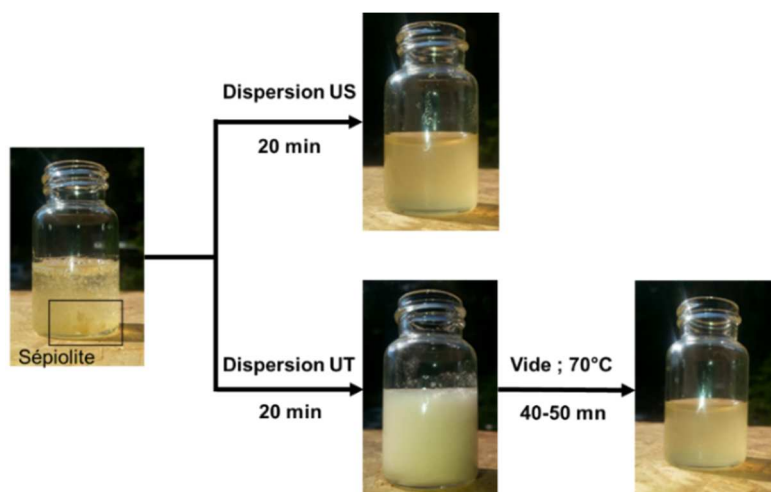


Figure 6 : Photos montrant l'aspect de la dispersion de 1 % de sépiolite dans ELO par ultrasonification (US) et ultraturrax (UT) suivant les différentes étapes des protocoles

L'apport énergétique par US est bien supérieur à celui apporté par UT, ce qui se traduit par une montée en température significative de l'échantillon durant la dispersion. Après cette étape, nous constatons que la température de l'échantillon pour une dispersion US est d'environ 80 - 90 °C tandis que pour la dispersion par UT, elle n'est seulement que d'environ 40 - 45 °C. Cette différence énergétique se traduit par une différence sur la couleur finale des mélanges (**Figure 6** ; couleur plus opaque par dispersion US), signe d'une meilleure dispersion de la sépiolite dans l'huile et d'une plus grande stabilité dans le temps des suspensions US.

I.2.4 Formulation et polymérisation des nanocomposites

A partir des suspensions ELO/sépiolite dispersées par UT ou US, les nanocomposites ont été polymérisés suivant le même protocole que la synthèse de résine époxyde ELO/AcDiC/2-MI présentée dans le chapitre précédent :

Le 2-MI a été d'abord ajouté aux suspensions ELO/sépiolite. Afin d'homogénéiser le mélange, celui-ci a été chauffé à 80 °C durant quelques minutes. Après refroidissement, le durcisseur AcDiC a été incorporé à la formulation suivant un ratio R de 0,8. Le mélange a ensuite été chauffé 4 minutes à 65 °C sous agitation magnétique. Enfin, les formulations ont été placées dans des moules en silicone et chauffées à 150 °C durant 30 minutes puis à 180 °C durant 30 minutes également.

Pour tous les nanocomposites synthétisés dans ce chapitre, le pourcentage de sépiolite ajouté est en masse par rapport à la masse finale des matériaux. La **Figure 7** montre l'aspect visuel de nanocomposites synthétisés à partir de sépiolite pré-sonifiée. On remarque que plus on augmente la fraction de sépiolite à l'intérieur de la matrice, plus le nanocomposite final devient opaque. A noter que si le ratio site époxyde / site acide carboxylique est de 0,8, le rapport massique est d'environ 50/50. Donc par exemple pour faire un matériau final chargé à 1 % de sépiolite, il faudra en sonifier environ 2 % au préalable dans ELO.

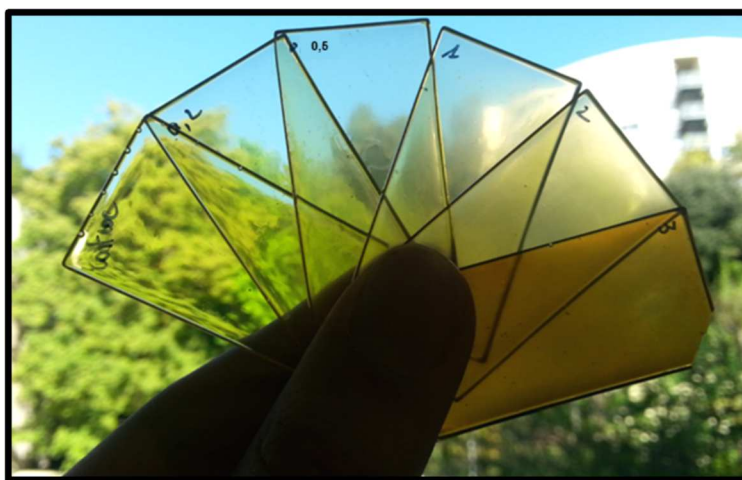


Figure 7 : Aspect visuel des matériaux réalisés à partir de sépiolite pré-sonifiée dispersée par voie US. De gauche à droite : matériaux non chargés en sépiolite, puis matériaux chargés à 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 et 3 % en masse de sépiolite

I.2.5 Présentation des différents paramètres étudiés

Notre objectif est de contrôler la dispersion et la distribution de la sépiolite dans le but de former des bionanocomposites homogènes. Afin d'obtenir une bonne dispersion de la sépiolite, il faudra arriver à casser les amas de sépiolite pour arriver jusqu'à l'isolation des fibres, tandis que pour obtenir une bonne distribution, il faudra que la sépiolite soit répartie de manière homogène dans tout le polymère.

Dans ce chapitre de thèse, les résultats seront exposés et discutés en plusieurs étapes :

1. Afin de mettre en évidence la bonne compatibilité entre l'huile époxydée et la sépiolite, un travail de caractérisation sera d'abord effectué uniquement dans ELO.

2. Ensuite, le durcisseur et le catalyseur seront ajoutés. L'influence de la pré-dispersion de la sépiolite pré-sonifiée sera discutée et comparée avec les résultats obtenus avec la sépiolite brute. Lors de cette étude, la dispersion des deux états de sépiolite sera effectuée par ultraturrax (UT) et par ultrasonification (US). La variation du taux de charge de ces deux sépiolites, l'état de la dispersion et les conséquences sur les propriétés des matériaux seront également discutées.
3. Enfin, des matériaux hybrides multi-échelles organique/inorganique seront formés à partir de la sépiolite colorée et comparés à leurs homologues non colorés.

Les microscopies optique (MO) et électronique en transmission (MET) seront utilisées afin de caractériser les dispersions de sépiolite. Les propriétés thermomécaniques des nanocomposites synthétisés seront évaluées par analyse mécanique dynamique (DMA) et par thermogravimétrie (TG).

II. Etude de la compatibilité entre ELO et la sépiolite

La première étape de chacun des procédés de synthèse des nanocomposites a consisté en la dispersion de la sépiolite dans ELO. Donc, préalablement à l'élaboration des nanocomposites, il a d'abord été important d'étudier la compatibilité entre ELO et sépiolite. Dans le chapitre précédent, nous avons pu observer que ELO pouvait réticuler par réaction d'homopolymérisation par simple chauffage et sans présence de catalyseur ou de durcisseur. Des nanocomposites ont donc été synthétisés par ajout de 1 % de sépiolite dans ELO. La sépiolite pré-sonifiée a été choisie pour l'élaboration de ces nanocomposites car la pré-isolation des fibres va induire une dislocation plus facile dans ELO. La dispersion des fibres de sépiolite a été effectuée par voie US ou UT. Le cycle de réticulation a été le même que dans le chapitre précédent : un chauffage à 180 °C durant 24h a été effectué à partir des mélanges ELO/sépiolite. La durée de l'isotherme de chauffe n'est pas un frein au protocole car nous avons constaté, visuellement et en microscopie optique, que les suspensions sont stables au moins une semaine. Des clichés MET des deux nanocomposites synthétisés sont présentés en **Figure 8**. Des petits agglomérats de fibres et une bonne distribution sont observés pour les échantillons dispersés par voie UT (**Figure 8a**). Une meilleure dispersion et distribution sont observées pour l'échantillon sonifié (**Figure 8b**). Nous en concluons qu'il est possible de disperser et distribuer la sépiolite, ici pré-sonifiée, dans ELO sans utilisation d'additif, ni modification de surface. La compatibilité entre ELO

et la sépiolite est suffisante pour permettre l'individualisation des fibres. Il reste donc à voir si AcDiC et le 2-MI ont une influence sur la dispersion et la distribution de l'argile.

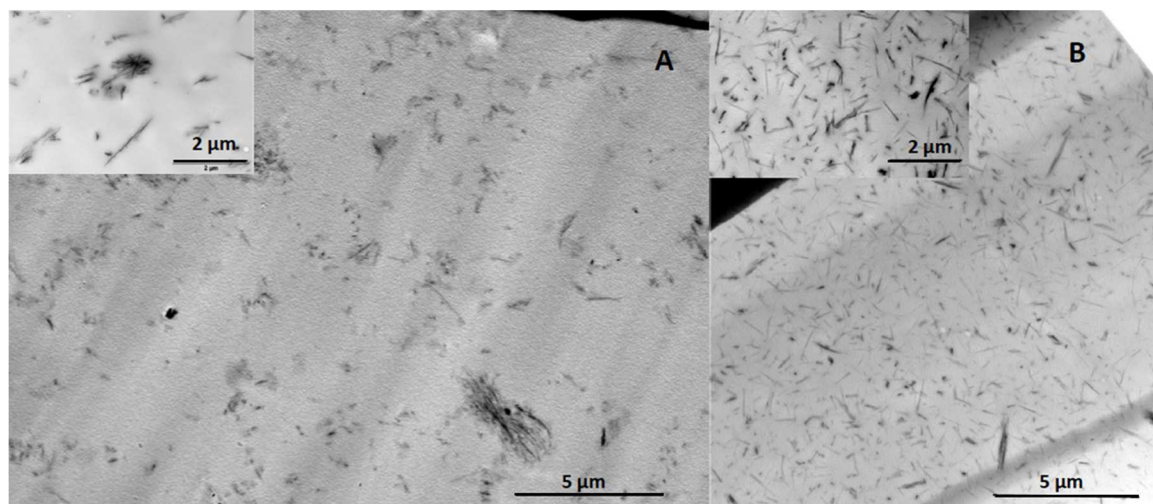


Figure 8 : Clichés MET montrant la dispersion et la distribution de 1 % de sépiolite pré-sonifiée dans l'homopolymère ELO : a) dispersion par voie UT b) dispersion par voie US

III. Influence de l'état de la sépiolite

Dans cette partie, l'élaboration de nanocomposites a été faite à partir de sépiolite brute ou pré-sonifiée. Bien que nous sachions que la sépiolite brute se disperse mal au sein des matrices polymères, nous avons quand même fait le choix de réaliser des composites à partir de celle-ci afin de faire un comparatif avec la sépiolite pré-traitée.

Comme déjà mentionné dans les protocoles d'élaboration des matériaux, l'argile a été préalablement dispersée par voie UT ou US dans ELO liquide. Puis, après dispersion de l'argile, l'initiateur et AcDiC ont été ajoutés et l'ensemble de la résine a été polymérisée. Le but de cette partie est tout d'abord d'effectuer un travail d'observation par MET de la dispersion de la sépiolite en fonction de son état initial, son pourcentage incorporé et également en fonction de son mode de dispersion. Le comportement thermique et mécanique de ces différentes dispersions sera ensuite discuté à l'aide des résultats de DMA et de TGA.

III.1 Sépiolite brute

III.1.1 Dispersion UT

La **Figure 9** montre les morphologies observé par MET du composite final chargé à 1 % de sépiolite brute. Nous pouvons observer de gros agglomérats de fibres ayant une taille de 3, 5 à 15 micromètres. On remarque également que ces agglomérats sont constitués de deux types de structure des fibres : une structure de fibres compactées et une structure de fibres espacées. Cependant, ces fibres isolées ne s'étendent pas très loin des agrégats et s'organisent en forme de sphère. En augmentant le temps de dispersion, on remarque une amélioration de la dispersion des fibres dans le polymère, mais il est clair que l'énergie générée par voie UT est trop faible pour disperser et distribuer efficacement la sépiolite brute.

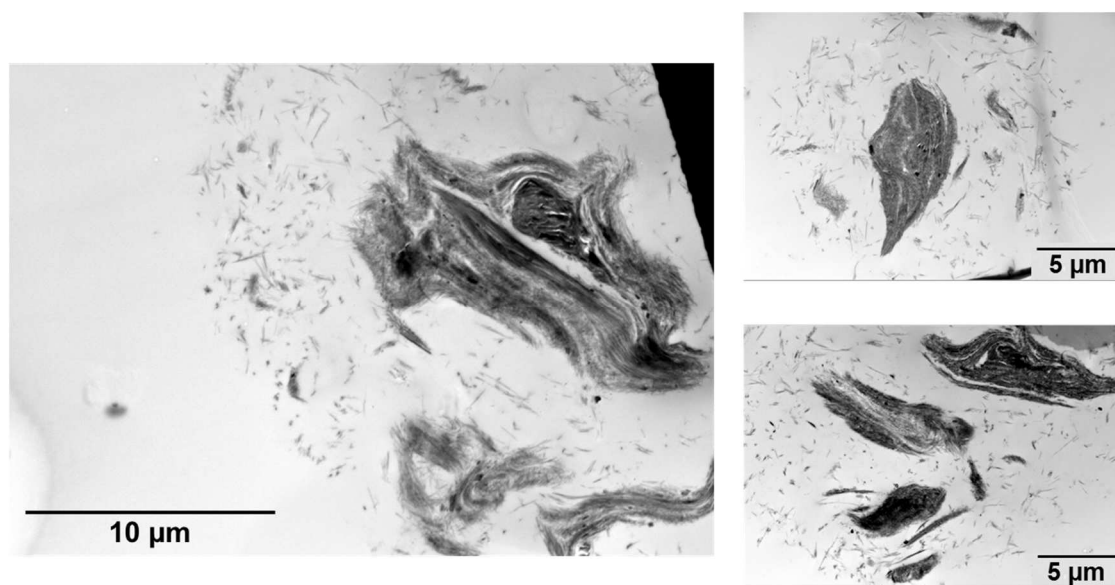


Figure 9 : Dispersion de 1% de sépiolite brute par voie UT au sein de la matrice époxyde

III.1.2 Dispersion US

En second lieu, 1 % de sépiolite brute a été dispersée dans ELO par US. La **Figure 10** montre plusieurs images MET représentatives du polymère final. Des agrégats de sépiolite sont toujours présents au sein de ce nanocomposite mais sont légèrement plus petits. Par contre, les fibres isolées au sein de la matrice polymère se structurent différemment. Celles-ci se réorganisent en forme de cercle. Nous avons donc ici un mécanisme de dispersion de

la sépiolite différent où l'énergie supérieure apportée par l'ultrasonification semble permettre une organisation particulière des fibres de sépiolite.

Au-delà de ce constat surprenant, nous en concluons qu'il est possible d'obtenir des fibres dispersées dans le polymère. Cependant, la dispersion directe de la sépiolite brute dans ELO n'est pas bonne. Ceci s'explique par la viscosité élevée de l'ELO et l'enchevêtrement des fibres de sépiolite brute, qui ajoutés aux forces d'attractions entre elles (interactions de Van der Waals par exemple) empêchent leur dissociation et limitent la dispersion des agrégats. La dislocation de tous les amas de fibres demande donc une technique de dispersion plus efficace qu'une simple agitation par ultraturrax ou ultrason. Afin d'obtenir une amélioration dans la dispersion des fibres, le même travail a été répété en utilisant cette fois la sépiolite pré-sonifiée.

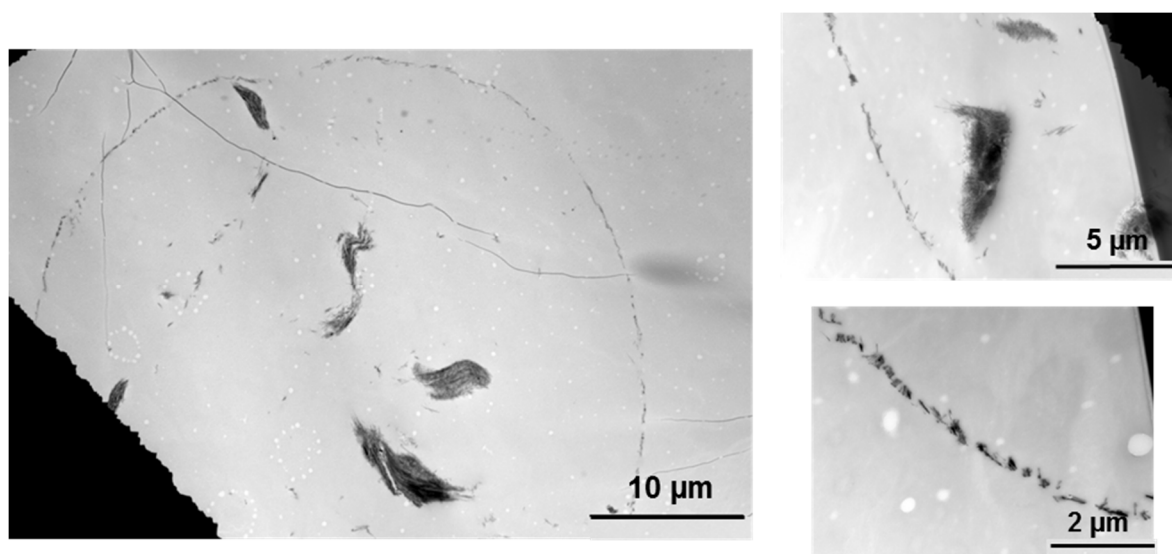


Figure 10 : Dispersion de 1 % de sépiolite brute par voie US au sein de la matrice époxyde

III.2 Sépiolite pré-sonifiée

III.2.1 Dispersion UT

La **Figure 11** montre des clichés MET d'une dispersion de 1 % de sépiolite pré-sonifiée par voie UT au sein de la matrice ELO/AcDiC/2-MI. Nous pouvons observer dans ce matériau de grands cercles pleins (discoïdes), correspondant à des sphères remplies de fibres de sépiolite plus ou moins isolées si l'on représente ces formes en 3D. La taille de ces sphères varie de 2 à 20 ou 30 µm. Nous pensons que la quantité de 2-MI est trop faible

(1 % en masse) pour influencer autant sur cette modification. Cette réorganisation dépendrait alors d'interactions de la sépiolite avec AcDiC. Autre possibilité, une influence pourrait être attribuée au chauffage utilisé durant la réticulation (150 °C durant 30 min puis 180 °C durant 30 min). Celui-ci peut augmenter la mobilité à la fois des composants chimiques et donc de la sépiolite, ce qui favoriserait sa réaggrégation.

Si l'on compare ces clichés MET à la dispersion de la sépiolite brute par voie UT (**Figure 9**), le plus grand nombre de fibres de sépiolite isolées prouve que la pré-sonification de l'argile favorise ensuite sa dispersion dans la matrice. En effet, le fait de disperser au préalable la sépiolite brute dans l'eau est bien plus efficace que de la disperser directement dans l'huile. Ceci s'explique par la plus faible viscosité mais également par la plus grande pression de vapeur saturante de l'eau.

Pour conclure, par rapport au matériau synthétisé de la **Figure 8a**, l'ajout des autres constituants de la résine et le chauffage n'impactent que très peu la dispersion de la sépiolite alors que sa distribution change totalement. A partir de ces résultats, nous avons choisi de faire varier le pourcentage de sépiolite au sein de la résine époxyde afin de vérifier si ce phénomène de sphères pleines était reproductible à différentes concentrations.

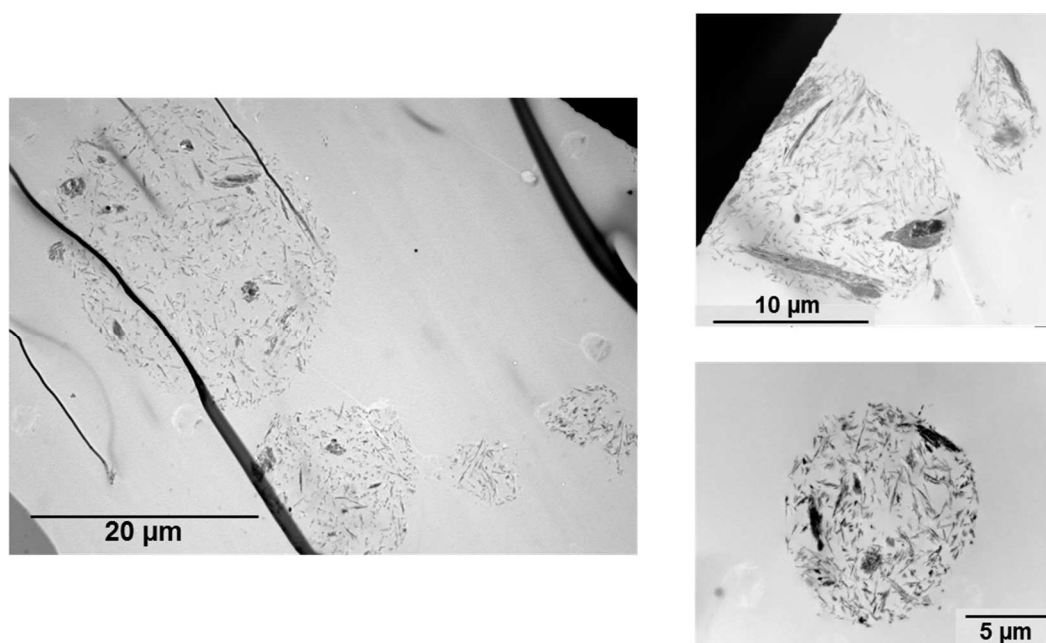


Figure 11 : Dispersion de 1 % de sépiolite pré-sonifiée par voie UT au sein de la matrice époxyde

III.2.2 Dispersion par UT : variation du pourcentage de sépiolite

D'autres matériaux contenant 0,5 % et 2 % de sépiolite ont été synthétisés. Les clichés MET de chacun sont regroupés dans la **Figure 12**. L'analyse de ces résultats conduit aux mêmes constats qu'avec la formation de sphères pleines de sépiolite. On remarque que la distance entre les fibres isolées est modifiée suivant le pourcentage de sépiolite utilisée. Le nanocomposite contenant 0,5 % de sépiolite est composé de sphères moins denses en fibres. Elles sont également plus petites. Ce constat est l'inverse à la vue des clichés du nanocomposite à 2 %. Les sphères de sépiolite étant les plus grandes dans ce matériau, on peut donc dire qu'en augmentant le pourcentage de sépiolite, nous augmentons sa distribution.

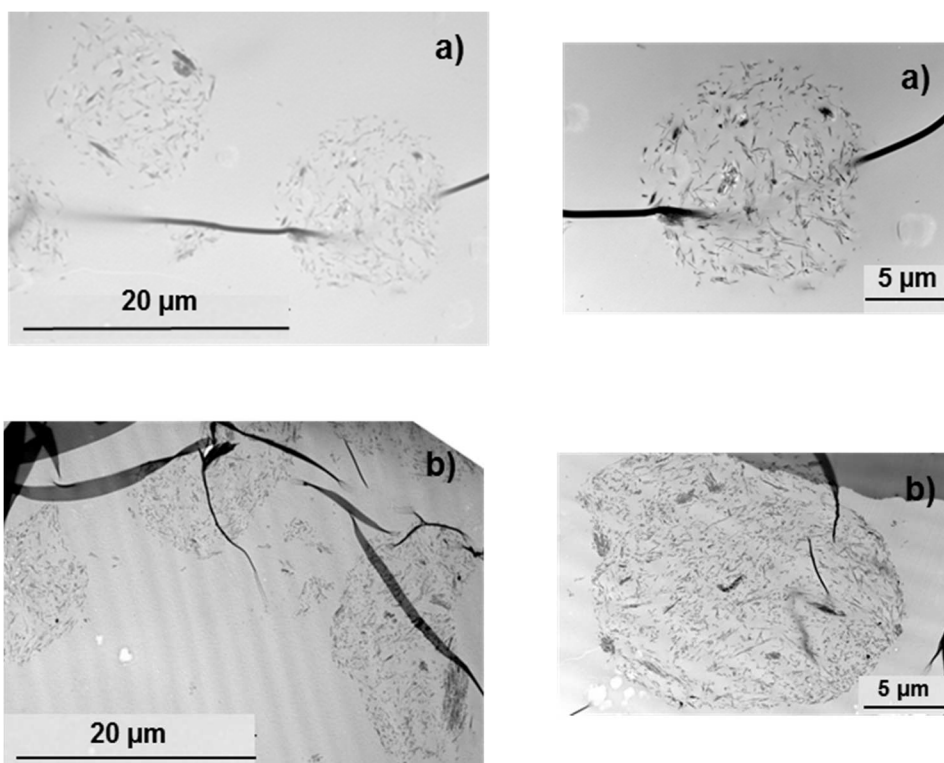


Figure 12 : Dispersion de a) 0,5 % et de b) 2 % de sépiolite pré-sonifiée par voie UT dans la matrice polymère

III.2.3 Dispersion US

Pareillement à la dispersion par voie UT, un matériau à base de 1 % de sépiolite pré-sonifiée a été réalisé par voie US. La **Figure 13** montre différents clichés MET de ce matériau. De nombreux cercles de tailles micrométriques sont observés sur ces images. Mais cette fois

ci, ces cercles sont constitués de sépiolite uniquement sur leurs contours. Contrairement à la dispersion par voie UT, ces cercles vides représentent en 3D la formation de sphères remplies de polymère. Les micrographies montrent également une épaisseur de polymère à la fois mince et épaisse entre les fibres de sépiolites. Certains cercles sont également mieux définis (formes plus ou moins rondes, cercles non fermés) mais surtout, ils ont tendance à s'accoler les uns aux autres.

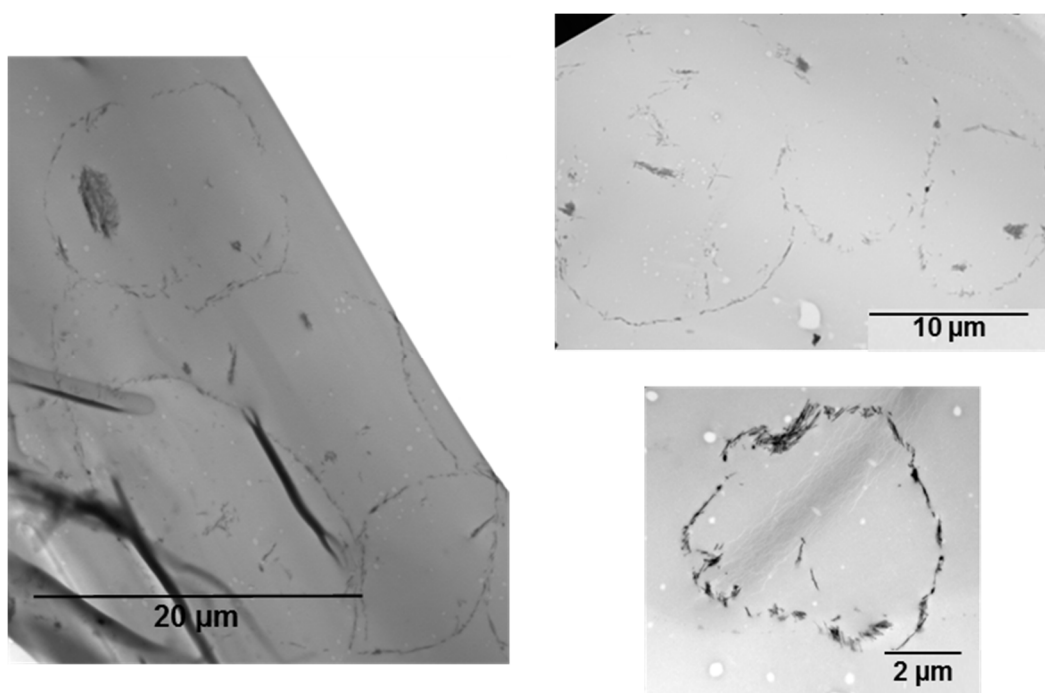


Figure 13 : Dispersion de 1 % de sépiolite pré-sonifiée par voie US au sein de la matrice époxyde

Dans ELO, nous avons pu voir que la sépiolite a été bien dispersée et distribuée (**Figure 8b**), l'ajout du durcisseur a donc impliqué une réorganisation particulière de la sépiolite. L'agglomération de la sépiolite en forme de sphéroïdes durant le mélange entre la suspension ELO/sépiolite et les autres composants de la résine (AcDiC et 2-MI) semble donc se confirmer.

Pour vérifier cette hypothèse, un mélange à partir de ELO et de sépiolite (dispersée préalablement par voie US), d'AcDiC et de 2-MI a été fait suivant les conditions de préparation classique. Le protocole a été suivi d'une agitation magnétique de 4 min à 65 °C dans le but d'avoir un mélange homogène mais non réticulé. Une observation par microscopie optique a ensuite été faite. Un cliché représentatif de la formulation, illustré

en **Figure 14**, confirme d'une part, la formation de ces sphères et d'autre part, met en évidence le rapprochement et la coalescence entre elles avant même la polymérisation.

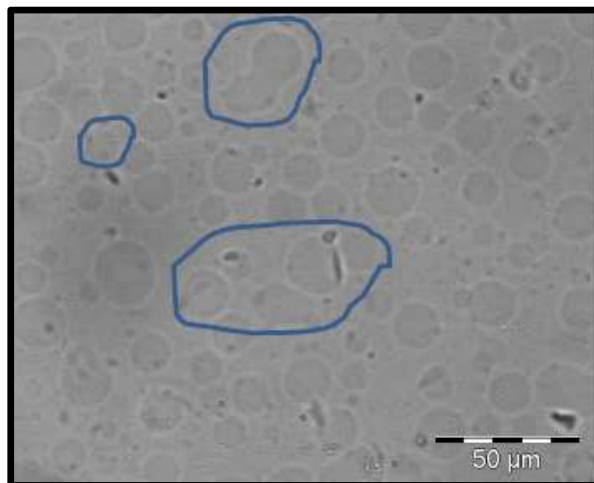


Figure 14 : Image en microscopie optique du mélange ELO/sépiolite pré-sonifiée dispersée par voie US après l'ajout d'AcDiC et 2-MI

Les dispersions que nous observons (sphère vides ou pleines) sont très différentes de ce qui a été reporté dans la littérature^{4,21,22,23}. La dispersion de la sépiolite pré-sonifiée crée des sphères pleines par voie UT et des sphères vides par voie US. La **Figure 8** nous a montré que pour les échantillons UT, les particules sont de petits agglomérats de sépiolite alors que pour les échantillons sonifiés, les fibres sont isolées. Avant que les suspensions ELO/sépiolite soient mélangées au durcisseur, les fibres sont donc mobiles, leurs interactions entre elles sont faibles et elles ne se gênent donc pas les unes les autres. Durant l'ajout du durcisseur, celui-ci et ELO s'homogénéisent alors que les fibres ont tendance à s'associer. Les phénomènes des dispersions/réorganisations sont ici complexes et dépendent d'une multitude de facteurs comme les interactions fibre-fibre, fibre-matrice, viscosité, relaxations des chaînes, phénomènes de gélification... Une étude est en cours pour comprendre les différentes morphologies de sépiolite obtenues.

III.2.4 Dispersion par US : variation du pourcentage de sépiolite

De la même façon que pour la dispersion par UT, le pourcentage de sépiolite pré-sonifiée au sein de la résine époxyde a été modulé afin de déterminer si le taux de sépiolite influe

sur sa dispersion dans la matrice. Deux matériaux contenant respectivement 0,5 et 2 % de sépiolite ont été réalisés.

Les clichés MET représentatifs de la dispersion de la sépiolite dans le matériau contenant 0,5 % de sépiolite sont présentés en **Figure 15**. Ils montrent une dispersion identique de la sépiolite avec des sphères vides de taille très similaire et en nombre plus faible par rapport au matériau avec 1 % de sépiolite.

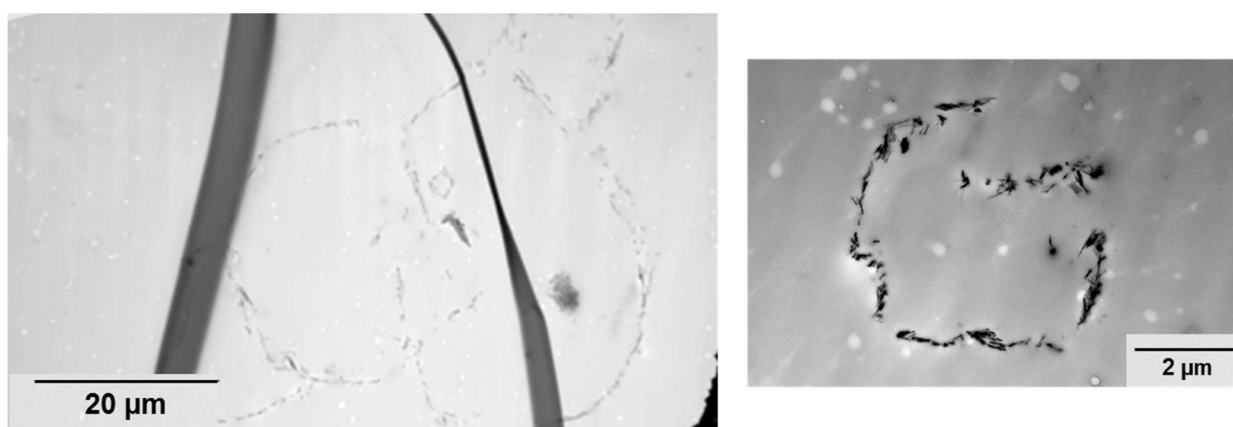


Figure 15 : Dispersion de 0,5 % de sépiolite pré-sonifiée dans la matrice polymère

La **Figure 16** montre le nanocomposite réalisé avec 2 % de sépiolite. Ici, la réorganisation de la sépiolite est complètement différente. Comparée à la **Figure 8b**, nous pouvons même dire qu'il n'y a quasiment eu aucune réorganisation de la sépiolite durant la polymérisation. En effet, les formes sphéroïdes sont ici quasi inexistantes. Seulement quelques petites sphères vides, de l'ordre de 1 ou 2 µm, sont présentes. A la place de la formation de ces formes géométriques, nous observons de nombreuses fibres de sépiolites isolées. Un phénomène semble donc entraver leur réorganisation.

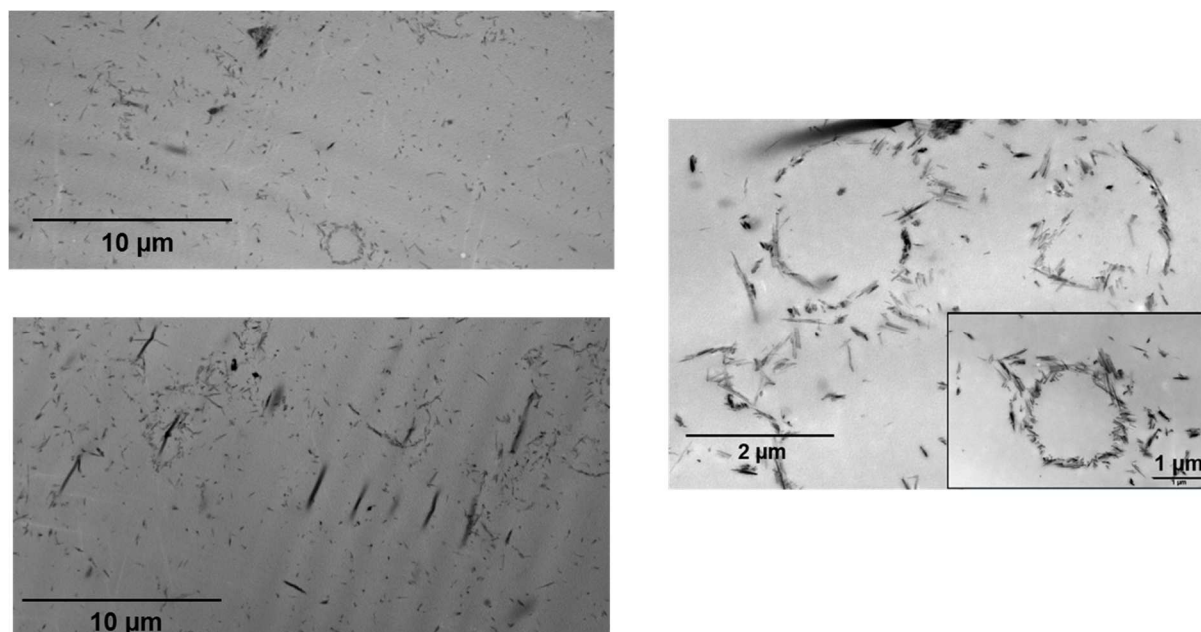


Figure 16 : Dispersion de 2 % de sépiolite pré-sonifiée dans la matrice polymère

Pour expliquer ce changement, nous pensons que cela peut être lié à la spécificité de la dispersion des fibres : le comportement des suspensions de fibres est lié au régime de la fraction volumique. En d'autres termes, cette non réorganisation est due à la viscosité finale de la dispersion ELO/sépiolite. La réaggrégation des fibres de sépiolite est liée à la mobilité que celles-ci peuvent avoir au sein de la solution. La dispersion de la sépiolite au sein de ELO étant très bonne, lorsque nous faisons croître le taux de sépiolite, il y aura d'une part une plus grande interaction entre les fibres et ELO. D'autre part, l'augmentation du taux de charge fait que les fibres vont gêner leur mouvement et empêcher leur ré-agglomération²⁴. Le mélange alors sera plus visqueux. Un taux de 2 % (donc environ 4 % de sépiolite dispersée directement dans ELO car l'huile ne représente qu'environ 50 % de la résine) paraît être une fraction faible mais par expérience nous nous sommes rendu compte qu'il est impossible de disperser plus de 6 % de sépiolite pré-sonifiée par voie US dans ELO. Au-delà de ce pourcentage, nous obtenons une pâte, où la dispersion de la sépiolite est bloquée.

Par ces hypothèses, nous supposons que dans ce matériau, la contrainte générée par les interactions entre ELO/sépiolite et la gêne provoquée par les fibres entre elles diminuent la mobilité des fibres et par conséquent leur réorganisation. En conséquence, ce pourcentage

de sépiolite pré-sonifiée, additionné à la dispersion par voie US permet de former des nanocomposites avec à la fois une très bonne dispersion et une excellente distribution.

Dans ce dernier cas, la réaggrégation des fibres de sépiolite a été bloquée en raison de la viscosité. Cependant, pour les autres nanocomposites, nous pouvons nous demander si la réorganisation de la sépiolite durant la polymérisation n'influerait pas sur l'état de polymérisation au sein des sphères remplies de fibres ou de polymère. Une étude thermomécanique sur chacun des nanocomposites synthétisés a donc été conduite afin de vérifier cette hypothèse.

III.3 Comportement thermomécanique des nanocomposites

III.3.1 Stabilité thermique des différents nanocomposites

III.3.1.1 Nanocomposites chargés à 1 %

La stabilité thermique des différents nanocomposites a été évaluée par TGA. La **Figure 17** présente les différents thermogrammes de pertes de masses des nanocomposites synthétisés à partir de 1 % de sépiolite brute ou pré-sonifiée et dispersée par UT ou US. La TGA d'un polymère non chargé, correspondant à la résine époxyde ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8 du chapitre précédent, a également été inclut à titre comparatif. Nous constatons que les valeurs de $T_{10\%}$ des nanocomposites sont quasiment égales ou sont très légèrement inférieures (-5 °C maximum) à celle du polymère non chargé. Cette tendance est similaire à d'autres systèmes époxyde/sépiolite présentés dans la littérature^{21,22,25,26}. Néanmoins, les différences observées ici sont très faibles (diminution de la $T_{10\%}$ au maximum de 1 %).

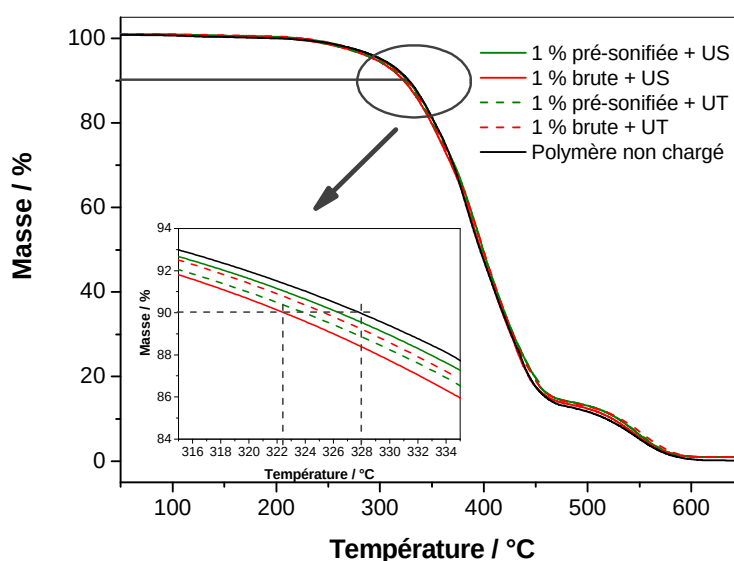


Figure 17 : TGA de la résine époxyde non chargée et des différents nanocomposites synthétisés à partir de 1 % de sépiolite brute ou pré-sonifiée et dispersée par voie UT ou US. Un zoom à 10 % de perte de masse est proposé en insert

III.3.1.2 Nanocomposites avec d'autres pourcentages de sépiolite

Les TGA des nanocomposites à 0,5 et 2 % de sépiolite pré-sonifiée dispersée par voie US sont présentées en **Figure 18a** tandis que ceux obtenus par voie UT sont regroupées en **Figure 18b**. A titre comparatif, les matériaux chargés à 1 % ainsi que le polymère non chargé ont été ajoutés (correspondant à la **Figure 17**). Nous pouvons ici faire les mêmes remarques que pour les matériaux à 1 % : la $T_{10\%}$ diminue légèrement mais cela ne modifie pas de manière significative la résistance thermique des matériaux. Aussi, les différences entre les valeurs de $T_{10\%}$ des différents nanocomposites sont trop faibles pour être comparées à une exception : le matériau chargé à 2 % de sépiolite pré-sonifiée dispersée par UT. Celui-ci présente une diminution de la $T_{10\%}$ un peu plus importante (-8 °C) alors que les trois matériaux obtenus par dispersion via US ont des valeurs de $T_{10\%}$ quasi-identiques. La diminution de la stabilité thermique du matériau chargé à 2 % de sépiolite pré-sonifiée dispersée par UT serait due à une plus grande distribution²¹ des fibres causée par la formation de plus grandes sphères de sépiolite.

Mais la conclusion principale de ces analyses thermogravimétriques est que quel que soit l'état de la sépiolite dispersée ou la voie de dispersion utilisée, l'ajout jusqu'à 2 % de

sépiolite (avec ses différentes dispersions qui en résultent) n'a pas d'effet significatif sur la stabilité thermique des nanocomposites époxydes.

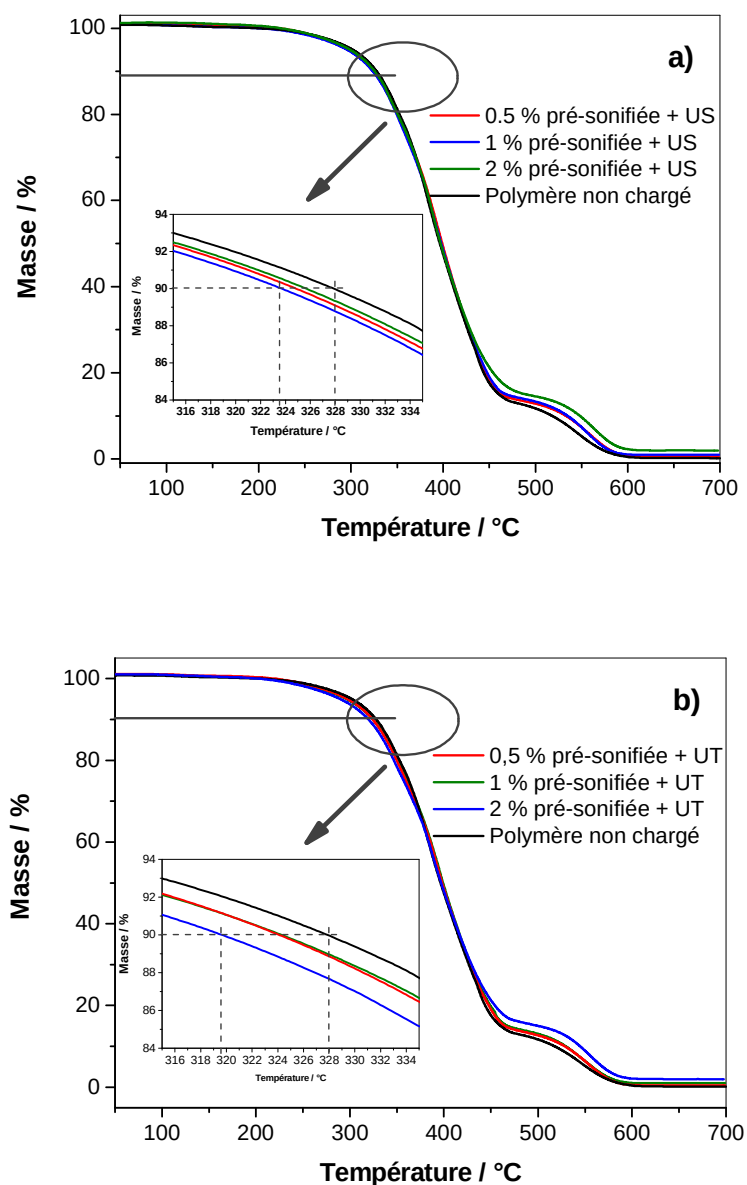


Figure 18 : TGA des différents matériaux synthétisés à partir de 0,5 ; 1 % et 2 % de sépiolite pré-sonifiée et dispersée par voie US a) ou UT b). Un zoom à 10 % de perte de masse est proposé en insert

III.3.2 Analyse mécanique des différents nanocomposites par DMA

III.3.2.1 Nanocomposites chargés à 1 %

Les DMA des différents nanocomposites réalisés à partir de 1 % de sépiolite brute ou présonifiée sont présentées en **Figure 19**. La DMA de la résine non chargée ELO/AcDiC/2-MI R = 0,8 du chapitre précédent a également été ajoutée. Si la TGA ne montre pas de changement thermique significatif lors de l'addition de sépiolite, nous remarquons que cet ajout induit des changements dans le comportement mécanique du matériau. En regardant la **Figure 19a**, on se rend compte, tout d'abord, que l'ajout de 1 % de sépiolite augmente le module élastique autant dans l'état vitreux que dans l'état caoutchoutique. Ce résultat est en accord avec d'autres systèmes époxyde/sépiolite contenus dans la littérature. En effet, il est classique d'obtenir des modules plus élevés^{12,21,23,25}, en ajoutant de la sépiolite en raison de la rigidité de ses fibres. Cependant, on s'aperçoit que la transition vitreuse a lieu à des températures légèrement plus basses. La sépiolite est aussi connue pour modifier la valeur de T_g des matériaux^{25,22,27}. Les courbes de $\tan \delta$ présentées sur la **Figure 19b** montrent une diminution de 7 °C pour la température de transition vitreuse (relaxation α) des nanocomposites (valeurs prises au sommet du pic). Cette diminution peut être expliquée par le fait que la sépiolite s'intercale entre les chaînes polymères et augmente ainsi leur volume libre²⁷. L'espace entre les chaînes étant plus grand, la T_g est ainsi diminuée. Cette augmentation de volume entre les chaînes peut également réduire le nombre de réactions secondaires fréquemment observées dans les systèmes époxydes (éthérification, homopolymérisation).

Si l'on compare la température au sommet des pics des nanocomposites, les différentes dispersions réalisées n'influent pas sur la T_g finale. Elles n'influent pas non plus sur le début ou la fin du pic à l'exception du matériau 1 % brut dispersé par voie UT. On remarque que le pic de ce matériau est légèrement décalé à de plus basses températures. Les agrégats observés par MET dans ce matériau étant les plus gros, on peut penser alors que l'augmentation du volume libre entre les chaînes est plus grande dans celui-ci et engendre une plus faible cohésion interfaciale entre le polymère et les fibres par rapport aux autres nanocomposites.

Aussi, on s'aperçoit que les pics des nanocomposites sont légèrement plus larges que celui du polymère non chargé. La largeur à mi-hauteur est de 24 °C pour le polymère non chargé.

Pour les nanocomposites, celles-ci sont supérieures d'environ 5 - 6 °C. Ce résultat est cohérent car, même à 1 %, l'ajout de sépiolite augmente l'hétérogénéité du matériau final.

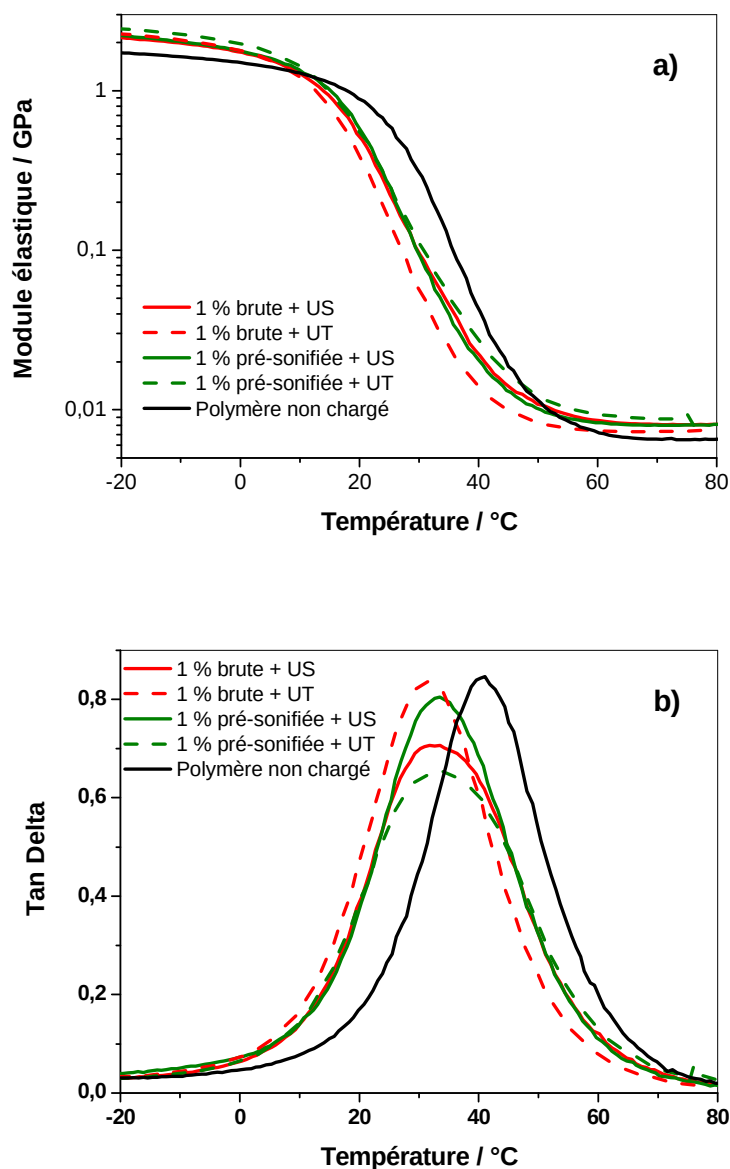


Figure 19 : a) modules élastiques et b) $\tan \delta$ correspondant de la résine époxyde non chargée et des différents nanocomposites synthétisés à partir de 1 % de sépiolite brute ou pré-sonifiée et dispersée par voie UT ou US

D'autres variations significatives dans l'allure de ces courbes sont visibles et plus précisément sur la hauteur du pic de $\tan \delta$. Cette hauteur, étant directement liée à la mobilité des chaînes polymères et de la sépiolite, nous permet d'avoir une indication sur la flexibilité/rigidité du système. On peut voir par exemple que les matériaux 1 % brute + UT

et 1 % pré-sonifiée + US ont une hauteur de pic similaire. Ce constat, additionné au fait que les modules soient plus importants dans les deux états, laisse penser que la sépiolite a permis de renforcer les matériaux sans pour autant augmenter leur rigidité. Au vu des dispersions observées par MET, ce résultat est cohérent pour le matériau 1 % pré-sonifiée + US (grand cercle vide). Par contre, pour le matériau 1 % brute + UT cela est plus surprenant. Nous pensons plutôt que la hauteur du pic reste inchangée car la mauvaise dispersion de la sépiolite et donc la faible cohésion interfaciale n'influencent pas le comportement mécanique du matériau. Seules les valeurs de modules sont un peu plus élevées en raison des fibres de sépiolite ajoutées. En revanche, les matériaux 1 % pré-sonifiée + UT et 1 % brute + US présentent un sommet de $\tan \delta$ plus bas. La valeur la plus basse concerne le matériau 1 % pré-sonifiée + UT. La formation de sphères pleines de sépiolite au sein de ce dernier confère donc une plus grande rigidité à ce matériau. Enfin, pour le matériau 1 % brute + US, la valeur de $\tan \delta$ est la même que pour le matériau 1 % pré-sonifiée + UT.

III.3.2.2 Nanocomposites avec d'autres pourcentages de sépiolite

Les DMA des nanocomposites réalisés à partir de 0,5 et 2 % de sépiolite dispersée par voie UT ou US sont présentées respectivement en **Figure 20** et **Figure 21**. La DMA du matériau non chargé et de celui à 1 % ont été rajoutées afin de comparer les conséquences de la variation de pourcentage de sépiolite sur les modules mécaniques et sur les $\tan \delta$.

Concernant les matériaux obtenus par dispersion via UT (**Figure 20**), nous constatons que les modules augmentent dans l'état vitreux et dans l'état caoutchoutique au fur et à mesure que l'on augmente la fraction de sépiolite. En regardant les courbes de $\tan \delta$ de chaque nanocomposite, on constate par contre que les valeurs de T_g ne sont pas modifiées avec l'augmentation du pourcentage de sépiolite (environ 34 °C). Pour ce type de dispersion, des diminutions de T_g sont généralement observées avec l'augmentation du pourcentage de charge²³. Les T_g des nanocomposites que nous avons synthétisés restent tout de même inférieures à la T_g du polymère non chargé.

Si l'on compare plus particulièrement les pics des nanocomposites à 0,5 et 1 %, on constate que ces deux transitions sont identiques : elles démarrent et terminent aux mêmes températures (-20 à 80 °C) et ont la même largeur de pic. Par contre, il est surprenant de voir un pic plus haut pour le matériau à 2 %. Une concentration supérieure de sépiolite devrait augmenter la rigidité du matériau et donc diminuer l'amplitude de la transition²³.

De plus, la microscopie nous a montré que la dispersion était la même dans ces trois matériaux, avec des tailles de sphères pleines plus grande au fur et à mesure que l'on augmente le taux de sépiolite. Donc, ces sphères plus grandes, augmentent la distribution de la sépiolite, et devraient conférer une plus grande rigidité à ce matériau. Par ce raisonnement cela devrait induire un pic de $\tan \delta$ plus faible pour ce matériau en comparaison à celui du matériau à 1 %.

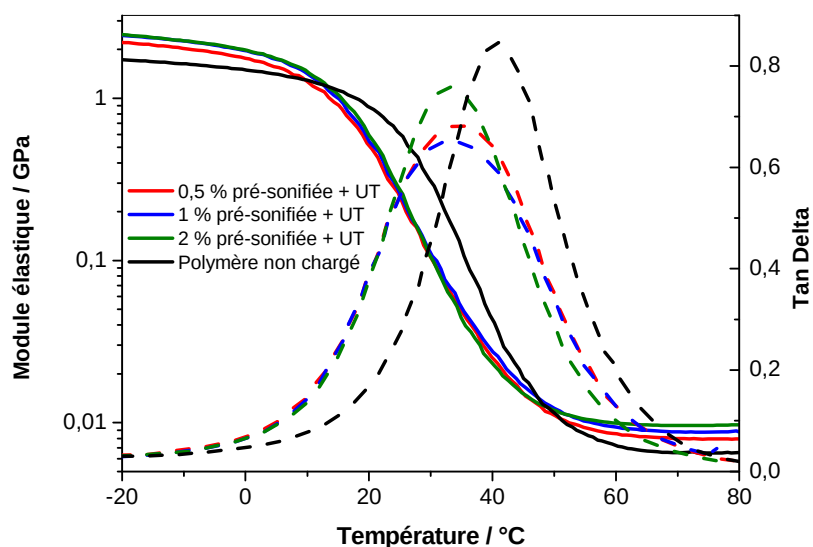


Figure 20 : DMA des nanocomposites synthétisés à partir de 0,5 ; 1 et 2 % de sépiolite pré-sonifiée dispersée par voie UT

Pour les matériaux dont la sépiolite a été dispersées par ultrasonification (**Figure 21**), les modules des nanocomposites sont plus élevés autant dans le vitreux que dans le caoutchoutique, comparés au polymère non chargé. En revanche, les valeurs de modules dans les deux états sont quasiment identiques quel que soit le taux de charge incorporé à la matrice. En observant les pics de $\tan \delta$, on s'aperçoit que des variations sont seulement visibles durant le passage de la transition vitreuse. Nous pouvons voir que les hauteurs de pics sont sensiblement identiques pour les matériaux 0,5 et 1 %. Concernant le matériau à 2 %, cette hauteur est légèrement plus faible.

En comparant plus particulièrement le $\tan \delta$ du matériau non chargé avec ceux des nanocomposites chargés à 1 et 2 % de sépiolite, nous constatons que la hauteur du pic diminue avec le ratio de sépiolite, mais se décale aussi vers de plus basses températures (T_g

diminuée de 6 °C pour le matériau à 1 % et de 10 °C pour celui à 2 %). Par corroboration avec les analyses en MET de ces matériaux, nous pourrions dire que plus on disperse et distribue la sépiolite pré-sonifiée par voie US au sein de la matrice, plus on rigidifie le matériau (diminution du pic de $\tan \delta$). Cette bonne dispersion et bonne distribution augmentent la cohésion interfaciale matrice/sépiolite. En conséquence, cela augmente le volume libre entre les chaînes polymères et entraîne donc cette diminution de T_g .

Ici en revanche, c'est le décalage à de plus basses températures du pic du matériau à 0,5 % par rapport au 1 % qui est le plus surprenant. En effet, si l'on suit le même raisonnement que précédemment, ce pic devrait subir le décalage le plus faible par rapport au polymère non chargé.

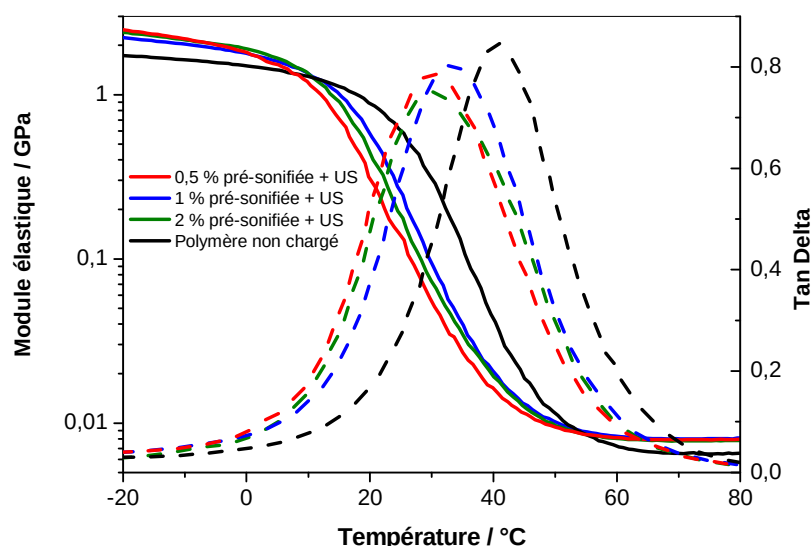


Figure 21 : DMA des nanocomposites synthétisés à partir de différents pourcentages de sépiolite pré-sonifiée dispersée par voie US

Les différentes dispersions de sépiolite au sein de la matrice époxyde ne modifient donc pas les propriétés thermiques des nanocomposites finaux. En revanche, chaque type de dispersion influe de manière différente sur la transition α des matériaux, donnant pour tous les nanocomposites des T_g légèrement plus basses par rapport au polymère de référence. Néanmoins, l'ajout de fibres de sépiolite brute ou pré-sonifiée permet d'augmenter les modules mécaniques dans le vitreux et le caoutchoutique.

IV. Synthèse de matériaux de couleurs

Le troisième et dernier type de sépiolite utilisé en combinaison avec la matrice époxyde est le bleu maya. Les résines époxydes étant très utilisées en tant que revêtement (50 % de la production mondiale) (**Chapitre II section 3.1**), le but de cette combinaison est de proposer une résine colorée pour des applications de type peinture ou vernis. De plus, la couleur bleue a été choisie pour une raison particulière. Les résines époxydes synthétisées étant jaunâtres, suivant le bon dosage du pigment et sa bonne dispersion, cette sépiolite colorée peut permettre d'obtenir des matériaux incolores. L'obtention de matériaux pétrosourcés ou biosourcés jaunâtres est souvent un réel frein à leur commercialisation, donc l'utilisation de cette sépiolite bleue pourrait s'avérer être une bonne alternative à ce problème. En effet, le bleu et le jaune étant deux couleurs complémentaires dans le cercle chromatique, l'incorporation de bleu est très répandue dans les polymères afin de supprimer les couleurs jaunes.

Avant de démarrer cette partie du travail, il était d'abord important de vérifier la bonne compatibilité entre la résine époxyde et le bleu maya. Pour cette raison, cette partie de chapitre se concentrera sur l'aspect visuel et microscopique de la dispersion de cette sépiolite. Les nanocomposites résine époxyde / bleu maya présentés ici ont été réalisés à partir d'une dispersion par voie US. Le cycle de réticulation a été le même que pour les autres nanocomposites présentés jusqu'ici.

IV.1 Aspect visuel

La **Figure 22** montre le résultat de la fabrication de ces nanocomposites à plusieurs pourcentages. L'épaisseur de ces matériaux synthétisés est de l'ordre de 2 mm. Par la **Figure 22a**, nous constatons la rapidité de coloration des matériaux avec une couleur verdâtre dès l'ajout de 0,2 % de bleu maya. La **Figure 22b** permet de voir, surtout grâce aux matériaux à 0,5 et 1 %, qu'aucun agrégat de bleu maya n'est visible. La dispersion du bleu maya paraît donc suffisante pour colorer la résine époxyde sans pour autant que de gros agrégats nuisent à l'aspect général. Ces deux photos permettent aussi de voir que l'on obtient un matériau opaque à 2 % de bleu maya ajouté.



Figure 22 : Nanocomposites résine époxyde / bleu maya à différents pourcentages. De gauche à droite 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 %. a) vus sur un papier. b) vus à travers une lumière

IV.2 Etude de la dispersion de la sépiolite

Une étude microscopique a été réalisée par MET afin de caractériser plus en détail la dispersion et la distribution de cette sépiolite au sein de la matrice. La **Figure 23** illustre la dispersion de 1 % de bleu par voie US au sein de la matrice époxyde. Par ces différents clichés, nous constatons que la distribution et la dispersion du bleu maya est sensiblement la même que pour son homologue non modifié par l'indigo (**Figure 11**). Ici encore, la dispersion par voie US a généré des cercles de sépiolite remplis seulement de polymère. Ce résultat identique peut s'expliquer par le fait que la seule différence entre les deux nanocomposites est l'ajout de 8 % d'indigo à la sépiolite. Cette différence est trop faible pour que de grands changements dans le mécanisme de dispersion aient lieu. Néanmoins, nous observons sur ces photos des formes beaucoup plus hétérogènes et des agrégats un peu plus nombreux. De plus, ces agrégats sont placés sur les cercles formés par les fibres.

Le matériau à 1 % ayant été le seul à être caractérisé microscopiquement, il est difficile d'en dire plus sur cette dispersion du bleu maya. Pour aller plus loin dans la discussion, il faudrait faire des clichés MET à partir des autres nanocomposites afin d'observer si des changements de mécanisme de dispersion ont lieu. En revanche, nous avons remarqué que la dispersion du bleu maya dans ELO génère une suspension moins visqueuse que lors de la dispersion de la sépiolite pré-sonifiée à taux égal dans l'huile. Le remplissage des canaux et tunnels par l'indigo empêcherait donc les triglycérides de ELO d'y pénétrer. Cela aurait une influence sur les interactions ELO/sépiolite. Pour observer le changement de mécanisme de dispersion observé entre la **Figure 13** et la **Figure 16**, il faudrait alors augmenter le pourcentage de sépiolite au-delà de 2 %. Si cela était le cas, alors le

pourcentage maximal de dispersion du bleu maya dans ELO serait supérieur à la sépiolite pré-sonifiée.

Il serait également intéressant de disperser cette sépiolite par voie UT et de comparer les couleurs obtenues à taux égal de bleu maya. En effet, la voie UT ne donnant pas les mêmes dispersions, la taille et la forme des objets résultant permettraient d'obtenir des tons de couleurs différentes par rapport à la dispersion par voie US pour un pourcentage de bleu maya incorporé identique. Généralement, afin de colorer un matériau avec ce type de sépiolite, la voie US est utilisée pour modifier la couleur tout en apportant encore de la transparence au polymère. La voie UT est quant à elle, utile pour réaliser des matériaux plus opaques. Cette modulation de couleur est principalement liée à la taille et la forme des agrégats de sépiolite dispersée dans les matrices. Les sphères pleines de sépiolite permettront donc très certainement d'atteindre l'opacité avec un taux de bleu maya plus faible.

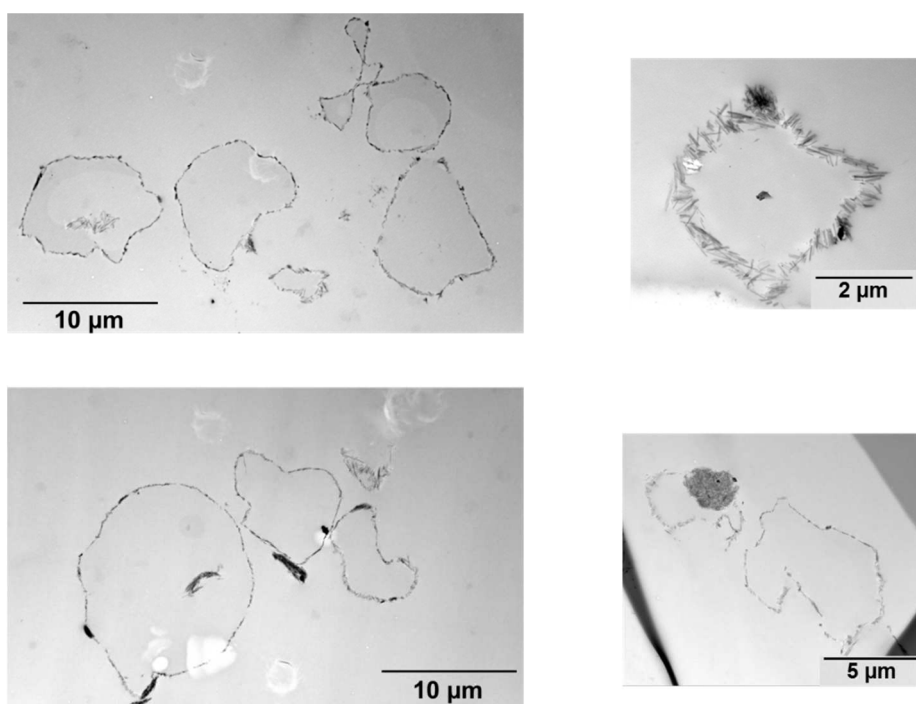


Figure 23 : Dispersion de 1 % de bleu maya par voie US au sein de la matrice époxyde

V. Conclusions

Dans une continuité de travail où l'objectif est de proposer des matériaux issus entièrement de ressources renouvelables, la combinaison entre une matrice époxyde synthétisée à partir de ELO et la sépiolite paraît être une excellente alternative dans le but de créer de nouveaux nanocomposites. Si la sépiolite brute se disperse très mal dans ELO, nous avons pu voir qu'après une préparation préalable par ultrasonification, la compatibilité entre ces deux composés chimiques était très bonne. De plus, nous avons constaté des dispersions de sépiolite très différentes par rapport à ce qui est reporté dans la littérature. En effet, l'utilisation de l'ultraturax a généré des sphères de sépiolite pleines alors que la sonification a créé des cercles de sépiolite remplis de polymère. Outre la technique de dispersion, nous avons remarqué aussi des changements de mécanisme par augmentation du taux de charge.

Ces dispersions n'ont pas d'influence sur la stabilité thermique des nanocomposites formés. En revanche, en ce qui concerne les propriétés mécaniques, nous avons pu constater une augmentation de module autant dans l'état vitreux que dans l'état caoutchoutique alors que les T_g des matériaux ont été légèrement diminuées (en moyenne de 7 °C pour les matériaux à 1 % et jusqu'à 10 °C pour ceux à 2 %).

L'utilisation du bleu maya et sa compatibilité avec la matrice époxyde offre la possibilité de réaliser des matériaux colorés et augmente ainsi le champ d'application de ces matériaux hybrides organique / inorganique.

VI. Bibliographie

1. Chaze, A.-M.; Giulieri, F.; Ovarlez, S. Procédé de fabrication d'un composite a base de complexes de stabilité contrôlée. WO 2009112646, **2007**.
2. Pascault, J.-P.; Williams, R. J. J., *Epoxy Polymers*. John Wiley & Sons: **2010**.
3. Volle, N.; Challier, L.; Burr, A.; Giulieri, F.; Pagnotta, S.; Chaze, A.-M., Maya Blue as natural coloring fillers in a multi-scale polymer-clay nanocomposite. *Composites Science and Technology* **2011**, 71 (15), 1685-1691.
4. Volle, N.; Giulieri, F.; Burr, A.; Pagnotta, S.; Chaze, A. M., Controlled interactions between silanol groups at the surface of sepiolite and an acrylate matrix: Consequences on the thermal and mechanical properties. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, 134 (1), 417-424.
5. Ugurlu, M.; Gurses, A.; Yalcin, M.; Dogar, C., Removal of Phenolic and Lignin Compounds from Bleached Kraft Mill Effluent by Fly Ash and Sepiolite. *adsorption* **2005**, 11, 87-97.
6. Unal, H. I.; Erdogan, B., The use of sepiolite for decolorization of sugar juice. *Applied clay science* **1998**, 12, 419-429.
7. Mao, R. L. V.; Rutinduka, E.; Detellier, C.; Gougay, P.; Hascoet, V.; Tavakoliyan, S.; Hoac, S. V.; Matsuura, T., Mechanical and pore characteristics of zeolite composite membranes. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, (9), 783-788.
8. Giustetto, R.; Wahyudi, O.; Corazzari, I.; Turci, F., Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment. *Applied Clay Science* **2011**, 52 (1-2), 41-50.
9. Liu, Y.; Zhao, J.; Deng, C.-L.; Chen, L.; Wang, D.-Y.; Wang, Y.-Z., Flame-Retardant Effect of Sepiolite on an Intumescent Flame-Retardant Polypropylene System. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50 (4), 2047-2054.
10. Tartaglione, G.; Tabuani, D.; Camino, G.; Moisio, M., PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour. *Composites Science and Technology* **2008**, 68 (2), 451-460.
11. Bilotti, E.; Fischer, H. R.; Peijs, T., Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107 (2), 1116-1123.
12. Zotti, A.; Borriello, A.; Martone, A.; Antonucci, V.; Giordano, M.; Zarrelli, M., Effect of sepiolite filler on mechanical behaviour of a bisphenol A-based epoxy system. *Composites Part B: Engineering* **2014**, 67, 400-409.
13. Zheng, Y.; Zheng, Y., Study on sepiolite-reinforced polymeric nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99 (5), 2163-2166.
14. Cornejo, J.; Hermosin, M. C., Structural alteration of sepiolite by dry grinding. *Clay Minerals* **1988**, 23, 391-398.
15. Gettens, R. J., An unsolved problem in ancient pigments. *American Antiquity* **1962**, 27, 557-564.
16. Van Olphen H., Maya Blue : a clay-organic pigment? *Science* **1966**, 154, 645-646.
17. Ovarlez S., Giulieri F., Delamare F., Sbirrazzuoli N., Chaze A.-M., Indigo-sepiolite nanohybrids : Temperature dependent synthesis of two complexes and comparison with indigo-palygorskite systems. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 142, 371-80.
18. Ovarlez S., Giulieri F., Delamare F., Chaze A.-M., Raya J., Hirschinger J. The incorporation indigo molecules in sepiolite tunnels . *Chemistry: A European Journal*., **2009**, 15, 11326-11332.
19. Chaze A.-M., Giulieri F., Ovarlez S Procédé de fabrication d'un composite a base de complexes de stabilité contrôlée. WO 2009112646, **2007**.

20. J. Raya, J. Hirschinger, S. Ovarlez, F. Giulieri, F. Delamare, A.-M. Chaze., Insertion of indigo molecules in the sepiolite structure as evidenced by ^1H - ^{29}Si heteronuclear correlation spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 14508-14514.
21. Nohales, A.; Solar, L.; Porcar, I.; Vallo, C. I.; Gómez, C. M., Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents. *European Polymer Journal* **2006**, 42 (11), 3093-3101.
22. Nohales, A.; Muñoz-Espí, R.; Félix, P.; Gómez, C. M., Sepiolite-reinforced epoxy nanocomposites: Thermal, mechanical, and morphological behavior. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119 (1), 539-547.
23. Franchini, E.; Galy, J.; Gerard, J. F., Sepiolite-based epoxy nanocomposites: relation between processing, rheology, and morphology. *Journal of colloid and interface science* **2009**, 329 (1), 38-47.
24. Doi, M.; Edwards, S. F., *The theory of polymer dynamics*. Oxford, **1986**.
25. Verge, P.; Fouquet, T.; Barrère, C.; Toniazzo, V.; Ruch, D.; Bomfim, J. A. S., Organomodification of sepiolite clay using bio-sourced surfactants: Compatibilization and dispersion into epoxy thermosets for properties enhancement. *Composites Science and Technology* **2013**, 79, 126-132.
26. Zotti, A.; Borriello, A.; Ricciardi, M.; Antonucci, V.; Giordano, M.; Zarrelli, M., Effects of sepiolite clay on degradation and fire behaviour of a bisphenol A-based epoxy. *Composites Part B: Engineering* **2015**, 73, 139-148.
27. Ganfoud, R.; Puchot, L.; Fouquet, T.; Verge, P., H-bonding supramolecular interactions driving the dispersion of kaolin into benzoxazine: A tool for the reinforcement of polybenzoxazines thermal and thermo-mechanical properties. *Composites Science and Technology* **2015**, 110, 1-7.

Chapitre VII

Conclusion générale et perspectives

Pour répondre aux questions environnementales de ces prochaines décennies, les huiles végétales et les composés dérivés de la biomasse ligno-cellulosique sont amenés à jouer un rôle important en tant que matière de départ pour la préparation de polymères. A partir de ces bioressources, il a été présenté tout au long de cette thèse, deux types de matrices thermoscurcissables biosourcées. Le **Chapitre IV** a été consacré à la polymérisation de l'**alcool furfurylique (FA)** ainsi qu'à une de ses applications industrielles : le renforcement du bois. Deux autres chapitres décrivent la synthèse de résines époxydes, réalisée à partir d'**huiles végétales époxydées**. Plus précisément, le **Chapitre V** est axé sur l'étude de la polymérisation de résines époxydes non toxiques et totalement biosourcées à base d'huiles de lin et de soja époxydées. Le **Chapitre VI** présente l'étude de la dispersion de sépiolite dans les résines formulées dans le **Chapitre V** et la réalisation de nanocomposites hybrides organiques-inorganiques.

Les parties ci-dessous exposent une conclusion générale ainsi que quelques perspectives de chacun des chapitres résultats de cette thèse (**Chapitre IV, V et VI**).

- **Chapitre IV :**

Le polyalcool furfurylique est un thermoscurcissable encore peu utilisé seul par les industriels en raison de sa rigidité et de sa faible résistance à la rupture. Néanmoins, ce polymère s'avère être un bon moyen de renforcer les bois d'extérieurs pour des applications dans le bâtiment et l'industrie navale. Sur cette base, KEBONY ASA développe cette application depuis plus de 15 ans à partir de ce polymère biosourcé. Par la densification de la matrice finale (modules élastiques et T_g plus élevés, plus grande résistance aux attaques des micro-organismes par rapport à des bois tendres non modifiés), cette combinaison a permis de proposer une alternative aux bois tropicaux connus pour leur grande résistance. Cependant, bien que ces composites soient commercialisés à l'heure actuelle, des évolutions dans les formulations chimiques des procédés de « furfurylation » peuvent être effectuées afin d'augmenter la durée de vie de ces mélanges. Notamment au niveau de l'initiateur de réaction, où d'autres molécules peuvent être envisagées (acide lévulinique, *p*-toluènesulfonyl hydrazine) ou de la méthode de conservation,

En parallèle, un important travail de ce chapitre a été consacré à l'étude des modifications de réticulation du FA par deux solvants protiques polaires (eau et IPA). Ces solvants sont utilisés afin de vectoriser le monomère furanique à cœur du bois. L'étude des mécanismes

de polymérisation du FA en présence de ces solvants à partir du liquide, nous a permis d'observer que sa réactivité et plus précisément le potentiel réactionnel du carbocation est modifié et engendre un parcours réactionnel de polymérisation différent. Une étude similaire a également été conduite dans le solide. Cela nous a permis de proposer une nouvelle méthode pour mettre en évidence la poursuite des réactions de polymérisation dans cet état de la matière. Les modifications de la réactivité du FA observées en solvant ont conduit à la diminution des propriétés mécaniques des polymères synthétisés avec une baisse de la densité de réticulation jusqu'à 35 % ou encore une T_g réduite d'environ 25 °C, tout en ayant des stabilités thermiques quasi-identiques par rapport à du PFA réticulé de façon classique. Par différentes analyses structurales, nous avons pu corrélérer que ces modifications de propriétés mécaniques étaient dues à des réactions d'ouverture de cycles furaniques plus importantes qui conduisent à divers sortes de dérivés lévuliniques, faisant ainsi décroître le nombre de réactions de Diels-Alder. La particularité des modulations thermomécaniques est que ces variations sont obtenues par modifications des réactions de polymérisation du FA. La plupart des nouvelles structures formées font ainsi partie du réseau. Il ne s'agit donc pas simplement d'un composé chimique piégé dans la matrice PFA. De plus, en conduisant à des propriétés mécaniques moindres, la polymérisation du PFA en solvant protique polaire permettrait donc d'obtenir un polymère final moins rigide et moins cassant. Dans le but de confirmer cette hypothèse, une perspective intéressante de ce travail serait d'effectuer des tests d'impacts ou bien de flexion trois points.

De manière similaire à la réticulation en solvant, nous avons pu perturber les réactions de Diels-Alder en additionnant un diène (le diméthylfurane (DMF)) sur les oligomères de FA. Cette perturbation a conduit à un polymère dont les propriétés thermomécaniques sont semblables au PFA/solvants. En revanche, les différentes analyses thermomécaniques ont mis en évidence que de possibles réactions de rétro Diels-Alder sembleraient se faire au cours de la réticulation du polymère dans le solide. Il serait donc intéressant de confirmer cette hypothèse.

Une dernière perspective pourrait être développée et concerne l'étude des mécanismes de la polymérisation du FA. Ces mécanismes ont montré que le FA ne semble pas réticuler de la même façon suivant la vitesse de chauffe imposée. Il serait donc intéressant d'étudier la réticulation du PFA par analyse thermique et cinétique à des basses vitesses de chauffe ($< 1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et de la comparer aux résultats obtenus dans cette thèse à de plus hautes vitesses

(> 2 °C.min⁻¹). Une étude structurale complémentaire serait également envisageable afin de déterminer l'influence qui en résulte sur la structure du polymère final.

- **Chapitre V :**

Dans la conception de résines époxydes issues de ressources renouvelables, les scientifiques se sont principalement concentrés sur la production de monomères époxydes. Cependant, dans une chimie toujours plus « verte », la recherche doit maintenant se concentrer sur l'élaboration de résines époxydes dont le pourcentage de composés biosourcés soit proche de 100 %. À terme, les matériaux les plus intéressants et les plus valorisés seront ceux dont les composés de départ, la conception et la stabilité du produit final pourront être les plus inoffensifs pour l'homme et l'environnement. Pour cela, une transition doit se faire par le développement de nouveaux agents de réticulation issus de ressources renouvelables. Dans cette optique, ce chapitre a présenté la synthèse et la caractérisation de résines époxydes à partir d'un durcisseur biosourcé de la classe des acides dicarboxyliques. Ce type d'agent de réticulation a été combiné avec des huiles végétales époxydées de lin (ELO) et de soja (ESO). Nous avons pu obtenir par cette stratégie, des matériaux ductiles avec des T_g et des T_{10} % similaires ou supérieures à d'autres systèmes équivalents. De plus, le fait d'avoir utilisé deux huiles végétales différentes a permis de mettre en évidence que le taux d'époxydes par triglycéride était important et jouait énormément sur les propriétés mécaniques finales du polymère synthétisé. En effet, les différents tests mécaniques ont démontré que les co-polymères préparés à partir d'huile de lin époxydée (taux d'époxydes par triglycéride de 5,5) présente des T_g , des modules mécaniques ainsi qu'une elongation et contrainte à la rupture bien plus élevés par rapport à leurs homologues synthétisés à partir d'huile de soja époxydée (taux d'époxydes par triglycéride de 3,9). En revanche, la différence du nombre d'époxydes par molécule d'huile n'influe pas sur la stabilité thermique de la résine finale.

Pour aller plus loin dans le développement de résines époxydes totalement biosourcées, d'autres durcisseurs peuvent être utilisés en combinaison avec les huiles végétales époxydées. Comme pour l'acide carboxylique (AcDiC) synthétisé dans ce chapitre, d'autres durcisseurs carboxyliques « aliphatiques » peuvent être synthétisés sur la même base que ce dernier, c'est-à-dire à partir de dérivés du glycérol et d'anhydrides biosourcés. L'utilisation de durcisseurs carboxyliques cycliques biosourcés peut aussi être envisagée comme l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA). D'autres composés naturels pourraient

également jouer le rôle d'agent de réticulation comme les acides aminés (qui contiennent de nombreux sites amines et acides carboxyliques).

- **Chapitre VI :**

La sépiolite est une charge inorganique intéressante en vue de réaliser, en combinaison avec les huiles végétales, des composites époxydes totalement biosourcés. De plus, la possibilité de modifier la couleur de cette nano-charge permet de moduler l'aspect du matériau sans diminuer son pourcentage biosourcé.

Durant cette étude, nous avons pu constater une très bonne compatibilité entre les huiles végétales époxydées et cette argile. De plus, en faisant varier les procédés physiques, chimiques ou encore le pourcentage de charge, il est possible de disperser de différentes manières cette argile au sein de la matrice époxyde. Les dispersions obtenues ont d'ailleurs été très surprenantes tant la sépiolite a eu la capacité de se disperser et de se distribuer en différentes morphologies (sphères pleines, vides ou par paquets de quelques fibres). Si les paramètres physiques tels que la viscosité ont été évoqués pour expliquer la dispersion et la distribution en paquet, la compréhension de la réorganisation en sphères pleines ou vides à partir de l'ajout du durcisseur doit encore être approfondie.

L'incorporation du pigment d'indigo à l'intérieur des canaux et des fibres de sépiolite n'a pas affecté cette excellente compatibilité sépiolite / matrice époxyde. La dispersion du bleu maya au sein de la résine époxyde s'avère même très bonne car aucun agrégat n'est visible à l'œil nu dans le composite final. De plus, le bleu maya permet de colorer la résine dès l'ajout d'un très faible pourcentage (environ 0,2%). Concernant ces composites colorés, quelques perspectives d'études ont déjà été énoncées comme la modulation du pourcentage de charge ou le changement de dispersion physique (ultraturax). La caractérisation des propriétés thermomécaniques de ces composites serait également intéressante afin de faire un comparatif avec les composites synthétisés à partir de sépiolite présoufflée. Il serait aussi intéressant d'étudier la dispersion d'autres types de sépiolite modifiés. En effet, nous avons pu voir que la modification de la sépiolite par l'indigo est réalisée sur les sites $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Sur la base de cette technique de modification, d'autres voies et mécanismes de dispersion de sépiolite peuvent être explorés par greffage de fonctions chimiques (époxyde, amine, chaînes aliphatiques...), cette fois-ci sur les sites Si-OH à l'aide de molécules de types silanes.

RESUME :

Les travaux présentés dans cette thèse se sont orientés vers l'élaboration de thermodurcissables et de composites biosourcés synthétisés à partir d'huiles végétales époxydées (huiles de lin et de soja) et d'un dérivé furanique (l'alcool furfurylique (FA)). La première partie de ce travail a concerné l'étude de la polymérisation du FA en polyalcool furfurylique (PFA) (i) en solvants protiques polaires, (ii) en combinaison avec le bois ou encore (iii) suivant l'ajout de nouveaux initiateurs de réaction. En solvant, les changements de structures observés ont été reliés aux propriétés thermomécaniques. Une autre modification de structure du PFA a été obtenue après polymérisation en présence du 2,5 diméthylfurane. Ce travail a également permis d'obtenir une meilleure compréhension de la réactivité de la résine furanique au sein des fibres et montre que les composites bois/PFA obtenus présentent une densité et une résistance plus élevées que leurs homologues non modifiés. Enfin, l'initiation de la polymérisation du FA par l'acide lévulinique et le *p*-toluène sulfonylhydrazine permet de proposer deux nouveaux initiateurs, respectivement biosourcé et « latent » pour ce polymère. La seconde partie de ce travail concerne l'élaboration d'un nouveau type de résine époxyde totalement biosourcé et synthétisé à partir d'huiles végétales époxydées. L'huile de lin et de soja ont été chacune copolymérisées avec un acide dicarboxylique comme agent de réticulation. Un premier travail fondamental a consisté à corrélérer la réactivité de copolymérisation avec les structures chimiques présentes puis à établir le lien avec les propriétés thermomécaniques. Ensuite, des nanocomposites ont été synthétisés à partir de ces résines époxydes et de sépiolite. Les différentes voies de dispersion et de modification de la sépiolite mises en œuvre conduisent à des niveaux de dispersion différents de la nanocharge au sein de la matrice et par conséquent à des propriétés différentes.

Mots-clés : alcool furfurylique, bois, composites et nanocomposites, huile de lin époxydée, huile de soja époxydée, polymères biosourcés, sépiolite, thermodurcissables

ABSTRACT:

The works presented in this thesis are oriented towards the elaboration of biobased thermosets and composites synthesized from epoxidized vegetable oils (linseed and soybean oils) and a furan derivative (furfuryl alcohol (FA)). A first area of research focused on the study of the polymerisation of FA into polyfurfuryl alcohol (PFA) (i) in protic polar solvents, (ii) in combination with wood and (iii) in the presence of new reaction initiators. In presence of solvents, the observed structural changes has been linked to the thermomechanical properties. Another PFA structure modification was obtained with the FA polymerization in presence of 2,5 dimethylfuran. This work allowed a better understanding of the reactivity of the furanic resin within the wood fibers and shows that the obtained wood/PFA composites have higher density and resistance than their non-modified equivalents. Finally, the initiation of FA polymerization by levulinic acid (LA) and *p*-toluene sulfonylhydrazine, respectively biobased and « latent » initiators has been studied. The second topic of thesis concerns a new type of fully bio-based epoxy resin synthesized from epoxidized vegetable oils. Linseed and soybean oils have both been copolymerized with a dicarboxylic acid as curing agent. A first fundamental work was to correlate the reactivity of copolymerization with the polymer structure and to link them with thermomechanical properties. The obtained thermosets have been used to prepare nanocomposites with sepiolite. Different methods of dispersion and/or modification of sepiolite conduct to diverse morphologies of nanofiller dispersions into the matrix and allow tailored final properties of the materials.

Keywords: biobased polymers, composites and nanocomposites, epoxidized linseed oil, epoxidized soybean oil, furfuryl alcohol, sepiolite, thermosets, wood