Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par **Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard
Et de l'unité de recherche ICGM-IAM (UMR 5253)

Spécialité : **Chimie et Physico-Chimie des Matériaux**

Présentée par **Fanny JAILLET**

Synthèse, formulation et caractérisation de matrices vinylester biosourcées pour l'élaboration de matériaux composites par pultrusion

Sera soutenue le 24 novembre 2014 devant le jury composé de

M. Jean-Pierre PASCAULT, Professeur, INSA Lyon	Rapporteur
M. Stéphane CARLOTTI, Professeur, INP Bordeaux	Rapporteur
M. Bernard BOUTEVIN, Professeur, ENSCM	Co-directeur de thèse
M. Sylvain CAILLOL, Ingénieur de recherche, ENSCM	Co-directeur de thèse
Mme Hélène NOUAILHAS, Ingénieur de recherche, Innobat	Examinateur
M. Patrick LACROIX-DESMAZES, Directeur de recherche, ENSCM	Examinateur
Mme Anne BERGERET, Professeur, EMA	Examinateur
Mme Léna SAINT MACARY, Ingénieur de recherche, Innobat	Examinateur

ENSCM CHIMIE Montpellier

Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Jean-Jacques ROBIN, responsable de l'équipe IAM - ICGM pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire pour la réalisation de ce travail de thèse, ainsi que M. Michel Maugenet, directeur de la société Innobat pour son accueil et pour la confiance qu'il m'a accordée dans l'entreprise.

J'exprime ma gratitude à M. Jean-Pierre Pascault, Professeur à l'INSA de Lyon et M. Stéphane Carlotti, Professeur à l'INP Bordeaux pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail de thèse en qualité de rapporteur.

Je tiens à remercier Mme Anne Bergeret, Professeur à l'école des mines d'Alès et M. Patrick Lacroix-Desmazes, Directeur de recherche au CNRS pour avoir accepté également de juger ce travail de thèse.

Je tiens vivement à remercier M. Bernard Boutevin, Professeur à l'ENSCM et M. Sylvain Caillol, Ingénieur de recherche au CNRS, pour avoir co-dirigé ce travail. Je tiens à remercier particulièrement Mme Hélène NOUAILHAS, ingénieur au sein de la société Innobat et M. Rémi AUVERGNE, maître de conférence à l'ENSCM pour avoir co-encadré ce travail. Je tiens à les remercier pour l'autonomie qu'ils m'ont permis d'acquérir à travers ces trois années, et pour leur disponibilité dont ils ont fait preuve aux moments où j'en avais besoin.

Je tiens à remercier Mme Léna Saint Macary, Ingénieur chimiste au sein de la société Innobat pour son accompagnement précieux et pour le travail effectué ensemble sur la mini-pultrusion.

Sommaire

Liste des abréviations 13

INTRODUCTION GENERALE 17

CHAPITRE I : 21

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 21

INTRODUCTION 23

I. Le procédé de pultrusion 23

I.1. Présentation 23

I.2. Les différentes étapes du procédé de pultrusion 24

I.3. Cahier des charges imposé par le procédé de pultrusion 27

II. Les polymères adaptés au procédé de pultrusion 30

II.1. Les polyester insaturés 30

II.2. Les polymères de type époxy 32

Conclusion 35

III. Les Vinylester 37

III.1. Synthèse de prépolymère vinylester : acrylation 37

III.2. Réticulation des vinylester par copolymérisation radicalaire 40

III.3. Diluants réactifs : le styrène et ses substituants 45

IV. Les prépolymères et matériaux vinylester biosourcés 51

IV.1. DGEBA biosourcé 51

IV.2. Huiles végétales 52

IV.3. Cardanol 55

IV.4. Isosorbide 58

IV.5. Phloroglucinol 61

IV.6. La vanilline 62

IV.7. Composé furane 63

IV.8. Autres bioressources non acrylées 64

CONCLUSION 66

REFERENCES 67

CHAPITRE II : 76

Synthèse de prépolymères Vinylester à partir d'une molécule modèle : le Diglycidyl Ether de Bisphénol A et formulation de matériaux vinylester 76

I. Généralités 78

I.1. Conditions de synthèse décrites dans la bibliographie 78

I.2. Mécanisme de réaction 80

II. (Méth)Acrylation d'une molécule modèle : DGEBA 81

II.1. Etude des réactifs 81

b) Acide acrylique 83

c) Acide méthacrylique 84

II.2. Acrylation du DGEBA 85

b) Calcul du taux de conversion par spectroscopie RMN ^{1}H 86

c) Modification des conditions opératoires 89

II.3. Méthacrylation du DGEBA 91

III. Formulation de matériaux vinylester à partir des prépolymères vinylester : DGEBA acrylé et DGEBA méthacrylé 95

III.1. Formulation de matériaux Vinylester 96

III.2. Caractérisations thermiques 96

III.3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA) 99

III.4. Analyse chimique 102

CONCLUSION 103

REFERENCES 103

CHAPITRE III : 106

Méthacrylation de composés époxydés commerciaux et synthèse de matériaux vinylester 106

I. Les huiles végétales 108

I.1. Exemple de matériaux vinylester à partir d'huile végétale acrylée 109

I.2. Synthèse d'une huile méthacrylée 110

Conclusion 116

II. Le cardanol 116

II.1. Caractérisation du cardanol époxy commercial : le NC514® de Cardolite 116

II.2. Méthacrylation de cardanol époxy et synthèse de matériaux VE 132

REFERENCES 145

CHAPITRE IV : 146

Nouveaux matériaux vinylester à base de TACTIX 756 146

I. Synthèse d'un prépolymère VE à partir d'un prépolymère époxy, le TACTIX 756 148

I.1. Caractérisation du prépolymère époxy commercial de départ : le TACTIX 756® de Huntsman 149

I.2. Synthèse d'un prépolymère VE à base de TACTIX, avec du styrène comme solvant et comme diluant réactif 152

II. Elaboration de matériaux VE à partir de TACTIX méthacrylé et de styrène 155

III. Caractérisations des matériaux VE à base de TACTIX méthacrylé et de styrène 156

III.1. Caractérisation des matériaux VE par analyses thermogravimétriques (ATG) 156

III.2. Caractérisation des matériaux VE par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 158

III.3. Caractérisation des matériaux VE par analyse mécanique dynamique (DMA) 159

III.4. Mesure du taux de gonflement (TG) et du taux d'insoluble (TI) 161

CONCLUSION 162

REFERENCES 162

CHAPITRE V : 163

Etude de prépolymères époxy non commerciaux pour la synthèse de prépolymères VE et la formulation de matériaux VE 163

PARTIE 1 : Etude de l'isosorbide époxy pour la synthèse de prépolymères VE et la formulation de matériaux 165

I. Synthèse d'un prépolymère VE à partir d'un prépolymère époxy, l'isosorbide époxy 165

I.1. Caractérisation du prépolymère époxy de départ : l'Isosorbide SP BIODEG de Specific Polymers 166

I.2. Synthèse d'un prépolymère VE à base d'isosorbide époxy 170

II. Formulation de matériaux VE à partir d'isosorbide méthacrylé et du styrène et leurs caractérisations 174

II.1. Formulation de matériaux Vinylester à base d'isosorbide 174

II.2. Caractérisation des matériaux VE par analyse thermogravimétrique (ATG) 175

II.3. Caractérisation des matériaux VE par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 176

II.4. Caractérisation des matériaux VE par analyse mécanique dynamique (DMA) 177

II.5. Mesure du taux de gonflement (TG) et du taux d'insolubles (TI) 179

CONCLUSION 181

PARTIE 2 : Etude du phloroglucinol époxy pour la synthèse de prépolymères VE et la formulation de matériaux 183

I. Synthèse d'un prépolymère VE à partir d'un prépolymère époxy, le phloroglucinol époxy 183

I.1. Caractérisation du prépolymère époxy de départ : le phloroglucinol époxy 183

I.2. Synthèse d'un prépolymère VE à base de phloroglucinol 185

II. Formulation du matériau VE à partir de phloroglucinol méthacrylé et de styrène et sa caractérisation 189

II.1. Formulation du matériau Vinylester à base de phloroglucinol 189

II.2. Caractérisation du matériau VE par analyse thermogravimétrique (ATG) 189

II.3. Caractérisation du matériau VE par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 191

II.4. Caractérisation du matériau VE par analyse mécanique dynamique (DMA) 191

II.5. Mesure du taux de gonflement (TG) et du taux d'insolubles (TI) 193

CONCLUSION 193

REFERENCES 194

CHAPITRE VI : 195

Synthèse de diluants réactifs biosourcés et leur utilisation dans de nouveaux matériaux vinylester 195

I. Etude de diluants réactifs biosourcés en remplacement du styrène 197

I.1. Huile de soja méthacrylée 198

I.2. Cardanol NC513 méthacrylé 198

II. Synthèse d'un prépolymère VE à base de TACTIX et de diluant réactif biosourcé 204

II.1. Synthèse d'un prépolymère VE à base de TACTIX et d'une huile méthacrylée 204

II.2. Synthèse d'un prépolymère VE à base de TACTIX et de cardanol méthacrylé 206

III. Elaboration de matériaux VE à partir de TACTIX méthacrylé et de diluants réactif biosourcés 208

IV. Caractérisation de matériaux VE à partir de TACTIX méthacrylé et de diluants réactifs biosourcés 209

IV.1. Caractérisation des matériaux VE par analyse thermogravimétrique (ATG) 210

IV.2. Caractérisation des matériaux VE par analyse enthalpique différentielle (DSC) 211

IV.3. Caractérisation des matériaux VE par analyse mécanique dynamique (DMA) 212

IV.4. Mesure du taux de gonflement (TG) et du taux d'insoluble (TI) 215

CONCLUSION 216

REFERENCES 216

CHAPITRE VII : 217

Elaboration de matériaux composites par minipultrusion 217

I. Présentation de la mini-pultrudeuse 219

II. Elaboration de matériaux composites renforcés par des fibres de lin avec la mini-pultrudeuse 222

II.1. Les systèmes vinylester choisis pour l'élaboration de matériaux composites 222

II.2. Matériaux composites sous forme de joncs 223

Conclusion 228

MATERIEL ET METHODES 229

I. Protocoles expérimentaux pour la synthèse de prépolymère VE 231

I.1. (Méth)acrylation du Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) 231

I.2. Méthacrylation de l'huile Dehyzol (D82), de l'isosorbide (SP BIODEG 80 et 92), du phloroglucinol (SP-9S-5-003), du cardanol NC-513, des deux réactifs TACTIX 756 et cardanol NC-513 et des deux réactifs TACTIX 756 et huile dehyzol D82 231

I.3. Méthacrylation du TACTIX 756 232

II. Protocoles expérimentaux pour la synthèse de matériaux VE 232

III. Calculs 233

IV. Méthodes d'analyses 235

IV.1. Analyses chimiques 235

IV.2. Analyses massiques 236

IV.3. Analyses thermiques 236

IV.4. Analyses mécaniques 236

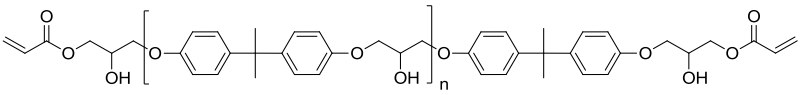
CONCLUSION GENERALE 239

Liste des abréviations

Prépolymères vinylester

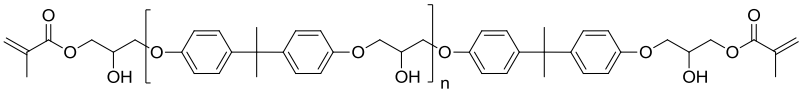
BAVEs — Diglycidyl éther de bisphénol A acrylé (synthétisé)

BAVEt — Diglycidyl éther de bisphénol A acrylé (commercial)

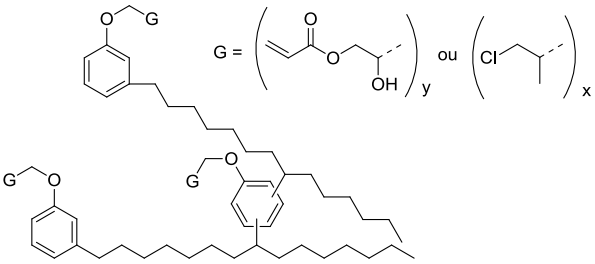


BMAVEs — Diglycidyl éther de bisphénol A méthacrylé (synthétisé)

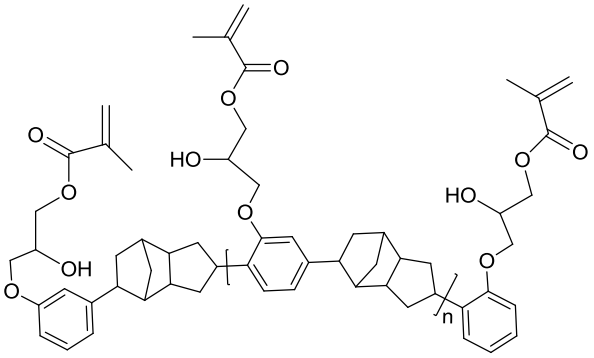
BMAVEt — Diglycidyl éther de bisphénol A méthacrylé (commercial)



CMAVE — Cardanol diméthacrylé

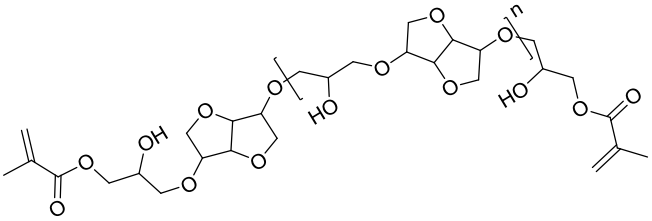


TMAVE — TACTIX méthacrylé

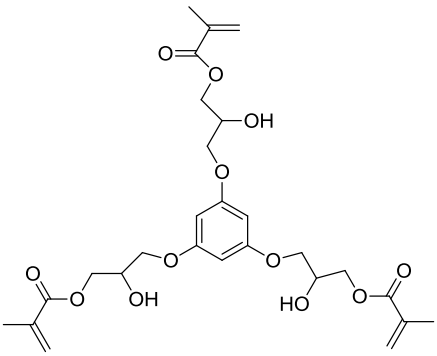


ISO80MAVE — Isosorbide 80 méthacrylé (n = 1,1)

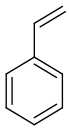
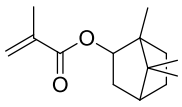
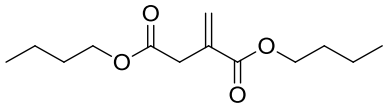
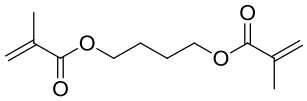
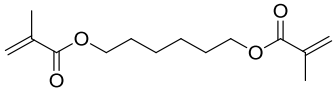
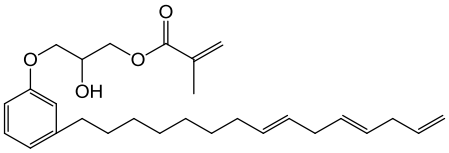
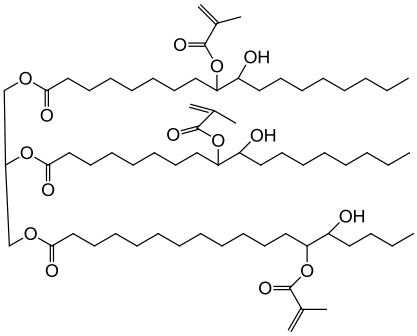
ISO92MAVE — Isosorbide 92 méthacrylé (n = 0,8)



PGMAVE — Phloroglucinol méthacrylé



Diluants réactifs

ST	Styrène	
IBOMA	Isobornyl méthacrylate	
DBI	Dibutyl itaconate	
BDDMA	Butanediol diméthacrylate	
HDDMA	1,6 hexanediol diméthacrylate	
CMA	Cardanol méthacrylé	
HMA	Huile méthacrylé	

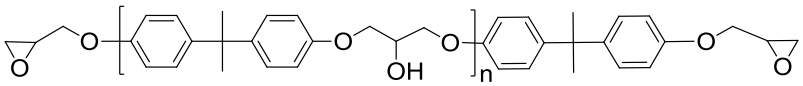
Matériaux vinylester

BAVE/ST	Copolymère de Diglycidyl éther de bisphénol A acrylé et de Styrène
BMAVE/ST	Copolymère de Diglycidyl éther de bisphénol A méthacrylé et de Styrène
CMAVE/ST	Copolymère de cardanol diméthacrylé et de Styrène
CMAVE/IBOMA	Copolymère de cardanol diméthacrylé et d'Isobornyl méthacrylate
CMAVE/DBI	Copolymère de cardanol diméthacrylé et de Dibutyl itaconate
CMAVE/BBDMA	Copolymère de cardanol diméthacrylé et de Butanediol diméthacrylate
CMAVE/HDDMA	Copolymère de cardanol diméthacrylé et d'Hexanediol diméthacrylate
TMAVE-ST35	Copolymère de TACTIX méthacrylé (65 %-wt) et de Styrène (35 %-wt)
TMAVE-ST46	Copolymère de TACTIX méthacrylé (54 %-wt) et de Styrène (46 %-wt)
TMAVE-ST61	Copolymère de TACTIX méthacrylé (39 %-wt) et de Styrène (61 %-wt)
ISO80MAVE/ST	Copolymère d'isosorbide 80 méthacrylé (n =) et de Styrène
ISO92MAVE/ST	Copolymère d'isosorbide 92 méthacrylé (n =) et de Styrène
PGMAVE/ST	Copolymère de phloroglucinol méthacrylé et de Styrène
$T_{48}C_{52}MA$	Copolymère de TACTIX méthacrylé (48 %-wt) et de cardanol méthacrylé (52 %-wt)
$T_{40}C_{60}MA$	Copolymère de TACTIX méthacrylé (40 %-wt) et de cardanol méthacrylé (60 %-wt)

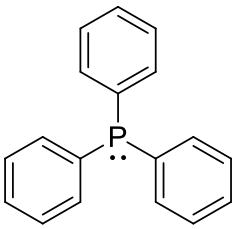
$T_{48}H_{52}MA$	Copolymère de TACTIX méthacrylé (48 %-wt) et d'huile méthacrylé (52 %-wt)
$T_{30}H_{70}MA$	Copolymère de TACTIX méthacrylé (30 %-wt) et d'huile méthacrylé (70 %-wt)

Autres composés chimiques

DGEBA Diglycidyl éther de bisphénol A



TPP Triphénylphosphine



THF Tétrahydrofurane /-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-\

Techniques de caractérisation

RMN	Résonance magnétique nucléaire	T*g*	Température de transition vitreuse
CES	Chromatographie d'exclusion stérique	Tα	Température de transition α
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage	$T_{d,5\%}$	Température à 5 % de perte de masse
ATG	Analyse thermogravimétrique	$T_{d30\%}$	Température à 30 % de perte de masse
DMA	Analyse mécanique dynamique	T_{dmax}	Température de dégradation maximum
TG	Taux de gonflement	TI	Taux d'insoluble

Autres abréviations

UP	Polyester insaturé		
VE	Vinylester		
EEW	Epoxy Equivalent Weight	g/mol époxy	Masse de prépolymère (en gramme) qui contient 1 mole de fonction époxy
I	Indice époxy	mol époxy/kg	Nombre de moles de fonctions époxy dans 1 kg de prépolymère

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation de produits chimiques a permis le développement d'une industrie chimique qui représente un poids économique considérable, avec un chiffre d'affaire en France de 83 Milliards d'euros en 2013 (source INSEE). Au travers de ses productions, elle a des impacts importants, sur la santé humaine, sur l'environnement et sur ses ressources. En effet, les ressources fossiles, et principalement le pétrole, sur lesquelles s'appuie la chimie organique, posent des problèmes de disponibilité et de volatilité des prix. En outre, les enjeux de réduction des émissions de CO_2, et plus généralement des impacts sur l'environnement, pèsent de plus en plus dans la balance des gouvernements, des industries et des consommateurs. Ainsi, les principaux enjeux pour la chimie, formulés à l'occasion du Grenelle de l'environnement, sont d'augmenter la part de carbone renouvelable dans les produits de l'industrie chimique. Des études américaines estiment que 90 % des produits chimiques organiques proviendront de ressources renouvelables en 2090 [1]. La part de carbone renouvelable présent dans un matériau est d'ailleurs mesurable par le dosage du carbone 14 selon la norme ASTM D6866. De plus, la réglementation européenne REACH impose des contraintes pour l'accès au marché de plus en plus drastiques aux utilisateurs de produits dangereux, et interdit même certaines substances. Il est donc crucial de proposer de nouvelles ressources renouvelables aux professionnels de la chimie et de travailler sur la substitution des molécules dangereuses.

En effet, remplacer des produits issus de ressources pétrolières par des composés biosourcés permet de réduire la consommation de ressources fossiles et les émissions de gaz à effet de serre en fin de vie des produits, mais il faut tenir compte de la dangerosité des composés. Il ne suffit pas de biosourcer les composés existants issus de ressources fossiles, il faut aussi s'affranchir de leur toxicité en développant des composés innovants et moins dangereux. Le cas du Bisphénol A illustre parfaitement cette question. Il s'agit d'un composé qui peut être biosourcé à partir de phénols extraits des déchets de l'industrie du bois mais il reste toxique, quelle que soit sa provenance.

Cette thèse est réalisée pour répondre aux objectifs de la société Innobat qui vise à proposer des alternatives aux produits habituellement utilisés dans le secteur du bâtiment. Le contexte industriel de ces travaux s'inscrit donc dans les exigences du Grenelle de l'environnement. L'un des principaux projets initié par Innobat vise à développer des profilés de menuiserie à partir d'un nouveau matériau composite, composé d'une matrice polymère biosourcée et non toxique, renforcée par des fibres naturelles et qui sera mis en œuvre par un procédé de pultrusion. Actuellement Innobat en collaboration avec l'entreprise de pultrusion DCP fabrique des renforts de profilé de fenêtre avec une matrice polymère classique (polyester insaturé, UP) renforcée par des fibres de lin.

A l'heure actuelle, la très grande majorité des profilés de fenêtres (environ 80 %) sont soit en aluminium, ils ont alors de très bonnes propriétés mécaniques mais une conductivité thermique élevée, soit en polychlorure de vinyle (PVC), ils ont alors une conductivité thermique faible mais des propriétés mécaniques insuffisantes. L'intérêt de ces nouveaux profilés par rapport aux profilés existants serait de combiner, la très bonne isolation thermique du PVC, et la très bonne résistance mécanique de l'aluminium tout en ayant un impact environnemental réduit.

Cette thèse est focalisée sur la partie matrice de ce composite. L'objectif de cette thèse est de proposer une alternative aux résines actuelles, essentiellement basées sur des dérivés du pétrole, et qui sont pour la très grande majorité toxiques pour l'homme et l'environnement. Cette étude est principalement consacrée à la substitution de composés nocifs pour l'homme et l'environnement, tels que des dérivés du bisphénol A et du styrène. En effet, le bisphénol A est un composé classé Cancérigène Mutagène Reprotoxique de catégorie 2 (CMR) [2], et le styrène est un composé nocif, qui est classé Xn, et qui est également très volatil et donc dangereux pour la santé et l'environnement.

Cette thèse s'inscrit dans le mouvement de la « chimie verte » dont les objectifs principaux sont d'augmenter l'utilisation des ressources renouvelables afin d'avoir des prix plus stables et une meilleure disponibilité, et également de développer des produits moins dangereux pour l'homme et l'environnement.

Il s'agit de développer une résine thermodurcissable au maximum biosourcée qui permette d'obtenir un matériau composite renforcé par des fibres végétales (lin) et qui puisse également être mise en œuvre par pultrusion.

Afin de répondre à cette problématique, nous nous sommes focalisés sur certains points. La première partie de ce manuscrit est une étude bibliographique concernant le procédé de pultrusion. Les polymères thermodurcissables adaptés au procédé de pultrusion seront ensuite étudiés, parmi ces derniers les polyester insaturés sont en grande majorité utilisés, puis les polymères de type époxy qui commencent à apparaitre dans le domaine de la pultrusion et enfin les vinylester seront étudiés plus en détail puisque ce travail de thèse s'est orienté vers ce type de matrice.

La deuxième partie du manuscrit est consacrée à un matériau vinylester modèle, avec l'étude de la synthèse de prépolymère vinylester à partir de la molécule modèle, le diglycidyl éther de bisphénol A. Puis la synthèse de matériaux vinylester à partir des composés utilisés couramment sera présentée.

La troisième partie porte sur l'étude de bioressources commerciales, telles que les huiles végétales et le cardanol pour la synthèse de prépolymères vinylester. Deux publications viendront illustrer cette partie avec également la synthèse de matériaux vinylester et la substitution du styrène par différents composés moins volatils et moins nocifs.

La quatrième partie se consacre à l'étude d'une ressource commerciale non biosourcée mais non classée pour la synthèse de prépolymères vinylester et la synthèse des matériaux qui en découlent.

La cinquième partie porte sur l'étude de bioressources non commerciales, telles que l'isosorbide et le phloroglucinol pour la synthèse de prépolymères vinylester et la synthèse des matériaux qui en découlent.

La sixième partie est consacrée à la synthèse de diluants réactifs biosourcés pour l'élaboration de matériaux vinylester avec le prépolymère vinylester synthétisé dans la quatrième partie.

Enfin, la septième partie est consacrée à l'élaboration de matériaux composites à partir des matrices vinylester synthétisées renforcés par des fibres de lin avec une mini-pultrudeuse de laboratoire développée par Innobat au Centre des Matériaux des Mines d'Alès C2MA.

[1] Eissen, M. M., J. ; Schmidt, E. Schneidewind, U.: 10 years after Rio - Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, *41*, 414-436.

[2] INRS: Fiche toxicologique - FT279 - Bisphénol A, Paris 2013.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, l'industrie de la transformation des matériaux composites a bénéficié d'une croissance rapide et régulière, soutenue en particulier par la diversité des applications.

Les matériaux composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions. Dans chacun des marchés d'application (automobile, bâtiment, électricité, équipements industriels,…), ces performances remarquables sont à l'origine de solutions technologiques innovantes [2].

Cependant, pour faire valoir ces atouts et atteindre ses objectifs, l'industrie des matériaux composites doit mieux intégrer dans sa stratégie de croissance la composante environnementale du développement durable. Les évolutions réglementaires en termes de recyclabilité et d'hygiène et sécurité constituent également des enjeux forts que cette industrie doit relever pour maintenir sa croissance.

L'étude d'une matrice polymère d'un matériau composite nécessite tout d'abord de connaître la mise en œuvre de ce matériau composite, et la manière dont le polymère va être utilisé. Les profilés de fenêtres qui sont développés par Innobat seront mis en œuvre par un procédé industriel continu, appelé pultrusion. Son fonctionnement général est développé dans la première partie de ce chapitre.

Le choix de la matrice polymère retenu pour ce travail de thèse est développé dans une deuxième partie.

Afin de répondre à la composante environnementale et pour se rendre compte des études réalisées à ce jour, un état de l'art des polymères vinylester biosourcés est présenté dans une troisième partie.

I. Le procédé de pultrusion

I.1. Présentation

La pultrusion est un procédé de mise en œuvre de matériaux pour la production de profilés composites. Il a été développé dans les années 50 par M. Brandt Goldsworthy [1]. C'est un procédé « continu », un des rares parmi les différents modes de transformation existants pour les composites. La pultrusion est l'unique voie de fabrication en continu de composites renforcés de fibres continues et unidirectionnelles. Contraction des mots anglais « pull » et « extrusion », ce procédé, apparu après la seconde guerre mondiale, complète les technologies de filage de l'aluminium, d'extrusion des thermoplastiques, de profilage des métaux et aussi celui du bois.

La pultrusion représente 11 % du marché mondial des composites, soit environ 800 000 tonnes de matières transformées par an [2]. Elle représente seulement 2 % des produits transformés en France [2], mais la pultrusion est certainement aujourd'hui une des technologies de production les plus prometteuses en termes de développement. En effet,

- Elle offre de larges combinaisons de couples renforts/polymères conférant aux produits finis des propriétés extrêmement variées [3];
- Elle permet d'utiliser des taux de renforts très élevés atteignant jusqu'à 70 % en masse du composite, à l'orientation bien maitrisée, ce qui garantit aux profilés de très bonnes caractéristiques mécaniques. En moyenne les taux de renforts sont de 20-25 % en stratification manuelle, 30-40 % en infusion ou RTM (Resin Transfert Moulding) et 50-60 % en autoclave [3];
- Elle offre la possibilité de créer aisément différentes géométries, même complexes [3];
- Elle permet d'intégrer « en ligne » des technologies complémentaires pour le parachèvement des productions, telles que la coextrusion, la peinture, l'usinage [4].

La pultrusion des composites à base de polymères thermodurcissables est répandue industriellement et représente 99 % des applications du procédé de pultrusion [4]. La pultrusion des thermoplastiques est encore très peu répandue mais se développe lentement avec l'apparition sur le marché des thermoplastiques sans solvant [5]. Les principaux polymères employés sont les polyester, les vinylester, les époxy, et les acrylate. Des polymères polyuréthane et phénolique sont également rencontrés. Les renforts traditionnellement utilisés sont les fibres de verre et de carbone.

I.2. Les différentes étapes du procédé de pultrusion

La Figure I - 1 schématise les grandes étapes de transformation par pultrusion des constituants de base des matériaux composites qui, en quelques mètres seulement, vont passer de l'état de fibres (en rouleaux) et polymères (liquides) à celui d'un produit semi-ouvré et fini sous forme de profilé [4,6].

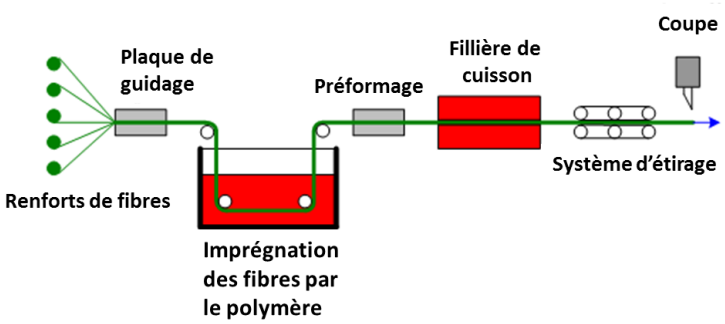


Figure I - 1 : Principe général de la technologie de pultrusion.

- 1ère étape : formulation des matières premières

Une toute première opération, très importante mais « hors ligne », est celle de la formulation du polymère. Outre les composants de base tels que les prépolymères, les durcisseurs, les amorceurs, les catalyseurs, rentrent dans la formulation des systèmes un grand nombre d'additifs parmi lesquels des diluants réactifs, des abaisseurs de viscosité, des agents tensioactifs, des agents débullants, des agents de thixotropie, des charges, etc. Certaines formulations contiennent jusqu'à 10, voir 12 composants élémentaires, sous forme liquide ou solide [4].

- 2e étape : imprégnation et préformage

Les renforts de fibres qui peuvent se présenter sous différents agencements, fibres longues, mats ou tissus, sont imprégnés de polymère dans un bain à l'air libre (Figure I - 2). Ils sont ensuite guidés à travers plusieurs stations dites de pré-formage, phase durant laquelle ils sont amenés progressivement au plus près de l'entrée de filière, avec un positionnement très précis [4].

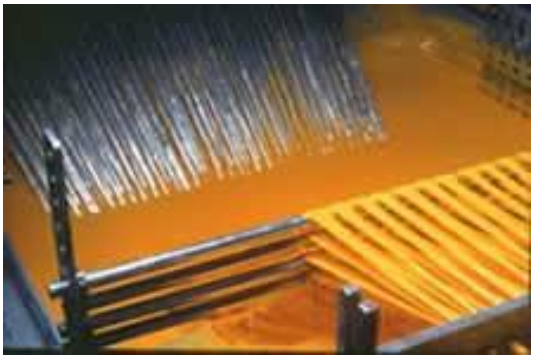


Figure I - 2 : Imprégnation des fibres par le polymère.

- 3e étape : polymérisation

L'étape de polymérisation (ou réticulation) est effectuée au sein d'outillages métalliques, appelés filières, régulés en température. Le mode de transfert de chaleur à la matière est généralement la conduction.
Pour améliorer la réticulation, la filière est chauffée en plusieurs parties (de 3 à 5 zones). Un profil de température type est présenté sur la Figure I - 3.
Dans la zone 1, la température est maintenue inférieure à la température d'*initiation* (c'est-à-dire de début de gélification) du polymère pour éviter un durcissement prématuré.
Ensuite, on augmente progressivement la température de chauffage dans les zones 2 et 3 de manière à obtenir une réticulation complète.
La présence du pic exothermique marque l'étape de gélification du polymère, généralement aux 2/3 de la longueur de la filière (Figure I - 3).
La température de la zone 4 est abaissée jusqu'à une température inférieure à celle de la transition vitreuse, pour éviter des problèmes de déformation du profilé en sortie de filière.

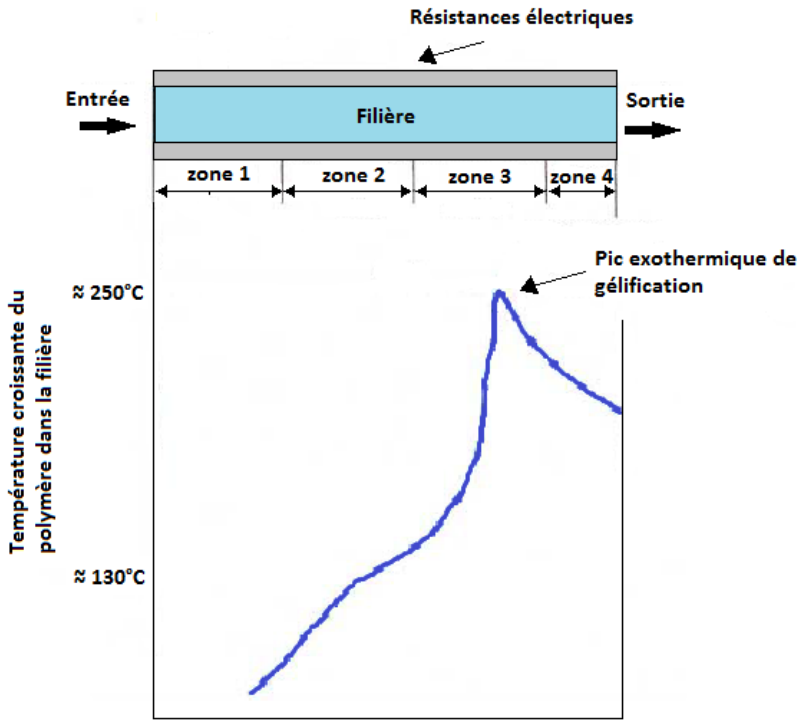


Figure I - 3 : Profil de température classique au sein d'une filière de pultrusion

L'apport d'énergie peut aussi être d'origine électromagnétique (sources micro-ondes de forte puissance). Ce procédé, assez coûteux et délicat à maîtriser, est réservé à des applications très spécifiques (polymérisation de très fortes épaisseurs, recherche de vitesses particulièrement élevées avec état de surface rugueux…).

Des sources UV permettent aussi la production à haute vitesse de polymères photoréticulables (applications typiques : renforts de fibres optiques, joncs de faibles diamètres) [4].

- <u>4e étape : tirage des profilés</u>

Avant-dernier module de la ligne de pultrusion, le système de tirage est communément du type :

– Pinces en tandem (Figure I - 4) qui alternativement viennent serrer le profilé puis tirer comme on tirerait manuellement sur une corde. Pour les profilés creux, fragiles ou très spécifiques, l'utilisation de contre-formes (patins de traction), quelquefois complexes, est nécessaire. La gamme de vitesses de tirage s'étend jusqu'à 3 mètres par minute [4].

– Caterpillar, système constitué de deux chaînes contrarotatives qui entraînent le profilé. Cette technologie est limitée à la production de géométries simples et est aussi particulièrement appréciée pour les grandes vitesses de défilement. La gamme de vitesses de tirage peut atteindre 20 mètres par minute.

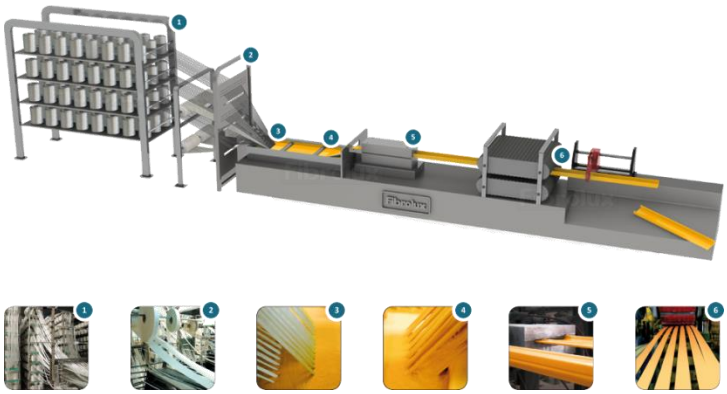


Figure I - 4 : Version standard d'une ligne de pultrusion.

- 5e étape : coupe

La dernière étape est celle de la coupe. Une scie à disque diamantée mobile débite le profilé en avançant à la même vitesse que la vitesse de pultrusion de façon à produire des profilés à bords droits [4]. La représentation en coupe d'un profilé de fenêtre est illustrée sur la Figure I - 5.

Figure I - 5 : Coupe d'un profilé de fenêtre.

I.3. Cahier des charges imposé par le procédé de pultrusion

La pultrusion n'est pas uniquement un procédé de transformation de la matière première, c'est aussi une technologie de formulation de cette matière première. La viscosité des polymères, la durée de vie en pot et les conditions de sécurité lors des manipulations diffèrent selon les composants, et rendent l'automatisation de ce processus complexe. La première étape de la pultrusion est une des étapes clefs pour l'assurance qualité en production, car les mélanges de polymères sont instables. En effet, les polymères chargés peuvent décanter au fil du temps, les polymères pré-catalysés ont une durée de vie limitée, etc...

Le partenaire industriel avec lequel nous avons travaillé pour la pultrusion est l'entreprise française DCP Pultrusion. C'est une entreprise spécialisée depuis près de 30 ans dans la fabrication de profilés pultrudés en matériaux composites, et qui conçoit des profilés de formes simples à très complexes. Un cahier des charges concernant la formulation de polymères pour pultrusion a pu être établi en partenariat avec l'entreprise DCP. Ce cahier des charges regroupe les caractéristiques techniques auxquelles doivent répondre les formulations de polymères pour être testées en pultrusion :

- Viscosité initiale

La viscosité des formulations pour pultrusion est généralement comprise entre 300 et 4000 mPa.s. Cependant, la mouillabilité des fibres sur le polymère sera d'autant favorisée que la viscosité du polymère est faible. Le cahier des charges de la pultrusion prévoit une viscosité de départ comprise entre 1000 et 1500 mPa.s.

- Pot-life

Le pot-life ou durée de vie en pot est défini par le temps nécessaire pour doubler la viscosité de départ de la formulation. Cette notion de pot-life est primordiale dans la formulation des polymères puisqu'une fois le mélange réalisé (prépolymère, durcisseur, catalyseur, additifs, charges…) il doit pouvoir être conservé à température ambiante dans le bac d'imprégnation pendant plusieurs heures (typiquement une journée de travail) sans que ses propriétés n'évoluent trop. Les formulations pour pultrusion doivent avoir un pot-life minimum de 6 à 8 heures c'est-à-dire que la viscosité ne doit pas doubler avant 6 à 8 heures.

- Réactivité

Le temps de gel ainsi que le temps de réticulation doivent être courts, de 1 à 10 minutes. En effet, plus le matériau réticule vite, plus la vitesse de passage dans la filière augmente et plus le coût de production du composite est réduit. La réactivité d'une formulation à une température donnée est déterminée par le temps nécessaire pour atteindre le pic exothermique à cette température. Le cahier des charges de la pultrusion prévoit une réactivité inférieure à 4,5 minutes à 150 °C.

- La température de la filière

La température est généralement aux alentours de 90 °C à l'entrée de la filière, 150 °C dans la filière et 130°C en sortie de filière (selon le polymère utilisé). Il est généralement nécessaire de chauffer à des températures plus élevées que la température de transition vitreuse (T_g) du matériau afin que celui-ci soit bien réticulé. Aussi, lorsque le matériau sort de la filière, il est tiré à une température inférieure à sa T_g, afin d'éviter les marques et les déformations.

Conclusion

Le procédé de pultrusion ainsi que ses différentes étapes ont été décrits afin de bien comprendre la mise en œuvre des profilés de fenêtres. De plus, en ce qui concerne ces travaux de thèse, il est important de connaître la manière dont le polymère va être utilisé ainsi que les propriétés qu'il doit avoir, à savoir une viscosité adaptée, un pot-life de 6 à 8 heures, une réactivité rapide à une température élevée (1 à 10 minutes à T≈130°C).

Les polymères adaptés au procédé de pultrusion vont être présentés dans la suite de ce chapitre.

II. Les polymères adaptés au procédé de pultrusion

Il existe actuellement de nombreux thermodurcissables disponibles pour l'industrie des matériaux composites. En effet, les composites thermodurcissables représentent en quantité plus des deux tiers du marché [7]. Beaucoup de polymères ont été spécialement conçus non seulement pour conférer aux composites les propriétés recherchées pour les applications visées, mais aussi pour répondre aux exigences liées aux techniques ou aux procédés de fabrication. Le procédé de pultrusion demande également certaines exigences comme nous l'avons évoqué dans la partie précédente, et par conséquent, il existe des polymères à base de polyester insaturé, de vinylester, d'époxy, d'acrylique et de systèmes phénoliques adaptés à cette technologie.

Comme nous venons de le souligner, le procédé de pultrusion a toujours été dominé par les thermodurcissables, en particulier par les polyester insaturés que nous allons décrire tout d'abord [8]. Ils offrent une combinaison de propriétés uniques qui permettent de produire des pièces fortement rigides à des taux de production rapides. Puis nous présenterons les polymères de type époxy qui sont beaucoup moins utilisés en pultrusion mais qui présentent de très bonnes propriétés. Et enfin, nous détaillerons les vinylester qui sont également utilisés en pultrusion et qui se trouvent à mi-chemin, en termes de prix et de propriétés, entre les polyester insaturés et les époxy.

II.1. Les polyester insaturés

Parmi les polymères thermodurcissables, ce sont les polyester insaturés qui sont le plus largement employés (85 kt/an) en pultrusion [2], tout d'abord parce que ce sont les moins chers sur le marché (1,5€/kg en moyenne) [2], mais également parce qu'ils possèdent une combinaison de propriétés qui sont adaptées au procédé de pultrusion. Leur faible viscosité par exemple favorise l'imprégnation des fibres, et leur haute réactivité de polymérisation permet une réticulation rapide au sein de la filière de pultrusion.

Les polyester insaturés (UP pour Unsaturated Polyester) peuvent subir également des fonctionnalisations afin de répondre à des propriétés spécifiques et à des performances des produits finis [8].

Ils sont constitués d'un prépolymère polyester insaturé (UP) dissous dans un diluant réactif. Le prépolymère polyester insaturé est synthétisé par polycondensation en masse à température élevée d'un diol, le polypropylène glycol (PPG) étant le plus couramment utilisé, avec un ou plusieurs diacides ou anhydride d'acide. Il s'agit principalement de l'anhydride maléique et de l'anhydride phtalique. Le premier, l'anhydride maléique (y) possède une insaturation et permet la réticulation du matériau. L'anhydride phtalique (x), qui est saturé, permet de réguler le taux de réticulation [9]. Cette réaction est schématisée brièvement sur le Schéma I- 1.

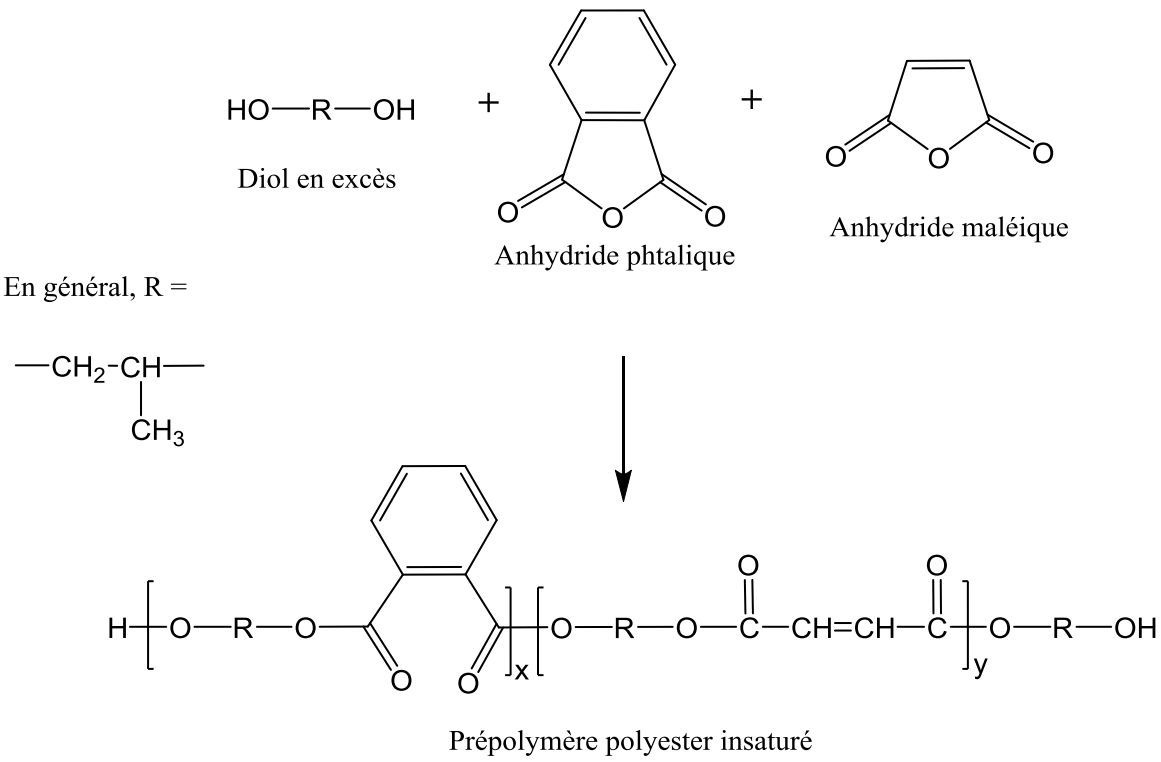


Schéma I- 1 : Synthèse d'un prépolymère polyester insaturé.

Les prépolymères polyester insaturé UP peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur composition. Les prépolymères UP purs maléiques, orthophtaliques et isophtaliques font partie des plus courants.

Un prépolymère UP est dit :

- **Pur maléique** si le polyester est synthétisé à partir d'anhydride maléique (ou d'acide maléique ou fumarique) et d'un ou plusieurs diols.
- **Orthophtalique** si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique et d'anhydride orthophtalique (ou des acides correspondant), ainsi que d'un ou plusieurs diols.
- **Isophtalique** si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique (ou des acides correspondant) et d'acide isophtalique, ainsi que d'un ou plusieurs diols.

Une fois synthétisé, le prépolymère polyester insaturé est mélangé à un diluant réactif. Le styrène est le plus couramment utilisé en raison surtout de son faible coût mais aussi de sa bonne compatibilité et de sa réactivité avec les prépolymères. En effet, le styrène a pour valeur de Q et e, respectivement 1 et -0,8 [10]. Les valeurs de Q et e du prépolymère polyester insaturé ne se trouvent pas dans la littérature. L'anhydride maléique a pour valeur de Q et e, respectivement 0,86 et 3,69 [10]. Plus la valeur des Q, du diluant réactif et du prépolymère est grande ($Q_{styrène}$ = 1 et $Q_{anhydride\ maléique}$ = 0,86), plus le radical est stabilisé par

résonance. De plus, plus la valeur absolue des e est grande ($e_{styrène}$ = -0,8 et $e_{anhydride\ maléique}$ = 3,69) et plus la tendance à l'alternance sera marquée. Le taux optimal de styrène varie en général de 30 à 45 % en masse.

La réticulation du polyester insaturé est alors obtenue par copolymérisation radicalaire des groupes fumarate (et maléate) du prépolymère polyester insaturé avec le styrène. La réaction est effectuée en présence d'un amorceur, généralement un peroxyde. Le matériau formé représente un réseau tridimensionnel. La Figure I - 6 représente les différentes réactions radicalaires possibles d'une chaîne en croissance, la liaison formée pouvant être de type polyester-polyester, polyester-styrène ou encore styrène-styrène. Le centre actif d'une chaîne en croissance peut réagir par réaction intermoléculaire avec un prépolymère UP ou un styrène (1), ou avec une autre chaîne en croissance (2). Mais il peut également réagir sur une double liaison pendante de sa propre molécule par réaction intramoléculaire dite de cyclisation (3 et 4). [11]

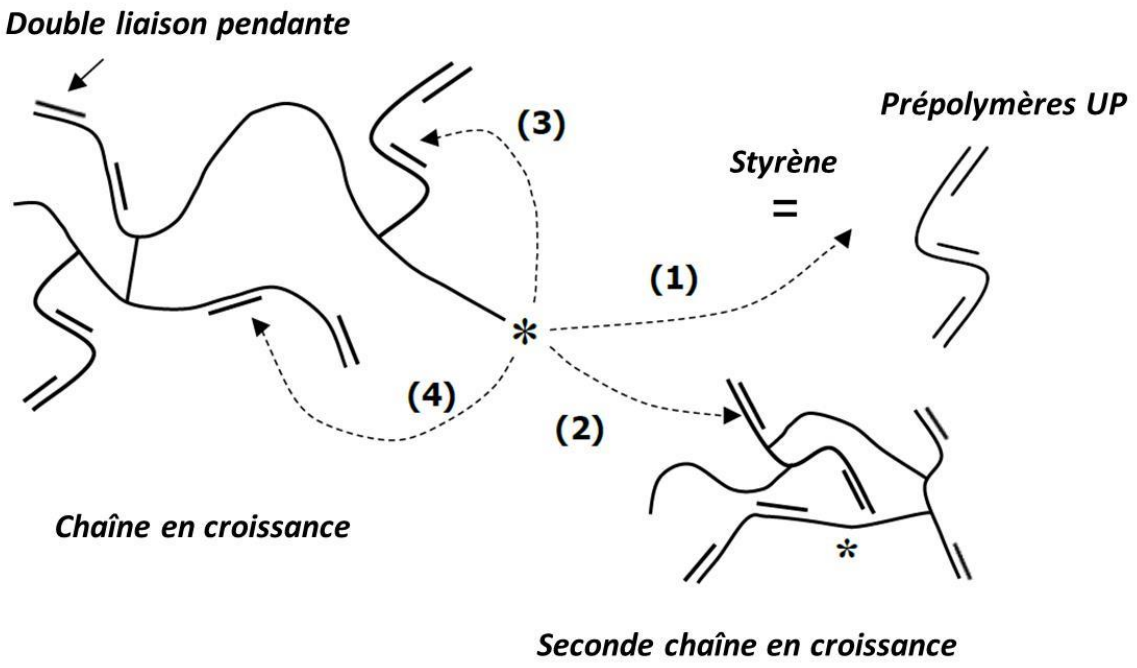


Figure I - 6 : Réticulation d'un polyester insaturé.

L'utilisation des polyester insaturés UP pour l'élaboration de matériaux composites est majoritaire. Il existe pourtant un autre type de polymères, les époxy, qui possèdent de bonnes propriétés de résistance chimique. C'est ce qui va être présenté dans le paragraphe suivant.

II.2. Les polymères de type époxy

Dans le domaine de la pultrusion, les époxy ont commencé à apparaître dans le milieu des années 80 [8]. Ils sont utilisés pour des applications hautes performances en termes diélectrique ou mécanique. Par exemple, les systèmes à base d'époxy sont fréquemment utilisés en tant que polymère de profilés pultrudés pour

l'aérospatial, ainsi que pour des applications incorporant des renforcements en fibres de carbone et des polyamide aromatiques.

Aujourd'hui les polymères de type époxy rivalisent de plus en plus avec les polyester insaturés et les vinylester. Cependant, leur faible réactivité et leur viscosité élevée les rendent délicats et longs à mettre en place.

La préparation des prépolymères époxy peut être envisagée de deux manières, soit par glycidylation, soit par oxydation de doubles liaisons. La glycidylation est la réaction la plus couramment utilisée. Pour cela on utilise l'épichlorhydrine, qui est extrêmement réactive et qui se combine par l'intermédiaire de son groupe époxy avec tous les composés possédant un atome d'hydrogène mobile, principalement les composés de type phénols [12]. Le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) est le composé époxy le plus couramment utilisé. Il est préparé par action de l'épichlorhydrine sur le bisphénol A en présence de soude (Schéma I- 2).

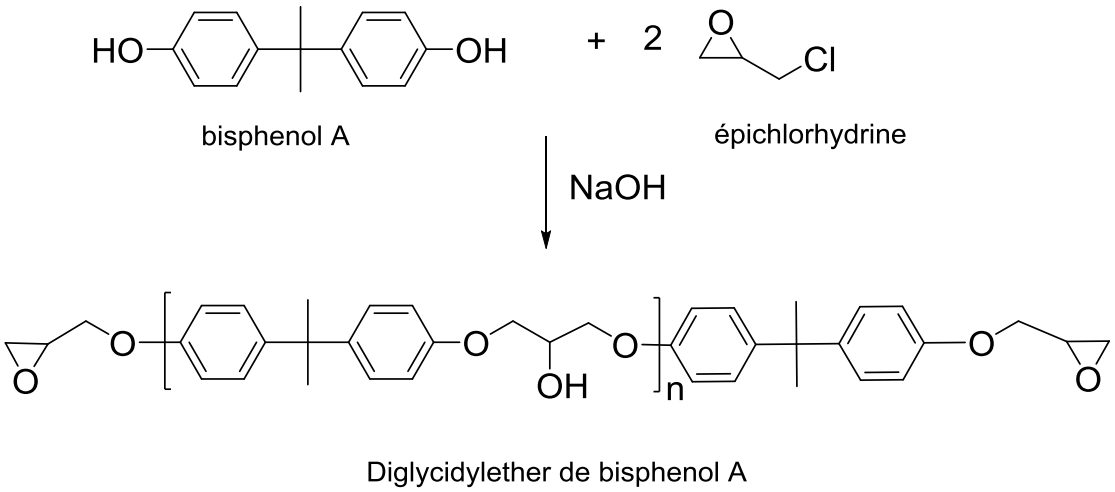


Schéma I- 2 : Synthèse du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA).

La réticulation des prépolymères époxy est en général obtenue par polyaddition d'un mélange prépolymère époxy et d'un agent réticulant appelé durcisseur, dans lequel les composants ont une fonctionnalité supérieure ou égale à 2, afin d'obtenir un réseau tridimensionnel qui donnera un matériau thermodurcissable. Les polymères de type époxy sont donc des systèmes bi-composants.

Les durcisseurs possèdent des fonctions chimiques pouvant réagir avec les fonctions époxy, telles que les amine, les anhydride et les acide.

Les amine primaires et secondaires sont les agents de réticulation les plus largement utilisés [13]. Par exemple, sur le Schéma I- 3 sont rassemblés les réactions des groupements époxy avec les amine.

- Réaction d'une amine primaire du durcisseur avec un groupement époxy (1).
- Réaction d'une amine secondaire, du durcisseur ou venant d'être formée, avec un groupement époxy (2).
- Réaction des hydroxyles issus des réactions précédentes avec un groupement époxy (cinétique plus lente) (3).

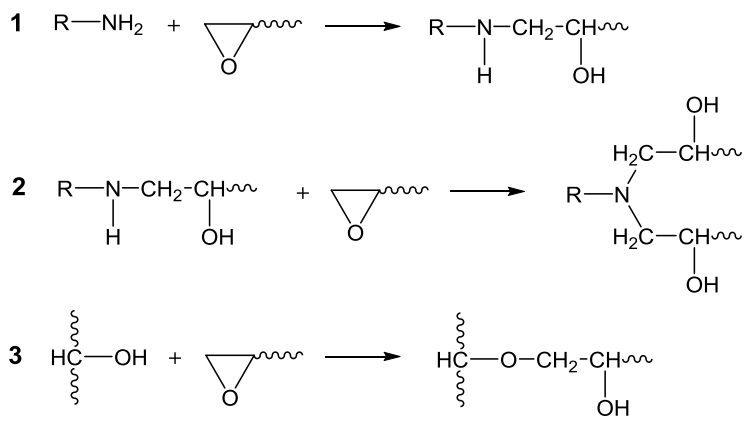


Schéma I- 3 : Différentes étapes du mécanisme de réticulation d'un prépolymère époxy en présence d'une amine.

La réticulation du prépolymère avec les acide ou les anhydride d'acide est semblable à celle observée avec les amine (Schéma I- 4).

- Réaction de la fonction acide du durcisseur avec un groupement époxy (1).
- Réaction de la fonction acide du durcisseur avec l'hydroxyle secondaire formé lors de la réaction précédente (2).
- Réaction du groupement époxy avec l'hydroxyle secondaire formé lors de la réaction précédente (3).

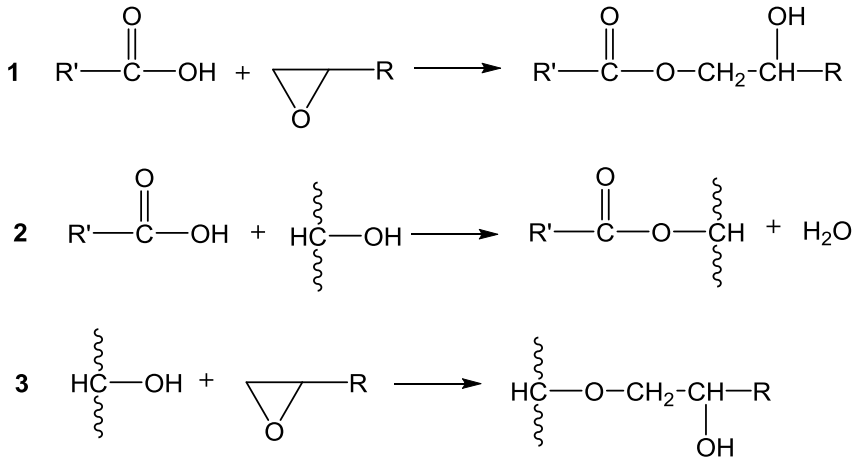


Schéma I- 4 : Différentes étapes du mécanisme de réticulation d'un prépolymère époxy en présence d'un composé acide.

Dans le cas des anhydride, la présence d'un composé hydroxyle, d'un sel ou de traces d'eau est nécessaire pour permettre l'ouverture du cycle de l'anhydride (Schéma I- 5). Les réactions possibles avec le prépolymère suite à l'ouverture du cycle de l'anhydride sont les mêmes que celles présentées dans le cas des acide.

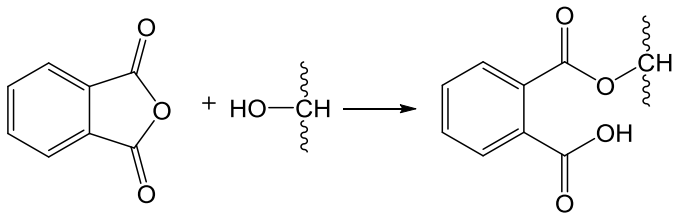


Schéma I- 5 : Exemple d'ouverture d'un anhydride d'acide par un composé hydroxyle.

Une autre voie de réticulation d'un groupement époxy avec un anhydride est proposée par Matejka et al. [14]. Il s'agit d'une copolymérisation alternée anionique catalysée par une amine tertiaire et dont le mécanisme est décrit sur le Schéma I- 6.

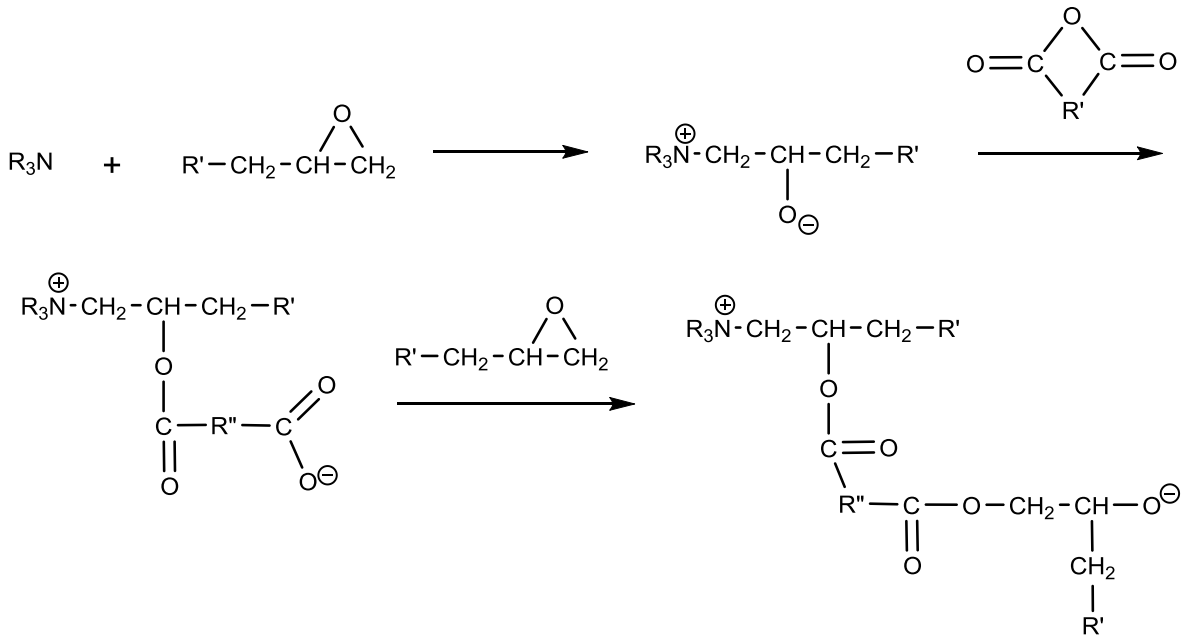


Schéma I- 6 : Mécanisme de réticulation d'un prépolymère époxy avec un anhydride par polymérisation anionique

Conclusion

Comme nous venons de le voir, les principaux polymères utilisés en pultrusion sont majoritairement les polyester insaturés. Ce sont les polymères les moins chers actuellement et ils possèdent des propriétés adaptées au procédé de pultrusion. Ils permettent de produire des pièces fortement rigides à des taux de production rapides. Les polymères de type époxy quant à eux présentent de bonnes propriétés mais ils sont difficiles à mettre en œuvre par pultrusion, puisque ce sont des systèmes bi-composants. De plus, les époxy sont plus onéreux et seront préférés pour des applications hautes performances. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier plus en détails les vinylester, qui sont l'intermédiaire entre les polyester insaturés et les époxy. Tout d'abord les vinylester se rapprochent des polyester insaturés car ils ont le même mode de

polymérisation. Ils sont bien adaptés à l'application visée : un profilé de menuiserie par pultrusion. En revanche, les vinylester sont plus proches des époxy en termes de propriétés physiques et chimiques des produits finis, qui sont supérieures. En termes de coût les vinylester se positionnent entre les polyester insaturés et les époxy. Notre choix s'est donc porté sur les vinylester pour l'élaboration d'un matériau thermodurcissable qui permettra de réaliser un matériau composite.

III. Les Vinylester

Un matériau vinylester (VE) est réalisé en deux étapes : tout d'abord la synthèse du prépolymère vinylester, correspondant à un monomère (méth)acrylé. Ce dernier est constitué de fonctions ester et a pour terminaison des doubles liaisons polymérisables. Puis, la formulation du matériau vinylester est effectuée par le mélange du prépolymère vinylester avec un monomère copolymérisable, appelé diluant réactif. Le matériau est réticulé enfin par polymérisation radicalaire, à l'aide d'un amorceur.

III.1. Synthèse de prépolymère vinylester : acrylation

De nombreux brevets et publications traitent de la synthèse des prépolymères vinylester qui consiste en l'addition d'un acide (méth)acrylique sur un prépolymère époxy [15-24]. Généralement, la réaction est catalysée par des amine tertiaires, phosphines, alkyles ou sels d'onium, qui sont présentés sur la Figure I - 7. Les recherches montrent que le tétrabutylamonium bromide est très efficace au bout de 70 heures de réaction [25]. Le diisopropylsalicilique acétate de chrome est également un bon catalyseur pour cette réaction mais il n'est pas commercial et doit donc être préparé [25]. Aussi, la triphénylphosphine (TPP) est l'un des catalyseurs commerciaux les plus efficaces pour cette réaction [26].

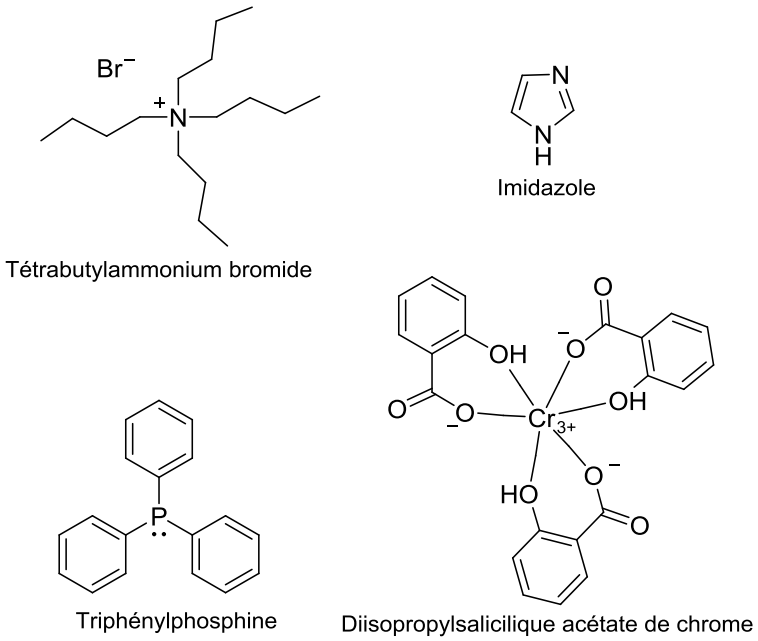
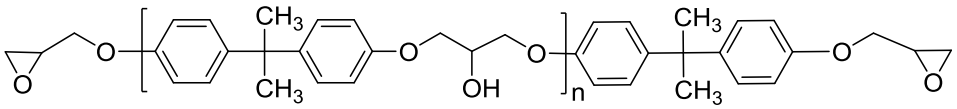


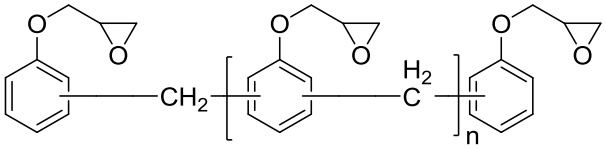
Figure I - 7 : Principaux catalyseurs de la réaction d'addition d'acide acrylique sur un époxy.

Actuellement plusieurs gammes de vinylester sont disponibles commercialement. En théorie, il existe une multitude de combinaisons possibles de vinylester. En pratique, l'indispensable compromis entre les propriétés physiques, la résistance chimique et les considérations d'ordre économique, limitent beaucoup le

choix des matières premières. Les prépolymères époxy les plus couramment utilisés dans la synthèse de prépolymère vinylester sont le Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA) et les époxy de type novolaque (Figure I - 8).



Diglycidyl Ether de Bisphenol A

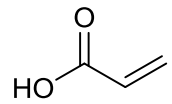


Résine époxy de type Novolaque

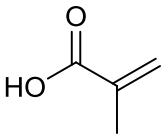
Figure I - 8 : Les prépolymères époxy les plus couramment utilisés dans la synthèse des prépolymères vinylester.

Comme nous venons de le voir dans les prépolymères époxy, le DGEBA est formé par réaction du bisphénol A et de l'épichlorhydrine en milieu basique. Le DGEBA est ensuite capable de réagir avec les anions du bisphénol A présents dans le mélange pour former des oligomères [27]. Les prépolymères époxy novolaque sont synthétisés de la même manière par réaction d'un prépolymère phénolique novolaque et de l'épichlorhydrine en milieu basique. Le prépolymère novolaque étant un phénolique synthétisé à partir de phénol et de formaldéhyde, dans des conditions acides.

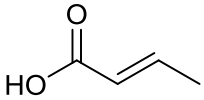
Parmi les acide carboxyliques largement utilisés dans la synthèse des vinylester, on retrouve l'acide acrylique et méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide cinnamique et l'acide itaconique. (Figure I - 9).



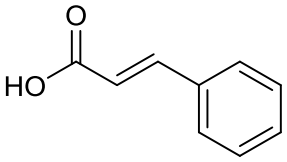
Acide acrylique



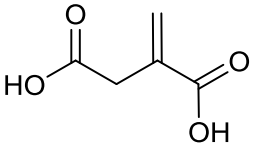
Acide méthacrylique



Acide crotonique



Acide cinnamique



Acide itaconique

Figure I - 9 : Les principaux acide carboxyliques utilisés dans la synthèse des vinylester.

Les prépolymères vinylester synthétisés à partir du Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA) et de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique sont les plus couramment utilisés. La réaction est présentée sur le Schéma I- 7.

Lorsqu'il s'agit de l'acide acrylique (R=H) on parle d'époxyacrylate, généralement utilisé pour les vernis et les peintures polymérisables par radiation UV [28-30] et lorsque l'acide méthacrylique est utilisé (R=CH_3) on parle d'époxyméthacrylate, généralement utilisé pour les composites renforcés par des fibres [31-33].

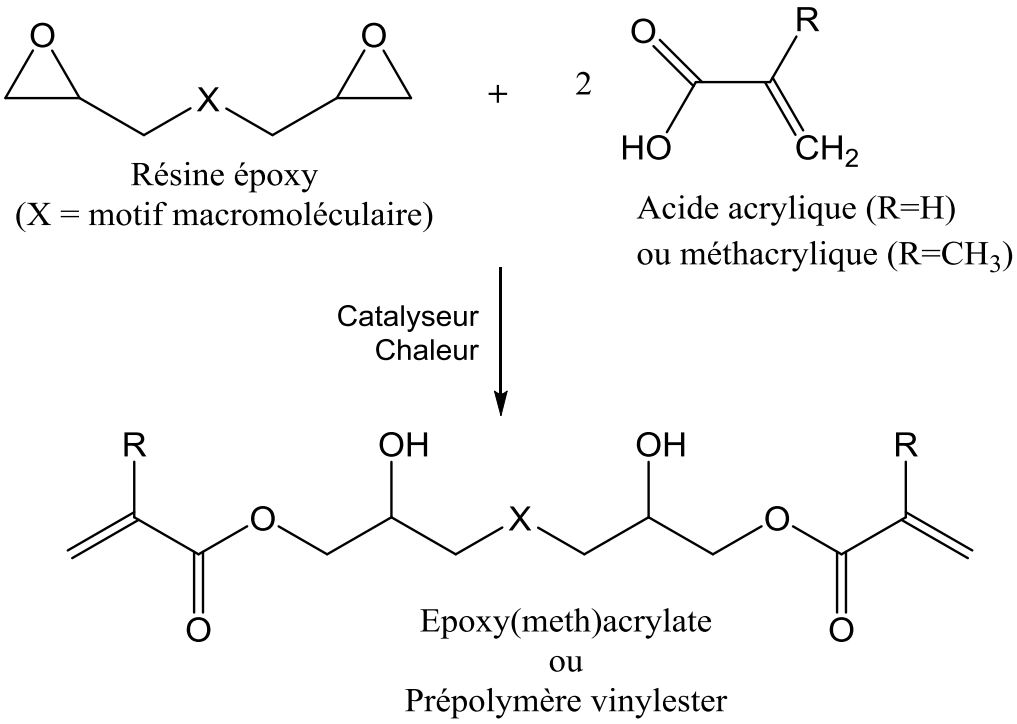


Schéma I- 7 : Réaction de synthèse de prépolymères vinylester.

Le matériau vinylester qui en résulte possède d'excellentes propriétés du fait de la structure hybride de la molécule. En effet, les cycles aromatiques du DGEBA fournissent de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une résistance à la chaleur ; alors que la liaison éther confère une bonne résistance chimique. De plus, les fonctions ester et les deux doubles liaisons C=C sont localisées en bout de chaîne, et conduisent à une haute réactivité des insaturations terminales des vinylester.

Des propriétés supérieures de résistance chimique et/ou de résistance à des températures élevées orienteront le choix vers des époxy de type novolaque. L'acide carboxylique insaturé le plus utilisé est l'acide méthacrylique, pour sa meilleure résistance chimique. En effet, la fonction méthyle de l'acide méthacrylique stabilise la fonction ester [27].

III.2. Réticulation des vinylester par copolymérisation radicalaire

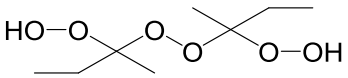
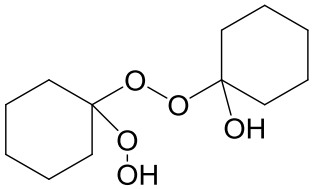
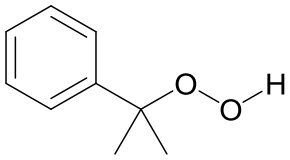
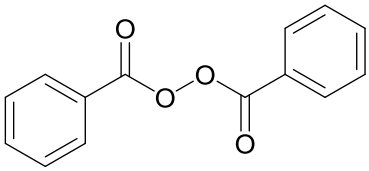
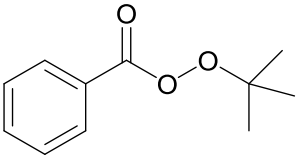
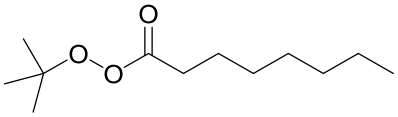
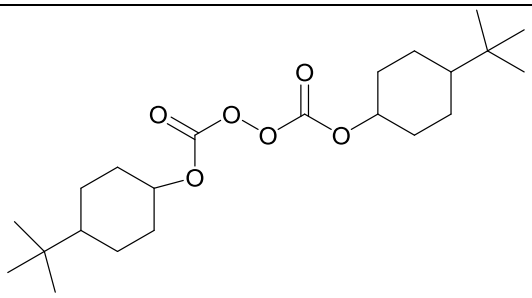
Les vinylester sont obtenus à partir du prépolymère vinylester et d'un monomère copolymérisable, appelé diluant réactif. Ce monomère copolymérisable joue un double rôle : de solvant pour le prépolymère d'une part, lui conférant ainsi une viscosité adéquate pour les opérations de mise en œuvre, et de monomère réactif d'autre part, permettant la réticulation du polymère et son durcissement.

III.2.1 Amorçage de la réaction de polymérisation radicalaire

Les réactions de réticulation des vinylester sont amorcées par des radicaux libres R•. Ces radicaux libres peuvent être générés de plusieurs manières, soit par action de la chaleur, soit par action de rayonnements divers (UV, γ), soit dans notre cas à partir d'un amorceur (péroxyde et hydropéroxyde ou composés azo et diazo). Les radicaux libres sont produits par rupture homolytique de liaisons covalentes de l'amorceur (liaison -O-O- pour les péroxydes et -N=N- pour les composés azo). Les amorceurs sont caractérisés par une constante de décomposition qui dépend de la température et qui se caractérise par une demie vie ($t_{1/2}$) à une température donnée (Tableau I- 1).

Le choix de l'amorceur peut être déterminé par le type de vinylester utilisé, le procédé de mise en œuvre choisi (selon la température utilisée, la durée du pot life) ou les exigences de l'application. Les amorceurs les plus couramment utilisés pour les réactions de réticulation des vinylester sont le péroxyde de méthyle éthyle cétone (MEKP), le péroxyde de benzoyle (BPO) et l'hydropéroxyde de cumène (Tableau I- 1). Les études de Nwoko et Pettijohn [34] suggèrent que le MEKP est le plus efficace dans la réticulation des vinylester.

Tableau I- 1 : Principaux types de peroxydes utilisés pour le durcissement des vinylester.

Dénomination (abréviation courante)	**Formule**	**Particularités**	**Durée de ½ vie (h)**
Peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)		D'usage général, il est le plus employé, pour tous les polymères et dans la plupart des procédés.[35] Température ambiante ou modérée.	/
Peroxyde de cyclohexanone (CHP)		Il est utilisé avec des prépolymères réactifs tels que ceux de type novolaque. Abaisse l'exothermie. Température ambiante ou modérée.	10 à 90 °C
Hydroperoxyde de cumène (CUHP)		Il est utilisé pour des prépolymères réactifs en fortes épaisseurs. Abaisse l'exothermie. Peut être utilisé en association avec d'autres peroxydes. Température ambiante ou modérée.	42 à 110 °C
Peroxyde de benzoyle (BPO)		N'existe pas en solution (poudre ou pâte). Non sensible à l'inhibition par l'humidité. Par contre, très sensible à l'inhibition par l'air. Durcissement à l'aide d'accélérateurs aux amine. Température ambiante ou utilisation à chaud.	3,3 à 110 °C
Peroxyde de tertiobutyle (TBPB : tertiobutyle perbenzoate)		Conduit à de faibles valeurs de styrène résiduel [36]. Polymérisation à chaud et à température ambiante.	75 à 110 °C
Peroctoate de tertiobutyle		Souvent associé au peroxydicarbonate de butylcyclohexyle. Polymérisation à chaud.	/
Peroxydicarbonate de butylcyclohexyle		Utilisé en association avec le peroctate de tertiobutyle, où il joue alors le rôle de *kicker* (démarreur). Polymérisation à chaud.	4,2 à 50 °C

La décomposition de ces amorceurs peut s'effectuer sous l'action de la chaleur avec éventuellement l'aide d'accélérateurs qui vont induire une décomposition plus rapide à une température donnée. Les accélérateurs les plus couramment employés sont des amine tertiaires telles que la diméthylaniline, et les complexes métalliques tels que le naphthénate de cobalt (Figure I - 10).

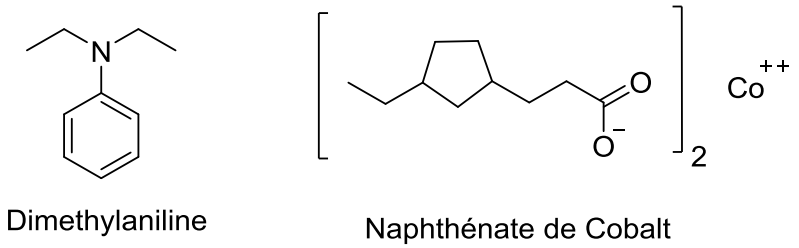


Figure I - 10 : Les accélérateurs les plus couramment utilisés.

Le naphthénate de cobalt est le plus utilisé en tant qu'accélérateur pour de faibles températures de réticulation. Ces accélérateurs catalysent la décomposition du peroxyde en radicaux libres et en anions par réaction de transfert d'électron [37]. Pendant la décomposition du MEKP par exemple, le cobalt II (violet) est transformé en cobalt III (vert) [38] (Schéma I- 8).

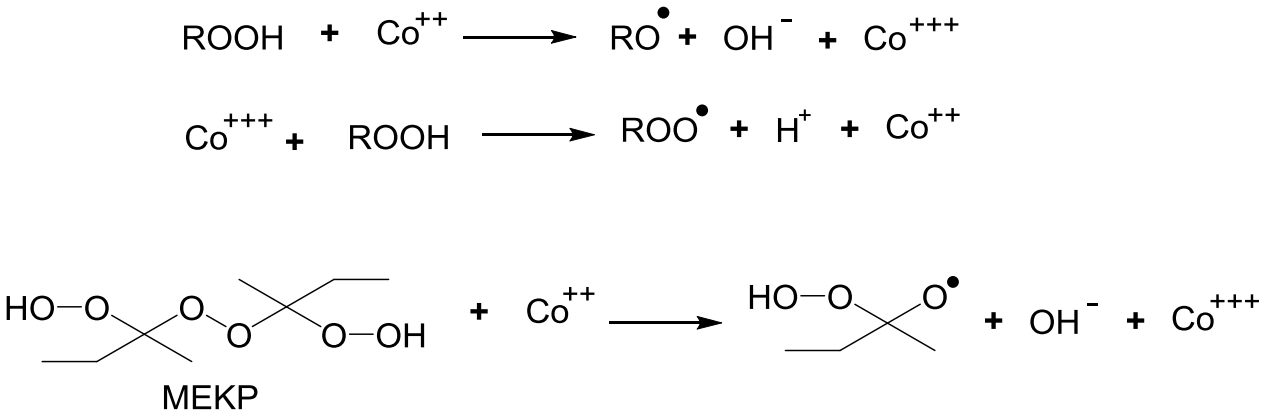


Schéma I- 8 : Production de radicaux libres à température ambiante entre le Peroxyde de Méthyle Ethyle Ketone (MEKP) et le cobalt naphthenate.

Les amine tertiaires aromatiques, telles que la N,N-diméthylaniline (DMA) et la dibenzylaniline, sont aussi capables de transférer un électron au péroxyde ou à l'hydropéroxyde. La décomposition des péroxydes diaryle, tels que le péroxyde de benzoyle (BPO), est accélérée préférentiellement par des amine. Contrairement aux sels de cobalt, les amines tertiaires ne sont pas de véritables catalyseurs, puisqu'elles réagissent avec le peroxyde pour produire des radicaux. Par conséquent, le radical peroxyde et l'accélérateur peuvent être incorporés dans le réseau du polymère [37,39-41] (Schéma I- 9).

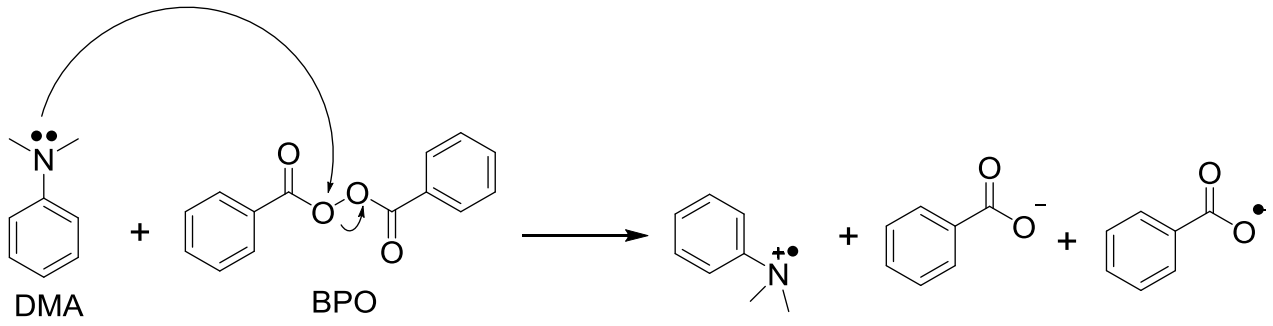


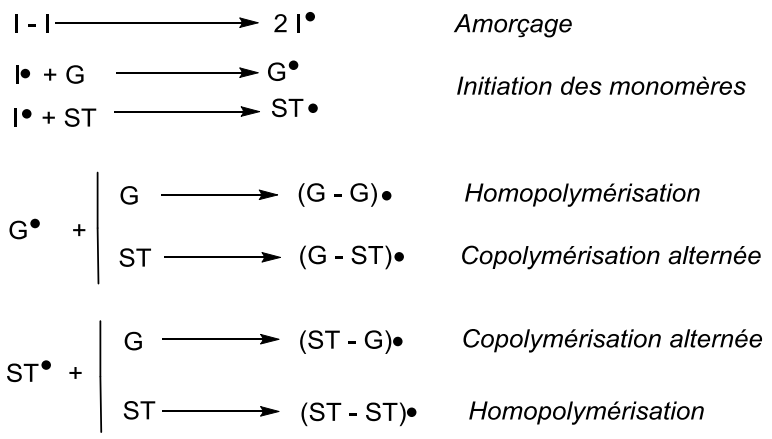
Schéma I- 9 : Production de radicaux à température ambiante entre le N,N-diméthylaniline (DMA) et le péroxyde de benzoyle (BPO).

La réticulation à haute température des vinylester se fait par décomposition thermique de péroxydes organiques. Le péroxyde de benzoyle, le t-butyle perbenzoate, le t-butyl peroctoate, et le dicarbonate péroxyde sont des accélérateurs couramment utilisés dans la réticulation à haute température.

III.2.2 Réaction de réticulation

Tout comme les prépolymères polyester insaturés, le prépolymère vinylester synthétisé est mélangé à un diluant réactif, le plus couramment utilisé est le styrène.

Comme nous venons de le voir, la réticulation des prépolymères vinylester est également obtenue par copolymérisation radicalaire, effectuée en présence d'un amorceur radicalaire, et les nœuds de réticulation formés permettent d'obtenir un réseau tridimensionnel. De même qu'avec les polyester insaturés (UP), les réactions de propagation représentent l'addition des doubles liaisons du prépolymère VE et celles du styrène sur la chaîne en croissance. L'enchaînement des monomères peut se faire de plusieurs manières telles que par homopolymérisation du prépolymère VE ((méth)acrylate, G) ou du styrène (ST) ou un enchaînement en alternance entre le (méth)acrylate et le styrène, schématisé sur le Schéma I- 10. Le centre actif d'une chaîne en croissance peut réagir par réaction intermoléculaire avec un prépolymère VE ou un styrène (ST), ou avec une autre chaîne en croissance. Mais il peut également réagir sur une double liaison de sa propre molécule par réaction intramoléculaire dite de cyclisation. Le réseau formé est schématisé sur le Schéma I- 11.



Avec G = prépolymère VE: un (méth)acrylate
ST = styrène

Schéma I- 10 : Réactions produites lors de la polymérisation radicalaire des VE.

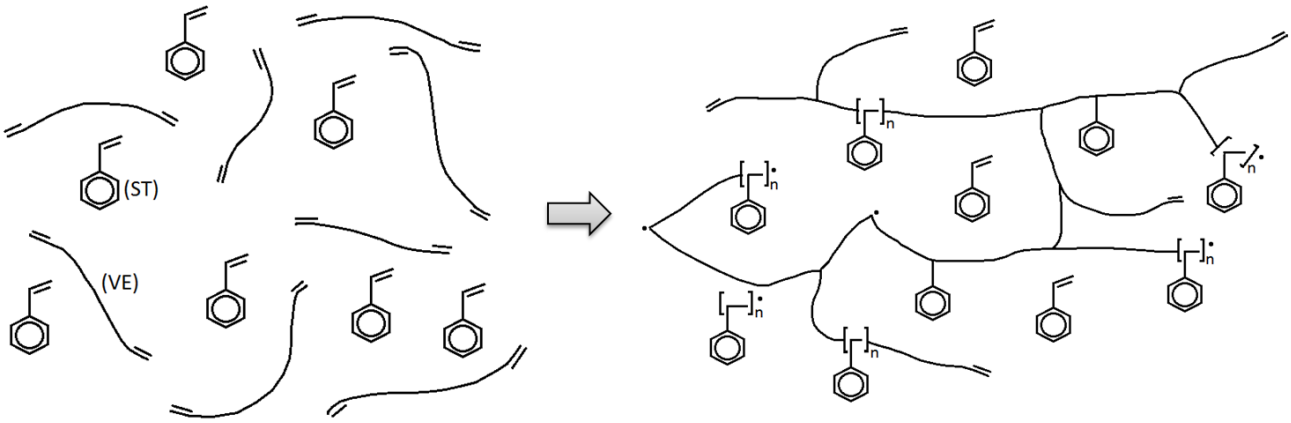


Schéma I- 11 : Représentation schématique du réseau prépolymère VE - Styrène formé.

III.3. Diluants réactifs : le styrène et ses substituants

Bien que dans les vinylester le groupement réactif (acrylate ou méthacrylate) est différent de celui des polyester insaturés (fumarate), le styrène est également le diluant réactif le plus utilisé. En effet, le styrène copolymérise également très bien avec les monomères acrylate et méthacrylate. Les valeurs des Q sont sensiblement proches ($Q_{acrylate}$ = 0,5 ; $Q_{méthacrylate}$ = 0,75 et $Q_{styrène}$ = 1). De plus, les valeurs de e sont opposées (e > 0 pour les acrylates et les méthacrylates et e < 0 pour le styrène (-0,8)) [10], ce qui apporte une forte tendance à l'alternance. Il y a malheureusement peu d'autres diluants réactifs présentant des fortes valeurs de Q et des valeurs de e inférieures à 0.

Une grande partie des vinylester commerciaux (tout comme les polyester) sont livrés déjà formulés avec généralement de 25 à 50 % de styrène. En plus de son faible coût, de sa bonne compatibilité et de sa réactivité avec les prépolymères, le styrène a une faible viscosité qui permet l'utilisation des vinylester dans la plupart des procédés de transformation. Cependant, le styrène est un composé nocif, qui est classé Xn, il est également très volatil et donc dangereux pour la santé et l'environnement. De plus, la perte du styrène lors de la polymérisation de matériaux vinylester engendre également un coût pour la fabrication. Toutes ces raisons ont amené de nombreuses équipes de recherche à s'intéresser à la substitution du styrène.

III.3.1 Substituants du styrène

Divers diluants réactifs ont été utilisés ou sont actuellement à l'essai pour remplacer le styrène dans de nombreuses applications. Il s'agit de monomères de type acrylique (notamment le méthacrylate de méthyle (MMA) l'acrylate et le méthacrylate de butyle (BuMA) [42,43], et des méthacrylate à points d'ébullition élevés), de dérivés allyliques (dont le phtalate de diallyle DAP), de dérivés du styrène (dont le divinylbenzène, le p-(t-butyl)styrène, le p-méthylstyrène) ou encore du vinyltoluène. Très peu de détails sont fournis dans la littérature scientifique et technique sur ces formulations et les résultats des essais. En règle générale les solutions alternatives au styrène sont rejetées pour diverses raisons dont le prix de certains de ces monomères, leur volatilité trop élevée dans certains cas, leur toxicité jugée équivalente ou plus importante ou encore moins bien évaluée que celle du styrène, ou finalement pour certaines propriétés techniques défavorables (viscosité ou manque de réactivité du polymère, fragilité des produits finis). Dans certains cas ces monomères sont utilisés en combinaison avec le styrène comme co-monomère. Deux de ces substances, proches du styrène, font l'objet de rapports récents un peu mieux détaillés : les p-méthylstyrène (PMS) dont le plus courant appelé vinyltoluène (VT) est commercialement disponible et est un mélange d'environ 70 % de m-méthylstyrène et de 30 % de p-méthylstyrène [44-52]. Les fabricants de PMS et de VT considèrent que le principal avantage de leurs produits réside dans leur volatilité. En effet, elle est plus faible que celle du styrène, ce qui permet d'obtenir les normes environnementales plus facilement. De plus, les équipements d'application des polymères n'ont pas besoin d'être modifiés de façon importante. Ainsi le remplacement total du styrène par le VT résulterait, lors de la mise en œuvre, en une

perte de poids réduite de 45 % par rapport à la perte encourue avec le styrène (c'est-à-dire un dégagement de vapeur organique dans l'air ambiant réduit de moitié environ) tandis que le remplacement par un mélange 1:1 styrène-VT réduirait la perte de poids de 32 % [53]. D'ailleurs le remplacement d'une partie seulement du styrène par le VT ou le PMS est présenté comme pouvant être une bonne solution du point de vue à la fois technique et environnemental. Kalliokoski et al. [45] présentent des résultats rapportés par Dow Chemical confirmant des réductions de pertes de monomère de l'ordre de 40 % dans le cas du VT, avec des concentrations de monomère en milieu de travail réduites de 21 à 44 %. Ils mettent cependant en doute la valeur de cet avantage à cause d'une toxicité probablement plus importante du vinyltoluène. De même Skrifvars et al. [49] rapportent une réduction par trois des émissions de monomère durant la phase d'application au rouleau lorsque l'on substitue le styrène par du PMS. En plus de l'objection du prix, il se pose également la question de la toxicité des monomères de substitution, ceux-ci n'ayant pas fait l'objet d'autant d'études que le styrène.

Pascault et al. ont étudié plusieurs monomères utilisés en tant que diluants réactifs en remplacement du styrène dans un matériau polyester insaturé (UP) [54]. Il s'agit du méthacrylate de méthyle (MMA), du 1,4 butanediol divinyl éther (BDDVE), du 1,4-butanediol diméthacrylate (BDDMA) et de l'isobornyl méthacrylate (IBOMA), qui sont représentés sur la Figure I - 11. La volatilité des diluants réactifs a été évaluée à 30 °C. Tout comme le styrène, le MMA et le BDDVE se sont complètement évaporés en moins d'une heure, alors que le BDDMA et l'IBOMA sont stables après 15h à 30°C, il reste respectivement 97,8 % en masse et 87,6 % en masse. La viscosité du MMA et de BDDVE est relativement faible comme le styrène (≤ 1 mPa.s à 25 °C), alors que celles du BDDMA et de l'IBOMA sont respectivement 6 et 10 fois plus importantes que celle du styrène. Des matériaux UP ont été ensuite formulés avec les différents diluants réactifs. Il en résulte que contrairement au styrène qui est bien réactif avec les insaturations fumariques et qui permet une copolymérisation alternée, le MMA et BDDMA vont préférentiellement homopolymériser. Le réseau formé avec le MMA est très vaste alors que le réseau formé avec le BDDMA est très dense et cassant. Finalement, un réseau avec des propriétés thermo-mécaniques similaires aux matériaux à base de styrène, a été obtenu en combinant du BDDMA et de l'IBOMA en tant que diluants réactifs.

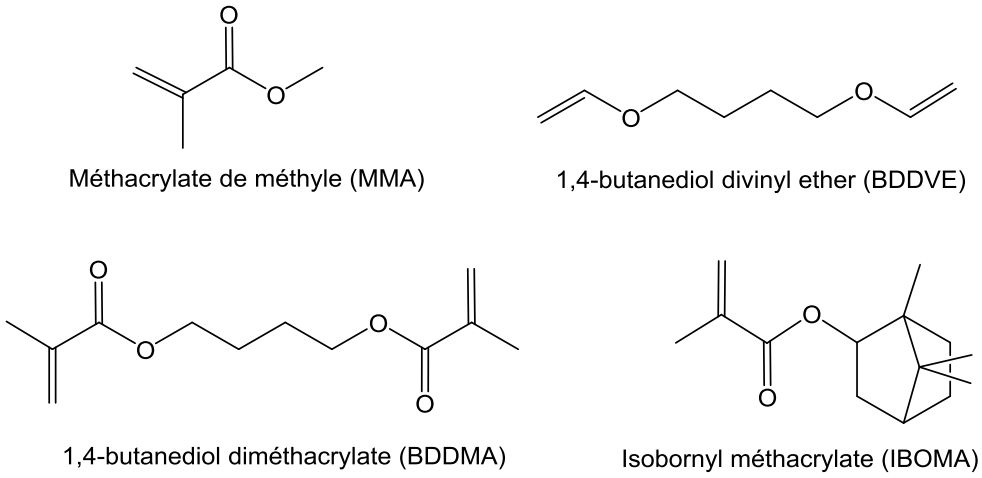


Figure I - 11 : Structures chimiques du méthacrylate de méthyle (MMA), du 1,4-butanediol divinyl éther (BDDVE), du 1,4-butanediol diméthacrylate (BDDMA) et de l'isobornyl méthacrylate (IBOMA).

III.3.2 Substituants biosourcés du styrène

Les composés biosourcés sont des composés issus de la biomasse, on parle de « carbone renouvelable ». Cependant, cela ne résout pas forcément la question de la réduction de toxicité. Peu de publications font référence à des substituants du styrène biosourcés, en voici cependant quelques exemples.

La Scala et Palmese [55] proposent des monomères d'acides gras méthacrylés (Methacrylate Fatty Acid, MFA) comme substituants du styrène pour la formulation de matériaux VE de type DGEBA. Les acide gras sont des dérivés d'huiles végétales, telles que les huiles de soja, qui sont composées de 99 % de molécules triglycérides. Les acide gras méthacrylés sont obtenus par simple réaction d'addition de la fonction époxy du glycidyl éther de méthacrylate sur l'acide carboxylique de l'acide gras avec AMC-2 comme catalyseur (1 %) (Schéma I- 12). AMC-2 est un mélange de 50 % d'un complexe de chrome trivalent et 50 % d'ester phtalique. Les réactifs sont mélangés en quantités stœchiométriques et chauffés à 70 °C pendant 2,5 heures. Plusieurs acide gras ont été testés dont l'acide laurique (12 C), l'acide stéarique, l'acide oléique et l'acide linoléique (18 C).

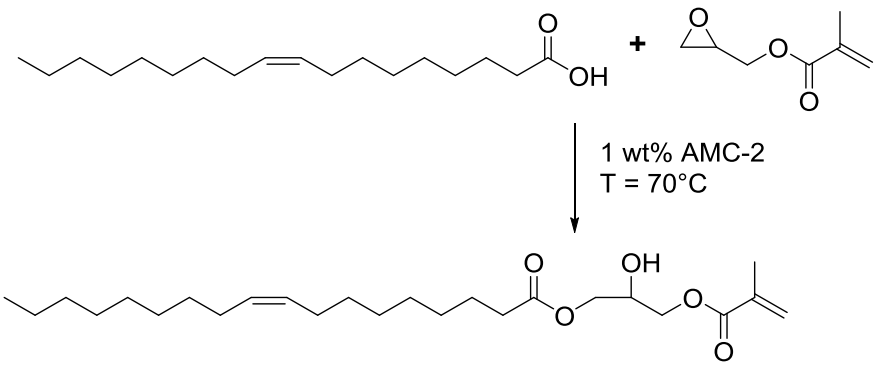
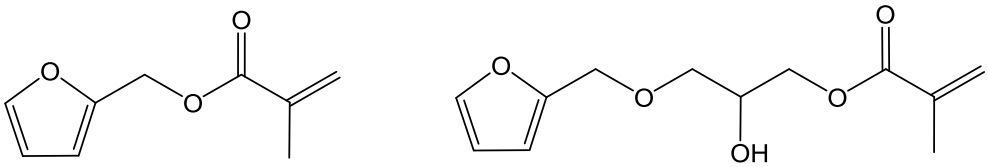


Schéma I- 12 : Synthèse d'acide gras oléique méthacrylé.

Lorsque les monomères d'acides gras sont utilisés seuls comme diluants réactifs, les propriétés des matériaux sont inférieures aux propriétés des matériaux commerciaux. Lorsque les MFA sont utilisés en mélange avec le styrène dans des systèmes à trois composants, les propriétés sont comparables à celles des matériaux commerciaux. L'avantage est que la teneur en styrène est diminuée de plus de la moitié. Le meilleur candidat est l'acide laurique qui possède la chaîne grasse la plus courte.

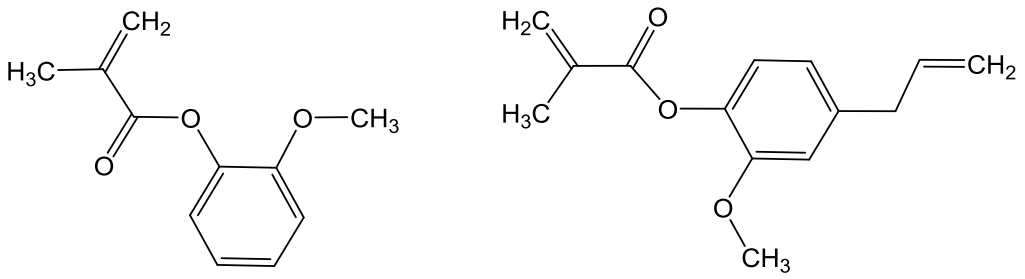
De même, d'autres monomères biosourcés issus de l'industrie du bois ont également été étudiés. Il s'agit de dérivés du furane, tels que le méthacrylate de furfuryle (FM) ou le methacrylate de furfuryle de glycidyl éther (FA-GM), représentés sur la Figure I - 12. La faible viscosité du FM en fait un candidat potentiel en tant que diluant réactif, contrairement à FA-GM [56].



Methacrylate de furfuryle (FM) Methacrylate de furfuryle glycidyl ether (FA-GM)

Figure I - 12 : Structures chimiques du méthacrylate de furfuryle (FM) et du méthacrylate de furfuryle glycidyl éther (FA-GM).

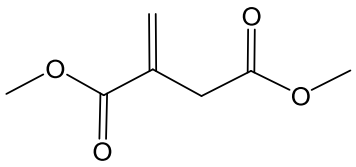
Récemment, Stanzione et al. ont synthétisé deux monomères aromatiques biosourcés à partir de composés modèles de la lignine : le guaiacol méthacrylé (MG) et l'eugenol méthacrylé (ME) en tant que substituant potentiel du styrène dans des matériaux vinylester [57]. Ces monomères sont représentés sur la Figure I - 13. Ce sont des liquides non volatils mais respectivement 25 et 40 fois plus visqueux que le styrène. Des mélanges standard de prépolymères vinylester avec pour diluants réactifs MG et ME permettent d'obtenir des matériaux thermodurcissables avec des Tg comparables aux matériaux vinylester/styrène commerciaux de base, respectivement 127 °C et 153 °C.



Guaiacol Methacrylé (MG) Eugenol Methacrylé (ME)

Figure I - 13 : Structures chimiques de composés modèles de la lignine : Guaiacol méthacrylé (MG) et Eugenol méthacrylé (ME).

Le diméthyl itaconate (DMI) (diester d'acide itaconique) représenté sur la Figure I - 14 est un dérivé de l'acide itaconique, lui-même produit à partir de la fermentation fongique [58]. C'est un composé biosourcé et un candidat en tant que diluant réactif, en remplacement du styrène dans les matériaux polyester insaturés (UP) et avec des monomères diméthacrylés dans les matériaux vinylester [58,59].



Dimethyl itaconate DMI

Figure I - 14 : Structure chimique du diméthyl itaconate (DMI).

Rosu et al. [60] proposent un monomère à base de térébenthine TMB (Figure I - 15) pour substituer le styrène. Le monomère est synthétisé à partir de térébenthine, de glycérol et d'anhydride maléique. Le prépolymère VE utilisé est un DGEBA acrylé. Peu de résultats sont donnés dans cette publication si ce n'est la diminution de la viscosité, l'accélération de la réaction de réticulation et la diminution du temps de gel avec l'ajout de diluants réactifs (styrène et TMB).

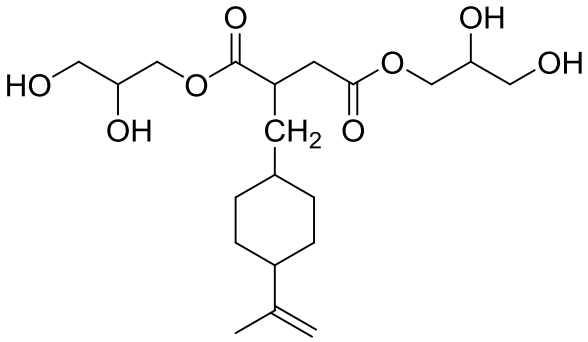
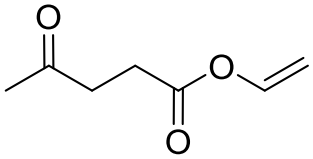


Figure I - 15 : Structure chimique du monomère à base de térébenthine.

Le levulinate de vinyle (VL) représenté sur la Figure I - 16 est synthétisé à partir de l'acide levulinique, lui-même extrait de l'amidon et de l'hémicellulose présents dans le bois.



levulinate de vinyle (VL)

Figure I - 16 : Structure chimique du levulinate de vinyle (VL)

Cousinet et al. ont étudié récemment le levulinate de vinyle comme substituant du styrène pour l'élaboration d'un matériau polyester insaturé (UP) avec le fumarate de diéthyle (DEF) comme prépolymère UP. La réactivité du système DEF-VL est étudiée et montre qu'une copolymérisation alternée de VL et DEF est favorisée, cependant contrairement au styrène (ST), le levulinate de vinyle (VL) homopolymérise beaucoup plus lentement. Le matériau polyester insaturé (DEF-VL) présente une Tα de 100°C, alors qu'avec le styrène (ST) le matériau polyester insaturé (DEF-ST) présente une Tα de 180°C. La diminution de Tα est due à la mauvaise réactivité du système (DEF-VL) avec 5,5% massique de VL qui ne polymérise pas, reste dans le réseau et joue le rôle de plastifiant.

IV. Les prépolymères et matériaux vinylester biosourcés

Dans cette dernière partie bibliographique, il s'agit de faire l'état de l'art des époxy acrylate biosourcés présents dans la littérature, ainsi que des matériaux vinylester formulés à partir de ces prépolymères biosourcés.

IV.1. DGEBA biosourcé

Comme nous l'avons vu dans la partie II.2 de ce chapitre, la molécule de DGEBA est obtenue industriellement par époxydation du Bisphénol A par l'épichlorohydrine. Le bisphénol A est industriellement obtenu par condensation d'acétone et de phénols. L'acétone peut être obtenue par le procédé fermentaire acétone-butanol-éthanol (ABE) [61], le phénol quant à lui peut-être obtenu par distillation des rejets de l'industrie forestière. Cette voie de synthèse est utilisée par la société Entropy Resins pour produire le prépolymère biosourcé SuperSap® qui possède un taux de carbone renouvelable supérieur à 51 % [62]. Traditionnellement, l'épichlorhydrine était fabriquée par chlorohydrination du chlorure d'allyle obtenu lui-même par réaction de chlore sur du propylène [63]. L'épichlorhydrine était même utilisée jusqu'à peu pour la production de glycérol. Ces dernières années, l'accès au glycérol biosourcé, sous-produit de la fabrication de biodiesel, a rendu économiquement intéressante la production d'épichlorhydrine à partir de glycérol biosourcé (réaction inverse de celle utilisée « historiquement »). Ainsi, en 2007, Solvay a mis en place le procédé EPICEROL™ (Schéma I- 13) pour la production d'épichlorhydrine biosourcée, technologie protégée par plus de 20 demandes de brevets [64].

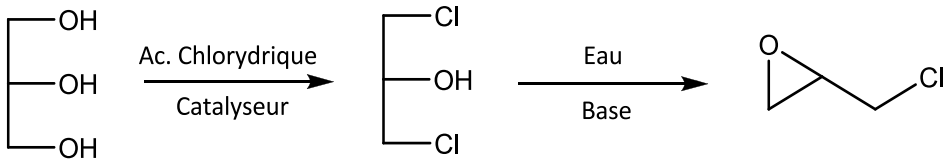


Schéma I- 13 : Principe réactionnel du procédé EPICEROL™.

L'utilisation d'épichlorhydrine biosourcée obtenue via le procédé EPICEROL™ permet dès lors de ne plus utiliser d'épichlorhydrine issue de ressources fossiles. Cependant, l'impact en termes de taux de carbone renouvelable dans le prépolymère époxy est faible au vue de la part que représente l'épichlorhydrine dans la structure finale.

Il faut cependant garder à l'esprit que l'utilisation de bisphénol A et d'épichlorhydrine d'origine renouvelable ne change en rien la dangerosité de ces substances, qui demeurent, quelles que soient leur provenance, classées Cancérigène Mutagène Reprotoxique (CMR) à savoir reprotoxique de catégorie 2 pour le bisphénol A [65] et cancérigène de catégorie 1B pour l'épichlorhydrine [66]. Il est donc nécessaire d'étudier d'autres systèmes mettant en jeu des composés époxy issus de ressources renouvelables et non toxiques pour l'homme.

IV.2. Huiles végétales

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à la formation de thermodurcissables à partir d'huiles végétales acrylées. Les huiles végétales et leurs dérivés font partie des ressources renouvelables les plus utilisées dans l'industrie chimique. De plus, parmi les publications de la littérature sur la synthèse de monomères acrylés et méthacrylés biosourcés, on retrouve essentiellement des travaux sur les huiles végétales.

C'est le cas notamment du travail de Adekunle [67] qui synthétise des prépolymères vinylester à partir d'huile de soja. L'huile de soja méthacrylée (MSO) est synthétisée à partir d'huile de soja époxydée et de l'acide méthacrylique en présence d'hydroquinone. MSO réagit ensuite avec l'anhydride méthacrylique pour former une huile de soja diméthacrylée (MMSO) ou avec l'anhydride acétique pour former une huile de soja méthacrylée modifiée anhydride acétique (AMSO). Ces molécules sont représentées sur la Figure I - 17. La première modification de MSO a pour but d'augmenter le nombre de sites réactifs par chaine de triglycéride mais aussi de réduire le nombre de fonctions hydroxyle qui sont responsables de l'augmentation de la viscosité. Les huiles de soja modifiées sont ensuite réticulées thermiquement à 160 °C et par photoréticulation.

De même Habib et al. [68] décrivent la synthèse d'une huile de soja acrylée à partir d'huile de soja époxydée et d'acide acrylique en présence de triéthylamine. La réticulation du prépolymère est obtenue par photopolymérisation.

Francussi et al. [69] synthétisent de la même manière une huile acrylée à partir d'huile de chanvre époxydée provenant de la société Ecofibre, mais les travaux ne vont pas jusqu'à l'élaboration de matériaux avec diluants réactifs.

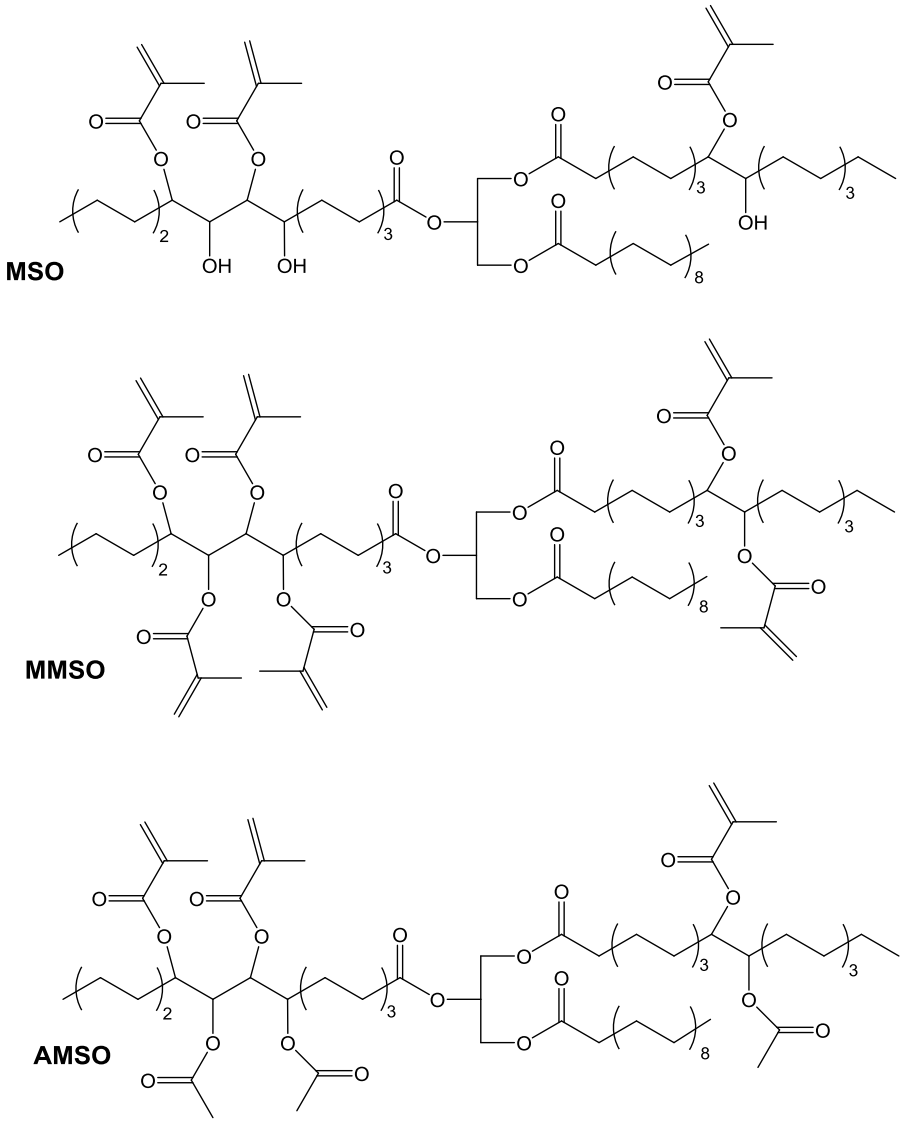


Figure I - 17 : Structures chimiques des huiles de soja méthacrylées (MSO) et modifiées par l'anhydride méthacrylique (MMSO) ou par l'anhydride acétique (AMSO).

Quelques huiles végétales acrylées sont désormais commercialisées, parmi elles, la gamme TRIBEST® par Cognis, la gamme Pollit® par JVS-Polymers ou la référence Photomer 3005®, une huile de soja acrylée distribuée par IGMresins. Les huiles TRIBEST® et Pollit® par exemple [70] sont mélangées à différents diluants réactifs tels que le méthacrylate de méthyle (MMA) et le diacrylate de tripropylène glycol (TPGDA) qui permettent une polymérisation amorcée par radiation UV. Ces monomères sont ensuite mélangés avec des nano-argiles et les Tg mesurées varient de 70 à 150 °C.

Une huile de ricin (castor oil) est utilisée par Han-Min Kim et al. [71] pour la synthèse d'une huile acrylée. Comme le montre le Schéma I- 14, cette synthèse est effectuée par l'acrylation du groupement hydroxyle par le chlorure d'acryloyle, en présence de triéthylamine. L'huile acrylée est mélangée au poly(éthylène

glycol) diacrylé ou au poly (-caprolactone) diacrylé (synthétisé de la même manière qu'avec l'huile de ricin). La réticulation de ces mélanges est obtenue par photopolymérisation.

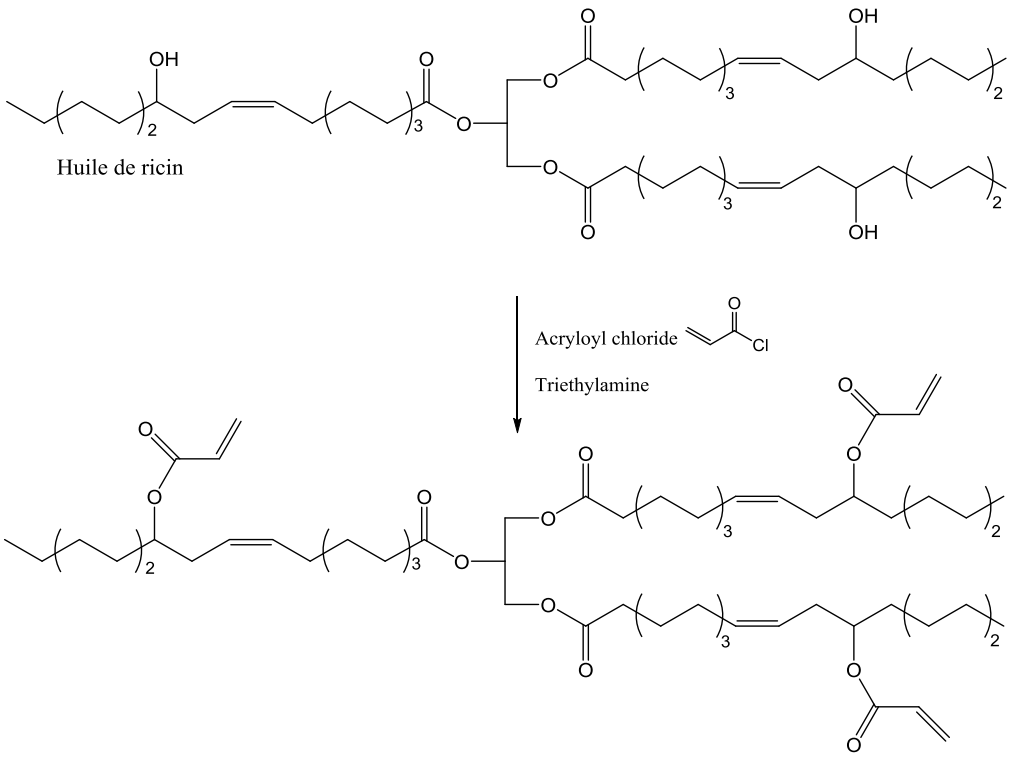


Schéma I- 14 : Réaction d'acrylation de l'huile de ricin.

La Scala et al. étudient des huiles végétales acrylées avec différentes fonctionnalités pour l'élaboration de matériaux vinylester, et ils en étudient les propriétés telles que par exemple les températures de transition vitreuse (Tg).

En effet, c'est à partir de différentes huiles qu'ont été préparés des triglycérides acrylés. Elles ont dans un premier temps été époxydées puis acrylées, comme le montre le Schéma I- 15. L'époxydation est réalisée en faisant réagir les insaturations des chaînes grasses des triglycérides avec un mélange d'acide formique et de peroxyde d'hydrogène. Puis l'acrylation est effectuée en faisant réagir les époxy des chaînes grasses des triglycérides avec de l'acide acrylique en présence du catalyseur AMC-2 (mélange 50% d'un complexe de chrome trivalent et 50% d'ester phtalique).

Ces huiles ont des chaines grasses avec différentes insaturations, il en résulte des prépolymères avec des fonctionnalités différentes. Il s'agit d'huile d'olive avec une fonctionnalité de 2,5, plusieurs huiles de soja riches en acide oléique avec différentes fonctionnalités allant de 0,65 à 2,7, de trioléine de fonctionnalité 2,8, une huile de coton de fonctionnalité 3,3, une huile de maïs de fonctionnalité 4, une huile de colza de fonctionnalité 3,5, de plusieurs huiles de soja avec différentes fonctionnalités allant de 1,1 à 4,2 et enfin de plusieurs huiles de lin avec différentes fonctionnalités de 1,3 à 5,8.

Les matériaux VE à base d'huile acrylée et de styrène présentent des Tg allant de -50 à 90°C.

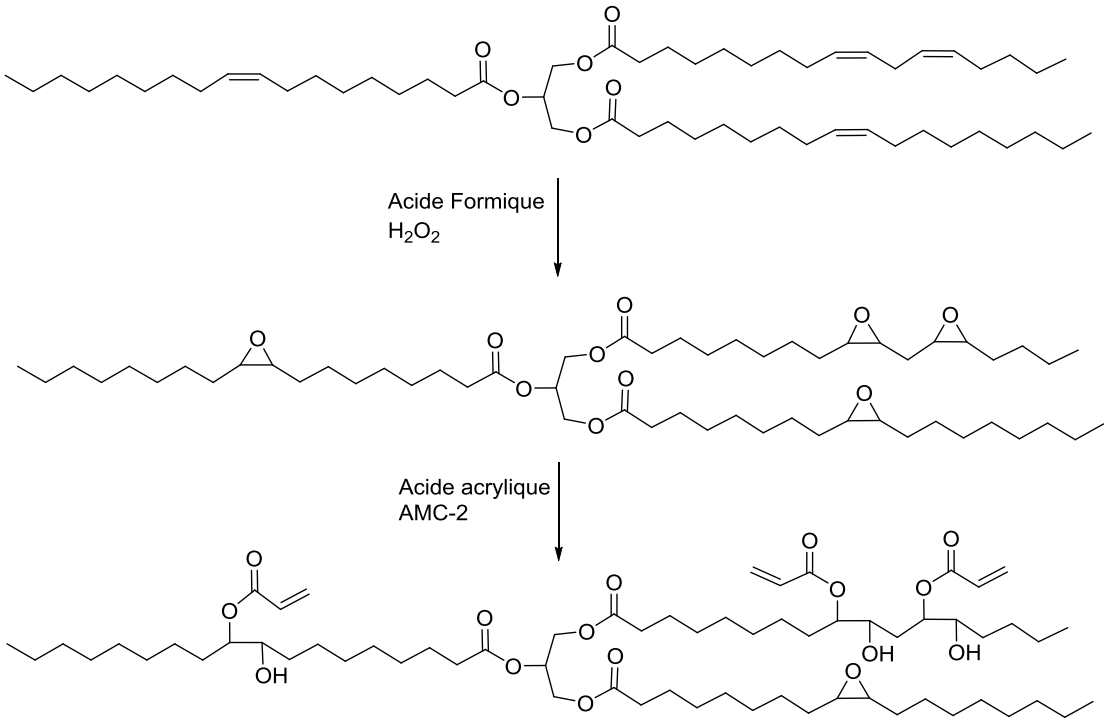


Schéma I- 15 : Réaction d'époxydation et d'acrylation de triglycérides

IV.3. Cardanol

Le cardanol est un produit non comestible de l'industrie de la noix de cajou. C'est un dérivé phénolique obtenu par décarboxylation de l'extrait liquide de l'écorce de noix de cajou : ''Cashew Nut Shell Liquid'' (CNSL), provenant de l'anacardier, *Anacardium occidentalis.* La production mondiale de CNSL approche le million de tonnes par an et c'est l'une des rares ressources majeures et économiques de phénols naturels [72].

Dans sa forme naturelle, le CNSL brut est essentiellement un mélange de phénols possédant de longues chaînes insaturées et représente une bonne alternative naturelle aux phénols dérivés de la pétrochimie. Le CNSL constitue près de 25 % de la masse totale de la noix et il est principalement composé d'acide anacardique (3-n-pentadecylsalicylic acid) [73-75].

Le traitement thermique de la noix de cajou et du CNSL conduit à la décarboxylation partielle de l'acide anacardique, qui est complété ensuite par une purification par distillation. Il en résulte un produit industriel sous la forme d'une huile jaunâtre, contenant du cardanol (environ 90 %) et un plus faible pourcentage du cardol et du méthylcardol [74,76] (Figure I - 18).

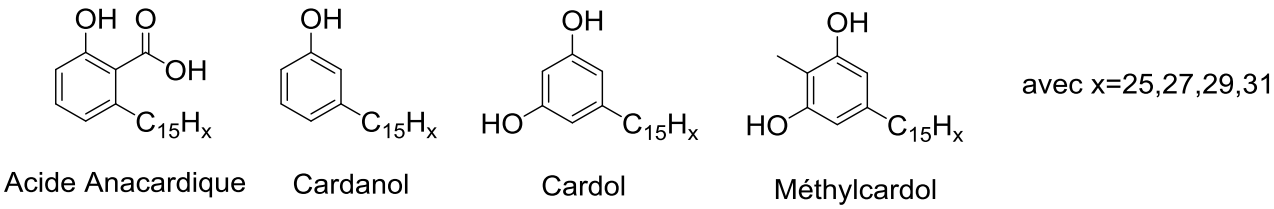


Figure I - 18 : Composants du « cashew nut shell liquid » (CNSL).

La chaîne latérale de ce dérivé phénolique peut être saturée, mono-, bi- ou tri- insaturée avec les doubles liaisons en position (8-9), (8-9, 11-12) ou (8-9, 11-12, 14-15). La valeur moyenne des doubles liaisons par molécule est donnée sur la Figure I - 19 [77,78].

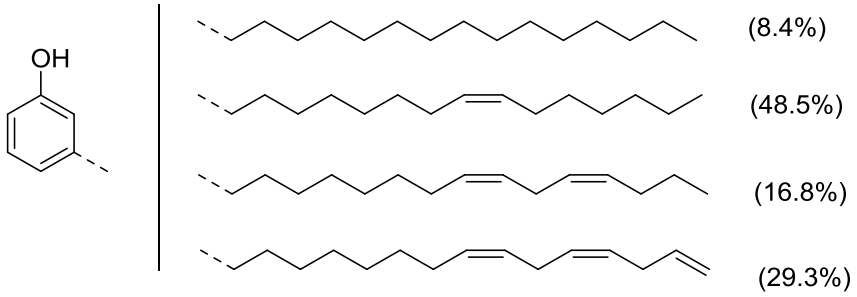


Figure I - 19 : Structure et composition du cardanol.

Profitant de son faible coût et de sa grande disponibilité dans les zones tropicales, le cardanol pourrait être exploité pour la synthèse de thermodurcissables pour des matériaux composites. Les applications potentielles de ces polymères, les polyester, époxy ou vinylester, sont liées à leur mise en œuvre et aux performances qui pourraient être obtenues.

Le cardanol a considérablement attiré l'attention de nombreux chercheurs pour la production de prépolymères phénoliques, tels que des prépolymères de type résole catalysés par une base, ou des prépolymères de type novolaque catalysés par un acide [72,79-82].

En général, les prépolymères à base de cardanol sont préparés soit par condensation avec un hydrogène actif contenu dans des composés tels que le formaldéhyde pour donner des polymères similaires aux formo-phénoliques, soit par polyaddition des insaturations de la chaîne latérale avec un catalyseur acide ou par fonctionnalisation avec un groupement hydroxyle. Des prépolymères phénoliques de type novolaque à base de cardanol peuvent être modifiés par réaction d'époxydation avec l'épichlorhydrine, améliorant ainsi les performances de ces prépolymères dans différents domaines [83-85].

Plusieurs publications de Sultania et al. [86-88] sont associées à la synthèse de prépolymères VE à base de cardanol. Tout d'abord le précurseur de type novolaque à base de cardanol est synthétisé à partir de cardanol et de formaldéhyde avec l'acide p-toluène sulphonique comme catalyseur (Figure I - 20) [86,89,90].

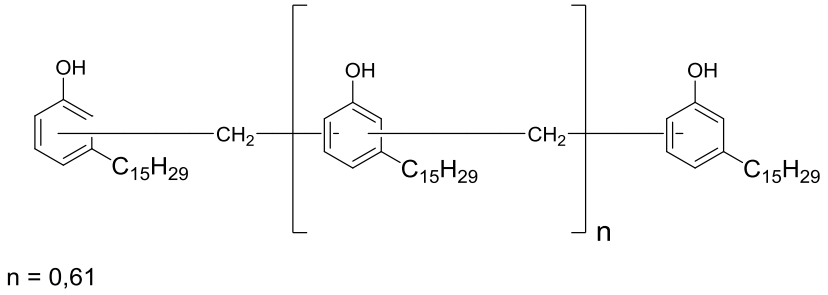


Figure I - 20 : Structure du prépolymère type novolaque base cardanol.

Puis, l'époxydation du précurseur de type novolaque à base de cardanol est réalisée avec l'épichlorhydrine en milieu basique [86,87,90]. Enfin, un prépolymère vinylester VE à base de cardanol est obtenu par réaction du cardanol époxy de type novolaque avec l'acide méthacrylique en présence de triphénylphophine (TPP) [87,88] (Schéma I- 16).

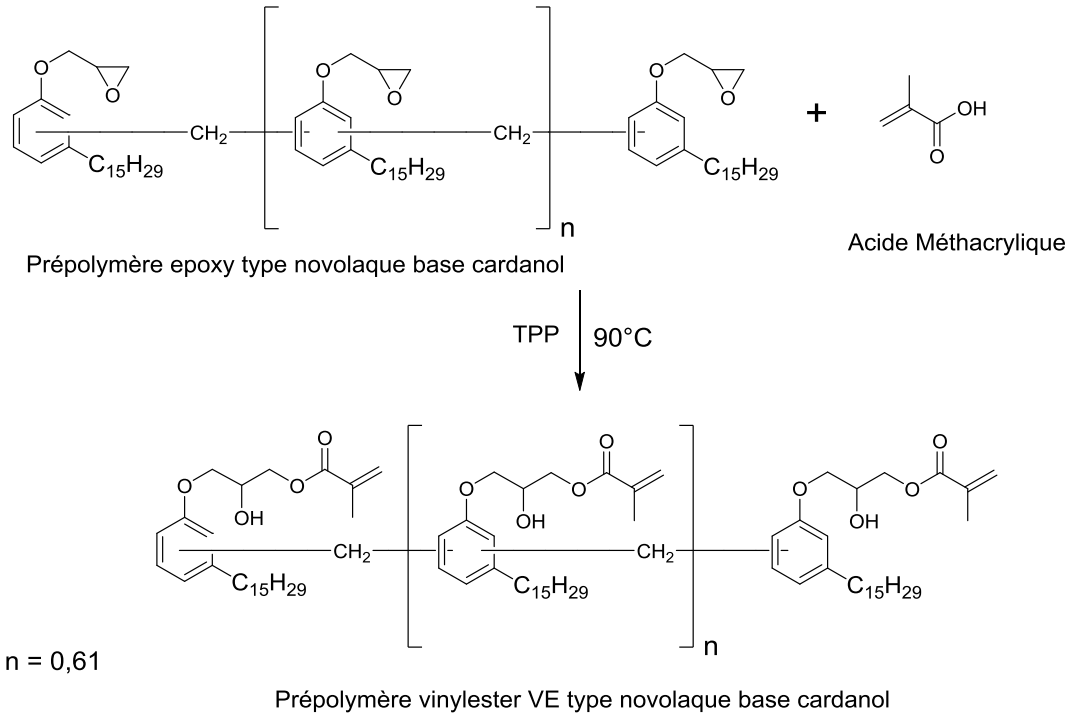


Schéma I- 16 : Synthèse du prépolymère VE type novolaque base cardanol.

La réticulation du prépolymère VE à base de cardanol est effectuée avec pour diluant réactif le styrène et avec pour amorceur le peroxyde de benzoyle (BPO) (ratio massique 10/4/0,2). Le problème majeur rencontré dans ce travail est l'utilisation de formaldéhyde pour la synthèse de prépolymères vinylester à base de cardanol. En effet, le formaldéhyde est un composé cancérigène (cat 2) et son utilisation industrielle dans les années futures pourrait être interdite.

IV.4. Isosorbide

Le 1,4:3,6-dianhydrohexitols (DAH) est un composé chimique obtenu par double déshydratation du sorbitol issu des céréales (blé, maïs, pomme de terre, etc…). Il existe trois isomères du DAH, nommés isosorbide, isomannide et isoidide. Ils sont constitués d'un bicyclo-tétrahydrofurane et de deux groupements alcool substitués en exo ou endo [91]. Ces trois isomères présentent des réactivités différentes, dues à la conformation endo ou exo des groupements hydroxyle, qui sont plus ou moins accessibles, et du fait de l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires.

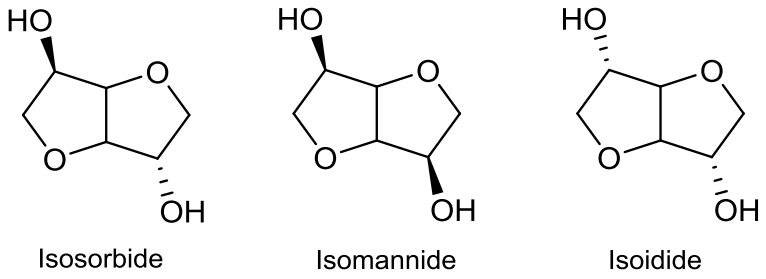


Figure I - 21 : Structures des isomères de 1,4:3,6-dianhydrohexitols (DAH).

Parmi les trois isomères, l'isosorbide (ou dianhydrosorbitol) est le seul qui est produit à l'échelle industrielle. L'isomannide est le moins étudié à cause de sa faible réactivité. Enfin, le troisième isomère, l'isoidide qui est le plus réactif, et donc devrait être le plus attractif, reste un monomère coûteux en raison de sa difficile extraction de la biomasse.

La synthèse de diglycidyl éther d'isorbide (DGEDAS) ou isosorbide époxydé est effectuée par deux voies de synthèse. La plus simple est la réaction de l'isosorbide directement avec l'épichlorhydrine en milieu basique. Cette synthèse est bien décrite dans la littérature et est présentée sur le Schéma I- 17. Elle est basée sur la synthèse traditionnelle et industrielle de la DGEBA. Le diglycidyl éther d'isosorbide obtenu par Chrysanthos et al. [92] est un liquide visqueux avec un EEW (Epoxide Equivalent Weight) de 184g/eq. Les auteurs notent que le diglycidyl éther d'isosorbide synthétisé n'est pas pur. En effet, des oligomères se forment entre des molécules d'isosorbide qui n'ont pas réagi, en même temps que la réaction de fonctionnalisation époxy (Figure I - 22).

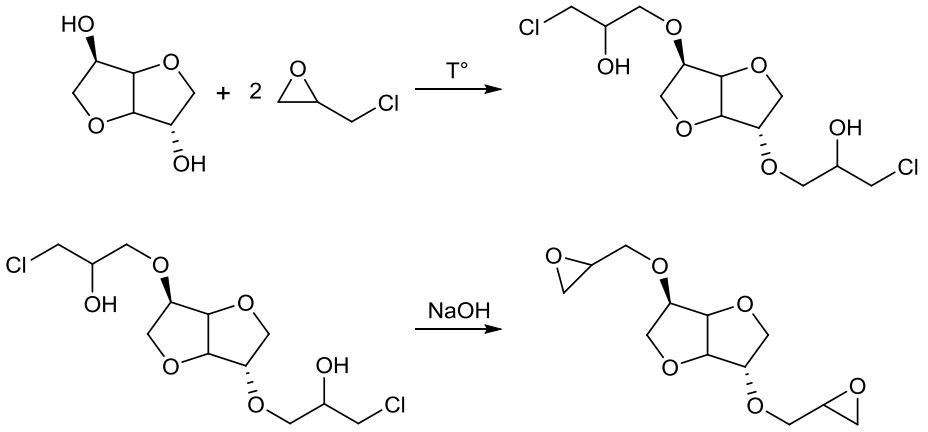


Schéma I- 17 : Synthèse du diglycidyl éther d'isosorbide avec l'épichlorhydrine.

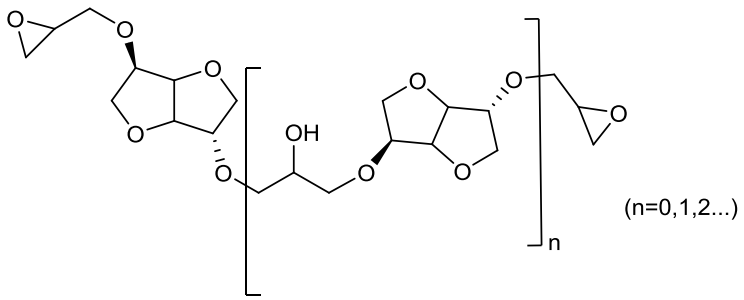


Figure I - 22 : Structure de l'oligomère DGEDAS.

Lukaszczyk et al. [93] ont décrit la synthèse d'un nouveau monomère diméthacrylé à base d'isosorbide. Ce nouveau monomère est synthétisé en trois étapes (Schéma I- 18). Dans une première étape, l'isosorbide est éthérifié avec le bromure d'allyle par une substitution nucléophile de Williamson pour donner l'isosorbide allylé (IS-All) qui est oxydé dans une seconde étape par réaction avec l'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA) pour donner le diglycidyl éther d'isosorbide (ISDGE). La triphénylphosphine catalyse ensuite l'addition de l'acide méthacrylique sur l'ISDGE pour donner le diglycidyléther d'isosorbide diméthacrylé (ISDGMA).

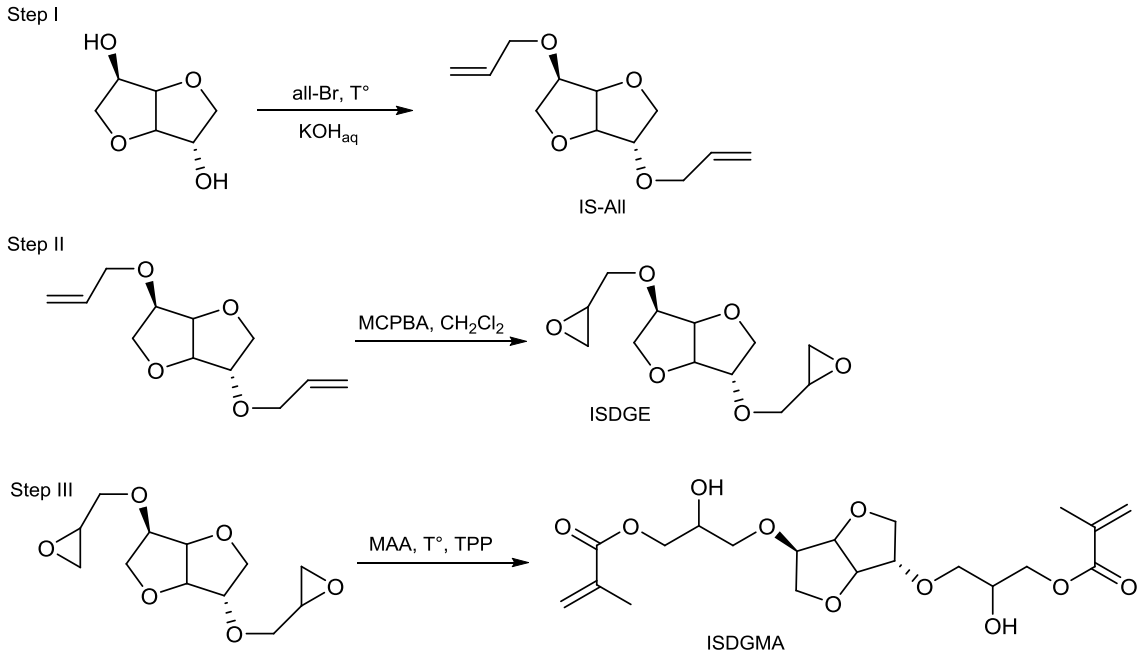


Schéma I- 18 : Les 3 étapes de la synthèse du diglycidyl éther d'isosorbide diméthacrylé.

Sadler et al. [94] ont synthétisé de l'isosorbide méthacrylé à partir de deux réactifs différents. La première voie utilise le chlorure de méthacryloyle qui réagit avec les groupements hydroxyle de l'isosorbide. La seconde voie de synthèse utilise l'anhydride méthacrylique qui réagit également avec les groupements hydroxyle de l'isosorbide (Schéma I- 19).

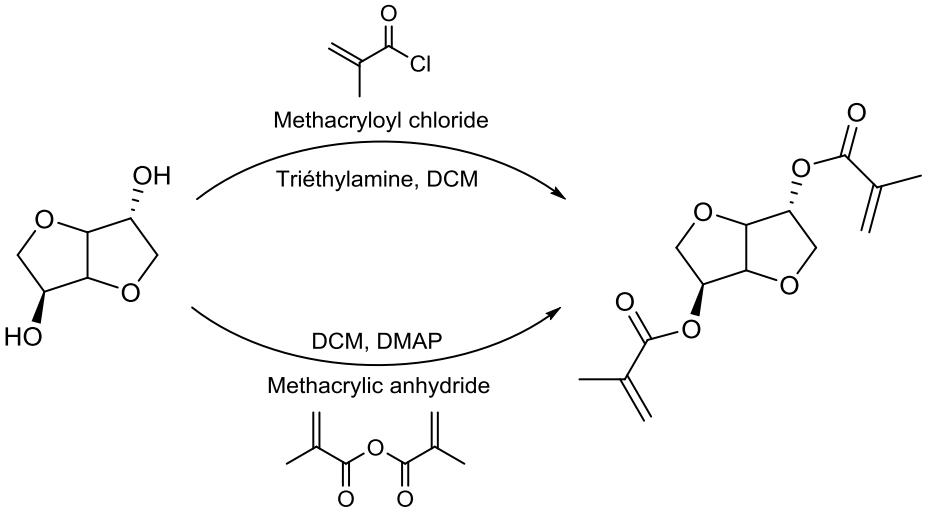


Schéma I- 19 : Synthèses de l'isosorbide méthacrylé

Le prépolymère d'isosorbide méthacrylé est mélangé à 35 % de styrène, puis le mélange polymérise à température ambiante avec pour amorceur 1,5 % en masse de Trigonox 239-A (cumyl hydroperoxide) et 0,375 % en masse de naphthénate de cobalt comme accélérateur. Plusieurs caractérisations sont effectuées sur ce matériau isosorbide méthacrylé/styrène, notamment la mesure de la Tg qui est de 227 °C par DSC et 245 °C par DMA.

IV.5. Phloroglucinol

Le phloroglucinol ou benzène-1,3,5-triol est un composé organique aromatique, l'un des trois isomères du benzènetriol. Cette molécule existe sous deux formes tautomériques [95] le 1,3,5-trihydroxybenzène qui a une structure de phénol et la 1,3,5-cyclohexanetrione (phloroglucine) qui est une cétone (Schéma I- 20). Le phloroglucinol a été isolé originellement à partir d'écorces d'arbres fruitiers [96], il apparaît naturellement dans certaines plantes, par exemple l'*Eucalyptus kino* [97]. Il est largement utilisé dans la synthèse de produits pharmaceutiques [98] et d'explosifs [99]. Il est destiné notamment au traitement des douleurs liées aux troubles fonctionnels du tube digestif et des voies biliaires, commercialisé sous le nom de Spasfon® [100].

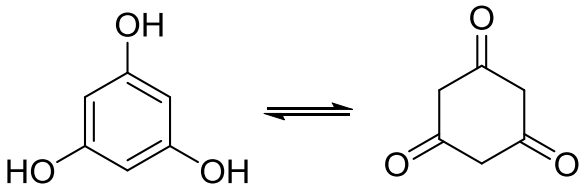


Schéma I- 20 : Deux formes tautomériques du phloroglucinol.

Dans le domaine des matériaux, on trouve le phloroglucinol méthacrylé dans l'étude de Jayabalan et al. [101] pour l'élaboration d'un copolymère partiellement biodégradable pour la fabrication de ciment orthopédique. Il s'agit d'un mélange de deux oligomères, le polypropylène fumarate et le phloroglucinol triglycidyl méthacrylate. Pour cela, le phloroglucinol triglycidyl éther est tout d'abord synthétisé en faisant réagir les groupements hydroxyle du phloroglucinol avec l'épichlorhydrine, en présence de chlorure de benzyltriéthylammonium et d'une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium. Ensuite, le phloroglucinol triglycidyl éther réagit avec l'acide méthacrylique en présence de triéthylamine comme catalyseur pour former le phloroglucinol triglycidyl méthacrylate (Schéma I- 21).

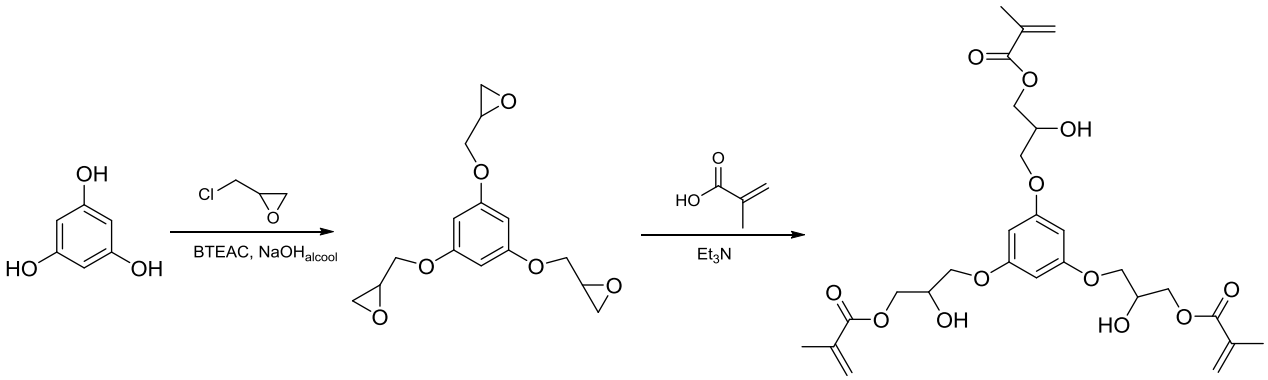
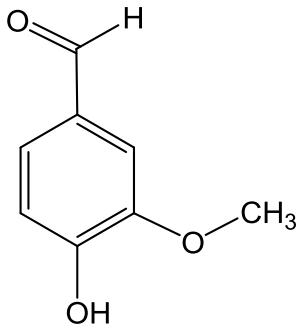


Schéma I- 21 : Synthèse du phloroglucinol triglycidyl méthacrylate.

IV.6. La vanilline

La vanilline est un composé aromatique qui est utilisé premièrement par les industries agroalimentaires et de parfums, ainsi que par l'industrie pharmaceutique. La vanilline (représentée sur la Figure I - 23) est synthétisée soit à partir de phénols dérivés du pétrole (85 %) soit à partir de la lignine, qui est l'un des polymères aromatiques les plus abondants dans la nature (15 %) [102]. Seulement 0,2 % de l'ensemble du marché de la vanilline utilise de la vanilline naturelle extraite de la gousse de vanille. En tant que parfum et ingrédient, la demande globale de la vanilline synthétisée est estimée à environ 16000 tonnes par an [103]. Pour que la vanilline soit considérée comme un composé chimique valable, beaucoup de chercheurs ont été amenés à développer plus de méthodes durables afin d'obtenir une plus grande quantité de vanilline à partir de la lignine. (La production mondiale de lignines est estimée à 70.10^6 tonnes par an [104]).



Vanilline

Figure I - 23 : Structure chimique de la vanilline

En ce qui concerne les vinylester, la vanilline semble être une bioressource intéressante, due à son cycle aromatique qui permettra d'avoir une structure rigide et une bonne stabilité thermique.

Stanzione et al. synthétise de la vanilline méthacrylé à partir de vanilline provenant de lignine et de l'anhydride méthacrylique [105]. Le catalyseur utilisé est le 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et la réaction s'effectue à 50 °C sous argon (réaction 1 sur le Schéma I- 22). Une fois la vanilline méthacrylée obtenue, un deuxième composé méthacrylé est synthétisé, un diméthacrylate, afin de pouvoir obtenir un matériau réticulé. Il s'agit donc d'ajouter du méthacrylate de glycidyle au mélange réactionnel, qui va réagir avec l'acide méthacrylique restant. Cette deuxième réaction est effectuée à 70 °C avec AMC-2 comme catalyseur (réaction 2 sur le Schéma I- 22).

Le mélange final à base de vanilline méthacrylée et de glycérol diméthacrylé est réticulé par polymérisation radicalaire avec le Trigonox 239 comme amorceur radicalaire à 90 °C pendant 4 heures et un post-cure à 130 °C pendant 2 heures. La Tg du matériau final, mesurée par DMA est d'environ 145 °C.

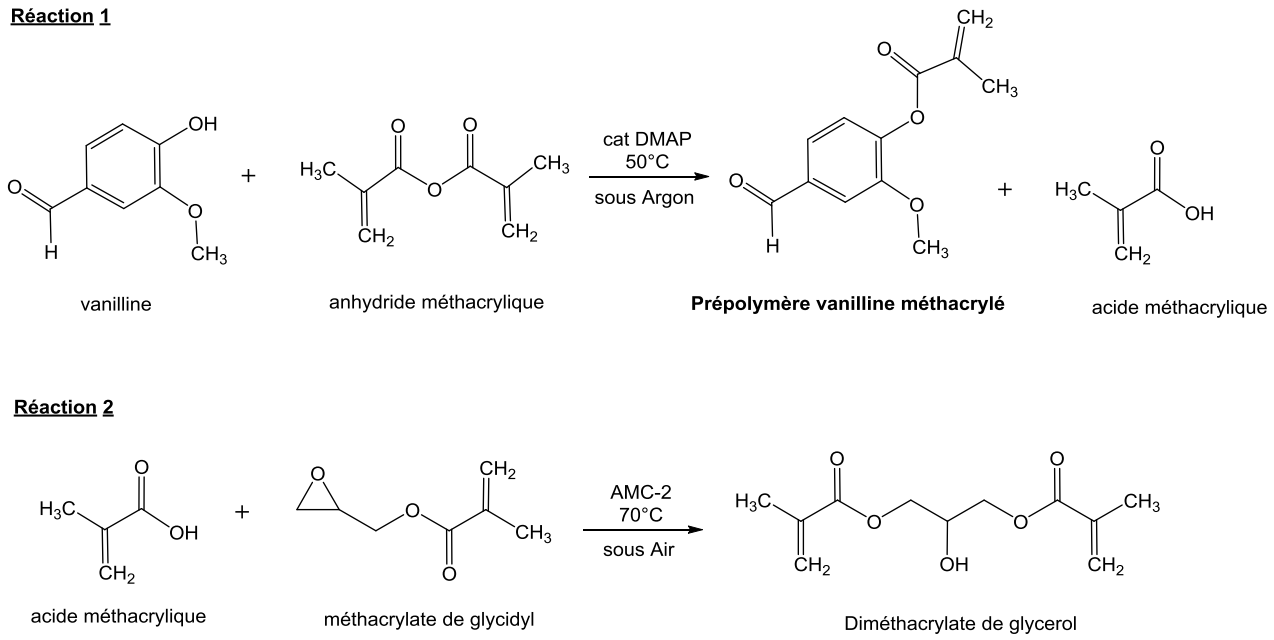


Schéma I- 22 : Synthèse en deux étapes : du prépolymère VE la vanilline méthacrylé (réaction 1) et du diméthacrylate de glycérol (réaction 2).

IV.7. Composé furane

Le furane est un composé chimique constitué d'un cycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'oxygène, et qui est dérivé principalement de la lignocellulose présente dans la paroi des cellules des végétaux, du bois et de la paille.

C’est à partir du 2,5-furan diméthanol (FDM) que Jeong et al. synthétisent un prépolymère vinylester, représenté sur le Schéma I- 23. Tout d’abord, le 2,5-furan diépoxy (FdE) est synthétisé à partir du FDM avec un excès d’épichlorhydrine en milieu basique, à l’aide d’un catalyseur à transfert de phase, le bromure de tétrabutylammonium (TBABr). Puis, c’est à partir de ce dernier (FdE) qu’est synthétisé le 2,5-furan diméthacrylé (FdPHM) avec un excès d’acide méthacrylique et la triéthylamine comme catalyseur [106].

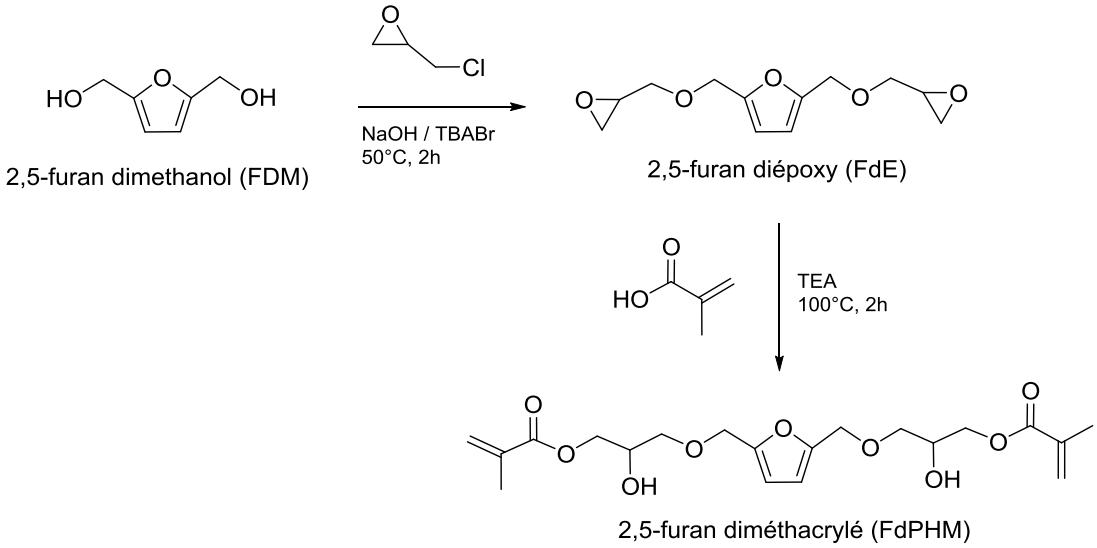


Schéma I- 23 : Synthèse du 2,5-furan diépoxy (FdE) et du 2,5-furan diméthacrylé (FdPHM).

IV.8. Autres bioressources non acrylées

D'autres bioressources existent et ont fait l'objet de publications, mais elles ne sont pas encore utilisées dans la synthèse de prépolymères vinylester.

Les bioressources disponibles et intéressantes pour l'élaboration de matériaux thermodurcissables sont des composés aromatiques disponibles sous forme de réseaux polymères, les composés polyphénoliques et sous forme de monomères, les composés monophénoliques. Quelques exemples d'époxydation de composés bisourcés sont exposés ici.

Parmi les composés polyphénoliques biosourcés il y a les tanins qui sont des composés polyphénoliques naturels présents en grandes concentrations dans de nombreux végétaux. L'acacia, le chataîgnier, le chêne, le pin, la vigne sont des arbres reconnus pour leur forte teneur en tanins. Des tanins de thé ont été époxydés avec de l'épichlorhydrine en présence d'un catalyseur de transfert de phase [107]. La Figure I - 24 représente les différents monomères utilisés lors de cette synthèse. Les matériaux formulés avec l'isophorone diamine (IPDA) comme durcisseur donnent des Tg qui varient de 140 à 190 °C.

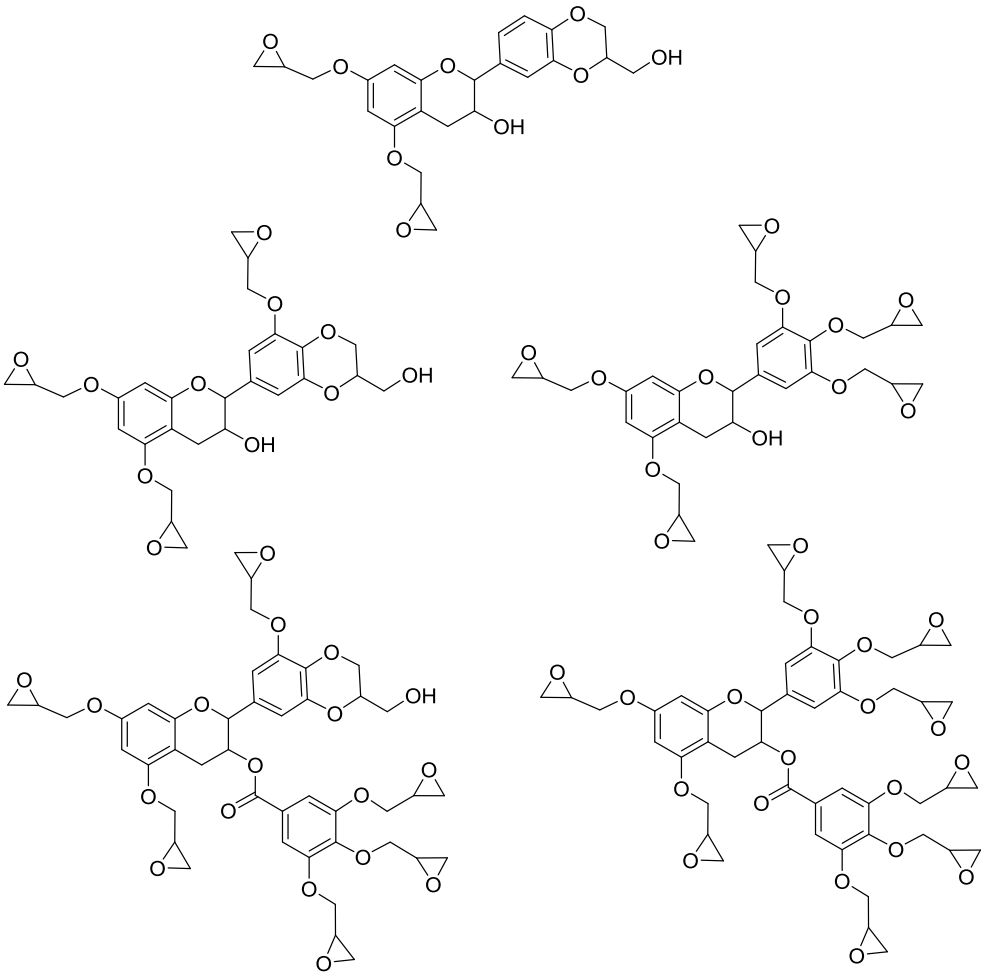


Figure I - 24 : Structure des différents tanins de thé époxydés.

Ainsi, deux composés monophénoliques ont été époxydés. Tout d'abord la catéchine (Figure I - 25) qui est l'une des unités répétitives des tanins. La réaction d'époxydation de la catéchine avec l'épichlorhydrine a lieu en milieu basique. Il en résulte plusieurs sous-produits, tous les groupements hydroxyle n'ont pas la même réactivité selon s'ils sont en position méta ou para sur le cycle aromatique [108].

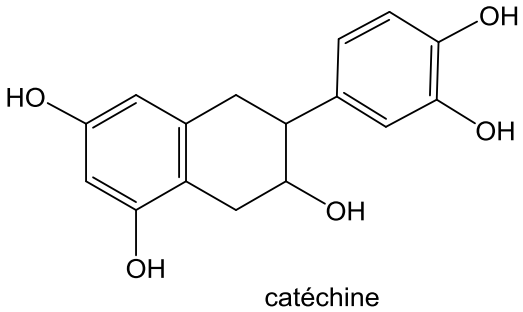


Figure I - 25 : Structure chimique de la catéchine.

Enfin, l'acide gallique qui est également un composé dérivé des tanins. Cet acide phénolique est obtenu par hydrolyse des liaisons ester des tanins hydrolysables. On le retrouve pour l'élaboration de composés époxy. Il est tout d'abord allylé puis époxydé comme le montre le Schéma I- 24. Le matériau formulé avec l'isophorone diamine (IPDA) comme durcisseur donne une Tg de 223°C mesurée par DMA [109].

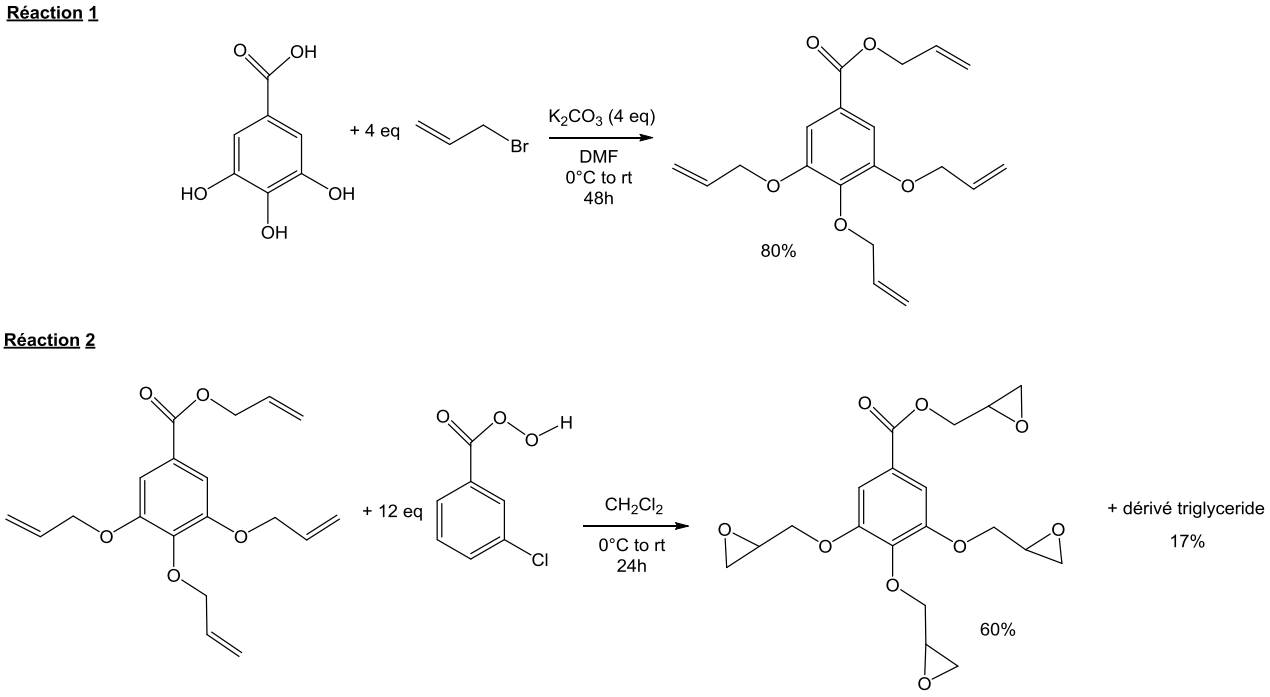


Schéma I- 24 : Synthèse d'époxydation de l'acide gallique. Etape 1 : Allylation de l'acide gallique. Etape 2 : Epoxydation de l'acide gallique allylé.

CONCLUSION

Actuellement le Diglycidyl éther de Bisphénol A acrylé et méthacrylé est le prépolymère vinylester le plus abondant et le plus utilisé dans l'industrie des vinylester. Ses groupements aromatiques apportent de la rigidité et une bonne résistance thermique au matériau final, et ses liaisons éther apportent une bonne résistance chimique. Cependant, le DGEBA est synthétisé à partir du Bisphénol A, qui est un composé classé reprotoxique de catégorie 2. De plus, c'est le styrène qui est utilisé principalement en tant que diluant réactif des prépolymères vinylester. Son faible coût et sa très bonne réactivité font de lui un des meilleurs candidats. Pourtant, c'est un composé très volatil et qui est classé nocif, ce qui représente un danger pour la santé et l'environnement.

Afin de répondre à la nécessité de substituer le DGEBA, beaucoup de travaux sont effectués sur la réalisation de prépolymères de type époxy biosourcés, mais à l'heure actuelle, peu sont industriels et peu ont été acrylés ou méthacrylés. Seules les huiles végétales et le cardanol sont commercialisés.

Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous avons décidé tout d'abord de travailler sur la réaction d'acrylation et de méthacrylation de la molécule modèle, le DGEBA. Ainsi que sur la caractérisation des matériaux vinylester formulés avec du styrène. Les propriétés de ces matériaux vinylester de référence permettront de définir les objectifs à atteindre d'une matrice polymère pour l'élaboration d'un matériau composite.

REFERENCES

[1] Goldsworthy, B.: Composites Visionary, High Performance Composites, *http://www.compositesworld.com/articles/brandt-goldsworthy-composites-visionary.aspx, consulté le 3 septembre 2014*.

[2] Berreur, L., De Maillard, B., Nosperger, S.: L'industrie française des matériaux composites, DiGITP, *Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie*. 2002.

[3] Destouches, L.: Profilés pultrudés en composites, *Technique de l'ingénieur, Plastiques et Composites, AM 5545*. 2010.

[4] Destouches, L.: Pultrusion : Technologie, *Technique de l'ingénieur, Plastiques et Composites, AM 3730*. 2010.

[5] Van de Velde, K., Kiekens, P.: Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites, *Polym. Test.* 2001, *20*, 885-893.

[6] Binse, P.: Fabrication de profilés en composite par pultrusion, *Technique de l'ingénieur, Plastiques et Composites, A3 730*.

[7] Chalaye, H.: Les materiaux composite, in: *Le 4 pages des statistiques industrielles* Ed. INSEE février 2002.

[8] Bogner, B. R., Breitigam, W. V., Woodward, M., Forsdyke, K. L.: *Pultrusion for Engineers*. 2000.

[9] Jannel, J. C.: Polyesters insatures UP, *Techniques-de-l-ingenieur*. 1992, *AM3445*.

[10] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A.: *Polymer Handbook*. 1989.

[11] Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J.: *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker 2002.

[12] May, C. A.: Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 2nd Ed. 1988.

[13] Boyle, M. A., Martin, C. J., Neuner, J. D.: Epoxy resins, *ASM Handbook*. 2001, *21 Composites*, 78-89.

[14] Matejka, L., Lovy, J., Pokorny, S., Bouchal, K., Dusek, K.: Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1983, *21*, 2873-2885.

[15] Fekete, F., Keenan, P. J., Plant, W. J.: Hydroxy polyether polyesters having terminal ethylenically unsaturated groups, US3256226, assigned to Robertson Co., 1966.

[16] Doyle, T. E., Fekete, F., Keenan, P. J., Plant, W. J.: Combination catalyst inhibitor for β-hydroxy carboxylic esters, US3317465, assigned to Robertson Co., 1967.

[17] May, C. A., Process for preparing polyesters and resulting products, US3345401, assigned to Shell Oil, 1967.

[18] May, C. A.: Reaction products of unsaturated esters of polyepoxides and unsaturated carboxylic acids, and polyisocyanates, US3373221, assigned to Shell Oil, 1968.

[19] Agrawal, S., Mishra, A., Rai, J. S. P.: Effect of diluents on the curing behavior of vinyl ester resin, *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, *87*, 1948-1951.

[20] May, C. A.: Polyhydroxy-containing unsaturated polyesters and their preparation, US3432478, assigned to Shell Oil, 1969.

[21] Jernigan, J. W.: Curable vinyl ester resins containing esterified secondary hydroxy groups, US3548030A, assigned to Dow Chemical, 1970.

[22] Swisher, D. H., Garms, D. C., Jackson, L.: Thermosetting vinyl resins reacted with dicarboxylic acid anhydrides, US3564074A, assigned to Dow Chemical, 1971.

[23] Dowd, R. T., Clark, T. D.: Curable unsaturated polyesters esterified with polycarboxylic acid anhydride and containing polyepoxide for imparting chemical resistance to glass-reinforced structures, US3634542A, assigned to Shell Oil, 1972.

[24] May, C. A.: Unsaturated polyesters from epoxides and ethylenically unsaturated monocarboxylic acid mixed with solid epoxide resin, US3637618A, assigned to Shell Oil, 1972.

[25] Boutevin, B., Parisi, J. P., Robin, J. J., Roume, C.: Functionalization-of-a-multiepoxy-resin-by-methacrylic-compounds-and-study-of-its-thermal-properties, *Polymer Bulletin*. 1992, *28*, 627-632.

[26] Sandner, B., Schreiber, R.: Synthesis and polymerization of epoxymethacrylates. 1. Catalysis and kinetics of the addition reaction of methacrylic acid and 2,2-bis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]propane, *Makromol. Chem.* 1992, *193*, 2763-2770.

[27] Pham, H. Q., Marks, M. J.: Epoxy resins, *Ullmanns Encyclopedia of industrial chemistry*. 2012, *13*, 156-238.

[28] Chattopadhyay, D. K., Panda, S. S., Raju, K. V. S. N.: Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings, *Progress in Organic Coatings*. 2005, *54*, 10-19.

[29] Su, Y. C., Cheng, L. P., Cheng, K. C., Don, T. M.: Synthesis and characterization of UV- and thermo-curable difunctional epoxyacrylates, *Materials Chemistry and Physics*. 2012, *132*, 540-549.

[30] Habib, F., Bajpai, M.: Synthesis and characterization of acrylated epoxidized soybean oil for UV cured coatings, *Chemistry and Chemical Technology*. 2011, *5(3)*, 317-326.

[31] Kumar, M., Verma, V., Kumar, V., Nayak, S. K., Yadav, S. B., Verma, P.: Studies on effect of acrylates diluents on the properties of glass vinylester resin composite, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2010, *2(5)*, 181-192.

[32] Sultania, M., Yadaw, S. B., Rai, J. S. P., Srivastava, D.: Laminates based on vinyl ester resin and glass fabric: A study on the thermal, mechanical and morphological characteristics, *Materials Science and Engineering: A*. 2010, *527*, 4560-4570.

[33] Lietard, V., Krawczak, P., Pabiot, J.: Influence of post-curing on the long term environmental stress cracking behavior of glass/vinylester composites, *Eur. Polym. J.* 2000, *36*, 555-570.

[34] Nwoko, D., Pettijohn, T.: The role of monomeric and dimeric oligomers of methyl ethyl ketone peroxide in the cure of unsaturated resin formulations, *Proceedings of the 1999 Composites Expo, Cinncinatti, Ohio*. 1999.

[35] Cao, X., Lee, L. J.: Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: I. Effect of curing agents, *Polymer*. 2003, *44*, 1893-1902.

[36] Koers, F. W. K., Veldkamp-Groot Koerkamp, F. A. M.: Di-(tert-butyl cyclohexyl) peroxydicarbonate composition, CA2841844A1, assigned to Akzo Nobel Chemicals, 2013.

[37] Carlsson, D. J., Wiles, D. M.: Polymer degradation, Wiley 1985, pp. 630-696.

[38] Brinkman, W. H., Damen, L. W. J., Maira, S.: Accelerators for peroxide curing of polyesters, *Mod. Plast.* 1968, *45*, 167-168.

[39] Kircher, K.: Hardening of styrene-rich unsaturated polyester resins and the mechanical properties of the products, *Plastverarbeiter*. 1976, *27*, 383-385.

[40] Walling, C., Indictor, N.: Solvent effects and initiator efficiency in the benzoyl peroxide-dimethylaniline system, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, *80*, 5814-5818.

[41] Pryor, W. A., Hendrickson, W. H. J.: The mechanism of radical production from the reaction of N,N-dimethylaniline with benzoyl peroxide, *Tetrahedron Letters*. 1983, *24*, 1459-1462.

[42] Becart, D., Mariette, B., Hoarau, P. A., Guerin, P.: New styrene-free vinyl ester resins. 1. Synthesis and study of network structure, *Eur. Polym. J.* 1997, *33*, 795-803.

[43] Becart, D., Mariette, B., Hoarau, P. A., Guerin, P.: Novel styrene-free vinyl ester resins. 2. Mechanical and thermal properties and hydrothermal aging behavior, *Eur. Polym. J.* 1998, *34*, 747-753.

[44] Geuskens, R. B. M., Van Der Klaauw, M. M., Van Der Tuin, J., Van Hemmen, J. J.: Exposure to Styrene and Health Complaints in the Dutch Glass-Reinforced Plastics Industry, *Annals of Occupational Hygiene 36*. 1992, 47-57.

[45] Kalliokoski, P., koistinen, T., Jaaskelainen, M.: Prevention of Styrene Hazards - Hygienic Approach, *International Symposium on Occupational Hazards Related to Plastics and Synthetic Elastomers*. 1982, 279-286.

[46] Koenig, U., Zwecker, J., Chaneliere, P.: La protection de l'environnement dans la transformation des thermodurcissables, *Composites 30*. 1990, 97-99.

[47] Liebe, K.: Contribution du photodurcissement à la transformation peu polluante des résines UP, *Composites 26*. 1986, 91-96.

[48] Makhlouf, J.: Polyesters unsaturated, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 1982, 575-594.

[49] Skrifvars, M., Hohansson, M., Blomqvist, T., Keinanen, K.: Low Styrene Emission Unsaturated Polyester Resins, *Composites 32*. 1992, 42-45.

[50] Todd, W. F.: Styrene Vapor Control Systems in FRP Yacht Plants, *American Journal of Industrial Medicine 8*. 1985, 219-232.

[51] Whitfield, L.: Low Styrene Emission Polyester Resins, *Reinforced Plastics 22*. 1978, 13-15.

[52] Willis, T.: Cleaning up the Workshop, *International Boat Industry*. 1980, 38-41.

[53] Gérin, M., Bégin, D.: Substitution des solvants de milieu de travail, *IRSST, Université de Montréal*. 1995, *R-098*, 169-172.

[54] Cousinet, S., Ghadban, A., Pascault, J. P.: Toward replacement of styrene by bio-based monomers in unsaturated polyester resins. 2013.

[55] La Scala, J. J., Sands, J. M., Orlicki, J. A., Robinette, E. J., Palmese, G. R.: Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins, *Polymer*. 2004, *45*, 7729-7737.

[56] La Scala, J. J., Sadler, J., Palmese, G.: Biobased carbon fibers and high-performance thermosetting resins for use in U.S department of defense applications, *Army Research laboratory*. 2012, *SR-245*.

[57] Stanzione, J. F., Sadler, J. M., La Scala, J. J., Wool, R. P.: Lignin Model Compounds as Bio-Based Reactive Diluents for Liquid Molding Resins, *ChemSusChem*. 2012, *5*, 1291-1297.

[58] Ma, S., Liu, X., Jiang, Y., Tang, Z., Zhang, C., Zhu, J.: Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers, *Green Chem.* 2013, *15*, 245-254.

[59] Goerz, O., Ritter, H.: Polymers with shape memory effect from renewable resources: crosslinking of polyesters based on isosorbide, itaconic acid and succinic acid, *Polym. Int.* 2013, *62*, 709-712.

[60] Rosu, L., Cascaval, C. N., Rosu, D.: Curing of vinyl ester resins. Rheological behaviour, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006, *8*, 690-693.

[61] Glassner, D. A., Jain, M. K., Datta, R.: Process for the fermentative production of acetone, butanol, and ethanol. 1991, 11 pp.

[62] http://www.bcomp.ch/10-1-fibres-naturelles.html. consulté le 15 avril 2014.

[63] Grunchard, F.: Process for the manufacture of epichlorohydrin. 1993, 11 pp.

[64] Krafft, P., Gilbeau, P., Gosselin, B., Claessens, S.: Procédé de fabrication d'épichlorhydrine. 2012.

[65] Institut, National, Recherche, Sécurité, (INRS): Fiche toxicologique - FT279 - Bisphénol A, Paris 2013.

[66] Institut, National, Recherche, Sécurité, (INRS): Fiche Toxicologique - FT187 - 1-Chloro-2,3-époxypropane, Paris 2009.

[67] Adekunle, K., Ãkesson, D., Skrifvars, M.: Synthesis of reactive soybean oils for use as a biobased thermoset resins in structural natural fiber composites, *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, *115*, 3137-3145.

[68] Habib, F., Bajpai, M.: Synthesis and characterization of acrylated epoxidized soybean oil for UV cured coatings, *Chemistry and Chemical Technology*. 2011, *5*, 317-328.

[69] Francucci, G., Cardona, F., Manthey, N. W.: Cure kinetics of an acrylated epoxidized hemp oil-based bioresin system, *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, *128*, 2030-2037.

[70] Åkesson, D., Skrifvars, M., Lv, S., Shi, W., Adekunle, K., Seppälä, J., Turunen, M.: Preparation of nanocomposites from biobased thermoset resins by UV-curing, *Progress in Organic Coatings*. 2010, *67*, 281-286.

[71] Kim, H. M., Kim, H. R., Hou, C. T., Kim, B.: Biodegradable Photo-Crosslinked Thin Polymer Networks Based on Vegetable Oil Hydroxy Fatty Acids, *Journal of the American Oil Chemistry Society*. 2010, *87*, 1451-1459.

[72] Campaner, P., D'Amico, D., Longo, L., Stifani, C., Tarzia, A.: Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, *114*, 3585-3591.

[73] Paramashivappa, R., Kumar, P. P., Vithayathil, P. J., Rao, A. S.: Novel Method for Isolation of Major Phenolic Constituents from Cashew (Anacardium occidentale L.) Nut Shell Liquid, *J. Agric. Food Chem.* 2001, *49*, 2548-2551.

[74] Kumar, P. P., Paramashivappa, R., Vithayathil, P. J., Subba Rao, P. V., Srinivasa Rao, A.: Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (Anacardium occidentale L.) Nut Shell Liquid, *J. Agric. Food Chem.* 2002, *50*, 4705-4708.

[75] Jaillet, F., Darroman, E., Ratsimihety, A., Auvergne, R., Boutevin, B., Caillol, S.: New biobased epoxy materials from cardanol, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2014, *116*, 63-73.

[76] Carioca, J. O. B., Vasconcelos, G. F. C., Abreu, R. F., Monteiro, C. T. F.: Process of purification of cashew nut shell liquid (CNSL) for isolation of cardanol, *2nd Mercosur congress on Chemical Engineering*. 2005.

[77] Tyman, J. H. P.: Long-chain phenols. IV. Quantitative determination of the olefinic composition of the component phenols in cashew nut-shell liquid, *J. Chromatogr.* 1975, *111*, 277-284.

[78] Sultania, M., Rai, J. S., Srivastava, D.: Process modeling, optimization and analysis of esterification reaction of cashew nut shell liquid (CNSL)-derived epoxy resin using response surface methodology, *J Hazard Mater*. 2011, *185*, 1198-1204.

[79] Devi, A., Srivastava, D.: Studies on the blends of cardanol-based epoxidized novolac type phenolic resin and carboxyl-terminated polybutadiene (CTPB), I, *Mater. Sci. Eng., A*. 2007, *A458*, 336-347.

[80] Vu, Y. T., Mark, J. E., Pham, L. H.: Blends of natural rubber with cardanol-formaldehyde resins, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 1999, *38*, 189-200.

[81] Menon, A. R. R., Sonia, T. A., Sudha, J. D.: Studies on fly-ash-filled natural rubber modified with cardanol derivatives: Processability, mechanical properties, fracture morphology, and thermal decomposition characteristics, *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, *102*, 4801-4808.

[82] Devi, A., Srivastava, D.: Cardanol-based novolac-type phenolic resins. I. A kinetic approach, *J Appl Polym Sci*. 2006, *102*, 2730-2737.

[83] Devi, A., Srivastava, D.: Cardanol-based novolac-type phenolic resins. I. A kinetic approach, *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, *102*, 2730-2737.

[84] Unnikrishnan, K. P., Thachil, E. T.: Synthesis and Characterization of Cardanol-Based Epoxy Systems, *Designed Monomers and Polymers*. 2008, *11*, 593-607.

[85] Nieu, N. H., Tan, T. T. M., Huong, N. L.: Epoxy-phenol-cardanol-formaldehyde systems: Thermogravimetry analysis and their carbon-fiber composites, *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, *61*, 2259-2264.

[86] Devi, A., Srivastava, D.: Studies on the blends of cardanol-based epoxidized novolac type phenolic resin and carboxyl-terminated polybutadiene (CTPB), I, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 2007, *458*, 336-347.

[87] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D.: Studies on the synthesis and curing of epoxidized novolac vinyl ester resin from renewable resource material, *European Polymer Journal*. 2010, *46*, 2019-2032.

[88] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D.: Kinetic Modeling of Esterification of Cardanol-Based Epoxy Resin in the Presence of Triphenylphosphine for Producing Vinyl Ester Resin: Mechanistic Rate Equation, *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, *118*, 1979-1989.

[89] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D.: A Study on the Kinetics of Condensation Reaction of Cardanol and Formaldehyde, Part I, *International Journal of Chemical Kinetics*. 2009, *41*, 559-572.

[90] Yadav, R., Srivastava, D.: Studies on cardanol-based epoxidized novolac resin and its blends, *Chemistry & Chemical Technology*. 2008, *2*, 173-184.

[91] Corma, A., Iborra, S., Velty, A.: Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev*. 2007, *107*, 2411-2502.

[92] Chrysanthos, M., Galy, J., Pascault, J.-P.: Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether, *Polymer*. 2011, *52*, 3611-3620.

[93] Lukaszczyk, J., Janicki, B., Frick, A.: Investigation on synthesis and properties of isosorbide based bis-GMA analogue, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*. 2012, *23*, 1149-1155.

[94] Sadler, J. M., Nguyen, A. T., Toulan, F. R., Szabo, J. P., Palmese, G. R., Scheck, C., Lutgen, S., J., L. S. J.: Isosorbide-methacrylate as a bio-based low viscosity resin for high performance thermosetting applications, *J. Mater. Chem. A*. 2013, *1*, 12579-12586.

[95] Highet, R. J., Ekhato, I. V.: Keto-enol tautomerism of phloroglucinol and the formation of the tris(sodium bisulfite) addition complex, *J. Org. Chem.* 1988, *53*, 2843-2844.

[96] Teixeira da Silva, J. A., Dobranszki, J., Ross, S.: Phloroglucinol in plant tissue culture, *In Vitro Cell. Dev. Biol.: Plant*. 2013, *49*, 1-16.

[97] Hellis, W. E., Yazaki, Y.: Chemistry of eucalypt kinos. VI. Kinos of Eucalyptus species and their acid degradation products, *Phytochemistry*. 1974, *13*, 495-498.

[98] Boubaker, H., Boukef, R., Claessens, Y., Bouida, W., Boudhib, L., Nouira, S.: Phloroglucinol as an adjuvant analgesic to treat renal colic, *Am J Emerg Med*. 2010, *28*, 720-723.

[99] Ledgard, J.: The Preparatory Manual of Explosives, *Third Edition*. 2007, *19*, 423-429.

[100] Belot, E., Sanges, F.: Traitement des crises de migraines, notamment d'algies vasculaires de la face, WO2013087410A1, assigned to Pharmeuro, 2013.

[101] Jayabalan, M., Thomas, V., Rajesh, P. N.: Polypropylene fumarate/phloroglucinol triglycidyl methacrylate blend for use as partially biodegradable orthopedic cement, *Biomaterials*. 2001, *22*, 2749-2757.

[102] Zabkova, M., Borges da Silva, E. A., Rodrigues, A. E.: Recovery of vanillin from Kraft lignin oxidation by ion-exchange with neutralization, *Sep. Purif. Technol.* 2007, *55*, 56-68.

[103] BorgesDaSilva, E. A., Zabkova, M., Araujo, J. D., Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Belgacem, M. N., Rodrigues, A. E.: An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin, *Chem. Eng. Res. Des.* 2009, *87*, 1276-1292.

[104] Windeisen, E., Wegener, G.: *Polymer Science: A comprehensive reference*. Amsterdam, Oxford 2012.

[105] Stanzione, J. F., Sadler, J. M., La Scala, J. J., Reno, K. H., Wool, R. P.: Vanillin-based resin for use in composite applications, *Green Chem.* 2012, *14*, 2346-2352.

[106] Jeong, J., Kim, B., Shin, S., Kim, B., Lee, J., Lee, S., Cho, J.: Synthesis and photo-polymerization of bio-based furanic compounds functionalized by 2-hydroxypropyl methacrylate group(s), *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, *127*, 2483-2489.

[107] Benyahya, S., Aouf, C., Caillol, S., Boutevin, B., Pascault, J., Fulcrand, H.: Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins, *Ind. Crops Prod.* 2014, *53*, 296-307.

[108] Nouailhas, H., Aouf, C., Le Guerneve, C., Caillol, S., Boutevin, B., Fulcrand, H.: Synthesis and properties of biobased epoxy resins. part 1: Glycidylation of flavonoids by epichlorohydrin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2011, *49*, 2261-2270.

[109] Aouf, C., Nouailhas, H., Fache, M., Caillol, S., Boutevin, B., Fulcrand, H.: Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin, *Eur. Polym. J.* 2013, *49*, 1185-1195.

CHAPITRE II :

Synthèse de prépolymères Vinylester à partir d'une molécule modèle : le Diglycidyl Ether de Bisphénol A et formulation de matériaux vinylester

INTRODUCTION

Le prépolymère vinylester est défini comme étant le précurseur du matériau vinylester, il s'agit d'un oligomère acrylé ou méthacrylé. Ce chapitre II traite de l'étude modèle d'un matériau vinylester : de la synthèse du prépolymère vinylester à partir d'une molécule modèle, le diglycidyl éther de bisphenol A (DGEBA) à la réticulation d'un matériau vinylester par polymérisation radicalaire.

Tout d'abord une étude bibliographique nous permettra de discuter les conditions de synthèse décrites dans la littérature, notamment les différents catalyseurs utilisés. Puis nous comparerons les synthèses du diglycidyl éther de bisphenol A acrylé et méthacrylé effectuées au laboratoire. Enfin nous caractériserons les matériaux vinylester formulés à partir des prépolymères synthétisés et nous les comparerons avec des prépolymères industriels fournis par Sartomer.

I. Généralités

I.1. Conditions de synthèse décrites dans la bibliographie

Plusieurs publications décrivent la synthèse de prépolymères vinylester à partir de molécules époxy de type diglycidyl éther de bisphenol A (DGEBA) et de type novolaque, par réaction avec l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. Les conditions de synthèse des publications les plus récentes sont regroupées dans le Tableau II-1.

Parmi les catalyseurs utilisés dans cette synthèse, on retrouve le chlorure de triéthylbenzylammonium, la triphénylphosphine (TPP), l'imidazole, le diisopropylsalicate de chrome III, la triéthylamine, la tributylamine, et un catalyseur commercial appelé AMC-2 qui est un mélange de 50 % d'un complexe de chrome trivalent et 50 % d'ester phtalique.

Un inhibiteur, l'hydroquinone, est ajouté dans la plupart des synthèses afin d'éviter la polymérisation des prépolymères époxy et acrylate.

La synthèse est, en général, effectuée à des températures proches de 100 °C, sous azote ou sous air, durant 4 à 15 heures.

Tableau II-1 : Conditions de synthèse de prépolymères vinylester à base de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et d'époxy novolaque de la littérature.

Réference	Prépolymère Epoxy	Molécule Acide	Catalyseur	Inhibiteur	Conditions réactionnelles
L. Rosu et al. *(2006)*[1]	DGEBA (1 mole)	Acide acrylique (2 moles)	Chlorure de triethylbenzyl ammonium (0,6% massique)	Hydroquinone (1% massique)	100°C, sous azote, 4h
D.K. Chattopadhyay et al. *(2005)* [2]	Epoxy novolaque et DGEBA (1 mole)	Acide acrylique et méthacrylique (0.9 mole)	Triphényl phosphine (TPP)	/	105°C, sous azote, 4-5h
Agag et al. (*2010)* [3]	DGEBA (1 mole)	Acide acrylique (2 moles)	Imidazole (0.45% massique)	Hydroquinone (0.1% massique)	60-120°C, sous azote, 6h
Abdelwahab et al. *(2011)* [4]	DGEBA (1 mole)	Acide acrylique (2 moles)	Imidazole (0.45% massique)	Hydroquinone (0.1% massique)	60-120°C, sous azote, 6h
La Scala et al. *(2004)* [5]	DGEBA	Acide méthacrylique	AMC-2 (1% massique)	/	/
Sultania et al. *(2010)* [6]	Epoxy novolaque (1mole)	Acide méthacrylique (0.9mole)	Triphényl phosphine (TPP) 1% massique	Hydroquinone (0.2% massique)	85°C, sous azote, 5h
Yu-Chieh et al. *(2011)* [7]	DGEBA	Acide acrylique	Triphényl phosphine (TPP)	Hydroquinone	100-120°C, 4h
Boutevin et al. *(1992)* [8]	Epoxy novolaque	Acide méthacrylique	Diisopropyl Salicate de chrome III	Hydroquinone	100°C, 15h
Kumar et al. *(2010)* [9]	DGEBA	Acide méthacrylique	Triéthylamine (1%)	Hydroquinone (0.03%)	90-110°C, 6h
Agrawal et al. *(2002)* [10]	DGEBA (1 mole)	Acide acrylique (0.9 mole)	Tributylamine (1%)	/	90°C

AMC-2 : mélange 50 % d'un complexe de chrome trivalent et 50 % d'ester phtalique

I.2. Mécanisme de réaction

Tout au long de ce travail, le catalyseur choisi est la triphénylphosphine (Figure II-1) qui est un catalyseur commercial que l'on peut utiliser tel quel.

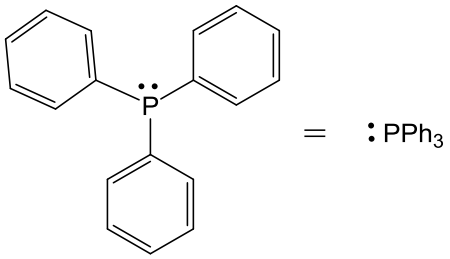


Figure II-1 : Triphénylphosphine (TPP)

Le mécanisme de réaction proposé par Romanchick et al. [11] est représenté sur le Schéma II-1. La réaction commence par l'attaque nucléophile de la triphénylphosphine, qui va ouvrir le groupement époxy et former une bétaine phosphonium. Puis la bétaine extrait un proton de l'acide acrylique. L'anion carboxylate attaque ensuite le carbone électrophile lié au phosphore, formant une liaison ester et régénérant le catalyseur.

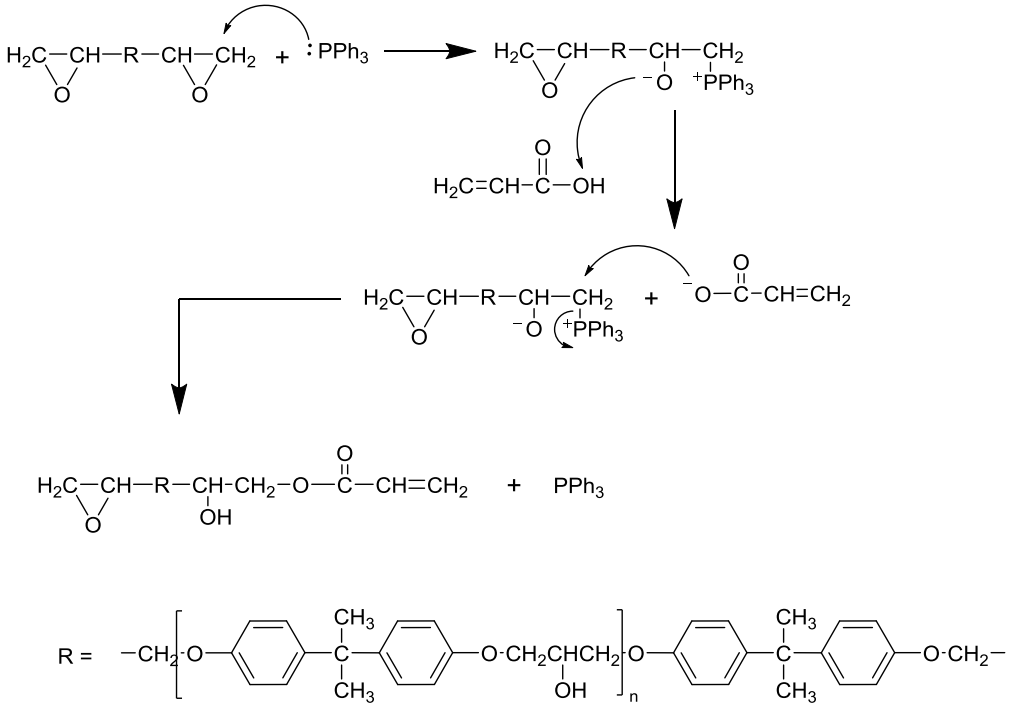


Schéma II-1 : Réaction d'estérification entre des fonctions époxy de DGEBA et une fonction carboxyle d'AA, catalysée par TPP.

Toutes les synthèses présentées dans ce manuscrit ont été fondées sur ce mécanisme de réaction.

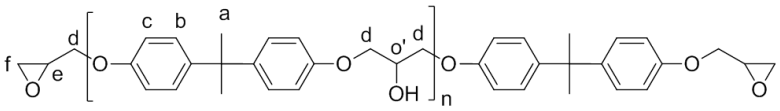
II. (Méth)Acrylation d'une molécule modèle : DGEBA

Une première synthèse est réalisée sur une molécule modèle, le diglycidyl éther de bisphénol A, afin de déterminer les conditions de synthèse optimales. Comme nous venons de le souligner dans le chapitre I, il est l'un des monomères époxy utilisés habituellement pour la synthèse de prépolymères vinylester. L'acide acrylique et l'acide méthacrylique sont les deux acides utilisés pour effectuer cette synthèse. Ces trois produits de départ sont tout d'abord analysés par spectroscopie RMN ^{1}H, puis la synthèse du diglycidyl éther de bisphénol A acrylé est réalisée sous différentes conditions, suivie de la synthèse du diglycidyl éther de bisphénol A méthacrylé.

II.1. Etude des réactifs

a) Diglycidyl Ether de Bisphénol A

Le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) est un prépolymère époxy contenant des cycles aromatiques. Il possède une fonctionnalité époxy théorique de 2. De plus, lors de l'époxydation du bisphénol A par l'épichlorhydrine (cf Chapitre I) il se produit une réaction secondaire : une fonction époxy greffée sur le bisphénol A réagit avec un phénol de bisphénol A qui n'a pas réagi pour produire un oligomère de DGEBA, avec un n plus ou moins grand. Ici, le DGEBA utilisé est un produit commercialisé par Thai Organic Chemicals, nommé EPOTEC YD 127®. Nous avons donc dans un premier temps déterminé la fonctionnalité époxy ainsi que la valeur du n du DGEBA commercial utilisé par RMN ^{1}H (Figure II- 2).



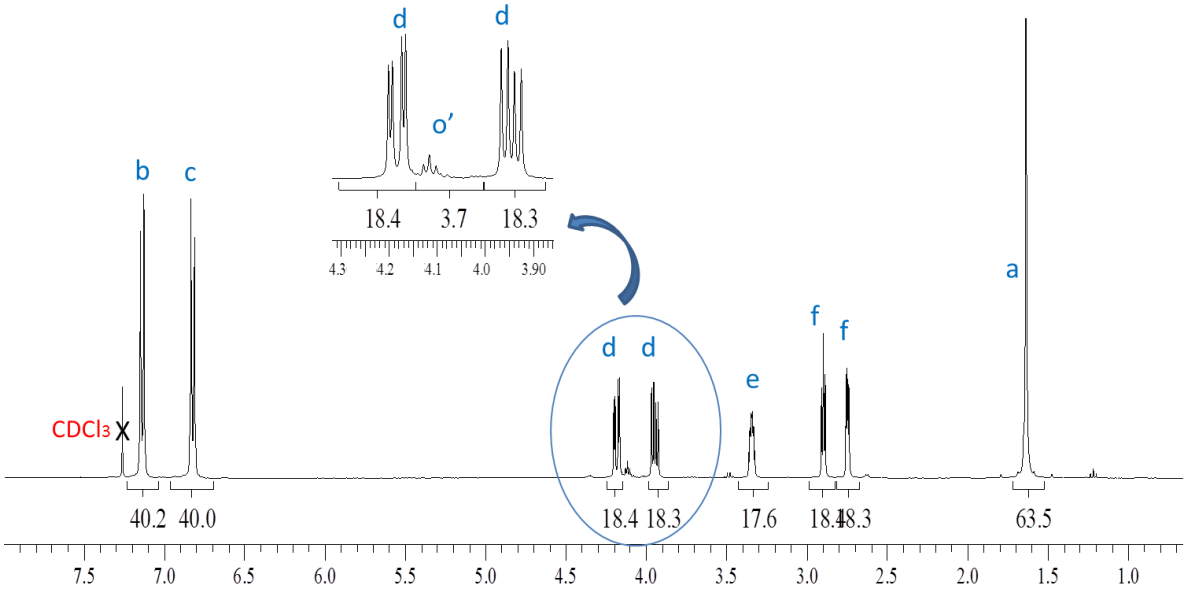


Figure II- 2 : Spectre RMN 1H du DGEBA Epotec YD 127 dans CDCl3.

Calcul du n et de la fonctionnalité époxy du DGEBA

La fonctionnalité époxy F représente le nombre moyen des fonctions époxy par molécule.

Par dosage chimique, le poids équivalent en époxy (Epoxy Equivalent Weight, EEW) mesuré est de 185 g par mole de fonction époxy. On peut en déduire le degré de polymérisation du DGEBA Epotec YD 127.

En effet, l'expression théorique qui relie la masse molaire Mn avec le degré de polymérisation est Mn = 284n + 340, où 340 correspond à la masse molaire de l'oligomère avec n = 0 et 284 la masse molaire de l'unité de répétition [12]. A partir de cette équation, il est possible de relier l'EEW avec le degré de polymérisation, EEW = 142n +170 (EEW étant égal à la masse molaire divisée par le nombre d'époxy par molécule). Avec la valeur du EEW obtenue par le dosage chimique (185 g/mol époxy), nous obtenons un degré de polymérisation n de 0,105. Le DGEBA est donc sous la forme d'oligomères.

Gulino et al. [13] déterminent la fonctionnalité époxy en utilisant l'intensité des protons du spectre RMN ^{1}H. Ils relient l'intensité des protons correspondant aux fonctions aromatiques (c et b) à 6,8 et 7,15 ppm, et aux fonctions glycidyl terminales (f et e) à 2,75 ; 2,9 et 3,34 ppm.

Soit I_2 l'intensité des signaux b et c (reliés aux 8 protons aromatiques) et I_1 l'intensité des signaux e et f (reliés aux 3 protons de la fonction époxy). Le rapport Rp correspond à :

$$Rp = \frac{I2}{I1} = \frac{(40+40,2)}{(17,6+18,4+18,3)} = \frac{80,2}{54,3} = 1,48$$

A partir de cette relation, on peut relier la fonctionnalité F avec le degré de polymérisation n, comme suivant :

$$F = \frac{1}{Rp} \times \frac{8\,(n+1)}{3}$$

Soit $F = \frac{1}{1,477} \times \frac{8\,(0,105+1)}{3} = 2$

De plus, en considérant une résine époxy théorique constituée d'une seule structure avec n=0 (Mn=340 g/mol), on peut établir la relation suivante : $Rt = \frac{I2,t}{I1,t}$

Avec, $I_{2,t}$ le nombre de protons correspondant à la fonction aromatique (8 protons) et $I_{1,t}$ le nombre de protons correspondant aux fonctions époxy terminales (6 protons). La relation théorique pour cette structure est Rt=8/6=1,33.

La plupart des résines époxy sont constituées de fractions d'oligomères avec n > 0. De ce fait, les valeurs de Rp sont toujours plus élevées que la valeur théorique Rt. La valeur du degré de polymérisation peut être alors estimée par l'équation suivante : $n = \frac{(Rp-Rt)}{Rt} = \frac{(Rp-1,33)}{1,33}$

Ici, n = 0,107 ce qui correspond à la valeur trouvée par le dosage chimique.

Enfin, nous pouvons observer sur l'agrandissement du spectre RMN ^{1}H (Figure II- 2) la présence des signaux o' à 4,1 ppm significatifs du proton du CH porteur du groupement alcool après ouverture de l'époxy.

b) Acide acrylique

L'acide acrylique a également été analysé par RMN ^{1}H (Figure II- 3). A partir de ce spectre, nous pouvons évaluer la pureté de l'acide acrylique de départ.

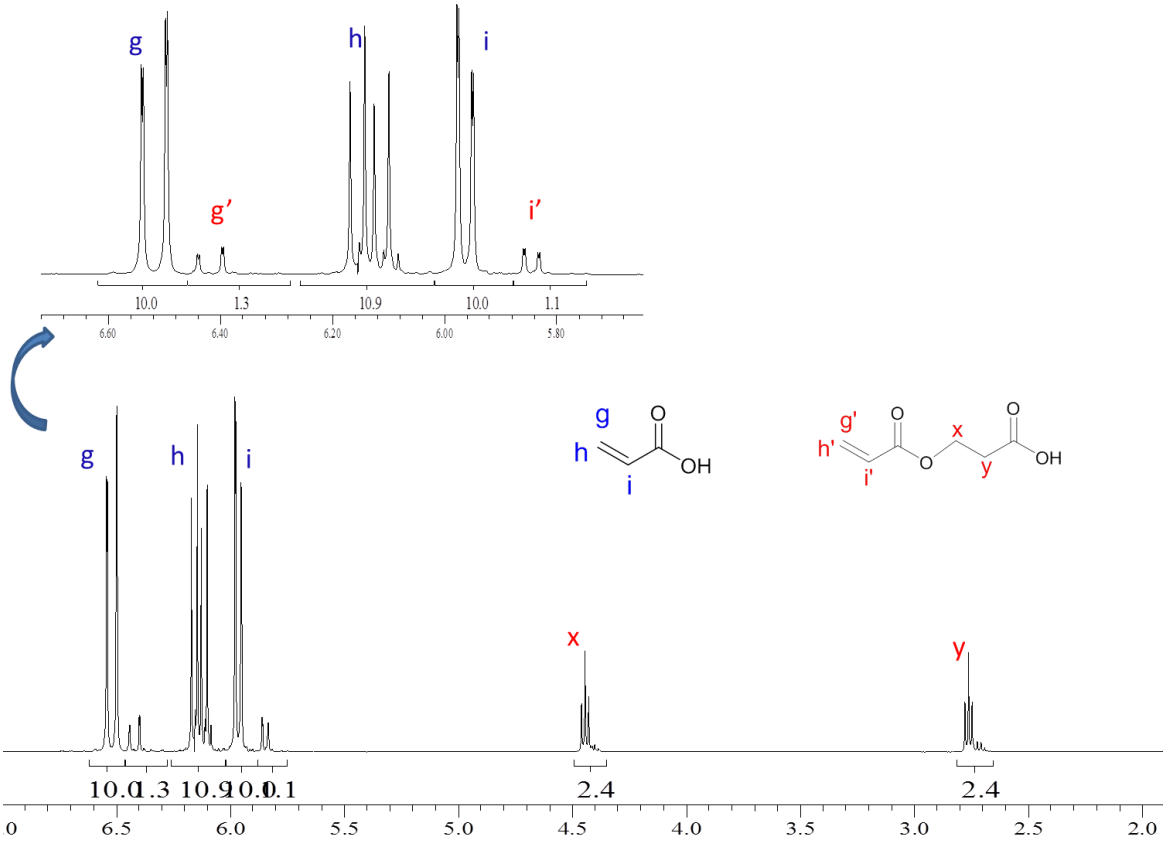


Figure II- 3 : Spectre RMN 1H de l'acide acrylique de départ dans CDCl3.

Les signaux situés entre 6,6 et 5,75 ppm représentent les protons des fonctions vinyle (notés g, h, i). Après agrandissement de cette zone, des signaux de faibles intensités significatifs des protons des fonctions vinyle du dimère formé à partir de l'acide acrylique (g', h' et i') sont observés. Les 2 triplets observés à 4,4 ppm et 2,75 ppm représentent les $-CH_2$ du dimère formé.

En effet, il s'agit de l'acide 2-acryloxy propionique, qui est un composé généré spontanément par une réaction de Mickaël de deux molécules d'acide acrylique et qui est favorisée dans les conditions de températures élevées [14,15].

A partir des intégrations de ces signaux, le pourcentage de dimère (R) présent dans l'acide acrylique peut être calculé :

a) A partir du signal x ou y :

$$R = \frac{\delta H\ CH2/20}{\delta H\ CH(i)/\ 10} = \frac{2{,}4/20}{10/10} = 0{,}12 \quad \rightarrow \text{soit 12 \% de dimère}$$

b) A partir du signal i :

$$R = \frac{\delta H\ CH\ (i')}{\delta H\ CH(i) + \delta H\ CH\ (i')} = \frac{1,1}{11,1} = 0,099 \quad \rightarrow \text{soit 10 \% de dimère}$$

L'acide acrylique contient entre 10 et 12 % de dimère initialement.

c) Acide méthacrylique

Le spectre RMN ^{1}H (Figure II- 4) de l'acide méthacrylique permet également d'analyser la pureté du produit.

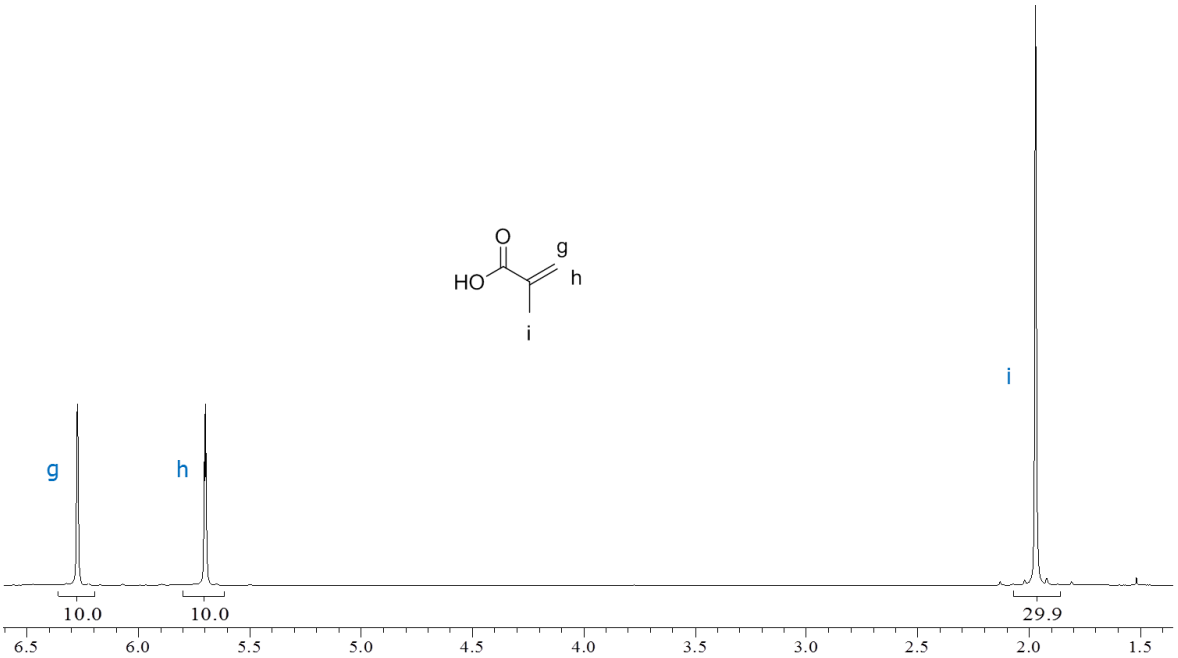


Figure II- 4 : Spectre RMN ^{1}H de l'acide méthacrylique de départ dans $CDCl_3$

Les signaux observés à 6,27 et 5,7 ppm correspondent aux protons des fonctions vinyle (notés g et h). A 1,97 ppm, le signal correspond aux 3 protons de la fonction méthyle.

Aucun dimère ou autre sous produit n'est observé par spectroscopie RMN ^{1}H dans l'acide méthacrylique, contrairement à l'acide acrylique [15].

Conclusion

La caractérisation du DGEBA a permis de déterminer la fonctionnalité époxy de la molécule, soit 2 fonctions époxy par molécule. La caractérisation de l'acide acrylique a permis d'observer qu'il contient des produits de dimérisation dû au stockage, que l'on ne retrouve pas dans l'acide méthacrylique.

L'étude de la synthèse d'acrylation est tout d'abord effectuée, puis la synthèse de méthacrylation sera décrite.

II.2. Acrylation du DGEBA

La synthèse du Diglycidyl éther de bisphénol A acrylé est réalisée sous différentes conditions. Le schéma de la réaction est donné sur le Schéma II-2.

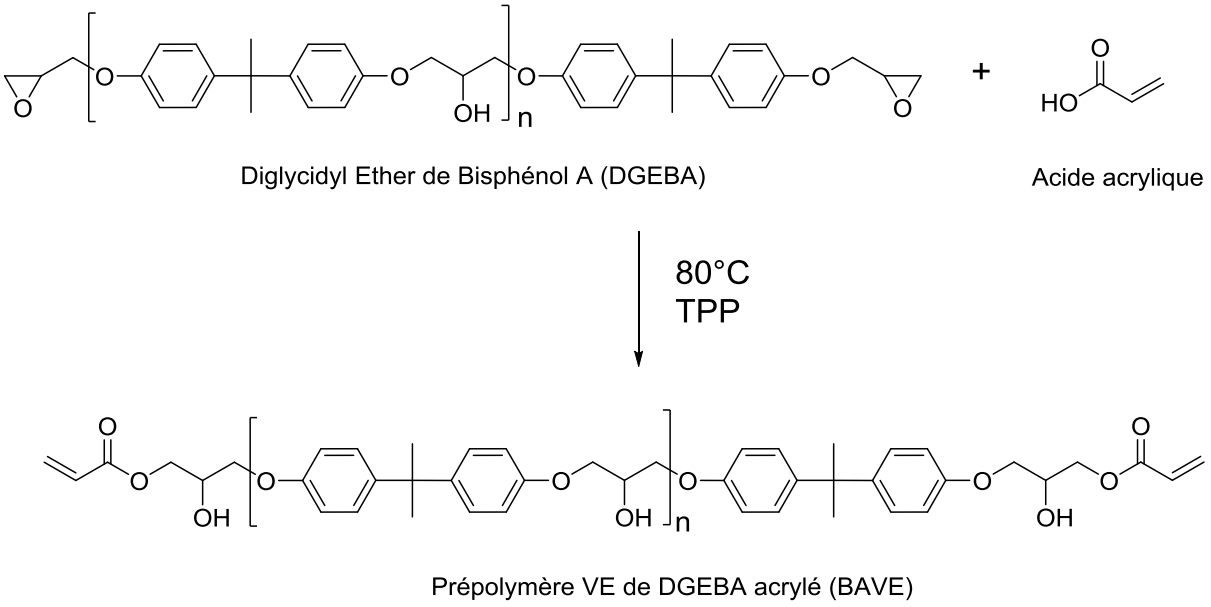


Schéma II-2 : Réaction d'acrylation du Diglycidyl Ether de Bisphénol A.

a) Synthèse

Une première synthèse est effectuée avec 1 équivalent molaire de DGEBA pour 2,35 équivalents molaires d'acide acrylique. L'acide acrylique est légèrement mis en excès afin de favoriser la consommation des fonctions époxy. La réaction est réalisée à 80 °C sous azote [2,6] et des prélèvements sont effectués après 2h30, 5h, 6h30 et 9h de réaction. Le spectre RMN ^{1}H de ces différents prélèvements est représenté sur la Figure II-5.

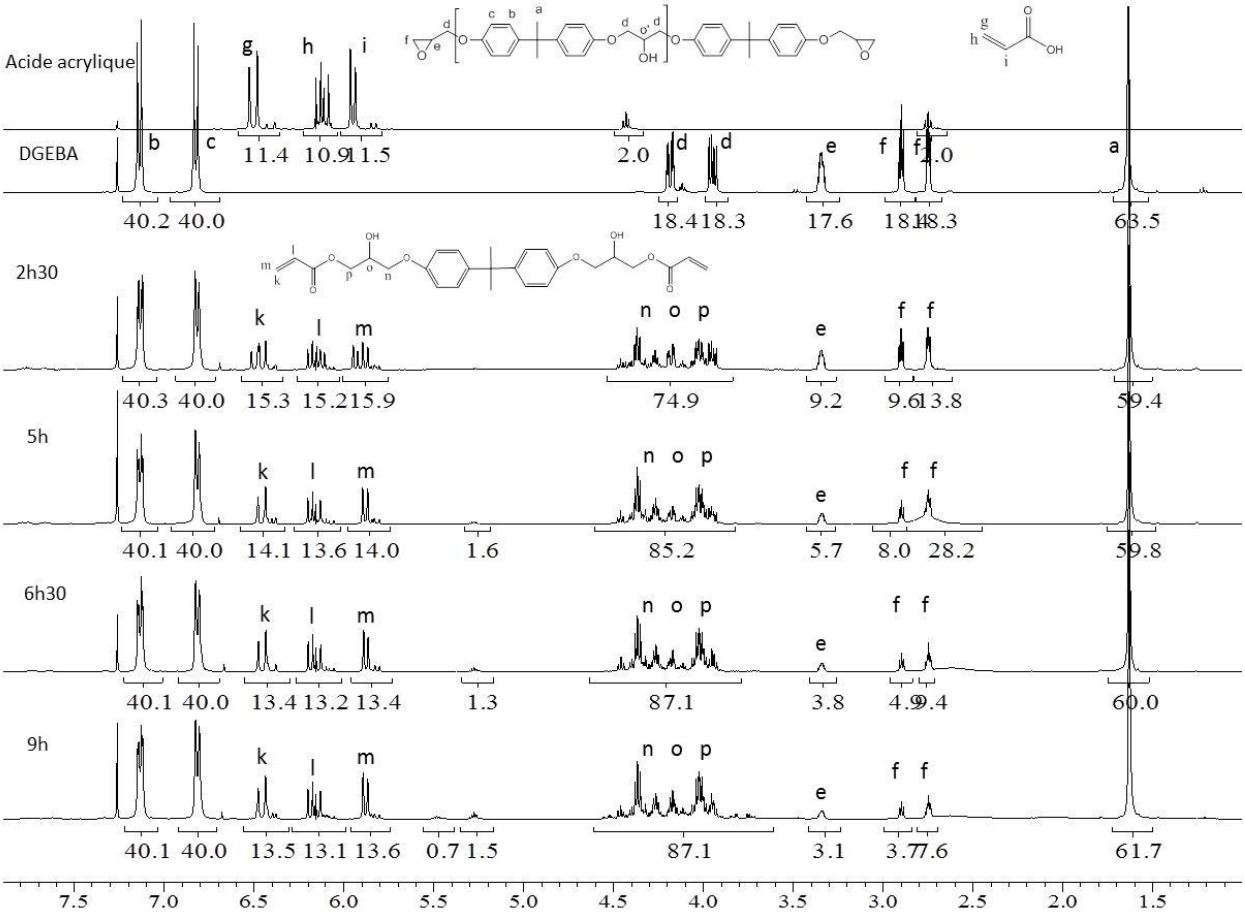


Figure II-5 : Spectres RMN 1H de la synthèse de DGEBA acrylé dans CDCl3 à 80°C sous azote (1eq DGEBA pour 2,35eq d'acide acrylique)

La formation de la fonction acrylate sur la molécule de DGEBA est visible sur le spectre RMN ^{1}H grâce aux signaux compris entre 4,6 et 3,7 ppm (n, o et p), qui correspondent à l'ouverture des groupements époxy. De plus, l'intensité des signaux correspondant aux protons époxy (e et f) diminue au cours de la réaction, à 3,35 ; 2,9 et 2,75 ppm. Et enfin, les signaux attribués à la fonction vinyle (k, l, m) situés entre 6,6 et 5,8 ppm montrent également le greffage de l'acide acrylique sur la fonction époxy. Les déplacements chimiques des signaux g, h, i (de l'acide acrylique) sont plus faibles une fois qu'ils ont réagi avec l'époxy par rapport au spectre de l'acide acrylique seul. Ces protons subissent un léger blindage après réaction avec l'époxy et les signaux correspondant à ces protons sont nommés ensuite k, l, m.

b) Calcul du taux de conversion par spectroscopie RMN ^{1}H

A partir de ces spectres RMN ^{1}H, nous allons déterminer de différentes manières le nombre de fonctions acrylate qui ont été greffées sur la molécule de DGEBA et par conséquent le taux de conversion de la synthèse.

Fonctions vinyle

Tout d'abord à partir des signaux des fonctions vinyle k, l, m (Figure II-6), qui se forment suite au greffage de l'acide acrylique sur le DGEBA. Après 2h30 de réaction, l'acrylation a commencé cependant il reste de l'acide acrylique qui n'a pas réagi (présence encore des signaux g, h, i de l'acide acrylique). En observant les spectres, on remarque qu'après 6h30 de réaction, la totalité de l'acide acrylique a été consommée.

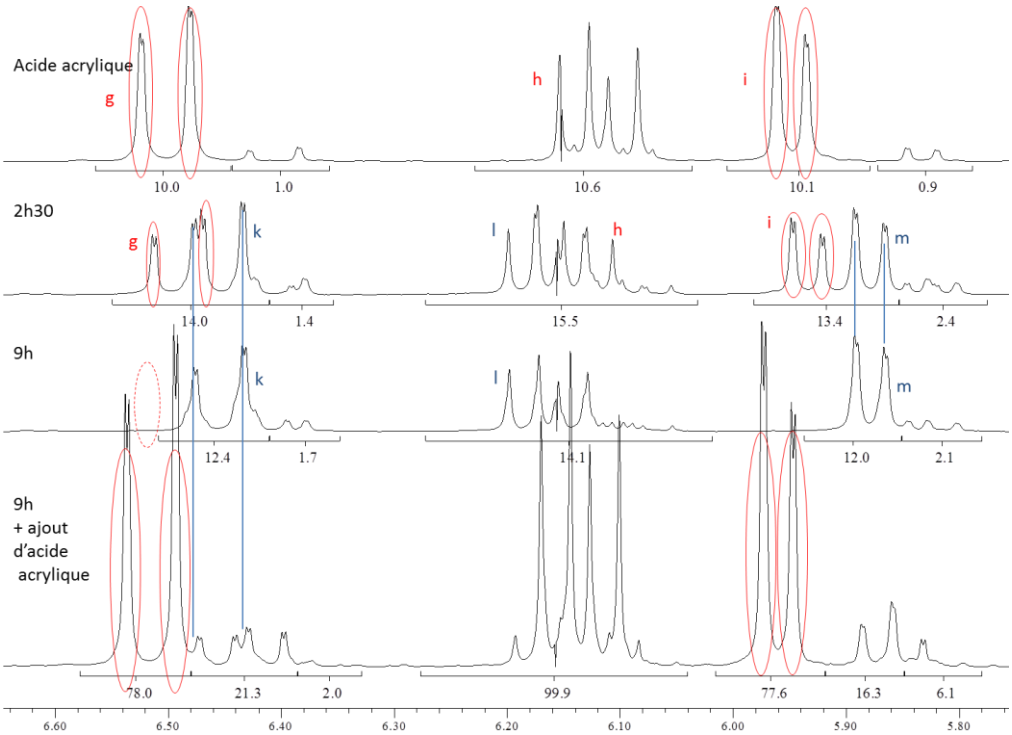


Figure II-6 : Agrandissement des signaux compris entre 6,6 et 5,8 ppm de RMN ^{1}H.

En considérant les intégrations des signaux k, l, m après 9h de réaction, et en considérant l'intensité des petits signaux des dimères, le pourcentage de fonctions acrylate greffées sur le DGEBA est calculé.

Pour calculer la fonctionnalité acrylate du DGEBA, on applique la relation précédente.

Soit I_2 l'intensité des signaux b et c (reliés aux 8 protons aromatiques) et I_1 l'intensité des signaux k, l et m (reliés aux 3 protons de la fonction vinyle). Soit F' la fonctionnalité en acrylate.

$$F' = \frac{(12{,}4+1{,}7+14{,}1+12+2{,}1)}{(40+40{,}1)} \times \frac{8\,(0{,}105+1)}{3} = \frac{42{,}3}{80{,}1} \times \frac{8\,(0{,}105+1)}{3} = 1{,}56$$

<u>On calcule ainsi **1,56** fonctions acrylate greffées par molécule de DGEBA.</u>

Cette valeur est assez faible. Cela signifie qu'environ 0,44 fonction époxy n'a pas réagi.

De plus, à partir de l'intensité du signal m (Figure II-6), le pourcentage de dimère (R) présent dans le produit de synthèse est calculé par la relation suivante :

$$R = \frac{\delta H\ CH\ (m')}{\delta H\ CH(m) + \delta H\ CH\ (m')} = \frac{2{,}1}{14{,}1} = 0{,}149 \quad \rightarrow \textit{soit 15 \% de dimère présent}$$

*Soit environ **5 % de dimère d'acide acrylique** formé lors de la réaction.*

Ouverture des fonctions époxy

C'est à partir du groupement de signaux situé entre 4,6 et 3,7 ppm, agrandi Figure II- 7, que l'on peut évaluer également la fonctionnalité en fonctions acrylate. En effet, ce sont ces signaux qui sont significatifs de l'ouverture de la fonction époxy. Ces signaux apparaissent dès 2h30 de réaction, leur intensité augmente après 6h30 de réaction et se stabilise à 9h de réaction.

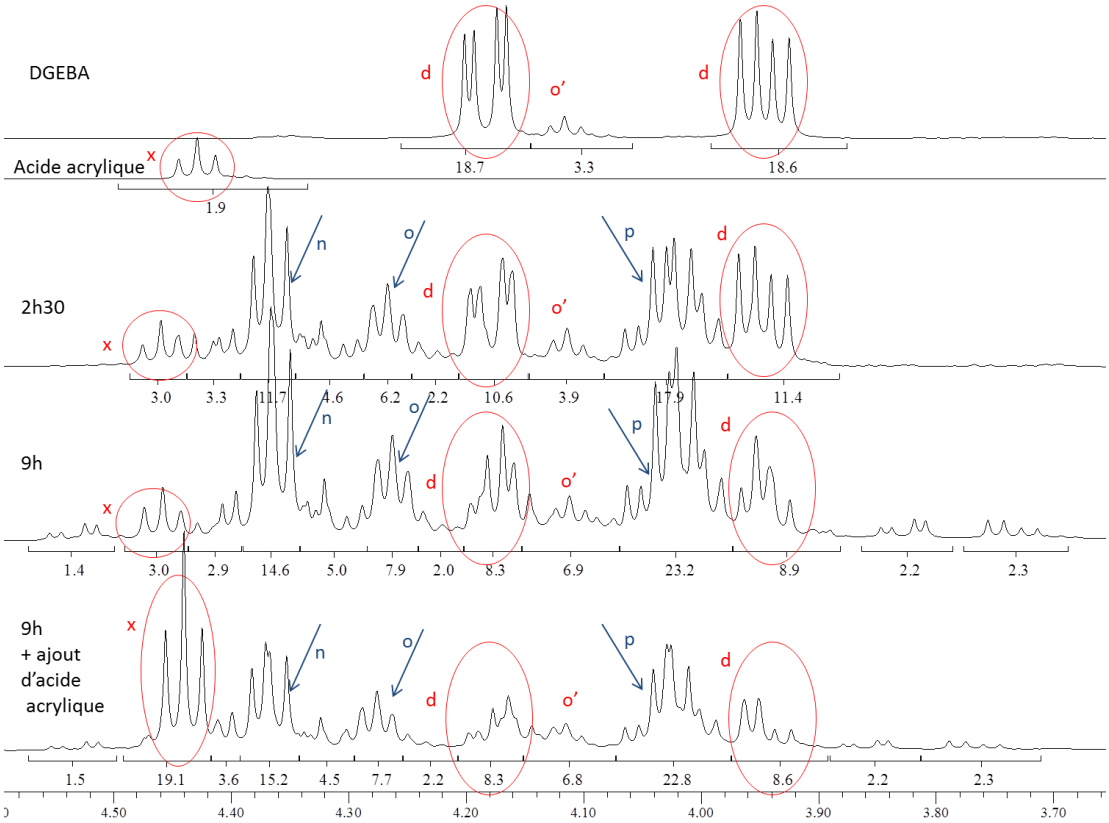


Figure II- 7 : Agrandissement des signaux compris entre 4,6 et 3,7 ppm de RMN ^{1}H

En prenant les intégrations de ces signaux (n, o, p) après 9h de réaction, le pourcentage de fonctions acrylate greffées sur le DGEBA peut être calculé. L'intensité des signaux du proton du dimère (x) est soustraite, ainsi que la valeur de l'intégration du signal correspondant au proton époxy e multipliée par 2 (valeur qui devrait être égale à l'intensité des signaux des deux protons époxy d). La valeur de F' peut alors être déterminée selon le calcul suivant :

Soit I_2 l'intensité des signaux b et c (reliés aux 8 protons aromatiques) et I_1 l'intensité des signaux n, o et p (reliés aux 5 protons entourant la fonction hydroxyle). Soit F' la fonctionnalité en fonctions acrylate.

$$F' = \frac{(87{,}1-3-3{,}1-3{,}1)}{(40+40{,}1)} \times \frac{8\ (0{,}105+1)}{5} = \frac{77{,}9}{80{,}1} \times \frac{8\ (0{,}105+1)}{5} = 1{,}72$$

On calcule ainsi **1,72** fonctions acrylate greffées par molécule de DGEBA.

Cette valeur est plus élevée qu'avec le calcul précédent (1,56). Cependant il reste toujours 0,28 fonction époxy qui n'a pas réagi. Par ce calcul on montre qu'il y a bien eu ouverture et consommation des fonctions époxy mais pas forcément au profit du greffage de méthacrylate.

Fonctions époxy non consommées

Enfin, à partir de l'intensité des signaux correspondant aux protons des fonctions époxy situés à 3,35 ppm (e) et 2,9 ppm (f) (Figure II-5), le nombre de fonctions époxy consommées est calculé. Le signal e intègre pour 3,1 et le premier signal f intègre pour 3,7.

Soit I_2 l'intensité des signaux b et c (reliés aux 8 protons aromatiques) et I_1 l'intensité des signaux e et f (reliés aux 3 protons de la fonction époxy). Soit F la fonctionnalité des époxy (non consommés).

$$F = \frac{(3{,}1+3{,}7)}{(40+40{,}1)} \times \frac{8\,(0{,}105+1)}{2} = \frac{10{,}2}{80{,}1} \times \frac{8\,(0{,}105+1)}{2} = 0{,}37$$

On calcule 0,37 fonction époxy qui n'a pas réagi.

La fonctionnalité en groupements acrylate calculée à partir des signaux correspondant aux protons des fonctions vinyle est de 1,56, ce qui est faible et largement inférieur à la fonctionnalité en époxy de départ qui est de 2. La fonctionnalité calculée à partir des signaux des protons correspondant aux fonctions époxy ouvertes est de 1,72. Cette valeur est plus élevée que la précédente, en effet ce calcul à partir des fonctions époxy ouvertes ne signifie pas qu'elles ont toutes été consommées au profit du greffage des fonctions acrylate. Enfin, il reste 0,37 fonctions époxy qui n'ont pas été consommées. Si l'on additionne la fonctionnalité des acrylate (1,56) et la fonctionnalité des époxy non consommés (0,37), on obtient 1,93. Valeur proche de la fonctionnalité en fonctions époxy de départ qui est de 2.

c) Modification des conditions opératoires

Les valeurs de fonctionnalité en acrylate étant trop faibles (1,56 pour une fonctionnalité en époxy au départ de 2), la synthèse d'acrylation du DGEBA a de nouveau été réalisée en faisant varier les conditions opératoires, telles que le rapport stœchiométrique DGEBA/acide acrylique, la température de réaction, ainsi que l'atmosphère de la réaction (air ou azote).

Dans le Tableau II-2 sont présentées les caractéristiques des différents DGEBA acrylés synthétisés, notamment la fonctionnalité en acrylate, le nombre de fonctions époxy non consommées et le pourcentage molaire de dimère présent dans le produit final.

Tableau II-2 : Résumé des synthèses de DGEBA diacrylé, avec les conditions de synthèse et les caractérisations.

N° Manip	Conditions de synthèse			Caractérisations de la synthèse		
	Rapport stœchiométrique DGEBA/ ac.acrylique	T (°C) de réaction	Gaz	Fonctionnalité acrylate Méthode 1 (signaux k, l, m)	Nb fct époxy **non** consommées	% de dimère (dont 10 % du départ)
01	1/2,35	60	N_2	**1,72**	**0,22**	13
02	1/2,35	80	N_2	**1,56**	**0,38**	15
03	1/2,35	80	air	**1,66**	**0,27**	17
04	1/2,35	100	N_2	**1,74**	**0,16**	14
05	1/2,35	100	air	**1,93**	**0,06**	14
06	1/3	80	N_2	**1,66**	**0,30**	15
07	1/3	100	N_2	**1,91**	**0,08**	13
08	1/4	30	N_2	**1,87**	**0,04**	16
09	1/4	80	N_2	**1,89**	**0**	20

En augmentant la quantité d'acide acrylique, la fonctionnalité en acrylate augmente légèrement. Par exemple, si on prend les synthèses effectuées à 80 °C sous azote (N_2) avec les trois rapports stœchiométriques différents (1/2,35, 1/3 et 1/4), on observe bien que la fonctionnalité en acrylate augmente. On passe respectivement de 1,56, à 1,66 et 1,89.

Aussi, pour un même rapport stœchiométrique 1/3 sous azote, l'augmentation de température de 80 °C à 100 °C entraîne une augmentation de la fonctionnalité. On passe de 1,66 à 1,91. Cependant, cette remarque n'est pas valable dans tous les cas. Par exemple, pour un rapport stœchiométrique de 1/4, la fonctionnalité en acrylate est la même à 30 °C et à 80 °C (environ 1,9).

De plus, lorsque l'on compare les deux atmosphères de réaction, sous azote et sous air, on note une meilleure fonctionnalité en acrylate sous air.

Pour finir, le pourcentage de dimère de l'acide acrylique augmente au cours de la réaction. De 3 à 10 % de dimères sont formés en plus des 10 % que l'on avait au départ.

Conclusion

Les analyses par spectroscopie RMN ^{1}H montrent que toutes les fonctions époxy n'ont pas réagi et que la fonctionnalité en acrylate n'est pas égale à 2, comme la fonctionnalité initiale en époxy. En faisant varier différents paramètres il a été observé que la synthèse du Diglycidyl Ether de Bisphenol A acrylé est favorisée avec un excès d'acide acrylique. En effet, cela s'explique par le fait qu'une partie de l'acide acrylique est consommée pour la formation de dimères et ne participe donc pas à la réaction principale. Plus il y a d'acide acrylique, plus la fonctionnalité en acrylate sera élevée.

Nous avons pu également mettre en évidence que la température de réaction ne joue pas de rôle majeur sur la fonctionnalité en acrylate mais joue un rôle sur la vitesse de réaction. Et enfin, la réaction peut s'effectuer sous air plutôt que sous azote.

II.3. Méthacrylation du DGEBA

a) Synthèse

La réaction entre le DGEBA et l'acide méthacrylique a ensuite été étudiée. En effet, l'acide méthacrylique est une molécule intéressante qui peut apporter différentes propriétés par son groupement méthyle. De plus, comme nous l'avons vu précédemment (II-1-c), l'analyse par spectroscopie RMN ^{1}H de l'acide méthacrylique commercial a montré qu'il ne présente pas de dimères ou autres sous-produits.

La réaction de méthacrylation du DGEBA par l'acide méthacrylique est illustrée sur le Schéma II- 3.

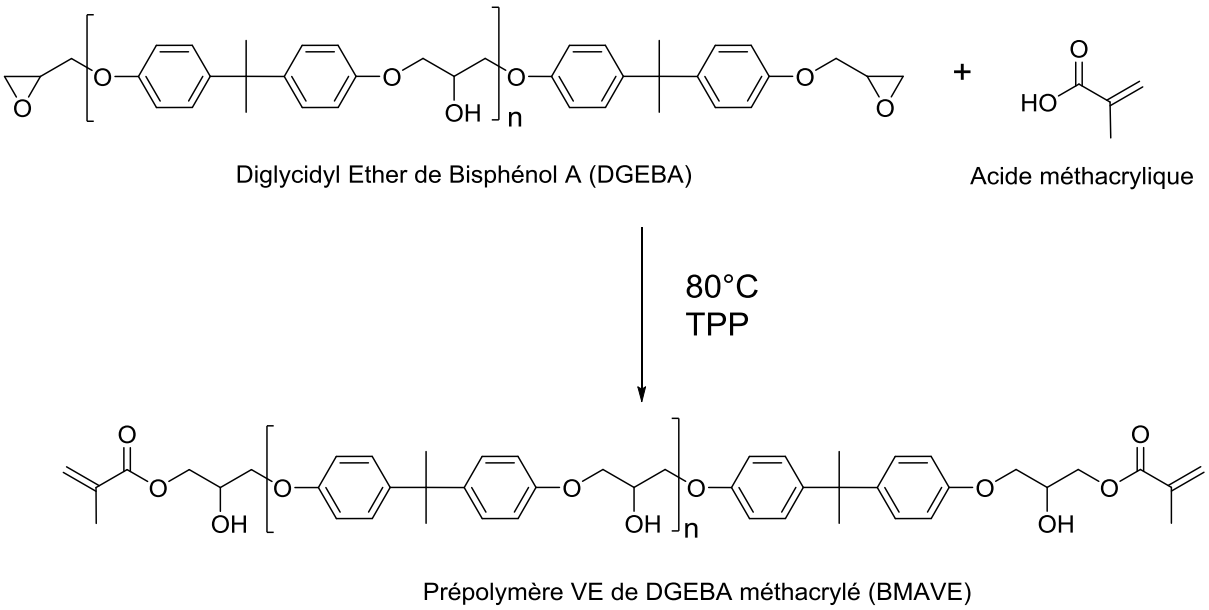


Schéma II- 3 : Réaction de méthacrylation du Diglycidyl Ether de Bisphénol A par l'acide méthacrylique.

Cette synthèse est effectuée avec 1 équivalent molaire de DGEBA pour 3 équivalents molaires d'acide méthacrylique. L'acide méthacrylique est mis en excès afin de favoriser la consommation des fonctions

époxy par l'acide méthacrylique. La réaction est réalisée à 80°C sous air et des prélèvements sont effectués après 4h30, 8h et 24h de réaction.

La purification du produit consiste à éliminer l'acide méthacrylique restant dans le milieu réactionnel, par une simple extraction liquide-liquide (chloroforme-eau), avec le produit synthétisé dans la phase chloroforme et l'acide méthacrylique dans la phase aqueuse. La purification est détaillée dans la partie « matériels et méthodes ».

Les spectres RMN ^{1}H du milieu réactionnel à différents temps de réaction sont donnés sur la Figure II-8 avec les spectres RMN ^{1}H de l'acide méthacrylique et du DGEBA.

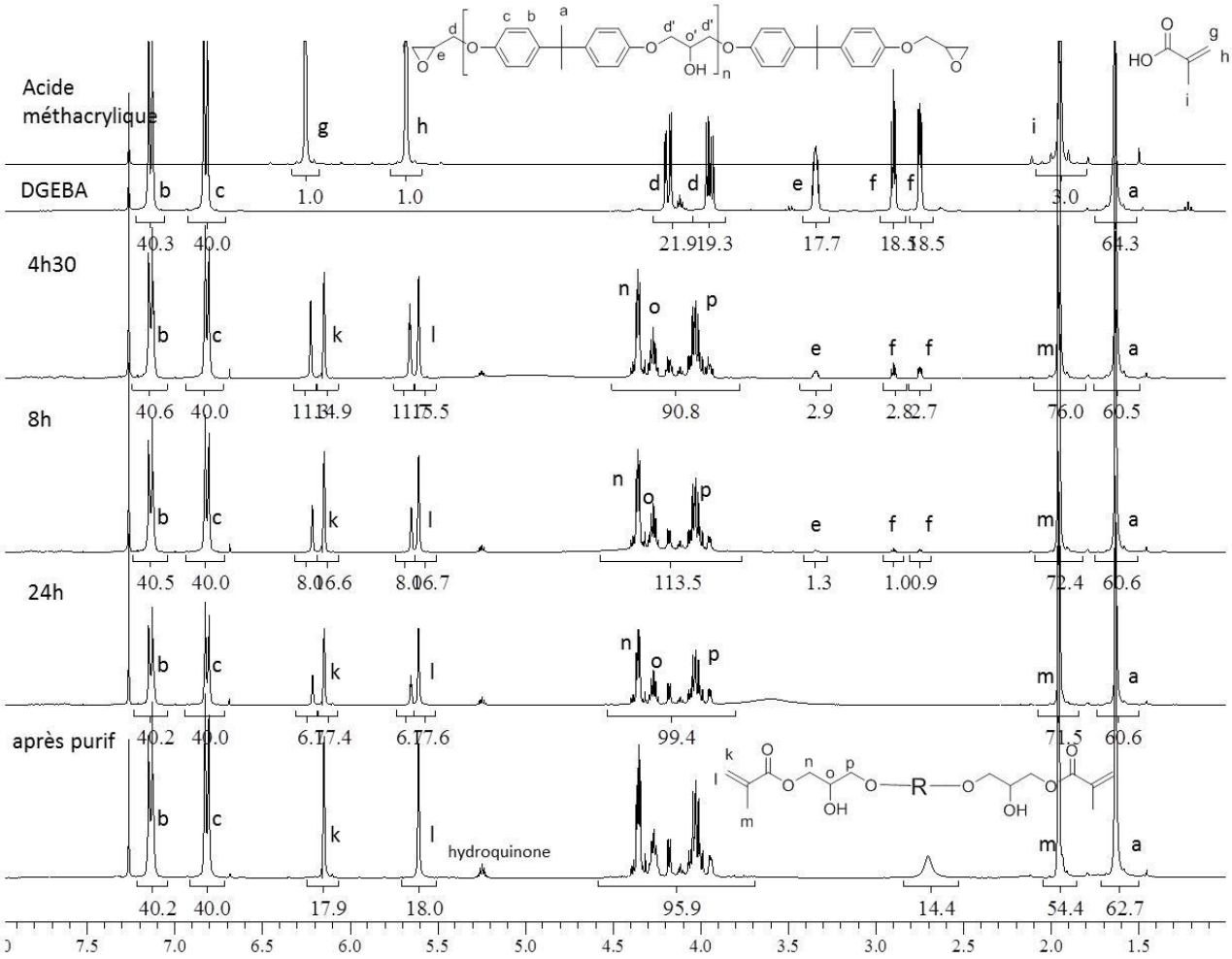


Figure II-8 : Spectres RMN ^{1}H dans $CDCl_3$ de la synthèse du DGEBA méthacrylé à 80°C sous air (1eq DGEBA pour 3eq d'acide méthacrylique)

La formation de la fonction méthacrylate sur la molécule de DGEBA est visible sur le spectre RMN ^{1}H (Figure II-8) grâce aux signaux compris entre 4,6 et 3,7 ppm, qui correspondent à l'ouverture des groupements époxy (signaux n, o, p). De plus, l'intensité des signaux des protons des fonctions époxy diminue au cours de la réaction, jusqu'à une valeur nulle pour les signaux situés à 3,35 ; 2,9 et 2,75 ppm. Enfin, les signaux attribués aux protons de la fonction vinyle présents à 6,15 et 5,6 ppm montrent également que le greffage de l'acide méthacrylique sur la fonction époxy a effectivement eu lieu. Les

signaux g et h correspondant aux protons de l'acide méthacrylique sont toujours présents mais leurs intensités diminuent au cours de la réaction, et ne sont plus observés après la purification (élimination de l'acide méthacrylique mis en excès).

b) Calcul du taux de conversion par analyse par spectroscopie RMN ^{1}H

De même que précédemment, c'est à partir du spectre RMN ^{1}H que le nombre de fonctions méthacrylate qui ont été greffées sur la molécule de DGEBA va être calculé de différentes manières permettant ainsi de déterminer le taux de conversion de la synthèse.

A partir des signaux de la fonction vinyle

Tout d'abord les signaux k et l représentatifs des fonctions vinyles greffées sont observés sur la Figure II-9. De plus, l'intensité des signaux g et h diminuent tout au long de la réaction et après la purification ces signaux ne sont plus observés.

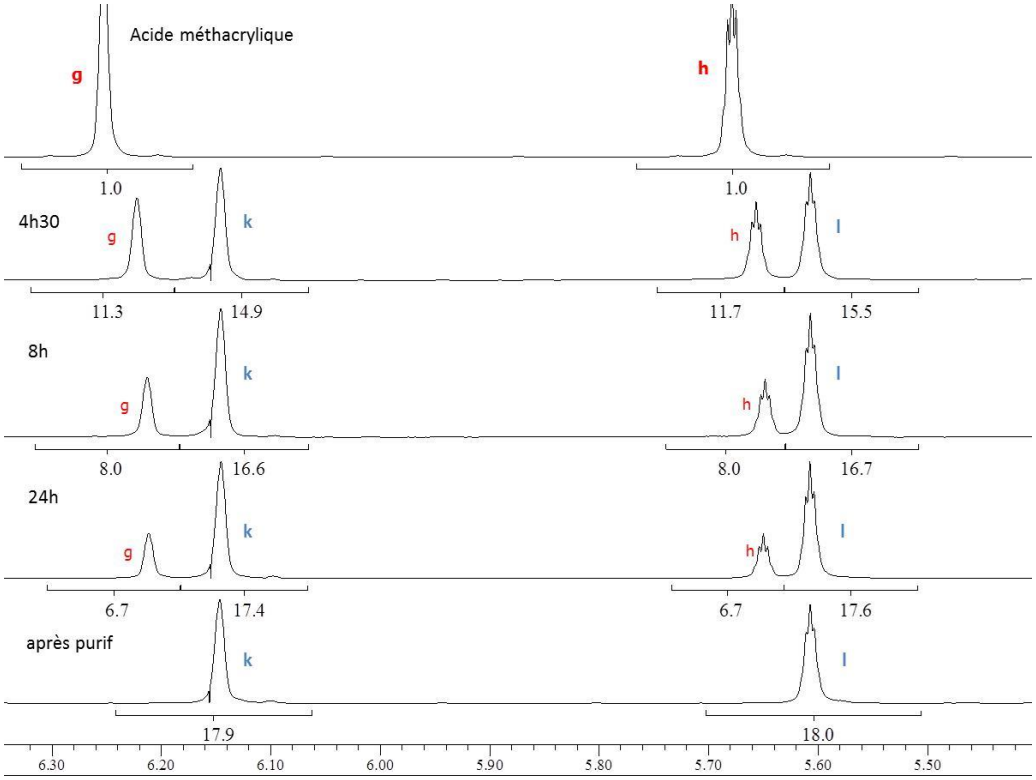


Figure II- 9 : Agrandissement des signaux compris entre 6.3 et 5.4 ppm de RMN ^{1}H

En considérant les intégrations des signaux k et l, le pourcentage de fonctions méthacrylate greffées sur le DGEBA peut être calculé.

Pour calculer la fonctionnalité acrylate du DGEBA, la relation précédente est appliquée :

Soit I_2 l'intensité des signaux b et c (reliés aux 8 protons aromatiques) et I_1 l'intensité des signaux k et l (reliés aux 2 protons de la fonction vinyle). Soit F' la fonctionnalité des acrylates.

$$F' = \frac{35,9}{80,2} \times \frac{8\ (0,105+1)}{2} = 1,98$$

Le nombre de fonctions méthacrylate par molécule de DGEBA obtenu par ce calcul est 2.

A partir du signal de la fonction méthyle

En procédant au même calcul et en considérant l'intégration de la fonction méthyle (m), nous obtenons le résultat suivant :

Soit I_2 l'intensité des signaux b et c (reliés aux 8 protons aromatiques) et I_1 l'intensité du signal m (reliés aux 3 protons de la fonction méthyle). Soit F' la fonctionnalité des acrylates.

$$F' = \frac{54,4}{80,2} \times \frac{8\ (0,105+1)}{3} = 1,99$$

Le nombre de fonctions méthacrylate par molécule de DGEBA obtenu par ce calcul est 2.

A partir des signaux correspondant à l'ouverture des fonctions époxy

Le groupement de signaux situé entre 4,5 et 3,8 ppm est représentatif de l'ouverture de la fonction époxy, et l'intégration de ces signaux permet également de calculer le taux de greffage d'acide méthacrylique sur les groupements époxy (Figure II- 10).

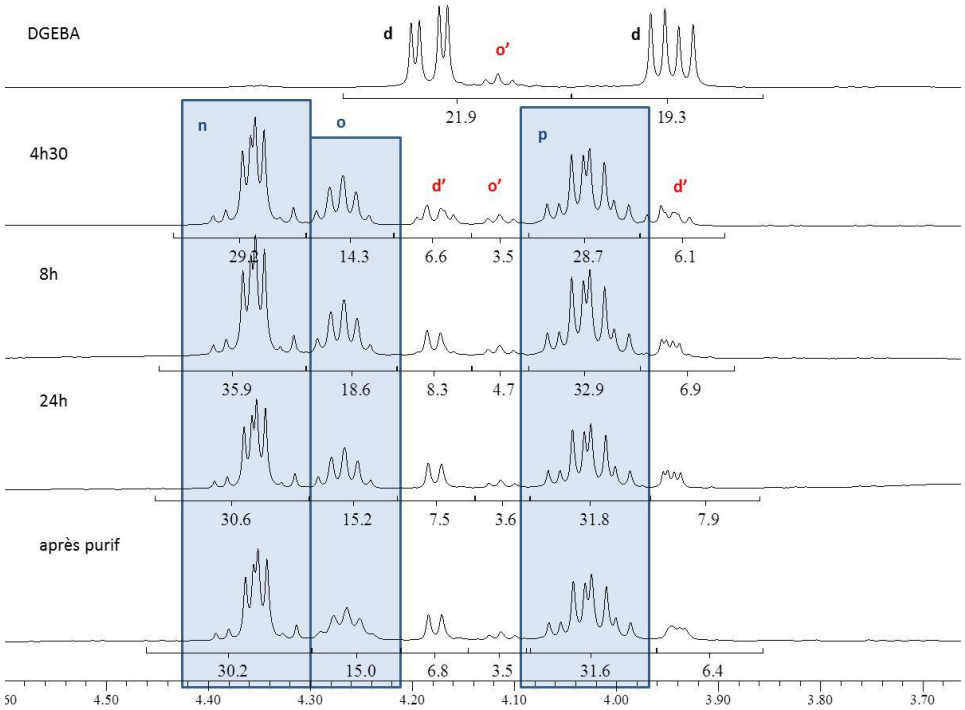


Figure II- 10 : Agrandissement des signaux compris entre 4.6 et 3.8 ppm de RMN ^{1}H

En prenant les intégrations du groupement de signaux compris entre 4,5 et 3,8 ppm, on calcule le pourcentage de fonctions méthacrylate greffées sur le DGEBA.

Soit I_2 l'intensité des signaux b et c (reliés aux 8 protons aromatiques) et I_1 l'intensité des signaux n, o et p (reliés aux 5 protons de la fonction entourant la fonction hydroxyle). Soit F' la fonctionnalité des acrylates.

$$F' = \frac{93,5}{80,2} \times \frac{8\ (0,105+1)}{5} = 2,06$$

Le nombre de fonctions méthacrylate par molécule de DGEBA obtenu par ce calcul est 2.

Conclusion

L'analyse par spectroscopie RMN ^{1}H montre que les fonctions époxy du DGEBA ont été totalement consommées au profit de la formation de fonctions méthacrylate sur la molécule. De plus, les différents calculs permettent de conclure que le taux de conversion de la réaction est de 100%. En effet, deux fonctions méthacrylate ont été greffées sur la molécule de DGEBA, qui comportait initialement deux fonctions époxy.

Ces prépolymères VE qui viennent d'être synthétisés, le Diglycidyl Ether de Bisphénol A acrylé et méthacrylé sont nommés par la suite respectivement BAVEs et BMAVEs.
Ils vont être à présent formulés avec un diluant réactif afin de réaliser des matériaux VE, qui seront ensuite caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse mécanique dynamique (DMA).

III. Formulation de matériaux vinylester à partir des prépolymères vinylester : DGEBA acrylé et DGEBA méthacrylé

C'est à partir de prépolymères vinylester, le Diglycidyl Ether de Bisphenol A acrylé et méthacrylé dont les synthèses ont été décrites précédemment, respectivement BAVEs et BMAVEs, que vont être formulés des matériaux vinylester. Afin de comparer les résultats, les formulations ont également été réalisées en utilisant des prépolymères VE commerciaux, le DGEBA acrylé et méthacrylé de chez Sartomer, respectivement CN104 et CN159, que nous nommerons respectivement BAVEt et BMAVEt. Pour le début de notre étude, ces prépolymères vinylester sont formulés en utilisant le styrène (ST) comme diluant réactif. Ces matériaux ont été caractérisés et servent de référence aux nouveaux matériaux qui seront formulés dans les chapitres suivants.

III.1. Formulation de matériaux Vinylester

Chacun des prépolymères (BAVEs, BAVEt, BMAVEs et BMAVEt) est mélangé au diluant réactif, le styrène (ST), afin de comparer les oligomères commerciaux et ceux préparés par notre méthode. La viscosité du mélange prépolymère/diluant réactif ne doit pas être élevée afin que l'amorceur puisse être incorporé au mélange pour initier la réaction de polymérisation.

Tous les mélanges sont réalisés avec les mêmes proportions massiques : 60% de prépolymère et 40% de diluant réactif, ainsi que 2% d'amorceur. L'amorceur utilisé est le TRIGONOX C, le tert-Butyl peroxybenzoate. La polymérisation est effectuée à 120 °C pendant environ 12 heures, suivie d'une étape de post-cure à 150°C pendant 2 heures. Les matériaux VE ainsi obtenus sont nommés par la suite BAVEs/ST, BAVEt/ST, BMAVEs/ST et BMAVEt/ST, avec ST pour indiquer que le styrène est le diluant réactif, avec s pour indiquer que le matériau est réalisé à partir de prépolymère synthétisé, avec t pour indiquer que le matériau est réalisé à partir de prépolymère commercial. Les photographies des quatre matériaux obtenus sont présentées sur la Figure II-11.

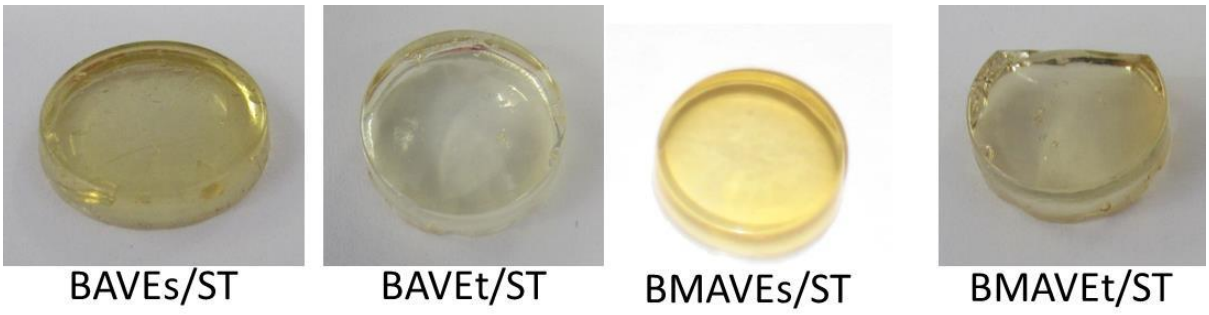


Figure II-11 : Photographies des matériaux Vinylester à base de Diglycidyl Ether de Bisphénol A Acrylé et Méthacrylé à partir de monomères commerciaux et de monomères de synthèse et de styrène (BAVEs, BAVEt, BMAVEs et BMAVEt).

III.2. Caractérisations thermiques

a) Par analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques sont réalisées sur ces matériaux vinylester **(**BMAVEs/ST, BMAVEt/ST, BAVEs/ST et BAVEt/ST) afin d'évaluer leur stabilité **thermique**. Les analyses sont effectuées sous atmosphère d'azote et sous air avec une rampe de montée en température de 10°C/minute. Les Figure II-12 et Figure II-13 représentent les thermogrammes, respectivement sous azote et sous air.

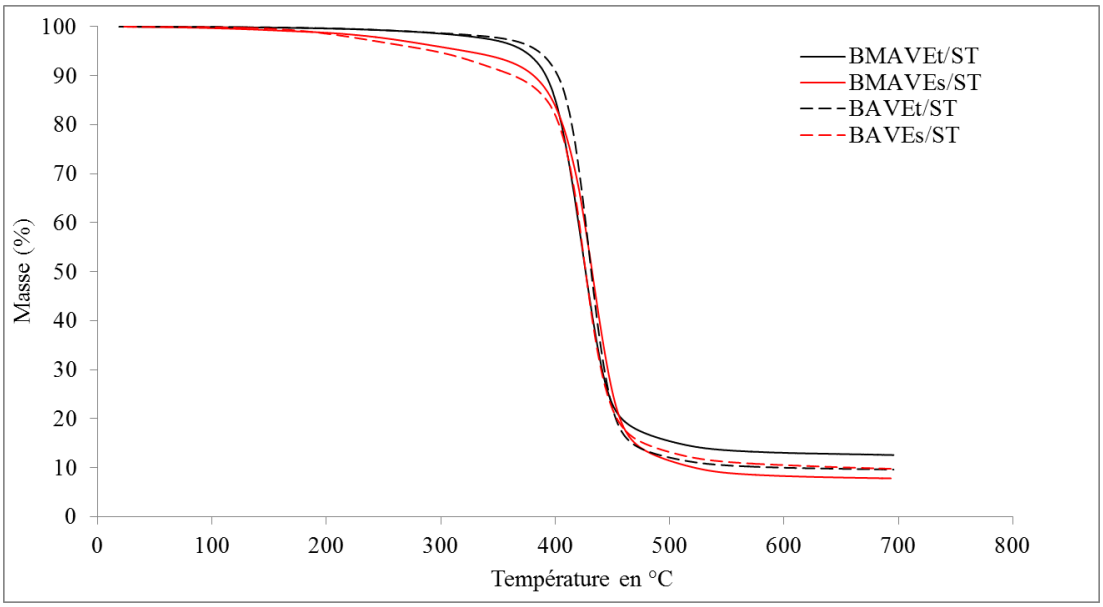


Figure II-12 : Courbes d'analyse thermogravimétrique à 10 °C/min sous azote

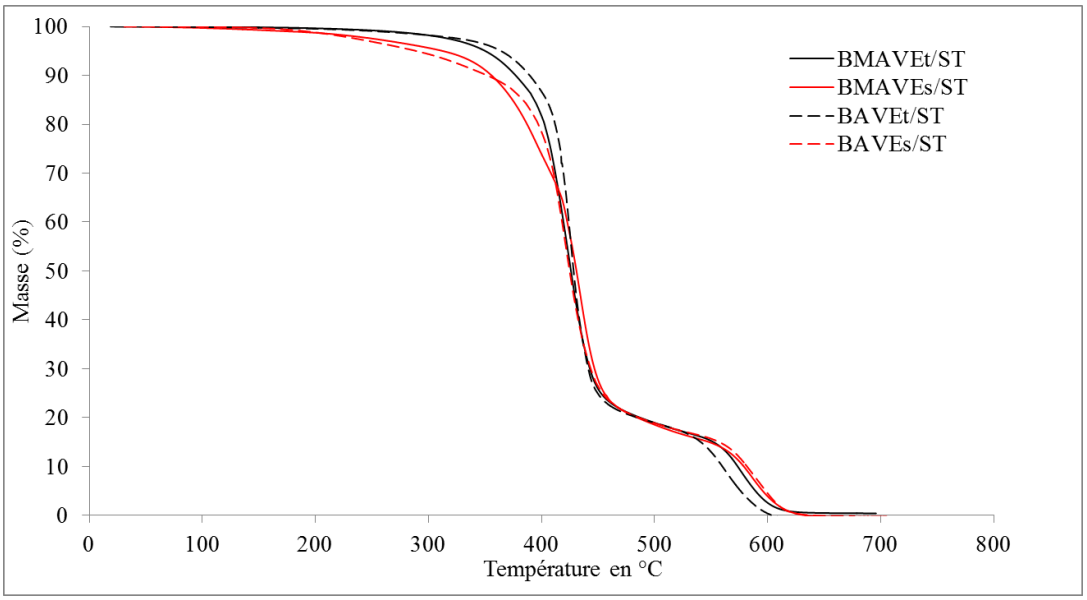


Figure II-13 : Courbes d'analyse thermogravimétrique à 10 °C/min sous air

Les principales valeurs de ces analyses sont regroupées dans le Tableau II-3. Une bonne tenue thermique est observée, autant pour les matériaux formulés avec les prépolymères de synthèse que pour les matériaux formulés avec les prépolymères commerciaux. En effet, tous les matériaux sont stables jusqu'à 300 °C, comme le montrent les valeurs de la perte de masse de 5 %. On remarque tout de même que les matériaux à base de prépolymères de synthèse commencent à se dégrader à des températures légèrement inférieures par rapport aux matériaux à base de prépolymères commerciaux. Cette différence est certainement due à une perte de solvant. En effet, les prépolymères de synthèse contiennent encore du solvant utilisé lors de la purification du produit. Une fois la polymérisation effectuée, le solvant reste piégé dans le matériau et il s'évapore lors de l'analyse thermogravimétrique. Cependant, la dégradation principale, à environ 30 % de perte de masse, se trouve aux alentours de 400 °C pour tous les matériaux.

Tableau II-3 : Résumé des résultats d'ATG des matériaux vinylester (BMAVEs/ST, BMAVEt/ST, BAVEs/ST et BAVEt/ST) sous azote et sous air.

	Prépolymère de départ	**ATG sous azote**			**ATG sous air**		
		$T_{d5\%}$[a] (°C)	**$T_{d30\%}$[b] (°C)**	**T_{dmax}[c] (°C)**	**$T_{d5\%}$[a] (°C)**	**$T_{d30\%}$[b] (°C)**	**T_{dmax}[c] (°C)**
BAVE/ST	Produit de synthèse	294	414	*425*	289	411	*425/596*
	Produit Commercial CN104	385	421	*428*	365	419	*430/560*
BMAVE/ST	Produit de synthèse	331	400	*421*	320	396	*418/548*
	Produit Commercial CN159	373	414	*425*	350	412	*425/578*

[a] Température à 5% de perte de masse.

[b] Température à 30% de perte de masse.

[c] Température de dégradation maximum.

Ces analyses thermogravimétriques montrent que les prépolymères synthétisés permettent d'obtenir des matériaux avec une stabilité thermique proche des matériaux réalisés avec les prépolymères commerciaux. Il reste tout de même du solvant dans les prépolymères de synthèse. La méthodologie de synthèse peut être appliquée à de nouveaux polyépoxy.

b) Par Analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La température de transition vitreuse (T*g*) est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Trois montées en température sont réalisées avec une rampe de montée en température de 20 °C/min. Sur la Figure II-14 est représentée la deuxième montée à 20 °C/min des matériaux vinylester BAVEs/ST, BAVEt/ST, BMAVEs/ST et BMAVEt/ST.

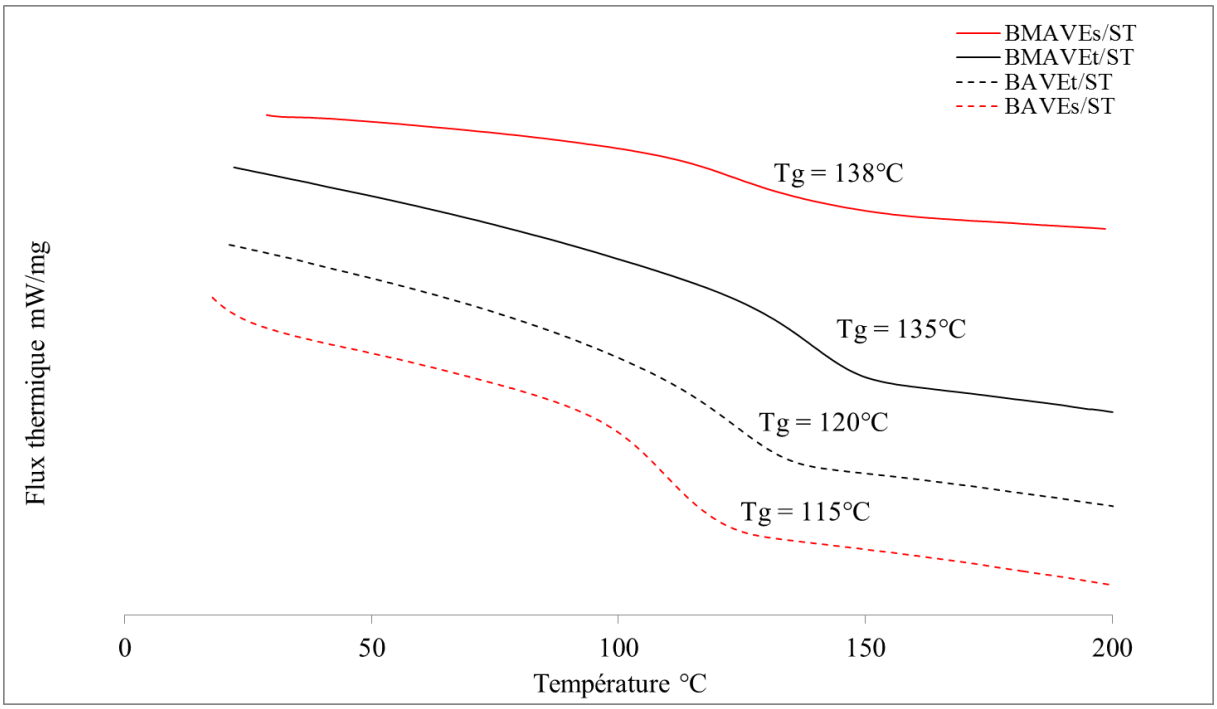


Figure II-14 : Courbes DSC des matériaux BMAVEt/ST, BAVEt/ST, BMAVEs/ST et BAVEs/ST

Il n'y a pas de différence notable de T*g* entre les matériaux à base de prépolymères commerciaux et les matériaux à base de prépolymères de synthèse. La T*g* des matériaux à base de DGEBA acrylé (BAVE) est égale à 120 ± 5 °C, et la T*g* des matériaux à base de DGEBA méthacrylé (BMAVE) est égale à 135 ± 3 °C. Le groupement méthyle du prépolymère BMAVE permet d'augmenter la T*g* d'environ 15°C. En effet, la présence du groupement méthyle diminue la mobilité entre les chaînes, donne plus de rigidité au matériau et augmente ainsi la température de transition vitreuse T*g*.

Pour l'élaboration d'un matériau composite, la température de transition vitreuse (T*g*) doit être supérieure à la température maximale d'utilisation, ici celle d'un profilé de fenêtre, qui peut s'élever jusqu'à 50, voire 60 °C selon les saisons. Une marge de 20 °C est fixée afin de s'assurer de la résistance thermique du matériau, et donc la température de transition vitreuse (Tg) minimale requise pour les matériaux vinylester étudiés durant ces travaux de thèse est de 80 °C. Les matériaux à base de DGEBA acrylé et méthacrylé répondent à ce critère de Tg minimale.

III.3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

Les analyses mécaniques dynamiques (Dynamical and Mechanical Analysis, DMA) sont réalisées sur des échantillons aux dimensions d'environ 10 mm de hauteur, 6 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur. La mesure est réalisée en traction, avec un taux de déformation de 3.10^{-4} %, une fréquence de 1 Hz, et une rampe de température est réalisée de 0 à 250 °C avec une vitesse de chauffe de 3 °C/min. Lors de l'essai, le module de conservation E', le module de perte E'' et la tangente delta sont mesurés en fonction de la température.

E' est la composante élastique du module, reliée à la rigidité de l'échantillon lorsqu'il est soumis à une déformation. E'' est la composante visqueuse du module reliée à la capacité à dissiper l'énergie mécanique quand l'échantillon est déformé. Tangente delta est définie comme étant le rapport entre les deux composantes du module (tan delta= E''/E'). La Figure II- 15 représente la tangente delta (Tan delta) ainsi que le module de conservation (E') en fonction de la température pour les matériaux BMAVEt/ST, BAVEt/ST et BMAVEs/ST.

(Le matériau BAVEs/ST n'a pas été analysé par DMA et pour la suite de la caractérisation par manque de prépolymère DGEBA acrylé de synthèse.)

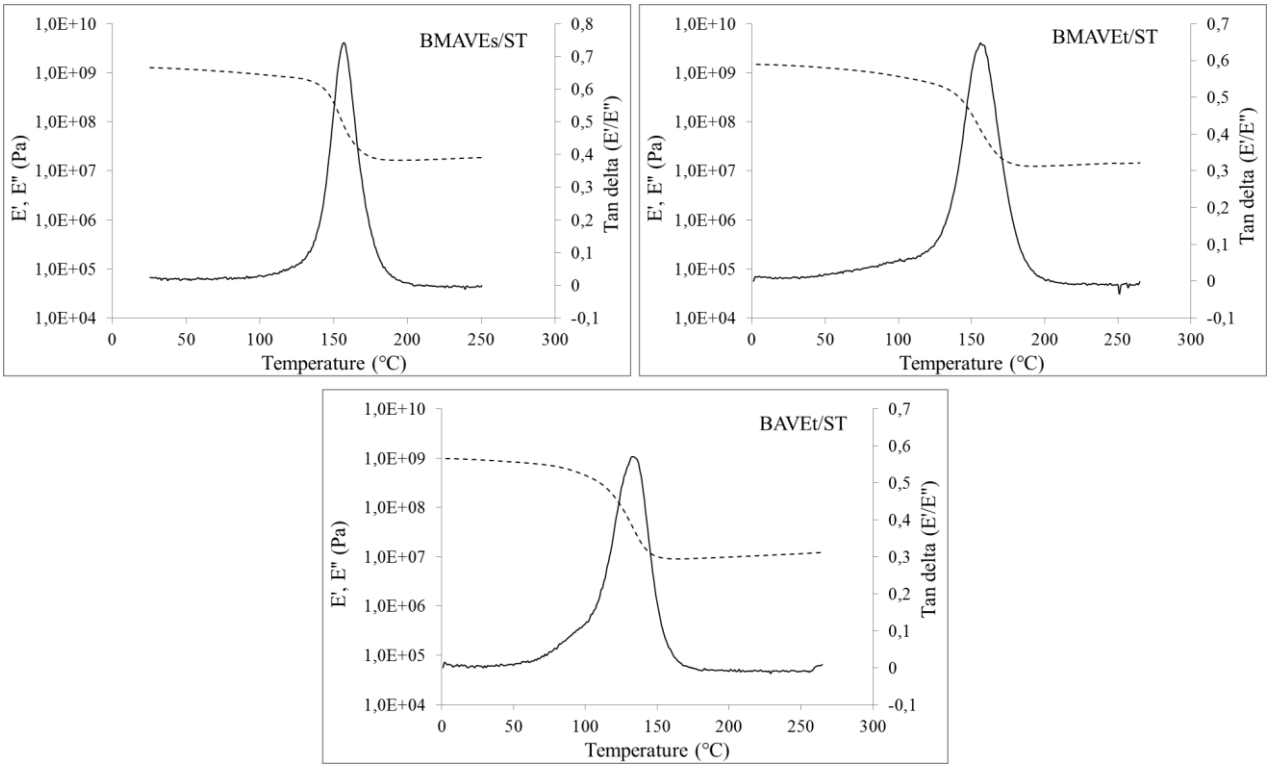


Figure II- 15 : Courbes d'analyse DMA des matériaux BMAVEt/ST, BAVEt/ST et BMAVEs/ST.

La valeur maximale de tan δ correspond en abscisse à la température de transition vitreuse mécanique, Tα. Plus la largeur à mi-hauteur du pic de tan δ est grande, moins le réseau tridimensionnel réticulé est homogène. Les valeurs de module de conservation, E', à deux températures différentes (à 20 °C et à Tα + 60°C) permettent de comparer les différentes matériaux entre eux [16].

Les températures de transition alpha Tα sont répertoriées dans le Tableau II-4. De même que lors de la mesure des T*g* par DSC, aucune différence de Tα entre les matériaux à base de prépolymères commerciaux et les matériaux à base de prépolymères de synthèse n'est observée. La Tα du matériau à base de DGEBA acrylé (BAVE) est environ égale à 144°C, et la Tα des matériaux à base de DGEBA méthacrylé (BMAVE) est environ égale à 158°C. Un écart de 15°C est également présent entre les deux types de prépolymères,

acrylés et méthacrylés. La fonction méthyle des prépolymères méthacrylés apportant plus de rigidité au matériau.

Aussi, on remarque que la température de transition alpha Tα mesurée par DMA est logiquement plus élevée que la température de transition vitreuse T*g* mesurée par DSC, d'environ 20°C.

Tableau II-4 : Résultats DMA des matériaux vinylester (DGEBA acrylé et méthacrylé)

	Prépolymère de départ	**Tα (°C)**	**E' (MPa) à 20°C**	**E' (MPa) à Tα + 60°C**	**ν_e (10^3 mol/m^3)**
BAVE/ST	Produit commercial CN104	144	987	10	0,84
BMAVE/ST	Produit de Synthèse	158	1270	17,1	1,39
	Produit commercial CN159	158	1490	13,5	1,10

La densité de réticulation (ν_e) peut être calculée à partir des analyses DMA pour les trois matériaux [16]. Le module de conservation E' mesuré au plateau caoutchoutique permet de déterminer la densité de réticulation (ν_e) des matériaux par la théorie de l'élasticité caoutchoutique :

$$E' = 3\, \nu_e R T$$

Avec E' = module de conservation à 60°C au dessus de la Tα (au plateau caoutchoutique)

T = Tα + 60 °C

R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}

Le module de conservation (E') à 20 °C, le module de conservation (E') à 60 °C au dessus de la Tα et la densité de réticulation (ν_e) ont également été reportés dans le Tableau II-4. Le module de conservation E' est plus élevé pour les matériaux à base de DGEBA méthacrylé (BMAVE/ST). En effet, à 20 °C E' est compris entre 1300-1500 MPa, alors qu'avec les matériaux à base de DGEBA acrylé (BAVE/ST), E' est aux alentours de 1000 MPa. De même, à Tα + 60 °C, E' est plus élevé pour les matériaux à base de DGEBA méthacrylé (BMAVE/ST).

Aussi, la densité de réticulation est légèrement plus élevée pour les matériaux à base de DGEBA méthacrylé (BMAVE/ST) que pour les matériaux à base de DGEBA acrylé (BAVE/ST), respectivement 1,1/1,39 et 0,84.

En effet, cela confirme que la fonction méthyle permet d'obtenir un réseau plus dense et donc une densité de réticulation légèrement plus grande.

III.4. Analyse chimique

Mesure du taux de gonflement TG et du Taux d'insoluble TI

La mesure du taux de gonflement est effectuée afin d'évaluer également la densité de réticulation du réseau des matériaux vinylester BAVE/ST et BMAVE/ST. Le taux de gonflement est réalisé sur un film d'environ 30 mg, qui est placé dans un panier de protection en nylon, et immergé dans environ 30 mL de THF pendant 24 heures.

Le taux d'insoluble est déterminé après évaporation totale du THF des précédents échantillons en mesurant la perte de masse du matériau. Ce taux d'insoluble permet donc d'évaluer et de mesurer si une partie du matériau ne participe pas à la formation du réseau. Le Tableau II-5 regroupe les résultats de ces mesures de taux de gonflement et d'insoluble des trois matériaux BAVEt/ST, BMAVEs/ST et BMAVEt/ST.

Tableau II-5 : Résultats des mesures de taux de gonflement et de taux d'insoluble

	Prépolymère de départ	**Taux de gonflement (%)**	**Taux d'insoluble (%)**
BAVE/ST	Produit commercial CN104	96 ± 10	99 ± 1
BMAVE/ST	Produit de Synthèse	64 ± 10	99 ± 1
	Produit commercial CN159	61 ± 10	99 ± 1

Le taux de gonflement mesuré est plus faible pour les matériaux à base de DGEBA méthacrylé BMAVE/ST (≈ 60 %) que pour les matériaux à base de DGEBA acrylé BAVE/ST (96 %). En effet, les matériaux BMAVE/ST ont une densité de réticulation plus élevée que les matériaux BAVE/ST (cf DMA) et donc le réseau formé est plus dense pour les matériaux à base de DGEBA méthacrylé. Plus le réseau est dense et moins le solvant pourra pénétrer dans le réseau et plus faible sera le taux de gonflement.

Enfin, le taux d'insoluble mesuré est bon pour tous les matériaux. A peine 1% de part du matériau ne participe pas à la formation du réseau.

CONCLUSION

Après avoir caractérisé les produits de départ par spectroscopie RMN ^{1}H, les synthèses de prépolymères vinylester de molécules modèles : le Diglycidyl Ether de Bisphenol A Acrylé (BAVE) et le Diglycidyl Ether de Bisphenol A Méthacrylé (BMAVE) ont été réalisées. Il en résulte de meilleurs résultats avec le prépolymère méthacrylé, un meilleur taux de conversion et une meilleure pureté du prépolymère. En effet, l'acide acrylique de départ possède des sous-produits, des dimères d'acide acrylique, qui se forment également lors de la réaction.

Des matériaux vinylester ont ensuite été formulés à partir de ces prépolymères synthétisés et à partir des mêmes prépolymères commerciaux qui servent de référence. Le diluant réactif choisi est le plus couramment utilisé : le styrène.

La caractérisation de ces matériaux vinylester a permis d'observer que les matériaux à base de DGEBA méthacrylé (BMAVE/ST) possèdent une T*g* et une Tα plus élevées (d'environ 15 °C) que les matériaux à base de DGEBA acrylé (BAVE/ST). Aussi, la densité de réticulation plus élevée et le taux de gonflement plus faible permettent de constater que le réseau formé est plus dense. Le groupement méthyle joue donc un rôle majeur dans l'augmentation de la valeur de T*g* et dans la formation d'un meilleur réseau. Cela détermine notre choix de la méthacrylation puisque les produits biosourcés sont en général plus souples que le DGEBA et doivent à priori conduire à des Tg plus faibles.

Ce deuxième chapitre nous permet de choisir l'acide méthacrylique plutôt que l'acide acrylique pour la suite de notre étude. Premièrement, il ne forme pas de sous-produits, et deuxièmement le groupement méthyle apporte de meilleures caractéristiques pour l'élaboration d'un matériau composite.

Le troisième chapitre qui va suivre est dédié à l'étude de bioressources commerciales, telles que les huiles végétales et le cardanol pour la synthèse de prépolymères vinylester. Deux publications viendront illustrer cette partie avec également la synthèse de matériaux vinylester et la substitution du styrène par différents composés moins volatils et moins nocifs.

REFERENCES

[1] Rosu, L., Cascaval, C. N., Rosu, D.: Curing of vinyl ester resins-Rheological-behaviour, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2006, 8, 690-693.

[2] Chattopadhyay, D. K., Panda, S. S., Raju, K. V. S. N.: Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54, 10-19.

[3] Agag, T., Akelah, A., Abdelwahab, M., Takeichi, T., Muto, H.: Vinylester resin-clay hybrids using various intercalating agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115, 2060-2068.

[4] Abdelwahab, M., Agag, T., Akelah, A., Takeichi, T.: Synthesis and characterization of styrene modified vinylester resin-clay nanocomposites, *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52, 125-132.

[5] La Scala, J. J., Sands, J. M., Orlicki, J. A., Robinette, E. J., Palmese, G. R.: Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins, *Polymer*, 2004, 45, 7729-7737.

[6] Sultania, M., Yadaw, S. B., Rai, J. S. P., Srivastava, D.: Laminates based on vinyl ester resin and glass fabric: A study on the thermal, mechanical and morphological characteristics, *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527, 4560-4570.

[7] Su, Y. C., Cheng, L. P., Cheng, K. C., Don, T. M.: Synthesis and characterization of UV- and thermo-curable difunctional epoxyacrylates, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132, 540-549.

[8] Boutevin, B., Parisi, J. P., Robin, J. J., Roume, C.: Functionalization-of-a-multiepoxy-resin-by-methacrylic-compounds-and-study-of-its-thermal-properties, *Polymer Bulletin*, 1992, 28, 627-632.

[9] Kumar, M., Verma, V., Kumar, V., Nayak, S. K., Yadav, S. B., Verma, P.: Studies on effect of acrylates diluents on the properties of glass vinylester resin composite, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2010, 2(5), 181-192.

[10] Agrawal, S., Mishra, A., Rai, J. S. P.: Effect of diluents on the curing behavior of vinyl ester resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 87, 1948-1951.

[11] Romanchick, W. A., Sohn, J. E., Geibel, J. F.: Synthesis, morphology, and thermal stability of elastomer-modified epoxy resins, *ACS Symp. Ser.* 1983, 221, 85-118.

[12] Garcia, F. G., Soares, B. G.: Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance, *Polym. Test*, 2002, 22, 51-56.

[13] Gulino, D., Galy, J., Pascault, J. P., Tighzert, L., Quang, T. P.: Study of epoxy prepolymers by chromatography and proton NMR at 350 MHz, *Makromol. Chem*, 1983, 184, 411-429.

[14] Pokorny, S., Dnebosky, J.: The effect of acrylic acid dimer on the properties of carboxycement, *J Dent.* 1988, 16, 76-79.

[15] Luskin, L. S.: Acrylic acid, methacrylic acid, and the related esters, *High Polym.* 1970, 24, 105-203.

[16] Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J.: *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker 2002.

CHAPITRE III :

Méthacrylation de composés époxydés commerciaux et synthèse de matériaux vinylester

INTRODUCTION

A l'heure actuelle la chimie effectue une transition vers l'utilisation de ressources renouvelables pour élaborer des produits biosourcés en raison des incertitudes sur le prix et l'approvisionnement du pétrole, des politiques globales et institutionnelles et de la demande des marchés. L'utilisation de ressources renouvelables peut réduire l'impact environnemental sur la consommation de ressources ou l'émission de gaz à effet de serre (GES) mais la dangerosité des produits doit également être prise en compte pour réduire la toxicité humaine et l'écotoxicité. Ainsi, il ne suffit pas de synthétiser les mêmes molécules à partir de ressources renouvelables, mais il convient de remplacer des composés dangereux par des composés biosourcés et moins dangereux [1].

En ce qui concerne l'élaboration de matériaux vinylester biosourcés, et en premier lieu de prépolymères vinylester biosourcés, il s'agit tout d'abord d'identifier les produits commerciaux disponibles sur le marché. Et plus particulièrement il s'agit d'identifier des prépolymères époxy commerciaux disponibles afin d'effectuer les réactions d'acrylation ou de méthacrylation. En effet, l'intérêt d'utiliser des produits commerciaux époxy est qu'ils vont permettre de définir des voies rapides à l'échelle industrielle.

Actuellement il en existe très peu ; ce sont en grande majorité les huiles végétales qui sont commercialisées par de nombreux industriels. Le cardanol commence peu à peu à être utilisé. C'est un composé liquide extrait de l'écorce de noix de cajou et quelques industriels commencent à le commercialiser, tels que Cardolite®, CardoChem®, Senesel®, Golden Cashew Products®,…

Dans un premier temps nous étudierons les huiles végétales utilisées pour la synthèse de prépolymères vinylester (VE), à partir tout d'abord d'une publication de LaScala et al. [2] qui étudient un prépolymère VE à base d'huiles acrylées avec différentes fonctionnalités, ainsi que par l'étude d'une huile méthacrylée que nous avons synthétisée. Puis, dans un deuxième temps nous étudierons un prépolymère époxy à base de cardanol, le NC-514® de chez Cardolite, que nous utiliserons ensuite pour la synthèse de prépolymères vinylester, et enfin pour la formulation de matériaux VE.

I. Les huiles végétales

Les huiles naturelles (végétales ou animales) sont considérées comme la matière première renouvelable la plus abondante et la moins chère [3]. Les huiles végétales proviennent de plantes variées (soja, palme, tournesol…) et contiennent en grande majorité des triglycérides dans lesquels les trois groupements hydroxyle du glycérol sont estérifiés par des acides gras (Figure III- 1). Ces acides gras peuvent être saturés, i.e. présenter des chaines non réactives (acide stéarique, palmitique…) ou insaturés, i.e. présenter des chaines porteuses de doubles liaisons fonctionnalisables (acide oléique, linoléique, linolénique, ricinoléique…).

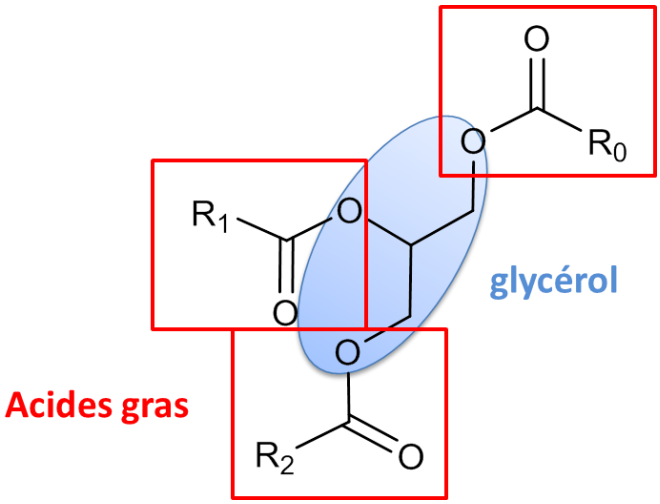


Figure III- 1 : Structure d'un triglycéride avec R_0, R_1 et R_2 les chaînes aliphatiques d'acide gras.

Dans notre cas, les acides gras insaturés vont permettre la fonctionnalisation des huiles en prépolymères époxy, puis en acrylate ou méthacrylate.

I.1. Exemple de matériaux vinylester à partir d'huile végétale acrylée

Dans le chapitre I, plus précisément dans l'énumération des bioressources utilisées pour l'élaboration de prépolymères vinylester, nous avons observé que beaucoup de publications concernent des huiles végétales ; principalement des huiles de soja, de chanvre, de ricin acrylées ou méthacrylées.

Les travaux de La Scala et coll. [2] ont plus particulièrement attiré notre attention puisqu'ils étudient des huiles végétales acrylées avec différentes fonctionnalités (d'environ 0,5 à 6) pour l'élaboration de matériaux vinylester, et qu'ils en étudient les propriétés telles que par exemple les températures de transition vitreuse (T*g*) (cf. chapitre I – IV-2). Sur la Figure III- 2 est représenté l'exemple d'une huile acrylée.

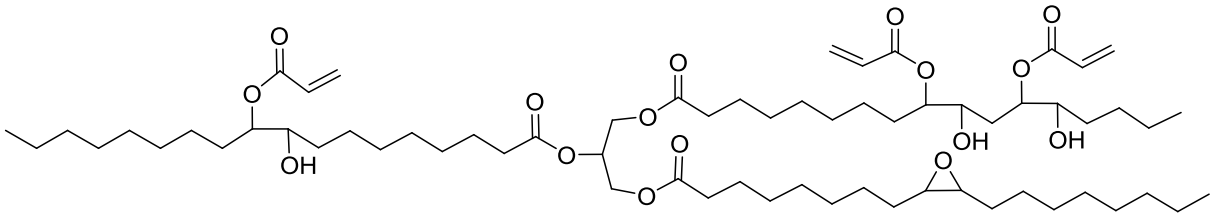


Figure III- 2 : Structure chimique d'une huile acrylée

Ensuite ces huiles acrylées ont d'une part été homopolymérisées sans diluant réactif, puis d'autre part mélangées à 85 % molaire de styrène pour être copolymérisées. Les températures de transition vitreuse (T*g*) ont ensuite été mesurées et sont données sur la Figure III- 3. Il en résulte une variation linéaire de la T*g* dans les deux cas selon la fonctionnalité en acrylate, et des valeurs plus élevées de T*g* sont observées lorsque du styrène est rajouté comme diluant réactif.

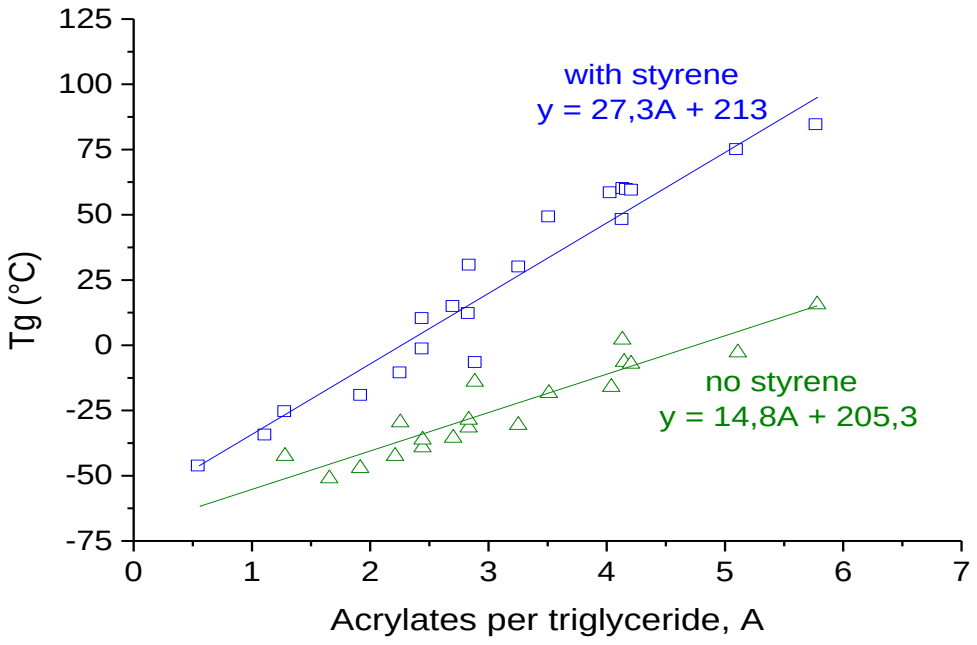


Figure III- 3 : Températures de transition vitreuse (T*g*) mesurées par DMA des huiles acrylées homopolymérisées et des huiles acrylées copolymérisées avec du styrène [2].

Les matériaux VE à base de 15 % molaire d'huile acrylée et de 85 % molaire de styrène correspondent à un pourcentage massique de 66 % d'huile acrylée et de 34 % de styrène. En ce qui concerne les valeurs de T*g*, elles débutent à environ -50 °C pour une fonctionnalité de 0,5, jusqu'à 90 °C pour une fonctionnalité de 5,7. Il faut donc avoir une fonctionnalité supérieure à 5,5 pour atteindre des valeurs de T*g* convenables pour l'élaboration de matériaux composites. Rappelons que pour l'élaboration d'un matériau composite, le polymère utilisé doit avoir une T*g* au minimum de 80 °C.

En ce qui concerne les matériaux VE à base uniquement d'huile acrylée, les valeurs de T*g* sont trop faibles, de -60 °C à 10 °C pour des fonctionnalités allant respectivement de 0,5 à 5,7. Ces matériaux ne conviennent pas pour l'élaboration de matériaux composites.

La structure chimique des huiles et plus particulièrement leurs chaînes grasses abaissent fortement la valeur de température de transition vitreuse (T*g*) des matériaux à base d'huile. Cependant la Figure III- 3 montre que plus il y a de fonctions acrylate et plus la T*g* augmente. En effet, plus il y a de fonctions acrylate et plus il y a de nœuds de réticulation dans le réseau et plus la T*g* est élevée.

I.2. Synthèse d'une huile méthacrylée

Il s'agit ici d'effectuer la synthèse d'une huile méthacrylée, à partir d'une huile époxy commerciale du nom de Dehyzol D82® produite par la société Cognis. La synthèse est effectuée selon le même protocole étudié dans le chapitre précédent sur la molécule modèle.

Tout d'abord, l'huile époxy Dehyzol D82® commerciale est caractérisée par spectroscopie RMN du proton afin de calculer sa fonctionnalité. Puis, la synthèse de l'huile méthacrylée est ensuite présentée et

caractérisée par spectroscopie RMN du proton également. Et enfin des matériaux sont réalisés par polymérisation radicalaire avec et sans diluant réactif. Les propriétés thermiques sont ensuite mesurées et comparées aux valeurs trouvées dans la littérature.

a) Caractérisation de l'huile époxy commerciale de départ : Dehyzol D82®

L'huile époxy Dehyzol D82® provient d'une huile de soja qui a été époxydée par réaction des insaturations des chaînes grasses des triglycérides avec un mélange d'acide formique et de peroxyde d'hydrogène [2].

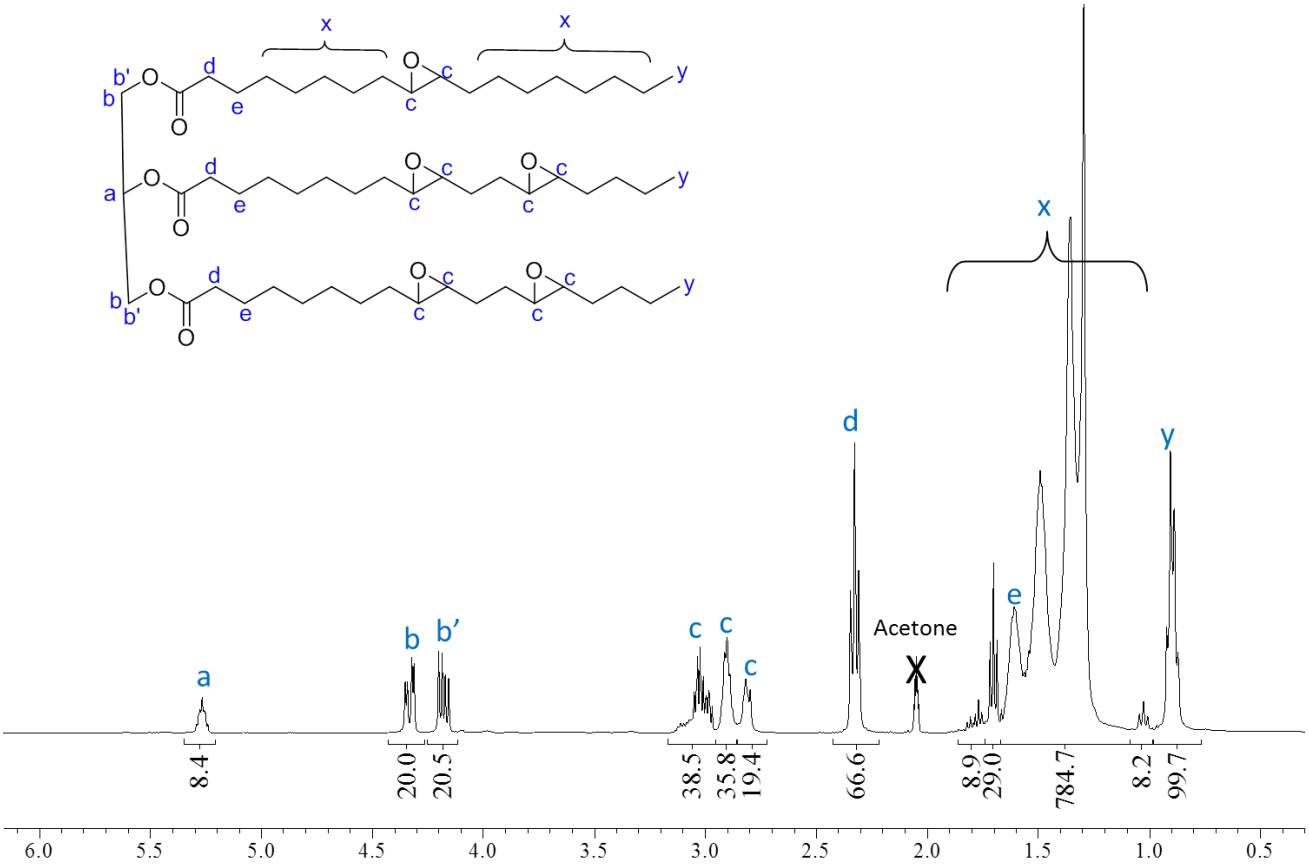


Figure III- 4 : Spectre RMN 1H de l'huile époxy Dehyzol dans l'acétone deutéré

La Figure III- 4 représente le spectre RMN ^{1}H de l'huile époxy Dehyzol D82® commerciale. Les signaux représentatifs des protons de la chaîne glycérol se situent à 5,3 ppm pour le –CH (a) et à 4,15 et 4,35 ppm pour les -CH_2 (b et b'). Le signal (d) à 2,3 ppm est représentatif des protons du -CH_2 en position alpha de l'acide de la chaîne grasse. De plus, tous les protons de la chaîne aliphatique (e et x) sont situés entre 1,1 et 1,7 ppm. Le signal correspondant aux protons du groupement -CH_3 terminal (y) de la chaîne aliphatique se distingue bien des autres à 0,9 ppm. Et enfin les signaux attribués aux protons des fonctions époxy (c) sont situés entre 2,7 et 3,1 ppm.

Calcul de la fonctionnalité époxy de l'huile Dehyzol D82®

A partir du spectre RMN ^{1}H donné sur la Figure III- 4, la fonctionnalité époxy de l'huile peut également être calculée. Tout comme dans le chapitre II, nous allons déterminer la fonctionnalité époxy en reliant l'intensité des signaux des protons correspondant à la chaîne glycérol (a, b et b') à 5,3 ; 4,15 et 4,35 ppm, et aux fonctions époxy des chaînes grasses (c) à 2,7 et 3,1 ppm.

Soit F la fonctionnalité époxy, I_1 l'intensité des signaux c (reliés aux 2 protons de la fonction époxy) et I_2 l'intensité des signaux a, b et b' (reliés aux 5 protons de la chaîne glycérol), on a donc :

$$F = \frac{I1}{I2} \times \frac{5}{2} = \frac{(38{,}5+35{,}8+19{,}4)}{(8{,}4+20+20{,}5)} \times \frac{5}{2} = \frac{93{,}7}{48{,}9} \times \frac{5}{2} = 4{,}79$$

La fonctionnalité époxy de l'huile Dehyzol D82® est d'environ 4,8. Il y a donc 4,8 fonctions époxy par molécule.

b) Synthèse d'une huile méthacrylée

La synthèse de l'huile méthacrylée est effectuée selon le même protocole utilisé sur la molécule modèle, à l'aide d'un catalyseur, la triphénylphosphine, et à 80°C. L'acide méthacrylique est mis en excès, il y a 1 équivalent molaire d'huile époxy pour 5 équivalents molaires d'acide méthacrylique. Le Schéma III- 1 représente la réaction de méthacrylation de l'huile.

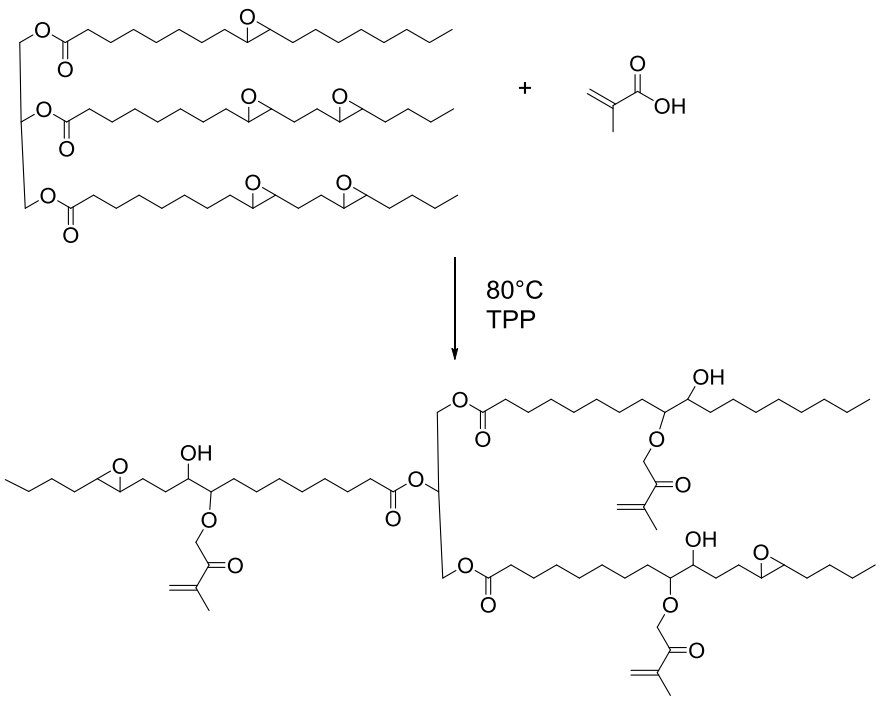


Schéma III- 1 : Réaction de méthacrylation d'une huile époxy.

Le spectre RMN ^{1}H de l'huile méthacrylée synthétisée est représenté sur la Figure III- 5, avec également le spectre de l'huile époxy de départ. La première remarque est la disparition presque totale des signaux c de la fonction époxy entre 2,7 et 3,1 ppm. Les groupements méthacrylate quant à eux sont visibles par la présence des signaux des protons des doubles liaisons terminales (k et l) à 6,1 et 5,6 ppm et du groupement méthyle (m) à 1,9 ppm.

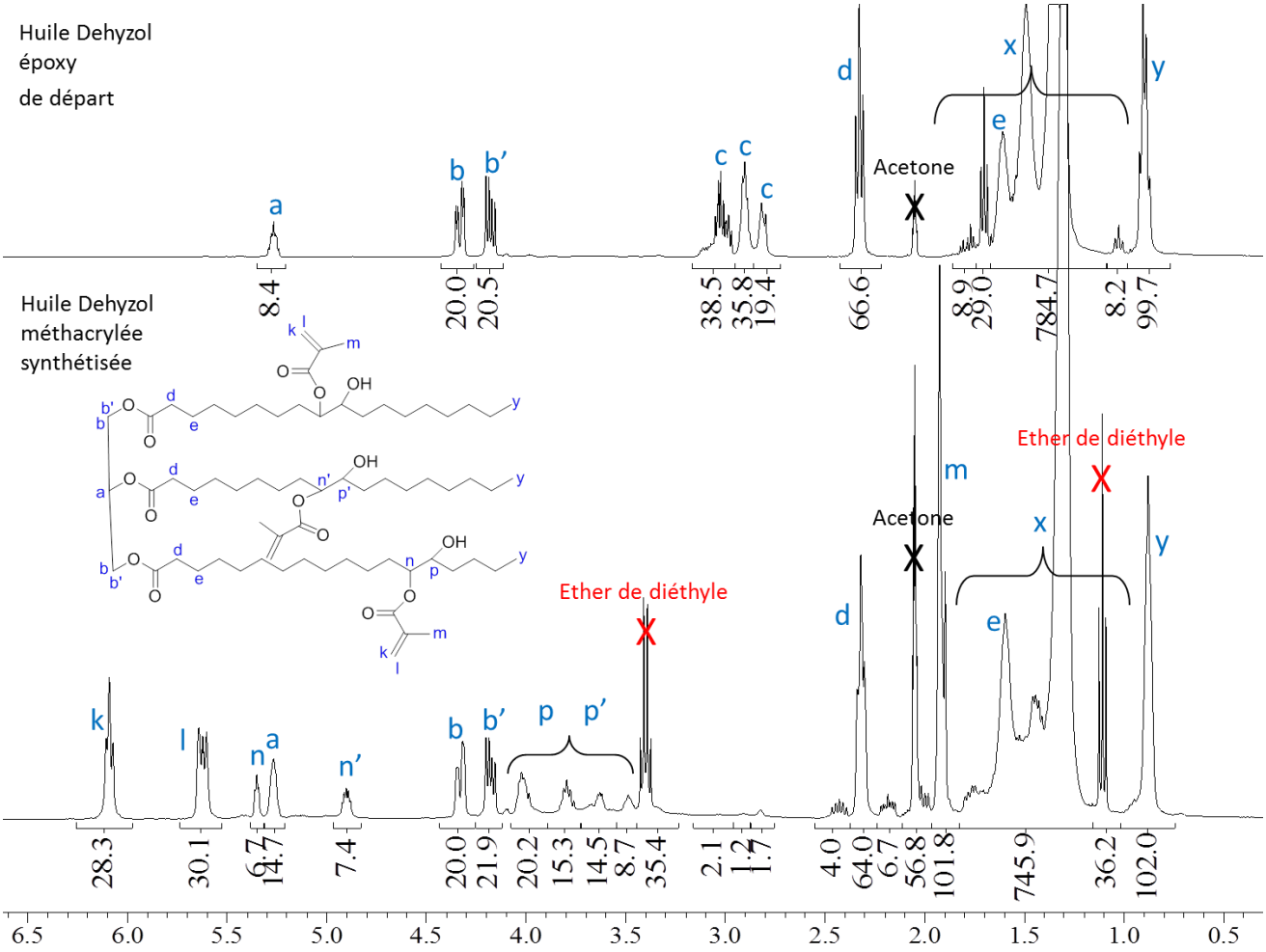


Figure III- 5 : Spectre RMN ^{1}H dans l'acétone deutéré de l'huile méthacrylée à 80 °C

Calcul de la fonctionnalité méthacrylate de l'huile Dehyzol D82®

A partir du spectre RMN ^{1}H donné sur la Figure III- 5, la fonctionnalité méthacrylate de l'huile peut être calculée. Tout comme précédemment nous allons déterminer la fonctionnalité méthacrylate en reliant l'intensité des signaux correspondant aux protons de la chaîne glycérol (b et b') à 4,15 et 4,35 ppm, et aux groupements méthacrylate (k et l) à 6,1 et 5,6 ppm et (m) à 1,9 ppm.

Soit F' la fonctionnalité méthacrylate, I_1 l'intensité des signaux k, l et m (reliés aux 5 protons de la fonction méthacrylate) et I_2 l'intensité des signaux b et b' (reliés aux 4 protons de la chaîne glycérol), on a donc :

$$F' = \frac{I1}{I2} \times \frac{4}{5} = \frac{(28{,}3+30{,}1+101{,}8)}{(20+21{,}9)} \times \frac{4}{5} = \frac{160{,}8}{41{,}9} \times \frac{4}{5} = 3{,}07$$

La fonctionnalité méthacrylate de l'huile Dehyzol D82® est donc d'environ 3,1. Il y a donc **3,1 fonctions méthacrylate par molécule**, alors que l'huile comportait initialement **4,8 fonctions époxy**.

Or, le spectre RMN ^{1}H représenté sur la Figure III- 5 montre bien que toutes les fonctions époxy ont été consommées. Cette différence peut être expliquée par la formation de diol géminal. En effet, il a été montré que l'action d'un acide sur certains composés époxy permet d'obtenir un diol [4], comme représenté sur la Figure III- 6.

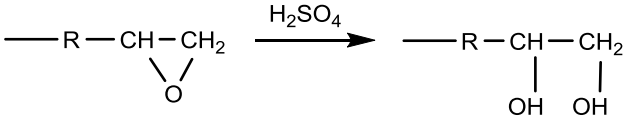


Figure III- 6 : Formation d'un diol géminal

De plus, sur l'agrandissement du spectre RMN ^{1}H de la Figure III- 7 on distingue bien l'apparition des signaux n et n' (à 4,9 et 5,35 ppm) caractéristiques des protons du -CH porteur de la fonction méthacrylate et l'apparition des signaux p et p' (entre 3,45 et 4,1 ppm) caractéristiques des protons du –CH porteur du –OH.

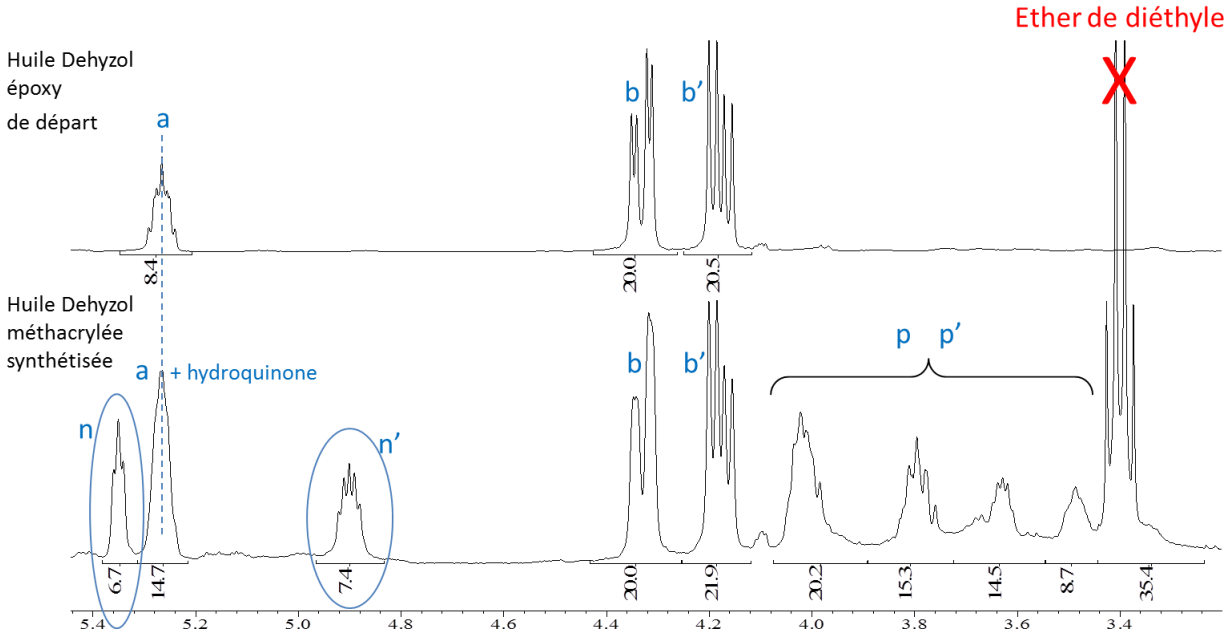


Figure III- 7 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H dans l'acétone deutéré de l'huile méthacrylée et de l'huile époxy de départ entre 5,4 et 3,2 ppm.

Il est important de noter qu'à 5,3 ppm se trouve le signal a du proton caractéristique du –CH de la chaîne glycérol mais également le signal correspondant à l'hydroquinone, qui est un composé inhibiteur rajouté lors de la synthèse de méthacrylation.

c) Elaboration et caractérisation de matériaux vinylester à base d'huile méthacrylée

Deux matériaux ont ensuite été élaborés. Le premier est formulé uniquement à partir de l'huile méthacrylée et le deuxième est un copolymère, un mélange de 60% massique d'huile méthacrylée et 40% massique de styrène. Pour les deux formulations, 2% massique (par rapport à la masse totale) d'amorceur TRIGONOX C sont rajoutés.

Ces deux matériaux sont ensuite caractérisés par DSC afin de mesurer la température de transition vitreuse (Tg). La Figure III- 8 représente les courbes DSC des deux matériaux.

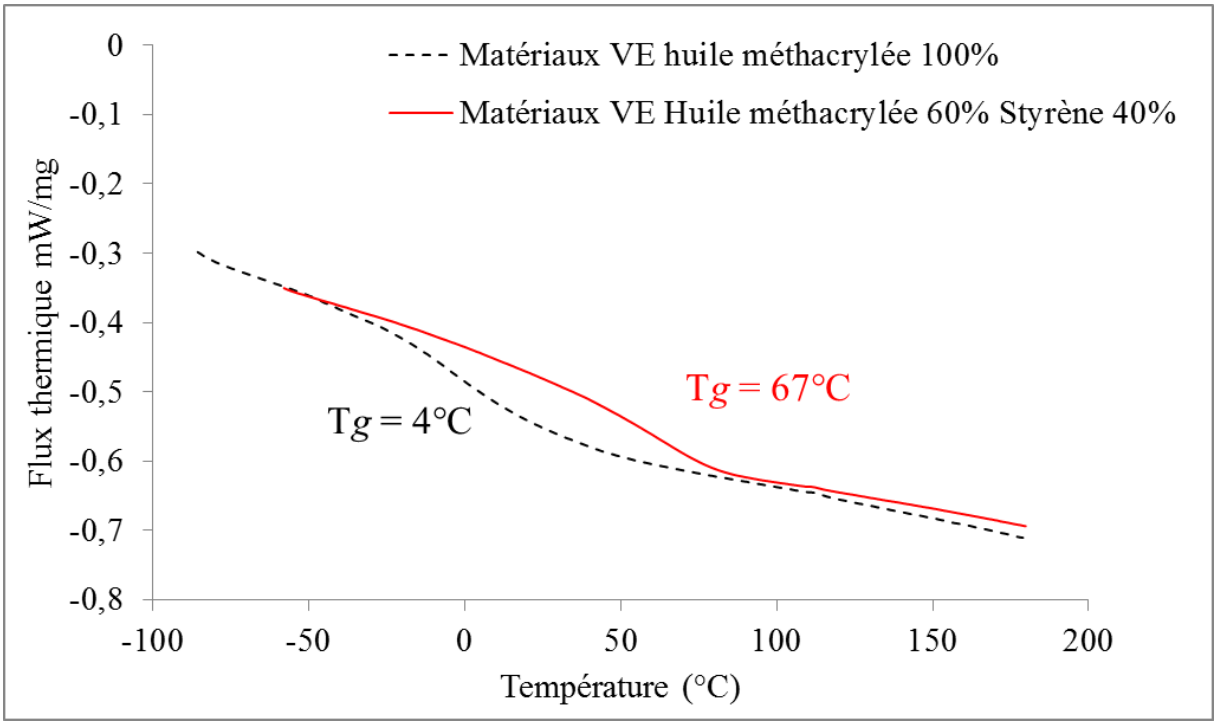


Figure III- 8 : Courbes d'analyses DSC des matériaux VE à base d'huile méthacrylée (100%) et à base d'huile méthacrylée (60%) et de styrène (40%)

Le matériau VE à base de 100% d'huile méthacrylée présente une T*g* de 4 °C. On rappelle que dans le graphique de la Figure III- 3, le matériau VE à base d'huile acrylée 100 % avec une fonctionnalité de 3 (comme notre huile méthacrylée) présente une T*g* d'environ -30 °C, valeur qui est plus faible de 30 °C car

il s'agit d'un acrylate, et comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent le groupement méthyle permet d'augmenter la T*g*.

En ce qui concerne le matériau VE à base de 60 % d'huile méthacrylée et 40% de styrène, une valeur de Tg de 67°C a été mesurée. Sur le graphique de la Figure III- 3, le matériau VE à base de styrène et d'huile acrylée de fonctionnalité 3 (comme notre huile méthacrylée) présente une valeur de T*g* d'environ 20 °C. Comme précédemment, la présence du groupement méthyle permet d'augmenter la T*g*, mais également il y a moins de styrène dans le matériau VE huile acrylée (34 % massique, soit 85 % molaire), alors que notre matériau à base d'huile méthacrylée possède 40 % massique de styrène, soit 88,5 % molaire. Etant donné que la valeur de T*g* du polystyrène est de 90 °C, s'il y en a plus, la valeur de T*g* du matériau augmente et inversement.

Conclusion

Cette partie nous a permis d'étudier l'huile époxy, composé commercial biosourcé, pour la synthèse de prépolymères vinylester, et l'élaboration de matériaux VE, en vue de l'obtention de matériaux composites. Il s'avère que les huiles végétales acrylées peuvent atteindre des températures de transition vitreuse (T*g*) de 90 °C, ce qui convient tout à fait pour leur utilisation pour des matériaux composites. Cependant, cette valeur est atteinte avec des fonctionnalités acrylate d'environ 6. En ce qui nous concerne, grâce à la méthacrylation et même avec une fonctionnalité de 3, une valeur de Tg de 67 °C est atteinte. C'est donc un travail à poursuivre, cependant la disponibilité des huiles hautement insaturées est plus délicate, aussi nous avons pensé à utiliser le cardanol qui possède en plus de la chaîne grasse un groupement aromatique. C'est ce que nous allons détailler dans la suite de ce chapitre.

II. Le cardanol

Suite à l'étude des huiles, nous nous sommes donc intéressés au cardanol qui comme nous l'avons vu dans le chapitre I est un dérivé phénolique provenant du liquide de l'écorce de noix de cajou (CNSL). En effet, sa structure chimique composée de cycles aromatiques semble intéressante pour l'élaboration de matériaux composites. De plus, la production totale de « Cashew Nut Shell Liquid, CNSL » approche le million de tonnes par an [5] et il est l'une des rares bioressources facilement accessibles et naturellement constituées de groupements phénol. Dans cette partie, un cardanol diépoxydé du nom de NC514®, produit par la société Cardolite, est étudié et utilisé.

II.1. Caractérisation du cardanol époxy commercial : le NC514® de Cardolite

L'objectif de la publication intitulée « New biobased epoxy materials from cardanol » est d'élaborer des matériaux époxy afin de bien caractériser le cardanol époxy NC-514®.

a) Résumé de la publication

Le cardanol époxy NC-514® a été analysé en détails par RMN ^{1}H et RMN ^{13}C, par chromatographie d'exclusion stérique et par dosage chimique dans le but de déterminer sa structure. Par la suite, ce cardanol époxy est mis en réaction avec deux amine, l'isophorone diamine (IPDA) d'une part et la Jeffamine D400® d'autre part, afin d'obtenir des matériaux époxy réticulés. Ces matériaux, formulés selon différents rapports stœchiométriques, sont ensuite caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par analyse thermogravimétrique (ATG), par analyse mécanique et dynamique (DMA) et enfin comparés à un matériau époxy classique composé de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) avec de l'IPDA. Ces matériaux époxy à base de cardanol présentent des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes.

b) Publication : New biobased epoxy materials from cardanol

Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2014, *116*, 63–73

Research Article

New biobased epoxy materials from cardanol

Fanny Jaillet, Emilie Darroman, Amédée Ratsimihety, Rémi Auvergne, Bernard Boutevin and Sylvain Caillol

UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Institut Charles Gerhardt Montpellier, Equipe I.A.M., Montpellier Cedex 5, France

Commercial epoxidized cardanol, from cashew nut shell liquid (CNSL), is a biobased epoxide reactant with interesting aromatic structure. Epoxidized cardanol was thoroughly analyzed using ^{1}H and ^{13}C NMR, size exclusion chromatography, and titration in order to determine the structure. This epoxidized cardanol was reacted with isophorone diamine and Jeffamine D400 diamine in order to synthesize epoxy networks. These epoxy networks, formulated in stoichiometry ratio, were characterized by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, dynamic mechanical analysis analyses and were compared to bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) network. Cardanol-based epoxy materials exhibit interesting mechanical and thermal properties for coatings.

Practical application: The reactant described in this contribution, i.e. epoxidized cardanol from CNSL, provides biobased aromatic building blocks for further epoxy resin syntheses by reaction with amine hardeners. The obtained epoxy networks are partially biobased and may be applied as binders and coatings.

Keywords: Cardanol / CNSL / Epoxidation / Epoxy resins / NMR

Received: June 3, 2013 / Revised: July 2, 2013 / Accepted: July 23, 2013

DOI: 10.1002/ejlt.201300193

1 Introduction

Many key commercial chemicals are aromatic compounds, ultimately derived from petrochemical feedstocks [1]. Recent years have witnessed an increasing demand on renewable resource-derived polymers (biobased polymers) and their composites with natural fibers (biocomposites) owing to increasing environmental concern and restricted availability of petrochemical resources [2]. Most recently, much focus was put on biobased thermosetting resins such as epoxy resins, phenol resins, unsaturated polyesters, and their biocomposites, because these materials are hard to recycle owing to their infusible and insoluble properties [3]. Even if literature reports some very interesting works based on natural flavonoids [4] or lignin, these resources exhibit strong drawbacks. Indeed, low purity and high molar masses of these resources limit their development. Moreover, even if depolymerization of lignin [5, 6] is an alluring route to give access to biobased aromatics needed by chemical industry, this route remains deceptive. However, cardanol [7], extracted from cashew nut shell liquid (CNSL), is really a promising aromatic renewable source. CNSL is directly extracted from the shell of the cashew nut, fruit from cashew tree, anacardium occidentale. This tree from Brazil, is mostly grown in India, East Africa, and Brazil [8]. The total production of CNSL approaches one million tons annually [9] and CNSL is one of the few major and economic sources of naturally occurring phenols. CNSL can be regarded as a versatile and valuable raw material for polymer production and represents a good natural alternative to petrochemicals derived phenols [10]. CNSL constitutes nearly 25% of the total weight of the nut and is composed of anacardic acid (3-*n*-pentadecylsalicylic acid) and smaller amounts of cardanol (3-*n*-pentadecylphenol), cardol (5-*n*-pentadecylresorcinol), and methylcardol (2-methyl-5-*n*-pentadecylresorcinol), the long aliphatic side-chain being saturated, mono-olefinic (8), di-olefinic (8, 11), and tri-olefinic (8, 11, 14) with an average value of two double bonds per molecule (Fig. 1). Even if it is few reported in literature, urushiol could also be present in CNSL. This component, also called «poison ivy», is very toxic and leads to serious skin

Correspondence: Dr. Sylvain Caillol, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Institut Charles Gerhardt Montpellier, Equipe I.A.M., 8, Rue de l'Ecole Normale 34296 Montpellier Cedex 5, France
E-mail: sylvain.caillol@enscm.fr
Fax: +33 467147220

Abbreviations: AHEW, amine hydrogen equivalent weight; **BPA,** bisphenol A; **CNSL,** cashew nut shell liquid; **DGEBA,** bisphenol A diglycidyl ether; **DMA,** dynamic mechanical analysis; **EEW,** epoxy equivalent weight; **EGC,** epoxy group content; **IPDA,** Isophorone diamine; **SEC,** size exclusion chromatography; **TGA,** thermogravimetric analysis; **THF,** tetrahydrofuran

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

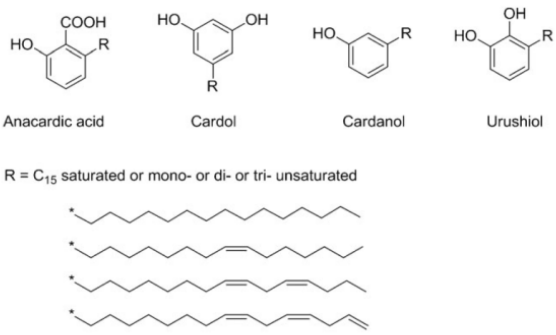


Figure 1. Different molecules of CNSL, mono-olefinic (8), di-olefinic (8,11), and tri-olefinic (8,11,14).

inflammation. Therefore, it is necessary to identify composition of CNSL before use. Urushiol was firstly reported in 1945 [11] but nobody to our knowledge has reported it in CNSL since this date.

The thermal treatment of cashew nuts and CNSL induces the partial decarboxylation of anacardic acid, which is completed by a subsequent purifying distillation. The result is an industrial grade cardanol, in the form of a yellow oil containing mainly cardanol (about 90%), with a smaller percentage of cardol and methylcardol [12, 13]. Cardanol is a yellow pale liquid composed of four meta-alkyl phenols differing by unsaturation degree of aliphatic chain: saturated chains (SC) 8.4%, monoolefinic (MO) 48.5%, diolefinic (DO) 16.8% and triolefinic (TO) 29.33% chains [14, 15].

Cardanol was already extensively studied for material synthesis, particularly by Wadgaonkar and coworkers [16, 17], through direct polymerization [18], as a polyol in new polyurethanes [19], in polyester compositions [20], with partial or total substitution of phenol in thermoset resins such as Novolac resins [9, 21, 22], vinyl esters [23] and also in epoxy resins modification [24]. But few works reported the epoxidation of cardanol for the synthesis of new epoxy resins. Hydroxyl group of cardanol was epoxidized with epichlorohydrin [17, 25, 26] in basic conditions, with $ZnCl_2$, at 95°C (yield 80–85%). This product is commercially available at Cardolite Corporation. A patent claims also the use of commercial epoxidized cardanol [27]. Recently, polyepoxy cardanol was synthesized by polymerization of double bonds of epoxidized cardanol, and used with various diamines [28]. Epoxidation of double bonds of aliphatic chain was also performed by reaction with perbenzoic acid by Patel et al. [29]. Greco et al. [30] realized this epoxidation on cardanol acetate with chloroperbenzoic acid. Suresh [31] performed epoxidation of double bonds with performic acid-synthesized in situ from formic acid and hydrogen peroxide – and by reaction on organic acids in solution, epoxidized cardanol could lead to hydroxy-formoxy esters. Tan reported the epoxidation of phenolated ligning by cardanol. Cardanol was added to lignin between 0.3 and 0.9 mol/lignin unit [32]. The epoxidation of these double bonds could also be performed with enzymes such as Candida Antarctica lipase, with acetic acid and hydrogen peroxide, in toluene (yield 95%) [33]. All these studies on epoxidation of cardanol neither really reported composition of products of epoxidation reaction nor investigated the properties of epoxy materials synthesized in comparison to commercial epoxy resins. Indeed, epoxy resins constitute a major class of thermosetting resins and are extensively used as coatings, electronic materials, adhesives, and in structural applications owing to their outstanding mechanical and electrical properties, adhesion, chemical resistance, and minimal shrinkage after curing [34]. Bisphenol A (BPA), a compound that was initially synthesized as a chemical estrogen [35] is nowadays the most used monomer for the production of epoxy resins. The aromatic ring of BPA is particularly interesting since it gives good thermal resistance to epoxy resins. But this endocrine disruptor can mimic the body's own hormones and may lead to several negative health effects [36–39]. Thus, a recent review of studies of low-dose effects of BPA found that 94 out of the 115 publications reviewed reported significant effects. Effects include alterations in brain chemistry and structure, behavior, immune system, enzyme activity, male and female reproductive system in a variety of animals, including snails, fish, frogs, and mammals [40]. The negative impact of BPA on human health and environment necessarily implies the elimination of BPA especially since some countries, such as Canada or France, have recently banned the use of BPA in food contact materials. Therefore, there is an increasing interest of chemical industry for non-harmful aromatic compounds allowing the synthesis of epoxy resins without BPA.

In this context, the aim of the work reported herein was to synthesize fully biobased aromatic epoxy resins from cardanol. Even if epoxidation of cardanol was already investigated, we deeply analyzed composition of raw material and commercial NC514 epoxidized cardanol, which was never reported in literature to the best of our knowledge. Firstly, we thoroughly analyzed the composition of cardanol, then we synthesized materials from commercial epoxidized cardanol and commercial amine, and we compared mechanical and thermal properties of synthesized materials.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Cardanol and cardanol diepoxy NC-514 (epoxy equivalent weight (EEW) = 400 g/eq) were obtained from Cardolite and was used as supplied. Tetrahydrofuran (THF) was purchased

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

from Carlo Erba and used as received. Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) (EPOTEC YD 127) was obtained from Thai Organic Chemicals Co – high purity, Brookfield viscosity 9000–12 000 cps at 25°C, weight equivalent epoxy 180–187 g/eq, average epoxy functions 5452.10^{-3} mol/g and used as received. Isophorone diamine (IPDA) was obtained from Sigma–Aldrich and used as supplied. Jeffamine D400 was obtained from Huntsman and used as supplied. Deuterated solvent ($CDCl_3$) was purchased from Eurisotop (Saint-Aubin, France).

2.2 Formulations

Several formulations were performed from epoxidized cardanol NC-514 (EEW = 400g/eq) and two commercial amines: IPDA (amine hydrogen equivalent weight (AHEW) = 43 g/eq) and Jeffamine 400 (AHEW = 106 g/eq), with various ratios. We also formulated DGEBA EPOTEC YD127 (epoxy group content (EGC) = 0.55 eq/100 g) with IPDA at different ratios, as a benchmark.

These formulations were carried out from EEW (g/eq mol) or EGC (eq mol/100 g) values from technical data sheet epoxidized cardanol NC-514 and DGEBA Epotec, and from AHEW (g/eq H) value of IPDA and Jeffamine 400. The curing of epoxy/amine formulation is theoretically performed with a ratio of one mole of epoxy group with one mole of active hydrogen from amine. We used various ratios (10 mol% increments and decrements) in order to determine optimum formulations.

Each formulation is carried out with 1 g of epoxy resin with various quantities of amine hardener. Concerning DGEBA/IPDA formulation, with a 1/1 ratio, quantities are determined as follows: EGC (DGEBA) × HEW (IPDA) = 0.55 × 43 = 2365 g of IPDA for 100 g DGEBA, it comes 0.23 g IPDA for 1 g DGEBA. Formulations are carried out without solvent. After weighing, reactants are mixed and vigorously stirred during 3 min. Then mixture is poured in a mould and heated at 120°C during 5 h and 170°C during 30 min.

2.3 Analytical techniques

All NMR (^{1}H, ^{13}C NMR) measurements were recorded on a Brucker AC-400 MHz spectrometer at RT in deuterated chloroform ($CDCl_3$). The chemical shifts were reported in ppm relative to tetramethylsilane.

EEW represents amount of grams of resin that contains one molecule of an epoxy group. We start about the epoxy group reaction with acid halide. The epoxy groups are opened with hydrochloric acid in excess in the presence of pyridine. Back titration is performed with alcoholic solution of sodium carbonate, which enables to calculate the amount of acid that reacts with epoxy.

The EEW (g of resin/epoxide equivalent) was determined by chemical assay using a previously described method [41]. EEW is calculated with following equation:

$$\mathrm{EEW} = \frac{m_{\mathrm{sam}} \times 10^3}{(V_{\mathrm{blank}} - V_{\mathrm{eq}}) \times [\mathrm{NaOH}]}\ (\mathrm{g/eq}) \tag{1}$$

where m_{sam}, V_{blank}, V_{eq}, [NaOH] is the mass of the sample, the equivalent volume of introduced NaOH used for the blank and for the epoxy resin sample and the molar concentration of sodium carbonate solution, respectively. The EGC is the value used to the formulation. EGC means the amount of mol of epoxy that contains 100 g of resin.

$$\mathrm{EGC} = \frac{100}{\mathrm{EEW}}\ (\mathrm{eq/100\,g}) \tag{2}$$

Swelling index: three tabs (30 mg each) were separately put into 20 mL THF during 24 h. m_0 is initial mass of tab, m_1 is mass of tab after swelling in solvent. The swelling index SI is given by following equation:

$$\mathrm{SI} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \tag{3}$$

Gel content: after SI measurement, the three tabs are dried in a ventilated oven at 50°C during 24 h. m_2 is final mass after drying. The gel content GC is given by following equation:

$$\mathrm{GC} = \frac{m_2}{m_0} \times 100 \tag{4}$$

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Q50 from TA Instrument. 10 mg of sample in an aluminum pan was heated from RT to 500°C under a nitrogen or air flow (60 mL/min). The experiments were carried out at a heating rate of 10°C/min.

DSC analyses were carried out on a NETZSCH DSC200 calorimeter. Cell constant calibration was performed using indium, *n*-octadecane and *n*-octane standards. Nitrogen was used as the purge gas. Samples (10–15 mg) were sealed in hermetic aluminum pans. The thermal properties were analyzed at 10°C/min between −100 and 280°C to observe the glass transition as well as crystallization/fusion processes. All the reported temperatures are onset values. For each sample, the thermal history was erased with a first heating ramp up to 100°C. The T_g value was measured at the second ramp.

Dynamic mechanical analyses (DMA) were carried out on a Metravib DMA 25. The DMA samples had a rectangular geometry (length: 40 mm, width: 20 mm, thickness: 0.5 mm). Uniaxial stretching of samples were performed while heating at a rate of 3°C/min from −50 to 100°C, keeping frequency at 1 Hz (viscoelastic region) and strain at 0.01%. The storage modulus (E'), loss modulus (E'') and tan δ curves as a function of temperature were recorded and analyzed using the software

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Dynatest 6.8. E' is related to the mechanical energy stored per cycle when the sample is subjected to a deformation and it is the elastic response of the material. E'' is the viscous response and it is related to the dissipated energy as heat per cycle when the sample is deformed. Loss factor is defined as $\tan\delta = E''/E'$, δ being the angle between the in-phase and out-of-phase components of the modulus in the cyclic motion. Temperatures of the relaxation processes associated with glass transition temperatures were determined through the inflexion point of the storage modulus E' curve as well as the maximum peak in both the loss modulus E'' and $\tan\delta$ curves [42, 43]. The cross-link density (ν_e) is calculated by Equation 5, theory of rubber elasticity, where E' is the storage modulus of thermoset in the rubbery plateau region, R is the gas constant and T is the absolute temperature:

$$E' = 3\nu_e RT \quad (5)$$

Size exclusion chromatography (SEC) analysis was performed on a Spectra Physics Winner Station, with a Waters Associate R 401 differential refractometer, and a set of four columns connected in series: Styragel (Waters) HR4 5 μm, HR3 analyses 5 μm, PL and Gel (Polymer Laboratories) 5 μ 100 Å. Monodispersed polystyrene (PS) standards were used for calibration. Aliquots were sampled from the reaction mixture, diluted with tetrahydrofuran up to a known concentration (C_p, t) – 2% wt%, in the presence of toluene (flow marker), filtered through a 20 μm PTFE Chromafil Membrane, and finally analyzed by SEC at 30°C, at a flow rate of 0.8 mL/min.

2.4 Calculation of number of epoxy group by ^{1}H NMR

The number of epoxy group per molecule was calculated by the ratio of the integration of epoxy proton n at 3.3 ppm (6.2 for 1 proton) to the integration of the three methyl protons (set at 14). Thus, the epoxy content was given by $(6.2/14) \times (3/1) = \mathbf{1.32}$ epoxide group per molecule. The EEW is then calculated by the ratio of the theoretical molar mass to the number of epoxide group: $\mathrm{EEW} = [396.61 + (1.32 \times 56)]/1.32 = \mathbf{356}$ g/eq.

2.5 Calculation of percentage of opened epoxy groups by ^{1}H NMR

The ratio of opened epoxy groups was calculated by the integration of protons ($k2$, $k2'$, $n2$, $m2$, $m2'$) corresponding to opened epoxy ring. This integration is calculated by the difference between total integration between 3.5 and 4.5 ppm and the integration of proton k – i.e two times the integration of protons n $(25.4 - (2 \times 6.2) = 13)$. We obtained a value of 13 corresponding to five protons of opened epoxy. Thus, with X and Y the respective content of opened and closed epoxy ring, it comes $5X/1Y = 13/6.2$, with $X + Y = 1$. Finally, we obtain $X = 0.30$ and $Y = 0.70$, which corresponds to 70% of epoxy groups and 30% of opened epoxy rings.

3 Results and discussion

3.1 Characterization of epoxidized cardanol NC-514

NC-514 is an epoxidized cardanol supplied by Cardolite, synthesized in two steps by phenolation of aliphatic chain, followed by reaction of phenol hydroxyl groups with epichlorohydrin [44]. We performed a thorough characterization of this epoxidized cardanol. The technical data sheet supplied by Cardolite indicates for this epoxidized cardanol NC-514, a EEW of 400 g/eq and the following chemical structure (Fig. 2).

On the ^{1}H NMR spectrum of NC-514 (Fig. 3), we do not observe protons of unsaturated double bonds corresponding to internal (8) and terminal (14) double bonds. We only observed the peaks of h protons CH of internal double bond (11). It allows to conclude that NC-514 only contain saturated and mono-olefinic chains with a composition respectively of saturated chains 95% and monoolefinic chains 5%, calculated from the integration of aromatic proton of cardanol and protons h of internal bonds. Moreover, the peak of proton of hydroxyl group from the phenol of the initial cardanol around 4.8 ppm disappeared and peaks of glycidyl group appeared. Indeed, we observe CH_2 protons k at 4.25 and k' at 3.8 ppm, CH protons n at 3.3 ppm and CH_2 protons m and m' at 2.7 and 2.9 ppm. In addition, the peaks r protons CH carrier of the phenolic function is observed at 2.5 ppm with the peak e proton CH_2 of aliphatic chain. Furthermore, we also observed the presence of characteristic peaks of opened epoxy ring between at 3.7 and 4.1 ppm [45]. Finally, according to the calculation described previously, we determined a ratio of 70% of epoxy group and 30% of opened epoxy ring in NC-514.

Moreover, we hardly observe the presence of the three aromatic peaks of cardol between 6.1 and 6.4 ppm. The integrations of these peaks and aromatic protons of cardanol allow to determine the presence of 1% cardol in the sample.

Furthermore, the calculation allows to determine 1.32 epoxide group per molecule which corresponds to a EEW of 356 g/eq, from the structure given by the technical data sheet of Cardolite.

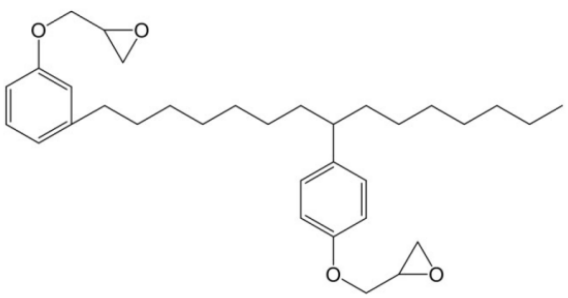


Figure 2. Chemical structure of NC-514.

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

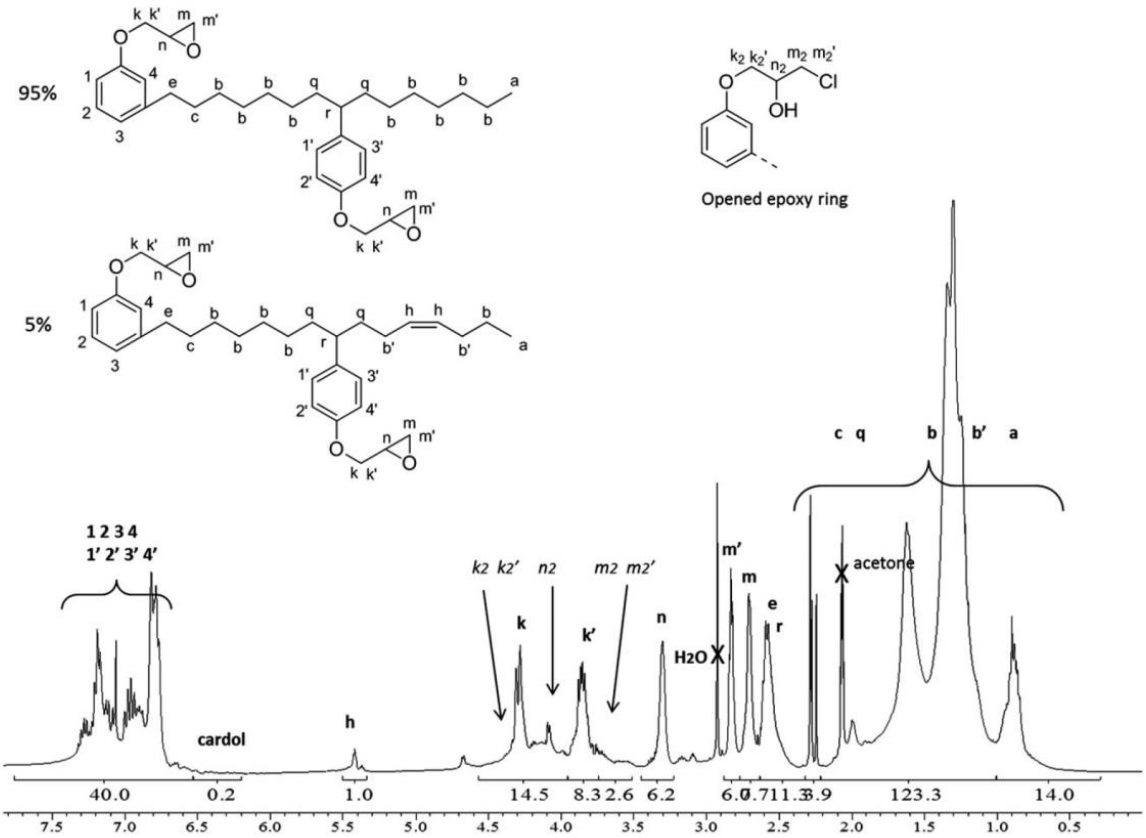


Figure 3. ^{1}H NMR spectrum of epoxidized cardanol NC-514 in deuterated acetone.

We have also determined EEW by chemical titration according to procedure depicted in experimental section. Titration led to a EEW value of 518 g/eq, which corresponds to 0.86 epoxide group per molecule, from the structure given by the technical data sheet of Cardolite. The difference between NMR and titration results is due to the presence of opened epoxy rings. When we take into account only 70% of epoxy groups (30% of opened epoxy rings), we obtain a EEW = 363 g/eq by titration, which corresponds to 1.29 epoxy group per molecule, close to the NMR result (Table 1).

We also observe on the ^{13}C NMR spectrum (Fig. 4) the absence of peaks of carbons characteristic of terminal double bond, but we observe the peaks of carbon (*h*) characteristic of internal double bond (11) at 126 ppm. Moreover, we do not observe the peak of phenolic carbon but we observe the peak of carbon (1) bearing epoxy group at 158.4 ppm. We also observe peaks of carbons k, m, n corresponding to epoxy group, respectively at 68.6, 50.1, and 44.7 ppm. Furthermore, we observe the peak of aliphatic carbon (*r*) bearing aromatic group at 45 ppm (merged with carbon *m*) – determined by ^{1}H,^{13}C-HSQC coupling. Finally, we observe the presence of peaks of carbons *k*2, *n*2, and *m*2 corresponding to opened epoxy groups, respectively at 70, 69.1, and 45.9 ppm [42].

Additionally, we performed the SEC analysis of cardanol and epoxidized cardanol NC-514 (Fig. 5). We determined by

Table 1. Value of EEW and number of epoxy group per molecule

	NMR	Titration	Titration by considering 30% opened epoxy ring	Cardolite data
EEW (g/eq)	356	518	363	400
Number of epoxy by molecule	1.32	0.86	1.29	1.15

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

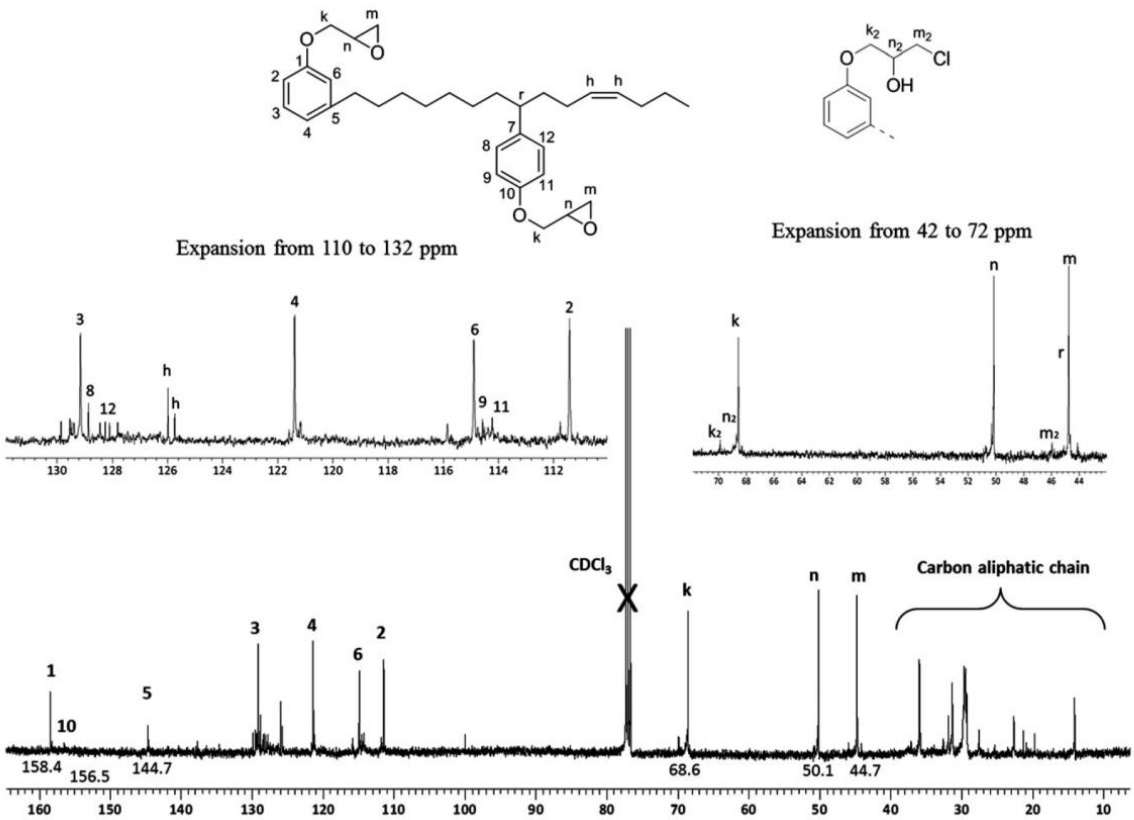


Figure 4. ^{13}C NMR spectrum of cardanol in $CDCl_3$.

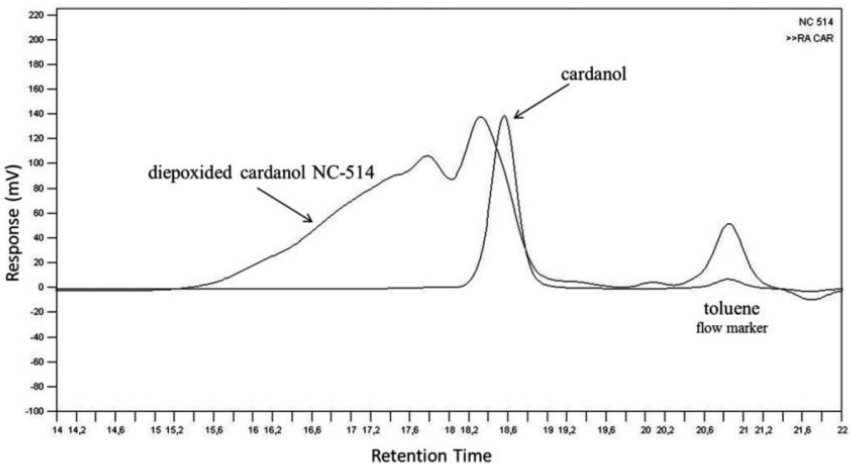


Figure 5. SEC spectrum of epoxidized cardanol NC-514 and cardanol in THF.

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

SEC the experimental molar mass of cardanol (411 g/mol), which is close to the theoretical molar mass (301 g/mol). However, the experimental molar mass of epoxidized cardanol C-514 (1029 g/mol) is far higher than the theoretical molar mass (around 460g/mol) (polystyrene standard) with a polydispersity index of 2.16. This indicates that cardanol NC-514 is in fact a mix of polymers of epoxidized cardanol.

Indeed, as it was shown by Ionescu and Pertrovic [44] on 9-octadecene as monoene model molecule, the addition of phenol occurs on the double bonds. However, the addition of phenol on non-conjugated multi-ene occurs on bis-allylic carbon. Moreover, Ionescu et al. clearly demonstrated that phenolalkylation occurs on ortho and para carbons, and di-substitution of phenolic ring could also occur, leading to di-, tri-, and multi-mere, with an increase of the molar mass. This is what we observe on epoxidized cardanol chromatogram. Therefore, we proposed a likely general chemical structure of NC-514 cardanol on Fig. 6.

3.2 Synthesis of polymers

The cardanol NC-514 has a polymer structure, different from the theoretical structure. Thus, we did not determine the precise EEW of the cardanol NC-514. Moreover, according to Sachinvala et al. [46] the reaction between epoxy and amine could stop when a secondary amine is formed. Therefore, we studied several formulations with various ratio epoxy/amine in order to determine the optimum ratio, corresponding to material, which exhibits the highest glass transition temperature T_g.

Epoxy networks were formulated then stirred 3 min at RT and put in a mold at 120°C during 5 h, then at 170°C during 30 min. Three different formulations were carried out with various ratios: DGEBA/iPDA, cardanol NC514/iPDA, and cardanol NC514/Jeffamine D400. After curing, materials were characterized by DSC in order to determine optimum ratio corresponding to highest T_g, since excess or one of both reactants could act as plasticizer and lower the T_g. Mechanical and thermal properties of optimum formulations were then characterized.

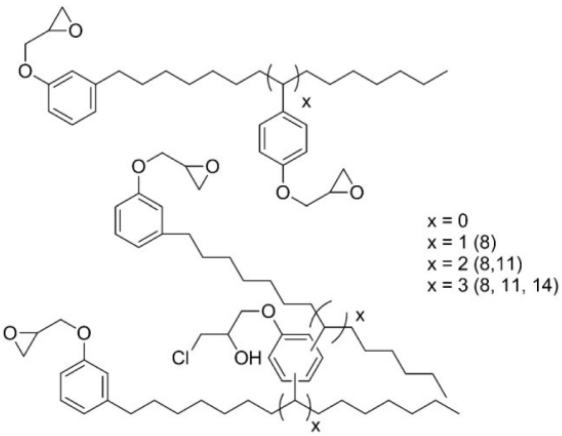


Figure 6. Likely chemical structure of cardanol NC-514.

3.3 Characterization of materials

Concerning DGEBA/iPDA, the best formulation ratio is 1/1 and yields a polymer, which exhibits a T_g of 158°C with low swelling index and high gel content (Table 2, formulation 4).

The polymers synthesized from epoxidized cardanol NC-514 and iPDA exhibit lower T_g values between 41 and 50°C, due to the long aliphatic chain of cardanol, which softens the network. The optimum formulation (Formulation 9, Table 2) exhibits a T_g value of 50°C and corresponds to 1g of NC-514 and 0.13 g of IPDA.

With Jeffamine D400, polymers exhibit lower T_g than with iPDA. Indeed, Jeffamine D400 increases the softness of the networks with its poly(propyleneglycol) chain. The optimum formulation exhibits a T_g value of 15°C (Formulation 13, Table 2), and corresponds to 1 g of NC-514 and 0.29 g of Jeffamine D400.

3.4 Swelling index/gel content

The lowest swelling index and the highest gel content are measured for the optimum formulations, corresponding to the optimum cross-linking of polymer. However, lower gel contents are observed on polymers from cardanol NC-514 than from DGEBA. These lower gel contents indicate that the network contains non cross-linked chains, maybe chains bearing opened epoxy groups.

We analyzed by ^{1}H NMR the soluble part of cardanol NC-514/IPDA network after gel content analysis. On the expansion of ^{1}H NMR spectrum between 3.2 and 4.5 ppm (Fig. 7), we do not observe protons corresponding to epoxy groups; we only observe protons corresponding to opened epoxy groups. Therefore, we could conclude that the limited gel contents measured on networks from cardanol NC-514 are due to the presence of chains with only opened epoxy groups (10% out of the 30% of opened epoxy groups).

Similarly, the swelling index is much higher for network NC-514/Jeffamine D400. This could be due to the presence of the 6 units of poly(propylene oxide) of Jeffamine D400 which increases the mesh size of network in comparison with NC-514/iPDA network.

3.5 Thermal and mechanical properties

TGA were performed on optimum formulations in order to determine thermal stability of synthesized networks (Table 3).

Under nitrogen, networks start decomposition around 360–375°C and exhibit $Char_{600}$ values between 2 and 8%. Under air, the decomposition of networks DGEBA/IPDA

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Table 2. Formulations epoxy/amine

System	Formulation	T_g (°C)	Swelling index (%)	Gel content (%)
DGEBA/IPDA	1	73	140	91
	2	111	35	95
	3	128	12	98
	4	**158**	**5**	**99**
	5	130	18	98
Cardanol NC-514/IPDA	6	45	73	82
	7	49	72	83
	8	50	85	84
	9	**50**	**73**	**90**
	10	41	118	83
Cardanol NC-514/Jeffamine D400	11	9	308	82
	12	12	307	86
	13	**15**	**317**	**90**
	14	12	354	81
	15	10	341	80

Optimum formulations are shown in bold.

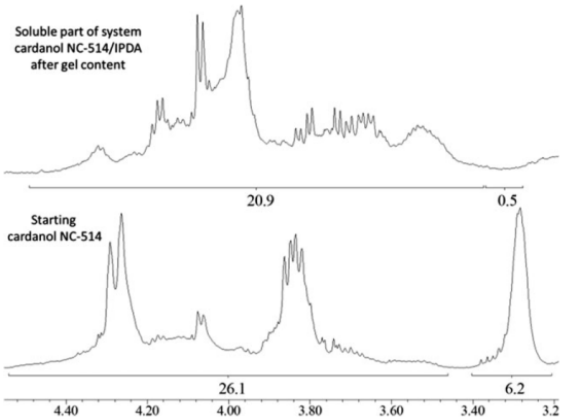


Figure 7. Expansion of ^{1}H NMR spectrum between 3.2 and 4.5 ppm of soluble part of network cardanol NC-514/IPDA after gel content and starting cardanol NC-514.

starts around 360–375°C and occurs in several steps until 600°C. They exhibit $Char_{600}$ values between 0.4 and 2%.

Generally, mass loss temperatures of cardanol-networks are slightly lower than DGEBA-networks. This could be due to the presence of non cross-linked chains (Fig. 8).

The dynamical mechanical properties of the epoxy networks were investigated using DMA. Figure 9 shows storage modulus E' and loss factor $\tan\delta$ as a function temperature of NC-514/IPDA network. The transition from vitreous to elastic domain corresponds to the α relaxation, associated with the glass transition appearing when the chains in the amorphous region begin to coordinate large scale motions. The temperature associated with the peak magnitude of loss factor ($\tan\delta$) is defined as T_α commonly assimilated to the glass transition temperature T_g [47]. The value of T_α are 158, 59, and 9°C, respectively for DGEBA/IPDA, NC-514/IPDA and NC-514/Jeffamine D400 networks (Table 4). T_α values are similar to T_g values previously measured.

Crosslinking density was calculated owing to Webster coworkers [48] with the storage modulus corresponding to 60°C above the glass transition temperature. The crosslinking density of NC-514/IPDA and NC-514/Jeff400 are almost five

Table 3. TGA results of materials

	Under nitrogen		Under air			
Formulations	$T_{d30\%}$ (°C)	Char at 600°C (%)	$T_{d30\%}$ (°C)	$T_{d70\%}$ (°C)	$T_{d90\%}$ (°C)	Char at 600°C (%)
DGEBA/IPDA	378	7.6	375	441	597	0.9
NC-514/IPDA	366	2.0	363	450	548	1.8
NC-514/Jeff400	362	6.8	361	349	526	0.4

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

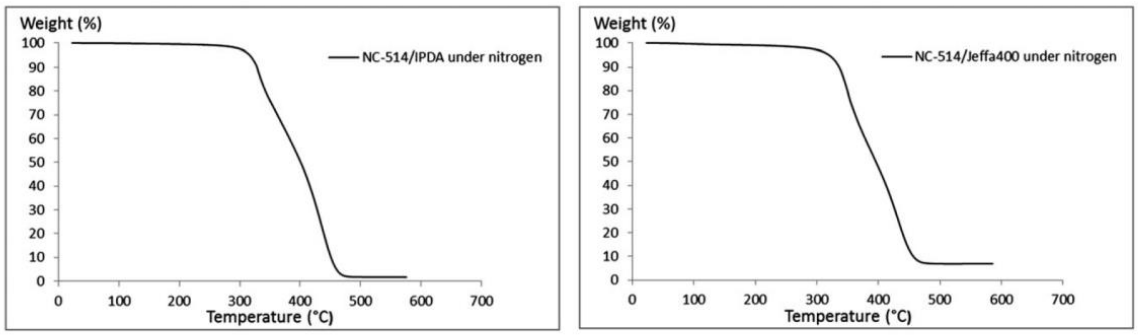


Figure 8. TGA of networks NC-514/IPDA and NC-514/Jeffamine D400 under nitrogen.

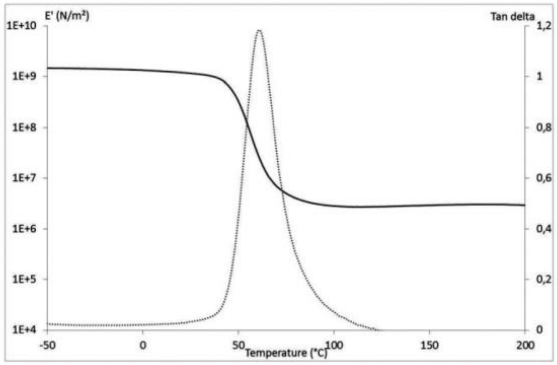


Figure 9. Dynamic mechanical analysis of network NC-514/IPDA, $f = 1$ Hz.

Table 4. Mechanical analysis results of networks

Formulations	T_α (°C)	E' (MPa) at 20°C	E' (MPa) at $T_g + 60$°C	ν_e (10^3 mol/m^3)
DGEBA/IPDA	158	1480	19.6	4.8
NC-514/IPDA	59	1218	3.2	1.0
NC-514/Jeff400	9	7	2.6	1.0

times lower than crosslinking density of DGEBA/IPDA. Indeed, the structure of NC-514 has a long aliphatic chain, which increases the distance between the epoxy groups, therefore the crosslinking density decreases in comparison to DGEBA.

4 Conclusions

We synthesized epoxy materials from biobased epoxidized cardanol NC-514 from CNSL. This biobased epoxidized reactant is very interesting since it bears aromatic rings for interesting formulation. We obtained different mechanical and thermal properties owing to the amine-curing agent used. We demonstrated that NC-514 has a polymer structure with opened epoxy rings, which does not correspond to the structure proposed by supplier. However, DSC analysis allowed to determine the optimum formulations that yield interesting materials with good thermal and mechanical properties.

The authors have declared no conflict of interest.

References

[1] Tuck, C. O., Perez, E., Horvath, I., Sheldon, R. A., Poliakoff, M., Valorization of biomass: deriving more value from waste. *Science* 2012, *337*, 695–699.

[2] Gandini, A., The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chem.* 2011, *13*, 1061–1083.

[3] Koike, T., Progress in development of epoxy resin systems based on wood biomass in Japan. *Polym. Eng. Sci.* 2012, *52*, 701–717.

[4] Aouf, C., Nouailhas, H., Fache, M., Caillol, S. et al., Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *Europ. Pol. J.* 2013, *49*, 1185–1195.

[5] Brazinha, C., Barbosa, D. S., Crespo, J. G., Sustainable recovery of pure natural vanillin from fermentation media in a single pervaporation step. *Green Chem.* 2011, *13*, 2197–2203.

[6] Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J. M. et al., Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass Bioenergy* 2011, *35*, 298–2307.

[7] Balachandran, V. S., Jadhav, S. R., Vemula, P. K., John, G., Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 2012, *42*, 427–438.

[8] Ionescu, M., Wan, X., Biliç, N., Petrovi⊠, Z. S., Polyols and rigid polyurethane foams from cashew nut shell liquid. *J. Pol. Env.* 2012, *20*, 647–658.

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[9] Campaner, P., D'Amico, D., Longo, L., Stifani, C., Tarzia, A., Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins. *J. Appl. Pol. Sci.* 2009, *114*, 3585–3591.

[10] Pillai, C. K. S., Prasad, V. S., Sudha, J. D., Bera, S. C., Menon, A. R. R., Polymeric resins from renewable resources. Synthesis and characterization of flame retardant prepolymers from cardanol. *J. Appl. Pol. Sci.* 1990, *41*, 2487.

[11] Keil, H., Wasserman, D., Dawson, C. R., The relation of hypersensitiveness to poison ivy and to cashew nut shell liquid. *Science* 1945, *102*, 279–2280.

[12] Phani Kumar, P., Paramashivappa, R., Vithayathil, P. J., Subba Rao, P. V., Srinivasa, R., Process for isolation of cardanol from technical cashew (anacardium occidentale) nut shell liquid. *J. Agric. Food Chem.* 2002, *50*, 4705–4708.

[13] Carioca, J. O. B., Vasconcelos, G. F. C., Abreu, R. F., Monteiro, A., Process of purification of cashew nut shell liquid (CNSL) for isolation of cardanol. CTF, *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering*, 2005, Brazil.

[14] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D., Process modeling, optimization and analysis of esterification reaction of cashew nut shell liquid (CNSL)-derived epoxy resin using response surface methodology. *J. Haz. Mater.* 2011, *185*, 1198–1204.

[15] Tyman, J. H. P., Long-chain phenols IV: quantitative determination of the olefinic of the component phenols in cashew nut-shell. *J. Chromatogr.* 1975, *111*, 277–284.

[16] More, A. S., Pasale, S. K., Honkhambe, P. N., Wadgaonkar, P. P., Synthesis and characterization of organo-soluble poly (ether ether ketone)s and poly(ether ether ketone ketone)s containing pendant pentadecyl chains. *J. Appl. Pol. Sci.* 2011, *121*, 3689–3695.

[17] Sudhakar, M. A., Wadgaonkar, P. P., US Patent 2009076314, 2009.

[18] Kim, Y. H., Won, K., Kwon, J. M., Jeong, H. S. et al., Synthesis of polycardanol from a renewable resource using a fungal peroxidase from Coprinus cinereus. *J. Macromol. Cat. B Enzymatic.* 2005, *34*, 33–38.

[19] Suresh, K. I., Kishanprasad, V. S., Synthesis, structure, and properties of novel polyols from cardanol and developed polyurethanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, *44*, 4504–4512.

[20] Lespinasse, R., Prouvost, B., Stenson, P., US Patent 0315591, 2011.

[21] Yadav, R., Srivastava, D., Synthesis and properties of cardanol-based epoxidized novolac resins modified with carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer. *J. Appl. Pol. Sci.* 2009, *114*, 1670–1681.

[22] Huong, N. L., Nieu, N. H., Tan, T. T. M., Griesser, U., Cardanol-phenol-formaldehyde resins. Thermal analysis and characterization. *Ang. Makromol. Chem.* 1996, *243*, 77–85.

[23] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D., Studies on the synthesis and curing of epoxidized novolac vinyl ester resins from nenewable resource material. *Eur. Pol. J.* 2010, *46*, 2019–2032.

[24] Unnikrishnan, K. P., Thomas Thachil, E. B. Y., Studies on the modification of commercial epoxy resins using cardanol-based phenolic resins. *J. Elastomers Plast.* 2008, *40*, 271–286.

[25] Vernekar, S. P., Epoxy compound of cashew nut shell liquid as a stabilizer for polyvinyl-chloride. *Ind. J. Technol.* 1980, *18*, 170.

[26] Baker, N. F., Epoxy Resin Compositions, US Patent 824 302, 1955.

[27] Agarwal, R. K., Bammel, B. D., Fristad, W. E., Rossier, G. W. et al., US Patent 0104212, 2003.

[28] Kanehashi, S., Yokoyama, K., Masuda, R., Kidesaki, T. et al., Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing. *J. Appl. Pol. Sci.* 2013, doi: 10.1002/app.39382.

[29] Patel, M. B., Patel, R. G., Patel, V. S., Effects of reactive diluent diepoxidized cardanol and epoxy fortifier on curing kinetics of epoxy resin. *J. Therm. Anal.* 1989, *35*, 47–457.

[30] Greco, A., Brunetti, D., Renna, G., Mele, G., Maffezzoli, A., Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material. *Pol. Degrad. Stab.* 2010, *95*, 2169–2174.

[31] Suresh, K. I., Rigid polyurethane foams from cardanol: synthesis, structural characterization, and evaluation of polyol and foam properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013, *1*, 232–242.

[32] Tan, T. T. M., Cardanol-lignin-based epoxy resins: synthesis and characterization. *J. Polym. Mater.* 1996, *13*, 195–199.

[33] Kim, Y. H., An, E. S., Park, S. Y., Song, B. K., Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resources and curing of epoxide-containing polycardanol. *J. Macromol. Cat. B Enzymatic.* 2007, *45*, 39–44.

[34] May, C. A. *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York/Basel 1988, pp. 1–6.

[35] Dodds, E. C., Lawson, W., Synthetic strogenic agents without the phenanthrene nucleus. *Nature* 1936, *137*, 996–996.

[36] Gore, A. C. *Endocrine Disturbing Chemicals-Contemporary Endocrinology*, Humana Press, Totowa, NJ 2007, 100–125.

[37] O'Connor, J. C., Chapin, R. E., Critical evaluation of observed adverse effects of endocrine active substances on reproduction and development, the immune system, and the nervous system. *Pure. Appl. Chem.* 2003, *75*, 2099–2123.

[38] Okada, H., Tokunaga, T., Liu, X., Takayanagi, S. et al., Direct evidence revealing structural elements essential for the high binding ability of bisphenol A to human estrogen-related receptor-γ. *Environ. Health. Persp.* 2008, *116*, 32–38.

[39] Vom Saal, F. S., Myers, J. P., Bisphenol A and risk of metabolic disorders. *J. Am. Med. Assn.* 2008, *300*, 1353–1355.

[40] Vom Saal, F. S., Hughes, C., An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. *Environ. Health. Persp.* 2005, *113*, 926–933.

[41] Lee, H., Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill Publishing Company, NY 1967, pp. 4.1–4.70.

[42] Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Yamamoto, N., Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols-Part 2. *Carb. Pol.* 1996, *31*, 193–204.

[43] López, O. V., Lecot, C. J., Zaritzky, N. E., García, M. A., Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. *J. Food Eng.* 2011, *105*, 254–263.

[44] Ionescu, M., Petrovic, Z. S., Phenolation of vegetable oils. *J. Serb. Chem. Soc.* 2011, *76*, 591–606.

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[45] Pchelka, B. K., Loupy, A., Petit, A., Improvement and simplification of synthesis of 3-aryloxy-1,2-epoxypropanes using solvent-free conditions and microwave irradiations. Relation with medium effects and reaction mechanism. *Tetrahedron* 2006, *62*, 10968–10979.

[46] Sachinvala, N. D., Winsor, D. L., Menescal, R. K., Ganjian, I. et al., Sucrose-based epoxy monomers and their reactions with diethylenetriamine. *J. Pol. Sci. Part A Pol. Chem.* 1998, *36*, 2397–2413.

[47] Won, Y. G., Galy, J., Gérard, J. F., Pascault, J. P. et al., Internal antiplasticization in copolymer and terpolymer networks based on diepoxides, diamines and monoamines. *Polymer* 1990, *31*, 1787–1792.

[48] Pan, X., Sengupta, P., Webster, D. C., High biobased content epoxy-anhydride thermosets from epoxidized sucrose esters of fatty acids. *Biomacromolecules* 2011, *12*, 2416–2428.

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

c) Complément de la publication

Suite à la parution de cette publication, d'autres caractérisations ont été effectuées sur ce produit commercial afin de compléter son analyse. En effet, il nous est apparu nécessaire tout d'abord d'effectuer l'analyse élémentaire de ce produit, notamment pour mesurer le taux de chlore présent dans le produit et mesurer plus précisément le nombre d'époxy ouverts. Puis, la fonctionnalité époxy du cardanol NC-514® est mesurée dans la publication (f = 1,32) selon la masse molaire de la structure chimique définie sur la fiche technique du fournisseur (Figure III- 9). Cette structure chimique étant fausse nous avons réalisé une analyse par chromatographie d'exclusion stérique triple détection afin de mesurer la masse molaire exacte de notre produit, et mesurer de nouveau la fonctionnalité époxy exacte du produit NC-514®.

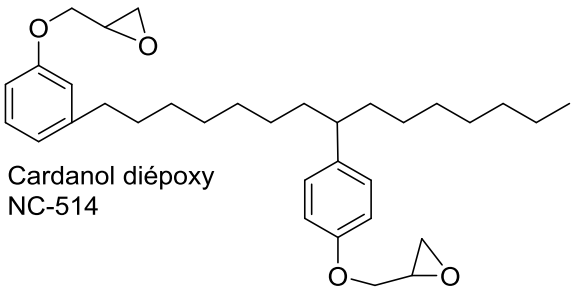


Figure III- 9 : Structure chimique du cardanol diépoxy NC-514 donnée sur la fiche technique de Cardolite

Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer le pourcentage des éléments chimiques qui constituent un composé, selon différentes méthodes. L'analyse élémentaire du cardanol diépoxy NC-514® a été effectuée afin principalement de mesurer le taux de chlore et quantifier le nombre d'époxy ouverts.

Le Tableau III- 1 représente les résultats de dosage des éléments suivants : Chlore (Cl), Carbone (C), Oxygène (O) et Hydrogène (H).

Tableau III- 1 : Résultats de l'analyse élémentaire du cardanol époxy NC-514®

Eléments chimiques	%
Cl	1,11
C	77,1
H	9,15
O	12,04

En considérant une molécule idéale du NC-514® comme établie dans la publication et représentée sur la Figure III- 10, la masse molaire du NC-514® est de : $M_{NC-514} = 737 + 43\ y + 79{,}45\ x$

Avec 737 la masse molaire de la structure fixe (3 cycles aromatiques et 2 chaînes grasses), y le nombre d'époxy par molécule avec 43 la masse molaire d'un époxy et enfin x le nombre d'époxy ouverts avec 79,45 la masse molaire de l'époxy ouvert.

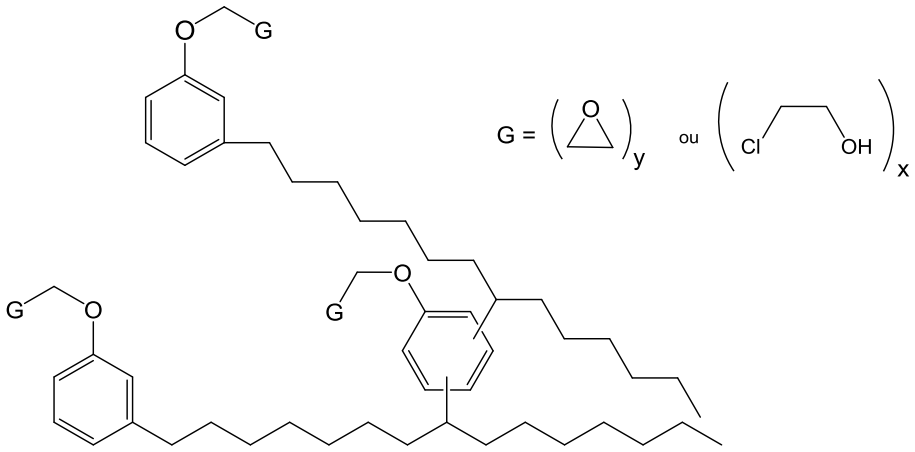


Figure III- 10 : Structure chimique du NC-514® idéalisée

On peut ensuite établir une équation déterminant le nombre d'éléments par molécule pour chaque élément dosé :

Chlore Cl → x

Carbone C → 51 + 2y +2x

Hydrogène H → 77 + 3y +4x

Oxygène O → 3 + y + x

En considérant à présent que x + y vaut 3, on fait varier les valeurs de x et y afin d'obtenir le pourcentage de chlore obtenu lors de l'analyse élémentaire. Les résultats de ces calculs donnent une valeur de x = 0,275 et une valeur de y = 2,725. Ce qui nous donne une masse molaire de 876 g/mol.

Avec cette analyse élémentaire, et en considérant une structure chimique idéalisée mais plus réelle que celle représentée par le fournisseur (Figure III- 9) nous avons déterminé une fonctionnalité époxy d'environ 2,7 et environ 0,3 fonction époxy ouverte, soit 10 % des époxy sont ouverts.

Chromatographie d'exclusion stérique (CES) triple détection

Contrairement à la chromatographie d'exclusion stérique (CES) classique utilisée dans la publication et qui permet de mesurer une masse molaire relative puisque l'on utilise des polymères standards tels que des marqueurs de masse molaire, la triple détection quant à elle permet de mesurer la masse molaire exacte de notre polymère. En effet, deux autres détecteurs sont ajoutés au détecteur de concentration : un détecteur de

diffusion de lumière (statique) et un viscosimètre. Chaque détecteur apporte une information indépendante qui est exploitée en Triple Détection pour déterminer avec exactitude la masse molaire, la taille moléculaire et la viscosité intrinsèque sur toute la distribution du polymère.

Le cardanol diépoxy NC-514® est donc analysé par chromatographie d'exclusion stérique triple détection avec plusieurs échantillons de différentes concentrations (1, 2, 4, 6, 10 mg/mL). La Figure III- 11 représente un exemple des courbes obtenues, celle-ci est la courbe du signal du capteur d'indice de réfraction (RI) de NC-514® dans THF à une concentration exacte de 10,2 mg/mL.
Suite à plusieurs calculs, la masse molaire obtenue est de **1059 g/mol** pour un degré de polymérisation de **2,3**.
Cette valeur est très proche de celle trouvée dans la publication par CES classique et qui était de 1029 g/mol pour un degré de polymérisation de 2,16. La masse molaire exacte mesurée est environ le double de celle annoncée sur la fiche technique de l'industriel.

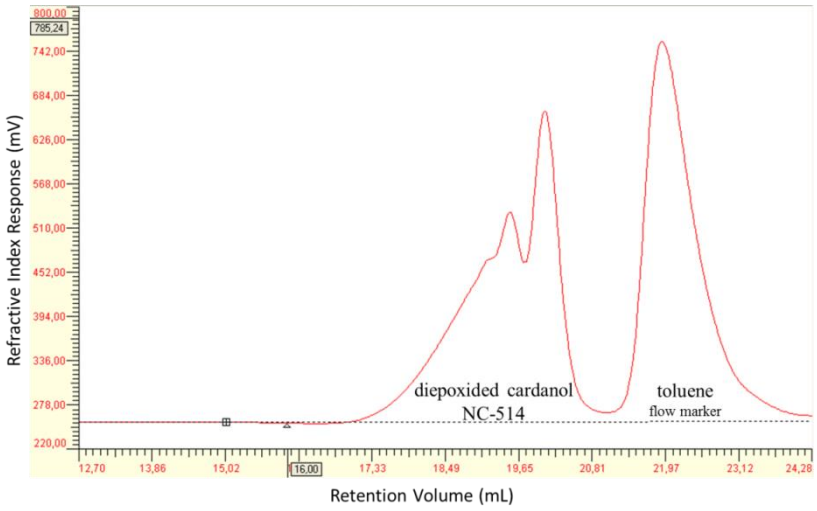


Figure III- 11 : Courbe triple détection (détection RI) de NC-514® dans THF, concentration de 10,2 mg/mL

Analyse par spectroscopie RMN ^{1}H

Revenons à présent sur le calcul du nombre de fonctions époxy déterminé par spectroscopie RMN ^{1}H. Dans la publication, nous avons mesuré le nombre d'époxy par molécule en considérant le ratio de l'intégration des signaux correspondant aux protons n des époxy à 3,3 ppm, soit 6,2 pour 1 proton, avec l'intégration des signaux attribués aux 3 protons du groupement méthyle, soit 14 pour 3 protons. Ce qui donne 1,32 fonctions époxy par molécule. Or, si l'on prend la structure chimique représentée sur la Figure III- 10, l'intégration du groupement méthyle intègre pour maintenant 6 protons, soit (6,2/14) x (6/1) = 2,66. Nous avons donc par ce calcul mesuré une fonctionnalité en époxy d'environ 2,7, ce qui se rapproche de la valeur déterminée par l'analyse élémentaire.

Conclusion

Par ce complément d'analyse nous avons confirmé que le cardanol époxy commercial NC-514® de chez Cardolite était bien un mélange d'oligomères, grâce notamment à la mesure de la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique triple détection et de son degré de polymérisation. Nous avons également confirmé la présence de fonctions époxy ouvertes, grâce à l'analyse élémentaire qui montre bien la présence de chlore.

En ce qui concerne la fonctionnalité époxy du produit NC514®, celle-ci a été réévaluée en considérant une molécule idéale plus exacte que celle donnée par le fournisseur. Il en résulte une fonctionnalité plutôt proche de 2,7 au lieu de 1,32 écrit dans la publication. Cette valeur semble plus exacte puisque l'on obtient par la suite de bons matériaux réticulés. Cela est moins évident avec un prépolymère époxy de fonctionnalité inférieure à 2.

II.2. Méthacrylation de cardanol époxy et synthèse de matériaux VE

a) Résumé de la publication

De nouvelles résines thermodurcissables vinylester (VE) ont été formulées à partir de cardanol. En effet, un prépolymère vinylester à base de cardanol est synthétisé en faisant réagir un cardanol diépoxy commercial avec de l'acide méthacrylique. Ce prépolymère VE à base de cardanol est polymérisé par polymérisation radicalaire, afin d'obtenir des matériaux thermodurcissables, avec différents monomères utilisés comme diluants réactifs, tels que le styrène (ST), l'isobornyl méthacrylate (IBOMA), le dibutyl itconate (DBI), le butanediol diméthacrylate (BDDMA) et l'hexanediol diméthacrylate (HDDMA). Les matériaux vinylester obtenus sont ensuite caractérisés par analyses ATG, DSC et DMA et comparés à des matériaux VE à base de Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA). Ces matériaux VE à base de cardanol présentent des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes pour l'élaboration de matériaux composites. La valeur de T*g* est de 86 °C avec 40 % en masse de styrène et de 116 °C avec 40 % en masse d'IBOMA. La valeur de T*g* diminue d'environ 70 °C par comparaison aux matériaux VE à base de DGEBA, tandis qu'avec des matériaux VE à base d'huile, la valeur de la Tg est d'environ 150 °C inférieure par rapport aux matériaux VE à base de DGEBA. Le cardanol est donc un meilleur candidat que les huiles pour obtenir des matériaux composites, comme on pouvait s'y attendre du fait de la présence du groupement aromatique dans le cardanol.

b) Publication : Synthesis and characterization of novel vinylester prepolymers from cardanol

Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2014, *116*, 0000–0000

Research Article

Synthesis and characterization of novel vinylester prepolymers from cardanol

Fanny Jaillet[1, 2], Hélène Nouailhas[1], Rémi Auvergne[2], Amédée Ratsimihety[2], Bernard Boutevin[2] and Sylvain Caillol[2]

[1] Innobat, Cap Alpha, Avenue de l'Europe, Clapiers, France
[2] UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Institut Charles Gerhardt Montpellier, Montpellier, France

A novel thermosetting vinylester (VE) resin was prepared form cardanol, coming from cashew nut shell liquid (CNSL), a renewable resource and waste of the cashew industry. A VE cardanol-based prepolymer was synthesized by reacting commercial cardanol diepoxy and methacrylic acid. The VE cardanol-based prepolymer was polymerized by free radical polymerization to yield a thermoset resin with different monomers used as reactive diluents such as styrene (ST), isobornyl methacrylate (IBOMA), dibutyl itaconate (DBI), butanediol dimethacrylate (BDDMA), and hexanediol dimethacrylate (HDDMA). The resulting VE resin was characterized by TGA, DSC, and DMA analyses and compared to diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)-based VE resin. Cardanol-based VE resins exhibit interesting mechanical and thermal properties for composite materials. The T_g value is 86°C with 40% by mass of ST and 116°C with 40% by mass of IBOMA. Around 70°C of T_g are lost compared to DGEBA-based VE resin, whereas with an oil-based VE resin the loss of T_g value is around 150°C.

Practical application: The acrylated cardanol-based monomer described in this contribution, that is, acrylated cardanol from CNSL, provided new biobased aromatic building blocks for further free radical polymerizations with various reactive diluents. The obtained VE materials are partially biobased and may be used as binders in composite applications.

Keywords: Acrylate / Cardanol / CNSL / Thermal properties / Vinylester resins

Received: December 9, 2013 / Revised: March 10, 2014 / Accepted: March 14, 2014

DOI: 10.1002/ejlt.201300487

Additional supporting information may be found in the online version of this article at http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201300487

1 Introduction

Vinylester (VE) resins are one important class of thermosetting resins that combine the chemical, mechanical, and thermal properties of epoxy resins with the rapid cure as in the case of unsaturated polyester resins (UP). Thus, VE resins are used for various industrial applications such as surface coatings, adhesives, printed circuit board coatings, radiation curable inks, spherical lens materials, and composite [1–7]. From structural point of view, VE prepolymers consist in the addition products between epoxy precursor and unsaturated monocarboxylic acid [1–3]. Currently, several ranges of VE prepolymers are commercially available. In theory, there are a multitude of possible combinations of VEs. In practice, the necessary compromise between the physical properties, chemical resistance, and economic considerations, greatly limits the choice of raw materials. Epoxy precursors most commonly used in the synthesis of VE prepolymers are diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and epoxidized novolac.

By means of the two terminal reactive double bonds, VE prepolymers can easily form cross-linked network structures by a free-radical polymerization mechanism, with

Correspondence: Dr. Sylvain Caillol, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Institut Charles Gerhardt Montpellier, Equipe I.A.M., 8, Rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France
E-mail: sylvain.caillol@enscm.fr
Fax: +33 467147220

Abbreviations: :BDDMA, butanediol dimethacrylate; **CNSL,** cashew nut shell liquid; **DBI,** dibutyl itaconate; **DGEBA,** diglycidyl ether of bisphenol A; **DMA,** dynamic mechanical analyses; **HDDMA,** hexanediol dimethacrylate; **IBOMA,** isobornyl methacrylate; **ST,** styrene; **TGA,** thermogravimetric analysis; **VE,** vinylester

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

or without other comonomers. Due to the high viscosity of VE prepolymers, it is necessary to add some reactive diluents such as vinyl monomers, viz., styrene (ST), α-methyl ST, acrylates, and methacrylates [8–11]. These reactive diluents take part in the curing reactions and copolymerize with VE prepolymers [9]. The need to reduce the use of petrochemical derived monomers in the manufacture of polymers is evident as a result of the escalating cost and the high rate of depletion of the petrochemical-derived stocks. This requires the investigation and use of natural and renewable resources, which can serve as alternative feedstocks of monomers for the polymer industry, which was already extensively described [12–18].

Currently, there are very few industrial and from renewable resources polyepoxy reactants available. Indeed, the first products are epoxidized vegetable oils: soybean oil, linseed oil, castor oil, etc. [19–25]. The second industrial product is the epoxidized cardanol, a good alternative to petrochemically derived phenols.

Cardanol, a non-edible by-product, is a phenolic derivative obtained by distilling the "cashew nut shell liquid" (CNSL), of which the total production approaches one million tons annually [26]. In its natural form, the crude CNSL is essentially a mixture of different unsaturated long-chain phenols [27–29]. The result after thermal treatments is an industrial grade cardanol, in the form of a yellow oil containing cardanol (about 90%) [28–30]. The side chain of this phenol derivative can be saturated, mono-, bi-, or tri-olefinic with the double bonds, respectively in position (8), (8, 11), or (8, 11, 14) with an average value of two double bonds per molecule [31, 32] (Fig. 1). Cardanol was already extensively studied for material synthesis, particularly by Wadgaonkar et al. [33, 34].

The large availability of cardanol in tropical areas could be the exploited for the synthesis of thermosetting matrices for composites, taking advantage of its low cost. The potential applications of such matrices, in competition with polyester, epoxy, or VE resins, are related to the processability and the performances that could be achieved. Cardanol has considerably drawn the attention of many researchers for the production of phenolic resins under different sets of conditions to form both base-catalyzed resoles and acid-catalyzed novolacs [26, 35–38]. In general, polymers from cardanol are prepared either by condensation with active hydrogen containing compounds, such as formaldehyde to give polymers similar to phenol–formaldehyde resins, or by chain-growth polymerization through the insaturations in the side chain using acid catalysts or functionalization at the hydroxyl group and subsequently oligomerization to get functionalized prepolymer. The cardanol-based novolac-type phenolic resins may be modified by epoxidation reaction with epichlorohydrin to enhance the performance of such resins in various fields [38–40].

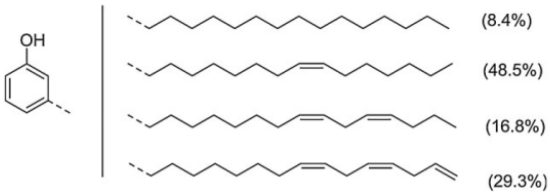


Figure 1. Structure of cardanol.

Several publications from Sultania et al. are related to the synthesis of VE resins from cardanol [35, 41, 42]. First, a cardanol-based novolac precursor was synthesized from cardanol and formaldehyde [35, 43, 44]. Then, the epoxidation of the cardanol-based novolac precursor is conducted with epichlorhydrin [35, 41, 44]. Finally, a cardanol-based VE prepolymer is obtained by reaction of the cardanol-based epoxy novolac and methacrylic acid in the presence of triphenyl phosphine (TPP) and hydroquinone [41, 42] (Scheme 1). Crosslinking of the cardanol-based VE prepolymer is performed with ST and benzoyl peroxide (weight ratio 10/4/0.2). The major problem facing this work is the use of formaldehyde for the synthesis of cardanol-based VE resins since formaldehyde is carcinogenic (cat 2) and thus its industrial use in future years may be banned.

Among the available literature on the synthesis of VE resins from renewable resources, few refer to aromatic monomers, and particularly cardanol. Indeed, some publications deal with prepolymers from glucose derivatives such as isosorbide [45–47], from wood derivatives such as furan [48], and extracted from plants such as phloroglucinol and vanillin [49, 50]. However, several publications concern acrylated vegetable oils used as reactive diluents of VE resins [51–53], or used as VE prepolymers [19–25]. The glass transition temperature T_g of acrylated triglycerides is a function of the level of acrylation of triglyceride-based polymers. For a acrylated triglyceride/ST material, La Scala [24] measured a T_g by DMA from −40 to 80°C according to an acrylates level from 0.5 to 6 per triglyceride, respectively. As discussed above, few researches focused on the functionalization of cardanol to produce VE biobased resins from cardanol-based novolac epoxy precursors that are available [41, 42].

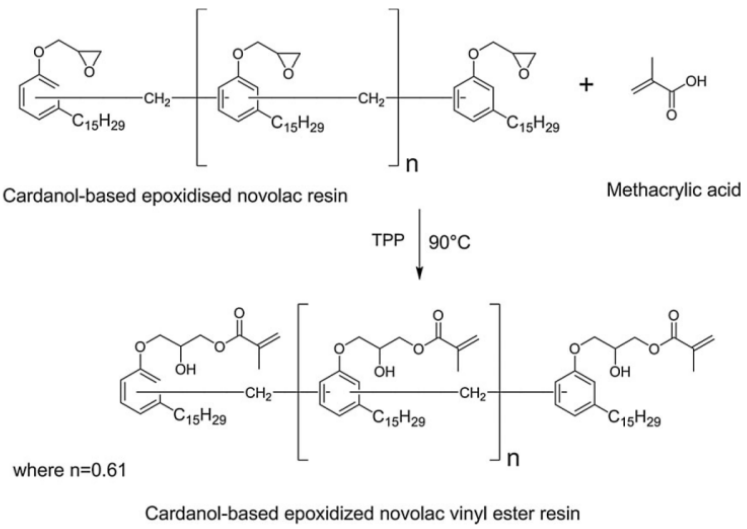
This study is actually oriented to respond to this lack and the present paper reports the synthesis, formulation, and thermal characterization of a cardanol-based VE resin from a commercial diepoxidized cardanol suitable for obtaining composite materials.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Cardanol diepoxy NC-514 (epoxy equivalent weight given by then supplier (EEW = 400g/eq) was obtained from Cardolite and used as supplied. Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA)

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



Scheme 1. Synthesis of cardanol-based novolac VE resin.

(Epotec YD127) (EEW given by the supplier = 180–187 g/eq, calculated epoxy functionality = 2) was obtained from Aditya Birla Chemicals (Thailand) and used as received. Methacrylic acid (contains 250 ppm MEHQ as inhibitor, 99%), ST (≥99%), 1,4-butanediol dimethacrylate (BDDMA) (contains 200–300 ppm MEHQ as inhibitor, 95%), 1,6-hexanediol dimethacrylate (HDDMA) (contains 100 ppm hydroquinone as inhibitor, ≥90%), isobornyl methacrylate (IBOMA) (technical grade), divinylbenzene (technical grade), dibutyl itaconate (DBI) (96%), triphenylphosphine (TPP) (≥98.5%), hydroquinone (≥99%), and tetrahydrofuran (THF) (contains 250 ppm BHT as inhibitor, ≥99.9%) were purchased from Sigma–Aldrich and used as received.

2.2 Synthesis of VE prepolymers

Cardanol-based VE prepolymer was synthesized by the reaction between cardanol diepoxy and methacrylic acid (MA). VE prepolymer was obtained using the following procedure: epoxidized cardanol (20 g, 0.043 mol), methacrylic acid (11 g, 0.13 mol), TPP as a catalyst [54] (1% by weight of the resin), and hydroquinone as inhibitor (0.25% by weight of the resin) were mixed in a round bottom flask equipped with a mechanical stirrer and a thermometer. The system was heated at 80°C under stirring for about 20 h.

In order to remove the unreacted MA, the prepared prepolymer was dissolved in chloroform and treated with potassium carbonate (K_2CO_3), stirring for 2–3 h at 30°C.

MA in the form of an acid salt was extracted by water and chloroform was evaporated under vacuum at RT. The prepolymer cardanol epoxy methacrylate vinylester (CMAVE) was a viscous yellow–brown product.

DGEBA-based VE prepolymer was synthesized by the same way of reaction with the following quantities: DGEBA (20 g, 0.054 mol), methacrylic acid (14 g, 0.16 mol), TPP (1% by weight of the resin), and hydroquinone (0.25% by weight of the resin). The prepolymer bisphenol A epoxy methacrylate vinylester (BMAVE) was a viscous pale yellow product.

2.3 Curing of VE prepolymers

CMAVE was blended with ST (or IBOMA, or DBI, or BDDMA, or HDDMA), and BMAVE was blended with ST (or IBOMA, or DBI, or BDDMA, or HDDMA) to form VE resins, so that their compositions consisted of 60 wt% prepolymers (CMAVE or BMAVE) and 40 wt% reactive diluents (ST, IBOMA, DBI, BDDMA, or HDDMA). Free radical polymerization was initiated with 3% *tert*-butyl peroxybenzoate (Trigonox C). The mixture was poured into an aluminium mold and allowed to cure 12 h at 120°C and 2 h at 150°C.

2.4 Measurements

2.4.1 NMR spectroscopic analysis

Proton NMR (^{1}H NMR) spectra were recorded on a Bruker AC 400 NMR spectrometer operating at 400 MHz at RT with deuterated acetone as solvent. The chemical shifts were reported in ppm relative to tetramethylsilane as internal standard.

The average number of methacrylate units in the cardanol-based VE prepolymer CMAVE was calculated from the integration of the methylene protons of methacrylate end group *k* (I*k*) and *l* (I*l*) at 6.1 and 5.6 ppm, respectively (2H) and the integration of the methyl protons of the end of the aliphatic chain *a* (I*a*) at 0.85 ppm (3H) of the ^{1}H NMR spectrum.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

The functionality F of cardanol-based VE prepolymer is calculated by the following equation:

$$F = \frac{(\mathrm{I}k + \mathrm{I}l)}{\mathrm{I}a} \times \frac{\text{number of methyl protons of methacrylate end group}}{\text{number of methylene protons of methacrylate end group}}$$

The average number of methacrylate units in the DGEBA-based VE prepolymer BMAVE was calculated from the integration of the methylene protons of methacrylate end group k (Ik) and l (Il) at 6.15 and 5.6 ppm, respectively (2H) and the integration of the aromatic protons b and c (Iaro) at 7.1 and 6.8 ppm, respectively (8H) of the ^{1}H NMR spectrum.

The functionality F of DGEBA-based VE prepolymer is calculated by the following equation where n is the degree of polymerization of DGEBA equal to 0.105:

$$F = \frac{(\mathrm{I}k + \mathrm{I}l)}{\mathrm{Iaro}} \times \frac{\text{number of aromatic protons } (n+1)}{\text{number of methylene protons of methacrylated end group}}$$

2.4.2 DSC analysis

DSC thermograms were recorded using a Netzsch DSC200 calorimeter under nitrogen atmosphere. Cell constant calibration was performed using indium, n-octodecane and n-octane standards. Nitrogen was used as the purge gas. Samples (10–15 mg) were sealed in hermetic aluminium pans. For each sample, two temperature ramps were performed to determine the glass transition temperature (T_g). A first temperature scan from −10 to 200°C at a heating rate of 20°C/min was performed to eliminate residual solvent, to homogenize samples and to verify the complete crosslinking of the system. Incomplete crosslinking results in the apparition of a large exothermic peak even more pronounced as crosslinking is incomplete. The second temperature scan was performed from −10 to 200°C at 20°C/min. The T_g value was determined during this second temperature scan.

2.4.3 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric behaviors of various cured thermosets were studied using a Thermogravimetric Analyser Q50 from TA Instrument. The initial weight of each sample tested was approximately 5 mg. Each sample was heated from ambient temperature to 600°C at a heating rate of 10°C/min under nitrogen flow (60 mL/min). Temperatures of 5% ($T_{5\%}$) and 30% ($T_{30\%}$) weight loss and maximum degradation temperature (T_{dmax}) were then recorded for various cured resins.

2.4.4 DMA

Dynamic mechanical analyses (DMA) were carried out on a Metravib DMA 25 instrument. The DMA samples had a rectangular geometry (length: 10 mm, width: 7 mm, thickness: 3 mm). Uniaxial stretching of samples were performed while heating at a rate of 3°C/min from 20 to 200°C, keeping frequency at 1 Hz (viscoelastic region) and strain at 0.01%. The storage modulus (E'), loss modulus (E''), and $\tan\delta$ curves as a function of temperature were recorded and analyzed using the software Dynatest 6.8. E' is related to the mechanical energy stored per cycle when the sample is subjected to a deformation and it is the elastic response of the material. E'' is the viscous response and it is related to the dissipated energy as heat per cycle when the sample is deformed. Loss factor is defined as $\tan\delta = E''/E'$, δ being the angle between the in-phase and out-of-phase components of the modulus in the cyclic motion. Temperatures of the relaxation processes associated with glass transition temperatures were determined through the inflexion point of the storage modulus E' curve as well as the maximum peak in both the loss modulus E'' and $\tan\delta$ curves. The cross link density (ν_e) is calculated by the following equation, theory of rubber elasticity, where E' is the storage modulus of thermoset in the rubbery plateau region, R is the gas constant and T is the absolute temperature.

$$E' = 3\nu_e \mathrm{RT}$$

2.4.5 Insoluble part measurements

Insoluble part measurements of the networks were carried out using THF as the diffusing agent. Three bars samples of the cured VE resins were cut, weighed (W_d), and immersed in THF for 24 h. The samples were then swollen with solvent. Swollen bars were dried in a ventilated oven at 60°C for 48 h. Then, the bars were weighted (W_{do}). The insoluble part is given by the following equation:

$$\text{Insoluble part}\,(\%) = (W_{do}/W_d) \times 100$$

3 Results and discussion

3.1 Cardanol epoxy characterization

The structure of cardanol diepoxy NC-514 was extensively investigated in a previous paper from our team using ^{1}H and ^{13}C NMR, SEC and titration [29]. It was shown that NC-514 only contain saturated and mono-olefinic chains with a composition, respectively of 95% saturated chains and 5% mono-olefinic chains. ^{1}H NMR calculations allow determining a functionality of 1.32 epoxy group per molecule. It was

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

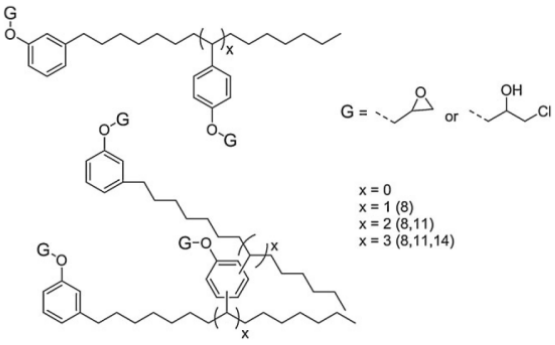


Figure 2. Proposed chemical structure of cardanol NC-514.

also demonstrated that NC-514 has a macromolecular structure: the experimental molar mass of NC-514 is 1029 g/mol, that is, far higher than the idealized molar mass of about 460 g/mol with a polydispersity index of 2.16. The likely chemical structure of NC-514 after extensive characterization including ^{1}H NMR and ^{13}C NMR experiments, chemical titration and SEC analysis is proposed in Fig. 2. The phenol derivative, respectively in position (8), (8, 11), or (8, 11, 14).

3.1.1 Synthesis of cardanol and DGEBA-based VE prepolymers

Numerous patents and publications report the synthesis of VE prepolymers by the addition of unsaturated compounds containing carboxylic acid, mainly (meth)-acrylic acid on an epoxy precursor [55–64]. Generally, this reaction is catalyzed by tertiary amines, phosphines, alkyl, or onium salts. Sandner et al. [65] show that the triphenylphosphine (TPP) is the most effective catalyst for this reaction. For a conversion of 90–95%, the typical reaction conditions vary between 80 and 120°C during 4–6 h under nitrogen. Hydroquinone is usually used as inhibitor to prevent the polymerization of the resin and to ensure good shelf life.

The esterification reaction of cardanol diepoxy (NC-514) was carried out with methacrylic acid using TPP as catalyst and hydroquinone as inhibitor at 80°C, as shown in Scheme 2 to form cardanol methacrylated VE prepolymer (CMAVE).

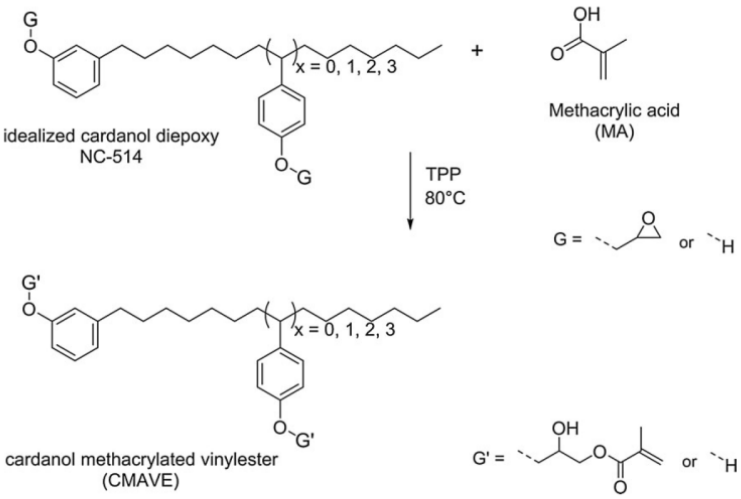
The esterification reaction of DGEBA (Epotec) was carried out with MA following the same reaction conditions in order to compare their properties and as model compounds for the characterization.

3.2 Characterization of cardanol and DGEBA based VE prepolymers

The DGEBA methacrylated VE prepolymer (BMAVE) and cardanol methacrylated VE prepolymer (CMAVE) were characterized by ^{1}H NMR spectroscopy. The presence of the k and l signals corresponding to the methylene protons of methacrylate end group (respectively at 6.15 and 5.6 ppm) and the *m* signal corresponding to the methyl protons of methacrylate end groups (at 1.9 ppm, 3H) revealed the methacrylation reaction (Fig. S1 for BMAVE and Fig. 3 for CMAVE).

Methacrylate functionality of BMAVE can be calculated from the signals *k* and *l* as described in the experimental section using the following equation:

$$F = \frac{(\mathrm{I}k + \mathrm{I}l)}{\mathrm{Iaro}} \times \frac{\text{number of aromatic protons}\,(n+1)}{\text{number of methylene protons}} = \frac{(18 + 18.2)}{(40 + 40.1)} \times \frac{8(0.105 + 1)}{2} = 1.99$$



Scheme 2. Synthesis of cardanol (idealized structure) methacrylated VE prepolymer.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

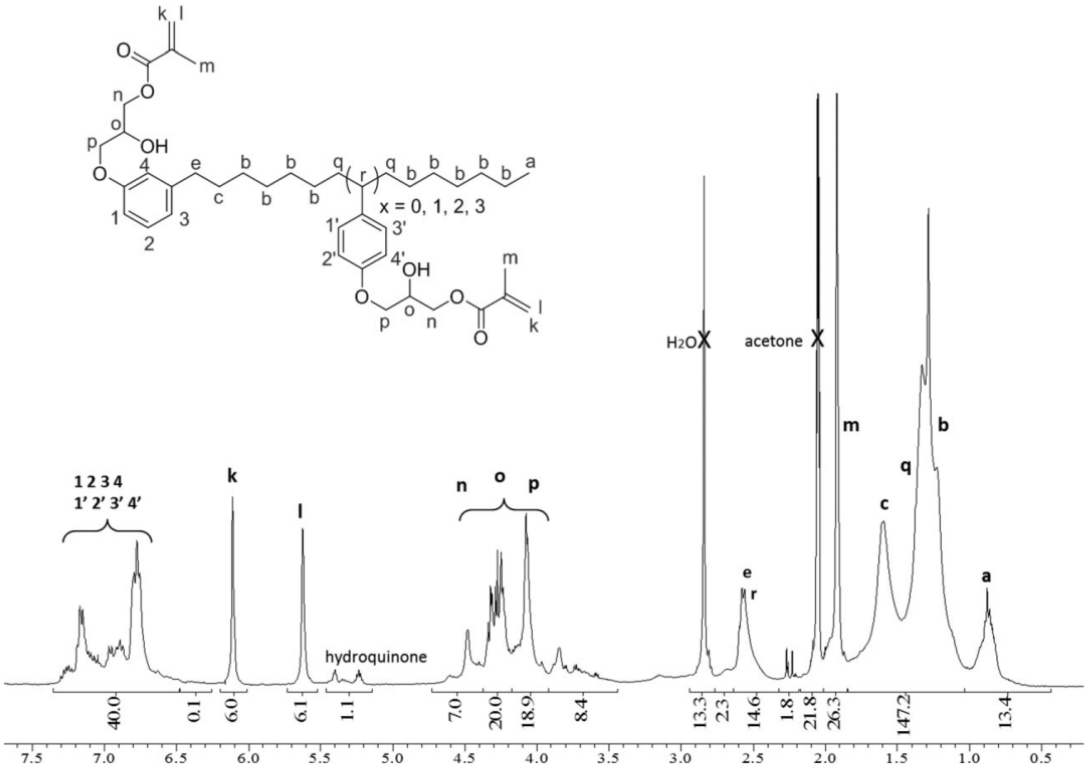


Figure 3. ^{1}H NMR spectrum of methacrylated cardanol VE prepolymer (CMAVE) in deuterated acetone.

Methacrylate functionality of BMAVE was found to be close to 2 thus an epoxy conversion rate equal to 100%.

Figure 3 shows the ^{1}H NMR spectra of CMAVE in deuterated acetone.

Methacrylate functionality of CMAVE can be calculated from the signals k and l as described in the experimental section using the following equation:

$$F = \frac{(\mathrm{I}k + \mathrm{I}l)}{\mathrm{I}a} \times \frac{\text{number of methyl protons}}{\text{number of methylene protons}} = \frac{(6.0 + 6.1)}{13.4} \times \frac{3}{2} = 1.35$$

Methacrylate functionality of CMAVE was found to be 1.35 that means an epoxy conversion rate of 100% as epoxy functionality of NC514 was found to be 1.32.

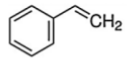
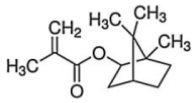
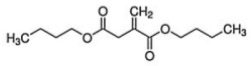
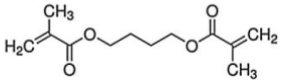
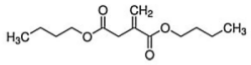
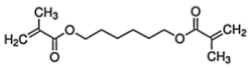
3.3 Characterization of the cured VE resin

VE resins are obtained from a VE prepolymer and a copolymerizable monomer, called reactive diluent. The monomer plays a dual role as a solvent for the resin on the one hand, lowering the viscosity, and as a reactive monomer on the other hand, allowing crosslinking of the resin and curing. ST is the most widely used reactive diluent in the formulation of VE resins. ST is not classified as carcinogenic according to the EU but the International Agency for Research on Cancer (IARC) stated that ST is possibly carcinogenic to humans (Group 2B). Due to the potential toxicity of ST, others reactive diluents were tested (Table 1). In addition to their lower toxicity, IBOMA, DBI, 1,4-BDDMA, and 1,6-HDDMA have much lower vapor pressures than ST.

The cardanol-based VE prepolymer CMAVE and the DGEBA-based VE prepolymer BMAVE prepared as described earlier, were diluted in a reactive diluent (40% ST, IBOMA, DBI, BDDMA, or HDDMA) and cured 12 h at 120°C and 2 h at 150°C using 3% of *tert*-butyl peroxybenzoate (Trigonox C) as initiator to form VE resins: the cardanol-based methacrylated VE resins CMAVE/ST, CMAVE/IBOMA, CMAVE/DBI, CMAVE/BDDMA and CMAVE/HDDMA, and the DGEBA-based methacrylated VE resins BMAVE/ST, BMAVE/IBOMA, BMAVE/DBI, BMAVE/BDDMA, and BMAVE/HDDMA. There is no difference of crosslinking rate observed between VE resins with ST and the others reactive diluent. Each VE resins have a gel time around 30 min.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Table 1. Structure and vapor pressure of the reactive diluents

	Structure	Vapor pressure at 25°C (Pa)
Styrene		666
IBOMA		1.4
DBI		1.0
BDDMA	 	2.5
HDDMA		0.6

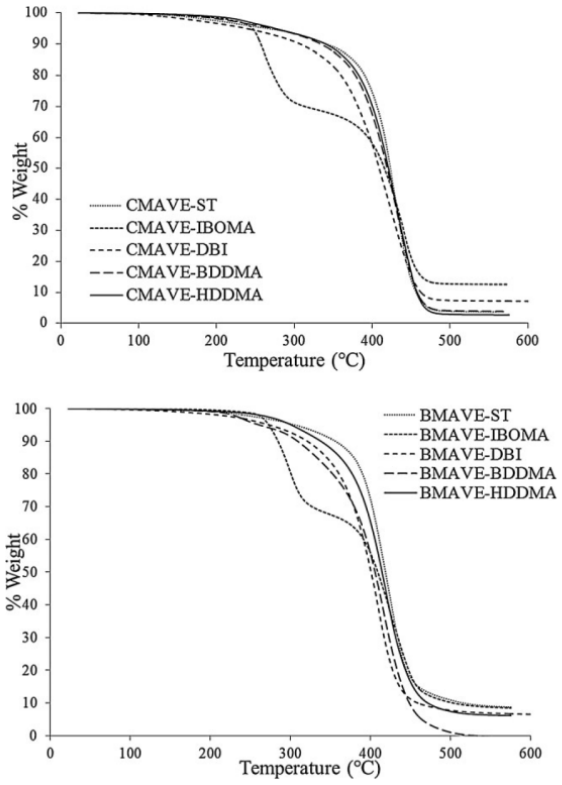


Figure 4. TGA traces of cardanol and DGEBA-based VE resins under nitrogen atmosphere.

3.4 Thermal analysis

3.4.1 Thermogravimetric analysis

The VE resins were evaluated for thermal stability under nitrogen atmosphere by TGA. The thermogravimetric curves obtained for samples DGEBA-based VE resins and cardanol-based VE resins have been shown in Fig. 4.

Thermal stability factors such as the temperature of 5% weight loss ($T_{5\%}$), the temperature of 30% weight loss ($T_{30\%}$), the temperature of maximum decomposition rate (T_{dmax}), and the char yield at 600°C ($Char_{600}$) are noted from TGA traces (Table S2).

Each resin was stable up to 250°C and started losing weight above this temperature. Rapid decomposition was then observed in the temperature range of 400°C and almost total volatilization of the sample was occurred around 500°C (Table S2). The TGA curves of cardanol-based VE resins with ST, DBI, BDDMA, and HDDMA showed only one-step mass loss corresponding to a single thermal degradation process, which occurred at a maximum temperature around 430°C. In addition, the replacement of ST by DBI, BDDMA, or HDDMA as reactive diluent did not result in any appreciable change of the thermal resistance of the cardanol-based VE resins, indicating that these reactive diluents did not affect significantly the thermal degradation of the final resin. On the contrary, when ST is replaced by IBOMA, a two-step degradation is observed the first at 260°C and the second around 440°C. The first degradation corresponding to a weight loss of about 30% is attributed to the loss of isobornyl fragment by ester scission. Indeed, the isobornyl fragment represents about 70% by weight of IBOMA and about 30% by weight of CMAVE/IBOMA resin. A slightly higher value of the temperature of maximum degradation $T_{dmax} = 492$°C was reported by Sultania et al. [41] for the degradation of CNEVER resin with 40% ST. This result is in agreement with the structure of phenolic resins, which are known to be very stable. The TGA curves of DGEBA-based VE resins with ST, DBI, BDDMA, and HDDMA showed also one-step mass loss. Once again, a two-step degradation is observed for BMAVE/IBOMA resin as for CMAVE/IBOMA resin.

These results showed the similar thermal stability of cardanol-based VE resins and DGEBA-based VE resins under nitrogen atmosphere. The thermal stability of VE resins with ST, BMAVE/ST, and CMAVE/ST, were evaluated under air atmosphere. The TGA curves (Fig. 5) show a same single

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

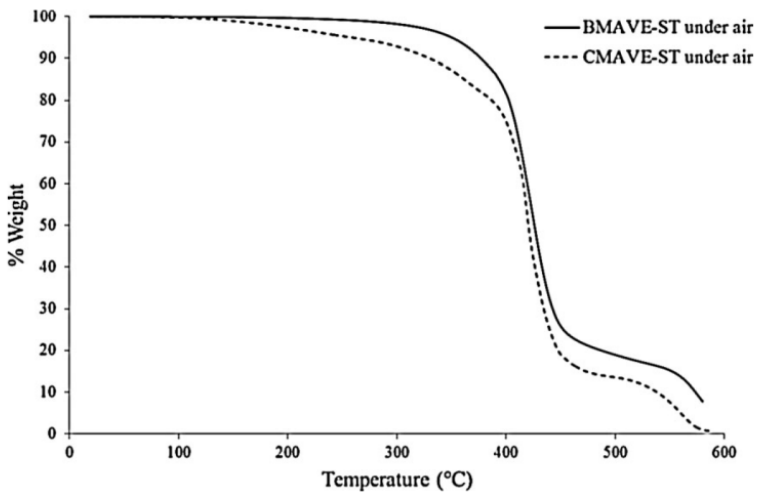


Figure 5. TGA traces of cardanol and DGEBA-based VE resins with ST under air atmosphere.

thermal degradation under air for the two samples and the thermal stability of CMAVE/ST is slightly lower than the thermal stability of BMAVE/ST.

3.5 Differential scanning calorimetry

DSC studies were performed to investigate the glass transition temperature of the cured VE resins. The DSC data and thermograms of the DGEBA-based and cardanol-based VE resins are reported, respectively in Table 2 and Fig. S3. Complete crosslinking of the DGEBA-based and cardanol-based VE resins by the cure procedure was ensure since no exothermal reticulation peak was observed during the first heating scan. In Table 2 are listed the values of glass transition temperature (T_g) of VE resins. For CMAVE/ST, CMAVE/IBOMA, and CMAVE/DBI resins, the T_g are respectively 69, 92, and 22°C. The T_g values of cardanol-based VE resins are consistent with the T_g value of cardanol-based epoxidized novolac VE resin (CNEVER) cured with ST described by Sultania et al. [41] They reported a T_g value of 70°C for CNEVER containing 40% of ST. T_g values in the range of 75–85°C have also been reported for phenolic epoxidized novolac VE resins with different ratios of ST [66]. These values 69, 92, and 22°C are much lower than the T_g of BMAVE/ST, BMAVE/IBOMA, and BMAVE/DBI resins, which are respectively 138, 154, and 101°C. Indeed, the aliphatic chain of cardanol confers higher mobility of the chains, which leads to a lower T_g. Lower T_g was obtained with DBI reactive diluent compared to ST because DBI has two aliphatic chains of four carbons on each side and no aromatic ring.

Table 2. T_g and T_α values of VE resins determined by DSC and DMA analysis

	T_g (°C)[a)]	T_α (°C)[b)]
BMAVE/ST	138	158
BMAVE/IBOMA	154	175
BMAVE/DBI	101	147
BMAVE/BDDMA	UD	Around 160
BMAVE/HDDMA	UD	Around 160
CMAVE/ST	69	86
CMAVE/IBOMA	92	116
CMAVE/DBI	22	45
CMAVE/BDDMA	UD	Around 100
CMAVE/HDDMA	UD	Around 100

[a)] T_g determined by DSC, 2nd $T°$ scan 20°C/min.
[b)] T_α determined by DMA at the peak of tan δ.

Higher T_g were obtained with IBOMA reactive diluent compared to ST because the isobornyl bis-cyclic group is much more bulky and rigid than benzene ring. The same observation was done on copolymers poly(styrene-*co*-isobornyl methacrylate): the T_g of the copolymers could be controlled in the range from 105 to 158°C by simply increasing the fraction of IBOMA in monomer feed [67]. T_g is known to increase with substituent size for rigid substituents, probably due to the increased barrier to rotation about the backbone bonds. Bulky and inflexible substituents lead to steric constraints that couple appreciably with the backbone to increase the dynamics constraints imposed on local segmental motion [68].

DSC didn't allow the determination of T_g for DGEBA-based and cardanol-based VE resins with BDDMA and HDDMA as reactive diluent. Those two reactive diluents are difunctional methacrylate on the contrary of ST, IBOMA, and DBI, which are monofunctional. As the polymerization occurs, monofunctional units as ST, IBOMA, or DBI can extend the polymeric chain without forming additional crosslinking nodes whereas difunctional units as BDDMA or HDDMA allow to

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

form new crosslinking nodes. Indeed, the multiunsaturated monomers are incorporated into the polymer as units with pendant double bonds, which favors the cyclization and the gel effect. Consequently, with a bis-unsaturated monomers, the mobility of a part of structure is low [69].

DSC analysis of DGEBA-based and cardanol-based VE resins with divinylbenzene as reactive diluent were performed to ensure that T_g determination is not possible by DSC for VE resins with difunctional reactive diluent (Fig. S4).

Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to confirm the T_g of the VE resins with ST, IBOMA, and DBI and to determine the T_g of the VE resins with BDDMA and HDDMA.

3.5.1 Dynamical mechanical analysis

Thermomechanical properties of the cured VE resins were determined using DMA. Figure 6 shows the DMA analyses of VE resins (CMAVE/ST, CMAVE/IBOMA, and BMAVE/ST, BMAVE/IBOMA) where the storage modulus (E'), loss modulus (E''), and tan δ (E''/E') are plotted as a function of temperature. DMA traces of other VE resins are plotted in Figure S5. Any of these three properties can be used to determine the temperature of the α relaxation process associated with glass transition temperature T_g of a material through the inflexion point of the storage modulus E' curve as well as the maximum peak in both the loss modulus E'' and tan δ curves [70, 71]. Glass transition, a major characteristic of materials, appears when the chains in the amorphous regions begin to coordinate large scale motions. The peak of tan δ gives an upper limit threshold of the cured resin's T_α. This method has been used to determine the T_α of the VE resins and the values are listed in Table 2.

This method resulted in BMAVE/ST, BMAVE/IBOMA, and BMAVE/DBI resins having a T_α of 158, 175, and 147°C, respectively and the CMAVE/ST, CMAVE/IBOMA, and CMAVE/DBI resins having a T_α of 86, 116, and 45°C, respectively. In the case of the VE resins based on BDDMA and HDDMA reactive diluents, tan δ form a broader peak that would give an approximate value of T_α, around 160°C for BMAVE materials and around 100°C for CMAVE materials. Lower T_α for cardanol-based VE resins compared to DGEBA-based VE resins can be explained by the chemical structure of the cardanol. Cardanol-based VE prepolymers possess a higher distance between the reactive sites due to the aliphatic chain of cardanol between the aromatic rings bearing reactive sites. Industrial VE resins typically have T_g ranging from 110 to 150°C [51]. La Scala reported a cross-linked polymer based on the copolymerization of an acrylated oil of functionality 1.32 with ST, which exhibited a T_g value about −15°C [24]. Compared to a methacrylated cardanol copolymerized with ST, there is a difference in T_g of about 100°C.

Crosslinking density was calculated from DMA analysis for the materials CMAVE/ST, CMAVE/IBOMA, BMAVE/ST, and BMAVE/IBOMA. The storage modulus E'

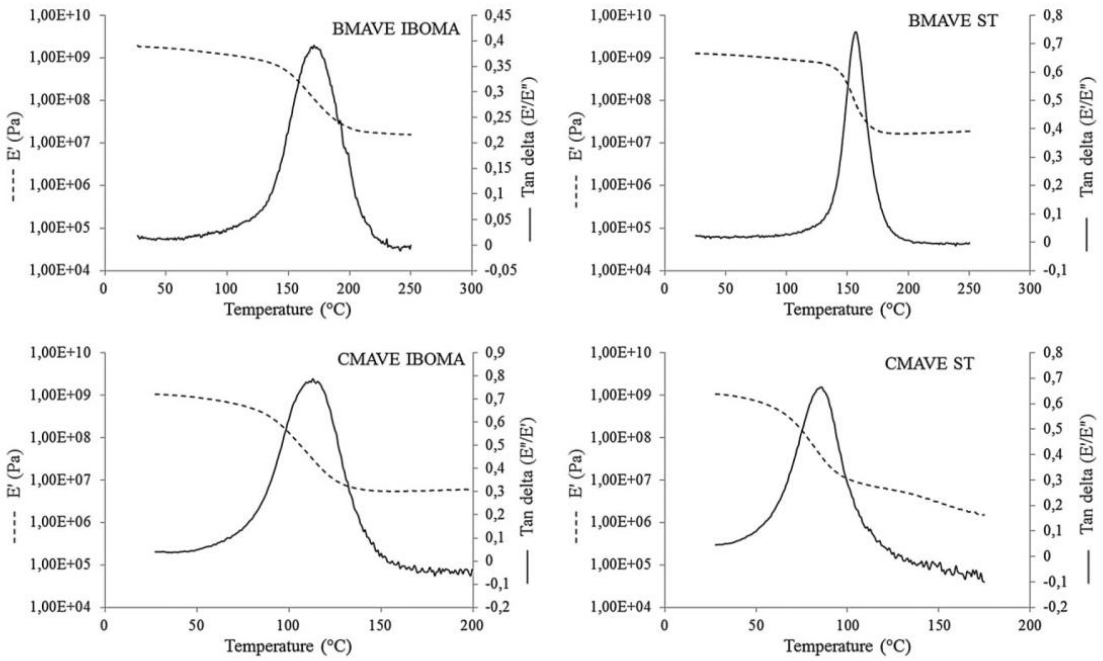


Figure 6. DMA of thermosets VE resins.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

measured at the rubbery plateau allow to determine the crosslinking density of cured resins by the theory of rubbery elasticity [72]. The rubbery plateau is observed Fig. 6 for the materials CMAVE/ST, CMAVE/IBOMA, BMAVE/ST, and BMAVE/IBOMA. The T_α, the storage modulus (E') at 20°C, the storage modulus (E') corresponding to 60°C above T_α, and the crosslinking density (ν_e) are reported in Table 3.

Actually, the crosslinking density cannot be thoroughly compared. Indeed, the materials are composed about 60% in mass of prepolymers (CMAVE or BMAVE) and 40% in mass of reactive diluents (ST or IBOMA). However, the molar mass of IBOMA is about twice higher (2.13) than that of ST. Therefore, for the same mass of prepolymers and reactive diluents, there are twice the number of double bonds with ST than with IBOMA. The crosslinking density (ν_e) of BMAVE/IBOMA is lower than BMAVE/ST: 1.26 and 1.39, respectively. On the contrary, the crosslinking density (ν_e) of CMAVE/IBOMA is higher than CMAVE/ST: 0.50 and 0.32, respectively.

Moreover, the crosslinking density is higher for the BMAVE materials than for CMAVE materials. As the polymerization occurs, a resin with a low crosslinking density is formed since one cardanol-based VE prepolymer reacts with the another with the possibility of mono-functional unit as ST that can extend the polymeric chain without forming additional crosslinking. The effective distance between each crosslink will be higher than in the case of DGEBA-based VE resins inducing a decrease of the rigidity and easier motions of the molecular chains.

Finally, T_g measured by DSC are lower than the T_α determined by DMA using the $\tan\delta$ peak as is usually observed for polymeric materials. As a conclusion, for one reactive diluent, T_g of DGEBA-based VE resin is 60–70°C higher than T_g of cardanol-based VE resin.

3.6 Insoluble parts measurements

The insoluble part of the network gives quantitative information about molecules, which are implicated in the cured resin network. Results about the insoluble part for the various VE resins and are displayed in Table 4.

Samples containing CMAVE exhibited slightly lower insoluble parts than those containing BMAVE. The limited insoluble parts measured on networks from CMAVE can be explained by the lower methacrylate functionality of CMAVE that implies that some chains do not participate to the network. We can also note that cardanol-based VE resins with difunctional reactive diluents HDDMA and BDDMA give higher insoluble parts compare to cardanol-based VE resins with monofunctional reactive diluents due to higher crosslinking.

Moreover, as discussed in the previous paper from our team [29], by-products were detected in the NC-514 product. The presence of these by-products, including molecules with opened epoxy rings functions, can explain the slightly lower insoluble part for VE resins from CMAVE.

Samples containing BMAVE have a higher crosslinking density due to higher methacrylate functionality. Insoluble parts of 98 and 99% for these samples indicate that all components of the DGEBA-based VE resins do participate to the network. The difference between mono and di-functional reactive diluent is not observed in the case of DGEBA-based VE resins since insoluble parts are already close to 100.

Table 3. T_α and crosslinking density values (ν_e) of VE resins determined by DMA

Materials	T_α (°C)	E' (MPa) at 20°C	E' (MPa) at $T_\alpha + 60$°C	ν_e (10^3 mol/m^3)
BMAVE/ST	158	1270	17.1	1.39
BMAVE/IBOMA	175	1960	16.1	1.26
CMAVE/ST	86	1060	3.4	0.32
CMAVE/IBOMA	116	1050	5.6	0.50

Table 4. Insoluble part of VE resins

	Insoluble part (%)
BMAVE/ST	99
BMAVE/IBOMA	97
BMAVE/BDDMA	98
BMAVE/HDDMA	99
CMAVE/ST	91
CMAVE/IBOMA	91
CMAVE/BDDMA	95
CMAVE/HDDMA	99

4 Conclusions

In this paper, two VE prepolymers were synthesized from commercial diepoxidized products. One prepolymer is synthesized from DGEBA, the most commonly used industrially, which serves as a reference, and the second from diepoxidized cardanol NC514, a biobased product coming from CNSL. NC514 is one of the only aromatic epoxy monomer commercially available. The other substituted monomers commercially available are vegetable oils. VE prepolymers were cured with different reactive diluents to form VE resins and properties were compared. With the ST as reactive diluent we note that the transition from DGEBA to cardanol decreases the T_g by 70°C whereas the transition from DGEBA to vegetable oil decrease the T_g by 150°C. The presence of aromatic group allows to increase the T_g by around 80°C. The cardanol-based VE prepolymer CMAVE with ST reaches a T_g value around 90°C, which can be increased by substituting ST by a globular monomer such as the IBOMA, which provide an adapted T_g value to a material composite (i.e., 116°C).

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

The authors are thankful to Cardolite for supplying samples.

The authors have declared no conflict of interest.

References

[1] Pal, N., Srivastava, A., Agrawal, S., Rai, J. S. P., Kinetics and mechanism of esterification of monoepoxies. *Mat. Manuf. Proc.* 2005, *20*, 317–327.

[2] Agrawal, S., Mishra, A., Rai, J. S. P., Effect of diluents on the curing behavior of vinyl ester resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, *87*, 1948–1951.

[3] Gaur, B., Rai, J. S. P., Rheological and thermal-behavior of vinyl ester resin. *Eur. Polym. J.* 1993, *29*, 1149–1153.

[4] Amendola, E., Giamberini, M., Carfagna, C., Ambrogi, V., Self-toughening liquid crystalline vinyl ester adhesives. *Macromol. Symp.* 2002, *180*, 153–167.

[5] Yamada, K., Yamane, H., Kumada, K., Tanabe, S., Kajiyama, T., Plasma-graft polymerization of a monomer with double bonds onto the surface of carbon fiber and its adhesion to a vinyl ester resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, *90*, 2415–2419.

[6] Henne, M., Breyer, C., Niedermeier, M., Ermanni, P., A new kinetic and viscosity model for liquid composite molding simulations in an industrial environment. *Polym. Comp.* 2004, *25*, 255–269.

[7] Boyard, N., Vayer, M., Sinturel, C., Erre, R., Levitz, P., Study of the porous network developed during curing of thermoset blends containing low molar weight saturated polyester. *Polymer* 2005, *46*, 661–669.

[8] Siva, P., Varma, I. K., Patel, D. M., Sinha, T. J. M., Effect of structure on properties of vinyl ester resins. *Bull. Mater. Sci.* 1994, *17*, 1095–1101.

[9] Kant, K., Mishra, A., Rai, J. S. P., Curing studies on vinyl ester resin using acrylates as reactive diluents. *Polym. Int.* 1992, *28*, 189–192.

[10] Iijima, T., Tomoi, M., Suzuki, A., Kakiuchi, H., Toughening of epoxy resins by modification with reactive elastomers composed of butyl acrylate and glycidyl (meth)acrylate. *Eur. Polym. J.* 1991, *27*, 851–858.

[11] Abadie, M. J. M., Mekhissi, K., Burchill, P. J., Effects of processing conditions on the curing of a vinyl ester resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, *84*, 1146–1154.

[12] Raquez, J. M., Deleglise, M., Lacrampe, M. F., Krawczak, P., Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Prog. Polym. Sci.* 2010, *35*, 487–509.

[13] Ronda, J. C., Lligadas, G., Galia, M., Cadiz, V., A renewable approach to thermosetting resins. *React. Funct. Polym.* 2013, *73*, 381–395.

[14] Gallezot, P., Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev.* 2012, *41*, 1538–1558.

[15] Gandini, A., *Epoxy polymers based on renewable resources*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

[16] Gandini, A., The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chem.* 2011, *13*, 1061–1083.

[17] Belgacem, M. N., Gandini, A., in: Belgacem, M. N., Gandini, A. (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam 2008.

[18] Auvergne, R., Caillol, S., David, G., Boutevin, B., Pascault, J.-P., Biobased thermosetting epoxy: Present and future. *Chem. Rev.* 2014, *114*, 1082–1115.

[19] Adekunle, K., Akesson, D., Skrifvars, M., Synthesis of reactive soybean oils for use as a biobased thermoset resins in structural natural fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, *115*, 3137–3145.

[20] Habib, F., Bajpai, M., Synthesis and characterization of acrylated epoxidized soybean oil for UV cured coatings. *Chem. Chemic. Technol.* 2011, *5*, 317–328.

[21] Francucci, G., Cardona, F., Manthey, N. W., Cure kinetics of an acrylated epoxidized hemp oil-based bioresin system. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, *128*, 2030–2037.

[22] Aakesson, D., Skrifvars, M., Lv, S., Shi, W. et al., Preparation of nanocomposites from biobased thermoset resins by UV-curing. *Prog. Org. Coat.* 2010, *67*, 281–286.

[23] Kim, H.-M., Kim, H.-R., Hou, C. T., Kim, B. S., Biodegradable photo-crosslinked thin polymer networks based on vegetable oil hydroxy fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2010, *87*, 1451–1459.

[24] La Scala, J., Wool, R. P., Fundamental thermo-mechanical property modeling of triglyceride-based thermosetting resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, *127*, 1812–1826.

[25] La Scala, J., Wool, R. P., Property analysis of triglyceride-based thermosets. *Polymer* 2005, *46*, 61–69.

[26] Campaner, P., D'Amico, D., Longo, L., Stifani, C., Tarzia, A., Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, *114*, 3585–3591.

[27] Paramashivappa, R., Kumar, P. P., Vithayathil, P. J., Rao, A. S., Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. *J. Agric. Food Chem.* 2001, *49*, 2548–2551.

[28] Kumar, P. P., Paramashivappa, R., Vithayathil, P. J., Rao, P. V. S., Rao, A. S., Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. *J. Agric. Food Chem.* 2002, *50*, 4705–4708.

[29] Jaillet, F., Darroman, E., Ratsimihety, A., Auvergne, R. et al., New biobased epoxy materials from cardanol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2014, *116*, 63–73.

[30] Carioca, J. O. B., Vasconcelos, G. F. C., Abreu, R. F., Monteiro, A., Process of purification of cashew nut shell liquid (CNSL) for isolation of cardanol. *CTF 2nd Mercosur Congr. Chem. Eng. (Brazil)* 2005.

[31] Tyman, J. H. P., Long-chain phenols. 4. Quantitative-determination of olefinic composition of component phenols in cashew nut-shell liquid. *J. Chromatogr.* 1975, *111*, 277–284.

[32] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D., Process modeling, optimization and analysis of esterification reaction of cashew nut shell liquid (CNSL)-derived epoxy resin using RSM. *J. Hazard. Mater.* 2011, *185*, 1198–1204.

[33] More, A. S., Pasale, S. K., Honkhambe, P. N., Wadgaonkar, P. P., Synthesis, and characterization of organo-soluble poly (ether ether ketone)s and poly(ether ether ketone ketone)s containing pendant pentadecyl chains. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, *121*, 3689–3695.

[34] Sudhakar, M. A., Wadgaonkar, P. P., US Patent, 2009.

[35] Devi, A., Srivastava, D., Studies on the blends of cardanol-based epoxidized novolac type phenolic resin and carboxyl-terminated polybutadiene (CTPB), I. *Mater. Sci. Eng. A* 2007, *458*, 336–347.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[36] Vu, Y. T., Mark, J. E., Pham, L. H., Blends of natural rubber with cardanol-formaldehyde resins. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1999, *38*, 189–200.

[37] Menon, A. R. R., Pillai, C. K. S., Sudha, J. D., Mathew, A. G., Cashewnut shell liquid—Its polymeric and other industrial-products. *J. Sci. Ind. Res.* 1985, *44*, 324–338.

[38] Devi, A., Srivastava, D., Cardanol-based novolac-type phenolic resins. I. A kinetic approach. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *102*, 2730–2737.

[39] Unnikrishnan, K. P., Thachil, E. T., Synthesis, and characterization of cardanol-based epoxy systems. *Des. Monomers Polym.* 2008, *11*, 593–607.

[40] Nieu, N. H., Tan, T. T. M., Huong, N. L., Epoxy–phenol–cardanol–formaldehyde systems: Thermogravimetry analysis and their carbon-fiber composites. *J. Appl. Polim. Sci.* 1996, *61*, 2259–2264.

[41] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D., Studies on the synthesis and curing of epoxidized novolac vinyl ester resin from renewable resource material. *Eur. Polym. J.* 2010, *46*, 2019–2032.

[42] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D., Kinetic modeling of esterification of cardanol-based epoxy resin in the presence of triphenylphosphine for producing vinyl ester resin: Mechanistic rate equation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, *118*, 1979–1989.

[43] Sultania, M., Rai, J. S. P., Srivastava, D., A study on the kinetics of condensation reaction of cardanol and formaldehyde, part I. *Int. J. Chem. Kinet.* 2009, *41*, 559–572.

[44] Yadav, R., Srivastava, D., Studies on cardanol-based epoxidized novolac resin and its blends. *Chem. Chemic. Technol.* 2008, *2*, 173–184.

[45] Lukaszczyk, J., Janicki, B., Frick, A., Investigation on synthesis and properties of isosorbide based bis-GMA analogue. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2012, *23*, 1149–1155.

[46] Sadler, J. M., Nguyen, A. P. T., Toulan, F. R., Szabo, J. P. et al., Isosorbide–methacrylate as a bio-based low viscosity resin for high performance thermosetting applications. *J. Mater. Chem. A* 2013, *1*, 12579–12586.

[47] Chrysanthos, M., Galy, J., Pascault, J.-P., Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether. *Polymer* 2011, *52*, 3611–3620.

[48] Jeong, J., Kim, B., Shin, S., Kim, B. et al., Synthesis and photo-polymerization of bio-based furanic compounds functionalized by 2-hydroxypropyl methacrylate group(s). *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, *127*, 2483–2489.

[49] Jayabalan, M., Thomas, V., Rajesh, P. N., Polypropylene fumarate/phloroglucinol triglycidyl methacrylate blend for use as partially biodegradable orthopaedic cement. *Biomaterials* 2001, *22*, 2749–2757.

[50] Stanzione, J. F., Sadler, J. M., La Scala, J. J., Reno, K. H., Wool, R. P., Vanillin-based resin for use in composite applications. *Green Chem.* 2012, *14*, 2346–2352.

[51] La Scala, J. J., Sands, J. M., Orlicki, J. A., Robinette, E. J., Palmese, G. R., Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins. *Polymer* 2004, *45*, 7729–7737.

[52] Rosu, L., Cascaval, C. N., Rosu, D., Curing of vinyl ester resins. Rheological behaviour. *J. Opto. Adv. Mater.* 2006, *8*, 690–693.

[53] Stanzione, J. F., Giangiulio, P. A., Sadler, J. M., La Scala, J. J., Wool, R. P., Lignin-based bio-oil mimic as biobased resin for composite applications. *Acs Sus. Chem. Eng.* 2013, *1*, 419–426.

[54] Romanchick, W. A., Sohn, J. E., Geibel, J. F., Synthesis, morphology, and thermal stability of elastomer-modified epoxy resins. *ACS Symp. Ser.* 1983, *221*, 85–118.

[55] Frank, F., Keenan, P. J., Plant, W. J., US Patent, 1966.

[56] Doyle, T. E., Frank, F., Keenan, P. J., Plant, W. J., US Patent, 1967.

[57] May, C. A., US Patent, 1967.

[58] May, C. A., US Patent, 1968.

[59] Marco, P. D. T., Salerno, L. J., US Patent, 1967.

[60] May, C. A., US Patent, 1969.

[61] Jernigan, J. W., US Patent, 1970.

[62] Swisher, D. H., Garms, D. C., Jackson, L., US Patent, 1971.

[63] Dowd, R. T., Falls, W., Clark, T. D., Viejo, M., US Patent, 1972.

[64] May, C. A., US Patent, 1972.

[65] Sandner, B., Schreiber, R., Synthesis and polymerization of epoxymethacrylates. 1. Catalysis and kinetics of the addition-reaction of methacrylic-acid and 2,2-bis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]propane. *Makrom. Chem. Macro. Chem. Phys.* 1992, *193*, 2763–2770.

[66] Sultania, M., Yadaw, S. B., Rai, J. S. P., Srivastava, D., Laminates based on vinyl ester resin and glass fabric: A study on the thermal, mechanical and morphological characteristics. *Mater. Sci. Eng. A* 2010, *527*, 4560–4570.

[67] Zhang, B., Ma, Y. H., Chen, D., Xu, J. N., Yang, W. T., Preparation of poly(styrene-co-isobornyl methacrylate) beads having controlled glass transition temperature by suspension polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, *129*, 113–120.

[68] Cypcar, C. C., Camelio, P., Lazzeri, V., Mathias, L. J., Waegell, B., Prediction of the glass transition temperature of multicyclic and bulky substituted acrylate and methacrylate polymers using the energy, volume, mass (EVM) QSPR model. *Macromolecules* 1996, *29*, 8954–8959.

[69] Dusek, K., Duskova-Smrckova, M., Network structure formation during crosslinking of organic coating systems. *Prog. Polym. Sci.* 2000, *25*, 1215–1260.

[70] Nielsen, L. E., Landel, R. F., *Mechanical properties of polymers and composites*. Marcel Dekker Inc., New York 1994.

[71] Krevelen, D. W. V., Nijenhuis, K. T., *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier, Amsterdam 2009.

[72] Pan, X., Sengupta, P., Webster, D. C., High biobased content epoxy-anhydride thermosets from epoxidized sucrose esters of fatty acids. *Biomacromolecules* 2011, *12*, 2416–2428.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

CONCLUSION

Deux prépolymères VE ont été synthétisés à partir de bioressources commerciales : des huiles végétales et du cardanol. Les matériaux VE obtenus sont ensuite caractérisés. Les matériaux VE à base d'huile végétale sont susceptibles d'être utilisés pour l'élaboration de matériaux composites, puisque l'on peut atteindre des T*g* d'environ 90 °C. Cependant ces valeurs restent difficiles à atteindre puisque la fonctionnalité de l'huile doit être supérieure à 6. Quant aux matériaux VE à base de cardanol, la valeur de T*g* obtenue est d'environ 70 °C avec le styrène. Cette valeur de T*g* atteint les 90 °C lorsque le styrène est remplacé par un monomère globulaire, l'isobornyl méthacrylate.

En résumé, pour une même fonctionnalité, la valeur de T*g* diminue d'environ 150 °C d'un matériau VE de référence à base de DGEBA méthacrylé à un matériau VE à base d'huile. Alors que la valeur de T*g* diminue de seulement 70 °C d'un matériau VE de référence à base de DGEBA méthacrylé à un matériau VE à base de cardanol. Les cycles aromatiques du cardanol permettent d'augmenter la T*g* par rapport à une huile sans cycle aromatique.

Un prépolymère à base de cardanol et de fonctionnalité d'environ 2,6 permet ainsi d'obtenir des matériaux applicables pour des composites. L'augmentation de la fonctionnalité du cardanol devrait permettre d'obtenir de meilleurs résultats et d'augmenter encore la valeur de la Tg.

Le prochain chapitre se consacre à l'étude d'une ressource commerciale non biosourcée mais non classée pour la synthèse de prépolymères vinylester et la synthèse des matériaux qui en découlent.

REFERENCES

[1] Caillol, S., Auvergne, R., Boutevin, B.: Synthèse de polymères à partir de ressources renouvelables: vers des intermédiaires biosourcés.

[2] La Scala, J., Wool, R. P.: Fundamental thermo-mechanical property modeling of triglyceride-based thermosetting resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 127, 1812-1826.

[3] Lligadas, G., Ronda, J. C., Galia, M., Cadiz, V.: Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art, *Biomacromolecules.* 2010, 11, 2825-2835.

[4] Boutevin, B., Hugon, J. P., Pietrasanta, Y.: Synthesis of epoxides and glycidyl ethers with a chlorofluorinated chain, *J. Fluorine Chem.* 1981, 17, 357-374.

[5] Campaner, P., D'Amico, D., Longo, L., Stifani, C., Tarzia, A.: Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114, 3585-3591.

CHAPITRE IV :

Nouveaux matériaux vinylester à base de TACTIX 756

INTRODUCTION

Dans l'optique de remplacer des composés dangereux, dans notre cas le diglycidyl éther de bisphénol A, les composés biosourcés ne sont pas les uniques solutions. En effet, d'autres molécules non biosourcées mais non classées peuvent être une alternative. C'est le cas de la molécule de TACTIX qui présente une structure chimique intéressante avec des cycles aromatiques et cycloapliphatiques et qui peut donc être proposée pour remplacer la molécule de DGEBA. Par ailleurs elle présente l'avantage d'être un produit industriel commercialisé par la société Huntsman.

Après avoir caractérisé le produit commercial, le TACTIX 756®, ce chapitre se consacre ensuite à l'étude de nouveaux matériaux vinylester à base de TACTIX. Une nouvelle synthèse est mise au point : la synthèse du TACTIX méthacrylé en présence de styrène, utilisé en tant que solvant dans un premier temps, puis de diluant réactif dans un deuxième temps. Plusieurs matériaux VE sont ensuite élaborés et caractérisés.

I. Synthèse d'un prépolymère VE à partir d'un prépolymère époxy, le TACTIX 756®

La synthèse d'un prépolymère VE à partir d'un prépolymère époxy, le TACTIX 756®, est étudiée dans ce chapitre. Le TACTIX 756® est composé de cycles aromatiques, de dicyclopentadiène, et de fonctions glycidyl éther comme le montre la Figure IV- 1.

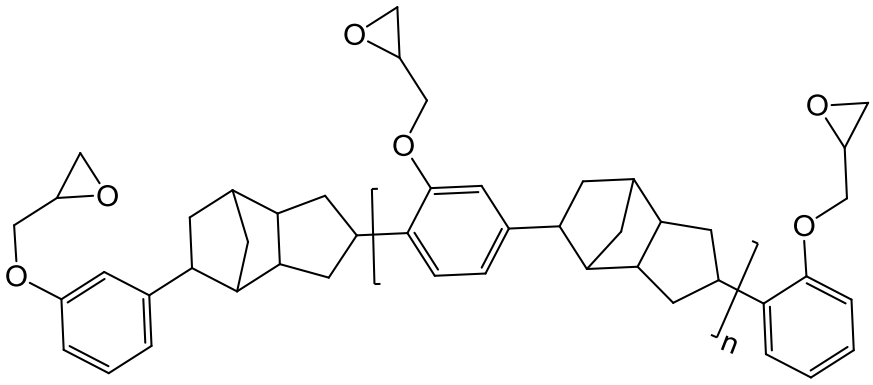


Figure IV- 1 : Structure chimique du TACTIX 756®.

I.1. Caractérisation du prépolymère époxy commercial de départ : le TACTIX 756®

Le produit commercial de Huntsman, le TACTIX 756® est un prépolymère époxy de type novolac, qui a été synthétisé en faisant réagir tout d'abord des composés phénoliques avec du dicyclopentadiène [1]. Puis les groupements phénol de ce composé réagissent avec de l'épichlorhydrine afin d'obtenir un prépolymère époxy [2]. C'est un composé qui se trouve à l'état solide à température ambiante, avec un point de fusion à une température compris entre 80 et 90°C. Il est soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le dichlorométhane, le toluène, le THF et DMF. Mais il n'est pas soluble dans l'eau, le méthanol, l'éthanol.

Selon la fiche technique du fabriquant, la valeur du poids équivalent en époxy (EEW, Epoxy Equivalent Weight) se situe entre 245 et 265 g/éq, ce qui correspond à un indice époxy I compris entre 3,7 et 4,1 mole d'époxy par kilogramme de résine (éq/kg) avec I=1000/EEW. Cependant, la masse molaire du TACTIX 756® n'est pas indiquée par le fournisseur, ce qui implique que nous ne pouvons pas connaître la fonctionnalité en époxy du prépolymère.

La caractérisation du TACTIX 756® a donc été effectuée, tout d'abord par spectroscopie RMN du proton afin de déterminer la valeur de n et de déterminer la fonctionnalité en époxy. Le spectre RMN ^{1}H du TACTIX 756® est donné sur la Figure IV- 2.

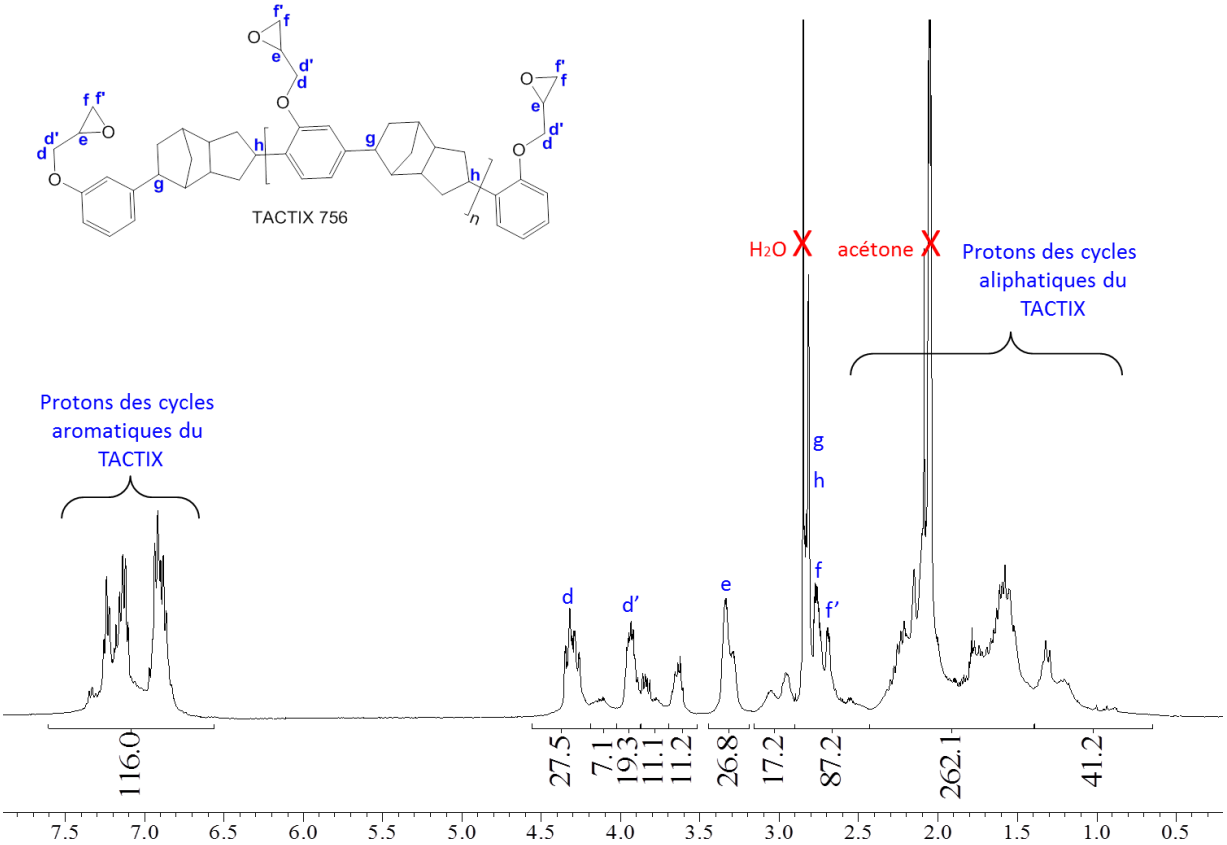


Figure IV- 2 : Spectre RMN ^{1}H du TACTIX 756®.

Ce spectre permet tout d'abord d'identifier les signaux correspondant aux protons des cycles aromatiques situés entre 7,6 et 6,5 ppm, puis les signaux des protons des cycles aliphatiques situés entre 2,5 et 0,7 ppm. Et enfin, les signaux attribués aux protons des fonctions époxy (d, d', e, f, f') situés respectivement à 4,3 ; 3,9 ; 3,3 ; 2,7 et 2,8 ppm.

Détermination de la valeur de n

Avant de déterminer la fonctionnalité en époxy de ce produit de départ (TACTIX 756®), la valeur du n est calculée par spectroscopie RMN du proton, le spectre obtenu est présenté sur la Figure IV- 2.

La valeur du n est calculée à partir de l'intégration des signaux correspondant aux protons des cycles aromatiques situés entre 7,6 et 6,5 ppm, soit 116 pour 3 n + 8 protons, ainsi que l'intégration des signaux des protons des cycles aliphatiques situés entre 2,5 et 0,7 ppm, soit 303,3 pour 12n+12 protons. L'équation suivante permet de déterminer la valeur de n :

$$\frac{12n+12}{3n+8} = \frac{303,3}{116}$$

Soit n = 2,15.

La masse molaire M du TACTIX 756® est définie ainsi :

$$813,35 + 56\ F$$

où 813,35 est la masse molaire du squelette (sans les fonctions époxy) du TACTIX et 56 la masse molaire d'une fonction époxy avec F la fonctionnalité en fonctions époxy.

La fonctionnalité en époxy de ce produit est déterminée tout d'abord par dosage chimique puis par spectroscopie RMN du proton (RMN ^{1}H).

Détermination du nombre de fonctions époxy par dosage chimique

Un dosage chimique époxy a également été effectué afin de vérifier la valeur du EEW indiquée sur la fiche technique du fournisseur (entre 245 et 265 g/éq). La valeur déterminée par dosage est 273 g/éq, ce qui correspond à une valeur de I de 3,66 éq/kg.

Le nombre de fonctions époxy F par molécule est ensuite calculé à partir de la valeur époxy I déterminée par dosage chimique. La masse molaire est notée M = 813,35 + 56 F. La valeur époxy I est notée I = F x (1000/(813,35+56F) = 3,66 éq/kg.

$$\text{Soit } F = \frac{813,35 \text{ x } I}{(1000-(56 \text{ x } I)} = \frac{813,35 \text{ x } 3,66}{(1000-(56 \text{ x } 3,66)} = 3,74$$

Le dosage chimique époxy du TACTIX 756® a permis de déterminer une fonctionnalité époxy F de 3,74.

Détermination du nombre de fonctions époxy par spectroscopie RMN ^1H

A partir du spectre RMN ^1H donné sur la Figure IV- 2, la fonctionnalité époxy du TACTIX 756® peut également être calculée. Tout comme dans les chapitres précédents, la fonctionnalité en époxy est calculée en reliant l'intensité des signaux des protons correspondant aux cycles aromatiques situés entre 7,5 et 6,5 ppm, et l'intensité du signal correspondant au proton de la fonction époxy (e) situé à 3,3 ppm.
Soit F la fonctionnalité époxy, I_1 l'intensité du signal e (relié à 1 proton de la fonction époxy) et I_2 l'intensité des signaux des cycles aromatiques (reliés à 8 + 3n protons des cycles aromatiques, soit 14,45), on a donc :

$$F = \frac{I1}{I2} \times \frac{14,45}{1} = \frac{26,8}{116} \times \frac{14,45}{1} = 3,34$$

Le spectre RMN ^1H du TACTIX 756® a permis de déterminer une fonctionnalité époxy F de 3,34. Cette valeur se rapproche de la valeur déterminée par dosage chimique mais est légèrement inférieure.
Les intégrations du spectre RMN ^1H sont certainement moins précises (larges signaux) que le dosage chimique qui a été réalisé plusieurs fois. La fonctionnalité époxy F qui a été retenue est la valeur déterminée par dosage chimique de 3,74.

De plus, sachant que n est égal à 2,15 et en considérant la structure chimique du TACTIX 756® représentée sur la Figure IV- 1, la fonctionnalité en époxy devrait être égale à 2 + 2,15, soit 4,15. Cette différence est certainement due au fait que le composé TACTIX 756® possède des fonctions époxy ouvertes, détectables sur le spectre RMN ^1H par la présence des signaux observés entre 4,2 et 3,5 ppm.

Calcul du nombre de fonctions époxy ouvertes par spectroscopie RMN ^1H

A partir du spectre RMN ^1H donné sur la Figure IV- 2, le nombre de fonctions époxy ouvertes du TACTIX 756® peut également être calculé. Tout comme précédemment, le nombre de fonctions époxy ouvertes peut être calculé en reliant l'intensité des signaux correspondant aux protons des cycles aromatique situés entre 7,5 et 6,5 ppm, et les signaux correspondant aux protons des époxy ouverts observés entre 4,2 et 3,5 ppm.
Soit F* le nombre d'époxy ouverts, I_1 l'intensité des signaux des protons des époxy ouverts (relié aux 5 protons correspondant à l'ouverture de la fonction époxy, c'est-à-dire l'intensité des signaux compris entre 4,2 et 3,5 ppm moins l'intensité des signaux d et d' qui devrait correspondre à la même intensité que le signal e), et I_2 l'intensité des signaux des cycles aromatiques (reliés à 8 + 3n protons des cycles aromatiques, soit 14,45), on a donc :

$$F* = \frac{I1}{I2} \times \frac{14,45}{5} = \frac{[(27,5+7,1+19,3+11,1+11,2)-26,8-26,8]}{116} \times \frac{14,45}{5} = \frac{22,6}{116} \times \frac{14,45}{5} = 0,56$$

Le spectre RMN ^{1}H du TACTIX 756® a donc permis de déterminer 0,56 fonction époxy ouverte présente dans le produit. Si l'on additionne la fonctionnalité époxy avec le nombre d'époxy ouvert (3,74 + 0,56 = 4,3 ou 3,34 + 0,56 = 3,9), la valeur se rapproche de la valeur théorique 4,15.

Conclusion

Le spectre RMN ^{1}H a permis dans un premier temps de déterminer la valeur de n du composé TACTIX 756® (**2,15**). Puis la fonctionnalité en époxy F a été déterminée par spectroscopie RMN du proton et par dosage chimique. Les valeurs de F sont relativement proches mais celle déterminée par dosage chimique semble être la plus exacte. La fonctionnalité en époxy du TACTIX 756® sera considérée comme étant égale à **3,74**.

A partir de cette valeur F et de la valeur de n, la masse molaire M du TACTIX 756® calculée est de **1023 g.mol^{-1}**.

I.2. Synthèse d'un prépolymère VE à base de TACTIX®, avec du styrène comme solvant et comme diluant réactif

Comme il a été précisé dans le paragraphe précédent, le TACTIX 756® est un composé solide à température ambiante. La méthacrylation du TACTIX® est réalisée sans difficulté selon les mêmes conditions de synthèse décrites dans les chapitres précédents, c'est-à-dire catalysée par la triphénylphosphine à 100°C, avec 1 équivalent molaire de TACTIX® pour 4 équivalents molaire d'acide méthacrylique. En effet, à cette température (100°C) le TACTIX® est un liquide visqueux et la réaction avec l'acide méthacrylique s'effectue très bien. Cependant, une fois la purification effectuée (extraction liquide/liquide, chloroforme/eau) et le solvant de purification évaporé (chloroforme), le TACTIX méthacrylé redevient sous forme d'un solide. Il est alors très difficile, voire *quasi*-impossible, de le mélanger à un diluant réactif. Aucun matériau ne peut alors être élaboré dans ces conditions.

C'est pourquoi une nouvelle voie de synthèse a été mise au point : il s'agit de la synthèse du TACTIX méthacrylé réalisée directement en présence du diluant réactif : le styrène. Le styrène sert, d'une part, de solvant au cours de la réaction de méthacrylation et lors de la purification, il permet ainsi de diminuer la viscosité et d'abaisser la température de réaction à 80°C. Le styrène sert, d'autre part, de diluant réactif pour l'élaboration de matériaux VE.

La synthèse de méthacrylation sur la molécule de TACTIX est réalisée comme décrit précédemment mais en introduisant dans le milieu réactionnel en début de réaction 100 mL de styrène (solvant) et à une température de 80°C (Schéma IV- 1). La purification du produit consiste à éliminer l'acide méthacrylique

restant dans le milieu réactionnel, par une simple extraction liquide-liquide (styrène-eau). La purification est détaillée dans la partie « matériels et méthodes ».

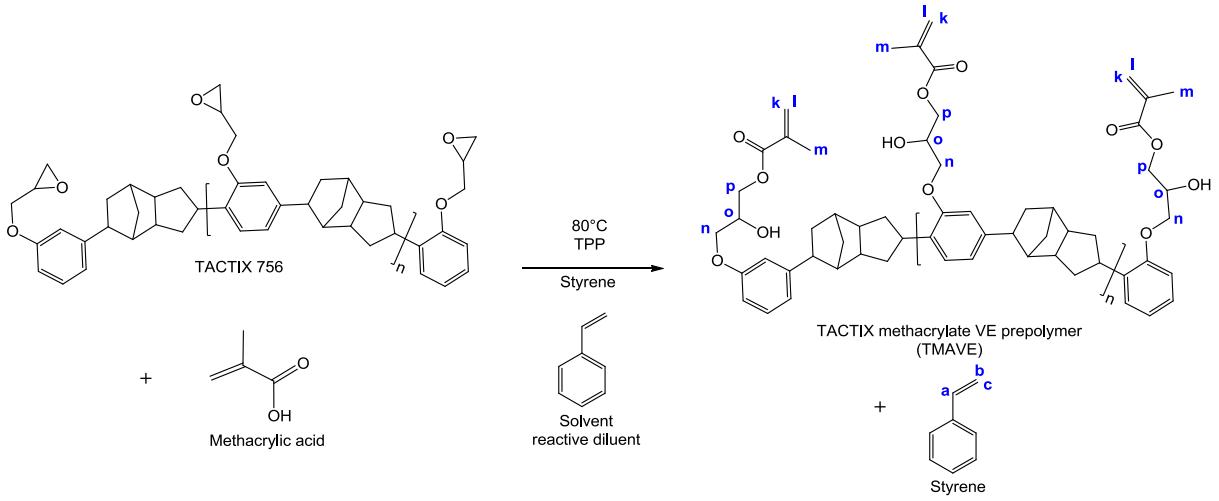


Schéma IV- 1 : Schéma réactionnel de la réaction de méthacrylation du TACTIX.

La Figure IV- 3 représente le spectre RMN ^{1}H du produit de synthèse TACTIX 756 méthacrylé après purification.

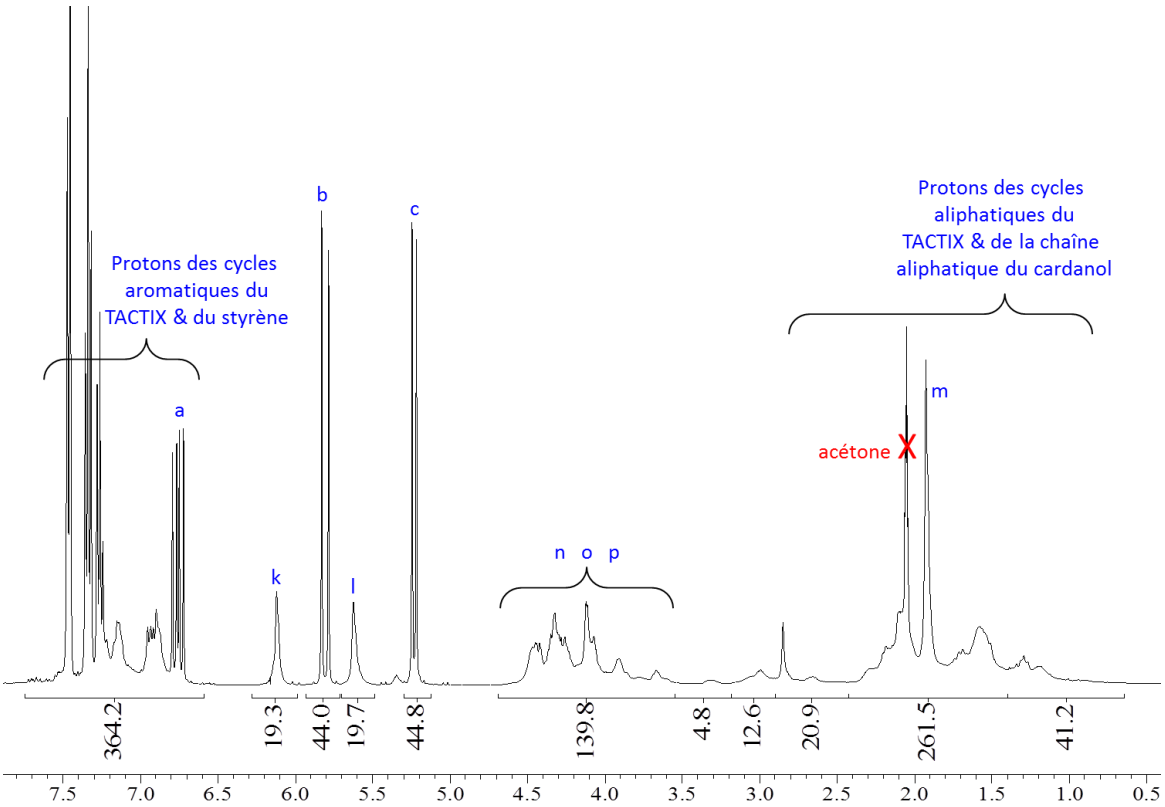


Figure IV- 3 : Spectre RMN ^{1}H du prépolymère VE TACTIX méthacrylé avec du styrène.

Le styrène est un composé très volatil. Lors de la synthèse et de la purification du prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé, une perte importante par évaporation de styrène est observée. Pour palier à ce problème, l'ajout de styrène en cours de purification permet de contrôler la viscosité du mélange, ce qui facilite l'étape de purification.

Sur le spectre de la Figure IV- 3, les signaux k et l observés à 6,1 et 5,6 ppm sont représentatifs de la fonction vinyle, alors que le signal m situé à 1,9 ppm correspond aux 3 protons du groupement méthyle. De plus, la disparition des signaux représentatifs des protons des époxy (e, f et f') situés à 3,3 ; 2,8 et 2,7 ppm, qui ont été entièrement consommés, montre que la réaction avec l'acide méthacrylique a bien eu lieu.

Aussi, les signaux des protons du styrène sont également présents : les signaux des protons aromatiques observés aux alentours de 7,5 ppm et les signaux des protons de la fonction vinyle a, b et c situés respectivement à 6,7 ; 5,8 et 5,2 ppm.

La fonctionnalité méthacrylate du TACTIX méthacrylé synthétisé ne peut pas être calculée en raison de la superposition de beaucoup de signaux (notamment les signaux correspondant aux protons des cycles aromatiques du TACTIX méthacrylé et du styrène). Sachant que la fonctionnalité époxy du TACTIX a été mesurée à 3,74 et que tous les groupements époxy ont été consommés, la fonctionnalité méthacrylate du TACTIX méthacrylé est considérée comme égale à 3,74.

En revanche, le pourcentage de TACTIX méthacrylé et le pourcentage de styrène sont mesurés par spectroscopie RMN du proton.

Calcul du pourcentage de TACTIX méthacrylé et de styrène

Le pourcentage de TACTIX méthacrylé est calculé à partir de l'intégration des signaux correspondants aux protons méthylène des groupements méthacrylate en bout de chaîne (k et l) situés respectivement à 6,1 et 5,6 ppm (et dont l'intégration est égale à 19,3 + 19,7 = 39). Comme la fonctionnalité en groupements méthacrylate est estimée à environ 3,74, l'intégration représente 39 / 3,74 = 10,43 pour une molécule de TACTIX méthacrylé.

Ensuite le pourcentage de styrène est calculé à partir de l'intégration des signaux correspondant aux protons méthylène (b et c) situés respectivement à 5,8 et 5,2 ppm (et dont l'intégration est égale à 44 + 44,8 = 88,8 pour une molécule de styrène).

Soit x le pourcentage molaire de TACTIX méthacrylé et y le pourcentage molaire de styrène.

$$x = \frac{\text{Fraction de TACTIX méthacrylé}}{\text{Fraction totale}} = \frac{\frac{\partial(\mathrm{k,l})}{3,74}}{\frac{\partial(\mathrm{k,l})}{3,74}+\frac{\partial(\mathrm{b,c})}{1}} = \frac{39/3,74}{\frac{39}{3,74}+\frac{88,8}{1}} = 0,1$$

$$y = \frac{\text{Fraction de styrène}}{\text{Fraction totale}} = \frac{\frac{\partial(\mathrm{b,c})}{1}}{\frac{\partial(\mathrm{k,l})}{3,74}+\frac{\partial(\mathrm{b,c})}{1}} = \frac{88,8/1}{\frac{39}{3,74}+\frac{88,8}{1}} = 0,9$$

Le produit obtenu est donc un mélange de 10 %-mol de TACTIX méthacrylé et 90 %-mol de styrène, c'est-à-dire 54 %-wt de TACTIX méthacrylé et 46 %-wt de styrène.

Afin de s'assurer du pourcentage molaire entre les deux composés (TACTIX méthacrylé et styrène), le prélèvement du mélange est effectué au même moment que la formulation du matériau pour ensuite être analysé par spectroscopie RMN du proton.

II. Elaboration de matériaux VE à partir de TACTIX méthacrylé et de styrène

Des matériaux vinylester sont formulés à partir de prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé synthétisé précédemment avec du styrène comme diluant réactif. Le styrène est ajouté ou enlevé afin d'obtenir plusieurs matériaux à différentes proportions en diluant réactif.
Dans chaque mélange est introduit 2 % massique d'amorceur, le TRIGONOX C (tert-butyl peroxybenzoate). La polymérisation est effectuée à 120°C pendant 14 heures, suivie d'un post-cure à 150°C pendant 2 heures.
Avant l'introduction de l'amorceur dans le mélange prépolymère VE TACTIX méthacrylé / styrène, un prélèvement du mélange est effectué et analysé par spectroscopie RMN ^{1}H afin d'évaluer la proportion des deux composants dans le matériau.

Trois matériaux vinylester ont été élaborés à partir du prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé avec pour diluant réactif le styrène ajouté en différentes proportions massiques (35, 46, 61 %). Ils sont respectivement nommés TMAVE-ST35, TMAVE-ST46, TMAVE-ST61.
Le Tableau IV- 1 détaille les pourcentages molaires et massiques de chacun des composants initialement introduits pour les trois matériaux VE à base de TACTIX méthacrylé et de styrène synthétisés.

Tableau IV- 1 : Matériaux VE à base de TACTIX méthacrylé et de styrène et leur pourcentage calculé par spectroscopie RMN ^{1}H.

Matériaux	Diluant réactif	Pourcentage molaire		Pourcentage massique	
		%-mol diluant reactif	%-mol TACTIX méthacrylé	%-wt diluant reactif	%-wt TACTIX méthacrylé
TMAVE-ST35	Styrène	84	16	35	65
TMAVE-ST46	Styrène	90	10	46	54
TMAVE-ST61	Styrène	94	6	61	39

III. Caractérisations des matériaux VE à base de TACTIX méthacrylé et de styrène

III.1. Caractérisation des matériaux VE par analyses thermogravimétriques (ATG)

Des analyses thermogravimétriques sont réalisées sur ces matériaux VE afin d'évaluer leur résistance thermique, sous air et sous azote avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. Les thermogrammes obtenus pour les matériaux VE à base de TACTIX avec le styrène comme diluant réactif sont reportés sur la Figure IV- 4.

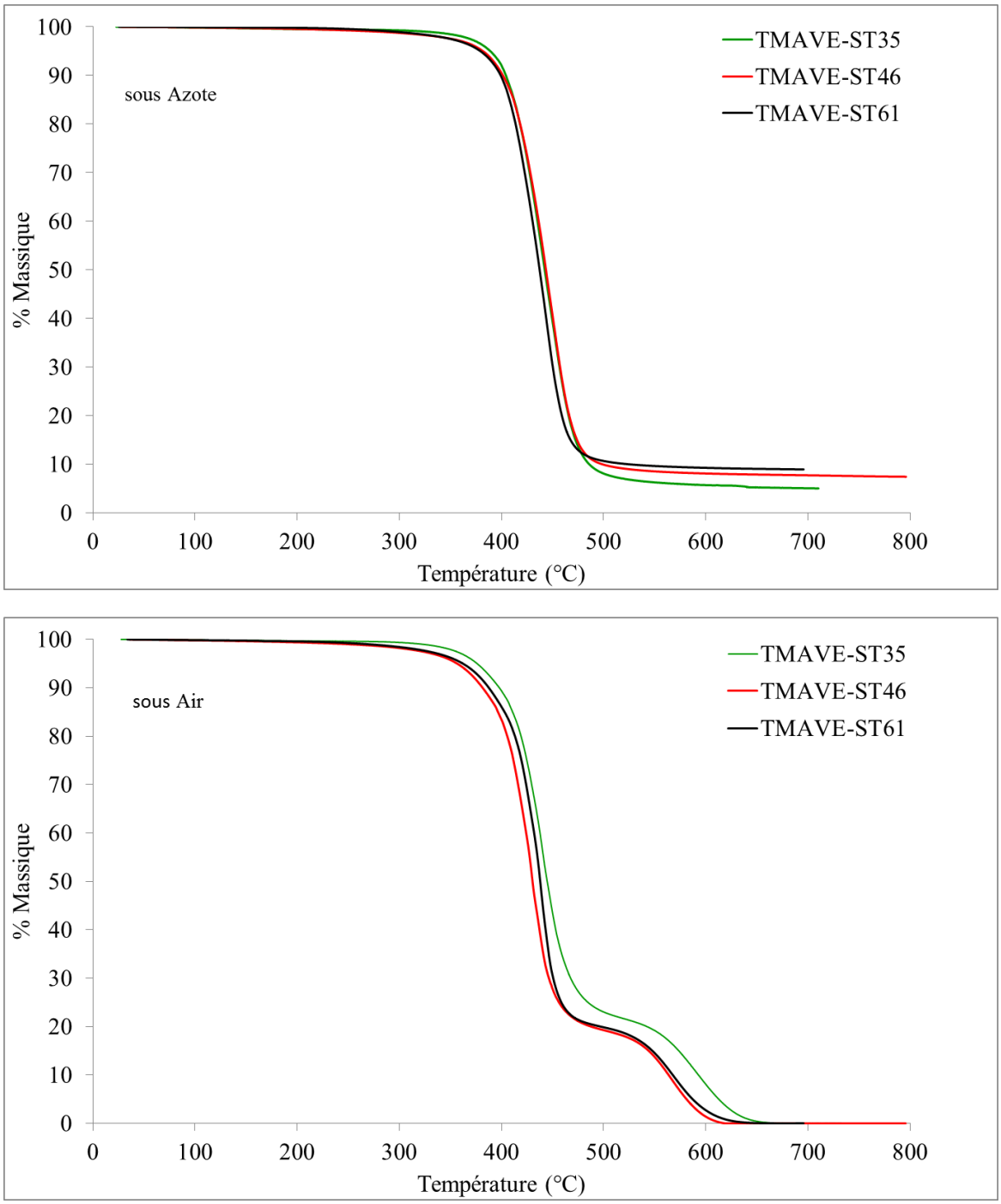


Figure IV- 4 : Thermogrammes ATG des matériaux VE à base de TACTIX sous azote et sous air.

Les indices de stabilité thermique tels que la température à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$), la température à 30% de perte de masse ($T_{30\%}$) et la température de décomposition maximum (Td_{max}) sont notés dans le Tableau IV- 2.

Chaque matériau est stable jusqu'à environ 400 °C sous azote et sous air, la perte de masse commence au-delà de cette température. Une rapide décomposition est ensuite observée aux alentours de 430 °C, puis la majorité du matériau est dégradée vers 500 °C (Tableau IV- 2). Les thermogrammes ATG des matériaux à

base de TACTIX et de styrène sous azote présentent une seule étape de perte de masse, correspondant à un seul processus de dégradation thermique, aux alentours de 450 °C.

Tableau IV- 2 : Températures à 5 % et 30 % de perte de masse (T5% et T30%) et température de décomposition maximum (Tdmax) des matériaux VE sous azote et sous air.

	ATG sous azote			ATG sous air		
	$T_{5\%}$[a] (°C)	$T_{30\%}$[b] (°C)	T_{dmax}[c] (°C)	$T_{5\%}$[a] (°C)	$T_{30\%}$[b] (°C)	T_{dmax}[c] (°C)
TMAVE-ST35	389	427	446	376	430	440/593
TMAVE-ST46	382	428	448	357	416	429/568
TMAVE-ST61	379	423	444	362	424	439/570

[a] Température à 5% de perte de masse.

[b] Température à 30% de perte de masse.

[c] Température de dégradation maximum.

III.2. Caractérisation des matériaux VE par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La détermination de la température de transition vitreuse (T*g*) est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les courbes DSC des matériaux VE à base de TACTIX et de styrène sont reportées sur la Figure IV- 5 ainsi que les valeurs de T*g* déterminées à partir de ces courbes. Seule la deuxième montée en température à 20 °C/min est représentée sur cette figure. Aucun pic exothermique n'a été observé sur les deux montées en température, ce qui montre que la réticulation des matériaux est complète. Pour les matériaux TMAVE-ST35, TMAVE-ST46, TMAVE-ST61, la T*g* est respectivement égale à 169, 159 et 153°C. Plus la quantité de styrène (ST) augmente et plus la T*g* diminue. La T*g* du polystyrène étant environ de 90°C, le TACTIX méthacrylé a une T*g* beaucoup plus élevée. Ces valeurs de Tg sont assez élevées, ce qui convient tout à fait pour l'élaboration de matériaux composites, et cela permet d'envisager d'utiliser des composés avec une structure plus souple en remplacement du styrène afin de diminuer la température de transition vitreuse (T*g*).

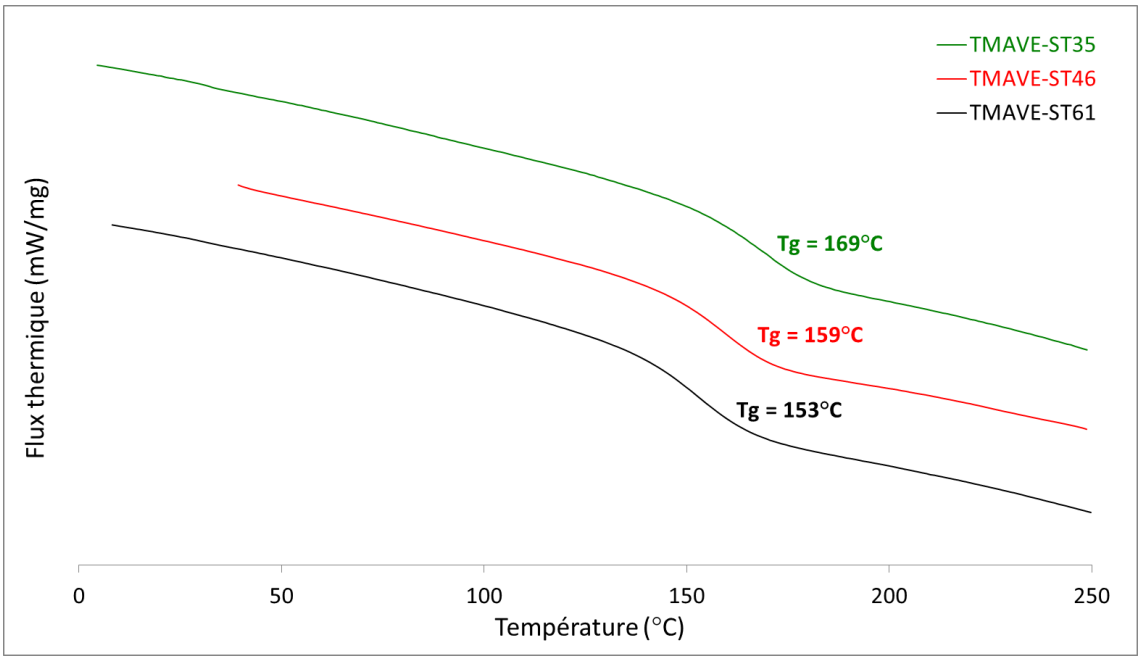


Figure IV- 5 : Courbes d'analyse DSC des matériaux VE à base de TACTIX et de styrène (ST).

Une analyse mécanique dynamique (DMA) est à présent effectuée pour premièrement confirmer les valeurs de T*g* des matériaux VE avec styrène (ST) et également pour étudier la réticulation des matériaux VE à base de TACTIX (densité de réticulation). Ces analyses ont été réalisées sur les matériaux avec les pourcentages extrêmes de styrène, à savoir le TMAVE-ST35 et le TMAVE-ST61.

III.3. Caractérisation des matériaux VE par analyse mécanique dynamique (DMA)

La Figure IV- 6 représente les courbes de DMA des matériaux VE (TMAVE-ST35, TMAVE-ST61), où le module de conservation (E') et la tangente δ (E''/E') sont déterminés en fonction de la température. Ces propriétés peuvent être utilisées afin de déterminer la température du processus de relaxation α, ou température de transition vitreuse mécanique (Tα). Cette température Tα est déterminée à travers le point d'inflexion de la courbe du module élastique E', soit aussi bien au maximum du pic de la courbe tangente δ [3,4].

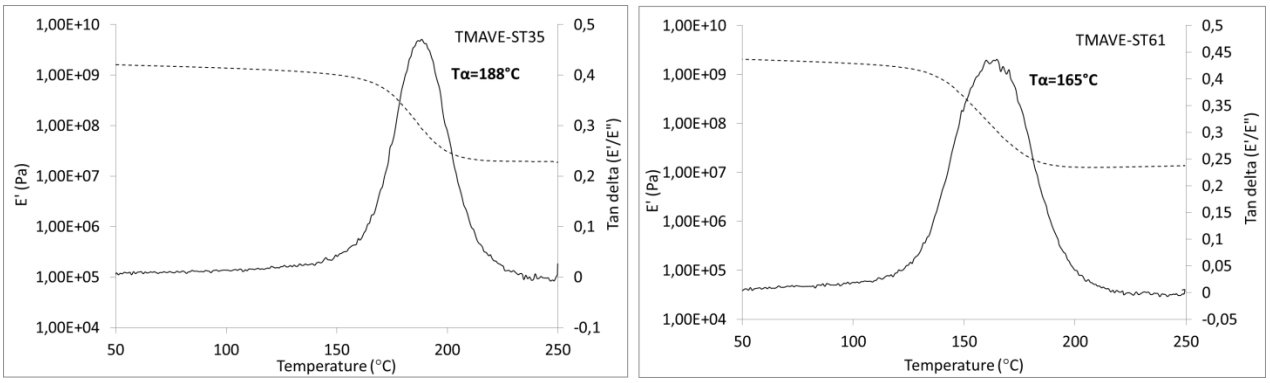


Figure IV- 6 : Courbes DMA des matériaux VE (TMAVE-ST35, TMAVE-ST61).

La transition vitreuse est une caractéristique majeure des matériaux, et apparaît quand les chaînes du matériau commencent à avoir une certaine mobilité les unes par rapport aux autres. Les valeurs de Tα sont notées sur la Figure IV- 6.

Le résultat de cette méthode pour les matériaux TMAVE/ST35 et TMAVE/ST61 donne des valeurs de Tα respectivement de 188 et 165°C. Tout comme par DSC, la quantité de styrène module la valeur de Tα. Plus la quantité de styrène (ST) augmente et plus la valeur de Tα diminue.

Il est à noter également que la T*g* mesurée par DSC est plus faible que la Tα déterminée par DMA en utilisant le pic de tan δ, ce qui est habituellement observé pour les matériaux.

Tableau IV- 3 : Valeurs de Tα, de module élastique E' à 20 °C et à Tα + 60 °C et de densité de réticulation (νe) des matériaux VE déterminées par DMA.

Matériaux	T*g* (°C)	Tα (°C)	E' (MPa) at 20°C	E' (MPa) at Tα+60°C	ν_e (10^3 mol/m^3)
TMAVE-ST35	169	188	1700	18,8	1,45
TMAVE-ST61	153	165	2180	12,9	1,04

La densité de réticulation (ν_e) est calculée à partir des valeurs de modules déterminées par DMA pour les matériaux TMAVE-ST35 et TMAVE-ST61. Le module élastique E' mesuré au plateau caoutchoutique (Tα+60°C) permet de déterminer la densité de réticulation des matériaux grâce à la théorie de l'élasticité caoutchoutique [4,5], définie précédemment ($E' = 3\ \nu_e R T$).

Le plateau caoutchoutique est observé sur la Figure IV- 6 pour chaque matériau. La Tα, le module élastique (E') à 20°C, le module élastique (E') au plateau caoutchoutique, c'est-à-dire 60°C au dessus de la Tα, et la densité de réticulation ν_e sont reportés dans le Tableau IV- 3.

La densité de réticulation (ν_e) de TMAVE-ST61 est plus faible que celle de TMAVE-ST35, respectivement 1,04 et 1,45. Plus il y a de styrène, plus ν_e est faible, car le styrène est une unité monofonctionnelle, donc plus il y en a et plus la chaîne polymérique est étendue entre les nœuds de réticulation et plus ν_e est faible.

III.4. Mesure du taux de gonflement (TG) et du taux d'insoluble (TI)

La mesure du taux de gonflement est effectuée afin de comparer la densité de réticulation du réseau des matériaux VE (TMAVE-ST35, TMAVE-ST61). La mesure du taux de gonflement est réalisée sur un film d'1 mm d'épaisseur et d'environ 30 mg, qui est placé dans un panier de protection en nylon, et immergé dans environ 30 mL de THF pendant 24 heures.
Ensuite le taux d'insoluble est mesuré en faisant évaporer totalement le THF des précédents échantillons et en mesurant la perte de masse du matériau. Ce taux d'insoluble permet donc d'évaluer et de mesurer si une partie du matériau ne participe pas à la formation du réseau. Le Tableau IV- 4 regroupe les résultats des taux de gonflement et d'insoluble des matériaux.

Tableau IV- 4 : Taux de gonflement TG et taux d'insoluble TI

	Taux de gonflement TG (%)	**Taux d'insoluble TI (%)**
TMAVE-ST35	16	92
TMAVE-ST61	20	93

En théorie, les résultats de la densité de réticulation mesurée par DMA et la mesure du taux de gonflement (TG) sont liés. C'est-à-dire que plus la densité de réticulation est faible et plus le taux de gonflement est élevé. En effet, plus la densité de réticulation est faible, moins le réseau formé est dense et donc plus le solvant peut pénétrer dans le réseau, ce qui entraîne un taux de gonflement élevé. Ici, les valeurs sont en accord avec cette théorie, puisque le matériau TMAVE-ST35 possède la densité de réticulation (ν_e) la plus élevée (1,45) et le taux de gonflement (TG) le plus faible (16 %), comparé au matériau TMAVE-ST61 qui a une densité de réticulation (ν_e) et un taux de gonflement (TG) respectivement de 1,04 et 20 %.

Pour les deux matériaux, TMAVE-ST35 et TMAVE-ST61, respectivement 8 % et 7 % du matériau ne participent pas à la formation du réseau. Il s'agit peut-être d'oligostyrène qui n'ont pas réticulé avec le réseau. Ces parties solubles pourraient jouer le rôle de plastifiant dans les matériaux et abaisseraient la température de transition vitreuse.

CONCLUSION

Un prépolymère vinylester a été synthétisé à partir d'un prépolymère époxy, le TACTIX, qui est un composé intéressant pour l'élaboration de matériaux composites puisqu'il possède des cycles aromatiques et des dicyclopentadiène, mais aussi parce que c'est un composé qui n'est pas classé.

Une nouvelle synthèse a été mise en place, en effet le prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé a été synthétisé avec du styrène, jouant à la fois le rôle de solvant de synthèse et de purification, et de diluant réactif pour diminuer la viscosité et élaborer des matériaux VE. Différentes quantités de styrène ont été introduites avec le TACTIX méthacrylé afin d'obtenir des matériaux VE avec différentes proportions en styrène afin de moduler les propriétés. Ces matériaux obtenus ont une bonne stabilité thermique, jusqu'à 400°C, et possèdent des T*g* élevées allant de 153 à 169 °C, pour respectivement 61 % et 35 % massique de styrène.

Le styrène étant très volatil et classé nocif, deux diluants réactifs biosourcés seront proposés dans le chapitre VI pour substituer cette molécule de styrène.

Le chapitre V qui va suivre porte sur l'étude de bioressources non commerciales, telles que l'isosorbide et le phloroglucinol pour la synthèse de prépolymères vinylester et la synthèse des matériaux qui en découlent.

REFERENCES

[1] Bruson, H. A., Riener, T. W.: Chemistry of dicyclopentadiene. III. Addition of alcohols and phenols, *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 8-10.

[2] Namba, H., Hishinuma, M.: Epoxy resins from dicyclopentadiene-phenol adducts and a method of preparing the same, US4764571A, assigned to Sanyo-Kokusaku Pulp Company Limited, 1988.

[3] Nielsen, L. E., Landel, R. F.: Mechanical properties of polymers and composites second edition, *Text. Res. J.* 1994, 64, 696.

[4] Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J.: *Thermosetting Polymers.* Marcel Dekker 2002.

[5] Pan, X., Sengupta, P., Webster, D. C.: High biobased content epoxy-anhydride thermosets from epoxidized sucrose esters of Fatty acids, *Biomacromolecules.* 2011, 12, 2416-2428.

CHAPITRE V :

Etude de prépolymères époxy non commerciaux pour la synthèse de prépolymères VE et la formulation de matériaux VE

INTRODUCTION

Toujours dans le but de substituer le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) par des composés biosourcés et non dangereux, deux prépolymères époxy non commerciaux ont été étudiés afin d'effectuer la synthèse de prépolymères vinylester (VE). Puis des matériaux VE ont été réalisés à partir de ces prépolymères. Il s'agit de produits non commerciaux, élaborés en grande quantité par l'entreprise Specific Polymers. Tout d'abord, un prépolymère époxy à base d'isosorbide, qui est un dérivé du sucre et qui sera étudié dans la partie 1 de ce chapitre. Puis, un autre prépolymère époxy à base de phloroglucinol qui est quant à lui extrait de certaines plantes et qui sera étudié dans la partie 2 de ce chapitre. Ces composés ont été choisis car ils possèdent une structure chimique intéressante, avec des hétérocycles pour l'isosorbide et un cycle aromatique pour le phloroglucinol. Ces structures devraient permettre d'obtenir des températures de transition vitreuse adaptées (Tg > 80°C) pour leur utilisation dans l'élaboration d'un matériau composite.

A l'heure actuelle ce sont des composés qui ne sont pas commercialisés et donc ils ne sont pour l'instant pas utilisables par Innobat, cependant ce sont des molécules largement étudiées, notamment l'isosorbide qui est commercialisé par la société Roquette sous différentes formes dérivées.

PARTIE 1 : Etude de l'isosorbide époxy pour la synthèse de prépolymères VE et la formulation de matériaux

I. Synthèse d'un prépolymère VE à partir d'un prépolymère époxy, l'isosorbide époxy

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I paragraphe IV.4, l'isosorbide est un dérivé du sucre. Le Schéma V- 1 représente le schéma de la formation de l'isosorbide. C'est un composé chimique hétérocyclique obtenu par double déshydratation du sorbitol, l'intermédiaire étant le 1,4-sorbitan. Le sorbitol est quant à lui obtenu par réaction d'hydrogénation du glucose, lui-même issu des céréales, telles que le blé, le maïs, la pomme de terre,…

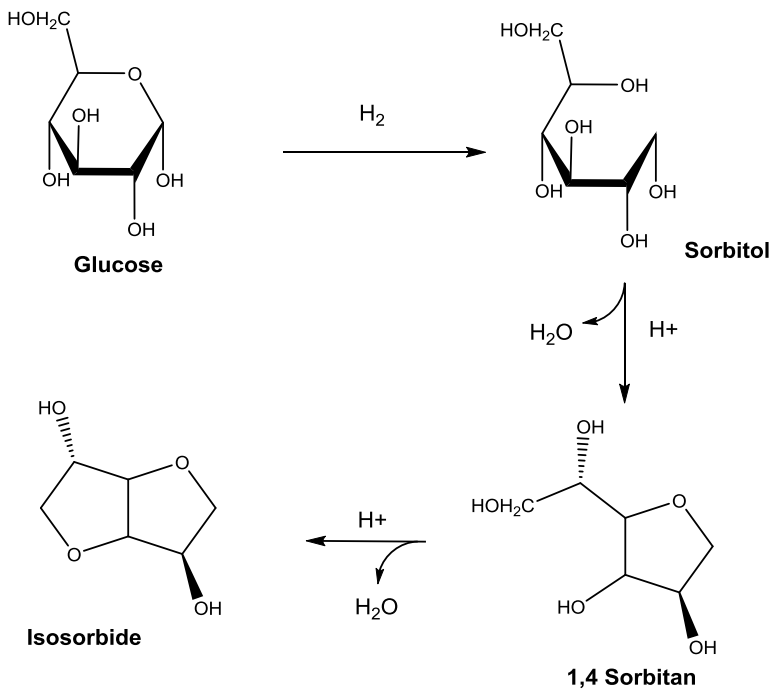


Schéma V- 1 : Formation de l'isosorbide à partir du glucose.

L'isosorbide est un composé étudié principalement pour la synthèse de polyester comme le poly(éthylene téréphtalate) (PET) afin par exemple d'augmenter la température de transition vitreuse (T*g*) des polymères [1-3]. Il entre également dans l'élaboration de polymères polyuréthane, polycarbonate et polyamide biosourcés [4]. Et enfin l'isosorbide est également utilisé pour l'industrie des solvants [5].

La molécule d'isosorbide a été largement étudiée dans la littérature et par des sociétés telles que Roquette qui commercialise (entre autres) un diester d'isosorbide, le POLYSORB ID 37®, utilisé comme plastifiant à la fabrication de PVC.

I.1. Caractérisation du prépolymère époxy de départ : l'Isosorbide SP BIODEG

La société Specific Polymers synthétise un prépolymère époxy à partir de l'isosorbide, selon la même voie de synthèse proposée par Chrysanthos et al. [6] et décrite dans le chapitre I, paragraphe IV.4. Il s'agit de la réaction des groupements –OH de l'isosorbide avec l'épichlorhydrine en milieu basique. Comme nous l'avons vu également dans le chapitre I, le produit obtenu présente une structure plus complexe, puisque plusieurs molécules d'isosorbide peuvent réagir entre elles et former des oligomères. Deux produits de Specific Polymers, SP BIODEG 80 et SP BIODEG 92, sont représentés sur la Figure V- 1. Ce sont des oligomères d'isosorbide époxy.

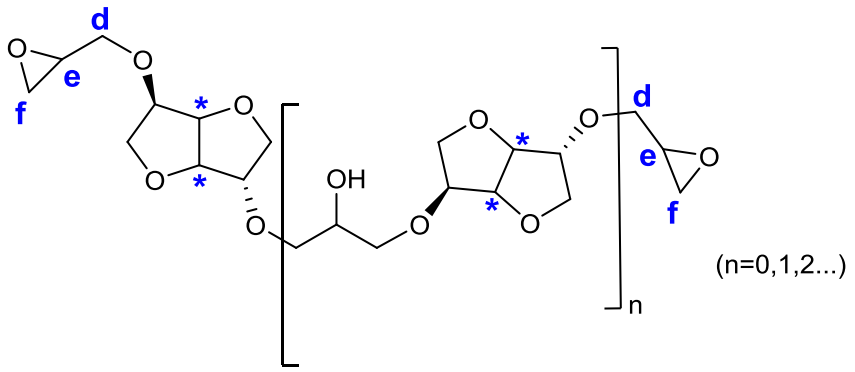


Figure V- 1 : Structure chimique de l'isosorbide époxy de Specific Polymers SP BIODEG.

Calcul de la fonctionnalité époxy

Selon Chrysanthos et al., la fonctionnalité du produit n'est pas déterminée par l'analyse RMN ^{1}H, mais l'on peut définir le n en considérant la forme linéaire idéale du produit (c'est-à-dire en considérant qu'il y a deux fonctions époxy par molécule).

Soit l'intégration des protons * du cycle de l'isosorbide qui sont reliés à 2n+2 protons, et soit l'intégration des protons des époxy (e et f) qui sont reliés à 6 protons. Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{2n+2}{6} = \frac{\text{intégration du cycle de l'isosorbide}}{\text{intégration des époxy e et f}}$$

Cependant, il est annoncé d'autres formes linéaires ainsi qu'une forme triépoxy du produit (Figure V- 2). La seule vraie valeur significative et qui prend en compte toutes les formes possibles de ces produits est le dosage chimique des fonctions époxy car il donne le nombre de grammes de molécules pour 1 équivalent époxy.

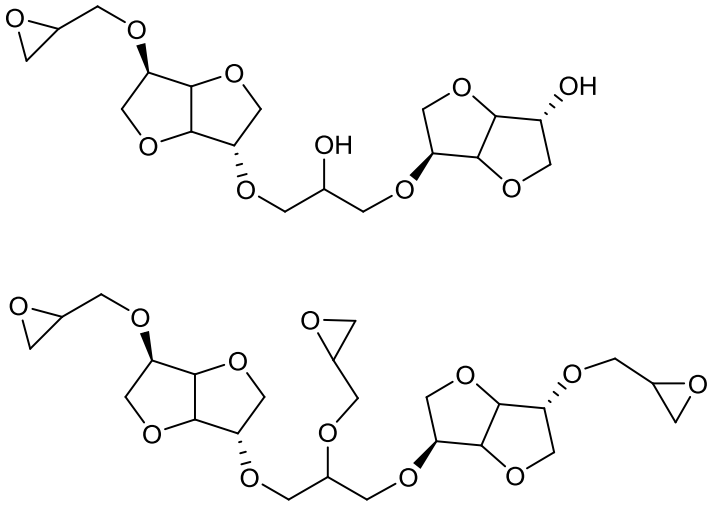


Figure V- 2 : Structures d'autres oligomères de l'isosorbide époxy.

Nous disposons de deux produits de Specific Polymers : le SP BIODEG 80 et le SP BIODEG 92, caractérisés tout d'abord par RMN ^{1}H. Les deux spectres de ces produits respectivement représentés sur la Figure V- 3 et la Figure V- 4, nous permettent d'identifier les signaux * à 4,5 et 4,7 ppm significatifs des protons communs aux 2 cycles de l'isosorbide (*), puis les signaux e à 3,1 ppm et f à 2,8 et 2,6 ppm significatifs du groupement époxy, et enfin dans le massif de signaux entre 4,4 et 3,3 ppm se trouvent les protons d, les protons des cycles et les protons des époxy ouverts.

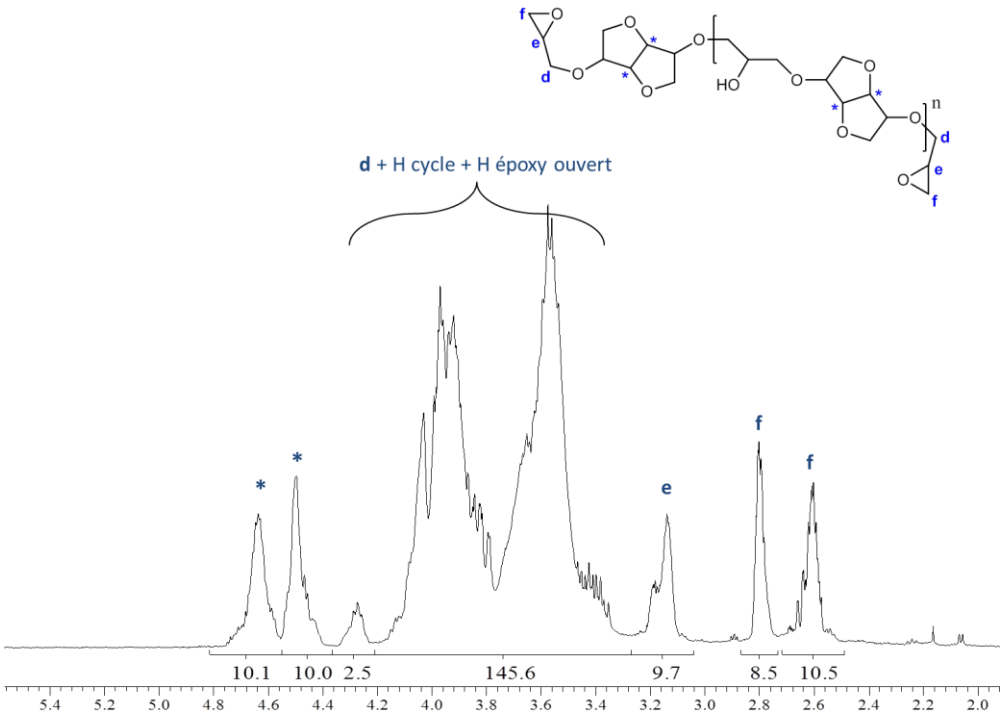


Figure V- 3 : Spectre RMN ^{1}H de SP BIODEG 80 dans $CDCl_3$.

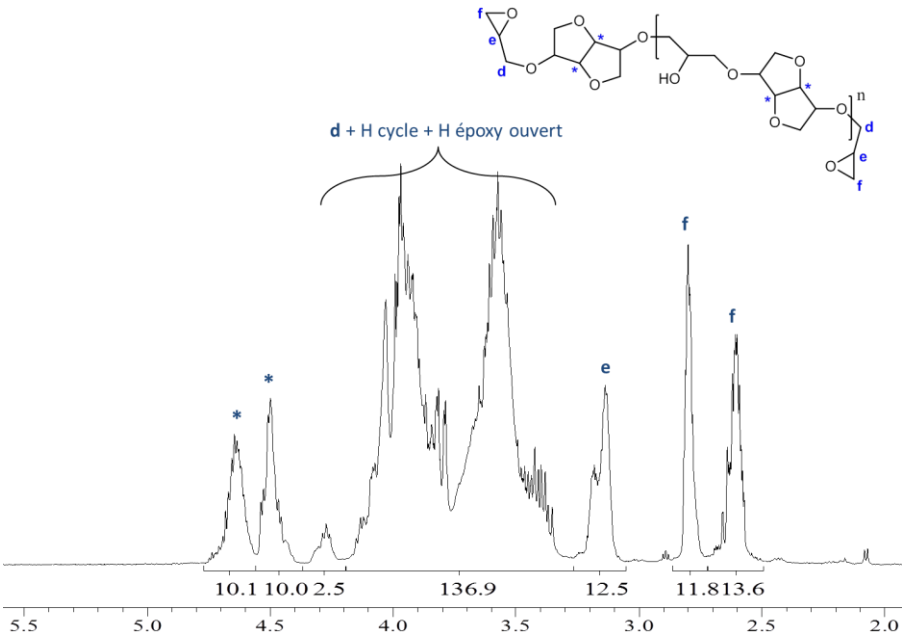


Figure V- 4 : Spectre RMN ^{1}H de SP BIODEG 92 dans $CDCl_3$.

Pour l'isosorbide SP BIODEG 80, le calcul du n correspond à :

$$\frac{2n+2}{6} = \frac{(10{,}1+10)}{(9{,}7+8{,}5+10{,}5)} = \frac{20{,}1}{28{,}7} = 0{,}70$$

n = 3 x 0,7 – 1 = 1,1

Pour l'isosorbide SP BIODEG 92, le calcul du n correspond à :

$$\frac{2n+2}{6} = \frac{(10{,}1+10)}{(12{,}5+11{,}8+13{,}6)} = \frac{20{,}1}{37{,}9} = 0{,}53$$

n = 3 x 0,53 – 1 = 0,60

En considérant la forme linéaire idéale représentée sur la Figure V- 1 avec 2 fonctions époxy, la masse molaire est de 480,2 g/mol, avec un EEW (Equivalent Epoxy Weight) de 240 g/eq pour l'isosorbide SP BIODEG 80.

La masse molaire est de 379,2 g/mol, avec un EEW (Equivalent Epoxy Weight) de 189,6 g/eq pour l'isosorbide SP BIODEG 92.

Cependant, comme nous l'avons déjà dit, le dosage chimique est la seule vraie valeur significative qui prend en compte toutes les formes possibles. La valeur du dosage époxy de l'isosorbide SP BIODEG 80 donne un EEW de **326,3 g/eq**, et la valeur du dosage époxy de l'isosorbide SP BIODEG 92 donne un EEW de **222,7g/eq**.

Conclusion

L'analyse de ces produits par RMN ^{1}H a permis de déterminer la valeur du degré de polymérisation (n), en considérant la forme linéaire idéale des produits. Le dosage chimique permet d'obtenir une masse réelle par équivalent époxy (EEW). C'est cette valeur qui sera prise en compte pour la réaction de méthacrylation du SP BIODEG 80 et SP BIODEG 92, qui est présentée maintenant.

I.2. Synthèse d'un prépolymère VE à base d'isosorbide époxy

La réaction de méthacrylation sur la molécule d'isosorbide époxy est réalisée maintenant selon le même protocole de synthèse décrit dans le chapitre II avec la molécule modèle de DGEBA. La réaction est catalysée par la triphénylphosphine à 80°C, avec 1 équivalent époxy d'isosorbide (valeur du dosage chimique époxy) pour 1,5 équivalents d'acide méthacrylique (Schéma V- 2).

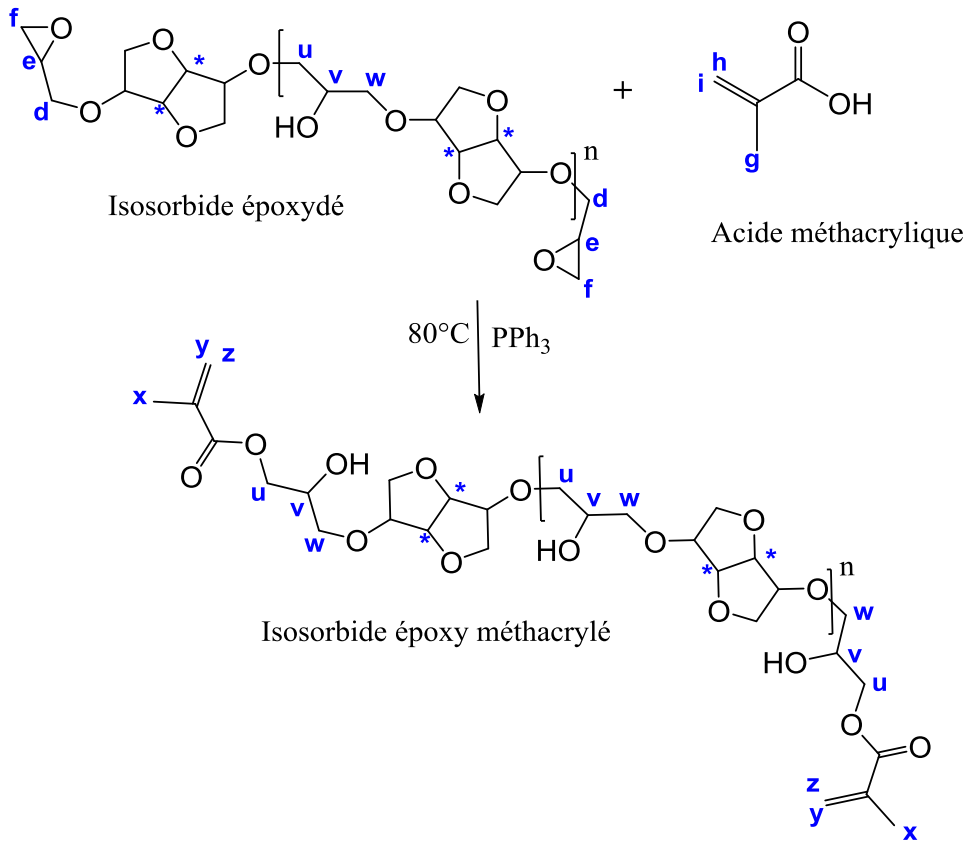


Schéma V- 2 : Schéma réactionnel de la synthèse de l'isosorbide méthacrylé.

La Figure V- 5 représente les spectres RMN ^{1}H des réactifs de départ (l'acide méthacrylique (A) et l'isosorbide époxy SP BIODEG 80 (B)), ainsi que du produit synthétisé l'isosorbide méthacrylé brut (C) et après purification (D).

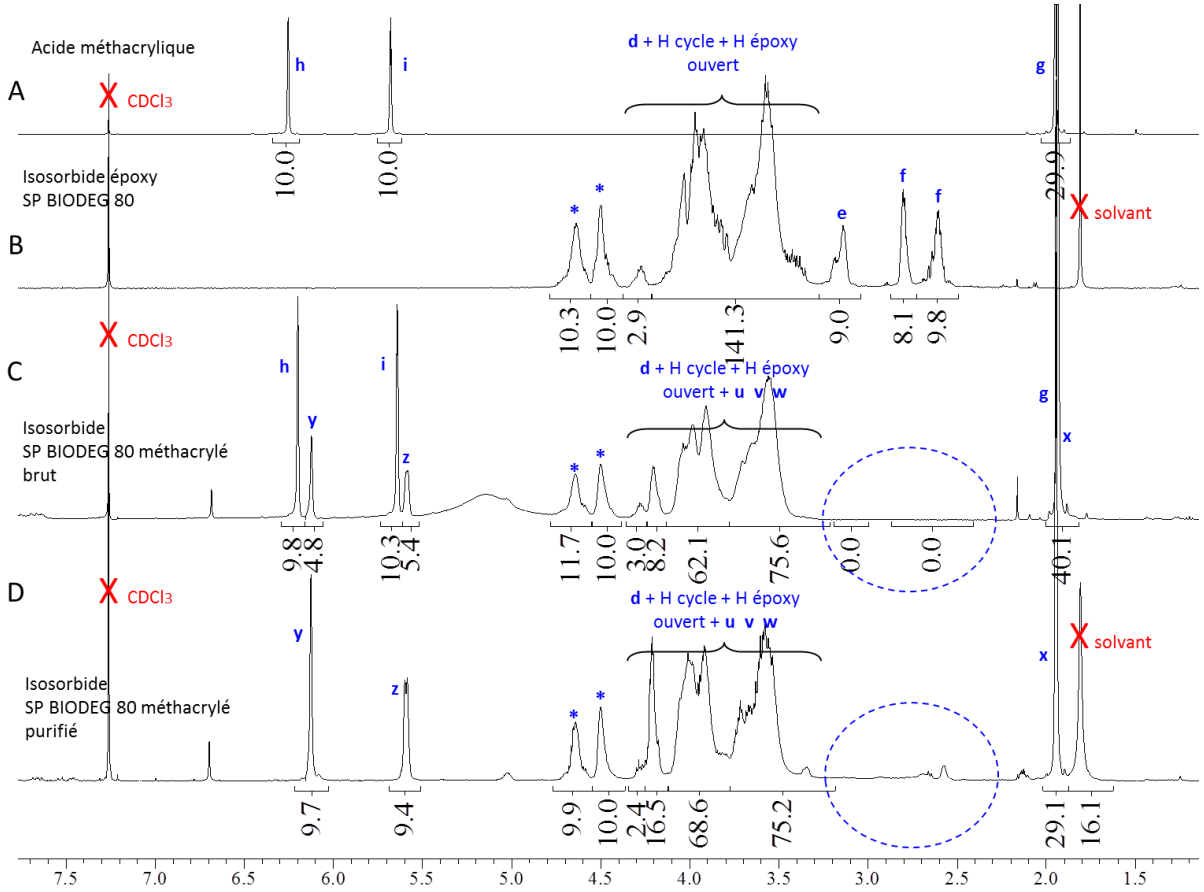


Figure V- 5 : Spectres RMN ^{1}H de la synthèse de l'isosorbide époxy (SP BIODEG 80) méthacrylé dans $CDCl_3$.

Sur ce spectre (Figure V- 5- C), l'apparition des signaux y et z entre 6,3 et 5,5 ppm représentatifs de la fonction vinyle, ainsi que le signal x à 1,9 ppm représentatif des 3 protons du groupement méthyle montrent que la réaction avec l'acide méthacrylique a bien eu lieu. De plus, sur les spectres du produit de synthèse (C et D) on note la disparition des signaux représentatifs des protons des époxy (e et f) qui ont été entièrement consommés.

Après la purification (Figure V- 5 – D), les signaux h et i ne sont plus présents, ce qui montre que l'acide méthacrylique résiduel a été complètement éliminé.

Le prépolymère VE à base d'isosorbide SP BIODEG 80 méthacrylé ainsi synthétisé sera nommé par la suite ISO80MAVE.

La même synthèse est réalisée sur l'isosorbide époxydé SP BIODEG 92. Tous les époxy ont également été consommés au profit du greffage des méthacrylate. Le produit de synthèse sera nommé par la suite ISO92MAVE.

Calcul de la fonctionnalité méthacrylate

Les Figure V- 6 et Figure V- 7 représentent l'agrandissement des spectres RMN ^{1}H entre 6,4 et 3,3 ppm des prépolymères VE à base respectivement d'isosorbide 80 méthacrylé et d'isosorbide 92 méthacrylé. Le coefficient n de ces prépolymères est calculé à partir de ces spectres.

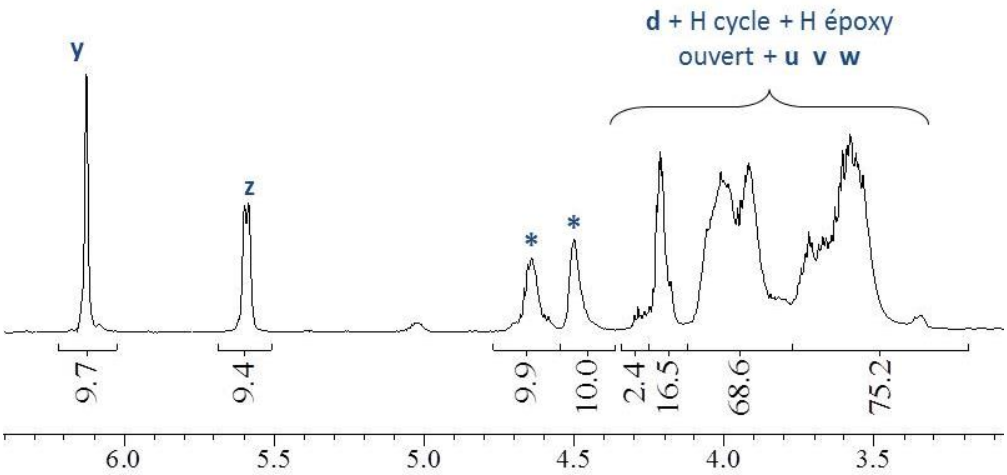


Figure V- 6 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H du prépolymère VE à base d'isosorbide 80 méthacrylé (ISO80MAVE) entre 6,4 et 3,3 ppm dans $CDCl_3$.

En effet, la valeur du n est calculée en remplaçant les intégrations des protons des fonctions époxy par les intégrations des protons de la fonction vinyle (y et z).

Tout d'abord pour le prépolymère VE à base d'isosorbide 80 méthacrylé (Figure V- 6), le calcul du n correspond à :

$$\frac{2n+2}{4} = \frac{(10+9{,}9)}{(9{,}7+9{,}4)} = \frac{19{,}9}{19{,}1} = 1{,}04$$

$$n = 2 \times 1{,}04 - 1 = 1{,}08$$

La valeur du n du prépolymère VE à base d'isosorbide 80 méthacrylé est d'environ **1,1**. C'est la même valeur de n que le réactif de départ, l'isosorbide époxy SP BIODEG 80. Il n'y a donc pas eu de réaction secondaire lors de la réaction de méthacrylation. Toutes les fonctions époxy ont été consommées au profit du greffage des méthacrylate.

Puis pour le prépolymère VE à base d'isosorbide 92 méthacrylé (Figure V- 7), le calcul du n correspond à :

$$\frac{2n+2}{4} = \frac{(10+9{,}6)}{(11+11)} = \frac{19{,}6}{22} = 0{,}89$$

$$n = 2 \times 0{,}89 - 1 = 0{,}78$$

La valeur du n du prépolymère VE à base d'isosorbide 92 méthacrylé est d'environ 0,8, ce qui est légèrement supérieur à la valeur de n du produit de départ, l'isosorbide époxy SP BIODEG 92 qui était de 0,6. Lors de la réaction de méthacrylation, d'autres oligomères d'isosorbide se forment, entraînant ainsi une augmentation de la valeur du n.

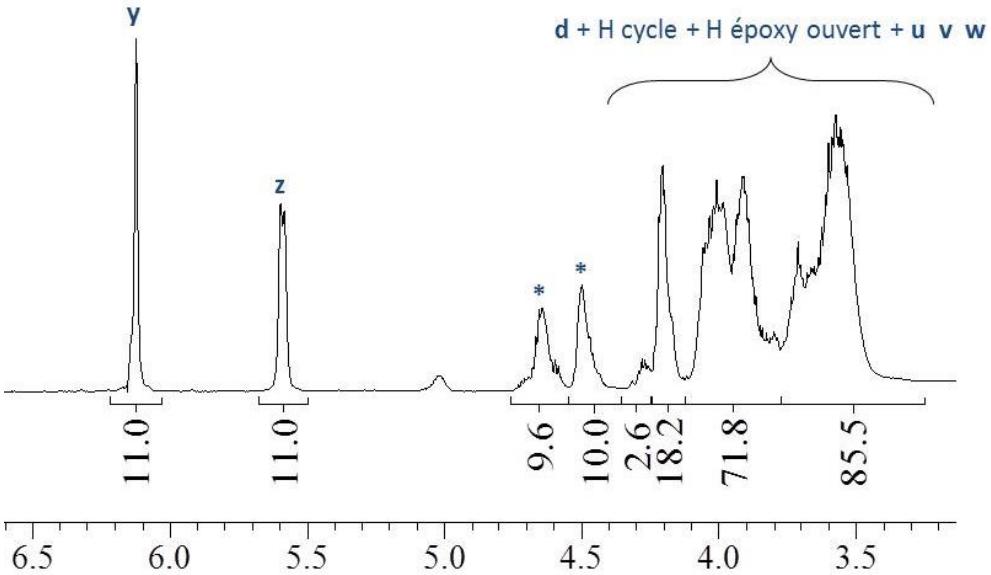


Figure V- 7 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H du prépolymère VE à base d'isosorbide 92 méthacrylé (ISO92MAVE) entre 6,4 et 3,3 ppm dans $CDCl_3$.

Conclusion

Il ne reste plus de traces d'époxy sur les spectres RMN ^{1}H des prépolymères VE synthétisés et le n calculé est quasiment le même sur l'isosorbide époxydé de départ (SP BIODEG 80 et SP BIODEG 92) et sur les prépolymères VE à base respectivement d'isosorbide 80 méthacrylé et d'isosorbide 92 méthacrylé. Les fonctions époxy ont donc été totalement consommées au profit de la formation des fonctions méthacrylate. Des matériaux VE sont élaborés par la suite à partir de ces prépolymères à base d'isosorbide, et seront caractérisés afin d'évaluer si la valeur de n entraîne des propriétés de matériaux différentes.

II. Formulation de matériaux VE à partir d'isosorbide méthacrylé et du styrène et leurs caractérisations

Deux matériaux vinylester ont été formulés à partir de prépolymères VE à base d'isosorbide 80 méthacrylé et d'isosorbide 92 méthacrylé qui viennent d'être synthétisés. Ces prépolymères VE sont formulés avec du styrène comme diluant réactif.

II.1. Formulation de matériaux Vinylester à base d'isosorbide

Chacun des prépolymères VE (isosorbide 80 méthacrylé et isosorbide 92 méthacrylé) est mélangé au diluant réactif, le styrène, dans ces proportions massique : 60 % de prépolymère, 40 % de styrène et 2 % d'amorceur, le TRIGONOX C (tert-butyl peroxybenzoate). La polymérisation est effectuée à 120 °C pendant 14 heures, suivie d'une étape de post-cure à 150°C pendant 2 heures.

Lors des mélanges des prépolymères avec le styrène, des problèmes de miscibilité sont observés. En effet, bien que la viscosité des prépolymères semble diminuer grâce au styrène, il reste une grande partie du styrène en surface qui ne se mélange pas aux deux prépolymères à base d'isosorbide. La totalité des mélanges est tout de même incorporée dans plusieurs moules en aluminium. La masse de chacun est pesée avant la polymérisation et après la polymérisation afin de mesurer la perte de styrène. Pour les deux mélanges, environ **30% en masse de styrène a été évaporé lors de la polymérisation**. Sachant qu'il a été incorporé 40% de styrène, il ne reste donc dans les matériaux uniquement **10% en masse de styrène**.

Les deux matériaux obtenus sont présentés sur la Figure V- 8. Le matériau formulé à partir du prépolymère VE à base d'isosorbide 80 méthacrylé et de styrène est noté pour la suite du chapitre ISO80MAVE/ST et le matériau formulé à partir du prépolymère VE à base d'isosorbide 92 méthacrylé et de styrène est noté pour la suite du chapitre ISO92MAVE/ST.

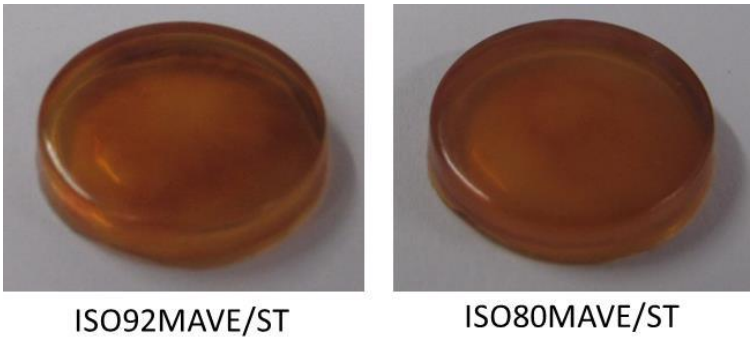


Figure V- 8 : Matériaux vinylester à base d'isosorbide méthacrylé (ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST).

II.2. Caractérisation des matériaux VE par analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques sont réalisées sur ces matériaux vinylester (ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST) afin d'évaluer leur résistance thermique. Les analyses sont effectuées sous azote et sous air à 10 °C/min. Les Figure V- 9 et Figure V- 10 représentent ces courbes de perte de masse, respectivement sous azote et sous air.

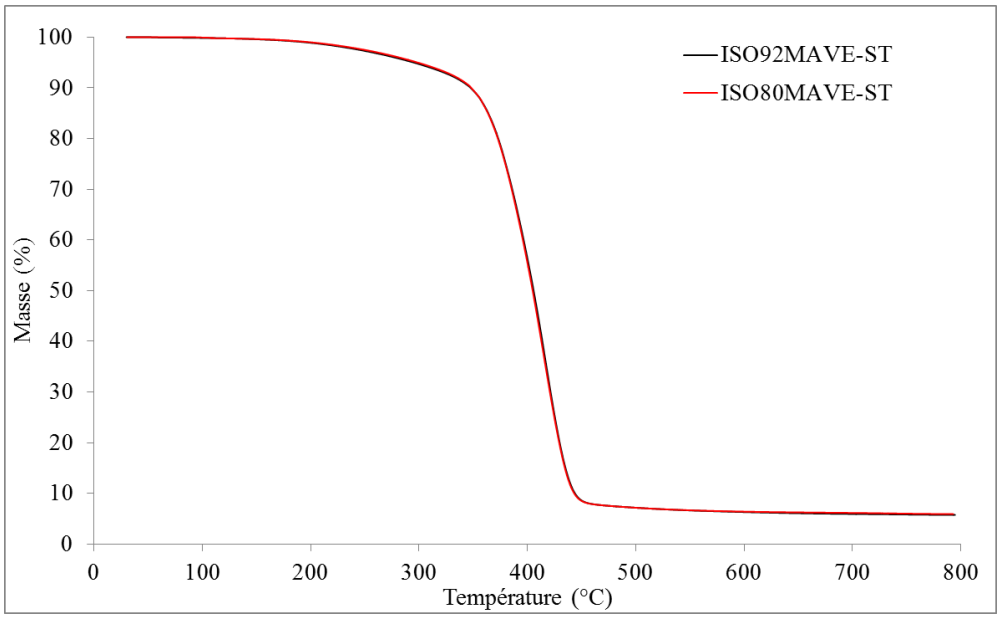


Figure V- 9 : Courbes d'analyse thermogravimétrique à 10 °C/min sous azote des matériaux VE (ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST).

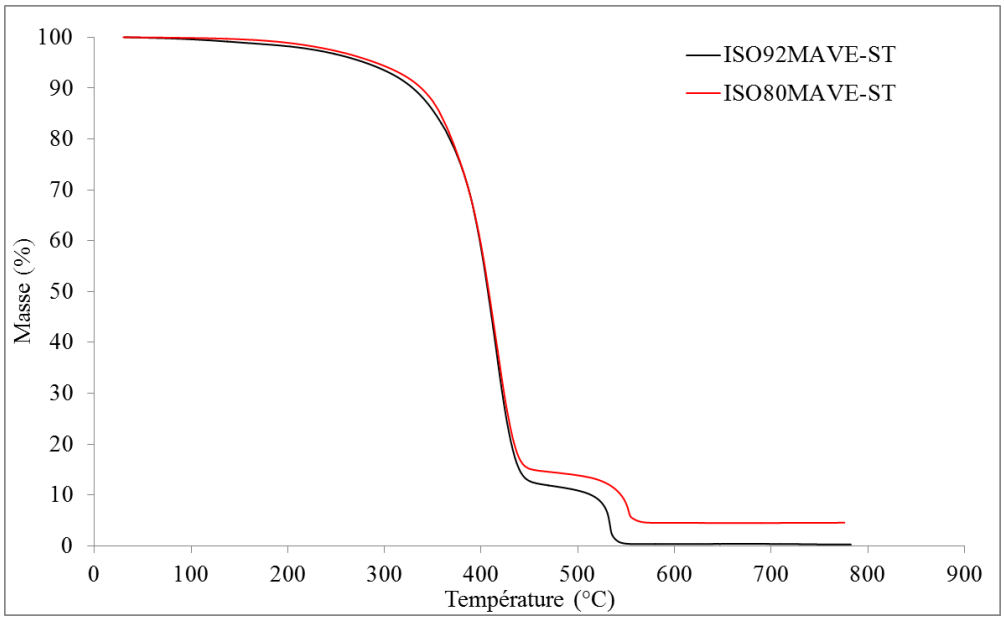


Figure V- 10 : Courbe d'analyse thermogravimétrique à 10 °C/min sous air des matériaux VE (ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST).

Les principales valeurs de ces analyses sont regroupées dans le Tableau V- 1. Elles montrent une bonne tenue thermique des deux matériaux ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST. Les deux courbes des ATG sous azote sont parfaitement superposables, elles montrent que les matériaux sont stables jusqu'à 300°C, comme le justifie la perte de masse de 5%. La dégradation principale, à environ 30% de perte de masse, se trouve aux alentours de 400°C.

Tableau V- 1 : Résumé des résultats d'ATG des matériaux VE (ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST)

Matériaux	**ATG sous azote**			**ATG sous air**		
	$T_{d5\%}$ [a] (°C)	$T_{d30\%}$ [b] (°C)	T_{dmax} [c] (°C)	$T_{d5\%}$ [a] (°C)	$T_{d30\%}$ [b] (°C)	T_{dmax} [c] (°C)
ISO80MAVE/ST	298	385	*414*	291	387	*417/551*
ISO92MAVE/ST	295	386	*416*	281	387	*415/534*

[a] Température à 5% de perte de masse.

[b] Température à 30% de perte de masse.

[c] Température de dégradation maximum.

Ces analyses thermiques montrent que les prépolymères VE à base d'isosorbide que nous avons synthétisés permettent d'obtenir des matériaux VE avec une stabilité thermique proche des matériaux VE modèles réalisés à partir de prépolymères à base de DGEBA (cf chapitre II).

II.3. Caractérisation des matériaux VE par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La valeur de la température de transition vitreuse (Tg) est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage. Quatre montées en température sont réalisées à 20 °C/min. Les courbes DSC de la Figure V- 11 représentent la 2ème montée à 20 °C/min des matériaux vinylester ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST, et les valeurs de température de transition vitreuse (Tg) (notées sur cette figure) sont une moyenne des quatre valeurs de Tg déterminées lors de l'analyse.

La Tg du matériau (ISO80MAVE/ST) est de 98 °C ±2, alors que la Tg du matériau (ISO92MAVE/ST) est de 107 °C ± 2. La Tg est légèrement plus faible pour le matériau réalisé avec le prépolymère isosorbide 80 méthacrylé (ISO80MAVE/ST). En effet, la valeur du n de ce prépolymère est plus élevée (1,1) que la

valeur du n du prépolymère isosorbide 92 méthacrylé qui est de 0,8. En effet, plus la valeur du n est élevée, plus la distance entre les nœuds de réticulation est grande et plus la Tg est faible.

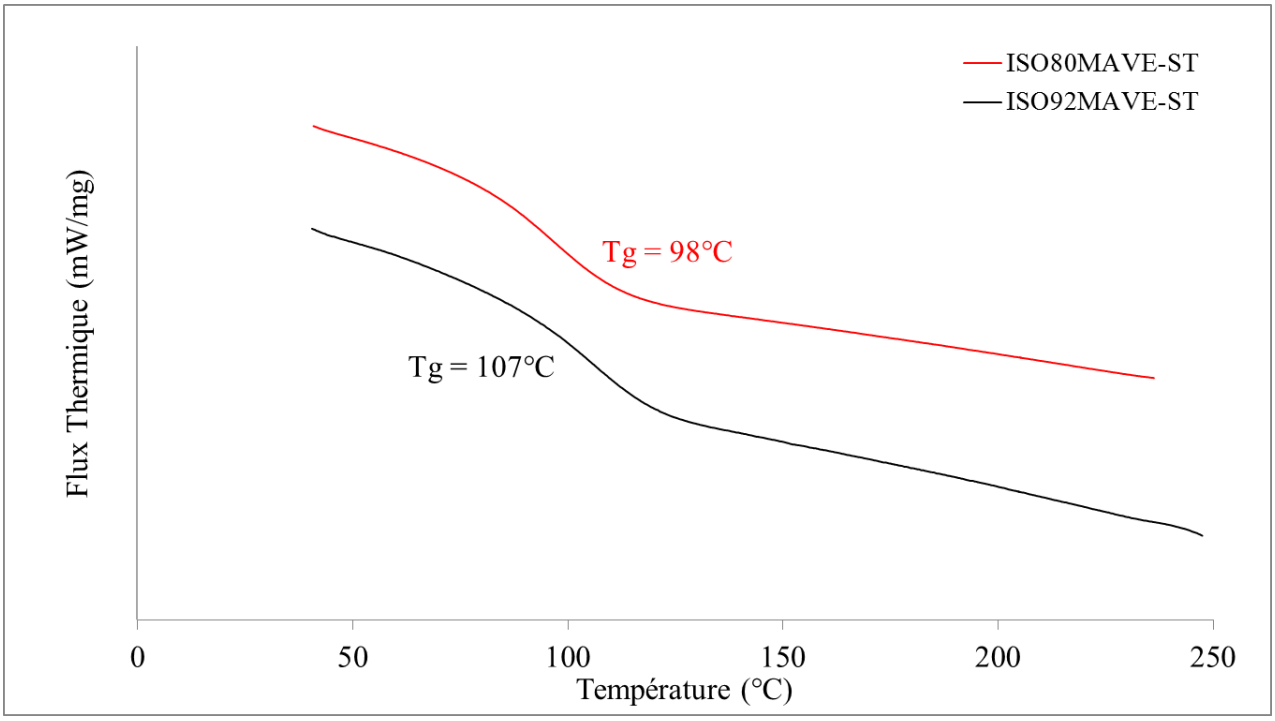


Figure V- 11 : Courbes d'analyse DSC des matériaux ISO80MAVE-ST et ISO92MAVE-ST.

II.4. Caractérisation des matériaux VE par analyse mécanique dynamique (DMA)

La Figure V- 12 représente les courbes de DMA des matériaux VE (ISO92MAVE-ST et ISO80MAVE-ST), où le module de conservation (E') et la tangente δ (E''/E') sont déterminés en fonction de la température. Ces propriétés peuvent être utilisées afin de déterminer la température du processus de relaxation α ou température de transition vitreuse mécanique (Tα). Cette température Tα est déterminée à travers le point d'inflexion de la courbe du module élastique E', soit aussi bien au maximum du pic de la courbe tangente δ.

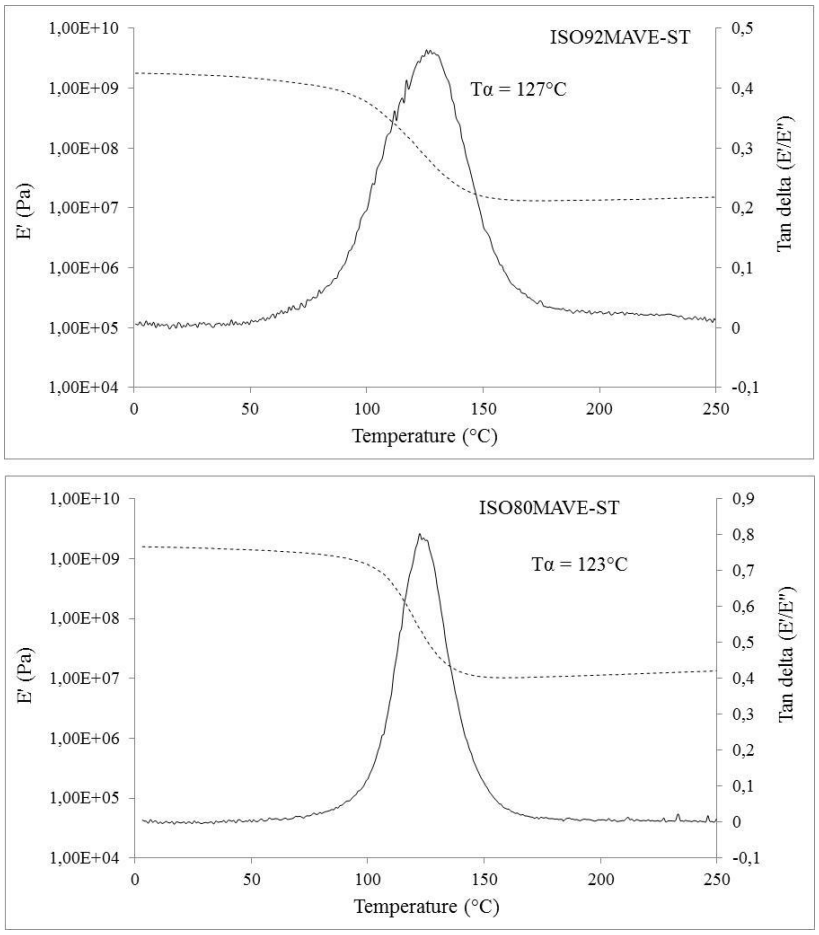


Figure V- 12 : Courbes d'analyse DMA des matériaux ISO92MAVE-ST et ISO80MAVE-ST

Les températures de transition alpha Tα sont répertoriées dans le Tableau V- 2. Tout comme la Tg mesurée par DSC, la Tα est plus faible pour le matériau VE à base d'isosorbide 80 méthacrylé (123 °C) que pour le matériau VE à base d'isosorbide 92 méthacrylé (127 °C). Cette différence n'est pas très importante, mais la valeur du n de chaque prépolymère VE de départ permet de justifier également cette différence. Plus la valeur du n est élevée, plus la distance entre les nœuds de réticulation est grande et plus la Tα diminue.

De plus, la densité de réticulation (ν_e) peut être calculée par analyse DMA pour les 2 matériaux [7]. Le module de conservation E' mesuré au plateau caoutchoutique permet de déterminer la densité de réticulation (ν_e) des matériaux par la théorie de l'élasticité caoutchoutique :

$$E' = 3\, \nu_e\, R\, T$$

Avec E' = module de conservation à 60°C au dessus de la Tα (au plateau caoutchoutique)

T = Tα + 60° (en K)

R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Le module de conservation (E') à 20°C, le module de conservation (E') à 60°C au dessus de la Tα et la densité de réticulation (ν_e) sont également reportés dans le Tableau V- 2.

Tableau V- 2 : Résultats DSC et DMA des matériaux VE (ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST).

Matériaux	Valeur du n du prépolymère de départ	Tg (°C)	Tα (°C)	E' (MPa) à 20°C	E' (MPa) à Tα + 60°C	ν_e (10^3 mol/m^3)
ISO80MAVE/ST	1,1	98	123	1540	10,9	0,96
ISO92MAVE/ST	0,6	107	127	1710	13,4	1,17

Le module de conservation E' est plus élevé pour les matériaux à base d'isosorbide 92 méthacrylé (ISO92MAVE/ST), dont le n est plus petit. A 20 °C, E' est égale à 1710 MPa alors qu'avec le matériau à base d'isosorbide 80 méthacrylé (ISO80MAVE/ST), le E' est de 1540 MPa. De même, sur le plateau caoutchoutique, à Tα + 60°C, le E' est plus élevé pour le matériau à base d'isosorbide 92 méthacrylé, dont le n est plus petit.

Aussi, la densité de réticulation est plus élevée pour le matériau à base d'isosorbide 92 méthacrylé (ISO92MAVE/ST), dont le n est plus petit qu'avec le matériau à base d'isosorbide 80 méthacrylé (ISO80MAVE/ST), dont le n est plus grand, respectivement 1,17 et 0,96.

En effet, cela confirme de nouveau que la valeur du n de l'isosorbide a un impact sur la densité de réticulation du matériau. Plus le n est petit, plus la distance entre les nœuds de réticulation est faible, plus le matériau est dense et donc plus la densité de réticulation du matériau est grande.

II.5. Mesure du taux de gonflement (TG) et du taux d'insolubles (TI)

La mesure du taux de gonflement est effectuée afin de comparer la densité de réticulation du réseau des matériaux vinylester ISO80MAVE/ST et ISO92MAVE/ST. La mesure du taux de gonflement est réalisée sur un film d'1 mm d'épaisseur et d'environ 30 mg, qui est placé dans un panier de protection en nylon, et immergé dans environ 30 mL de solvant (THF ou eau).

Ensuite le taux d'insolubles est mesuré en faisant évaporer totalement le solvant (THF ou eau) des précédents échantillons et en mesurant la perte de masse du matériau. Ce taux d'insolubles permet donc d'évaluer et de mesurer s'il y a une partie du matériau qui ne participe pas à la formation du réseau. Le Tableau V- 3 regroupe les résultats des taux de gonflement et d'insolubles des deux matériaux dans le THF et dans l'eau.

Afin de pouvoir comparer ces résultats au matériau de référence, les mesures du taux de gonflement et du taux d'insolubles ont été également réalisées dans l'eau sur le matériau à base de DGEBA méthacrylé et de styrène, le BMAVE-ST, étudié dans le chapitre II.

Tableau V- 3 : Résultats des mesures de taux de gonflement et de taux d'insolubles dans le THF.

Matériaux	THF		Eau	
	Taux de gonflement (%)	Taux d'insolubles (%)	Taux de gonflement (%)	Taux d'insolubles (%)
ISO80MAVE/ST	1,3	99,5	27	96
ISO92MAVE/ST	0,4	99,5	22	97
BMAVE/ST	64	99	1	99,5

Les taux de gonflement mesurés dans le THF sont très faibles pour les deux matériaux à base d'isosorbide (1,3% et 0,4%). Très peu de solvant THF pénètre dans le réseau. Ce taux de gonflement est tout de même plus faible pour le matériau ISO92MAVE/ST. Cela confirme les résultats obtenus par DMA, puisque ce matériau a la densité de réticulation (ν_e) la plus élevée, donc le réseau formé est plus dense et donc moins de solvant pourra pénétrer dans le réseau, et plus faible sera le taux de gonflement.
Enfin, le taux d'insolubles mesuré avec le THF est très bon puisqu'à peine 0,5% de part du matériau ne participe pas à la formation du réseau.

Pour les 2 matériaux à base d'isosorbide méthacrylé, les taux de gonflement mesurés dans l'eau sont beaucoup plus élevés que les taux de gonflement mesurés dans le THF. Ils sont d'environ 27 % pour le matériau ISO80MAVE/ST et 22 % pour le matériau ISO92MAVE/ST. Dans ces matériaux l'eau pénètre plus facilement dans le réseau que le THF, contrairement au matériau de référence où le taux de gonflement mesuré dans l'eau est à peine d'1%.
Le taux d'insolubles est quant à lui légèrement plus faible dans l'eau que dans le THF. Environ 3 à 4% de chaque matériau ne participe pas à la formation du réseau et sont solubles dans l'eau.
Ces résultats montrent que les matériaux à base d'isosorbide semblent avoir une grande sensibilité à l'eau, comme le confirment les résultats de Chrysanthos et al. qui ont étudié des matériaux époxy à base d'isosorbide et qui ont pu observer que la présence d'eau pouvait détériorer les propriétés du réseau de ces matériaux [6]. Ici, la quantité de styrène dans le matériau VE hydrophobise le matériau, malgré cela la sensibilité à l'eau reste importante.

CONCLUSION

Des prépolymères vinylester ont été synthétisés à partir de composés époxy, le SP BIODEG 80 et SP BIODEG 92, qui sont des oligomères d'isosorbide dont la taille est légèrement différente (n = 0,8 et n = 1,1).

Les deux prépolymères VE à base d'isosorbide sont ensuite mélangés au diluant réactif, le styrène. La miscibilité des deux composés (isosorbide méthacrylé et styrène) n'étant pas totale, il en résulte des matériaux composés seulement de 10% massique de styrène.

Les matériaux ainsi formulés présentent une bonne tenue thermique puisqu'ils présentent une seule dégradation à environ 400°C. Les Tg mesurées par DSC se trouvent à 98 et 107°C et les Tα mesurées par DMA sont respectivement de 123 et 127°C. Ces matériaux ne gonflent pas dans le THF (TG ≈ 1%) et aucune partie des matériaux n'est soluble dans le THF. En revanche, ces matériaux à base d'isosorbide semblent être plus sensibles à l'eau puisque le taux de gonflement mesuré dans l'eau est compris entre 20 et 30 %, et 3 à 4 % des matériaux se solubilisent dans l'eau.

Les matériaux VE élaborés à partir de prépolymères à base d'isosorbide méthacrylé et de styrène semblent convenir pour l'élaboration d'un matériau composite car ces matériaux présentent de bonnes propriétés thermiques. Cependant, le styrène ne semble pas être le diluant réactif le plus adapté. Non seulement c'est un composé très volatil et nocif mais le styrène est très peu miscible à l'isosorbide méthacrylé. De plus, l'isosorbide semble être sensible à l'eau ce qui pose des problèmes sur la tenue du matériau fini.

La deuxième bioressource non commerciale est étudié dans la deuxième partie de ce chapitre, il s'agit d'un prépolymère époxy à base de phloroglucinol qui est quant à lui extrait de certaines plantes.

PARTIE 2 : Etude du phloroglucinol époxy pour la synthèse de prépolymères VE et la formulation de matériaux

I. Synthèse d'un prépolymère VE à partir d'un prépolymère époxy, le phloroglucinol époxy

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, paragraphe IV.5, le phloroglucinol ou benzène-1,3,5-triol est un composé organique aromatique, l'un des trois isomères du benzènetriol et qui peut être biosourcé car il est extrait d'écorces d'arbres [8,9] et d'algues [10].

La Figure V- 13 représente le spectre RMN ^{1}H du phloroglucinol où est visible le signal des protons du cycle aromatique à 5,9 ppm ainsi que le signal des protons des fonctions –OH à 8,1 ppm.

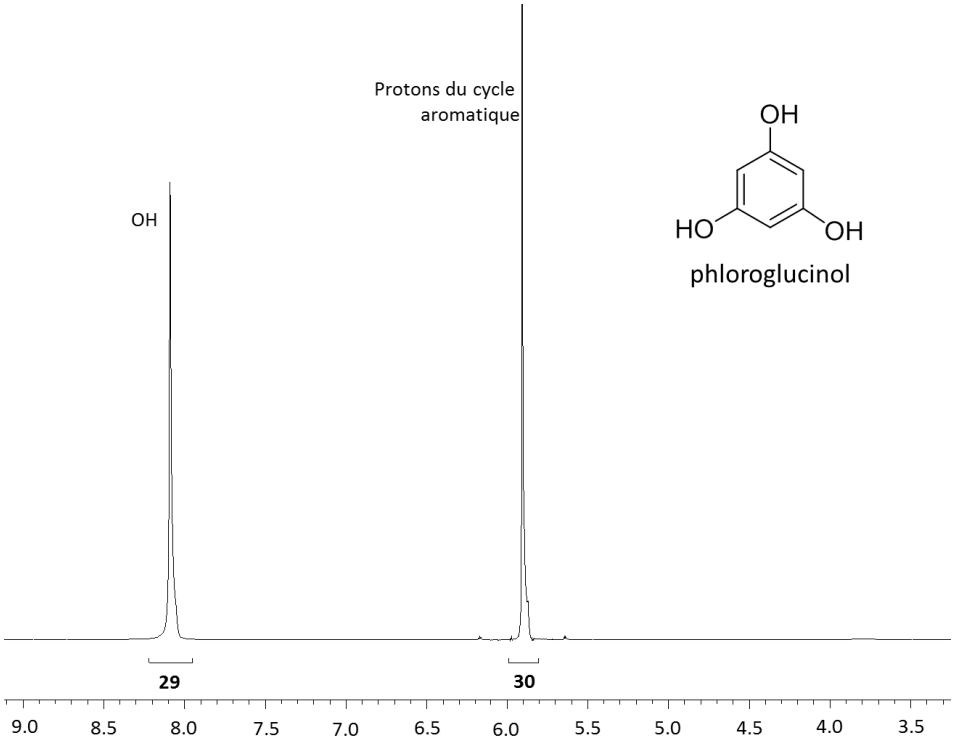


Figure V- 13 : Spectre RMN 1H du phloroglucinol dans l'acétone deutéré

I.1. Caractérisation du prépolymère époxy de départ : le phloroglucinol époxy

La société Specific Polymers synthétise un prépolymère époxy à partir de phloroglucinol, selon la même voie de synthèse que pour l'isosorbide époxy qui est décrite précédemment. Il s'agit d'un phloroglucinol tri époxy, le SP-9S-5-003.

L'analyse RMN ^{1}H de ce produit (Figure V- 14) nous permet d'identifier le signal des 3 protons du cycle aromatique (1, 2, 3) à 6,2 ppm. Ce signal est précédé par 2 petits signaux attribués également aux protons

du cycle aromatique du phloroglucinol. En effet, le produit SP-9S-5-003 est un mélange de phloroglucinol majoritairement tri-époxy, mais également di- et mono-époxy. Les signaux des protons du cycle aromatique apparaissent à différents déplacements chimiques lorsque le nombre de fonctions époxy sur le cycle aromatique est tri-, di- ou -mono. De plus, on remarque que sur le spectre RMN ^{1}H du phloroglucinol classique (Figure V- 13) le signal des protons du cycle aromatique se trouve à 5,9 ppm. Cette valeur de déplacement chimique est légèrement plus faible lorsque le cycle aromatique ne porte aucune fonction époxy, les protons aromatiques subissent donc un léger déblindage après la réaction d'époxydation.

De plus, les signaux des protons de la fonction époxy sont clairement identifiables : d à 4,3 et 3,8 ppm ; e à 3,25 ppm et f à 2,65 et 2,8 ppm.

Enfin, le produit SP-9S-5-003 comporte également des fonctions époxy ouvertes qui sont identifiables de 4,2 à 3,9 ppm et 3,7 ppm.

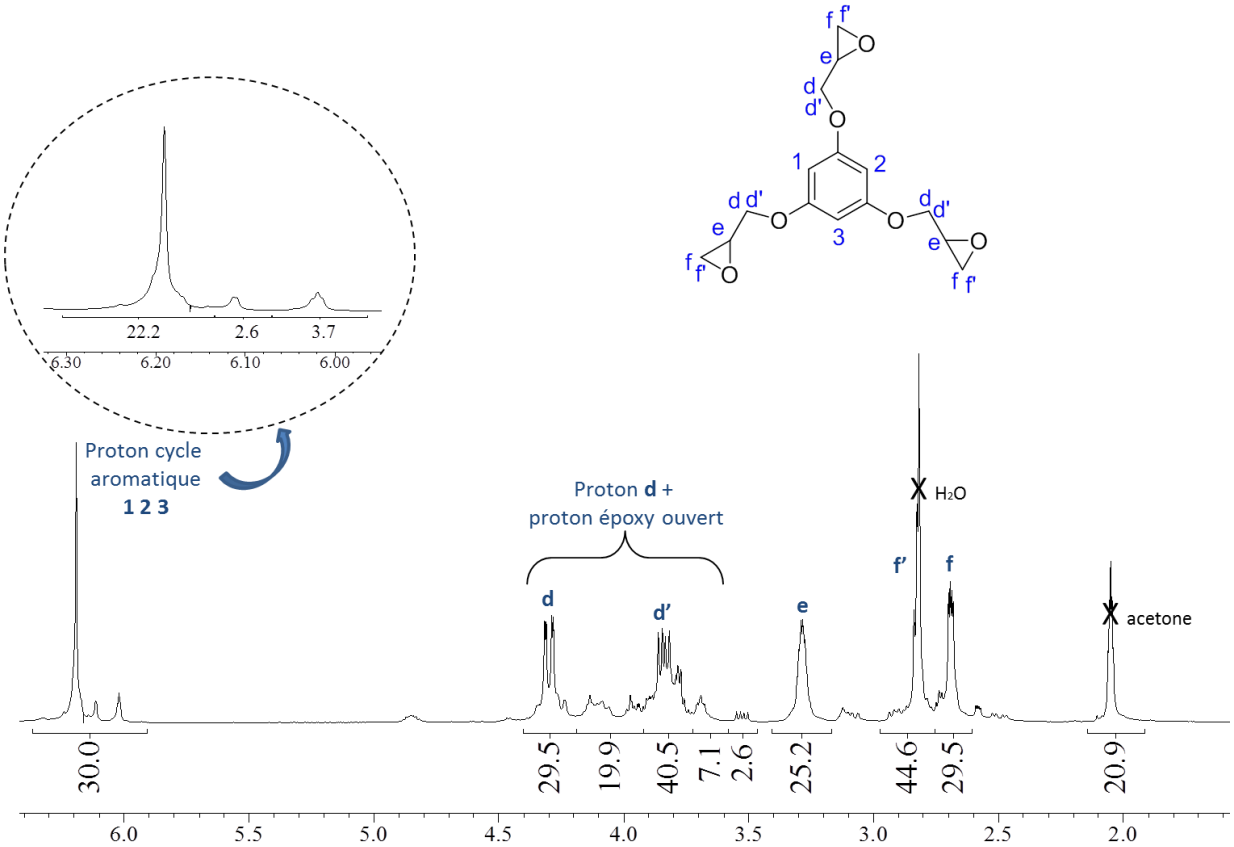


Figure V- 14 : Spectre RMN 1H du phloroglucinol époxy de départ SP-9S-5-003 dans l'acétone deutéré

Calcul de la fonctionnalité époxy

La fonctionnalité époxy du phloroglucinol époxy peut être calculée à partir du spectre RMN ^{1}H grâce aux signaux du groupement époxy les mieux définis : le signal e, le signal d et le signal f de la fonction époxy.
La fonctionnalité époxy F du phloroglucinol époxy se calcule de cette manière.
Soit I_2 l'intensité des signaux 1, 2, 3 (reliés aux 3 protons du cycle aromatique) et I_1 l'intensité des signaux e, d et f (reliés à 3 protons de la fonction époxy). La fonctionnalité époxy F du phloroglucinol époxy correspond à :

$$F = \frac{\mathrm{I1}}{\mathrm{I2}} \times \frac{3}{3} = \frac{(29{,}5 + 25{,}2 + 29{,}5)}{30} \times \frac{3}{3} = 2{,}81$$

L'analyse du phloroglucinol époxy par RMN ^{1}H a permis de déterminer une fonctionnalité époxy F d'environ **2,8**. La réaction de méthacrylation sur ce produit est maintenant présentée.

I.2. Synthèse d'un prépolymère VE à base de phloroglucinol

La réaction de méthacrylation de la molécule de phloroglucinol époxy est réalisée maintenant selon le même protocole de synthèse décrit dans le chapitre II avec la molécule modèle de DGEBA, ainsi qu'avec l'isosorbide reporté précédemment. La réaction est catalysée par la triphénylphosphine à 80°C, avec 1 équivalent molaire de phloroglucinol époxy pour 3 équivalents molaires d'acide méthacrylique (Schéma V-3).

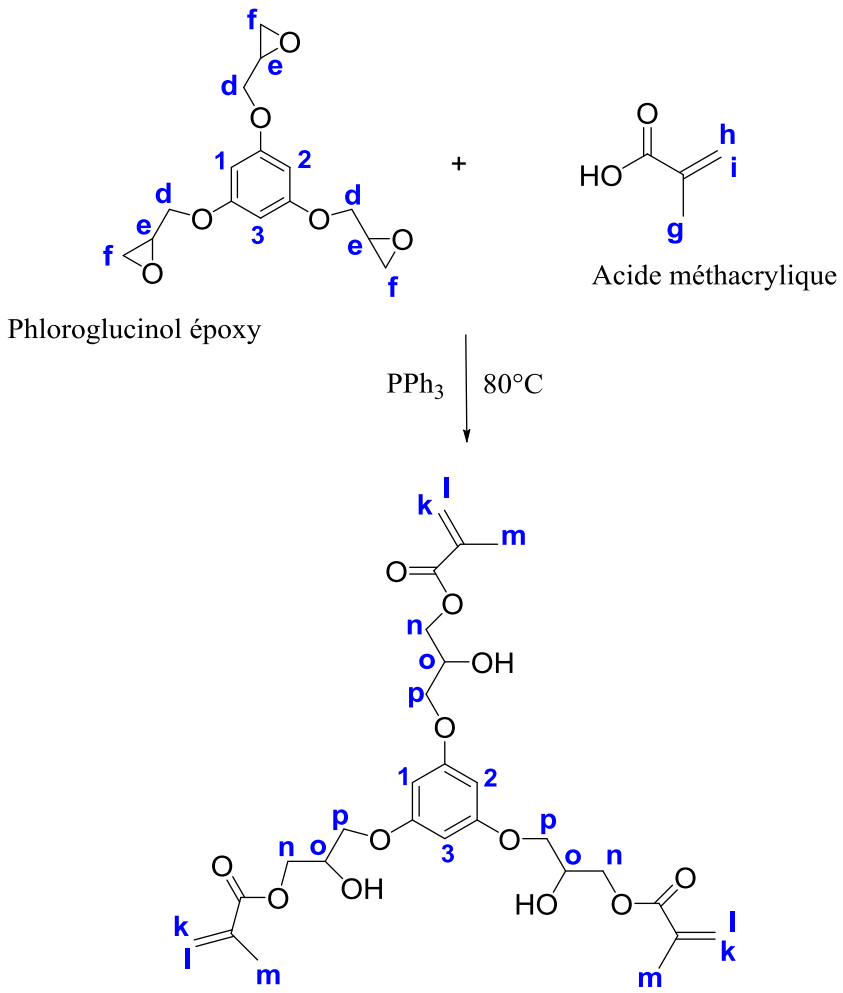


Schéma V- 3 : Schéma réactionnel du phloroglucinol méthacrylé.

La Figure V- 15 représente le spectre RMN ^{1}H des réactifs de départ (l'acide méthacrylique et le phloroglucinol époxy), ainsi que le spectre RMN ^{1}H du phloroglucinol méthacrylé synthétisé.

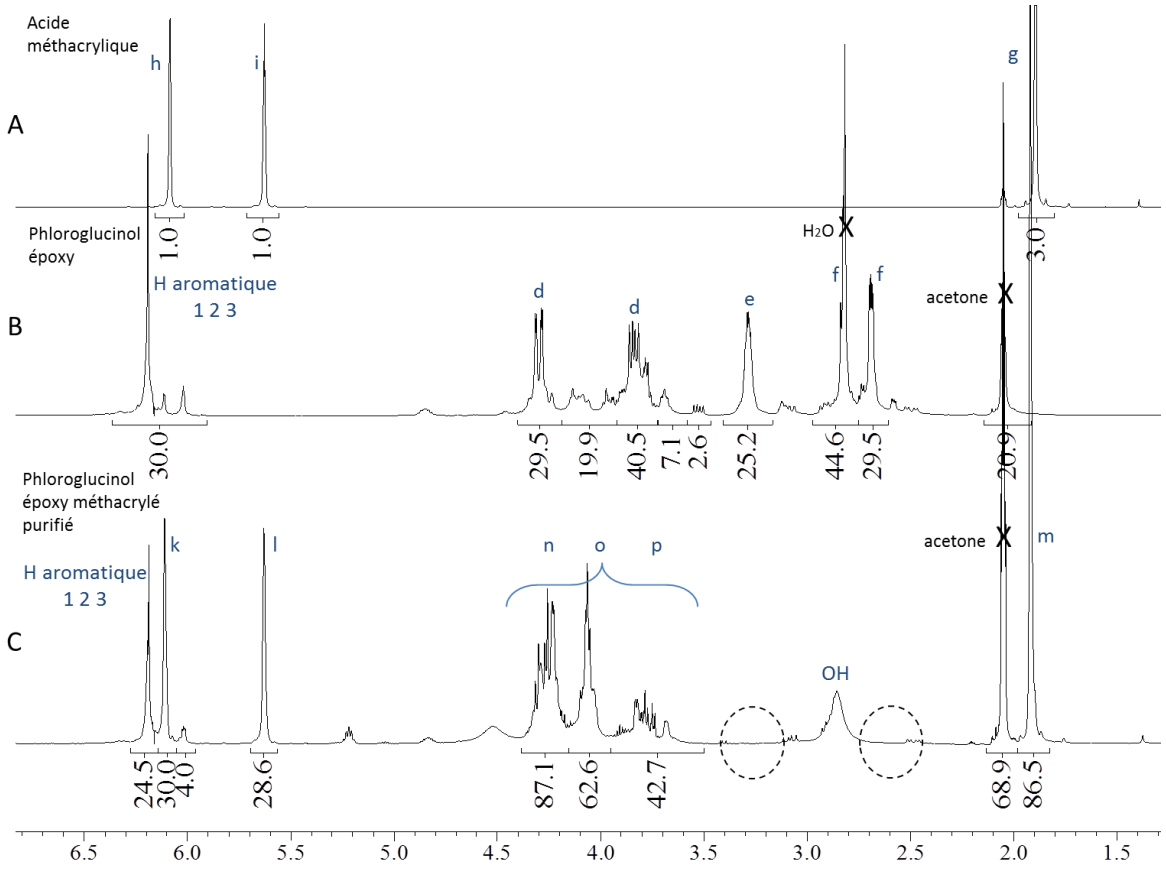


Figure V- 15 : Spectres RMN 1H de la synthèse du phloroglucinol époxy méthacrylé dans l'acétone deutéré

Sur ce spectre (Figure V- 15 - C), l'apparition des signaux k et l entre 6,2 et 5,5 ppm représentatifs de la fonction vinyle, ainsi que le signal m à 1,9 ppm représentatif des 3 protons du groupement méthyle montrent que la réaction de méthacrylation a bien eu lieue. De plus, nous notons la disparition des signaux représentatifs des protons des fonctions époxy (e et f) qui ont été entièrement consommés.

Calcul de la fonctionnalité méthacrylate

La Figure V- 16 représente l'agrandissement du spectre RMN ^{1}H entre 6,4 et 5,5 ppm, ainsi qu'entre 2,2 et 1,7 ppm du phloroglucinol méthacrylé.

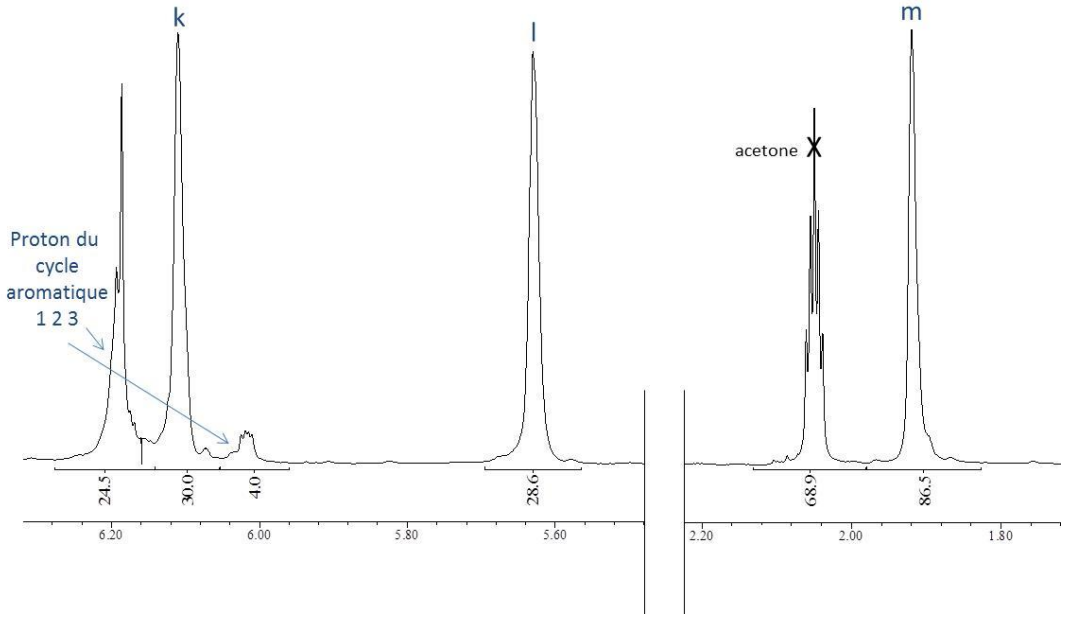


Figure V- 16 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H du phloroglucinol méthacrylé entre 6,3 et 5,5 ppm et entre 2,2 et 1,8 ppm dans l'acétone deutéré

La fonctionnalité méthacrylate F' peut être calculée à partir du signal l de la fonction vinyle et du signal m du groupement méthyle.

La fonctionnalité méthacrylate F' du phloroglucinol méthacrylé se calcule de la même manière que précédemment mais en remplaçant les époxy par les méthacrylate.

Soit I_2 l'intensité des signaux 1, 2, 3 (reliés aux 3 protons du cycle aromatique) et I_1 l'intensité des signaux l et m (reliés à un proton de la fonction vinyle et à 3 protons du groupement méthyle). La fonctionnalité méthacrylate F' du phloroglucinol méthacrylé correspond à :

$$F = \frac{\mathrm{I1}}{\mathrm{I2}} \times \frac{3}{4} = \frac{(28{,}6 + 86{,}5)}{29{,}9} \times \frac{3}{4} = 2{,}89$$

La fonctionnalité méthacrylate F' du phloroglucinol méthacrylé est d'environ **2,9**, ce qui est conforme avec la fonctionnalité époxy mesurée précédemment. Le produit de synthèse sera nommé par la suite PGMAVE/ST.

Conclusion

L'analyse RMN ^{1}H du phloroglucinol époxy a permis de déterminer sa fonctionnalité époxy qui est de 2,8 fonctions époxy par molécule. Suite à la réaction de méthacrylation, on compte environ 2,9 fonctions méthacrylate greffées.

Toutes les fonctions époxy ont donc été consommées au profit de la formation de méthacrylate.

II. Formulation du matériau VE à partir de phloroglucinol méthacrylé et de styrène et sa caractérisation

Un matériau vinylester est formulé à partir du prépolymère VE à base de phloroglucinol méthacrylé qui vient d'être synthétisé. Ce matériau VE est formulé avec du styrène comme diluant réactif.

II.1. Formulation du matériau Vinylester à base de phloroglucinol

Le prépolymère VE à base de phloroglucinol méthacrylé est mélangé au styrène dans ces proportions massiques : 60% de prépolymère et 40% de styrène et 2% d'amorceur, le TRIGONOX C (tert-butyl péroxybenzoate). La polymérisation est effectuée à 120°C pendant 14 heures suivie d'une étape de post-cure à 150°C pendant 2 heures.

Le même phénomène que précédemment avec l'isosorbide est observé lors du mélange du prépolymère phloroglucinol méthacrylé avec le styrène. En effet, la viscosité du prépolymère diminue grâce au styrène mais la miscibilité n'est pas totale, environ 20% en masse de styrène a été évaporé lors de la polymérisation. Sachant qu'il a été incorporé 40% de styrène, il ne reste donc dans le matériau que **20% en masse de styrène**.

Le matériau obtenu est représenté sur la Figure V- 17. Ce matériau formulé à partir du prépolymère VE à base de phloroglucinol méthacrylé et de styrène est noté pour la suite du chapitre PGMAVE/ST.

PGMAVE/ST

Figure V- 17 : Matériau vinylester à base de phloroglucinol méthacrylé et de styrène (PGMAVE/ST)

II.2. Caractérisation du matériau VE par analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques sont réalisées sur ce matériau VE, le PGMAVE/ST afin d'évaluer sa résistance thermique. Les analyses sont effectuées sous azote et sous air à 10 °C/min. La Figure V- 18 représente les courbes de perte de masse sous azote et sous air.

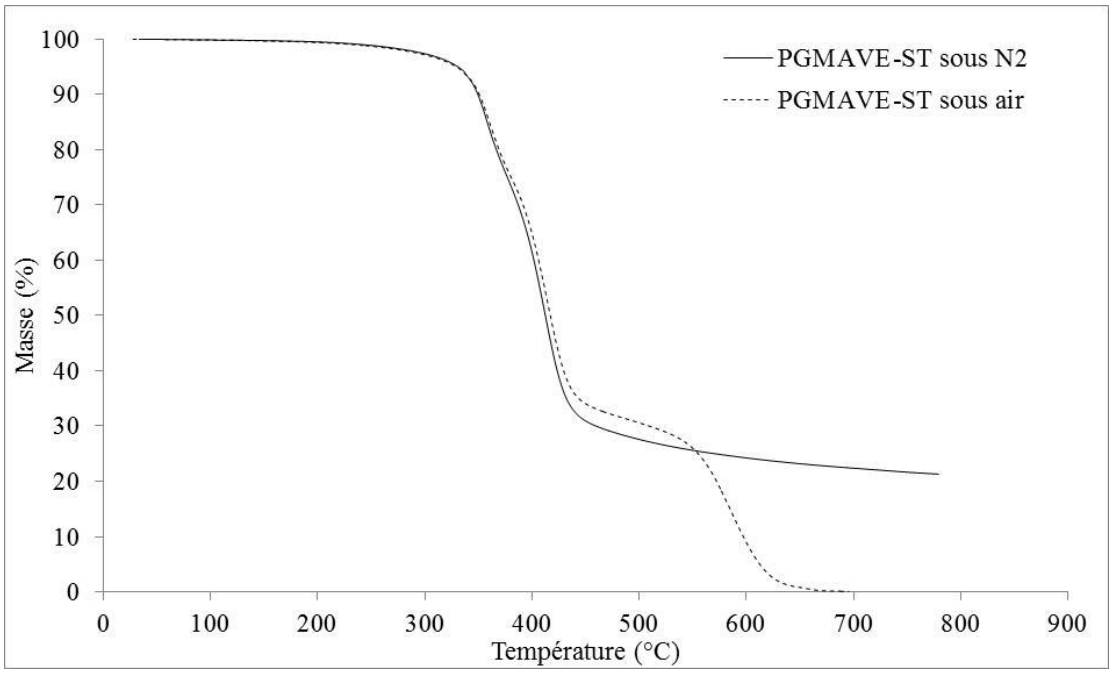


Figure V- 18 : Courbes d'analyse thermogravimétrique à 10°C/min sous azote et sous air du matériau PGMAVE-ST

Les principales valeurs de ces analyses sont regroupées dans le Tableau V- 4. Elles montrent une bonne tenue thermique du matériau PGMAVE/ST. Sous azote et sous air le matériau est stable jusqu'à plus de 300°C, comme le justifie la perte de masse de 5%. La dégradation principale, à environ 30% de perte de masse se situe aux alentours de 400°C. Une dégradation thermo-oxydative est observée à partir de 550°C.

Tableau V- 4 : Résumé des résultats d'ATG du matériau VE (PGMAVE/ST)

Matériaux	**ATG sous azote**			**ATG sous air**		
	$T_{d5\%}$[a] (°C)	**$T_{d30\%}$[b] (°C)**	**T_{dmax}[c] (°C)**	**$T_{d5\%}$[a] (°C)**	**$T_{d30\%}$[b] (°C)**	**T_{dmax}[c] (°C)**
PGMAVE/ST	331	387	*412*	330	392	*414/586*

[a] Température à 5% de perte de masse.

[b] Température à 30% de perte de masse.

[c] Température de dégradation maximum.

Ces analyses thermiques montrent que le prépolymère VE à base de phloroglucinol méthacrylé que nous avons synthétisé permet d'obtenir un matériau VE avec une stabilité thermique proche des matériaux VE modèles réalisés à partir de prépolymères à base de DGEBA (BMAVE-ST) (cf chapitre II).

II.3. Caractérisation du matériau VE par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La valeur de la température de transition vitreuse (Tg) est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage. Trois montées en température sont réalisées à 20 °C/min. La courbe DSC de la Figure V- 19 représente la 2ème montée en température sur le matériau vinylester PGMAVE/ST.

La T*g* du matériau PGMAVE-ST est de 165 °C ± 2. C'est une valeur de Tg plus élevée que celle du matériau de référence, le BMAVE-ST qui a une T*g* de 135 °C (cf chapitre II). En effet, le prépolymère VE à base de phloroglucinol méthacrylé possède une fonctionnalité en méthacrylate proche de 3, alors que le prépolymère VE à base de DGEBA méthacrylé possède une fonctionnalité en méthacrylate de 2. De plus, il n'y a qu'un seul cycle aromatique entre les différentes fonctions méthacrylate du phloroglucinol méthacrylé. La distance entre les nœuds de réticulation est beaucoup plus faible pour le matériau VE à base de phloroglucinol que pour le matériau VE de référence à base de DGEBA. C'est pour cela que la T*g* du matériau PGMAVE-ST est plus élevée que la T*g* du matériau BMAVE-ST.

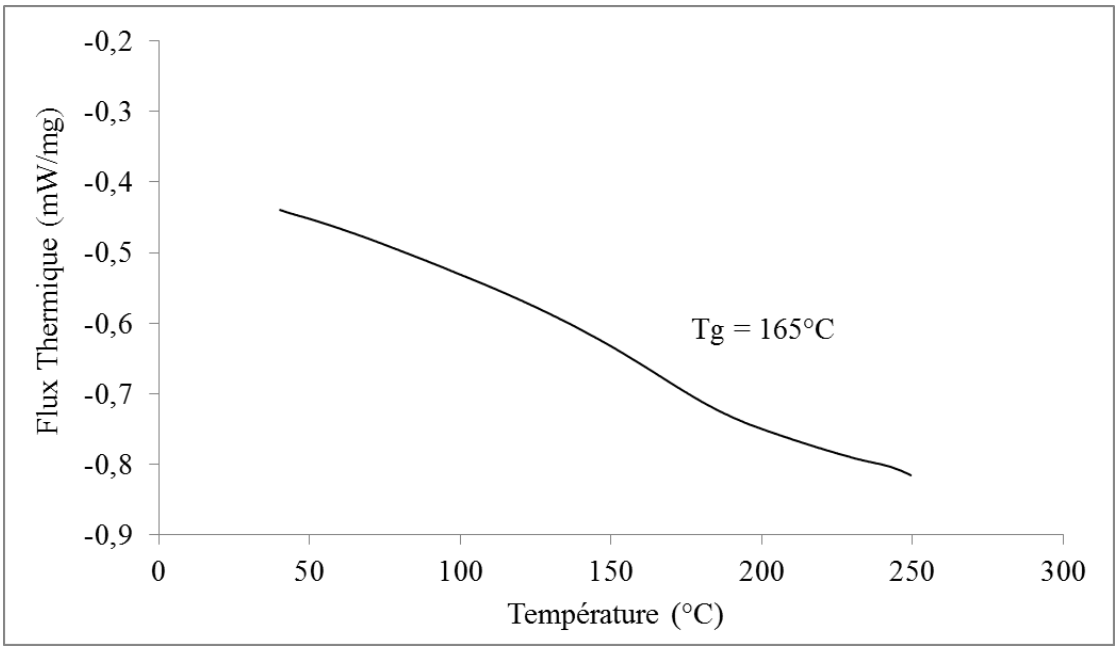


Figure V- 19 : Courbe d'analyse DSC du matériau PGMAVE/ST

II.4. Caractérisation du matériau VE par analyse mécanique dynamique (DMA)

La Figure V- 20 représente les courbes de DMA du matériau VE (PGMAVE/ST), où le module de conservation (E') et la tangente δ (E''/E') sont déterminés en fonction de la température.

La température de transition vitreuse mécanique Tα est déterminée à travers le point d'inflexion de la courbe du module élastique E', soit aussi bien au maximum du pic de la courbe tangente δ.

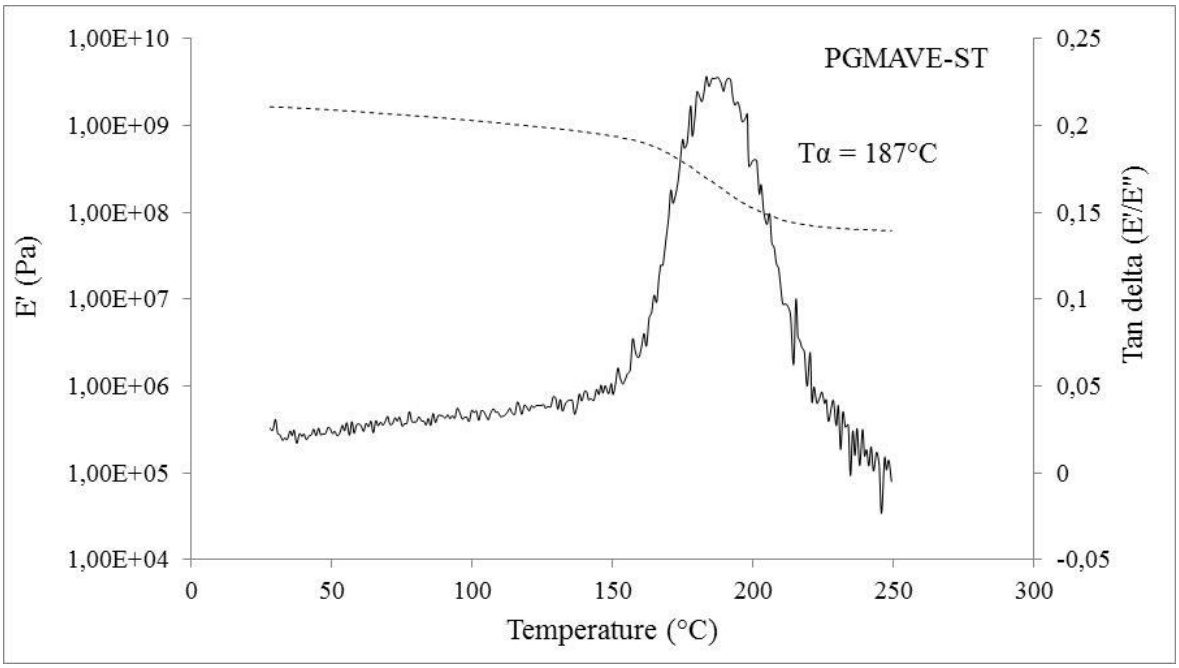


Figure V- 20 : Courbe d'analyse DMA du matériau PGMAVE-ST

La température de transition alpha Tα du matériau PGMAVE-ST est de 187 °C. Tout comme la Tg mesurée par DSC, la Tα est plus élevée que celle du matériau VE de référence BMAVE-ST qui est de 158 °C (cf chapitre II). En effet, la molécule de phloroglucinol méthacrylé ne possède qu'un cycle aromatique mais une fonctionnalité en méthacrylate F' proche de 3, alors que la DGEBA méthacrylé possède 2 cycles aromatiques et une fonctionnalité F' de 2. La distance entre les nœuds de réticulation du matériau PGMAVE-ST est plus courte que celle du matériau BMAVE-ST, ce qui augmente la Tα. De plus, il y a moins de styrène dans le matériau PGMAVE-ST puisque 20% se sont évaporés lors de la polymérisation.
La densité de réticulation (ν_e) est calculée par analyse DMA. Le module de conservation (E') à 20°C, le module de conservation (E') à 60°C au dessus de la Tα et la densité de réticulation (ν_e) sont également reportés dans le Tableau V- 5.

Tableau V- 5 : Résultats DSC et DMA du matériau VE (PGMAVE-ST)

Matériaux	**Tg (°C)**	**Tα (°C)**	**E' (MPa) à 20°C**	**E' (MPa) à Tα + 60°C**	**ν_e (10^3 mol/m^3)**
PGMAVE/ST	165	187	1650	62,4	4,8
BMAVE/ST (ref)	135	158	1270	17,1	1,4

Le module de conservation E' est plus élevé pour le matériau PGMAVE-ST que pour le matériau BMAVE-ST de référence. En effet, il est de 1650 MPa à température ambiante et de 62,4 MPa sur le plateau caoutchoutique pour le matériau PGMAVE-ST, alors qu'il est respectivement de 1270 MPa et 17,1 MPa pour le matériau de référence BMAVE-ST.

De même, la densité de réticulation est également plus élevée pour le matériau PGMAVE-ST que pour le matériau de référence BMAVE-ST, respectivement 4,8 et 1,4. 10^3 mol/m^3. En effet, la distance entre les nœuds de réticulation est plus faible avec le phloroglucinol (PGMAVE-ST) qu'avec le DGEBA (BMAVE-ST), et donc le réseau formé est plus dense et la densité de réticulation plus élevée.

II.5. Mesure du taux de gonflement (TG) et du taux d'insolubles (TI)

Les mesures du taux de gonflement et du taux d'insolubles sont effectuées, comme décrit dans la partie 1 précédente de ce chapitre V.

Le taux de gonflement TG du matériau PGMAVE-ST est d'environ **3%**, ce qui est très faible. Peu de solvant THF pénètre dans le réseau formé. Cela confirme la valeur de la densité de réticulation mesurée par DMA qui est élevée et qui indique que le réseau formé est très dense. Par comparaison, le taux de gonflement du matériau BMAVE-ST est d'environ 60 %.

Le taux d'insolubles TI mesuré dans le THF du matériau PGMAVE-ST est bon, puisque seulement **2 %** de matériau sont solubles dans le THF et ne participent pas à la formation du réseau.

CONCLUSION

Un prépolymère vinylester a été synthétisé à partir d'un composé époxy, le phloroglucinol tri-époxy de Specific Polymers (SP-9S-5-003). L'analyse RMN ^{1}H a permis de déterminer une fonctionnalité époxy du réactif de départ de 2,8 et une fonctionnalité en méthacrylate du produit synthétisé de 2,9.

Le prépolymère VE à base de phloroglucinol méthacrylé est ensuite mélangé au diluant réactif, le styrène. La miscibilité des deux composés n'est pas totale, il en résulte un matériau composé de 20 % massique de styrène.

Le matériau ainsi formulé présente une bonne tenue thermique, sa principale dégradation se trouve vers 400°C. La Tg mesurée par DSC se trouve aux environ de 165°C et la Tα mesurée par DMA à 187°C. Le matériau ne gonfle pas dans le THF (TG = 3%) et seulement 2% du matériau est soluble dans le THF.

Le prépolymère VE à base de phloroglucinol méthacrylé semble convenir pour l'élaboration d'un matériau composite. Le matériau formulé avec du styrène présente de bonnes propriétés thermiques. Cependant, le styrène ne semble pas être le diluant réactif le plus adapté. Non seulement c'est un composé très volatil et nocif mais le styrène n'est que partiellement miscible au phloroglucinol méthacrylé.

Le prochain chapitre est consacré à la synthèse de diluants réactifs biosourcés pour l'élaboration de matériaux vinylester avec le prépolymère vinylester synthétisé dans le chapitre IV.

REFERENCES

[1] Quintana, R., Martinez de Ilarduya, A., Alla, A., Guerra, S. M.: Poly(ethylene terephthalate) terpolyesters containing 1,4-cyclohexanedimethanol and isosorbide, *High Perform. Polym.* 2012, 24, 24-30.

[2] Gioia, C., Vannini, M., Marchese, P., Minesso, A., Cavalieri, R., Colonna, M., Celli, A.: Sustainable polyesters for powder coating applications from recycled PET, isosorbide and succinic acid, *Green Chem*. 2014, 16, 1807-1815.

[3] Bersot, J. C., Jacquel, N., Saint-Loup, R., Fuertes, P., Rousseau, A., Pascault, J. P., Spitz, R., Fenouillot, F., Monteil, V.: Efficiency Increase of Poly(ethylene terephthalate-co-isosorbide terephthalate) Synthesis using Bimetallic Catalytic Systems, *Macromol. Chem. Phys.* 2011, 212, 2114-2120.

[4] Besse, V., Auvergne, R., Carlotti, S., Boutevin, G., Otazaghine, B., Caillol, S., Pascault, J.-P., Boutevin, B.: Synthesis of isosorbide based polyurethanes: An isocyanate free method, *React. Funct. Polym.* 2013, 73, 588-594.

[5] Sawyer, M., Ekpe, A. E., Wu, M.-s.: Solvent system for enhancing solubility, US20010007668A1, 2001.

[6] Chrysanthos, M., Galy, J., Pascault, J.-P.: Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether, *Polymer*. 2011, 52, 3611-3620.

[7] Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J.: *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker 2002.

[8] Teixeira da Silva, J. A., Dobranszki, J., Ross, S.: Phloroglucinol in plant tissue culture, In Vitro *Cell. Dev. Biol.: Plant.* 2013, 49, 1-16.

[9] Hellis, W. E., Yazaki, Y.: Chemistry of eucalypt kinos. VI. Kinos of Eucalyptus species and their acid degradation products, *Phytochemistry.* 1974, 13, 495-498.

[10] Ragan, M.A., Craigie, J. S. : Physodes and the phenolic compounds of brown algae. Isolation and caracterisation of phloroglucinol polymers from Fucus vesiculosus, *Can. J. Biochem*. 1976, 54, 66-73.

CHAPITRE VI :

Synthèse de diluants réactifs biosourcés et leur utilisation dans de nouveaux matériaux vinylester

INTRODUCTION

De nouveaux prépolymères vinylester (VE) ont été synthétisés précédemment dans le chapitre IV, en remplaçant le diglycidyl éther de bisphénol A par un polyépoxy composé de dicyclopentadiène et de phénols, commercialisé sous le nom de TACTIX 756® et qui a l'avantage d'être un produit non classé. Une nouvelle synthèse a été mise en place dans le chapitre IV en incorporant le diluant réactif, le styrène, qui joue un double rôle, celui de solvant dans la synthèse dans un premier temps, puis de diluant réactif pour l'élaboration de matériaux par la suite.

Afin de remplacer le styrène qui est un composé très volatil et classé nocif, deux autres diluants réactifs sont synthétisés dans ce chapitre VI à partir de ressources renouvelables. En effet, l'utilisation des ressources renouvelables ne profite pas uniquement à l'élaboration de prépolymères vinylester biosourcés, mais également à l'élaboration de diluants réactifs biosourcés. Dans un premier temps, deux diluants réactifs sont synthétisés, une huile méthacrylée ainsi qu'un cardanol méthacrylé.

Puis une nouvelle synthèse est mise en place, elle consiste à réaliser une synthèse « 2 en 1 ». Le TACTIX méthacrylé étant un composé sous forme solide à température ambiante, il est donc très difficile, voire *quasi*-impossible de le mélanger à un diluant réactif, c'est pourquoi le diluant réactif est introduit préalablement lors de la synthèse, comme cela a été fait dans le chapitre IV. En effet, un prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé ainsi qu'une huile méthacrylée comme diluant réactif sont synthétisés en même temps d'une part et un prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé ainsi qu'un cardanol méthacrylé comme diluant réactif sont synthétisés en même temps d'autre part. Des matériaux VE sont ensuite élaborés à partir de ces mélanges synthétisés et sont caractérisés.

I. Etude de diluants réactifs biosourcés en remplacement du styrène

Les diluants réactifs choisis pour le TACTIX méthacrylé sont issus d'huile végétale ou de cardanol afin d'apporter de la souplesse aux matériaux. En effet, dans le chapitre IV les matériaux VE élaborés à partir de TACTIX méthacrylé et de styrène présentent une T*g* élevée comprise entre 150 et 170°C, ce qui convient tout à fait pour l'élaboration de matériaux composites. (La T*g* minimale qu'il faut atteindre étant de 80°C.) On peut alors envisager d'utiliser des composés plus souples en remplacement du styrène afin de diminuer la température de transition vitreuse (T*g*). Par exemple, l'huile végétale et le cardanol possèdent des chaînes grasses qui devraient faire abaisser la température de transition vitreuse (T*g*).

I.1. Huile de soja méthacrylée

Tout d'abord, l'huile de soja époxy Dehyzol D82 a été choisie pour être méthacrylée et servir de diluant réactif au TACTIX méthacrylé. La caractérisation de cette huile de départ ainsi que la réaction de méthacrylation ont été étudiées dans le chapitre III-I.2.

Il s'agit d'une huile de soja époxy avec une fonctionnalité mesurée par RMN ^{1}H d'environ 4,8. La méthacrylation de cette huile époxy est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre II, à 80°C avec la triphénylphosphine comme catalyseur (Schéma VI- 1). L'huile méthacrylée obtenue présente une fonctionnalité en méthacrylate d'environ 3,1.

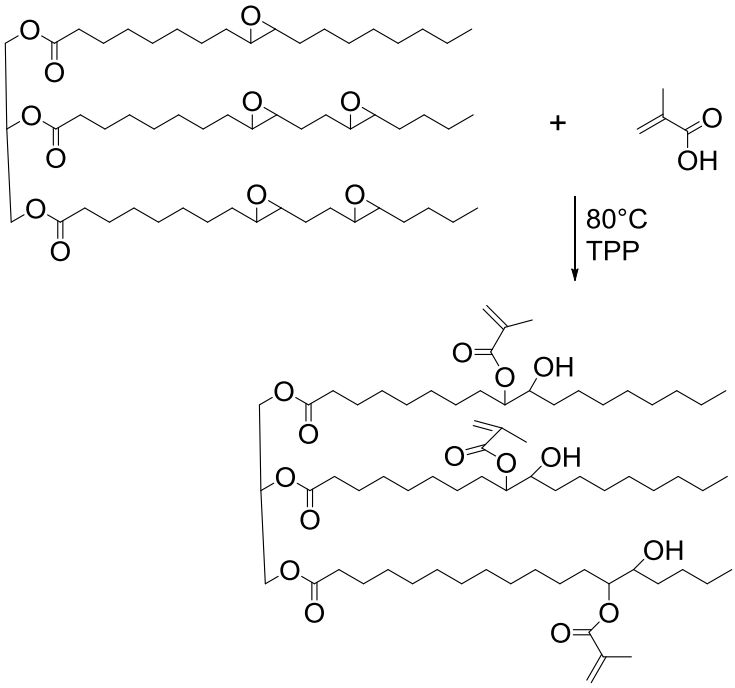


Schéma VI- 1 : Méthacrylation d'une huile époxy

Rappelons que dans le chapitre III-1.2, un matériau est formulé uniquement à partir d'huile méthacrylée et présente une T*g* (mesurée par DSC) d'environ 4 °C.

I.2. Cardanol NC513 méthacrylé

Un composé à base de cardanol monoépoxy a également été choisi pour être méthacrylé et servir de diluant réactif au TACTIX méthacrylé. Il s'agit du cardanol monoépoxy NC513 de Cardolite qui a été tout d'abord analysé par RMN du proton. Puis le cardanol méthacrylé a été synthétisé et également caractérisé par RMN du proton. Enfin un matériau a été formulé uniquement à partir du cardanol méthacrylé et la T*g* du matériau a été mesurée par DSC.

a) Caractérisation du cardanol monoépoxy commercial, le NC-513

Le cardanol, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents est un composé extrait de l'écorce de noix de cajou. Le cardanol monoépoxy que nous avons étudié est la référence NC-513 de Cardolite, il est obtenu par réaction du groupement OH sur une molécule d'épichlorhydrine en milieu basique [1].
La Figure VI- 1 représente le spectre RMN ^{1}H du cardanol monoépoxy NC-513 de départ.

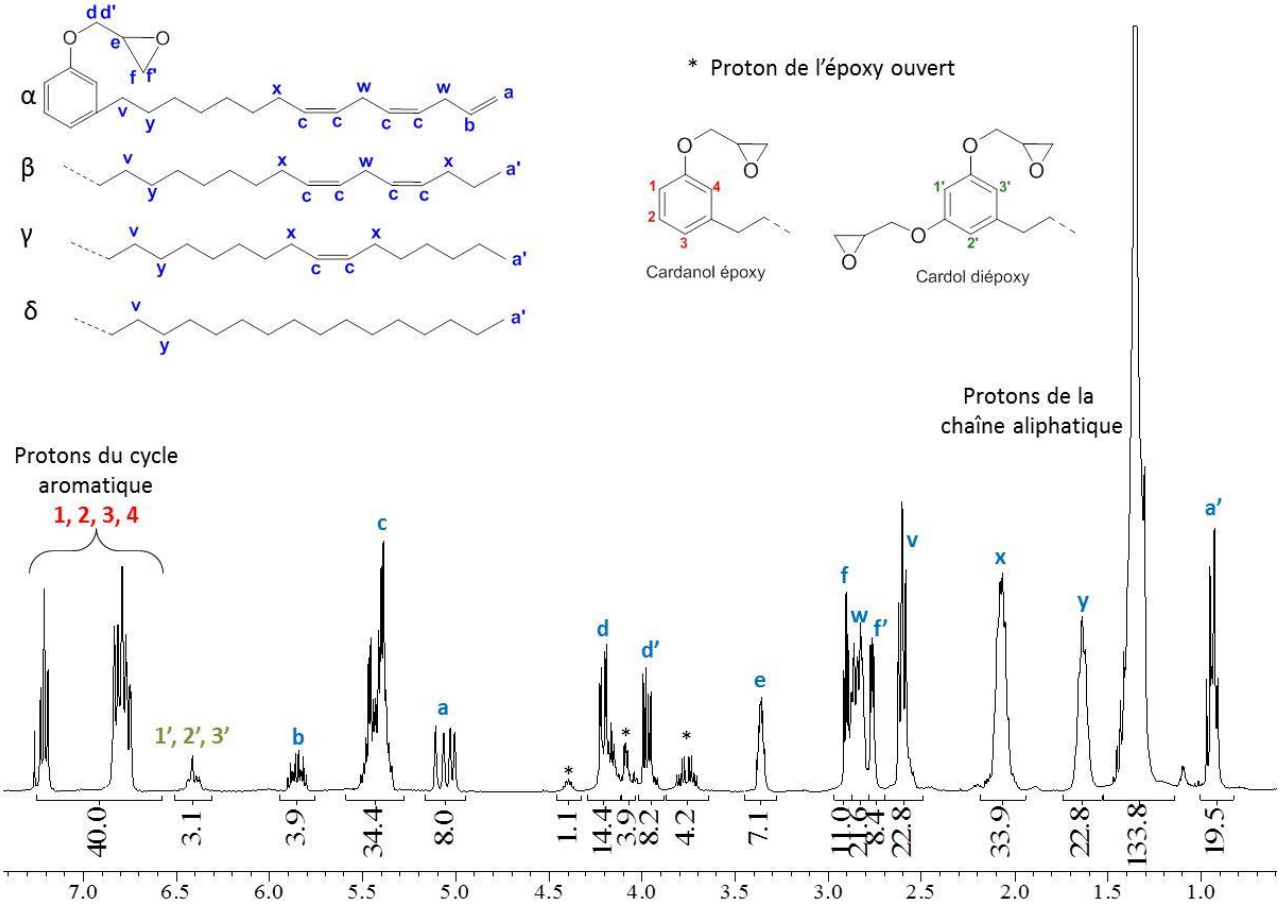


Figure VI- 1 : Spectre RMN ^{1}H du cardanol monoépoxy NC513 dans $CDCl_3$

Les signaux représentatifs des protons du cycle aromatique se situent à 7,2 et 6,8 ppm. A 6,4 ppm se trouvent les signaux des protons du cycle aromatique du cardol (molécule présente également dans l'huile de l'écorce de noix de cajou) [2]. Les signaux représentatifs des protons des insaturations de la chaîne aliphatique se trouvent entre 5,9 et 5 ppm. A 5,4 ppm se trouvent les signaux des protons (c) des insaturations internes de la chaîne et à 5,9 et 5,0 ppm se trouvent les signaux des protons des insaturations en bout de chaîne (a et b). Les signaux des protons de la fonction époxy se trouvent à 4,2 et 3,9 ppm (d et d'), à 3,4 ppm (e) et à 2,9 et 2,7 ppm (f et f'). Les signaux (*) situés entre 3,7 et 4,4 ppm sont représentatifs des protons des fonctions époxy ouvertes. Les protons de la chaîne aliphatique se trouvent d'une manière générale entre 2,8 et 0,9 ppm. Le signal (w) à 2,8 ppm est représentatif des protons $–CH_2$ situés entre 2 insaturations internes. Le signal (v) à 2,6 ppm est représentatif des protons $–CH_2$ situés en alpha du cycle

aromatique. Le signal (x) à 2,1 ppm est représentatif des protons $–CH_2$ situés en alpha des insaturations internes. Le signal (y) à 1,6 ppm est représentatif des protons des $–CH_2$ en béta du cycle aromatique. A 1,3 ppm se trouve le signal des autres protons de la chaîne aliphatique. Et enfin, le signal (a') à 0,9 ppm est représentatif des protons $–CH_3$ en bout de chaîne.

Calcul du pourcentage des différentes chaînes aliphatiques du cardanol NC513

Sur le spectre RMN ^1H (Figure VI- 1) nous pouvons voir que le cardanol monoépoxy NC513 est un composé constitué d'un cycle aromatique et d'une chaîne aliphatique pouvant être saturée, mono-insaturée, bi-insaturée et tri-insaturée.

A partir de ce spectre RMN, plusieurs équations peuvent être définies et permettre de calculer le pourcentage de ces différentes chaînes. Soit α une chaîne tri-insaturée, β une chaîne bi-insaturée, γ une chaîne mono-insaturée et enfin δ une chaîne saturée, nous allons choisir 4 signaux représentatifs de certaines chaînes.

(1) Le signal b à 5,8 ppm représentatif uniquement de la chaîne α et dont l'intégration est de 3,9.
(2) Le signal w à 2,8 ppm représentatif des chaînes α et β et dont l'intégration est de 21,6.
(3) Le signal x à 2,1 ppm représentatif des chaînes α, β et γ et dont l'intégration est de 33,9.
(4) Le signal a' à 0,9 ppm représentatif des chaînes α, β et δ et dont l'intégration est de 19,5.

Les équations qui en découlent sont les suivantes :

(1) $\alpha = 3,9$
(2) $2\alpha + 4\beta = 21,6$
(3) $2\alpha + 4\beta + 4\gamma = 33,9$
(4) $3\beta + 3\gamma + 3\delta = 19,5$

La résolution de ces équations permet de définir la composition du cardanol NC-513. Le cardanol NC513 possède en moyenne **37,5%** de chaîne tri-insaturée (α), **33,2%** de chaîne bi-insaturée (β), **28,8%** de chaîne mono-insaturée (γ) et enfin **0,5%** de chaîne saturée (δ).

Calcul du pourcentage de cardol présent dans le cardanol NC513

A partir du spectre RMN (Figure VI- 1) nous allons déterminer le pourcentage de cardol présent dans le produit NC513 de Cardolite, grâce aux signaux des 4 protons aromatiques du cardanol (1, 2, 3, 4) et des 3 protons aromatiques du cardol (1', 2', 3'). Soit X le pourcentage de cardanol et Y le pourcentage de cardol. On peut alors écrire :

$$\frac{4X}{3Y} = \frac{40}{3,1} \rightarrow X = 9,68Y$$

<u>Avec X+Y=1, nous obtenons environ 91% de cardanol et 9% de cardol.</u>

Calcul de la fonctionnalité époxy du cardanol NC513

A partir du spectre RMN (Figure VI- 1) la fonctionnalité époxy du cardanol NC513 peut également être calculée, en reliant l'intensité des signaux des protons correspondant aux cycles aromatiques (1, 2, 3, 4 et 1', 2', 3') entre 7,2 et 5,8 ppm, et l'intensité du proton (e) de la fonction époxy à 3,4 ppm.

Soit F la fonctionnalité époxy, I_1 l'intensité du signal e (1 proton de la fonction époxy) et I_2 l'intensité des signaux des protons aromatiques (4 protons pour 91% de cardanol et 3 protons pour 9% de cardol).

$$F = \frac{\mathrm{I1}}{\mathrm{I2}} \times \frac{(4 \times 0{,}91) + (3 \times 0{,}09)}{1} = \frac{7{,}1}{43{,}1} \times \frac{3{,}91}{1{,}09} = 0{,}65$$

La fonctionnalité époxy du cardanol époxy NC513 est d'environ 0,65. Soit environ 0,65 fonction époxy par molécule.

Calcul de la fonctionnalité en époxy ouvert du cardanol NC513

A partir du spectre RMN (Figure VI- 1) la fonctionnalité en époxy ouvert du cardanol NC513 peut également être calculée, en reliant l'intensité des signaux des protons correspondant aux cycles aromatiques (1, 2, 3, 4 et 1', 2', 3') entre 7,2 et 5,8 ppm, et l'intensité des signaux des protons (*) de la fonction époxy ouverte située entre 3,7 et 4,4 ppm.

Soit F* la fonctionnalité en époxy ouvert, I_1 l'intensité des signaux * (reliés aux 5 protons correspondant à l'ouverture de la fonction époxy, c'est-à-dire l'intensité des signaux compris entre 3,7 et 4,4 ppm moins l'intensité des signaux d et d' qui devrait correspondre à la même intensité que le signal e) et I_2 l'intensité des signaux des protons aromatiques (4 protons pour 91% de cardanol et 3 protons pour 9% de cardol).

$$F* = \frac{\mathrm{I1}}{\mathrm{I2}} \times \frac{(4 \times 0{,}91) + (3 \times 0{,}09)}{5} = \frac{17{,}6}{43{,}1} \times \frac{3{,}91}{5} = 0{,}32$$

La fonctionnalité en époxy ouvert du cardanol époxy NC513 est d'environ 0,3. Soit environ 0,3 fonction époxy ouverte par molécule.

Conclusion

Le spectre RMN ^{1}H a permis de déterminer la fonctionnalité en époxy (F) du cardanol NC513 à 0,65 fonction époxy par molécule. Cette valeur est faible, elle devrait être égale à 1 puisqu'il s'agit du cardanol monoépoxy. La fonctionnalité en époxy ouvert (F*) a donc été déterminée avec le spectre RMN ^{1}H également. Il en résulte environ 0,3 fonction époxy ouverte par molécule, ce qui explique la faible valeur de la fonctionnalité en époxy F du cardanol NC513.

b) Synthèse du cardanol méthacrylé

La synthèse du cardanol méthacrylé est effectuée selon les mêmes conditions utilisées sur la molécule modèle, à l'aide d'un catalyseur, la triphénylphosphine, et à 80°C. L'acide méthacrylique est mis en excès, 1 équivalent molaire de cardanol époxy NC513 pour 1 équivalent molaire d'acide méthacrylique. Le Schéma VI- 2 représente la réaction de méthacrylation du cardanol.

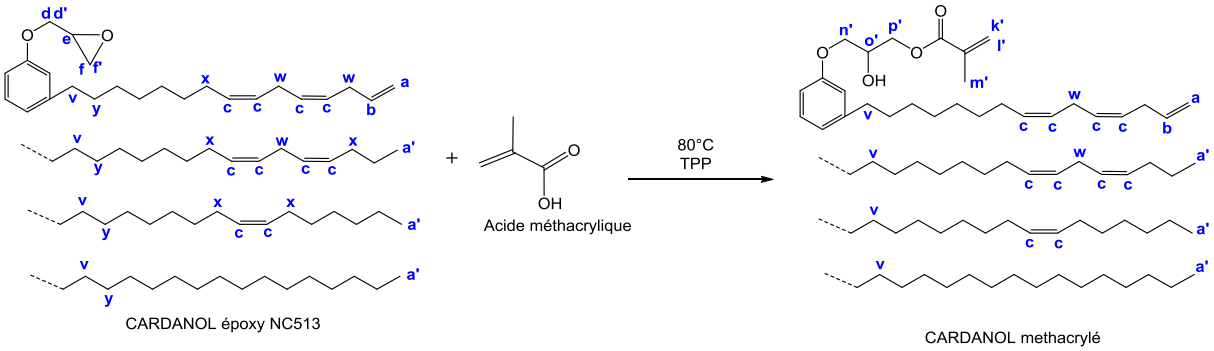


Schéma VI- 2 : Réaction de méthacrylation du cardanol époxy NC513

Le spectre RMN ^{1}H du cardanol méthacrylé synthétisé est représenté sur la Schéma VI- 2. La première remarque est la disparition totale des signaux de la fonction époxy (d, d', e, f et f' à respectivement 4,2 ; 3,9 ; 3,4 ; 2,9 et 2,7 ppm). Les méthacrylates quant à eux sont visibles par la présence des signaux des protons des doubles liaisons terminales (k' et l') à 6,1 et 5,6 ppm et du groupement méthyle (m') à 1,9 ppm.

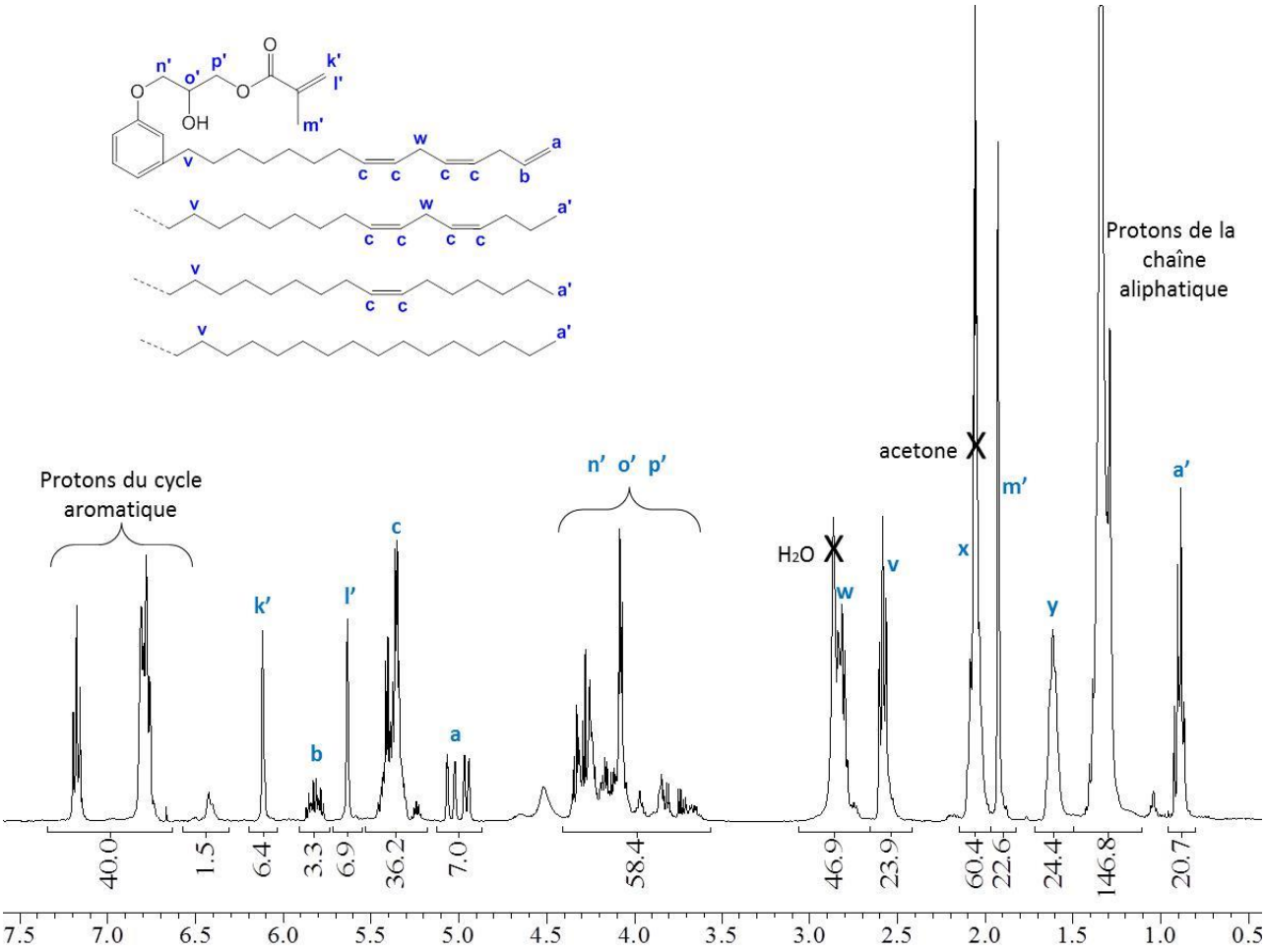


Figure VI- 2 : Spectre RMN 1H du cardanol méthacrylé dans l'acétone deutéré

Calcul de la fonctionnalité méthacrylate du cardanol méthacrylé

A partir du spectre RMN ^{1}H donné Figure VI- 2 est calculée la fonctionnalité méthacrylate. Tout comme précédemment la fonctionnalité méthacrylate est déterminée en reliant l'intensité des signaux des protons correspondant au cycle aromatique entre 7,2 et 5,8 ppm, et l'intensité des signaux des protons des doubles liaisons terminales (k' et l') à 6,1 et 5,6 ppm.

Soit F' la fonctionnalité méthacrylate, I_1 l'intensité des signaux k' et l' (2 protons de la double liaison terminale) et I_2 l'intensité des signaux des protons aromatiques (4 protons pour 91% de cardanol et 3 protons pour 9% de cardol).

$$F = \frac{I1}{I2} \times \frac{(4 \times 0{,}91) + (3 \times 0{,}09)}{(2 \times 0{,}91) + (4 \times 0{,}09)} = \frac{(6{,}4 + 6{,}9)}{41{,}5} \times \frac{3{,}91}{2{,}18} = 0{,}57$$

La fonctionnalité méthacrylate du cardanol méthacrylé est d'environ 0,6. Soit environ 0,6 fonction méthacrylate par molécule.

Toutes les fonctions époxy ont bien été consommées au profit de la formation des méthacrylate.

c) Elaboration et caractérisation de matériaux vinylester

Un matériau est élaboré à partir uniquement du cardanol méthacrylé, c'est-à-dire par homopolymérisation sans ajout de diluant réactif avec 2% massique d'amorceur (TRIGONOX C). La polymérisation est effectuée à 120 °C pendant 14 heures suivi d'une étape de post-cure à 150 °C pendant 2 heures.
La température de transition vitreuse (T*g*) de ce matériau est d'environ **-28 °C**. Cette mesure est réalisée par analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry).

II. Synthèse d'un prépolymère VE à base de TACTIX et de diluant réactif biosourcé

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, le composé TACTIX 756® initial et le TACTIX méthacrylé sont des composés solides à température ambiante. Il est donc très difficile, voire *quasi*-impossible de mélanger le TACTIX méthacrylé à un diluant réactif pour abaisser la viscosité et ensuite introduire un amorceur afin de polymériser. L'idée a donc été de proposer une nouvelle voie de synthèse dans laquelle deux molécules époxy différentes vont être simultanément méthacrylées, l'une pour servir de prépolymère VE et l'autre de diluant réactif.
Une huile époxy, le Dehyzol D82 de BASF et une molécule de cardanol monoépoxy, le NC-513 de Cardolite, ont été choisis pour être méthacrylés et jouer le rôle de diluants réactifs au TACTIX méthacrylé.
Deux synthèses ont été étudiées : celle de la méthacrylation simultanée du TACTIX 756 et de l'huile Dehyzol D82 d'une part et celle de la méthacrylation simultanée du TACTIX 756 et du cardanol NC513 d'autre part.

II.1. Synthèse d'un prépolymère VE à base de TACTIX et d'une huile méthacrylée

La réaction de méthacrylation simultanée sur la molécule de TACTIX et sur l'huile époxy Dehyzol D82 est réalisée maintenant selon les conditions de synthèse décrites dans le chapitre II avec la molécule modèle de DGEBA. La réaction est catalysée par la triphénylphosphine à 80°C, avec 1 équivalent molaire de TACTIX pour 4 équivalents molaire d'acide méthacrylique d'une part et 1 équivalent molaire d'huile époxy Dehyzol D82 pour 5 équivalents molaire d'acide méthacrylique d'autre part (Schéma VI- 3). 20g de TACTIX 756 sont introduits pour 5g d'huile Dehyzol D82, soit 80% de TACTIX 756 pour 20% d'huile Dehyzol D82.

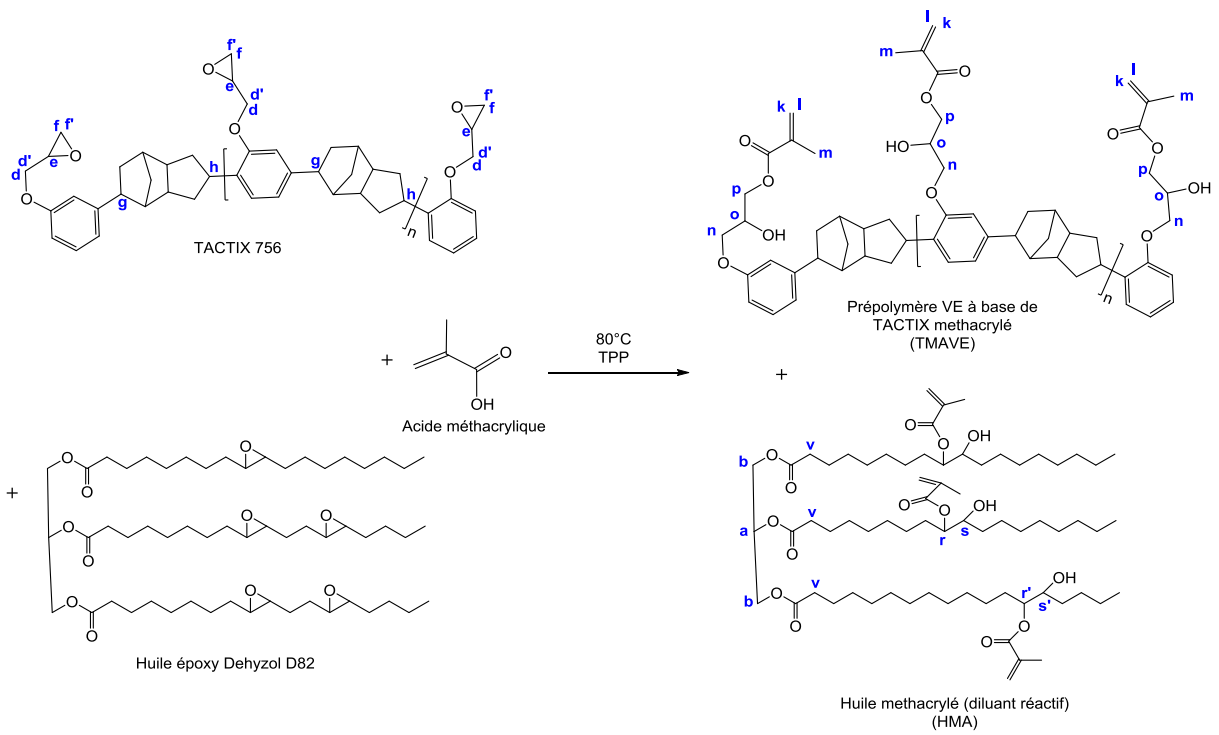


Schéma VI- 3 : Synthèse du prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé (TMAVE) et du diluant réactif, une huile méthacrylée (HMA).

La Figure VI- 3 représente le spectre RMN ^{1}H du produit synthétisé : le prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé avec le diluant réactif à base d'huile méthacrylée.

La première remarque est la disparition des signaux de la fonction époxy du TACTIX 756, notamment à 3,3 ppm, le signal e du TACTIX 756. Les signaux des fonctions époxy de l'huile (c de 3,0 à 2,8 ppm) ne sont également plus visibles.

Les méthacrylates quant à eux sont visibles par la présence des signaux des protons des doubles liaisons terminales (k, k' et l, l') à 6,1 et 5,6 ppm et du groupement méthyle (m et m') à 1,9 ppm.

La complexité de ce spectre ne permet pas de calculer la fonctionnalité méthacrylate du produit synthétisé, ainsi que la proportion du prépolymère VE et du diluant réactif. Cependant, nous savons qu'il a été introduit 80% de TACTIX 756 pour 20% d'huile Dehyzol D82. Nous ferons donc l'hypothèse que le produit synthétisé est composé de 80% de TACTIX méthacrylé et 20% d'huile méthacrylée.

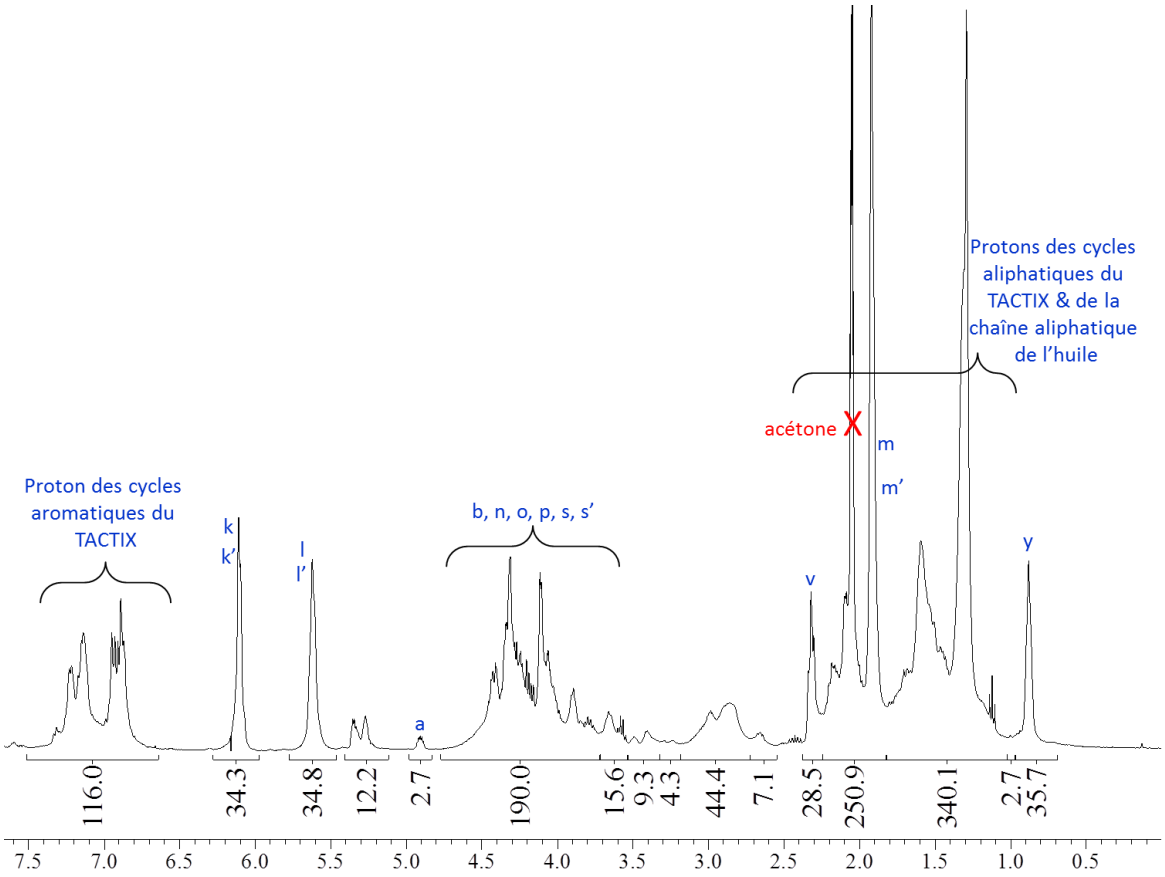


Figure VI- 3 : Spectre RMN 1H du prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé (TMAVE) et du diluant réactif, une huile méthacrylée (HMA) synthétisés dans l'acétone deutéré.

II.2. Synthèse d'un prépolymère VE à base de TACTIX et de cardanol méthacrylé

De la même manière, la réaction de méthacrylation simultanée sur la molécule de TACTIX et sur le cardanol monoépoxy NC513 est réalisée maintenant selon les conditions de synthèse décrites dans le chapitre II avec la molécule modèle de DGEBA. La réaction est catalysée par la triphénylphosphine à 80°C, avec 1 équivalent molaire de TACTIX pour 4 équivalents molaires d'acide méthacrylique d'une part et 1 équivalent molaire de cardanol monoépoxy NC513 pour 1 équivalent molaire d'acide méthacrylique d'autre part (Schéma VI- 4). 20g de TACTIX 756 sont introduits pour 5g de cardanol monoépoxy NC513, soit 80% de TACTIX 756 pour 20% de cardanol NC513.

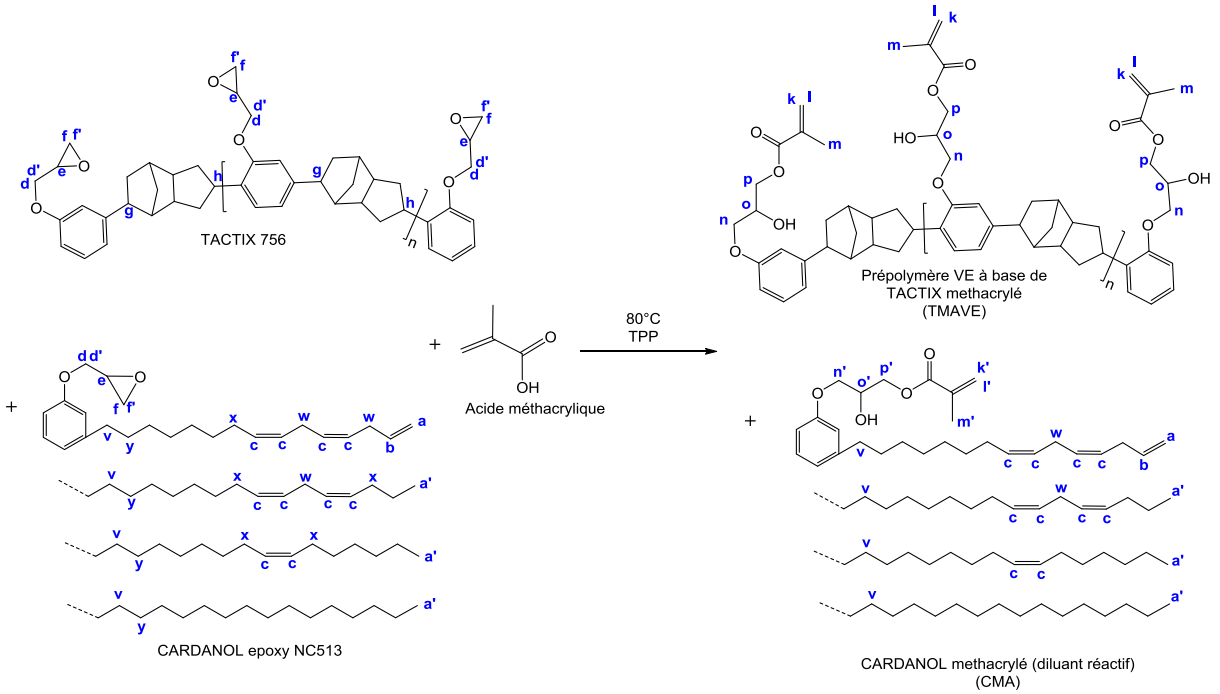


Schéma VI- 4 : Synthèse du prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé (TMAVE) et du diluant réactif, le cardanol méthacrylé (CMA).

La Figure VI- 4 représente le spectre RMN ^{1}H du produit synthétisé : le prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé avec le diluant réactif à base de cardanol méthacrylé.

La première remarque est la disparition des signaux de la fonction époxy du TACTIX 756 et du cardanol NC513, notamment à 3,3 ppm le signal e du TACTIX 756 et du cardanol NC513.
Les méthacrylate quant à eux sont visibles par la présence des signaux des protons des doubles liaisons terminales (k, k’ et l, l’) à 6,1 et 5,6 ppm et du groupement méthyle (m et m’) à 1,9 ppm.

La complexité de ce spectre ne permet pas de calculer la fonctionnalité méthacrylate du produit synthétisé, ainsi que la proportion du prépolymère VE et du diluant réactif. En effet, les signaux des protons des doubles liaisons terminales apparaissent au même endroit pour le prépolymère VE et le diluant réactif, ainsi que les protons des cycles aromatiques, etc. Cependant, nous savons qu’il a été introduit 80% de TACTIX 756® pour 20% de cardanol NC513. Nous ferons donc l’hypothèse que le produit synthétisé est composé de 80% de TACTIX méthacrylé et 20% de cardanol méthacrylé.

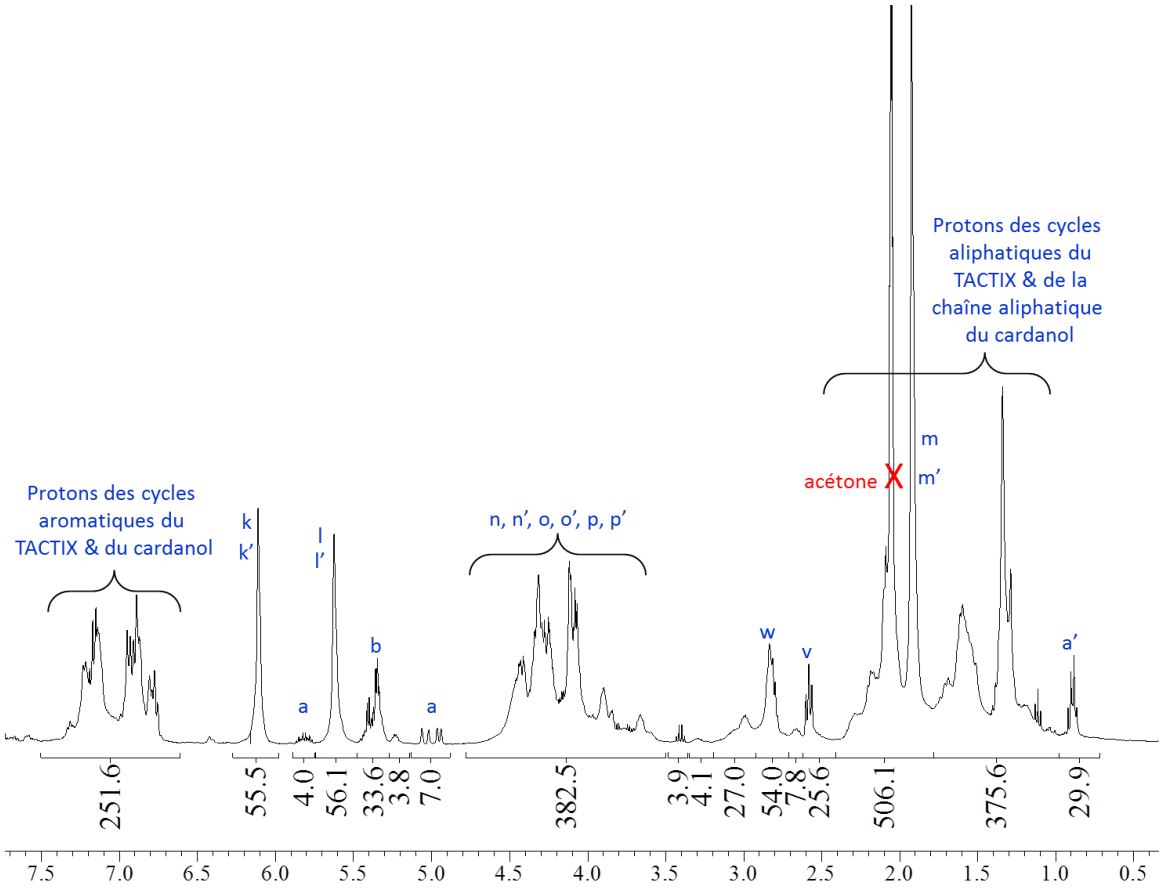


Figure VI- 4 : Spectre RMN 1H du prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé (TMAVE) et du diluant réactif, le cardanol méthacrylé (CMA) synthétisés dans l'acétone deutéré.

III. Elaboration de matériaux VE à partir de TACTIX méthacrylé et de diluants réactifs biosourcés

Dans un premier temps, des matériaux ont été élaborés directement à partir des mélanges obtenus dans la partie précédente :

- 80% de TACTIX méthacrylé et 20% d'huile méthacrylée (Figure VI- 3)
- 80% de TACTIX méthacrylé et 20% de cardanol méthacrylé (Figure VI- 4)

Dans chaque mélange est introduit 2% d'amorceur, le TRIGONOX C (tert-butyl peroxybenzoate). La polymérisation est effectuée à 120°C pendant 14 heures, suivie d'une étape de post-cure à 150°C pendant 2 heures. Les matériaux obtenus sont très cassants et ils sont très difficiles, voir impossibles à analyser, principalement par DMA.

Ainsi, dans un deuxième temps, de nouveaux matériaux sont réalisés à partir de formulations enrichies en diluant réactif : de l'huile méthacrylée est rajoutée au mélange 80% de TACTIX méthacrylé et 20% d'huile

méthacrylée ; et du cardanol méthacrylé est rajouté au mélange 80% de TACTIX méthacrylé et 20% de cardanol méthacrylé. 2% d'amorceur est introduit dans chaque préparation (prépolymère VE/diluant réactif) et la polymérisation est effectuée à 120°C pendant 14 heures, suivie d'une étape de post-cure à 150°C pendant 2 heures.

Les calculs de pourcentage massique et molaire de TACTIX méthacrylé et de diluant réactif pour chaque mélange sont présentés dans la partie « Matériels et Méthodes ».

Le Tableau VI- 1 présente les proportions des différents constituants pour les 4 matériaux VE à base de TACTIX méthacrylé et d'huile méthacrylée ou de cardanol méthacrylé.

Ces matériaux sont nommés T_xH_yMA lorsque l'huile méthacrylée a été utilisée comme diluant réactif et T_xC_yMA lorsque le cardanol méthacrylé a été utilisé comme diluant réactif. Les indices x et y indiquent les pourcentages massiques des différents constituants.

Tableau VI- 1 : Matériaux VE à base de TACTIX méthacrylé et de diluant réactif biosourcé, ainsi que leur composition

Matériaux	Diluant réactif	Pourcentage molaire		Pourcentage massique	
		%-mol diluant réactif	%-mol TACTIX méthacrylé	%-wt diluant réactif	%-wt TACTIX méthacrylé
$T_{48}C_{52}MA$	Cardanol méthacrylé (CMA)	76	24	52	48
$T_{40}C_{60}MA$		81	19	60	40
$T_{48}H_{52}MA$	Huile méthacrylée (HMA)	48	52	52	48
$T_{30}H_{70}MA$		35	65	70	30

IV. Caractérisation de matériaux VE à partir de TACTIX méthacrylé et de diluants réactifs biosourcés

Quatre matériaux vinylester ont ainsi été élaborés à partir d'un prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé et avec deux diluants réactifs biosourcés, une huile méthacrylée (HMA) et le cardanol méthacrylé (CMA), en différentes proportions : $T_{48}C_{52}MA$, $T_{40}C_{60}MA$, $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$.

IV.1. Caractérisation des matériaux VE par analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques sont réalisées sur les 4 matériaux VE afin d'évaluer leur résistance thermique, sous air et sous azote à 10°C/min. Les courbes thermogravimétriques obtenues pour les matériaux VE à base de TACTIX ($T_{48}C_{52}MA$, $T_{40}C_{60}MA$, $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$) sont reportées sur la Figure VI- 5.

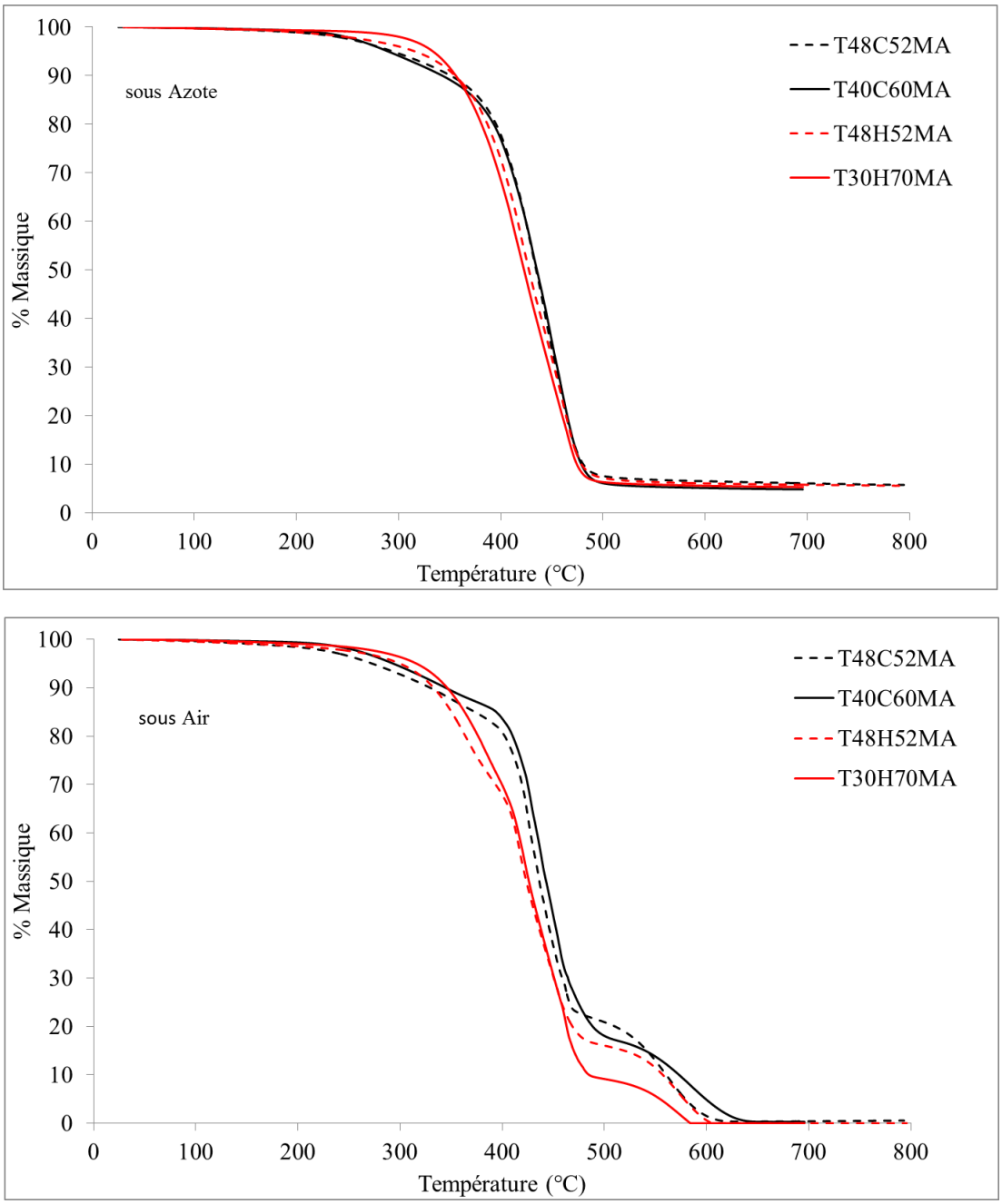


Figure VI- 5 : Courbes ATG des matériaux VE à base de TACTIX sous azote et sous air

Les indices de stabilité thermique tels que la température à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$), la température à 30% de perte de masse ($T_{30\%}$) et la température de décomposition maximum (Td_{max}) sont notés dans le Tableau VI- 2.

Chaque matériau est stable jusqu'à 300°C. Une rapide décomposition est ensuite observée aux alentours de 400°C, puis la majorité du matériau est dégradée vers 500°C sous azote et vers 600°C sous air (Tableau VI-2).

Cependant, le remplacement du styrène (ST) par le cardanol méthacrylé (CMA) et l'huile méthacrylée (HMA) comme diluant réactif diminue la résistance thermique des matériaux VE à base de TACTIX. Le processus de dégradation thermique commence plus tôt avec les diluants réactifs biosourcés, aux alentours de 300°C alors que les matériaux à base de styrène commencent à se dégrader aux alentours de 400°C (cf chapitre IV). En effet, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les mélanges de TACTIX méthacrylé et d'huile ou de cardanol méthacrylé synthétisés sont solubilisés dans le chloroforme lors de la purification. Ce solvant est finalement évaporé mais une partie reste tout de même dans le mélange et reste piégé dans le matériau. Cela entraîne une évaporation des matériaux à une température plus faible.

Tableau VI- 2 : Températures à 5% et 30% de perte de masse ($T_{5\%}$ et $T_{30\%}$) et température de dégradation maximun (T_{dmax}) des matériaux VE sous azote et sous air

	ATG sous azote			ATG sous air		
	$T_{5\%}$[a] (°C)	**$T_{30\%}$[b] (°C)**	**T_{dmax}[c] (°C)**	**$T_{5\%}$[a] (°C)**	**$T_{30\%}$[b] (°C)**	**T_{dmax}[c] (°C)**
$T_{48}C_{52}MA$	294	412	443	273	419	432/561
$T_{40}C_{60}MA$	290	411	449	293	425	438/586
$T_{48}H_{52}MA$	316	404	420	300	393	428/571
$T_{30}H_{70}MA$	334	398	436	316	400	435/578

[a] Température à 5% de perte de masse.

[b] Température à 30% de perte de masse.

[c] Température de dégradation maximum.

IV.2. Caractérisation des matériaux VE par analyse enthalpique différentielle (DSC)

Contrairement aux matériaux VE à base de TACTIX méthacrylé et de styrène (chapitre IV), l'analyse enthalpique différentielle ne permet pas ici de déterminer la température de transition vitreuse (T*g*) des matériaux $T_{48}C_{52}MA$, $T_{40}C_{60}MA$, $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$.

Premièrement, l'huile méthacrylée (HMA) est un méthacrylate trifonctionnel (3,1) contrairement au styrène qui est monofonctionnel. Lors de la polymérisation, les unités monofonctionnelles, comme le styrène (ST)

peuvent étendre la chaîne polymérique sans former de nœuds de réticulation en plus. Tandis que des unités di- ou trifonctionnelles comme l'huile méthacrylée (HMA) peuvent former de nouveaux nœuds de réticulation. De même, le cardanol méthacrylé (CMA) est monofonctionnel mais il possède des insaturations sur la chaîne aliphatique qui peuvent être réactives et conduire à former des nœuds de réticulation également. Par conséquent, avec des monomères di-insaturés, la mobilité des chaînes est faible [3].

L'analyse par DSC ne permet donc pas d'observer de Tg sur un matériau très réticulé, où la mobilité des chaînes est très faible.

Une analyse mécanique dynamique (DMA) est à présent effectuée afin de déterminer la T*g* des matériaux VE à base de TACTIX méthacrylé et de diluants réactifs biosourcés (CMA et HMA) ; mais également d'étudier la réticulation de ces matériaux.

IV.3. Caractérisation des matériaux VE par analyse mécanique dynamique (DMA)

La Figure VI- 6 représente les courbes de DMA des matériaux VE $T_{48}C_{52}MA$, $T_{40}C_{60}MA$, $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$, où le module de conservation (E') et la tangente δ (E''/E') sont déterminés en fonction de la température. Ces propriétés peuvent être utilisées afin de déterminer la température du processus de relaxation α qui est associé à la température de transition vitreuse Tg du matériau.

La température de transition vitreuse mécanique Tα est déterminée au maximum du pic de la courbe tangente δ et ces valeurs sont notées sur la Figure VI- 6.

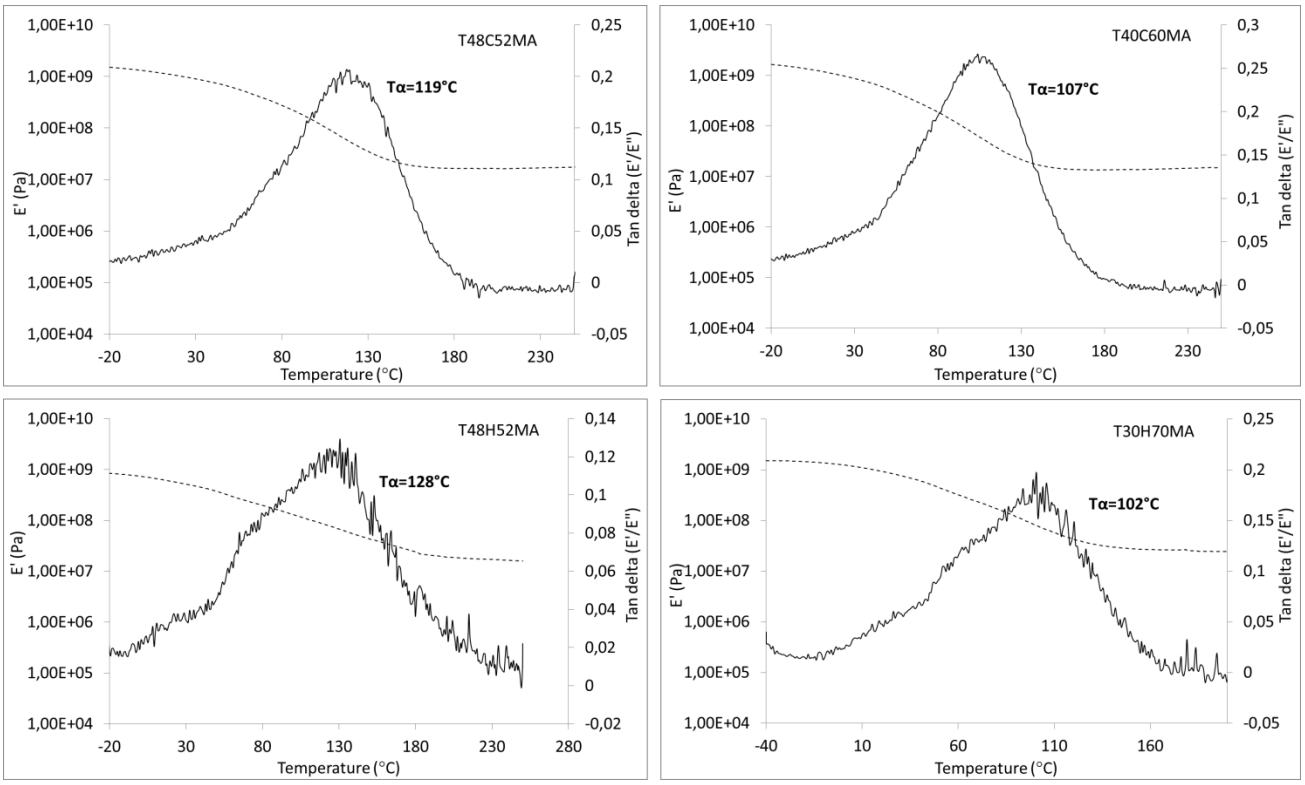


Figure VI- 6 : Courbes DMA des matériaux VE $T_{48}C_{52}MA$, $T_{40}C_{60}MA$, $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$

Le résultat de cette méthode pour les matériaux $T_{48}C_{52}MA$ et $T_{40}C_{60}MA$ donne une valeur de Tα respectivement de 119 et 107°C ; et pour les matériaux $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$ une Tα respectivement de 128 et 102°C.

Le remplacement du styrène par le cardanol méthacrylé fait diminuer la Tα. En effet, dans les mêmes proportions TMAVE-ST61 (du chapitre IV) et $T_{40}C_{60}MA$, la Tα est respectivement de 165 et 107°C. La Tα diminue d'environ 60°C avec le cardanol méthacrylé (CMA) comme diluant réactif à la place du styrène. Cependant la Tα obtenue est supérieure à 100°C, ce qui convient tout à fait pour l'élaboration d'un matériau composite.

Dans les mêmes proportions $T_{48}C_{52}MA$ et $T_{48}H_{52}MA$, la Tα est respectivement égale à 119 et 128°C. La Tα diminue seulement d'environ 10°C avec le cardanol méthacrylé (CMA) à la place de l'huile méthacrylée (HMA). En effet, l'huile méthacrylée a une fonctionnalité d'environ 3 alors que le cardanol méthacrylé a une fonctionnalité seulement d'environ 0,6. La Tα devrait donc diminuer beaucoup plus avec le cardanol méthacrylé (CMA) comme diluant réactif, cependant ce dernier possède un cycle aromatique qui apporte plus de rigidité au matériau et par conséquent augmente la Tg. De plus, le cardanol méthacrylé (CMA) possède également plusieurs insaturations sur la chaîne aliphatique qui peuvent réagir et permettent de former de nouveaux nœuds de réticulation et ainsi augmenter la Tg.

Il est à noter également que la Tg mesurée par DSC est plus faible que la Tα déterminée par DMA en utilisant le pic de tan δ, ce qui est habituellement observé pour les matériaux.

Tableau VI- 3 : Valeur de Tα et de densité de réticulation (νe) des matériaux VE déterminées par DMA

Matériaux	Tα (°C)	E' (MPa) at 20°C	E' (MPa) at Tα+60°C	ν_e (10^3 mol/m^3)
$T_{48}C_{52}MA$	119	967	16,6	1,47
$T_{40}C_{60}MA$	107	960	13,7	1,25
$T_{48}H_{52}MA$	128	802	21,0	1,83
$T_{30}H_{70}MA$	102	846	26,7	2,46

La densité de réticulation est calculée à partir des analyses DMA pour les matériaux $T_{48}C_{52}MA$, $T_{40}C_{60}MA$, $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$. Le module élastique E' mesuré au plateau caoutchoutique (Tα+60°C) permet de déterminer la densité de réticulation des matériaux grâce à la théorie de l'élasticité définie précédemment [4,5].

Le plateau caoutchoutique est observé sur la Figure VI- 6 pour chaque matériau. La Tα, le module élastique (E') à 20°C, le module élastique (E') au plateau caoutchoutique, c'est-à-dire 60°C au dessus de la Tα, et la densité de réticulation ν_e sont reportés dans le Tableau VI- 3.

La densité de réticulation (ν_e) est plus élevée pour les matériaux à base de cardanol méthacrylé (CMA) comme diluant réactif, que pour les matériaux à base de styrène (cf chapitre IV). De plus, la densité de réticulation (ν_e) est encore plus élevée pour les matériaux à base d'huile méthacrylée comme diluant réactif. En effet, un matériau avec une faible densité de réticulation est formé à partir d'un prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé et d'une unité monofonctionnelle, comme le styrène, qui peut étendre la chaîne polymérique sans former de nœud de réticulation en plus.

Contrairement au styrène, le cardanol méthacrylé (CMA) et l'huile méthacrylée (HMA) sont des unités multi-fonctionnelles, qui augmentent la formation de nœuds de réticulation et augmentent donc la densité de réticulation.

Aussi, la densité de réticulation (ν_e) de $T_{40}C_{60}MA$ est plus faible que celle de $T_{48}C_{52}MA$, respectivement de 1,25 et 1,47.

Au contraire, la densité de réticulation (ν_e) de $T_{30}H_{70}MA$ est plus élevée que celle de $T_{48}H_{52}MA$, respectivement de 2,46 et 1,83. Plus il y a d'huile méthacrylée, plus ν_e est élevée, car l'huile méthacrylée a une fonctionnalité élevée qui crée de nouveaux nœuds de réticulation et plus il y en a, plus ν_e est élevée.

IV.4. Mesure du taux de gonflement (TG) et du taux d'insolubles (TI)

Des mesures de taux de gonflement sont effectuées afin d'évaluer la densité de réticulation du réseau des matériaux VE ($T_{48}C_{52}MA$, $T_{40}C_{60}MA$, $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$). Le taux de gonflement et le taux d'insolubles sont réalisés comme décrit dans les chapitres précédents.
Le Tableau VI- 4 regroupe les résultats des mesures de taux de gonflement et d'insolubles des matériaux.

Tableau VI- 4 : Taux de gonflement TG et taux d'insolubles TI

	Taux de gonflement TG (%)	**Taux d'insolubles TI (%)**
$T_{48}C_{52}MA$	67	83
$T_{40}C_{60}MA$	67	83
$T_{48}H_{52}MA$	39	93
$T_{30}H_{70}MA$	44	94

Les résultats de la densité de réticulation mesurée par DMA et la mesure du taux de gonflement (TG) peuvent être liés. C'est-à-dire que plus la densité de réticulation est faible et plus le taux de gonflement sera élevé. En effet, plus la densité de réticulation est faible, moins le réseau formé est dense et donc plus le solvant peut pénétrer dans le réseau, ce qui entraîne un taux de gonflement élevé. Cependant, cela dépend aussi de l'affinité du solvant pour le matériau.

Dans notre cas, les matériaux à base de styrène (ST) comme diluant réactif (cf chapitre IV) qui ont une densité de réticulation plus faible que les matériaux à base de cardanol méthacrylé (CMA), ont un taux de gonflement plus faible (le TG de TMAVE-ST61 est de 20 %, alors que le TG de $T_{48}C_{52}MA$ est de 67 %). La remarque faite dans le paragraphe précédent n'est pas valable ici, la structure des 2 diluants réactifs (ST et CMA) n'étant pas la même.

En revanche, le taux de gonflement des matériaux $T_{48}C_{52}MA$ et $T_{40}C_{60}MA$ est logiquement plus élevé que le taux de gonflement des matériaux $T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$. En effet la densité de réticulation est plus faible pour les matériaux à base de cardanol méthacrylé (CMA) que pour les matériaux à base d'huile méthacrylée (HMA). Il y a plus de nœuds de réticulation pour les matériaux à base d'huile méthacrylée (HMA), donc le matériau formé est plus dense, moins de solvant pénètre dans le réseau et donc le taux de gonflement est plus faible.

CONCLUSION

A partir du TACTIX, prépolymère époxy composé de cycles aromatiques et de dicyclopentadiène, un prépolymère vinylester a été synthétisé par méthacrylation. Dans le chapitre IV, des matériaux ont été élaborés en utilisant le styrène comme diluant réactif. Celui-ci étant très volatil et classé nocif, deux diluants réactifs biosourcés ont été synthétisés dans ce chapitre : le cardanol méthacrylé (CMA) et l'huile méthacrylée (HMA). Le TACTIX méthacrylé est un composé sous forme solide à température ambiante, et il est donc très difficile, voire *quasi*-impossible de le mélanger à un diluant réactif. Une nouvelle voie de synthèse a été proposée dans laquelle deux molécules époxy différentes ont été simultanément méthacrylées, l'une pour servir de prépolymère VE et l'autre de diluant réactif.

Deux synthèses ont été étudiées : celle de la méthacrylation simultanée du TACTIX 756® et de l'huile Dehyzol D82 d'une part et celle de la méthacrylation simultanée du TACTIX 756® et du cardanol NC513® d'autre part.

Deux matériaux VE ont été élaborés avec différentes compositions de cardanol méthacrylé ($T_{48}C_{52}MA$ et $T_{40}C_{60}MA$). Ils présentent une Tα de 119 et 107°C, pour respectivement 52% et 60% massique de cardanol méthacrylé. De plus, deux matériaux VE ont été élaborés avec différentes compositions d'huile méthacrylée ($T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$). Ils présentent une Tα de 128 et 102°C, pour respectivement 70% et 52% massique d'huile méthacrylée.

En termes de stabilité thermique et de valeur de température de transition vitreuse, ces matériaux formulés avec des diluants réactifs biosourcés conviendraient tout à fait pour l'élaboration de matériaux composite.

REFERENCES

[1] Suresh, K. I., Kishanprasad, V. S.: Synthesis, Structure, and Properties of Novel Polyols from Cardanol and Developed Polyurethanes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 4504-4512.

[2] Trevisan, M. T., Pfundstein, B., Haubner, R., Wurtele, G., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., Owen, R. W.: Characterization of alkyl phenols in cashew (Anacardium occidentale) products and assay of their antioxidant capacity, *Food Chem Toxicol.* 2006, 44, 188-197.

[3] Dusek, K., Duskova-Smrckova, M.: Network structure formation during crosslinking of organic coating systems, *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 1215-1260.

[4] Pan, X., Sengupta, P., Webster, D. C.: High biobased content epoxy-anhydride thermosets from epoxidized sucrose esters of Fatty acids, *Biomacromolecules.* 2011, 12, 2416-2428.

[5] Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J.: *Thermosetting Polymers.* Marcel Dekker 2002.

CHAPITRE VII :

Elaboration de matériaux composites par minipultrusion

INTRODUCTION

La pultrusion est un procédé de mise en œuvre « continu » de matériaux pour l'élaboration de profilés composites. Les différentes étapes de ce procédé ont été décrites dans le chapitre I. La principale difficulté à laquelle nous avons été confrontés pour étudier ce procédé est qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de pultrudeuse à l'échelle laboratoire comme c'est le cas par exemple des extrudeuses ou des machines à injection. Rappelons qu'une ligne de pultrusion fait une dizaine de mètres et coûte plusieurs centaines de milliers d'euros, il est donc très difficile d'envisager de l'intégrer en laboratoire.

C'est dans ce sens qu'une mini-pultrudeuse a été conçue et réalisée par Léna Saint Macary, Ingénieur de recherche Innobat, au laboratoire C2MA Centre des Matériaux des Mines d'Alès situé sur le site de l'Ecole des Mines d'Alès. Cette mini-pultrudeuse permet de concevoir des matériaux composites renforcés de fibres de lin avec des quantités de polymère et de fibres beaucoup plus faibles qu'avec une pultrudeuse utilisée en industrie. Environ 250 mL (≈ 100 g) de polymère sont nécessaires au lieu de 20 à 100 litres à l'échelle industrielle. Et pour obtenir un matériau composite à 50% volumique de fibres, environ 10 bobines de mèches de lin (appelées rovings) sont nécessaires avec la mini-pultrudeuse au lieu de 124 rovings à l'échelle industrielle. Innobat peut, grâce à cet outil de laboratoire, étudier les paramètres du procédé de pultrusion (température de filière, vitesse d'étirage,…), tester différents polymères, tester différentes fibres végétales et mettre au point les formulations pour pultrusion.

Dans le cadre de cette thèse, la mini-pultrudeuse a été utilisée pour l'élaboration de matériaux composites à partir de trois systèmes vinylester choisis parmi ceux synthétisés et présentés dans les précédents chapitres. La mini-pultrudeuse sera brièvement présentée ainsi que l'élaboration des matériaux composites renforcés par des fibres de lin sous forme de joncs.

I. Présentation de la mini-pultrudeuse

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, le procédé de pultrusion est un procédé de mise en œuvre « continu » qui permet de transformer en quelques mètres, les constituants de base, tels que les fibres et le polymère (liquide) en un produit fini sous forme de profilé. La mini-pultrudeuse a été conçue sur le même principe de fonctionnement. Les fibres conditionnées sous forme de rovings, sont alignées en amont de la mini-pultrudeuse, et la mèche de chaque roving est étirée, comme le montre la photographie sur la Figure VII- 1. Chaque mèche de fibre de lin passe dans une filière, un tube cylindrique en aluminium creux de 50 cm, représenté sur la Figure VII- 2. C'est avant de rentrer dans la filière que les fibres sont imprégnées de polymère dans un bain à l'air libre également visible sur la photographie de la Figure VII- 2. Les fibres sont tirées manuellement à l'aide d'un treuil (Figure VII- 4), elles passent dans la filière imprégnées de polymère. La filière est entourée d'un système chauffant à 150°C et protégée de laine de verre afin de limiter les pertes de chaleur (Figure VII- 3). A la sortie de la filière, le polymère imprégnant les fibres a polymérisé, et un matériau composite fini sous la forme d'un jonc de 6 mm de diamètre est obtenu et découpé (Figure VII- 5).

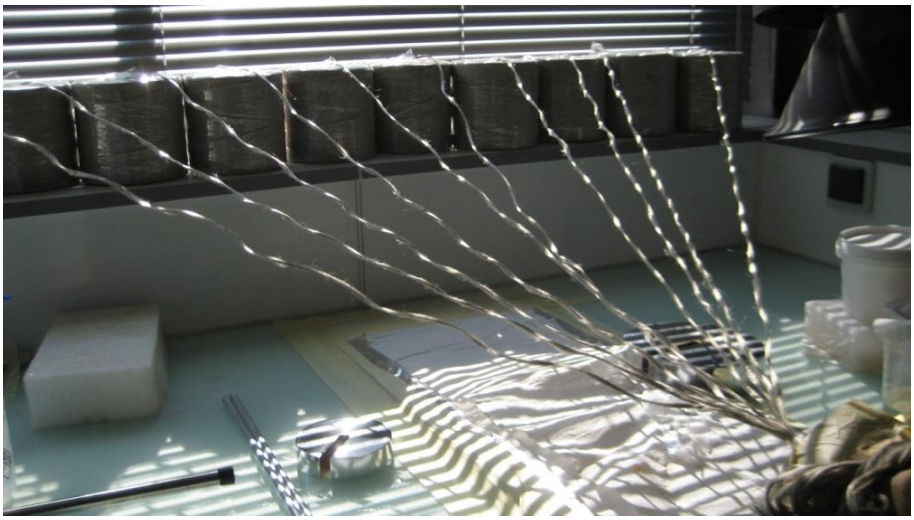


Figure VII- 1 : Disposition des rovings de fibres de lin en amont de la mini-pultrudeuse.

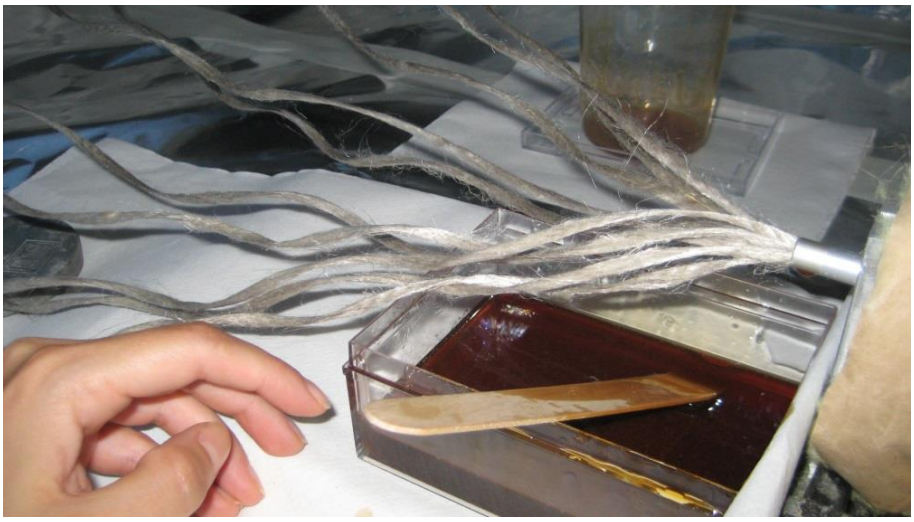


Figure VII- 2 : Fibres de lin (non imprégnées) passant dans la filière (tube creux).

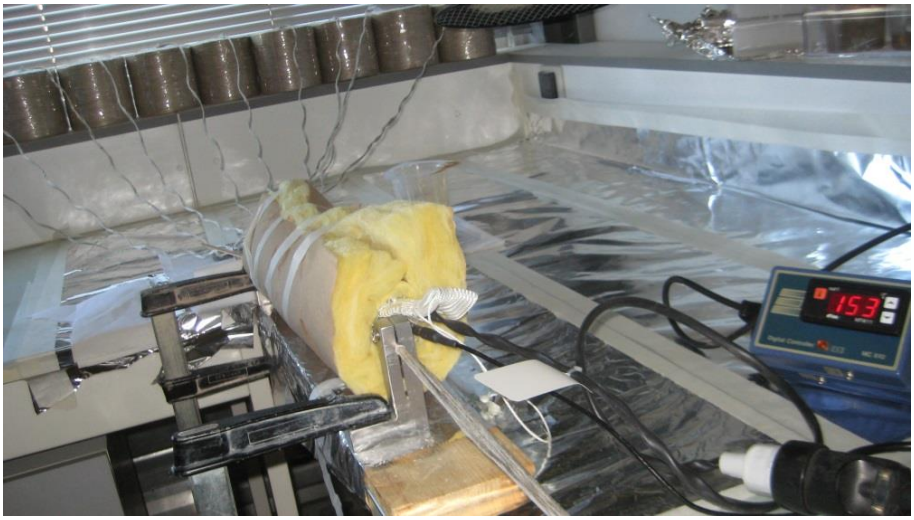


Figure VII- 3 : Photographie de la filière chauffée à 150°C.

Figure VII- 4 : Photographies du matériau composite sortant de la filière (à gauche) et du treuil qui permet d'étirer les fibres (à droite).

Figure VII- 5 : Exemples de matériaux composites conçus avec la mini-pultrudeuse.

II. Elaboration de matériaux composites renforcés par des fibres de lin avec la mini-pultrudeuse

Au cours des chapitres précédents, plusieurs prépolymères vinylester ont été synthétisés, puis formulés avec différents diluants réactifs pour donner des matériaux vinylester. Trois d'entres eux ont été sélectionnés pour l'élaboration de matériaux composites avec la mini-pultrudeuse.

II.1. Les systèmes vinylester choisis pour l'élaboration de matériaux composites

Système 1 :

Le système VE à base de prépolymère DGEBA méthacrylé avec pour diluant réactif le styrène a été choisi dans un premier temps. Le prépolymère à base de Diglycidyl Ether de Bisphenol A méthacrylé est le plus couramment utilisé pour les matériaux VE, il sert de référence aux autres matériaux VE formulés. Il est nommé BMAVE-ST dans le chapitre II et le chapitre III. La température de transition vitreuse (T*g*) de ce matériau est d'environ 135°C, ce qui convient tout à fait à l'élaboration d'un matériau composite.

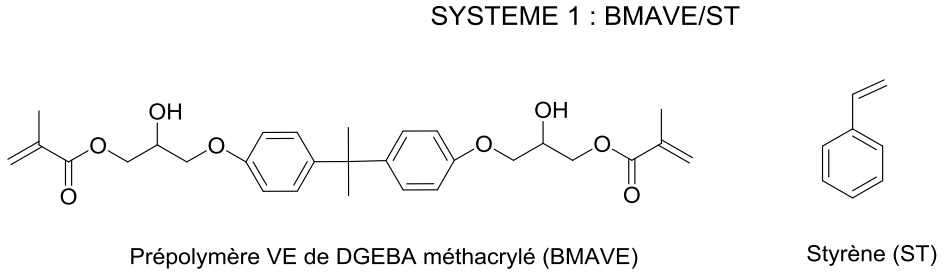


Figure VII- 6 : Structure chimique du système 1 : le prépolymère DGEBA méthacrylé et le styrène

Système 2 :

Ensuite, le système VE à base de prépolymère cardanol (CN514) diméthacrylé avec pour diluant réactif l'isobornyl méthacrylate (IBOMA) a été choisi. Ce système est nommé CMAVE-IBOMA dans le chapitre III, plus particulièrement dans la publication « *Synthesis and characterization of novel vinylester prepolymers from cardanol* ». La T*g* est d'environ 90°C, ce qui convient pour l'élaboration d'un matériau composite. De plus, le cardanol est un composé biosourcé intéressant à exploiter en vue de sa production (≈ 1 million de tonnes par an) et de son développement au sein des laboratoires et des entreprises, afin de remplacer le DGEBA qui est un composé issu du bisphénol A, classé CMR cat. 2.

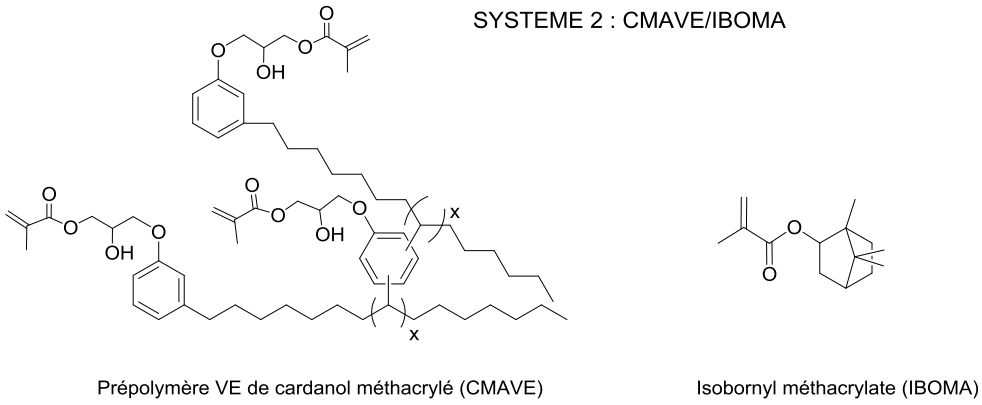


Figure VII- 7 : Structure chimique du système 2 : le prépolymère cardanol méthacrylé avec l'isobornyl méthacrylate

<u>Système 3 :</u>

Enfin, le système VE à base de prépolymère TACTIX méthacrylé avec pour diluant réactif le cardanol (NC513) méthacrylé a été choisi. Ce système est nommé $T_{40}C_{60}MA$ dans le chapitre VI. La T*g* est d'environ 107°C, ce qui convient pour l'élaboration d'un matériau composite. Le prépolymère TACTIX n'est pas un composé biosourcé mais c'est un composé qui n'est pas classé. Aussi, le cardanol utilisé ici en tant que diluant réactif, est comme précédemment un composé biosourcé facilement exploitable.

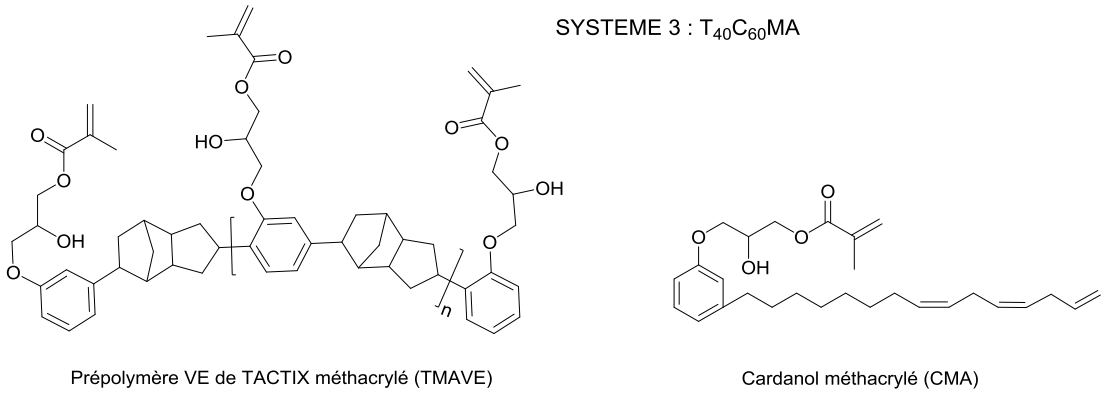


Figure VII- 8 : Structure chimique du système 3 : le prépolymère TACTIX méthacrylé avec le cardanol méthacrylé

II.2. Matériaux composites sous forme de joncs

Trois matériaux composites ont été mis en œuvre avec la mini-pultrudeuse à partir des systèmes vinylester présentés ci-dessus et renforcés par des fibres de lin. Les fibres de lin proviennent de la société de filature Safilin qui revendique une production exclusivement européenne. Une fibre unitaire de lin mesure environ 20 µm de diamètre et les fibres sont souvent regroupées en faisceaux de quelques unes à quelques dizaines d'entre elles. Une mèche de fibres de lin mesure environ 2-3 mm de diamètre.

Dans un premier temps la formulation consiste à mélanger le diluant réactif avec le prépolymère VE (excepté pour le dernier système où le TACTIX méthacrylé est déjà mélangé au cardanol méthacrylé), et

d'ajouter le ou les amorceurs. Ensuite, les matériaux composites sont mis en œuvre avec la mini-pultrudeuse sous forme de jonc.

Jonc n°1 (J-1)

Le matériau composite élaboré avec le système BMAVE-ST et renforcé par des fibres de lin est nommé par la suite J-1. Les amorceurs utilisés sont 0,5 % massique de peroxyde de tertiobutyl (appelé TRIGONOX C) et 0,5 % massique de péroxydicarbonate de butylcyclohéxyle (appelé PERKADOX 16). L'imprégnation du système sur les fibres s'effectue facilement. A première vue, le mouillage des fibres est bon. La vitesse d'étirage des fibres est de 12 $cm.min^{-1}$ et la température de la filière est de 150°C. Le matériau composite obtenu est brun foncé et semble être bien réticulé puisqu'aucun tack n'est ressenti au touché et le jonc ne s'assouplit pas lorsque l'on essaie de le plier.

Jonc n°2 (J-2)

Le matériau composite élaboré avec le système CMAVE-IBOMA et renforcé par des fibres de lin est nommé par la suite J-2. Les amorceurs utilisés sont 0,5 % massique de TRIGONOX C et 0,5 % massique de PERKADOX 16. A première vue, l'imprégnation du polymère sur les fibres s'effectue facilement, tout comme pour J-1. La vitesse d'étirage des fibres est de 9 $cm.min^{-1}$ et la température de la filière est de 150°C. La vitesse d'étirage a été diminuée car à 12 $cm.min^{-1}$, nous avons observé que le système n'est pas bien polymérisé en sortie de filière. En revanche, pour une vitesse d'étirement de 9 $cm.min^{-1}$ le matériau semble être bien réticulé puisqu'aucun tack n'est ressenti au touché et le jonc ne s'assouplit pas lorsque l'on essaie de le plier. Le matériau composite obtenu est plus clair que le précédent (brun clair).

Jonc n°3 (J-3)

Le matériau composite élaboré avec le système $T_{40}C_{60}MA$ et renforcé par des fibres de lin est nommé par la suite J-3. L'amorceur utilisé est 1 % massique de TRIGONOX C. En effet un premier essai a été effectué avec le mélange des 2 amorceurs dans le polymère (0,5 % massique de TRIGONOX C et 0,5% massique de PERKADOX 16), et ce dernier a polymérisé avant même d'être entré dans la filière. La réactivité du polymère était donc trop élevée avec ce mélange de 2 amorceurs. Le PERKADOX 16 étant un amorceur activé pour de faibles températures, seul 1% de TRIGONOX C a été utilisé pour un deuxième essai. L'imprégnation du polymère sur les fibres s'effectue plus difficilement. Contrairement aux deux premiers systèmes testés J-1 et J-2, la mouillabilité des fibres est moindre avec le système 3 ($T_{40}C_{60}MA$). Cela peut s'expliquer par la viscosité du système qui semble être légèrement plus élevée que les viscosités des deux précédents systèmes. La vitesse d'étirage des fibres est de 8 $cm.min^{-1}$ et la température de la filière est de 150°C. En sortie de filière, le matériau obtenu présente quelques parties avec du tack et le jonc s'assouplit et se plie lorsqu'on exerce une force avec les mains. Cela peut s'expliquer par le fait que la réticulation du système n'est pas complète. Une étape de post-cure a donc été réalisée sur le matériau J-3 à 120°C pendant

15 heures et à 150°C pendant 2 heures. A l'issue du post-cure, le matériau ne présente plus de tack et ne se plie plus, ce qui confirme que la réticulation du jonc était incomplète. L'autre possibilité pour atteindre une meilleure réticulation du système aurait été d'allonger le temps de séjour du jonc dans la filière.

Dans le Tableau VII- 1 sont résumées les propriétés des 3 joncs réalisés, telles que le système utilisé, les amorceurs utilisés, la vitesse de pultrusion, l'aspect des matériaux en sortie de filière et leur couleur.

Tableau VII- 1 : Caractéristiques des trois joncs réalisés : le système utilisé, les amorceurs utilisés, la vitesse de pultrusion, l'aspect des matériaux en sortie de filière et leur couleur.

Joncs	**J-1**	**J-2**	**J-3**
Système utilisé	BMAVE-ST	CMAVE-IBOMA	$T_{40}C_{60}MA$
Amorceurs	0,5 %m de TRIGONOX C 0,5 %m de PERKADOX 16	0,5 %m de TRIGONOX C 0,5 %m de PERKADOX 16	1 %m de TRIGONOX C
Vitesse de pultrusion ($cm.min^{-1}$)	12	9	8
Aspects	Pas de tack	Pas de tack	Tack et système pas complètement réticulé
Couleurs	Brun foncé	Brun clair	Brun foncé

La photographie des trois joncs est présentée sur la Figure VII- 9.

Figure VII- 9 : Photographie des 3 joncs (J-1, J-2 et J-3)

Afin d'améliorer la mise en œuvre des joncs par pultrusion, une étude plus approfondie pourrait être effectuée sur chaque système. En effet, en ce qui concerne la formulation, la viscosité de chaque système peut être mesurée et contrôlée afin qu'elle corresponde bien à la viscosité exigée dans le cahier des charges (entre 1000 et 1500 mPa.s) et que l'imprégnation des fibres soit facilement réalisée. De plus, une étude sur les interactions fibres/matrices pourrait également être effectuée pour quantifier et contrôler le phénomène de mouillabilité.

Le pot-life de chaque système devrait également être étudié et correspondre à une durée de 6 à 8 heures. En effet, une fois que les amorceurs sont mélangés au système, il doit pouvoir être conservé à température ambiante dans le bac d'imprégnation pendant plusieurs heures (typiquement une journée de travail), sans que sa viscosité n'augmente et que le système ne soit plus utilisable.

Enfin, la réactivité de chaque système doit être contrôlée également. Dans notre cas, elle doit être courte, inférieure à 4,5 minutes à 150 °C. En effet, plus le matériau réticule vite, plus la vitesse de passage dans la filière augmente. Si le temps de la réactivité d'un système est trop court par rapport à la vitesse et la température que l'on a imposées, le matériau ne sera pas complètement réticulé. Si en revanche le temps de réaction d'un système à une vitesse et une température imposées est trop long, le matériau risque d'avoir atteint sa réticulation complète et de rester coincé dans la filière.

L'objectif de ce chapitre a été de montrer que des matériaux composites pultrudés pouvaient être obtenus à partir des systèmes vinylester proposés. L'étude approfondie des propriétés des différents systèmes permettra d'améliorer la mise en œuvre des matériaux avec le procédé de pultrusion, en jouant sur la nature des amorceurs, la quantité des amorceurs, la température et la longueur de la filière du procédé de pultrusion ainsi que la vitesse de tirage des fibres. Ces travaux constituent des perspectives de ce projet.

A plus long terme, ces matériaux composites pourraient être utilisés dans un premier temps en tant que renforts de profilé de fenêtre en PVC (Figure VII- 10). Actuellement Innobat commence à produire une gamme de renforts en matériaux composites avec un système polyester insaturé (UP) renforcés par des fibres de lin (Figure VII- 11).

Figure VII- 10 : Renfort en matériau composite (système UP renforcé fibres de lin) d'un profilé de fenêtre en PVC

Figure VII- 11 : Gamme de différents renforts en matériaux composites avec un système polyester insaturé (UP) renforcé par des fibres de lin.

Conclusion

Des matériaux composites ont été mis en œuvre par mini-pultrusion avec trois des systèmes vinylester synthétisés (BMAVE-ST, CMAVE-IBOMA et $T_{40}C_{60}MA$) et renforcés par des fibres de lin. Il en résulte, à première vue, une bonne imprégnation des fibres avec les différents systèmes. Le mouillage des fibres s'effectue assez bien, cependant la viscosité des systèmes joue un rôle important puisque plus un système est visqueux et plus le mouillage des fibres sera difficile. Il sera donc important pour l'amélioration du procédé de mesurer et contrôler la viscosité des systèmes et leur mouillabilité avec les fibres de lin.

Par ailleurs, les matériaux composites obtenus ont visuellement une bonne tenue et un aspect de surface intéressant (plutôt lisse et assez homogène). Cependant, afin que la réticulation du système soit complète, des études complémentaires devraient être effectuées sur chaque système VE, telles que la mesure du pot-life pour s'assurer que le système ne prendra pas en masse dans le bac d'imprégnation, et la mesure de la réactivité à une température donnée afin que la réticulation du matériau soit complète ou au contraire que le matériau ne reste pas bloqué dans la filière.

Pour la suite, il s'agit de caractériser ces matériaux composites et de les comparer aux matériaux composites réalisés avec les systèmes UP utilisés actuellement par Innobat. Tout au long de ce travail, les différents matériaux VE ont été étudiés et caractérisés afin de déterminer s'ils pouvaient être utilisés pour l'élaboration de matériaux composites, notamment par la mesure de la température de transition vitreuse. Désormais, il s'agit d'effectuer les caractérisations mécaniques et thermiques des matériaux composites afin d'évaluer leur adéquation avec le cahier des charges pour l'application voulue, à savoir un profilé de fenêtre.

MATERIELS ET METHODES

I. Protocoles expérimentaux pour la synthèse de prépolymères VE

I.1. (Méth)acrylation du Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA)

Après l'introduction des réactifs, 1 équivalent molaire de DGEBA (20 g) et 3 équivalents molaires d'acide acrylique (15,5 g) ou 3 équivalents molaires d'acide méthacrylique (13,8 g) dans un ballon monocol, 1% en masse de triphénylphosphine (0,35 g) sont ajoutés, ainsi que 0,25% en masse d'hydroquinone (0,09 g). Le milieu réactionnel est porté à 80 °C et est maintenu sous agitation pendant 18 heures. Pour la purification du produit, celui-ci est d'abord solubilisé dans du chloroforme, puis du potassium de carbonate (K_2CO_3) est ajouté afin de neutraliser l'acide (méth)acrylique restant. On laisse le tout sous agitation pendant environ 2-3 heures et le K_2CO_3 est filtré sous vide. Enfin, le produit est purifié par extraction liquide/liquide avec un mélange chloroforme/eau, afin d'éliminer l'acide (méth)acrylique restant. La phase organique (chloroforme) est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée sous pression réduite pour obtenir le produit, visqueux et très légèrement jaunâtre. Le prépolymère à base de diglycidyl éther de bisphénol A méthacrylé est nommé BMAVE.

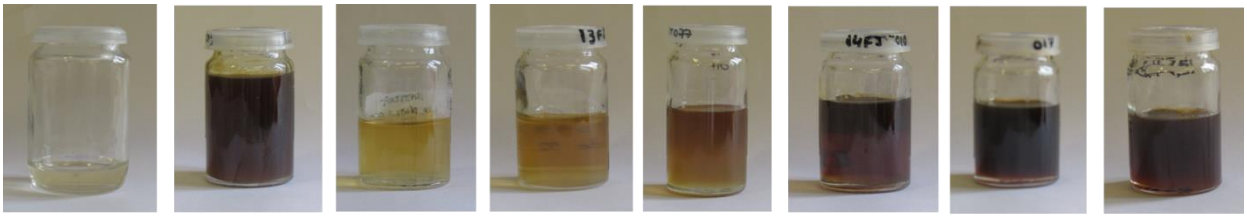
I.2. Méthacrylation de l'huile Dehyzol (D82), de l'isosorbide (SP BIODEG 80 et 92), du phloroglucinol (SP-9S-5-003), du cardanol NC-513, des deux réactifs TACTIX 756 et cardanol NC-513 et des deux réactifs TACTIX 756 et huile dehyzol D82

Le protocole de synthèse et le protocole de purification sont exactement les mêmes que décrits précédemment. Seules les quantités des réactifs changent, elles sont notées dans le tableau suivant.

Méthacrylation de : (réactif A)	**Equivalent molaire du réactif A**	**Equivalent molaire de l'acide méthacrylique**
Huile Dehyzol D82	1	5
Isosorbide (SP BIODEG 80 et 92)	1	2,5
Phloroglucinol SP-9S-5-003	1	3
Cardanol NC-513	1	1
TACTIX 756 / Cardanol NC-513	1 / 1	4 / 1
TACTIX 756 / Huile Dehyzol D82	1 / 1	4 / 5

I.3. Méthacrylation du TACTIX 756

Après l'introduction des réactifs, 1 équivalent molaire de TACTIX 756 (10 g) et 4 équivalents molaires d'acide méthacrylique (4,1 g) dans un ballon monocol. 1% en masse de triphénylphosphine (0,35 g), 0,25% en masse d'hydroquinone (0,09 g), ainsi que 10 mL de styrène sont ajoutés. Le milieu réactionnel est porté à 80 °C et est maintenu sous agitation pendant 18 heures. Pour la purification du produit, celui-ci est déjà solubilisé dans le styrène, on en rajoute 10 ml, puis du potassium de carbonate (K_2CO_3) est ajouté afin de neutraliser l'acide (méth)acrylique restant. On laisse le tout sous agitation pendant environ 2-3 heures et le K_2CO_3 est filtré sous vide. Lors de cette filtration, du styrène s'est évaporé, c'est pourquoi 50 ml de styrène sont alors rajoutés. Enfin, le produit est purifié par extraction liquide/liquide avec un mélange styrène/eau, afin d'éliminer l'acide (méth)acrylique restant. La phase organique (styrène) est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et une quantité de styrène est évaporée sous pression réduite pour obtenir le produit de couleur brun foncé. Les différents prépolymères VE synthétisés sont représentés dans la figure ci-dessous.



BMAVE CMAVE HMA ISO92MAVE PGMAVE CMA T80C20MA T80H20MA

II. Protocoles expérimentaux pour la synthèse de matériaux VE

Tous les matériaux VE présentés dans ce manuscrit sont réalisés selon ce protocole.

Tout d'abord le prépolymère VE est mélangé au diluant réactif. La viscosité des deux réactifs n'étant généralement pas la même, il est nécessaire de les mélanger vigoureusement jusqu'à obtenir un mélange parfaitement homogène. Dans le cas des matériaux TACTIX méthacrylé/cardanol méthacrylé et TACTIX méthacrylé/huile méthacrylée, le mélange est déjà réalisé lors de la synthèse. Puis 2% massique d'amorceur (TRIGONOX C) sont rajoutés dans le mélange qui est une nouvelle fois mélangé pendant 1 à 2 minutes. La préparation est ensuite versée dans différents moules en aluminium et ils sont mis à l'étuve pendant 14 heures à une température de 120°C, et une étape de post-cure est réalisée à 150°C pendant 2 heures.

III. Calculs

Calcul du pourcentage de TACTIX méthacrylé et de styrène (chapitre IV)

Le pourcentage de TACTIX méthacrylé est calculé avec l'intégration des protons méthylène des fonctions méthacrylate en bout de chaine (k et l) respectivement à 6,1 et 5,6 ppm : 19,3+19,7=39. La fonctionnalité méthacrylate est estimée à environ 3,74, donc l'intégration représente 39/3,74 pour une molécule de TACTIX méthacrylé.

Ensuite le pourcentage de styrène est calculé avec l'intégration des protons méthylène (b et c) respectivement à 5,8 et 5,2 ppm : 44+44,8 = 88,8 pour une molécule de styrène.

Soit x le pourcentage molaire de TACTIX méthacrylé et y le pourcentage molaire de styrène.

$$x = \frac{\frac{\partial(\mathrm{k,l})}{3,74}}{\frac{\partial(\mathrm{k,l})}{3,74}+\frac{\partial(\mathrm{b,c})}{1}} = \frac{39/3,74}{\frac{39}{3,74}+\frac{88,8}{1}} = 0,10$$

$$y = \frac{\frac{\partial(\mathrm{b,c})}{1}}{\frac{\partial(\mathrm{k,l})}{3,74}+\frac{\partial(\mathrm{b,c})}{1}} = \frac{88,8/1}{\frac{39}{3,74}+\frac{88,8}{1}} = 0,90$$

Le calcul permet de mesurer que le mélange est composé de 10%-mol de TACTIX méthacrylé et 90%-mol de styrène.

Dans le but d'avoir le pourcentage massique, chaque composé est multiplié par sa masse molaire.

Soit X le pourcentage massique du TACTIX méthacrylé et Y le pourcentage massique du styrène.

$$X = \frac{(\frac{39}{3,74})\times 1022,79}{(\frac{39}{3,74})\times 1022,79+(\frac{88,8}{1})\times 104,15} = 0,54$$

$$Y = \frac{(\frac{88,8}{1})\times 104,15}{(\frac{39}{3,74})\times 1022,79+(\frac{88,8}{1})\times 104,15} = 0,46$$

Le calcul permet de mesurer que le mélange est composé de 54%-wt de TACTIX méthacrylé et 46%-wt de styrène.

Calcul du pourcentage de TACTIX méthacrylé et de diluant réactif (chapitre VI)

Par exemple, prenons 60% en masse du mélange (qui est composé de 80% en masse de TACTIX méthacrylé et 20% en masse de diluent réactif) avec 40% en masse de diluant réactif. Soit X le pourcentage massique de TACTIX méthacrylé et soit Y le pourcentage massique de diluant réactif.

$$X = \frac{80\times(\%\ \text{massique du mélange})}{100} = \frac{80\times60}{100} = 48$$

$$Y = \frac{20 \times (\%\ \text{massique du mélange})}{100} + (\%\ \text{massique du diluant réactif})$$

$$= \frac{20\times60}{100} + 40 = 52$$

Il y a donc 48% massique de TACTIX méthacrylé et 52% massique de diluant réactif (CMA ou OMA).

Afin d'avoir le pourcentage molaire, chaque part est divisé par sa masse molaire (M=1022,79g/mol pour le TACTIX méthacrylé, M=351,23g/mol pour le cardanol méthacrylé (CMA) et M=1191,72g/mol pour l'huile méthacrylé (OMA)).

$$x = \frac{48/(\text{masse molaire du TACTIX méthacrylé})}{\frac{48}{\text{masse molaire TACTIX}} + \frac{52}{\text{masse molaire diluant réactif}}} = \frac{48/1022{,}79}{\frac{48}{1022{,}79} + \frac{52}{351{,}23}} = 0{,}24$$

$$y = \frac{52/(\text{masse molaire diluant réactif})}{\frac{48}{\text{masse molaire TACTIX}} + \frac{52}{\text{masse molaire diluant réactif}}} = \frac{52/351{,}23}{\frac{48}{1022{,}79} + \frac{52}{351{,}23}} = 0{,}76$$

Il y a donc 24% molaire de TACTIX méthacrylé et 76% molaire de diluent réactif (CMA).

IV. Méthodes d'analyses

IV.1. Analyses chimiques

Les analyses de spectrométrie RMN ^{1}H et ^{13}C ont été effectuées dans le chloroforme deutéré ou dans l'acétone deutérée sur un spectromètre Brucker AC 400 MHz à température ambiante. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm/TMS.

Le poids équivalent en époxy (Epoxy Equivalent Weight, EEW) représente la quantité de résine en gramme que contient une molécule de fonction époxy. Le dosage chimique des fonctions époxy est effectué de cette manière. Tout d'abord il s'agit de se baser sur la réaction du groupement époxy avec un halogénure d'acide. Les groupements époxy sont ouverts par un excès d'acide chlorhydrique en présence de pyridine. Le dosage en retour (ou dosage indirect) par une solution alcoolique de soude permet de calculer la quantité d'acide ayant réagi avec l'époxy. Le EEW (g de résine/équivalent époxy) est déterminé par le dosage chimique dont la méthode est décrite précédemment. Le EEW est calculé avec l'équation suivante :

$$\mathrm{EEW} = \frac{m_{éch} \times 10^3}{(V_{blanc} - V_{eq}) \times [NaOH]} \text{ (g/eq)}$$

Avec : $m_{éch}$ la masse de l'échantillon

V_{blanc} le volume équivalent introduit en NaOH utilisé pour le blanc

$V_{éq}$ le volume équivalent introduit en NaOH utilisé pour l'échantillon de résine

[NaOH] la concentration molaire d'hydroxyde de sodium

Les taux de gonflement et d'insoluble ont été déterminés par rapport au solvant THF. Les échantillons sont des films d'1 mm d'épaisseur environ et de 30 mg environ, qui sont placés dans un panier de protection en nylon et maintenus 24 heures dans 30 mL de THF. La pesée a été réalisée après élimination de l'excès de solvant à la surface des échantillons et le taux de gonflement TG a pu être déterminé par le calcul de cette équation :

$$\mathrm{TG} = \frac{m_g - m_i}{m_i} \times 100$$

Avec : m_g la masse de l'échantillon gonflé par le solvant (g)

m_i la masse initiale de l'échantillon (g)

Les échantillons ont ensuite été placés dans une étuve sous vide à 50 °C pendant 24 heures pour éliminer le THF. Les masses obtenues ont été utilisées pour déterminer le taux d'insoluble selon l'équation suivante :

$$\mathrm{TI} = \frac{m_s}{m_i} \times 100$$

Avec : m_i la masse initiale de l'échantillon (g)

m_s la masse de l'échantillon sec (g)

IV.2. Analyses massiques

Une analyse de CES (chromatographie d'exclusion stérique) triple détection a été réalisée sur le cardanol diépoxy NC-514, et a été effectuée sur l'appareil TDA300-EXD de Viscotek avec trois détecteurs connectés en série : un détecteur de diffusion de la lumière, un réfractomètre et un viscosimètre. La colonne linéaire ultrahydrogel GMHHR-H, la pré-colonne de garde HHR-H, ainsi que les détecteurs sont thermostatés à 35 °C. Le THF a été choisi comme éluant, avec un débit de 1 $mL.min^{-1}$. Le toluène est utilisé comme traceur. L'acquisition des données et le traitement ont été réalisés sur le logiciel Viscotek OmniSEC version 5.1. La calibration universelle a été effectuée en deux étapes : premièrement un étalon de polystyrène (PS) est injecté (M_P = 6040 $g.mol^{-1}$, d*n*/dc = 0,185 à 35 °C dans le THF), puis les échantillons à différentes concentrations (1, 2, 4, 6, 10 mg/mL) ont été injectés dans le but de calculer la valeur du d*n*/dc à 35°C. La viscosité intrinsèque et la masse molaire vraie de l'échantillon ont pu ainsi être déterminées à partir de cette calibration universelle.

IV.3. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur l'appareil Q50 de TA Instrument. 10 mg d'échantillon sont chauffés dans une coupelle en aluminium entre 20 °C et 700 °C sous un flux d'azote ou d'air (60 mL/min). Les expériences ont été réalisées avec une rampe de température de 10 °C/min.

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre NETZSCH DSC200. La calibration de la cellule a été effectuée grâce aux références indium, *n*-octadécane et *n*-octane. L'azote est utilisé comme gaz de purge. 10 à 15 mg d'échantillon sont placés dans une coupelle en aluminium scellée. Les propriétés thermiques ont été analysées à 20 °C/min entre 0 °C et 250 °C afin d'observer la température de transition vitreuse, ainsi que les phénomènes de cristallisation/fusion. Pour chaque échantillon, l'histoire thermique a été supprimée par une première rampe jusqu'à 250 °C.

IV.4. Analyses mécaniques

Les analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont été réalisées sur l'appareil Metravib DMA 25. Les échantillons utilisés pour la DMA sont de géométrie rectangulaire (longueur : 10 mm, largeur : 7 mm, épaisseur : 3 mm). L'étirement uniaxial des échantillons a été réalisé pendant une montée en température de 3 $°C.min^{-1}$ de 20 à 200 °C. La mesure est réalisée en traction, avec un taux de déformation de 3.10^{-4} %, à une fréquence de 1 Hz (région viscoélastique). Les courbes du module de conservation (E'), du module de perte (E'') et de la tangente delta (tan δ) sont enregistrées et analysées avec le logiciel Dynatest 6.8. E' est la composante élastique, reliée à la rigidité de l'échantillon lorsqu'il est soumis à une déformation. E'' est la composante visqueuse reliée à la capacité à dissiper l'énergie mécanique quand l'échantillon est

déformé. La tan δ est définie comme étant le rapport entre les deux composantes (tan δ = E''/E'). Les températures du processus de relaxation ou température de transition vitreuse mécanique (Tα) sont déterminées soit au point d'inflexion de la courbe du module de conservation (E'), soit au maximum de la courbe du module de perte (E''), soit **au maximum de la courbe tan δ**. La densité de réticulation (ν_e) permet d'avoir des informations sur les mailles du réseau tridimensionnel et elle est calculée par la théorie de l'élasticité caoutchoutique, selon l'équation suivante :

$$E' = 3\ \nu_e\ R\ T$$

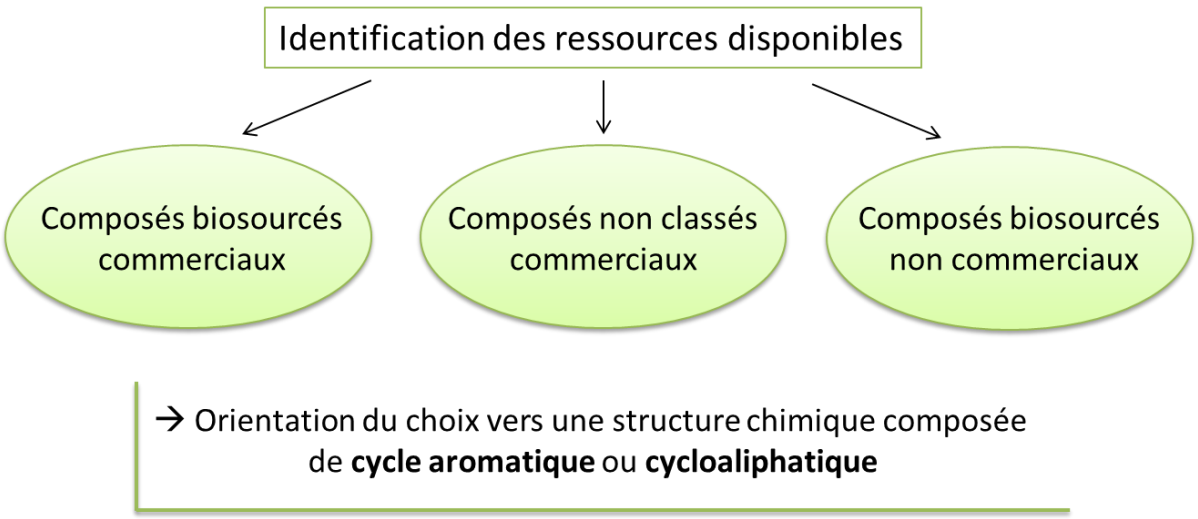
Avec, E' le module de conservation à 60 °C au dessus de la Tα (au plateau caoutchoutique)

T = T + 60° (°K)

R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

CONCLUSION GENERALE

A l'heure actuelle, le contexte social, économique et réglementaire pousse l'industrie chimique à concentrer ses efforts dans l'optique d'un développement durable. De nouveaux objectifs s'imposent aux chimistes, comme la substitution de molécules dangereuses, l'utilisation de ressources renouvelables ou le choix de procédés plus respectueux de l'environnement. Le projet initié par Innobat vise à proposer de nouveaux matériaux composites, composés d'une matrice polymère biosourcée et non toxique, renforcée par des fibres naturelles et mis en œuvre par un procédé de pultrusion pour la fabrication de profilés de fenêtres. Ces travaux de thèse portent sur l'étude de cette matrice polymère biosourcée de type vinylester. Notre étude vise à proposer de nouveaux prépolymères vinylester biosourcés pour la synthèse de matériaux vinylester. Pour cela, la stratégie envisagée a été tout d'abord d'identifier les ressources disponibles et intéressantes pour cette étude. Nous nous sommes tout d'abord focalisés sur des composés commerciaux, biosourcés d'une part et non classés d'autres part, et ensuite des composés biosourcés non commerciaux. Sachant qu'il s'agit de développer une matrice polymérique d'un matériau composite, notre choix s'est orienté vers des composés avec des cycles aromatiques et cycloaliphatiques. Ces groupements permettent aux matériaux d'obtenir des températures de transition vitreuse élevées, nécessaires pour l'application ciblée.



L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I nous a permis tout d'abord de comprendre la mise en œuvre des profilés de fenêtres par le procédé de pultrusion et l'utilisation du polymère qui va servir de

matrice à l'élaboration d'un matériau composite. Ce chapitre a permis également de déterminer le type de polymère qui allait être étudié, les vinylester (VE). Ils se trouvent à mi-chemin entre les polyester insaturés qui sont largement utilisés en pultrusion, et les époxy qui commencent à être utilisés en pultrusion. Tout d'abord en termes de coût, puis les vinylester se rapprochent des polyester insaturés car ils ont le même mode de polymérisation (radicalaire) qui est bien adapté à l'application visée. En revanche, les vinylester sont plus proches des époxy en termes de propriétés physiques et chimiques des produits finis qui sont supérieures.

La suite de ce chapitre a dressé l'état de l'art des composés biosourcés développés pour la synthèse de prépolymères vinylester, dans le but de remplacer le prépolymère vinylester le plus abondant et le plus utilisé dans l'industrie des vinylester, le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) acrylé et méthacrylé. En effet, ses groupements aromatiques apportent de la rigidité et une bonne résistance thermique au matériau fini, et ses liaisons éther apportent une bonne résistance chimique. Cependant, le DGEBA est synthétisé à partir du Bisphénol A, qui est un composé classé reprotoxique de catégorie 2. De plus, c'est le styrène qui est utilisé principalement en tant que diluant réactif des prépolymères vinylester. Son faible coût et sa très bonne réactivité font de lui un des meilleurs candidats. Pourtant, c'est un composé très volatil et qui est classé nocif, ce qui représente un danger pour la santé et l'environnement. Le chapitre I présente également l'état de l'art des substituants potentiels du styrène.

Le chapitre II a permis d'étudier l'acrylation et la méthacrylation du composé modèle, le DGEBA. Il en résulte de meilleurs résultats avec le prépolymère méthacrylé que le prépolymère acrylé, un meilleur taux de conversion et une meilleure pureté du prépolymère. En effet, l'acide acrylique comporte des dimères d'acide acrylique, qui se forment également lors de la réaction. De plus, les matériaux à base de DGEBA méthacrylé et de styrène (BMAVE-ST) possèdent une T*g* plus élevée que les matériaux à base de DGEBA acrylé et de styrène (BAVE-ST). Le groupement méthyle joue en effet un rôle majeur dans l'augmentation de la valeur de la T*g*.

Afin de répondre à la nécessité de substituer le DGEBA, le chapitre III a été consacré à l'étude de ces deux bioressources commerciales : les huiles végétales époxydées et le cardanol époxydé. C'est à partir de ces deux réactifs que la synthèse de prépolymères VE a été réalisée dans un premier temps, suivie de l'élaboration de matériaux VE. Les matériaux VE à base d'huile végétale sont susceptibles d'être utilisés pour l'élaboration de matériaux composites, puisque l'on peut atteindre des T*g* d'environ 90 °C. Cependant ces valeurs restent difficiles à atteindre puisque la fonctionnalité de l'huile doit être supérieure à 6. Quant aux matériaux VE à base de cardanol, la valeur de T*g* obtenue est d'environ 70 °C avec le styrène. Cette valeur de T*g* atteint les 90 °C lorsque le styrène est remplacé par un monomère globulaire, l'isobornyl méthacrylate. En résumé, pour une même fonctionnalité, la valeur de T*g* diminue d'environ 150 °C d'un matériau VE de référence à base de DGEBA méthacrylé à un matériau VE à base d'huile. Alors que la valeur de T*g* diminue de seulement 70 °C d'un matériau VE de référence à base de DGEBA méthacrylé à un matériau VE à base de cardanol. Les cycles aromatiques du cardanol permettent d'augmenter la T*g* par

rapport à une huile sans cycle aromatique. Un prépolymère à base de cardanol et de fonctionnalité d'environ 2,6 permet d'obtenir des matériaux applicables pour des composites. L'augmentation de la fonctionnalité du cardanol devrait permettre d'obtenir de meilleurs résultats et d'augmenter encore la valeur de la Tg.

Le chapitre IV a été consacré à l'étude d'un prépolymère époxy, le TACTIX, pour la substitution du DGEBA. Le TACTIX est un composé intéressant pour l'élaboration de matériaux composites puisqu'il possède des cycles aromatiques et des dicyclopentadiènes, mais aussi parce que c'est un composé qui n'est pas classé. Une nouvelle synthèse a été mise en place. Le prépolymère VE à base de TACTIX méthacrylé a été synthétisé directement en présence de diluant réactif, le styrène, jouant à la fois le rôle de solvant de synthèse et de purification, et de diluant réactif pour diminuer la viscosité et élaborer des matériaux VE. Différentes quantités de styrène ont été introduites avec le TACTIX méthacrylé afin d'obtenir des matériaux VE avec différentes proportions en styrène afin de moduler les propriétés. Ces matériaux obtenus ont une bonne stabilité thermique, jusqu'à 400°C, et possèdent une T*g* élevée allant de 153 à 169 °C, pour respectivement 61 % et 35 % massique de styrène.

Le chapitre V a permis d'étudier deux composés biosourcés non commerciaux à ce jour, l'isosorbide époxy et le phloroglucinol tri-époxy, qui ont été synthétisés en grande quantité par la société Specific Polymers. La réaction de méthacrylation a été réalisée sur ces bioressources afin d'obtenir des prépolymères vinylester en substitution du DGEBA méthacrylé. Les matériaux VE obtenus ont été réalisés avec du styrène comme diluant réactif. Il en résulte une mauvaise miscibilité pour les deux prépolymères (à base d'isosorbide et de phloroglucinol) avec le styrène, mais des valeurs de Tg élevées : environ 100 °C pour les matériaux à base d'isosorbide et 165 °C pour le matériau à base de phloroglucinol.

Le chapitre VI a été de nouveau consacré au prépolymère époxy composé de cycles aromatiques et de dicyclopentadiène, le TACTIX, avec l'élaboration d'une nouvelle synthèse et le remplacement du styrène par des composés biosourcés, le cardanol méthacrylé et l'huile méthacrylée. En effet, le TACTIX méthacrylé est un composé sous forme solide à température ambiante, et il est donc très difficile, voire *quasi*-impossible de le mélanger à un diluant réactif. Une nouvelle voie de synthèse a été proposée dans laquelle deux molécules époxy différentes ont été simultanément méthacrylées, l'une pour servir de prépolymère VE et l'autre de diluant réactif. Deux synthèses ont été étudiées : celle de la méthacrylation simultanée du TACTIX 756 et de l'huile Dehyzol D82 d'une part et celle de la méthacrylation simultanée du TACTIX 756 et du cardanol NC513 d'autre part. Deux matériaux VE ont été élaborés avec différents pourcentages de cardanol méthacrylé ($T_{48}C_{52}MA$ et $T_{40}C_{60}MA$). Ils présentent une Tα de 119 et 107°C, pour respectivement 52% et 60% massique de cardanol méthacrylé. De plus, deux matériaux VE ont été élaborés avec différents pourcentages d'huile méthacrylée ($T_{48}H_{52}MA$ et $T_{30}H_{70}MA$). Ils présentent une Tα de 128 et 102°C, pour respectivement 70% et 52% massique d'huile méthacrylée.

Le chapitre VII a été consacré à l'élaboration de matériaux composites par mini-pultrusion avec trois des systèmes vinylester synthétisés (BMAVE-ST, CMAVE-IBOMA et $T_{40}C_{60}MA$) et renforcés par des fibres

de lin. Il en résulte, à première vue, une bonne imprégnation des fibres avec les différents systèmes et les matériaux composites obtenus ont visuellement une bonne tenue et un aspect de surface intéressant (plutôt lisse et assez homogène).

Finalement, le diglycidyl éther de bisphénol A a pu être substitué par différents composés biosourcés ou non classés. Le styrène a également été substitué (dans la plupart des cas) par des composés peu volatils et moins nocif. La majorité des matériaux VE réalisés ont présenté une température de transition vitreuse (Tg) convenable (> 80 °C) pour leur utilisation dans un matériau composite.
Ces travaux de synthèse de prépolymère et de matériaux VE ont pu aboutir à l'élaboration de trois matériaux composites renforcés par des fibres de lin.

Les perspectives qui découlent de ces travaux sont multiples. Tout d'abord, le styrène n'a pas été substitué avec tous les prépolymères VE tels que l'isosorbide méthacrylé et le phloroglucinol méthacrylé. La première étape pourrait être l'étude de différents composés moins volatils et non toxiques pour la substitution du styrène. L'acétoxy styrène a été envisagé en remplacement du styrène. En effet, c'est un composé beaucoup moins volatil que le styrène (la pression de vapeur saturante pour le styrène et l'acétoxy styrène est respectivement de 666 Pa et 1,7 Pa). De plus il est monofonctionnel et sa réactivité semble convenir pour une copolymérisation avec des composés méthacrylate (Q = 0,82 et e = - 0,45).

En ce qui concerne le cardanol, une autre perspective pourrait concerner l'augmentation de sa fonctionnalité, ce qui permettrait d'augmenter les valeurs de température de transition vitreuse des matériaux obtenus. Tout comme l'étude des huiles exposée dans le chapitre III qui démontre que plus la fonctionnalité d'une huile est élevée et plus la température de transition vitreuse du matériau qui en découle augmente.

D'un point de vue direct avec les travaux effectués, la principale perspective pourrait être d'envisager plus globalement le caractère « vert » des molécules mises au point dans cette étude, en pratiquant des tests d'éco-toxicologie sur les prépolymères vinylester dans un premier temps, ainsi que sur les systèmes choisis dans le chapitre VII pour l'élaboration de matériaux composites par mini-pultrusion.

Concernant l'élaboration de matériaux composites par pultrusion, il serait envisageable d'améliorer le procédé en mesurant et contrôlant la viscosité des systèmes et leur mouillabilité avec les fibres de lin, et en mesurant le pot-life et la réactivité des systèmes à une température donnée. Puis, les caractérisations mécaniques et thermiques des matériaux composites élaborés dans le chapitre VII pourraient être réalisées afin d'évaluer leur résistance par rapport à l'application voulue, un profilé de fenêtre.

Synthèse, Formulation et Caractérisation de liants d'origine renouvelable pour l'élaboration de matériaux composite biosourcés par pultrusion

Les travaux présentés concernent le développement d'un matériau composite (matrice polymère + fibre) pour l'élaboration de profilés de fenêtre mis en œuvre par un procédé de pultrusion. Dans le cadre de ces travaux, plusieurs polymères vinylester biosourcés ont été développés en tant que matrice de ce matériau composite. Une résine vinylester est réalisée en deux étapes : tout d'abord la synthèse du prépolymère vinylester, correspondant à un monomère (méth)acrylé porteur de fonctions ester et qui possède des doubles liaisons polymérisable à ses extrémités. Puis, la formulation du matériau vinylester est effectuée par le mélange du prépolymère vinylester avec un monomère copolymérisable, appelé diluant réactif. Enfin, le matériau est réticulé par polymérisation radicalaire, à l'aide d'un amorceur radicalaire.

Dans un premier temps, une étude modèle a été réalisée : de la synthèse du prépolymère vinylester à partir d'une molécule modèle (DGEBA) à la formulation d'un matériau vinylester par polymérisation radicalaire. Plusieurs bioressources ont ensuite été étudiées afin de remplacer le DGEBA qui est issu du bisphénol A, composé CMR, groupe 2. La stratégie a été tout d'abord d'étudier des bioressources commercialisées, tels que les huiles végétales et le cardanol qui est un sous-produit de l'industrie de la noix de cajou. Puis un produit non biosourcé, mais non classé, du nom de TACTIX a été étudié également. Et enfin des bioressources non commercialisées actuellement, tels que l'isosorbide qui est un dérivé du sucre et le phloroglucinol, qui est extrait d'écorce d'arbres ont également été étudié pour la synthèse de prépolymère VE et de matériaux VE. Le diluant réactif le plus utilisé actuellement est le styrène, qui est un composé très volatile et classé nocif. Plusieurs diluants réactifs ont donc été testés avec les prépolymères VE synthétisés afin de remplacer le styrène par des composés peu volatiles et non nocifs. Enfin, trois matériaux composite renforcés par des fibres de lin, ont été fabriqués par mini-pultrusion, à partir des systèmes étudiés (prépolymère VE synthétisé et diluant réactif).

Synthesis, Formulation et Characterization of biobased vinylester matrix for the development of composite material with pultrusion process.

The presented study concerns the development of composite material (polymer matrix + fibres) in order to produce windows profiles by a pultrusion process. In the context of this work, several biobased vinylester polymers have been developed as matrix of the composite material. A vinylester resin is formed in two steps: firstly the synthesis of vinylester prepolymer, corresponding to a (meth)acrylated monomer carrying an ester function and having polymerizable double bonds at end groups. Then, the formulation of vinylester material is performed by mixing the vinylester prepolymer with a copolymerizable monomer, called reactive diluent. Finally, the material is crosslinked by radical polymerization, using a radical initiator.

First, a model study was conducted: in the synthesis of vinylester prepolymer from a template molecule (DGEBA) to the formulation of a vinylester material by radical polymerization. Severals bioresources were then studied in order to replace the DGEBA which is from bisphenol A, CMR, group 2 compound. The strategy was first to study marketed bioresources, such as vegetable oils and cardanol which is a by-product of the cashew nut shell industry. Then, a non-biobased but not listed compound, of the name of TACTIX has also been studied. Finally, bioresources not currently marketed, such as isosorbide which is a sugar derivative and phloroglucinol, which is extracted of bark of trees have also been studied for the synthesis of VE prepolymers and VE materials. The reactive diluent the most currently used is styrene, which is a very volatile and harmful compound. Several reactive diluents were tested with the VE prepolymers synthesized in order to replace the styrene by compounds with lower volatility and less harmful. Finally, three composites materials reinforced with flax fibres were made by mini-pultrusion, from the studied systems (VE prepolymer synthesized and reactive diluent).

MOTS CLES: vinylester, composite, diluant réactif, biosourcé, huile, cardanol, TACTIX, isosorbide, phloroglucinol