



**HAL**  
open science

## Développement de biocomposites en résine époxy biosourcée/fibres de lin par pultrusion pour la construction

Hélène Nouailhas, Léna Saint-Macary, Hélène Fulcrand, Anne Bergeret, Sylvain Caillol

► **To cite this version:**

Hélène Nouailhas, Léna Saint-Macary, Hélène Fulcrand, Anne Bergeret, Sylvain Caillol. Développement de biocomposites en résine époxy biosourcée/fibres de lin par pultrusion pour la construction. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.74. hal-00597998

**HAL Id: hal-00597998**

**<https://hal.science/hal-00597998>**

Submitted on 3 Jun 2011

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

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

# Développement de biocomposites en résine époxy biosourcée/fibres de lin par pultrusion pour la construction

## *Development of a new biobased epoxy resin/flax fibres pultruded biocomposites for building applications*

Hélène Nouailhas<sup>\*1,2</sup>, Léna Saint-Macary<sup>\*1,3</sup>, Hélène Fulcrand<sup>4</sup>, Anne Bergeret<sup>3</sup>, Sylvain Caillol<sup>2</sup>

1 : INNOBAT - Avenue de l'Europe – F-34830 CLAPIERS

2 : ENSCM – Institut Charles Gerhardt - 8 rue Ecole Normale – F-34296 MONTPELLIER

3 : Ecole des Mines d'Alès-Centre des Matériaux de Grande Diffusion - Avenue de Clavières – F-30319 ALES

4 : INRA, UMR1083 Sciences Pour l'Oenologie - 2 place Viala – F-34060 MONTPELLIER

\*co-premiers auteurs - e-mail : nouailhas@innobat.fr, saintmacary@innobat.fr

### Résumé

Dans le cadre de l'élaboration de résines époxy biosourcées nous avons cherché à synthétiser des prépolymères époxy biosourcés à base de tanins. Nous avons dans un premier temps étudié l'époxydation des tanins et pour cela étudié la réactivité de la catéchine, molécule modèle des tanins, dans le cadre d'une réaction d'époxydation avec l'épichlorohydrine afin de former des éthers de glycidyl. Le glycidyl éther de catéchine (GEC) a ensuite été formulé avec un durcisseur amine et les propriétés des résines obtenues ont été comparées à celles d'une résine commerciale. Par exemple, lorsqu'on incorpore du GEC dans une résine à base de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) à hauteur de 50%, le GEC ne modifie pas la température de transition vitreuse. De plus les taux de gonflement des résines contenant du GEC sont plus faibles que le taux de gonflement d'une résine 100% DGEBA, ce qui traduit un taux de réticulation plus élevé et des distances entre les nœuds du réseau plus faibles. Parallèlement à cette étude, le développement d'un matériau composite basé sur des ressources renouvelables a fait l'objet de travaux en vue de son utilisation pour les profilés de fenêtres. Des profilés plats à plus de 60% volumique de fibres ont ainsi été réalisés par pultrusion de fibres végétales de lin et de polyester. Toutefois, la pultrusion du lin avec des résines époxy s'est révélée moins évidente. La rigidité du matériau UP/lin est de 35 GPa et sa conductivité thermique est de 0,3W/m.K.

### Abstract

Biobased epoxy resins were synthesized from catechin molecule, one repetitive unit of natural flavonoid biopolymers also named condensed tannins. The reaction products were characterized by FT-IR, NMR spectroscopies and chemical assay. The glycidyl ether of catechin (GEC) was successfully cured in various epoxy resin formulations. Their thermal properties showed that these new synthesized epoxy resins displayed interesting properties compared to the commercial diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA). For instance, when incorporated up to 50% into DGEBA resin, GEC did not modify the glass transition temperature. Epoxy resins formulated with GEC had lower swelling percentage suggesting that GEC enhanced crosslinking in the epoxy resin networks. Along with the work on biobased resins, a study on composite materials for window frames made from renewable resources was conducted. Thanks to the pultrusion process, unsaturated polyester / flax flat profiles were shaped. Though, pultrusion of epoxy /flax could not be achieved. The performances of the UP/flax material in terms of stiffness and thermal conductivity are 35 GPa and 0,3W/m.K respectively.

**Mots-clés :** Polymères biosourcés, résines époxy, tanins, pultrusion, lin

**Keywords :** Biobased polymers, epoxy resins, tannins, pultrusion, flax

## 1. Introduction et positionnement de l'étude

La société Innobat, créée fin 2009, est une jeune société née d'une volonté de proposer une alternative aux produits habituellement utilisés dans le domaine du bâtiment. Innobat développe des produits répondant aux exigences du Grenelle de l'Environnement et à la demande des

consommateurs. Pour le gros-œuvre, les façades, la couverture et l'étanchéité, les menuiseries extérieures ou encore l'isolation, les produits développés par Innobat consomment moins d'énergie fossile, utilisent des ressources renouvelables et valorisent ou réduisent les déchets. Les travaux de recherche et développement sont menés par Innobat en étroite collaboration avec différents laboratoires publics de proximité (CMGD-Ecole des Mines d'Alès, IAM-Ecole de Chimie de Montpellier et SPO-INRA de Montpellier) et des centres techniques spécialisés.

Le projet initié par Innobat, vise à développer un matériau composite pour la fabrication de profilés de menuiseries en composite avec une matrice époxy biosourcée renforcée en fibres naturelles. L'intérêt de ces profilés par rapport aux profilés existants (principalement aluminium et PVC) est de combiner, d'une part une très bonne isolation thermique, et d'autre part, une très bonne résistance mécanique tout en ayant un impact environnemental réduit. En effet les profilés actuels sont soit en aluminium, ils ont alors de très bonnes propriétés mécaniques mais une conductivité thermique élevée, soit en PVC, ils ont alors des propriétés mécaniques insuffisantes mais une conductivité thermique faible.

Le projet a deux objectifs principaux. Le premier objectif est de synthétiser une résine époxy à partir de ressources renouvelables comme alternative aux résines époxy pétrochimiques. Le second objectif est de développer un profilé composite renforcé par des fibres végétales. Chacun de ces axes de travail sont présentés successivement dans cet article.

## 2. Développement d'une résine époxy biosourcée

Au-delà de l'épuisement des ressources fossiles et de la volatilité de leur prix qui sont des préoccupations actuelles dans tous les secteurs économiques, s'ajoute pour les industriels de la chimie, une nouvelle contrainte liée à la toxicité pour l'Homme et l'Environnement de certaines substances diffusées de façon massive. Parmi ces substances, le Bisphénol A (BPA), composant clé de la production des résines époxy a été récemment interdit en Europe, pour la fabrication des biberons compte tenu de sa toxicité avérée (CMR reprotoxique de catégorie 3) [1-2]. Cependant, cette substance est encore largement utilisée pour la fabrication d'autres produits de consommation à usage alimentaire courants tels que vaisselle jetable, bouteilles d'eau, revêtements de boîtes de conserve, cannettes et cuves à vin.

Les résines époxy actuelles sont fabriquées industriellement par mélange de deux éléments : un précurseur époxy qui est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) produit à partir du BPA et un durcisseur choisi principalement parmi des amines de synthèse issues de l'industrie pétrolière.

La récente prise de conscience sur la toxicité du BPA combinée aux enjeux de valorisation de la biomasse laisse envisager des changements dans le monde des résines époxy. Le principal enjeu est de trouver des voies alternatives d'accès à des résines époxy biosourcées sans bisphénol A. Compte tenu de la nature phénolique du précurseur époxy, une alternative intéressante consisterait à utiliser des polyphénols naturels pour synthétiser le précurseur époxy. Cette substitution aurait un double avantage, celui de partir d'une ressource renouvelable, non toxique. En outre, d'un point de vue chimique, les polyphénols naturels ont un nombre de groupements hydroxyles phénoliques très supérieur au BPA et donc *à priori* des capacités de fonctionnalisation et de réticulation bien supérieures à celles du BPA et du DGEBA respectivement, qui pourraient conduire à des propriétés intéressantes pour les matériaux correspondants.

L'utilisation de polyphénols naturels pour la fabrication de matériaux n'est pas une idée nouvelle comme le démontrent les nombreux travaux réalisés par l'équipe d'A. Pizzi, notamment dans le domaine des résines formo-phénoliques [3-5].

D'autres études visant à réduire la production de déchets issus de la filière sylvicole se sont intéressées à l'utilisation des dérivés du bois comme substituants au BPA ; des résines époxy ont été ainsi synthétisées à partir de lignines solubles dans le méthanol, extraites de déchets de bambou [6]. Dans ce travail, les lignines n'ont pas été directement fonctionnalisées mais mélangées avec un précurseur époxy, contrairement à l'approche que nous souhaitons développer.

Les ressources renouvelables visées dans le cadre de ce projet sont les produits connexes des filières viti-vinicoles et sylvicoles. Les connaissances acquises sur la réactivité des flavonoïdes au cours de travaux antérieurs, nous ont amenés à focaliser les recherches en premier lieu sur les tanins condensés. Ces polyphénols sont présents dans les sarments de vigne, les marcs de raisin et dans les écorces de certaines essences de bois. Cependant, les tanins condensés sont des polymères particulièrement difficiles à analyser et à fonctionnaliser compte tenu de leur complexité structurale. Pour démontrer la faisabilité de synthétiser des résines époxy à partir de polyphénols naturels, il a semblé judicieux d'étudier dans un premier temps la fonctionnalisation d'une molécule modèle représentant une unité monomérique des tanins condensés : la catéchine (Fig. 1).

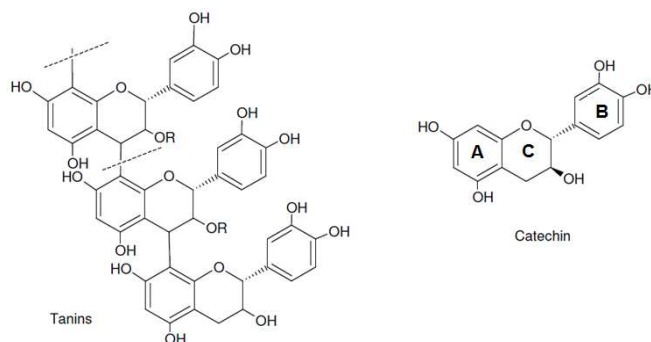


Fig. 1. Tanin et catéchine

## 2.1 Glycidylation de la catéchine

La voie de synthèse employée industriellement pour obtenir la DGEBA à partir du BPA a été appliquée à différentes molécules: la glycidylation est réalisée en milieu basique à 98°C en présence d'épichlorohydrine. Ce travail a fait l'objet d'un brevet [7].

Un travail préliminaire a été réalisé sur 2 molécules modèles : le résorcinol (**1**) représentant le cycle A de la catéchine et le 4-méthylcatéchol (**2**) représentant le cycle B [8]. La caractérisation des produits de réaction a été réalisée à l'aide de plusieurs méthodes : la spectroscopie infra-rouge, la spectroscopie RMN et le dosage chimique des fonctions glycidyl éther. La glycidylation du résorcinol a conduit à l'obtention majoritairement du diglycidyl éther de résorcinol (**3**) tandis que la glycidylation du 4-méthylcatéchol a conduit à l'obtention de 2 produits majoritaires qui sont le 4-méthylcatéchol avec une fonction de type benzodioxane (60%-**4**) et le diglycidyl éther de 4-méthylcatéchol (40%-**5**) (Fig. 2). Ce travail préliminaire a permis de mettre en évidence une différence de réactivité entre les -OH phénoliques du résorcinol en position *mé*ta et les -OH phénoliques du 4-méthylcatéchol en position *ortho*.

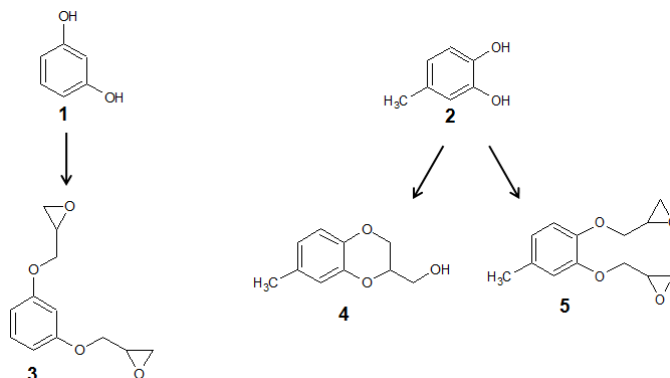


Fig. 2. Produits de la glycidylation du résorcinol (**1**) et du 4-méthylcatéchol (**2**)

Les analyses par RMN mono- et bidimensionnelles réalisées sur le produit de réaction de glycidylation de la catéchine indiquent la présence de deux produits en proportions équivalentes: la

catéchine fonctionnalisée par 4 fonctions glycidyl éther sur les –OH phénoliques (48%-**6**) et la catéchine avec 2 fonctions glycidyl éther sur le cycle A et une fonction glycidyl éther sur le cycle B (52%-**7**) (Fig. 3).

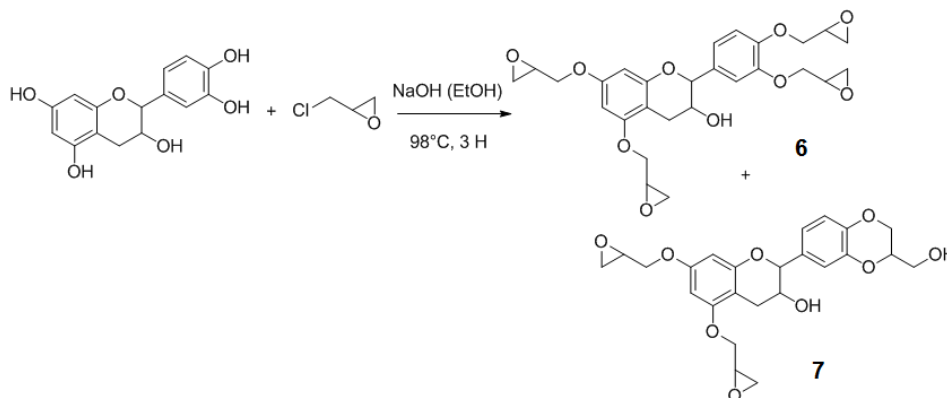


Fig. 3. Réaction de glycidylation de la catéchine

Le précurseur époxy formé à partir de catéchine contient donc en moyenne 3 fonctions glycidyl éther par molécule ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur les molécules modèles : 2 fonctions glycidyl éther sur le cycle A et une fonction glycidyl éther sur le cycle B. De plus, la formation de la structure de type benzodioxane sur le noyau B de la catéchine lors de la réaction de glycidylation a également été observée dans le produit de glycidylation du 4-méthylcatéchol. La détermination du nombre de fonctions glycidyl éther contenues dans le précurseur époxy est essentielle dans la formulation des résines car il permet de déterminer la quantité de durcisseur à utiliser.

## 2.2 Formulation des résines et caractérisation

Des résines ont été formulées à partir du glycidyl éther de catéchine (GEC) et comparées à une résine formulée à partir de 100% de DGEBA commerciale (D3415-Sigma Aldrich) (Fig. 4). Les résines ont été formulées à température ambiante et réticulées pendant 24h à 60°C. Le durcisseur utilisé est un durcisseur commercial à base d'amine cycloaliphatique, l'Epamine PC19 (PO.INT.ER). Le GEC étant solide à température ambiante, il a été mélangé à la DGEBA commerciale, jouant ainsi le rôle de diluant réactif, pour diminuer la viscosité de la résine et permettre la formulation à température ambiante. Différentes proportions des 2 précurseurs époxy DGEBA /GEC ont été testées : 100/0, 75/25 et 50/50. La stabilité thermique, les propriétés de gonflement/solubilité dans le tétrahydrofuranne (THF) et les propriétés mécaniques des matériaux obtenus ont ensuite été testées et comparées à celles de la résine à base de 100% DGEBA.

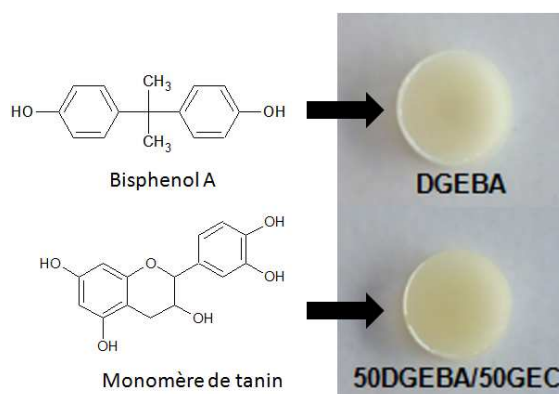


Fig. 4. Résines époxy à partir de 100% DGEBA et d'un mélange 50%DGEBA/50%GEC

Les valeurs des températures de la relaxation mécanique principale  $\alpha$  associée à la transition vitreuse des matériaux déterminées expérimentalement par analyse mécanique dynamique (DMTA Metravib VA815-RDS, mode traction-compression, fréquence 5 Hz, vitesse de chauffe 3°C/min) ainsi que les résultats de tests de gonflement de la résine dans le solvant THF sont reportés dans le Tableau 1.

Echantillon	proportions	$T_{\alpha}$ (°C)	Gonflement (%)	Part soluble (%)
DGEBA	100 : 0	74	17	1
75DGEBA/25GEC	75 : 25	73	4	1
50DGEBA/50GEC	50 : 50	73	1	1

Tab. 1 Valeurs des températures de transition vitreuse et résultats des tests de gonflement

Les fonctions des précurseurs époxy qui participent à la formation du réseau réticulé étant les fonctions glycidyl éther uniquement, la fonction de type benzodioxane (présente sur le produit **7**), qui représente environ 20% des substituants du produit de glycidylation de la catéchine, n'est pas souhaitable. Cependant, la température de la relaxation principale  $\alpha$  associée à la transition vitreuse des matériaux ne diminue pas lorsqu'on remplace la DGEBA par du GEC et ceci jusqu'à des taux de substitution de 50%. En effet les dérivés de la catéchine qui possèdent la fonction benzodioxane sur le cycle B ont aussi 2 fonctions glycidyl éther sur le cycle A et de ce fait participent au réseau réticulé.

Les tests de gonflement/solubilité permettent d'obtenir deux valeurs caractéristiques. Le gonflement en lui-même renseigne sur la densité de réticulation des résines : plus la densité de réticulation est élevée, plus la distance inter-nœuds au sein du réseau est faible et plus la quantité de solvant (THF) absorbée par le matériau est faible. La part soluble donne des informations quantitatives sur les molécules qui ne participent pas à la formation du réseau réticulé.

Les résultats obtenus pour les différentes résines réticulées présentés dans le tableau 1 montrent que les taux de gonflement et les parts solubles sont en accord avec la caractérisation structurale du GEC. En effet, les résines contenant du GEC ont un taux de gonflement plus faible que la résine 100% DGEBA et le taux de gonflement diminue avec l'augmentation de la teneur en GEC traduisant une augmentation de la densité de réticulation. Cette augmentation de densité de réticulation s'explique par une fonctionnalité supérieure pour le précurseur époxy de la catéchine (3 en moyenne) par rapport au précurseur époxy du bisphénol A (2 en moyenne). De plus la présence de 2 fonctions glycidyl éther sur le même noyau aromatique (cycle A pour les produits **6** et **7** et cycle B pour le produit **6**) diminue la distance inter-nœuds et la liberté de mouvement des chaînes moléculaires au sein du réseau et donc augmente la densité de réticulation et la rigidité du matériau. De plus lorsqu'on remplace la DGEBA par 25 ou 50% de GEC la part soluble reste de 1% ce qui indique que toutes les molécules de GEC participent au réseau réticulé.

Le second axe du projet concernant le développement d'un profilé composite renforcé par des fibres végétales a été mené en parallèle des travaux d'époxydation de la catéchine. Dans cette deuxième partie, une résine commerciale biosourcée disponible en quantités industrielles a été utilisée.

### 3. Développement d'un profilé pultrudé époxy/fibres de lin

Le matériau composite développé dans le cadre du projet doit permettre de produire des profilés de fenêtres à base de ressources renouvelables et de proposer ainsi une alternative aux matériaux actuellement utilisés pour cet usage : le PVC et l'aluminium. Pour atteindre cet objectif, le choix s'est porté sur l'utilisation d'une résine biosourcée renforcée par des fibres végétales longues unidirectionnelles. Les fibres de lin textile se sont imposées comme les plus adaptées tant en raison de leur disponibilité, de la variété des produits proposés par les acteurs de la filière lin, de la prédominance de la France dans la production mondiale de lin textile, que pour leurs propriétés. En

effet, les fibres de lin allient une rigidité exceptionnelle (50-70 GPa en moyenne), à une densité de 40% inférieure à celle des fibres de verre (1,4-1,5 pour le lin et 2,5 pour les fibres de verre conventionnelles de type verre E). La mise en œuvre des profilés PVC est généralement réalisée par extrusion. La présence de fibres longues et leur orientation selon une direction privilégiée requiert de changer de technique. Le procédé choisi pour la mise en œuvre de ce profilé est la pultrusion car celui-ci permet la production de profilés composites unidirectionnels de géométrie complexe, en continu, et à des cadences compatibles avec des volumes de production industrielle. Il s'agit toutefois d'une technique exigeante qui requiert de disposer d'une résine spécialement formulée et de fibres continues supportant des tensions importantes, en particulier lors de la phase d'amorçage. Plusieurs étapes ont précédé la mise en œuvre à proprement parler : la première partie de l'étude a consisté à mettre en forme un composite modèle époxy/lin en faisant varier le taux de fibres, ce qui a permis d'évaluer son influence sur les propriétés mécaniques et thermiques et d'orienter le choix d'un taux de fibres adapté au cahier des charges. Un autre aspect de l'étude préliminaire a été de tester et sélectionner des fibres continues parmi plusieurs solutions commerciales. Ces différentes phases ont permis de définir un système qui a été testé en pultrusion et dont les résultats sont présentés en dernier lieu.

### **3.1 Détermination du taux volumique optimal de fibres de lin**

Les qualités des matériaux traditionnels utilisés en tant que matériau pour les profilés de fenêtre sont, pour l'aluminium sa rigidité élevée (69 GPa) et pour le PVC son isolation thermique qui se traduit par une conductivité thermique faible (0,17 W/m.K). Cependant, chacun d'eux présente également des faiblesses : le PVC a un module d'Young très faible (3-4 GPa) et l'aluminium est un très bon conducteur thermique (237 W/m.K) si bien qu'il est toujours associé à des « barrettes à rupture de pont thermique » qui alourdissent la structure. L'ambition du présent projet est de proposer un matériau qui allie à la fois des caractéristiques mécaniques et thermiques satisfaisantes. Le cahier des charges défini en ce sens impose une rigidité supérieure à 30 GPa et une conductivité thermique inférieure à 0,3 W/m.K.

Afin de vérifier la validité d'un tel composite et de préciser sa composition, une étude a porté sur un composite époxy/lin modèle. Des composites à taux de fibres variables ont été mis en forme et caractérisés dans le but de définir leurs propriétés mécaniques et thermiques et leur évolution en fonction du rapport fibre/résine. Ces composites ont été mis en forme sous forme de plaques par thermocompression à 130°C pendant 1h à partir de préimprégnés Linéo FUD 180. Le taux de fibres est évalué par différence de masse entre le matériau initial (à 50% en masse de résine et de fibres) et le matériau final qui contient moins de résine car une partie a été expulsée lors de la thermocompression. Les propriétés mécaniques sont déterminées par des essais de traction selon la norme ISO 527-5 en présence d'un extensomètre, et les propriétés d'isolation thermique sont obtenues par méthode de flash thermique après détermination de la capacité thermique des échantillons par DSC. Les valeurs de la conductivité thermique et du module d'Young en traction en fonction du taux volumique de fibres dans le composite sont représentées sur la Figure 5.

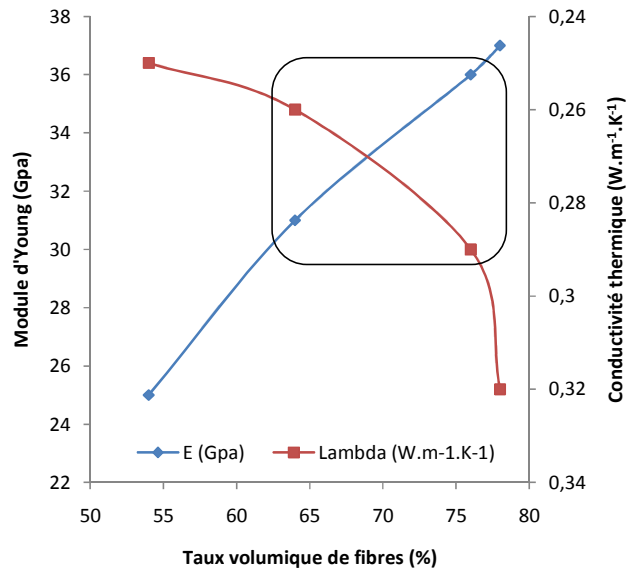


Fig. 5. Module d'Young et conductivité thermique de composites époxy/lin en fonction du taux volumique de fibres

Les résultats montrent que le module d'Young augmente lorsque le taux de fibres dans le composite époxy/lin augmente. Cette évolution est en accord avec la loi des mélanges puisque le module d'Young des fibres, qui peut varier de 25 à 95 GPa [9], est nettement supérieur au module de la résine qui est de l'ordre de 3 GPa. A l'inverse, la conductivité thermique augmente (c'est-à-dire le pouvoir d'isolation thermique diminue) lorsque la proportion de fibres dans le composite augmente. Cette tendance va à l'encontre de ce qui est généralement observé lorsque le taux de fibres naturelles dans un composite augmente [10]. De plus, le lin est réputé pour être un bon isolant, les valeurs de conductivité avancées vont de 0,037 à 0,055 W/m.K selon la forme sous laquelle se présentent les fibres. Compte tenu du cahier des charges, la composition du matériau qui constitue le meilleur compromis entre ces deux propriétés est obtenue pour un taux volumique de fibres compris entre 65 et 75%.

### 3.2 Détermination du mode de préparation optimal des mèches de fibres de lin

La pultrusion de fibres de lin n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée. En effet les fibres de lin étant par nature de longueur finie (de l'ordre de quelques mm pour les fibres élémentaires à quelques dizaines de centimètres pour les fibres techniques), et le procédé nécessitant des fibres continues et une mise sous tension des fibres importante (entre le déroulement au niveau des cantres et l'entrée dans la filière : zones 1 à 3 de la figure 6), la pultrusion de fibres végétales constitue un vrai défi.

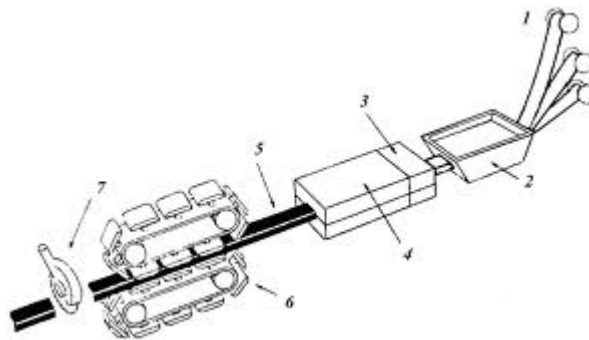


Fig. 6. Ligne de pultrusion 1) Cantres, 2) Bac d'imprégnation, 3) Entrée de filière, 4) Filière chauffante, 5) Profil en sortie de filière, 6) Chenilles de traction, 7) Découpe (source Wikimedia)

Un large échantillonnage de rovings de lin commerciaux a été analysé. Les différentes mèches testées présentent des masses linéiques allant de 1000 à 3000 tex (le tex est équivalent à des g/km).



Certaines ont subi des préparations particulières (encollage, twist, addition d'un torr, ...). Les caractéristiques de masse linéique sont présentées dans le tableau 2. Le fait de twister les mèches oriente les fibres selon un angle non nul par rapport à la direction de la mèche. Cette orientation peut avoir une incidence sur les propriétés mécaniques en traction des composites unidirectionnels faits à partir de ces mèches. Avec les encollages, la surface des fibres n'est plus directement accessible à la résine et la qualité de l'interface pourrait en être altérée.

Des essais de traction ont été effectués sur une machine d'essai mécanique Adamel. Il s'agit d'un essai développé spécialement pour tester la tenue de mèches, les normes concernant les fibres (XP T 25-501) visant essentiellement à caractériser les propriétés d'une fibre unitaire, élémentaire ou technique. La force maximale moyenne supportée par les mèches a été enregistrée pour un écartement de 40 cm entre les mors sur un minimum de 10 échantillons. La contrainte est obtenue en rapportant la force maximale à rupture à une section calculée comme étant celle d'un cylindre de masse linéique celle du roving et de densité, la densité du lin. Les résultats de la contrainte maximale atteinte pour chaque mèche sont présentés dans le tableau 2.

Echantillon	Titre (tex)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Ecart type (%)
1	3000	8	11
2	1000	57	13
3	1000	68	16
4	2000	16	16
5	1000	74	8
6	2000	86	7
7	3000	46	7
8	3000	58	9

Tab. 2 : Caractéristiques et propriétés de force maximale et contrainte maximale en traction de rovings commerciaux

Une grande disparité dans les contraintes maximales à rupture selon les échantillons est observée. Les mèches 5 et 6 possèdent les contraintes à rupture les plus élevées (74 et 86 MPa respectivement) Les mèches 2 et 3 présentent également des contraintes à la rupture élevées (57 et 68 MPa respectivement). La mèche n'ayant subi aucune préparation qui présente la contrainte à rupture la plus élevée est la mèche 8 (58 MPa). Toutefois, la valeur de contrainte est 30% inférieure à celle des mèches les plus performantes. Pour la suite de l'étude, la mèche 6 a été choisie. Il s'agit d'un produit distribué par la société Safilin.

### 3.3 Optimisation du procédé de pultrusion

Les expériences précédentes ont permis de sélectionner un système fibre/taux de fibres qui présente des propriétés compatibles avec leur utilisation en pultrusion et des caractéristiques conformes au cahier des charges. Il s'agit, pour les fibres, d'une mèche de 2000 tex (mèche 6) qui supporte une contrainte maximale en traction pouvant aller jusqu'à 86 MPa. De plus, d'après l'étude préliminaire, un taux de lin de 65 à 75 % en volume devrait garantir des propriétés de module d'Young supérieur à 30 GPa et de conductivité thermique inférieure à 0,3 W/m.K.

En ce qui concerne la résine, celle-ci doit présenter une viscosité initiale faible pour permettre aux fibres d'en être imprégnées lors de leur passage dans le bain. Elle doit également avoir une durée de durcissement de plusieurs heures à température ambiante et en revanche de quelques minutes seulement à la température de la filière pour être admise en pultrusion. Le choix s'est porté sur une résine partiellement biosourcée : Epobiox. Il s'agit d'une résine époxy à base de bisphénol A extrait de résine de pin commercialisée par la société Finlandaise Amroy, associée à un durcisseur constitué d'un mélange d'anhydrides phtaliques et à un accélérateur de type amine tertiaire, le tris(diméthylaminométhyl)phénol. Cette formulation, qui sera notée Epoxy bio, présente l'avantage de posséder une viscosité initiale inférieure à 2000 mPa.s, de plus le doublement de cette viscosité

initiale s'opère au bout d'un temps supérieur à 6-8h ; enfin à une température de 150°C-170°C le durcissement de la résine s'opère en moins de 2 minutes.

La pultrusion a été réalisée par la société Topglass sur des filières rectangulaires de section 30 x 4,5 mm<sup>2</sup>. Les conditions exactes de vitesse et de température appliqués ne seront pas précisées et résultent du savoir-faire de l'entreprise.

La démarche des tests de pultrusion a consisté à tester dans un premier temps la résine Epoxy bio avec 50% de fibres de verre à 150°C afin de vérifier que la pultrusion est possible avec cette résine (Figure 7-a). Les caractéristiques structurales, mécaniques et thermiques de ce matériau sont présentées dans le tableau 3. Le composite Epoxy bio/fibres de verre présente une masse volumique de 2,1 g/cm<sup>3</sup> pour un taux de fibres de 52%. Son module d'Young est de 48,5% ce qui est supérieur à la valeur attendue pour le même composite mais renforcé de fibres de lin. Par contre, la valeur du coefficient de conductivité thermique est de 0,587 W/m.K, ce qui est élevé en comparaison des composites époxy/lin présentés dans la partie 3.1. Cette première étape validée, des essais ont été effectués avec la résine Epoxy bio et les mèches de lin. Les résultats obtenus montrent une décohésion fibre de lin/résine importante (Figure 7-b). Afin d'expliquer ce résultat, les mêmes essais ont été réalisés avec une résine époxy conventionnelle qui est aussi constituée d'un système à base de durcisseur anhydride. Le même type de résultat a également été observé. Le fait que le couple époxy/fibres de lin n'est pas pultrudable peut s'expliquer de deux manières : (i) la viscosité de la résine n'est pas assez basse pour permettre une imprégnation à cœur des mèches, (ii) la présence d'eau et de fonctions hydroxyles à la surface des fibres pouvant réagir avec un ou plusieurs constituants de la résine, en particulier les anhydrides qui s'hydrolysent en acides carboxyliques ce qui modifie leur réactivité. Des pistes pour vérifier ces hypothèses et résoudre le problème sont en cours d'étude.

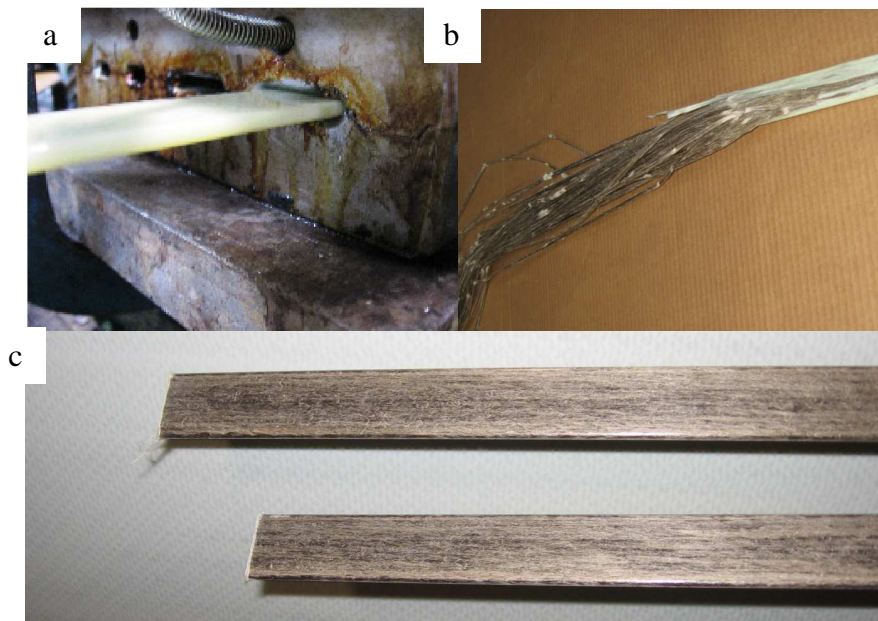


Fig. 7. a) profil pultrudé Epoxy bio/verre, b) profil pultrudé Epoxy bio/lin, c) profil pultrudé polyester/lin

La compatibilité des fibres de lin avec d'autres types de résines a été évaluée en réalisant un essai de pultrusion avec les mêmes fibres de lin mais cette fois avec une résine polyester insaturé. Dans ce cas, des profilés de bonne qualité sont pultrudés (Figure 7-c). Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 3. Dans le cas du profilé polyester insaturé/lin, on observe que le taux de fibres est légèrement inférieur à la gamme optimale déterminée dans la première partie de cette étude : 61% au lieu de 65%. Le taux volumique de fibres du profilé à Epoxy bio/fibres de verre est inférieur à celui qui contient des fibres de lin, cependant sa densité est 50% plus importante que ce dernier (les densités des matrices polyester et époxy sont pratiquement identiques). Cet exemple illustre tout l'intérêt des fibres de lin comme renfort dans le but de produire des composites plus

légers à taux de charge équivalent. Le module en traction du composite polyester insaturé/lin à 61 % en volume de fibres est de 35 GPa, sa conductivité thermique est de 0,3 W/m.K. Ces valeurs sont proches de celles présentées sur la fig. 5. Ce profilé semble donc répondre au cahier des charges.

Matériau	Taux volumique de fibres (%)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Module d'Young en traction (GPa)	Conductivité thermique (W/m.K)
Polyester insaturé/lin	61	1,4	35,0	0,300
Epoxy bio./verre	52	2,1	48,5	0,587

Tab. 3. Caractéristiques structurelles et propriétés mécaniques et thermiques des profilés

#### 4 Conclusion

Le travail réalisé avec la catéchine et présenté dans la première partie a permis de démontrer la faisabilité du projet : la synthèse de résines époxy à partir de polyphénols biosourcés. Les résines époxy obtenues ont des propriétés au moins égales à celles des résines époxy à base de BPA et sont donc prometteuses comme alternatives aux résines commercialisées actuellement. La prochaine étape à atteindre dans ce projet est d'utiliser les tanins comme matières premières. Deux voies sont envisagées : la fonctionnalisation directe des tanins ou la fonctionnalisation des tanins après leur dépolymérisation. Des recherches sont actuellement en cours pour développer une voie chimique ou biotechnologique de dépolymérisation des tanins. Outre les tanins condensés, le projet vise à plus long terme à explorer le potentiel des autres polymères, lignine et tanins hydrolysables (gallotanins) dans la synthèse des résines époxy. Par ailleurs, des travaux sont en cours sur l'élaboration de durcisseurs « verts » pour ainsi pouvoir proposer des résines époxy entièrement biosourcées.

La seconde partie de l'étude sur les composites époxy/lin a permis de déterminer une plage optimale entre 65 et 75 % en volume de fibres pour laquelle les propriétés mécaniques et thermiques du matériau sont en accord avec les caractéristiques attendues. La sélection de mèches de lin présentant une contrainte à rupture élevée en traction (de l'ordre de 86 Mpa) pour la pultrusion a conduit à la mise en forme de plats à base de fibres végétales. La matrice qui a rendu possible cette réalisation est une matrice polyester insaturé et non une résine époxy comme initialement programmé. En effet, la difficulté de pultruder des fibres de lin avec une matrice époxy, biosourcée ou non, a révélé qu'un travail complémentaire est nécessaire pour compatibiliser matrice et renforts.

#### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier vivement les entreprises Nanoledge, Topglass, Amroy, Safilin associées à ce travail. Ils adressent également leurs plus vifs remerciements à Marc Longerey, Chahinez Aouf, Jean-Charles Benezet, Nicolas Le Moigne, Roland El Hage et Amédée Ratsimihety pour leur participation à ce travail.

#### Références

- [1] R. KURUTO-NIWA, Y. TATEOKA, Y. USUKI, R. NOZAWA, « Measurement of bisphenol A concentrations in human colostrum ». *Chemosphere*, Vol. 66, pp. 1160-1164, 2007.
- [2] F.S. VOM SAAL, C. HUGUES, « An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment ». *Environ. Health Perspect.*, Vol. 113, pp. 926-933, 2005.
- [3] S. GARNIER, A. PIZZI, « CHT and TTT curing diagrams of polyflavonoid tannin resins ». *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 81, pp. 3220-3230, 2001.
- [4] A. PIZZI, A. STEPHANOU, « A Comparative C-13 Nmr-Study of Polyflavonoid Tannin Extracts for Phenolic Polycondensates ». *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 50, pp. 2105-2113, 1993.
- [5] A. PIZZI, G. TONDI, H. PASCH, A. CELZARD, « Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams ». *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 110, pp. 1451-1456, 2008.

- [6] C. ASADA, Y. NAKAMURA, F. KOBAYASHI, « Waste reduction system for production of useful materials from un-utilized bamboo using steam explosion followed by various conversion methods ». *Biochem. Eng. J.*, Vol. 23, pp. 131-137, 2005.
- [7] H. NOUAILHAS, C. BURGUIERE, S. CAILLOL, B. BOUTEVIN, H. FULCRAND, S. RAPIOR, « Composés phénoliques naturels et leur mode d'activation pour la formulation de résines thermodurcissables ». FR Patent 2,946,049, 2010.
- [8] H. NOUAILHAS, C. AOUF, C. LE GUERNEVE, S. CAILLOL, B. BOUTEVIN, H. FULCRAND, « Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins Part 1: Glycidylation of flavonoids by epichlorohydrin ». *J. Polym. Sci. Part A*, Vol. 49, pp. 2261-2270, 2011.
- [9] C. BALEY, « Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase ». *Compos. Part A*, Vol. 33, pp. 939-948, 2002.
- [10] M. IDICULA, A. BOUDENNE, L. UMADEVI, L. IBOS, Y. CANDAU, S. THOMAS, « Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites ». *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 66, pp. 2719-2725, 2006.