

Élaboration d'une résine époxy biosourcée

SANCHEZ Alexandre¹⁻², CASTETS Laurent², ROBLES Eduardo¹

¹IPREM – Université de Pau et des Pays de l'Adour, E25 UPPA, CNRS, IPREM,
Mont de Marsan, France

²Gascogne Bois, Rte de Cap de Pin, 40210 Escource, France
alexandre.sanchez@univ-pau.fr

Mots clés : acide, biosourcé, catalyseur, époxy, huile de lin, platelage, pin maritime, spectroscopie infrarouge

Contexte et objectif

Le projet TERRASSUR a pour but la conception d'un platelage antidérapant issu de produits locaux de la région Sud-Ouest. Le platelage antidérapant devra être conçu via incrustation d'une matrice polymère biosourcée et d'une charge antidérapante. Le polymère retenu pour la conception de la matrice est un thermodurcissable biosourcé de type époxy.

L'objectif du projet sera donc la synthèse d'un polymère biosourcé de type époxy. Le choix s'est porté sur l'utilisation d'une huile végétale transformée en prépolymère, l'huile de lin. La matrice thermodurcissable est obtenue par réticulation des chaînes de l'huile de lin en présence d'un catalyseur et d'acides (Di Mauro et al. 2022, Qi et al. 2018, Soon-Jin et al. 2004).

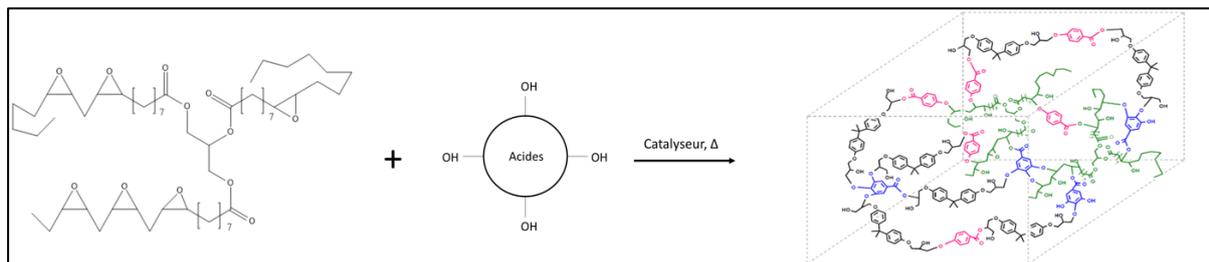


Fig 1 : Schéma réactionnel de préparation de la résine époxy biosourcée

Matériel et méthode

Matériel. L'huile de lin déjà transformée en prépolymère époxy a été fournie par Hobum Oleochemicals GmbH. L'acide gallique, l'acide hydroxybenzoïque et la pyridine (catalyseur) ont été achetés chez Sigma-Aldrich et l'éthanol, utilisé en tant que solvant, chez Fisher Scientific.

Méthode. La masse exacte de chaque produit est définie par un calcul de ratio stœchiométrique de 1 entre l'huile de lin époxydée (ELO), l'acide gallique (AG) et l'acide hydroxybenzoïque (AHB). Le Tab. 1 présente les masses exactes en produits de chaque système, pour différents taux d'acides. Les masses exactes en acides ont été pesées dans un bécher de 50 mL avec l'ajout de 4 mL d'éthanol.

Tab. 1 : Proportion massique des réactifs pour chacun des systèmes

Systèmes	Ratio AG/AHB	Masse ELO (g)	Masse AG (g)	Masse AHB (g)	Masse pyridine (g)	Volume éthanol (mL)
A1	1/0	4,7	1,3	0	0,1	4
A2	0,9/0,1	4,7	1,2	0,1	0,1	4
A3	0,7/0,3	4,5	1,0	0,5	0,1	4
A4	0,5/0,5	4,4	0,8	0,8	0,1	4

Le mélange est chauffé à une température de 60 °C sous agitation (100 rpm). La masse exacte en ELO est ensuite rajoutée, après dissolution des acides. Le mélange est de nouveau agité à 60 °C, jusqu'à l'apparition d'un bullage. Le mélange est ensuite passé à l'évaporateur rotatif pour une température de 60 °C, afin d'enlever la totalité du solvant. Les systèmes sont ensuite coulés dans un moule en silicone, mis à l'étuve et cuits suivant différents cycles de cuisson (Tab. 2).

Tab. 2 : Description des différents cycles de cuisson

Cycles	t ₀	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t ₆	t ₇
Températures	Ambiante	90 °C	95 °C	100 °C				
Temps	Sortie de rotavapor	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h

Résultats et discussions

La cinétique de réticulation de chaque système a été suivi par spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) après chaque cycle de cuisson (Sahoo *et al.*, 2015). Le taux de conversion α est calculé par différence d'aire des pics d'absorption de la fonction oxirane à 823 cm⁻¹, entre le système non traité (A_{823})_{uncured} et le système traité (A_{823})_{cured} :

$$\alpha = 1 - \frac{(A_{823})_{\text{cured}}}{(A_{823})_{\text{uncured}}}$$

La Fig. 2 illustre l'évolution du taux de conversion des systèmes A1, A2, A3 et A4 après chaque cycle de cuisson.

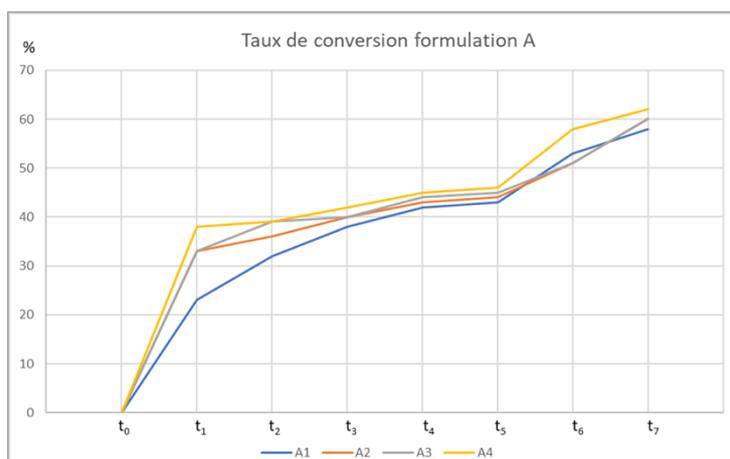


Fig. 2 : Taux de conversion des systèmes A1, A2, A3 et A4 après chaque cycle de cuisson.

On remarque dans un premier temps, une différence de taux de conversion après seulement une heure de cuisson à 90 °C. En effet, le taux de conversion du système A4 comprenant 50 % en acide hydroxybenzoïque est nettement meilleur que le taux de conversion du produit ne comprenant que l'acide gallique, avec un pourcentage de 38 % pour 24 %. Cet écart est réduit de moitié après la 2^{ème} heure de cuisson.

On constate tout de même une uniformité dans les résultats obtenus : après cinq heures de cuisson à 90 °C, les systèmes réticulent jusqu'à un seuil limite compris entre 42 et 47 %. Ce seuil est dépassé par augmentation de la température de 5 à 10 °C. Le changement de ratio entre l'acide gallique et l'hydroxybenzoïque n'a pas vraiment d'influence sur le taux de conversion α , hormis en début de cuisson.

Le spectre infrarouge (Fig. 3) représente l'avancement cinétique du système A1 après chaque étape de cuisson. Dans notre cas, la diminution de l'intensité des pics de la zone à 823 cm⁻¹ est synonyme de réticulation. En effet, l'étape de cuisson amène à l'ouverture des cycles époxy et

à la création de liaison ester ou éther, entre l'huile et l'acide. Le réseau tridimensionnel est ainsi créé par transformation des fonctions époxy en fonction ester/éther. Cette transformation est visible par réduction de l'intensité des pics à 823 cm^{-1} .

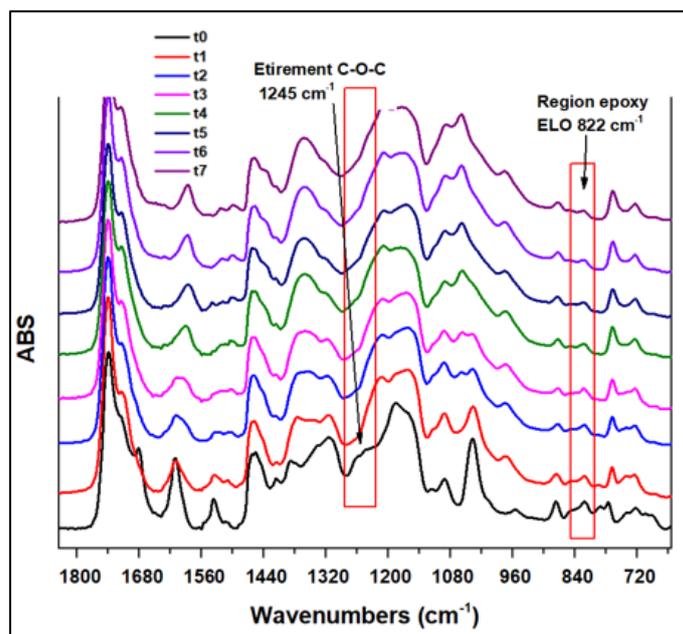


Fig. 3 : Suivi cinétique en FTIR-ATR du système A1

Conclusion et perspectives

L'utilisation de l'huile de lin époxydée en présence d'acides et d'un catalyseur, a permis l'obtention de thermodurcissables de type époxy, biosourcés entre 85 et 98 %. La température de réticulation ne dépassant pas les 100 °C , permet l'utilisation de ces thermodurcissables pour des applications fragiles à haute température. Il est donc possible d'utiliser ces époxy pour des applications utilisant du bois, comme les platelages. Des analyses thermogravimétriques et de traction sont à prévoir pour la suite du projet.

Remerciements

Je remercie Eduardo Robles (responsable scientifique) ainsi que Laurent Castets (responsable R&D Gascogne bois) de m'avoir suivi au cours de ce projet. Je remercie l'ANR et Gascogne Bois pour le financement du projet. Je remercie l'UPPA pour m'avoir donné accès à leurs équipements.

Références

- Di Mauro C., Genua A., Mija A. (2022) Fully bio-based reprocessable thermosetting resins based on epoxidized vegetable oils cured with itaconic acid. *Industrial Crops & Products* 185.
- Qi M., Xu Y.J., Rao W.H., Luo X., Chen L., Wang Y.Z. (2018) Epoxidized soybean oil cured with tannic acid for fully bio-based epoxy resin. *RSC Adv.*, 8, 26948.
- Soo-Jin P., Jin F.L., Lee J.R. (2004) Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil – *Macromol. Rapid Commun.* 25, 724–727.
- Sahoo S.K., Mohanty S., Nayak S.K. (2015) Toughened bio-based epoxy blend network modified with transesterified epoxidized soybean oil: synthesis and characterization, *RSC Adv.*, 5, 13674.