



Développement et caractérisation d'une matrice époxydique issue de la biomasse pour des applications bio-composites hautes performances

Camille François, Sylvie Pourchet, Gilles Boni, Xavier Gabrion, Vincent Placet, Laurent Plasseraud

► To cite this version:

Camille François, Sylvie Pourchet, Gilles Boni, Xavier Gabrion, Vincent Placet, et al.. Développement et caractérisation d'une matrice époxydique issue de la biomasse pour des applications bio-composites hautes performances. 21ème Journées Nationales sur les Composites, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) - Bordeaux, Jul 2019, Bordeaux, Talence, France. hal-02420740

HAL Id: hal-02420740

<https://hal.science/hal-02420740>

Submitted on 20 Dec 2019

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 et caractérisation d'une matrice époxydique issue de la biomasse pour des applications bio-composites hautes performances

Development and characterization of a bio-based epoxy matrix for high-grade bio-based composites

Camille François¹, Sylvie Pourchet¹, Gilles Boni¹, Xavier Gabrion², Vincent Placet² et Laurent Plasseraud¹

1 : ICMUB UMR 6302, CNRS
Univ. Bourgogne Franche-Comté
Av A. Savary, F-21000 Dijon
camille.francois@u-bourgogne.fr

2 : FEMTO-ST UMR 6174, CNRS
Univ. Bourgogne Franche-Comté
Rue de l'épitaphe, F-25000 Besançon
xavier.gabrion@univ-fcomte.fr
vincent.placet@univ-fcomte.fr

Résumé

Cette étude vise à développer des composites chanvre/époxy 100% bio-sourcés pour des applications semi-structurales et structurales. Les performances thermiques et mécaniques d'une matrice 100% bio-sourcée synthétisée à partir de dérivés issus de la biomasse sont évaluées et révèlent des propriétés du même ordre de grandeur que celles obtenues pour des polyépoxydes à base de DGEBA, à savoir une température de transition vitreuse environ égale à 150°C et des propriétés mécaniques en flexion de l'ordre de 120 MPa pour la contrainte maximale et de 3,2 GPa pour le module apparent tangent. Cette matrice d'origine naturelle est alors utilisée pour la fabrication de composites renforcés par des mèches de chanvre. Les propriétés en flexion de ces matériaux 100% bio-sourcés sont équivalentes à celles déterminées pour des composites renforcés par des mèches de chanvre imprégnées dans une matrice à base de DGEBA, soit une contrainte maximale de l'ordre de 200 MPa et un module apparent tangent environ égale à 15 GPa. Ainsi, ces résultats sont très prometteurs pour le développement de ce type de matériaux respectueux de l'environnement destinés à des applications hautes performances.

Abstract

This study aims to develop 100% bio-based hemp/epoxy composites for semi-structural and structural applications. The thermal and mechanical performances of a 100% bio-based matrix derived from biomass are evaluated and reveal properties in the same order of magnitude as those obtained for polyepoxides based on DGEBA, that means a glass transition temperature of approximately 150°C and mechanical properties in the order of 120 MPa for the maximum stress and 3.2 GPa for the tangent apparent modulus. This natural origin matrix is then used for the manufacture of composites reinforced with hemp rovings. The bending properties of these 100% bio-based materials are equivalent to those determined for composites reinforced with hemp rovings impregnated in a matrix based on DGEBA. The maximum stress is in the order of 200 MPa and the apparent tangent modulus is approximately equal to 15 GPa. Thus, these results are very promising for the development of this type of environmentally friendly materials for high-grade applications.

Mots Clés : Composite 100% bio-sourcé, matrice époxydique, fibres de chanvre, propriétés mécaniques

Keywords: 100% bio-based composite, epoxy matrix, hemp fibres, mechanical properties

1. Introduction

Les matériaux composites à renfort végétal révolutionnent peu à peu le paysage industriel, c'est notamment le cas dans le secteur des transports en raison de l'augmentation de nos besoins en mobilité. En effet, le secteur du transport, représentant environ 30% de la consommation d'énergie totale [1], est devenu un moteur puissant d'innovation et de développement social. Ainsi on retrouve ces matériaux bio-sourcés pour des applications non structurales tels que des tableaux de bord ou

encore des garnitures de portière de voiture [2]. Aujourd'hui, les matériaux composites à renfort végétal évoluent vers des pièces plus techniques grâce aux récentes innovations. Ces matériaux doivent dorénavant prendre en compte les enjeux techniques et environnementaux, autrement dit, leur développement doit tendre vers une part toujours plus importante de matériaux issus de la biomasse et leurs performances doivent répondre aux exigences d'applications semi-structurales et structurales. Pour parvenir à ce résultat, les procédés de synthèse, de transformation et d'élaboration de chacun des deux constituants (renfort et matrice) doivent être maîtrisés.

Pour atteindre les hautes performances thermo-mécaniques visées des applications semi-structurales, tout en maintenant un coût économique modéré, l'utilisation de matrices thermodurcissables semble être pertinente. Elles sont généralement préférées aux polymères thermoplastiques en raison de leurs performances mécaniques élevées, leur bonne résistance chimique et pour leur facilité de mise en œuvre qui généralement donne accès à davantage de techniques de fabrication permettant une plus grande versatilité dans le design des pièces et composants. Au sein de cette famille de polymère, nous avons choisi de travailler avec les matrices polyépoxydiques. La résine diépoxydique DGEBA (Diglycidyle éther de bisphénol A), synthétisée à partir du bisphénol A, constitue plus de 90% de la production globale des résines époxydiques [5-6]. Cependant, le bisphénol A est une substance chimique toxique pour la santé, classée parmi les perturbateurs endocriniens [5-7-8]. De plus, la résine DGEBA est une molécule pétrosourcée et donc issue de ressources fossiles non renouvelables. Ainsi, pour être en accord avec la stratégie de développement durable adoptée, il convient de développer et de maîtriser la synthèse de matrices polyépoxydiques bio-sourcées afin de réduire leur impact environnemental [9]. Il existe actuellement sur le marché des résines époxydiques partiellement bio-sourcées telles que la GreenPoxy56 (56% bio-sourcée) ou encore l'Epobiox (70% bio-sourcée). Il est à noter que ces résines ne sont pas 100% bio-sourcées et que leurs propriétés mécaniques sont inférieures à celles des thermodurcissables à base de DGEBA. C'est pourquoi, depuis quelques années, de nombreuses études ont exploré des voies de synthèse à partir de ressources issues de la biomasse, soit par modification chimique d'un polymère extrait de la biomasse [10], soit par utilisation d'un monomère obtenu par bioraffinerie [11-12]. Les enjeux économiques liés à la valorisation des déchets favorisent particulièrement l'utilisation de la lignine comme source de molécules plateformes. C'est pourquoi, le choix s'est porté vers un mélange de molécules diépoxydiques (appelé EpoxyBio) issus de l'isoeugénol extrait de la lignine [11]. Les monomères époxydiques ont été réticulés à l'aide d'un durcisseur anhydride d'acide carboxylique cyclique, l'anhydride camphorique (AC), élaboré à partir de camphre [13]. Bien sûr, pour accéder à une solution 100% bio-sourcée, le renfort doit également être d'origine naturelle. Dans cette étude, le choix s'est porté vers des mèches de chanvre dont les propriétés mécaniques spécifiques sont élevées.

Ainsi ces travaux décrivent le développement de composites unidirectionnel chanvre/époxy 100% bio-sourcés constitués d'une matrice issue de la biomasse (résine et durcisseur bio-sourcés) et d'un renfort en fibres de chanvre. Une première partie permet d'évaluer le potentiel de cette matrice pour son utilisation dans l'élaboration de composites hautes performances. Pour y parvenir, les propriétés thermiques et mécaniques doivent être du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les polyépoxydes à base de DGEBA afin de répondre aux exigences du cahier des charges des applications structurales secondaires. Ainsi la température de transition vitreuse sera déterminée par calorimétrie différentielle à balayage et les propriétés mécaniques seront évaluées par des essais de flexion 3 points. La seconde partie de cette étude se concentrera sur la fabrication de ces composites et leur caractérisation. Les propriétés mécaniques en flexion 3 points seront également mesurées et comparées à celles des composites chanvre/époxy à base de DGEBA.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

2.1.1 Renfort végétal

Le renfort fibreux utilisé dans le cadre de cette étude a été fourni par la société italienne Linificio y canapificio nazionale (Italie, Bergme). Il s'agit de fibres de chanvre obtenues sous la forme de mèches faiblement retordues (32 tours/m) (Fig. 1).



Figure 1 : Mèches de chanvre (Linificio)

2.1.2 Matrice époxydique

Les matrices étudiées et mises en œuvre dans la réalisation des matériaux composites sont des polyépoxydes partiellement et 100% bio-sourcés. Deux résines époxydiques ont été utilisées et réticulées à l'aide d'un anhydride d'acide bio-sourcé, l'anhydride camphorique, en présence d'un catalyseur dérivé d'imidazole. La résine bio-sourcée est obtenue à partir d'un synthon issu de la lignine. En effet, une fois fragmenté, ce polymère naturel et particulièrement abondant dans la nature, peut conduire à l'isolement de molécules aromatiques, bien adaptées pour l'obtention de matrices thermodurcissables. Ainsi, dans le cadre de ces travaux, la molécule d'isoeugénol a été convertie en un mélange de molécules diépoxydées appelé EpoxyBio (Fig. 2). La résine pétrosourcée utilisée est la résine DGEBA et servira de référence pour l'ensemble de cette étude.

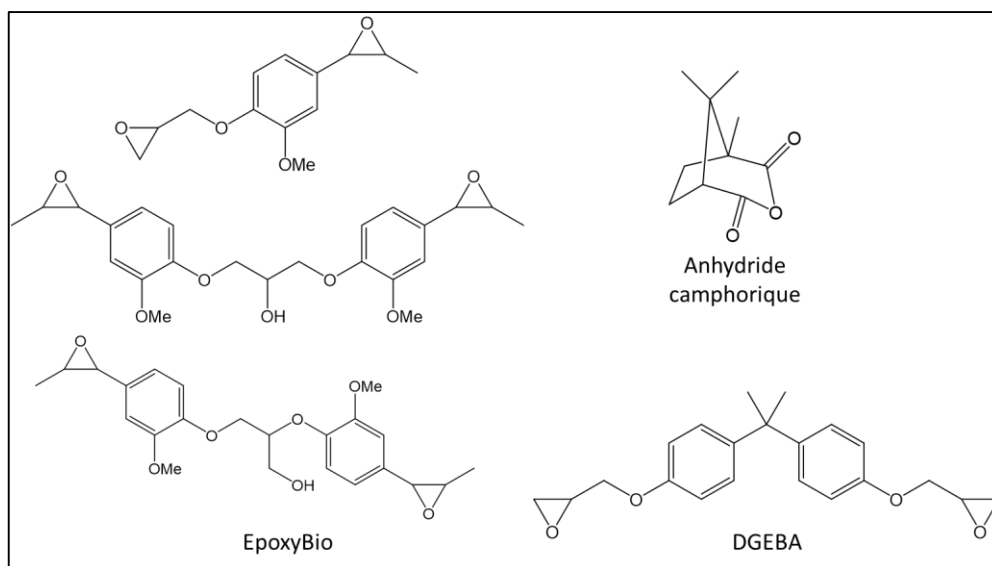


Figure 2 : Mélange de molécules époxydiques bio-sourcées issues de l'isoeugénol (EpoxyBio), résine DGEBA et le durcisseur anhydride camphorique

2.2 Méthode

2.2.1 Procédé d'élaboration des éprouvettes de matrice

Les éprouvettes de polyépoxydes ont été élaborées par procédé de moulage (Fig. 3). Tout d'abord, la résine et le durcisseur ont été mélangés à 120°C afin d'obtenir un mélange homogène. Puis, le catalyseur a été ajouté au mélange et ce dernier a été coulé dans le moule. La polymérisation des

éproutettes a été réalisée à 120°C pendant 45 min suivie d'une post-cuisson à 150°C pendant 1h. Les dimensions valent environ $50 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}^3$.



Figure 3 : Eproutettes de polyépoxyde 1) DGEBA/AC 2) EpoxyBio/AC

2.2.2 Procédé d'élaboration des composites bio-sourcés

Les composites bio-sourcés ont été élaborés par thermocompression à partir des mèches de fibres de chanvre (2.1.1) et des deux matrices à base de DGEBA et du mélange époxydique bio-sourcé (2.1.2) présentées précédemment (Fig. 4). De la même façon que pour la préparation des éproutettes de polyépoxydes, la résine et le durcisseur ont été mélangés à 120°C pour d'obtenir un mélange homogène. Puis, le catalyseur a été ajouté au mélange et ce dernier a été coulé sur les mèches de chanvre préalablement fixées alignées dans le moule. La polymérisation des éproutettes a été réalisée à 120°C pendant 45 min suivie d'une post-cuisson à 150°C pendant 1h, sous une pression de 0,25 bar. Le choix de ces paramètres correspond à un compromis entre les propriétés rhéologiques de la matrice et la résistance thermique des fibres de chanvre. Les dimensions valent environ $50 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}^3$.



Figure 4 : Préparation des éproutettes de composite 1) Moule avec mèches de chanvre alignées et fixées 2) Eproutettes de composites

2.3 Techniques de caractérisation

2.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été réalisées sur des échantillons de $10 \pm 3 \text{ mg}$ à l'aide de l'équipement TA Instruments Discovery sous un flux d'azote ($60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Les échantillons de polyépoxydes réticulés ont subi une rampe de température de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ afin d'évaluer leur température de transition vitreuse (T_g en $^\circ\text{C}$).

2.3.2 Flexion trois points

Les propriétés mécaniques des polyépoxydes thermodurcissables (DGEBA/AC et EpoxyBio/AC) et des composites (DGEBA/AC-Chanvre et EpoxyBio/AC-Chanvre) ont été évaluées au moyen d'essais

de flexion 3 points à l'aide d'une machine de traction compression MTS criterion 45 équipé d'une cellule de force 1kN (Fig. 5). Trois éprouvettes de chaque lot ont été testées avec une vitesse de déplacement de 10 $\mu\text{m/sec}$, mesuré à l'aide d'un capteur laser de précision micrométrique et une distance entre appuis de 40 mm. Les courbes force-déplacement obtenues à l'issue des essais de flexion 3 points ont permis de mesurer la contrainte maximale (σ_{max} en MPa), le module apparent tangent (E en GPa) ainsi que la déformation à rupture (ε sans unité). Ces grandeurs physiques sont calculées selon les équations suivantes :

$$\sigma_{max} = \frac{3F_{max}L}{2bh^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\varepsilon = \frac{6hf}{L^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec F_{max} la force maximale appliquée, L la longueur entre appuis, b la largeur de l'éprouvette, h l'épaisseur de l'éprouvette et f le déplacement. Le module E correspond à la pente de la courbe contrainte-déformation dans l'intervalle de déformation 0,1- 0,3%.

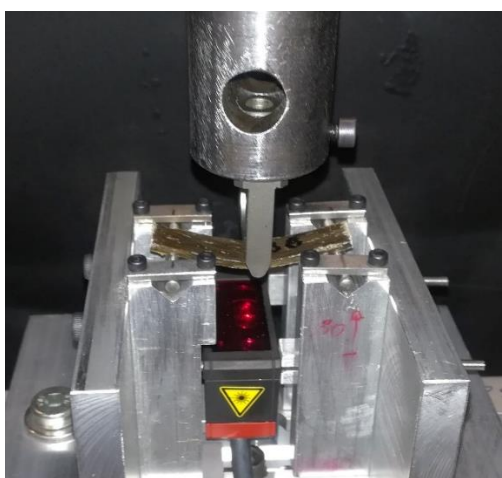


Figure 5 : Dispositif d'essai de flexion 3 points

3. Résultats et discussions

3.1 Propriétés thermiques et mécaniques des polyépoxydes bio-sourcés

Les analyses thermiques en DSC ont révélé des températures de transition vitreuse de l'ordre de 160°C pour les polyépoxydes à base de DGEBA et de 150°C pour les polyépoxydes 100% bio-sourcés (EpoxyBio/AC). La T_g doit être suffisamment élevée ($> 100^\circ\text{C}$) pour répondre au cahier des charges des applications dans le domaine des composites hautes performances. Elle dépend de la structure chimique du polymère et de son taux de réticulation. La présence de groupes chimiques rigides volumineux tels que les groupes phényles par exemple, gêne le mouvement des chaînes et donc augmente la valeur de la T_g . Ainsi, les polyépoxydes polymérisés avec des anhydrides incorporant des cycles aromatiques ou des structures rigides tel que l'anhydride camphorique révèlent des T_g largement supérieures à 100°C.

La température de transition vitreuse des polyépoxydes 100% bio-sourcés est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les polyépoxydes pétrosourcés à base de DGEBA. Par ailleurs, ces valeurs de T_g sont supérieures à celles des plastiques thermodurcissables partiellement bio-sourcés et commerciaux, les plus utilisées pour des applications composites (Epobiox, Sandtech $T_g = 80^\circ\text{C}$ et Greenpoxy, Sicomin $T_g = 85^\circ\text{C}$). Dans la bibliographie, plusieurs études portant sur la synthèse de prépolymères époxydiques issus de ressources renouvelables ont été reportées. Llevot et al. [14] et

Zhao et al. [15] ont étudié des thermodurcissables époxy/amine synthétisés à partir de la vanilline et du guaiacol, deux molécules issues de la lignine. Les T_g déterminées pour ces matériaux atteignent 140-150°C. Les thermodurcissables obtenus par réaction de prépolymères issus de l'eugénol et de durcisseurs anhydrides HHPA et MPA révèlent des T_g égales à 114°C et 155°C [16]. L'ensemble des polyépoxydes décrits ci-dessus possèdent également une structure rigide conférant au matériau des valeurs de T_g élevées. Avec des T_g de l'ordre de 150°C, les polyépoxydes 100% bio-sourcés réalisés à partir du mélange EpoxyBio et de l'anhydride cyclique camphorique répondent en partie aux critères d'appréciation définis dans le cahier des charges. Les propriétés mécaniques doivent également être caractérisées afin de pouvoir juger de l'utilisation potentielle de ces polyépoxydes 100% bio-sourcés pour des applications composites hautes performances.

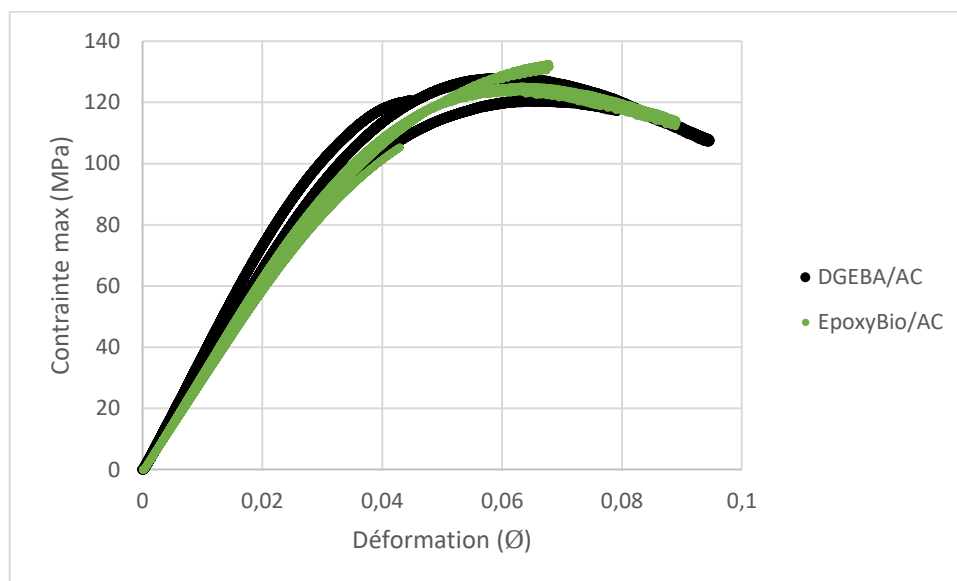


Figure 6 : Courbes contrainte-déformation obtenues en flexion 3 points

Les performances mécaniques des éprouvettes de DGEBA/AC et EpoxyBio/AC sont représentées sur la figure 6. Les courbes contrainte-déformation sont tracées jusqu'à rupture du matériau. Les résultats, présentés dans le tableau 1, révèlent une contrainte à rupture environ égale à 123 MPa pour DGEBA/AC et 121 MPa pour EpoxyBio/AC. Le module apparent tangent est égal à 3,5 GPa et 3,2 GPa pour DGEBA/AC et EpoxyBio/AC respectivement. De la même façon que pour le module élastique, la déformation à rupture est légèrement inférieure pour les polyépoxydes 100% bio-sourcés, avec une valeur de 0,066 contre 0,073 pour les polyépoxydes à base de DGEBA.

	Contrainte maximale (MPa)	Module apparent tangent (GPa)	Déformation à rupture (Ø)
DGEBA/AC	123 ± 4	3,5 ± 0,2	0,073 ± 0,026
EpoxyBio/AC	121 ± 14	3,2 ± 0,1	0,066 ± 0,023

Tableau 1 : Propriétés mécaniques en flexion 3 points des éprouvettes de polyépoxydes

Ces valeurs sont également équivalentes voir supérieures à celles décrites dans la bibliographie pour les polyépoxydes thermodurcissables [17]. La contrainte à rupture en flexion déterminée sur un polyépoxyde (diglycidyl ester d'acide 2,5-furandicarboxylique polymérisé avec une diamine D230) est comprise entre 75 et 96 MPa. Miao et al. [9] ont également mesuré un module et une contrainte à rupture en flexion élevés pour deux mélanges, l'un à base d'eugénol diépoxydé et d'anhydride MHPA et l'autre de DGEBA et MHPA. Les modules sont de l'ordre de 3,3 et 3,1 GPa respectivement pour ces deux mélanges et les contraintes maximales valent respectivement 129 et

140 MPa. Ainsi, les polyépoxydes 100% bio-sourcés développés et étudiés dans ces travaux sont de bons candidats pour des applications composites hautes performances.

3.2 Propriétés mécaniques des composites 100% bio-sourcés

Après l'analyse des propriétés des polyépoxydes, ces derniers ont été utilisés pour la préparation des composites renforcés par des mèches de chanvre. Les propriétés mécaniques en flexion des composites DGEBA/AC-Chanvre et EpoxyBio/AC-Chanvre sont représentées sur la figure 7. Les résultats (Tab. 2) montrent que la résistance vaut 206 ± 27 MPa et 202 ± 13 MPa pour DGEBA/AC-Chanvre et EpoxyBio/AC-Chanvre respectivement. La rigidité est égale à $14,0 \pm 1,1$ GPa et $15,5 \pm 1,6$ GPa pour DGEBA/AC-Chanvre et EpoxyBio/AC-Chanvre respectivement. Que ce soit pour la contrainte maximale, le module apparent tangent et la déformation à rupture, les propriétés des composites 100% bio-sourcés sont du même ordre de grandeur que celles évaluées pour les composites partiellement bio-sourcés à base de DGEBA. Ces propriétés ont été obtenues pour des fractions volumiques de fibres assez faibles d'environ 40%. À ce stade du développement, il est effectivement parfois difficile de réaliser des éprouvettes à fortes fractions volumiques de fibres (en particulier quand leurs dimensions sont très petites et que la maîtrise du taux de compaction du réseau fibreux et des pertes en polymère dans le moule sont particulièrement compliquées). Pour ces éprouvettes testées, une faible fraction volumique de fibres a été préférée, tout en garantissant un faible taux de porosité.

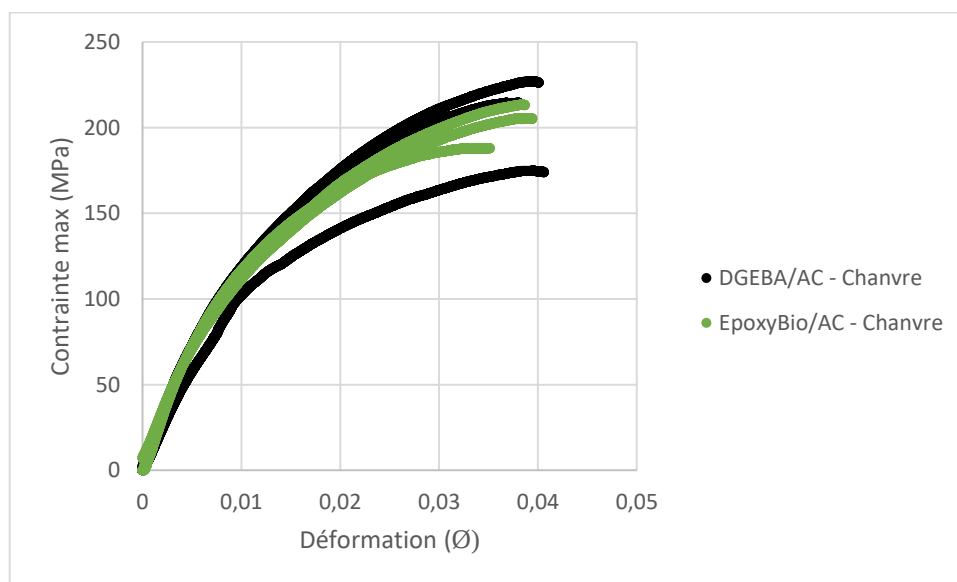


Figure 7 : Courbes contrainte-déformation des composites bio-sourcés obtenues à l'aide des essais de flexion 3 points

En comparant les propriétés des composites 100% bio-sourcés développés dans ces travaux avec celles obtenues pour des composites partiellement bio-sourcés décrites dans la littérature, nous pouvons observer qu'il s'agit du même ordre de grandeur que ce soit pour la résistance ou pour la rigidité, avec de surcroît un taux de fibres inférieur pour les matériaux étudiés dans ces travaux. En effet, deux études montrent des performances mécaniques de l'ordre de 10 GPa pour le module élastique et comprises entre 145 MPa et 180 MPa pour la contrainte maximale pour des composites chanvre/époxy avec une fraction massique de fibres égales à 65% [18-19]. Les composites 100% bio-sourcés élaborés dans le cadre de cette étude possèdent donc des propriétés intéressantes pour le développement de matériaux destinés à des applications structurales et semi-structurales. De plus, nous pouvons supposer que les propriétés mécaniques des composites 100% bio-sourcés pourront être améliorées en augmentant la proportion de fibres au sein du composite. Ainsi, ces résultats sont

très prometteurs puisqu'ils atteignent un niveau suffisant pour répondre au cahier des charges des applications hautes performances.

		Contrainte maximale (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Déformation à rupture (%)	Fraction massique de fibres (%)	Fraction volumique de fibres (%)
DGEBA/AC Chanvre	Valeur expérimentale	206 ± 27	14,0 ± 1,1	0,040 ± 0,001	44 ± 2	38 ± 1
EpoxyBio/AC Chanvre	Valeur expérimentale	202 ± 13	15,5 ± 1,6	0,038 ± 0,002	45 ± 4	39 ± 2

Tableau 2 : Propriétés mécaniques en flexion des éprouvettes de composites bio-sourcés

4. Conclusion

Le développement de composites 100% bio-sourcés chanvre/époxy préparés à l'aide d'une matrice dérivée de la lignine offre une alternative intéressante aux matériaux composites à base de DGEBA. Outre son origine naturelle et renouvelable, cette étude montre que les propriétés thermiques et mécaniques de cette matrice constituée d'une résine et d'un durcisseur issus de la biomasse répondent au cahier des charges d'applications structurales secondaires. Ce polyépoxyde 100% bio-sourcé présente donc une excellente alternative aux traditionnels polyépoxydes pétrosourcés. A l'échelle du composite, les résultats montrent également des propriétés mécaniques du même ordre de grandeur que celles obtenues pour des matrices pétrosourcées renforcées par des fibres végétales. Par conséquent, ces résultats sont très prometteurs pour le développement industriel de futurs composites 100% bio-sourcés pour des applications hautes performances. Afin d'approfondir cette étude, des travaux sur l'optimisation du procédé d'élaboration, du taux de fibres et de la résistance à l'interface fibre/matrice sont en cours.

Remerciements

Cette étude a reçu le soutien financier du projet européen SSUCHY (H2020-JTI-BBI/744349/2017-2021).

Références

- [1] Eurostat, « Consumption of energy ». 2018.
- [2] L. Rousselle, « [JEC 2018] Du végétal dans les composites ». L'usine nouvelle, 2018.
- [3] Epoxy europe, « Avantages sociaux et économiques ».
- [4] Ciehgrou, « Application segments of unsaturated polyester resins in europe ». 2018.
- [5] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, et J.-P. Pascault, « Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 2, p. 1082-1115, janv. 2014.
- [6] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, et P. Krawczak, « Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, n° 4, p. 487-509, avr. 2010.
- [7] P. Fenichel, N. Chevalier, et F. Brucker-Davis, « Bisphenol A: An endocrine and metabolic disruptor », *Ann. Endocrinol.*, vol. 74, n° 3, p. 211-220, juill. 2013.
- [8] J. Michałowicz, « Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 37, n° 2, p. 738-758, mars 2014.
- [9] J.-T. Miao, L. Yuan, Q. Guan, G. Liang, et A. Gu, « Biobased Heat Resistant Epoxy Resin with Extremely High Biomass Content from 2,5-Furandicarboxylic Acid and Eugenol », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 8, p. 7003-7011, août 2017.

- [10] L. C. Over, E. Grau, S. Grelier, M. A. R. Meier, et H. Cramail, « Synthesis and Characterization of Epoxy Thermosetting Polymers from Glycidylated Organosolv Lignin and Bisphenol A », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 218, n° 4, p. 1600411, févr. 2017.
- [11] M. V. Galkin et J. S. M. Samec, « Selective Route to 2-Propenyl Aryls Directly from Wood by a Tandem Organosolv and Palladium-Catalysed Transfer Hydrogenolysis », *ChemSusChem*, vol. 7, n° 8, p. 2154-2158, août 2014.
- [12] M. Fache, E. Darroman, V. Besse, R. Auvergne, S. Caillol, et B. Boutevin, « Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis », *Green Chem*, vol. 16, n° 4, p. 1987-1998, 2014.
- [13] C. Robert, F. de Montigny, et C. M. Thomas, « Facile and Efficient Synthesis of Cyclic Anhydrides from Dicarboxylic Acids », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 10, p. 3586-3589, oct. 2014.
- [14] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, et H. Cramail, « From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 37, n° 1, p. 9-28, janv. 2016.
- [15] S. Zhao et M. M. Abu-Omar, « Renewable Epoxy Networks Derived from Lignin-Based Monomers: Effect of Cross-Linking Density », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 11, p. 6082-6089, nov. 2016.
- [16] J. Qin, H. Liu, P. Zhang, M. Wolcott, et J. Zhang, « Use of eugenol and rosin as feedstocks for biobased epoxy resins and study of curing and performance properties: Use of eugenol and rosin as feedstocks », *Polym. Int.*, vol. 63, n° 4, p. 760-765, avr. 2014.
- [17] E. A. Baroncini, S. Kumar Yadav, G. R. Palmese, et J. F. Stanzione, « Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° 45, déc. 2016.
- [18] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, et T. M. Le, « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, p. 98-112, avr. 2016.
- [19] M. S. Islam, K. L. Pickering, et N. J. Foreman, « Influence of alkali fiber treatment and fiber processing on the mechanical properties of hemp/epoxy composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, n° 6, p. 3696-3707, mars 2011.