



FR9701800

Production d'énergie (hydraulique, thermique et nucléaire)

INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE SUR
L'HYDROLYSABILITE DES RESINES EPOXYDE

*INFLUENCE OF THE MOLECULAR STRUCTURE ON
HYDROLYSABILITY OF EPOXY RESINS*

96NBC9163

28 - 10

D

EDF

Direction des Etudes et Recherches

**Electricité
de France**

**SERVICE RÉACTEURS NUCLÉAIRES ET ÉCHANGEURS
Département Etude des Matériaux**

Gestion INIS
Doc. enreg. le : 22/12/96
N° TRN : F.R.G.701.8.0.0
Destination : I,I+D,D

1996

PAYS M.-F.

**INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE
SUR L'HYDROLYSABILITE DES RESINES
EPOXYDE**

***INFLUENCE OF THE MOLECULAR STRUCTURE
ON HYDROLYSABILITY OF EPOXY RESINS***

Pages : 20

96NB00168

Diffusion : J.-M. Lecœuvre
EDF-DER
Service IPN. Département SID
1, avenue du Général-de-Gaulle
92141 Clamart Cedex

© Copyright EDF 1996

ISSN 1161-0611

SYNTHÈSE :

EDF a décidé d'utiliser des matériaux composites verre-résine pour certains circuits de transport d'eau des réacteurs à eau pressurisée (circuits d'eau brute, d'eau brute secourue, incendie...), en remplacement des matériaux traditionnels. L'acier est en effet soumis à une corrosion rapide dans ces circuits, de sorte que l'introduction de matériaux composites s'avère économique si leur tenue à long terme est démontrée.

Toutefois, les matériaux composites peuvent se détériorer en service par hydrolyse de la résine ou de la liaison fibre-matrice. Différents choix de résines sont possibles, selon l'utilisation envisagée. Une première étude avait abordé l'hydrolysabilité des résines polyester et vinylester. On a étudié ici la résistance à l'hydrolyse de résines époxyde en examinant plus particulièrement celles qui sont réputées résister à haute température. Cette étude a été menée par la voie de monomères modèles, ce qui permet de relier la structure moléculaire des matériaux à leur résistance à l'hydrolyse.

Une étude bibliographique a d'abord permis de sélectionner les précurseurs conduisant à des molécules résistantes. En particulier, on a retenu des précurseurs comportant au moins un groupement phényle dont le caractère hydrophobe est a priori favorable ; on a éliminé la famille des durcisseurs anhydride ; enfin la résistance à l'hydrolyse des molécules retenues a été comparée à celle des molécules comportant le groupement diglycidyl éther du bisphénol A qui est un élément de base des résines époxyde commerciales résistant à l'hydrolyse.

Les synthèses ont été effectuées à partir de :

- phénol glycidyl éther (PGE), de 2,3 époxy propyl benzène (EPB) et de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) d'une part, pour les précurseurs époxyde,
- monoamines secondaires, ou de monoamines et diamines primaires d'autre part, pour les durcisseurs.

Les principaux résultats suivants ont été obtenus :

- les points de fragilité de ces structures vis-à-vis de l'hydrolyse sont les liaisons éther C-O et, à un degré moindre (cinétique de dégradation plus lente d'environ un ordre de grandeur), les liaisons C-N ;
- les molécules issues de monoamines secondaires et ne comportant pas de pont éther (c'est-à-dire synthétisées à partir d'EPB) sont très résistantes. Celles comportant le groupement DGEBA apparaissent les plus fragiles de l'ensemble testé ;
- les molécules issues de monoamines primaires et comportant toutes des liaisons éther ont une résistance à l'hydrolyse comparable à celle des molécules synthétisées à partir d'EPB et d'une monoamine secondaire ; cet effet n'a pas été expliqué ;
- dans le cas des molécules issues de diamines primaires, la variable du groupe testé est la nature du durcisseur ; un classement a pu être établi en fonction des groupements portés par ces durcisseurs. L'ordre de résistance croissant à l'hydrolyse obtenu est le suivant : groupements phényle, paradiméthylphényle, diphénylméthyle, diphényléther, diphénylsulfone et 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)biphényle.

EXECUTIVE SUMMARY :

EDF has decided to use glass reinforced composites for certain pipeworks in Pressurised Water Reactors (service water, emergency-supplied service water, fire pipeworks, etc...) as a replacement for traditional materials. In practice, steel is prone to rapid corrosion in these circuits ; introducing composites could prove economically viable if their long term behaviour can be demonstrated.

However, composite materials can undergo deterioration in service through hydrolysis of the resin or the fibre-matrix interface. Different resins can be chosen depending on the programmed use. A first study has covered the hydrolysability of polyester and vinylester resins. The present document undertakes the resistance to hydrolysis of epoxy resins, concentrating on those reputed to withstand high temperatures. This research uses model monomer, linking the molecular structure of the materials to their resistance to hydrolysis.

A bibliographical study has first led to the selection of certain precursors that give resistant molecules. In particular, precursors containing at least one phenyl group, with a favourable - a priori - hydrophobic character, have been kept ; the anhydride family of hardeners has been eliminated ; finally, the resistance to hydrolysis of the chosen molecules has been compared to molecules containing a bisphenol A diglycidyl ether group which is a basic constituent of commercial hydrolysis-resistant epoxy resins.

The synthesis were based on :

- phenol glycidyl ether (PGE), 2,3 epoxy propyl benzene (EPB) and bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) for the epoxy precursors,
- secondary monoamines or primary monoamines and diamines for the hardeners.

The following principal results have been obtained :

- the weak points versus hydrolysis in these structures are the ether bonds C---O, and to a lesser degree (degradation kinetic slower by one order of magnitude), the C---N bonds ;
- the molecules produced from secondary monoamines and having no ether bridge (i.e. synthesized from EPB) are highly resistant. Those containing the DGEBA group are the most fragile of all tested molecules ;
- the molecules produced from primary monoamines, each bearing ether bonds have a resistance to hydrolysis comparable to the molecules synthesized from EPB and a secondary monoamine. No explanation for this effect has been found yet ;
- in the case of molecules produced from primary diamines, the variable in the tested group was the nature of the hardener ; a classification based on the functional groups contained in the hardeners has been established. The increasing order of resistance to hydrolysis of the chemical groups are as follows: phenyl, paradimethylphenyl, diphenylmethyl, diphenylether, diphenylsulfone and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) biphenyle.

SOMMAIRE

1 - INTRODUCTION.....	9
2 - GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES ÉPOXYDE.....	9
2.1 - Définition.....	9
2.2 - Principaux types de résines époxyde.....	9
2.2.1 - Résines difonctionnelles.....	9
2.2.2 - Résines multifonctionnelles.....	9
2.2.2.1 - Résines aromatiques d'éthers glycidiques.....	9
2.2.2.2 - Résines aromatiques d'amines glycidiques.....	10
2.3 - Réticulation.....	10
2.3.1 - Mécanismes.....	10
2.3.2 - Amines primaires et secondaires.....	11
2.3.3 - Acides carboxyliques.....	11
2.3.4 - Anhydrides d'acides.....	12
2.3.5 Thiols.....	13
3 - SÉLECTION ET SYNTHÈSE DES MOLÉCULES-MODÈLES.....	13
3.1 - Précurseurs époxyde.....	13
3.2 - Précurseurs amine.....	14
3.3 - Synthèses.....	15
3.3.1 - Molécules dérivées des monoamines secondaires.....	15
3.3.2 - Molécules dérivées des monoamines et diamines primaires.....	15
4 - HYDROLYSES.....	16
4.1 - Mode opératoire.....	16
4.2 - Suivi cinétique.....	16
4.3 - Molécules issues des monoamines secondaires.....	16
4.3.1 - Molécules simples présentant un pont éther.....	16
4.3.2 - Molécules sans pont éther.....	19
4.3.3 - Molécules de type DGEBA.....	19
4.4 - Molécules issues des amines primaires.....	20
4.4.1 - Les monoamines.....	20
4.4.2 - Les diamines.....	20
5 - CONCLUSION.....	22
ANNEXE A.....	23
COURBES CINÉTIQUES OBTENUES EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE.....	23
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	24

1 - INTRODUCTION

La Direction de l'Équipement a décidé d'utiliser des matériaux composites verre-résine pour certains circuits de transport d'eau des réacteurs à eau pressurisée (circuits d'eau brute, d'eau brute secourue, incendie...), en remplacement des matériaux traditionnels. L'acier est en effet soumis à une corrosion rapide dans ces circuits, de sorte que l'introduction de matériaux composites s'avère économique si leur tenue à long terme est démontrée.

Toutefois, les matériaux composites peuvent se détériorer en service par hydrolyse de la résine ou de la liaison fibre-matrice. Différents choix de résines sont possibles, selon l'utilisation envisagée. Une première étude [1] avait abordé l'hydrolysabilité des résines polyester et vinylester par le biais de l'étude des monomères modèles constitutifs des chaînes macromoléculaires ; cela permet de relier la structure moléculaire des matériaux à leur résistance à l'hydrolyse.

Le présent document* rend compte d'études sur la résistance à l'hydrolyse de résines époxyde, par la même voie des monomères modèles et en examinant plus particulièrement celles qui sont réputées résister à haute température.

2 - GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES ÉPOXYDE.

2.1. - Définition.

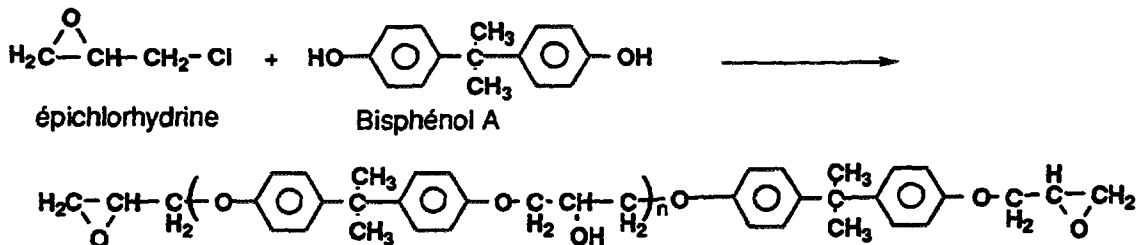
On appelle ici résine époxyde des oligomères aliphatiques ou aromatiques contenant au moins 2 fonctions époxyde, et dont la réaction avec des agents réticulants, ou durcisseurs, donne naissance à un thermodurcissable. (Commercialement, on appelle résine époxyde à la fois l'oligomère précurseur et le matériau obtenu après réticulation.)

2.2. - Principaux types de résines époxyde.

Les résines époxyde sont obtenues par condensation de l'épichlorhydrine sur une fonction alcool ou sur une fonction amine.

2.2.1 - Résines difonctionnelles.

Leur synthèse obéit au schéma de principe suivant à partir par exemple d'un diol couramment utilisé, le bisphénol A :

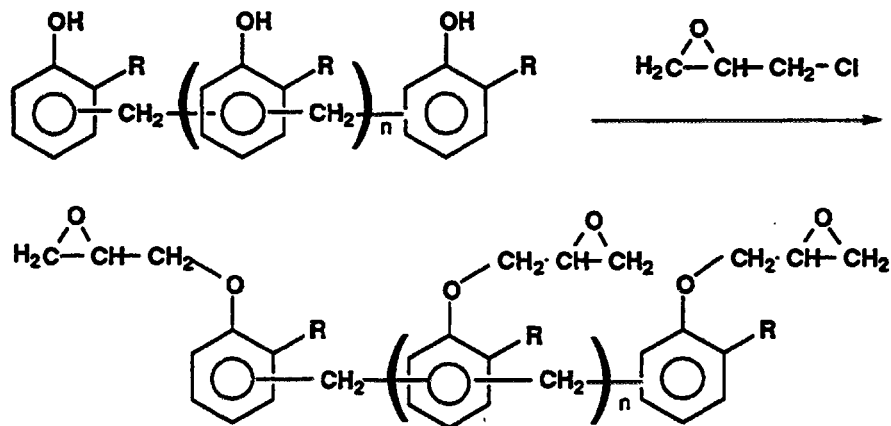


2.2.2 - Résines multifonctionnelles.

2.2.2.1 - Résines aromatiques d'éthers glycidiques.

La structure générale est la suivante :

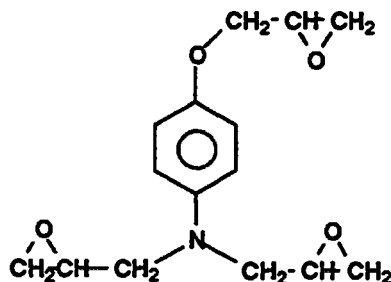
* Travaux effectués à l'Université de Bordeaux-I dans le cadre du contrat d'étude RNE 358.



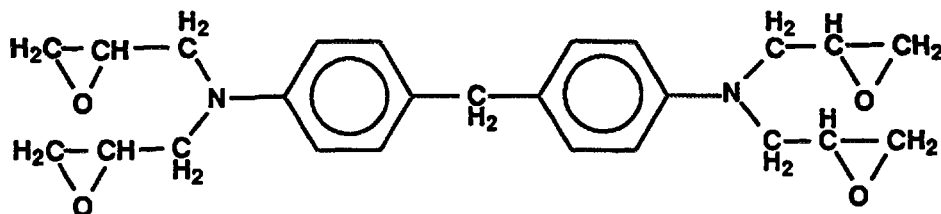
L'ensemble des résines décrites par la formule générale ci-dessus répond à la dénomination commerciale de "résines époxyde novolaque".

2.2.2.2 - Résines aromatiques d'amines glycidiques.

-résine trifonctionnelle : exemple, le TGAP (triglycidyl-p-amino phénol), obtenu par condensation de l'épichlorhydrine sur le para-amino phénol :



-résine tétrafonctionnelle : exemple, le TGMDA (tétraglycidyl méthylène diamine), obtenu par condensation de l'épichlorhydrine sur le diamino-diphényl méthane (DDM).



Ce type de structure est exempt de pont éther. Or cette liaison a été décrite lors du précédent travail [1] comme un point de fragilité des molécules, on espère ainsi tendre vers une molécule aux propriétés améliorées.

2.3...- Réticulation.

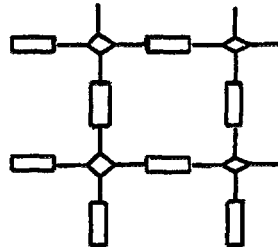
2.3.1 - Mécanismes.

La réticulation est la création d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible ; elle peut être obtenue par deux voies :

1 - *L'homopolymérisation de la résine époxyde* (réaction d'un groupe époxyde sur un autre). Elle est catalysée par une base ou un acide de Lewis qui permet l'ouverture du cycle par suite de la réactivité de l'orbitale vide présente sur leur couche externe. L'action d'amines tertiaires fournit par le même mécanisme (elles ne comportent pas d'hydrogène labile,

mais un doublet électronique réactif sur l'atome d'azote) des composés à faible taux de réticulation, du fait de la formation en cours de réaction de groupes hydroxyle et d'insaturations. Mais la fonction époxyde étant bifonctionnelle, il résulte de cette réaction de polymérisation la création d'un réseau tridimensionnel.

2 - *La copolymérisation de la résine époxyde.* Un réactif comportant des fonctions antagonistes de la fonction époxyde agit par ouverture du cycle époxyde et éventuellement aussi par addition sur les fonctions hydroxyle résultant de cette ouverture. Il est incorporé au squelette général de la chaîne selon le schéma suivant :



si est un motif structural de type DGEBA ou TGMDA,...

et si est l'agent de réticulation de type DDM, DDS,...

Cette seconde voie est la plus utilisée, car elle amène à des extensions importantes de la chaîne polymérique. Le réactif complémentaire est dénommé durcisseur. On peut faire appel à différents types de fonctions que l'on décrit ci-après. Parmi celles-ci, les agents réticulants (ou durcisseurs) de type acide de Bronstéd les plus courants sont les phénols polyfonctionnels, les acides organiques polyfonctionnels, et les anhydrides d'acides, les amines primaires et secondaires.

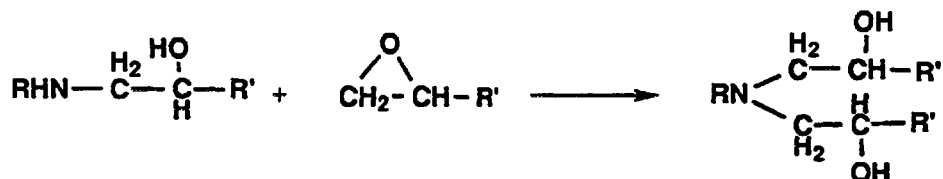
2.3.2 - Amines primaires et secondaires.

La fonction antagoniste de la fonction époxyde est la fonction amine. L'amine primaire donne, par réaction avec l'époxyde, une amine secondaire, laquelle poursuit sa réaction avec l'époxyde pour donner une amine tertiaire. L'amine peut être aromatique ou aliphatique, ce paramètre influant alors sur la vitesse de réaction, la température de réticulation, et/ou la stabilité thermique du produit fini [2].

L'amine primaire ouvre le cycle époxyde et il se forme une amine secondaire portant une fonction alcool.



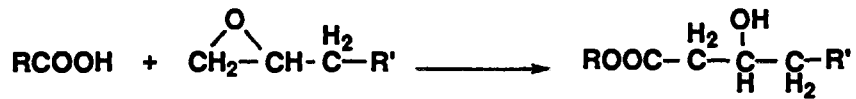
L'amine secondaire peut également ouvrir un nouveau cycle époxyde.



2.3.3 - Acides carboxyliques.

Les différentes étapes des réactions entre époxydes et acides carboxyliques sont décrites ci-après.

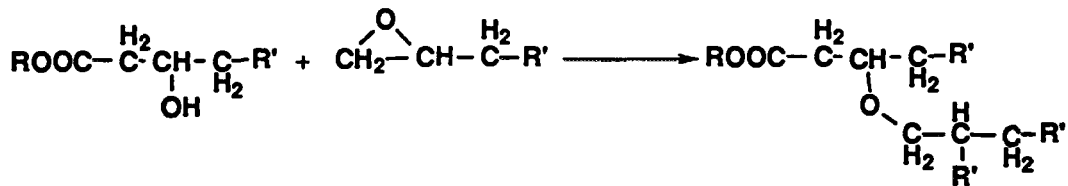
L'hydrogène labile de l'acide permet l'ouverture du cycle époxyde, formant un ester-alcool.



L'ester-alcool réagit à nouveau lui-même sur l'acide (éthérification de l'alcool).



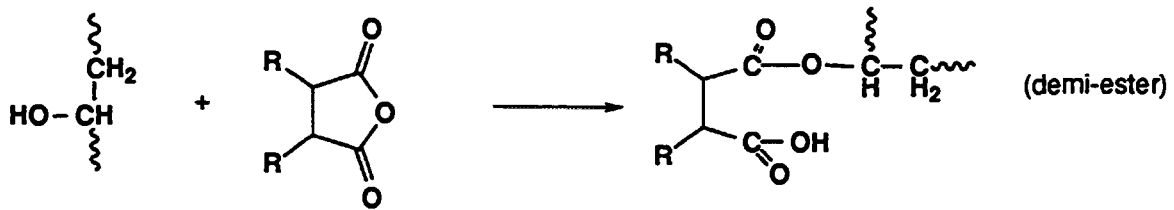
L'alcool peut également réagir sur l'époxyde en entraînant l'ouverture du cycle selon :



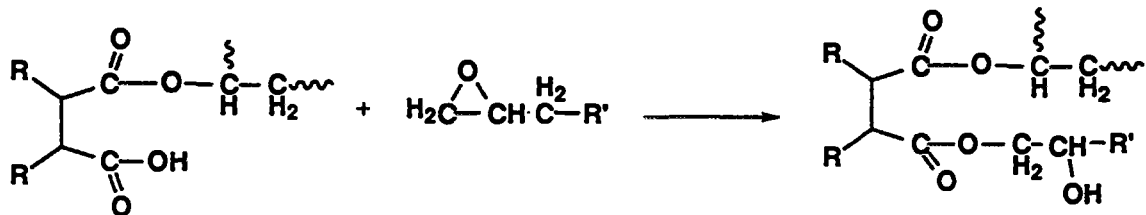
Le rapport des réactions d'éthérification et d'estérification détermine les propriétés du matériau réticulé. Lorsque les acides sont difonctionnels, on maîtrise difficilement la fonctionnalité des produits (nombre de fonctions réactives par unité de monomère) et l'avancement de la réticulation.

2.3.4 - Anhydrides d'acides.

Dans ce cas, le problème de la fonctionnalité est maîtrisé. L'anhydride réagit d'abord avec les alcools présents dans la chaîne du monomère pour donner un demi-ester (ou ester-acide).



Le groupe carboxylique réagit avec l'époxyde pour former un ester ; les groupes époxyde peuvent enfin réagir avec les groupes hydroxyle présents ou naissants, catalysés par l'acide pour former une liaison éther.



Les groupes hydroxyle du site époxydique sont intégrés dans le réseau par l'intermédiaire des anhydrides ; chaque site époxydique retrouve ainsi une fonctionnalité de 2 permettant une bonne réticulation.

2.3.5 Thiols.

“Thiols” est la nomenclature nouvelle pour “mercaptans” abandonnée depuis 1968 environ, mais encore visible dans les préfixes usuels (mercapto-). Le groupe fonctionnel correspondant à cette classe est -SH, qui doit être le groupe principal directement lié au carbone.

L’usage des thiols pour l’ouverture des cycles époxyde est lié à une volonté de flexibilisation de la chaîne polymérique. Le mécanisme d’ouverture du cycle époxydique est le même que dans le cas des amines par exemple.



Toutefois, cette réaction ne peut aboutir à un réseau tridimensionnel : elle conduit seulement à une chaîne linéaire. Encore la réaction nécessite-t-elle une température très élevée.

3 - SÉLECTION ET SYNTHÈSE DES MOLÉCULES-MODÈLES.

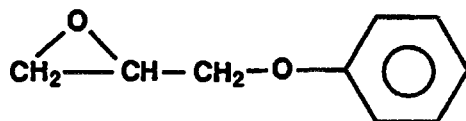
La démarche consiste à choisir des précurseurs époxyde dont la structure représente des fragments de plus en plus importants de la structure la plus couramment utilisée, à savoir la DGEBA. Ainsi, on peut séparer la résistance à l’hydrolyse de chacun de ces fragments, et tester les effets électroniques des différents groupements fonctionnels sur l’hydrolysabilité de la chaîne globale. Par ailleurs, on a privilégié des précurseurs époxyde contenant tous un groupe aromatique : son caractère hydrophobe ainsi que sa stabilité thermique sont garantis d’une plus grande conformité à notre souci de tenue à long terme en eau à des températures de l’ordre de 100°C.

Une gamme de durcisseurs de type amine a été sélectionnée, du fait d’une part d’un grand nombre de possibilités industrielles, d’autre part de la meilleure tenue des produits obtenus avec cette classe chimique. En effet, la bibliographie [1 à 3] nous enseigne que les résines époxyde à durcisseur amine ont une stabilité thermique supérieure aux autres familles décrites au paragraphe 2.

3.1.1. Précurseurs époxyde.

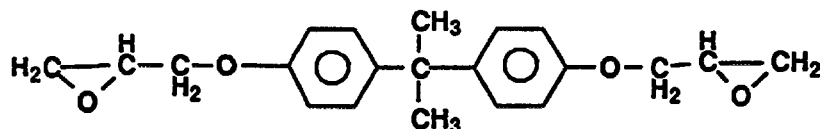
- le PGE (phénol glycidyl éther).

C’est un monoépoxyde. Il représente en fait le constituant de base de tous les types de résines époxyde comportant un noyau aromatique. Il provient de la condensation de l’épichlorhydrine sur le premier alcool aromatique, le phénol.



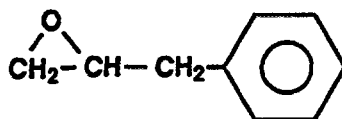
PGE : phénol glycidyl éther

- le DGEBA (diglycidyl éther du Bisphénol A).



DGEBA : diglycidyl éther du bisphénol A

-le EPB (2,3 époxy propyl benzène).



EPB : 2, 3 -époxy propyl benzène

Ce composé se différencie du PGE par l'absence de pont éther entre le groupement phényle et le reste de la molécule. Son hydrophilie est donc moindre et un point de fragilité de la molécule vis-à-vis de l'eau est ainsi supprimé. Toutefois, si cette molécule est effectivement commercialisée, elle reste très chère par rapport aux 2 précédentes, et le diépoxyde correspondant n'est pas synthétisé industriellement. Son étude présente donc un intérêt sur un plan didactique.

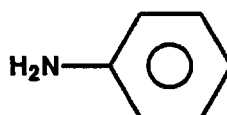
- Voie du TGMDA.

Quelques précurseurs pourraient encore être étudiés de manière approfondie, tels le TGMDA qui présente des caractéristiques théoriques idéales (voir paragraphe 2.2). Ce type de tétraépoxyde exempt de pont éther permet d'éliminer des points de fragilité. Toutefois, leur synthèse est très délicate au laboratoire ; elle le serait également industriellement, ce qui amènerait une résine fabriquée par cette voie à des niveaux de prix prohibitifs pour nos applications. Le suivi de son hydrolyse reste néanmoins intéressant, lui aussi à des fins didactiques, puisqu'il permettrait de découpler les effets du vieillissement sur les différents fragments des molécules : ce serait donc une suite intéressante à la présente étude.

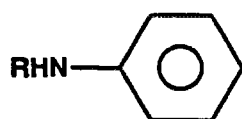
3.2...Précurseurs...amine.

Pour simplifier l'exposé ultérieur, on indique après chaque amine un repère qui sera utilisé dans les tableaux décrivant les synthèses : A_j pour les amines primaires, DA_j pour les amines secondaires.

-monoamines :



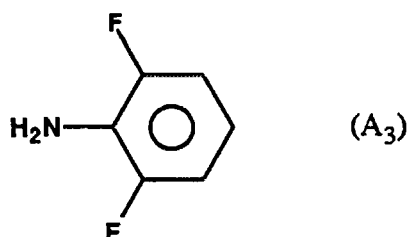
Aniline (A_0)



si $R = CH_3$, N-méthyl Aniline (A_1)

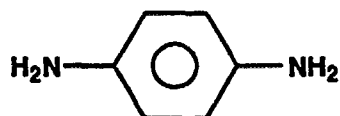
si $R = CH_2-CH_3$, N-éthyl Aniline (A_2)

La présence de groupements hydrophobes tels que le fluor, au sein des molécules d'amine ou d'époxyde, peut éventuellement conduire à des résultats intéressants sur la tenue à l'hydrolyse :

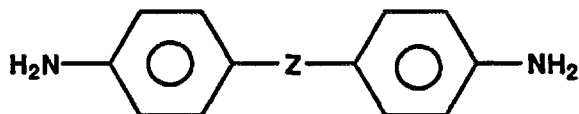


(A_3)

-diamines :



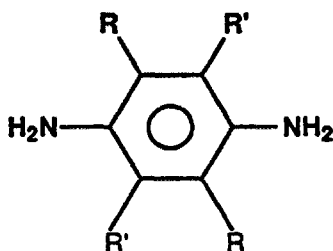
Dianiline (DA₀)



si Z= CH₂, 4-4' méthylène diamine (DA₁)

si Z= O, 4 amino phényl éther (DA₂)

si Z= SO₂, 4 amino phényl sulfone (DA₃)



si R=H et R'=CH₃, 2,5-diméthyl 1,4-phénylène diamine (DA₄)

si R=R'=CH₃, 2,3,5,6-Tétraméthyl 1,4-Phénylène diamine (DA₅)

3.3...-Synthèses.

À partir des 2 séries de précurseurs décrits, 2 ensembles de molécules ont été synthétisés : l'un provient des monoamines secondaires, l'autre des monoamines et diamines primaires. Les réactions correspondantes ne sont pas quantitatives, c'est-à-dire qu'elles ne produisent pas le produit attendu en quantité stœchiométrique d'une part (il existe des réactions parasites), et que d'autre part elles ne sont pas forcément totales : il peut rester dans la solution finale des produits de départ n'ayant pas réagi.

3.3.1 - Molécules dérivées des monoamines secondaires.

Les rendements de ces synthèses (Tableau I) s'établissent autour de 75 à 80%. Ils sont suffisamment élevés pour que les molécules correspondantes soient mises en essai.

3.3.2 - Molécules dérivées des monoamines et diamines primaires.

Dans le cas des diamines primaires, (Tableau II) la réaction produit un mélange de composés di-, tri- et tétrasubstitués. Le taux de ces composés est variable selon l'amine utilisée. En effet, la réactivité des diamines est très différente selon la nature du groupement qui lie les deux fonctions amines ou les groupements aniline. Ainsi, avec DA₀, la réaction est presque totale, et le composé tétrasubstitué est largement majoritaire ; avec DA₃ en revanche, le composé trisubstitué est largement prédominant. Si les purifications ont été possibles en laboratoire, ces difficultés impliquent que les réactions correspondantes ne sont pas industrialisables dans des conditions économiques satisfaisantes. En particulier, la molécule 32 du Tableau II n'a pas été hydrolysée, le rendement de sa synthèse n'excédant jamais 70% en composés tétrasubstitués. La molécule 7 n'atteint que 75%, mais sa résistance à l'hydrolyse a été testée, car elle a un seul groupement aromatique central et il n'est pas substitué par des groupements méthyle ; cela permet donc de la comparer avec la molécule 17. Les autres synthèses dépassent 80% et sont donc retenues.

4 - HYDROLYSES.

4.1... Mode...opérateur.

Pour accélérer fortement les phénomènes sans utiliser de catalyseurs susceptibles de les modifier, le vieillissement thermohydrolytique a été mené en ampoules scellées à une température de 200°C, et en phase liquide homogène, c'est-à-dire en présence d'un co-solvant de la molécule à hydrolyser et de l'eau (le dioxane). Il a été réalisé sur un nombre suffisant d'échantillons pour pouvoir effectuer des prélèvements périodiques et suivre l'avancement de la réaction.

4.2... Suivi...cinétique.

Remarque préliminaire : L'écriture des équations de la cinétique chimique suppose que la concentration locale en eau est constante autour des sites potentiels de clivage à chaque instant de la réaction. Dans le cadre des présentes expériences, cette hypothèse est vraie puisqu'on est en solution, avec donc une grande mobilité des sites vis-à-vis du solvant et de l'eau. Ce serait moins vrai en phase solide, c'est-à-dire soit lors de l'étude du vieillissement d'éprouvettes, soit lors de l'emploi des résines au sein de composites. De plus, et ce, que l'on soit en phase solide ou liquide, la concentration locale en eau varie selon la nature (l'hydrophilie) des groupements voisins de la liaison clivable. Les notions que l'on recueille ici doivent donc être réévaluées lorsqu'on traite d'une chaîne macromoléculaire construite à partir de chaînons connus.

L'étude cinétique consiste à suivre :

- la disparition du produit initial,
- la formation de phénol,
- l'évolution de l'ensemble des produits intermédiaires de dégradation.

L'analyse des produits de réaction a été faite par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La CPG fournit des données quantitatives en intégrant les aires des pics correspondant à chacun des produits, dont la structure est déterminée par l'analyse spectrométrique. Toutefois, on a adjoint la méthode de chromatographie liquide à haute pression (HPLC) en phase inverse pour l'analyse des molécules lourdes, difficilement voire non détectables en CPG. L'aire d'un pic est proportionnelle à la quantité massique de produit, modulo un coefficient de réponse de la colonne d'absorption spécifique à chaque produit. La faible quantité de produits analysés introduit une incertitude assez importante sur les résultats de ce calcul. Ils ne sont donc utilisés qu'à titre comparatif.

On trouvera en annexe A un exemple de courbe cinétique d'apparition du phénol et de disparition du produit initial dans le cas de l'hydrolyse de la molécule (3) du tableau I (PGE + A₂).

4.3... Molécules...issues...des...monoamines...secondaires.

On sépare les effets des molécules simples (PGE et EPB) comprenant un seul cycle aromatique, de ceux du DGEBA.

4.3.1 - Molécules simples présentant un pont éther.

Ce sont les molécules (2) et (3) du tableau I.

TABLEAU I : MOLÉCULES-MODÈLES ISSUES DE MONOAMINES SECONDAIRES.

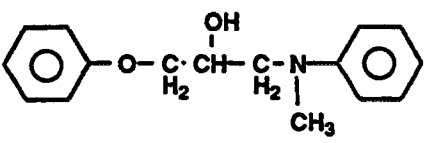
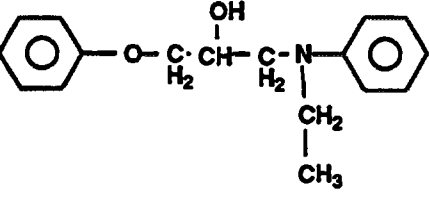
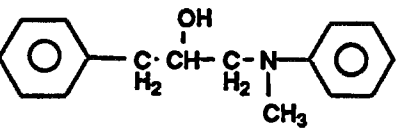
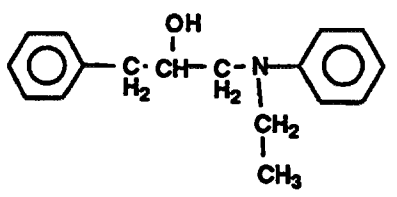
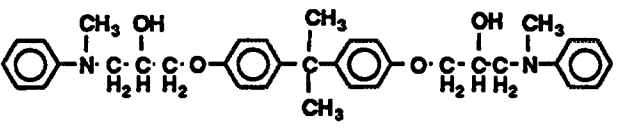
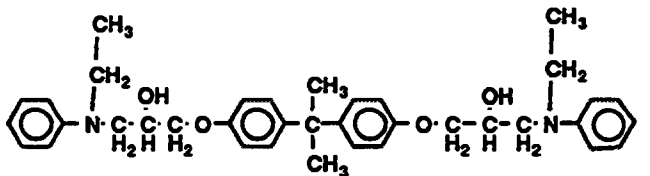
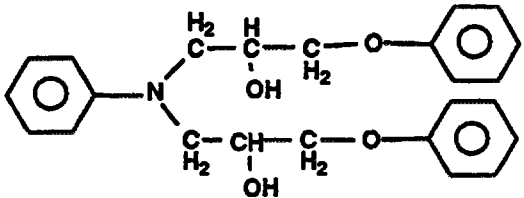
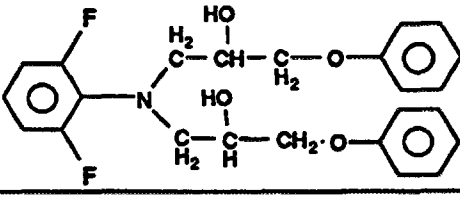
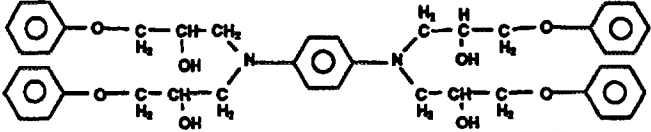
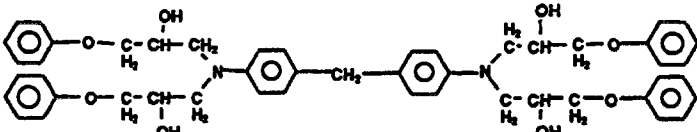
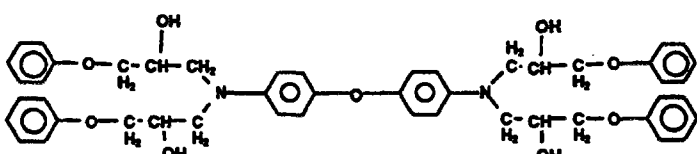
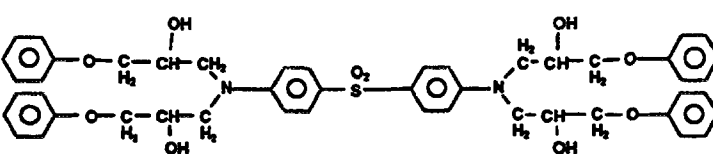
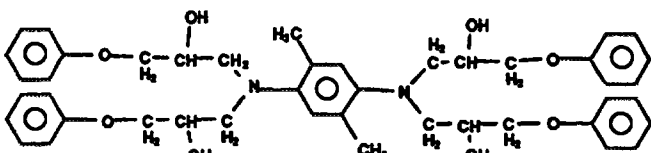
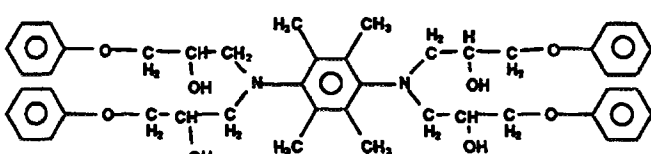
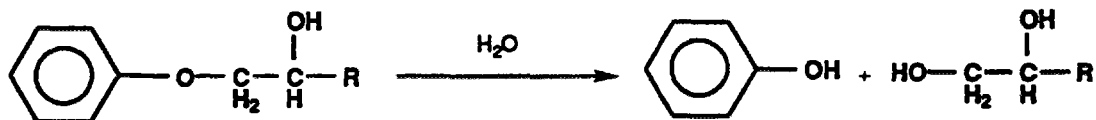
précurseur époxyde	repère du durcisseur	molécule modèle	repère de la molécule
PGE	A1		2
PGE	A2		3
EPB	A1		4
EPB	A2		8
DGEBA	A1		43
DGEBA	A2		44

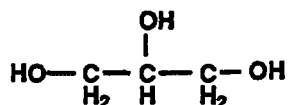
TABLEAU II : MOLÉCULES-MODÈLES ISSUES DE MONOAMINES ET DIAMINES PRIMAIRES.

précurseur époxyde	repère du durcisseur	molécule modèle	repère de la molécule
2 PGE	A0		6
2PGE	A3		29
4 PGE	DA0		7
4 PGE	DA1		10
4 PGE	DA2		11
4 PGE	DA3		15
4 PGE	DA4		17
4 PGE	DA5		32

Les produits de dégradation majoritaires sont le phénol et un diol. La liaison éther entre le groupement phényl et la partie aliphatique est donc le point principal de fragilité de ces structures dont la décomposition obéit au schéma général suivant :



Le temps de demi-réaction pour chacune des molécules (2) et (3) est de 77 jours à 200°C. L'analyse quantitative des produits de réaction permet de préciser qu'il existe une étape ultérieure de dégradation de ce diol amenant aussi la formation de phénol et d'un produit léger de type glycérol :

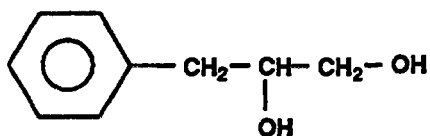


La dégradation des molécules (2) et (3) a été étudiée aussi du point de vue thermique seul, c'est-à-dire en l'absence de solvant et d'eau. Les produits de dégradation obtenus sont similaires à ceux du vieillissement thermohydrolytique (phénol + un dérivé de l'amine de départ), mais en proportions différentes. Le rapport de ces proportions a permis de conclure que la dégradation est à 30% thermique, et à 70 % hydrolytique.

4.3.2 - Molécules sans pont éther.

Ce sont les molécules (4) et (8) du tableau I.

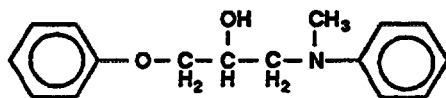
Leur dégradation suit un chemin identique, à savoir la formation de l'aniline secondaire de départ (A₁ et A₂ respectivement) et du diol correspondant à l'ouverture du cycle époxyde de l'EPB :



Toutefois, cette dégradation est de l'ordre de quelques pour-cent seulement après 15 semaines, que les essais soient menés en présence ou en absence de solvant et d'eau. Cela prouve que les composés sans liaison éther ont une bonne stabilité thermique et une bonne résistance à l'hydrolyse à 200°C. Le point de fragilité résiduel est la liaison C—N.

4.3.3 - Molécules de type DGEBA.

Il est intéressant de faire une comparaison entre les molécules (43) et (44) d'une part, et d'autre part la molécule (2) qui provient du monoépoxyde analogue et de la même amine :

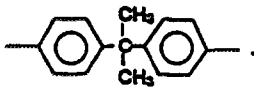


(2)

Cette molécule comprend 2 fois moins de liaisons éther que la molécule issue du DGEBA, c'est-à-dire 2 fois moins de sites de clivage potentiels.

TABLEAU III : RÉSULTATS D'HYDROLYSE DE LA MOLÉCULE ISSUE DE CHAÎNONS DE TYPE DGEBA ET D'UNE MONOAMINE SECONDAIRE.

molécule	durée d'essai en jours.	% massique de produit initial dégradé en fin de réaction	temps de demi-réaction en jours.
43	60	99	15
2	210	80	77

La comparaison entre les résultats d'hydrolyse des molécules (43) et (2) montre une plus grande fragilité de la molécule issue du DGEBA, donc un facteur favorisant l'hydrolyse pour le groupement . En effet, même si on corrige le taux de réaction obtenu dans le cas de la DGEBA du facteur 2 correspondant au doublement des sites potentiels de clivage de la molécule par rapport à (2), la dégradation de la molécule issue du DGEBA est beaucoup plus sévère.

4.4... Molécules issues des amines primaires.

4.4.1 - Les monoamines.

Les molécules étudiées sont les molécules (6) et (29) du tableau II.

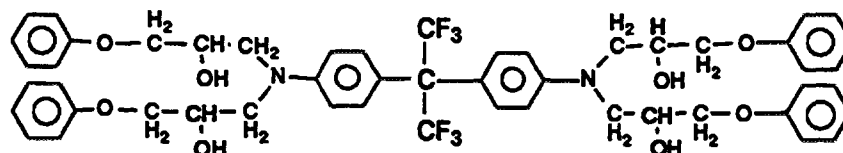
TABLEAU IV: RÉSULTATS DES HYDROLYSES DE MOLÉCULES ISSUES DES MONOAMINES PRIMAIRES.

molécule	durée d'essai en jours.	% massique de produit initial dégradé en fin de réaction	temps de demi-réaction en jours.
6	112	32	non atteint
29	112	10	non atteint

Le produit de dégradation le plus caractéristique est toujours le phénol, la liaison éther étant le point sensible de ces structures. La molécule fluorée est nettement moins sensible à l'hydrolyse que son homologue non fluorée : pour un même temps de vieillissement, la dégradation est 3 fois moindre (taux de disparition de produit initial divisé par 3 et un taux de phénol produit divisé par 3).

4.4.2 - Les diamines.

Les molécules étudiées sont les (10), (11), (15), (7), et (17) du tableau II, ainsi que la molécule supplémentaire ci-après (31) synthétisée pour tenir compte des résultats obtenus sur la molécule (29) du fait de la substitution de fluor.



(31)

TABLEAU V : RÉSULTATS DES HYDROLYSES DE MOLÉCULES ISSUES DES DIAMINES PRIMAIRES.

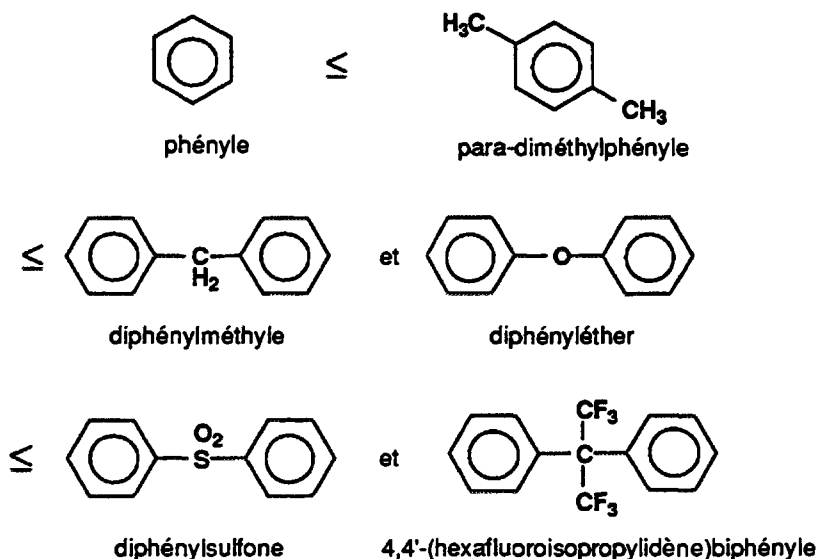
molécule	durée d'essai en jours.	% massique de produit initial dégradé en fin de réaction	temps de demi-réaction en jours.
10	147	98,5	32
11	105	90	37
15	105	25	non atteint
31*	84	8	non atteint
7**	112	92,6	14
17	77	94,3	25

* La bonne résistance à l'hydrolyse de la molécule (31) est établie ici malgré sa miscibilité imparfaite dans l'eau du fait de l'hydrophobie des groupements fluorés substitués, et donc malgré une inhomogénéité de la solution dans l'ampoule scellée.

** La cinétique d'hydrolyse est environ 2 fois rapide que pour les molécules (10) et (11), mais le taux de dégradation est semblable. La précision étant meilleure sur le temps de demi-réaction que sur le taux de dégradation en fin d'essai, c'est sur ce premier critère que nous jugeons le comportement relatif des molécules.

On constate que les molécules (7), (17), (10) et (11) se dégradent en presque totalité dans les conditions expérimentales décrites. Les molécules (15) et (31) en revanche présentent une meilleure résistance à l'hydrolyse à 200°C.

La nature des groupements qui séparent les 2 amines est le facteur différenciant la tenue à l'hydrolyse des molécules qui en sont issues. Un classement de ces groupements, en terme d'apport croissant à la résistance à l'hydrolyse, peut donc être proposé d'après les résultats listés dans le tableau V.



5 - CONCLUSION.

Pour aborder l'étude de l'hydrolysabilité des résines époxyde, on a étudié la résistance à l'hydrolyse de molécules modèles. On souhaitait privilégier les molécules résistant à haute température et on a sélectionné celles dont le comportement en eau est réputé satisfaisant.

Une étude bibliographique a d'abord permis de sélectionner les précurseurs conduisant à des molécules résistantes. En particulier, on a retenu des précurseurs comportant au moins un groupement phényle dont le caractère hydrophobe est a priori favorable ; on a éliminé la famille des durcisseurs anhydride ; enfin la résistance à l'hydrolyse des molécules retenues a été comparée à celle des molécules comportant le groupement diglycidyl éther du bisphénol A qui est un élément de base des résines époxyde commerciales résistant à l'hydrolyse.

Les synthèses ont donc été effectuées à partir de :

- phénol glycidyl éther (PGE), de 2,3 époxy propyl benzène (EPB) et de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) d'une part, pour les précurseurs époxyde,
- monoamines secondaires, ou de monoamines et diamines primaires d'autre part, pour les durcisseurs.

Les principaux résultats suivants ont été obtenus :

- Les points de fragilité de ces structures vis-à-vis de l'hydrolyse sont les liaisons éther C—O et, à un degré moindre (cinétique de dégradation plus lente d'environ un ordre de grandeur), les liaisons C—N .

- Les molécules issues de monoamines secondaires et ne comportant pas de pont éther (c'est-à-dire synthétisées à partir d'EPB) sont très résistantes. Celles comportant le groupement DGEBA apparaissent les plus fragiles de l'ensemble testé. Rappelons cependant que ces molécules sont celles dont la taille est la plus importante, qu'elles comprennent le plus grand nombre de sites de clivage potentiels et qu'elles sont par ailleurs réputées être parmi les meilleures époxydes industrielles.

- Les molécules issues de monoamines primaires et comportant toutes des liaisons éther ont une résistance à l'hydrolyse comparable à celle des molécules synthétisées à partir d'EPB et d'une monoamine secondaire ; cet effet n'a pas été expliqué.

- Dans le cas des molécules issues de diamines primaires, la variable du groupe testé est la nature du durcisseur ; un classement a pu être établi en fonction des groupements qu'ils portent. L'ordre de résistance croissant à l'hydrolyse obtenu est le suivant : groupements phényle, paradiméthylphényle, diphénylméthyle, diphényléther, diphénylsulfone et 4,4' - (hexafluoroisopropylidène)biphényle.

La suite de ce travail est l'étude de matériaux réticulés à partir de ces modèles. Il deviendra alors possible de diagnostiquer la résistance des résines à l'hydrolyse à haute température (110°C).

ANNEXE A.

COURBES CINÉTIQUES OBTENUES EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE
GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE.

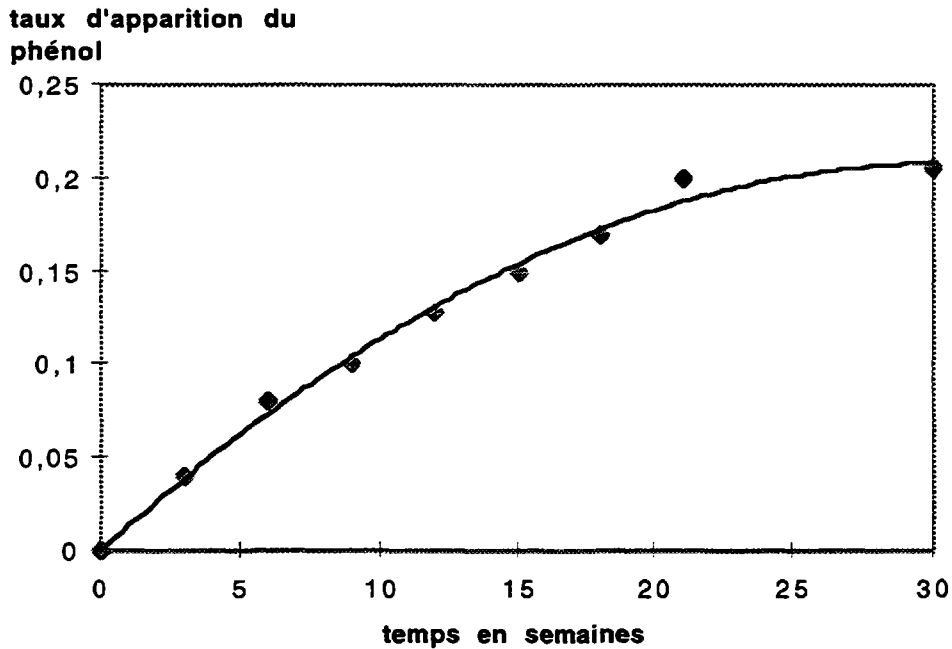


Figure A1 : suivi cinétique de l'apparition du phénol au cours de l'hydrolyse du produit (3).

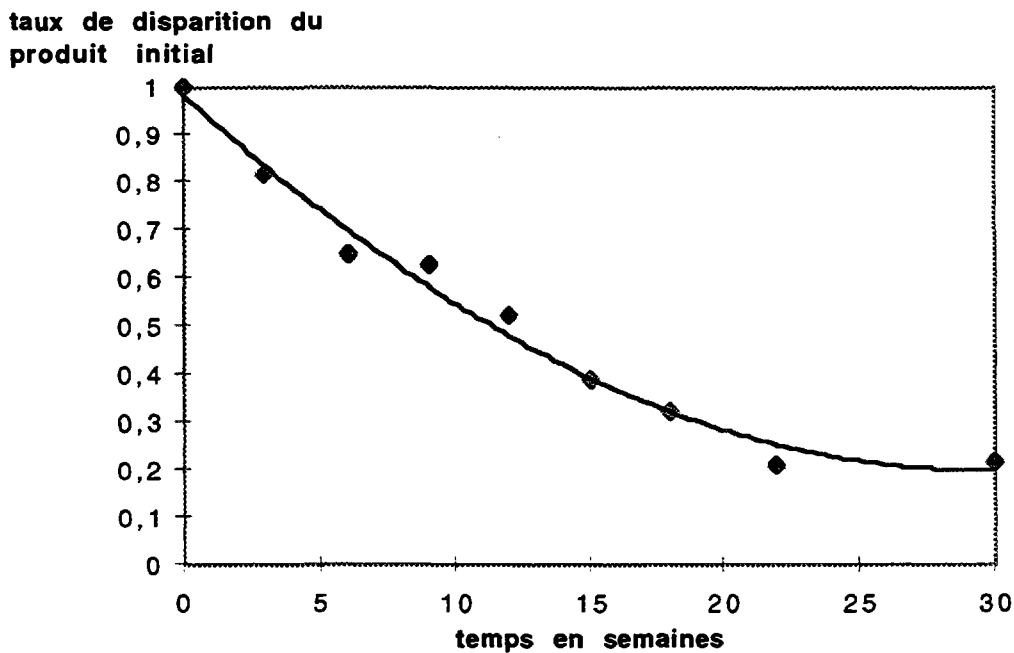


Figure A2 : suivi cinétique de la disparition du produit (3) au cours de son hydrolyse.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1] Influence de la structure moléculaire sur l'hydrolysabilité des polyesters insaturés.
Note HT-43/NTE 1593-A , M.-F. PAYS, V. DENIS 09/93.
- [2] Introduction aux matériaux composites
1 - Matrices organiques. R. DAVIAUD, C.FILLIATRE. Éditions du CNRS - 02/85.
- [3] Journal of composite materials, 15,272,1981. P. BONNIAU, A.R. BUNSELL.

Les documents suivants ont aussi été utilisés pour la réalisation du présent travail :

- Les matériaux composites.
 - 1 - Structure - Constituants - Fabrication. J. WEISS. C. BORD.
Éditions de l'Usine Nouvelle. 1983.
- Précis de Matières Plastiques. Structures. Propriétés. Mise en œuvre et normalisation.
J.P.TROTIGNON- M. PIPERAUD- J. VERDU- A; DOBRACZYNSKI-
Éditions AFNOR-NATHAN.
- Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires.
 - Volume 1 : Physico-chimie des polymères.
 - Volume 3 : Chimie des polymères.
 - Volume 4 : Quelques grands polymères industriels : synthèses, propriétés, mises en œuvre, et applications.
 - Volume 7 : Matériaux composites à base de polymères.
Éditions du "Groupe Français d'études et d'applications des Polymères" (GFP) 1988.