

Synthèse, formulation, étude macroscopique d'un composite et nanocomposite à base de polymères époxydes DGEBA et DGETBBA

[Synthesis, formulation, a macroscopic study of composite nanocomposite epoxides and polymers DGEBA and DGETBBA]

Naoual EL-AOUNI and Ahmed EL HARFI

Laboratory of Polymers, Radiation and Environment (LPRE), Team of Organic and Macromolecular Chemistry (TOMC),
Department of Chemistry, University Ibn Tofail, Faculty of Sciences,
Kenitra, Morocco

Copyright © 2014 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: In order to optimize the thermal stability of the polyepoxide matrix standard and industrial of the base, we developed composite and nanocomposite oxides with respect to the polymer's matrix, DGEBA and DGETBBA then DGETBBA and a very fine powder of Zn, following many formulations. The first formulation series are based on the mixture of the diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) and diglycidylether Tetrabromo bisphenol A (DGETBBA), cross linked with methylene dianiline (MDA) as an enuring agent. In the second series, we have optimized the composition of a formulation based system DGETBBA / MDA and the inorganic filler in powder form based on zinc (Zn). The study of the thermal behavior of formulated materials was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) under dynamic conditions. The results show that the thermal stability was confirmed by the increase of the degradation onset temperature (TD) of the studied systems over standard macromolecular matrices.

KEYWORDS: Formulation, composite, nanocomposite epoxy matrix, DGEBA, DGETBBA, MDA, zinc and thermal stability.

RESUME: Dans le but d'optimiser la stabilité thermique de la matrice polyépoxydes standard et industrielle de base, nous avons élaboré un composite et nano-composite respectivement à matrice de polymères oxydes, DGEBA et DGETBBA puis DGETBBA et poudre très fine de Zn, suite à de nombreuses formulations.

La première série de formulation repose sur le mélange de la diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) et la diglycidyléther de tetrabromo de bisphénol A (DGETBBA), réticulé par le méthylène dianiline (MDA) comme agent durcisseur. Dans la seconde série, nous avons optimisé la composition d'une formulation à base de système DGETBBA/MDA et la charge minérale sous forme de poudre à base de zinc (Zn).

L'étude du comportement thermique des matériaux formulés a été évaluée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) en régime dynamique. Les résultats obtenus, montrent que la stabilité thermique est confirmée par l'augmentation de la température de début de dégradation (TD) des systèmes étudiés par rapport aux matrices macromoléculaires standards.

MOTS-CLEFS: Formulation, composite, nanocomposite, matrice époxyde, DGETBBA, DGEBA, MDA, zinc et stabilité thermique.

1 INTRODUCTION

Les résines époxydes [1] sont des produits performants qui rentrent dans un très grand nombre d'applications [2], dont certaines sont d'un niveau technique incontestablement élevé : Industrie aéronautique et automobile (collages de structures et de panneaux), Industrie électrique moyenne et haute tension (surtout appareillage électrique), Electronique (enrobages de condensateurs, confection de circuits imprimés et etc.), Revêtements résistant aux agents chimiques, réparation de fissures de barrages et etc., [3, 4, 5, 6].

Le procédé le plus utilisé pour la synthèse de ces résines, est la condensation de l'épichlorhydrine sur les molécules contenant des hydrogènes mobiles [7, 8].

Dans ce travail, nous avons formulé de résine époxyde, à base de la diglycidyléther de tetrabromo de bis phénol A (DGETBBA) et une résine conventionnelle qui sont la diglycidyléther de bis phénol A (DGEBA) et une charge inorganique (Zn) à différents pourcentage. Les nouvelles formulations retenues sont réticulées avec un durcisseur aromatique le méthylène dianiline (MDA) qui s'est avéré plus intéressant dans les travaux antérieurs [9].

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 MATÉRIELS

Tetrabromo de bisphénol A, bisphénol A, méthanol, épichlorhydrine, NaOH, méthylène dianiline, zinc, Bentonite, tous les produits chimiques de base ont été fournis par Acros Chemical Company et Aldrich Chemical Company.

2.2 SYNTHÈSE DE LA DGEBA

Elle est synthétisée selon les modes décrites par P. Castant [8,10], le bisphénol A réagit avec un excès de l'épichlorhydrine, ce dernier est utilisé comme réactif et solvant [11,12] en présence de soude.

Nous avons utilisé au cours de cette étude, la résine époxyde : diglycidyléther de bis phénol A régénérant ainsi l'époxyde selon le schéma suivant : (figure1).

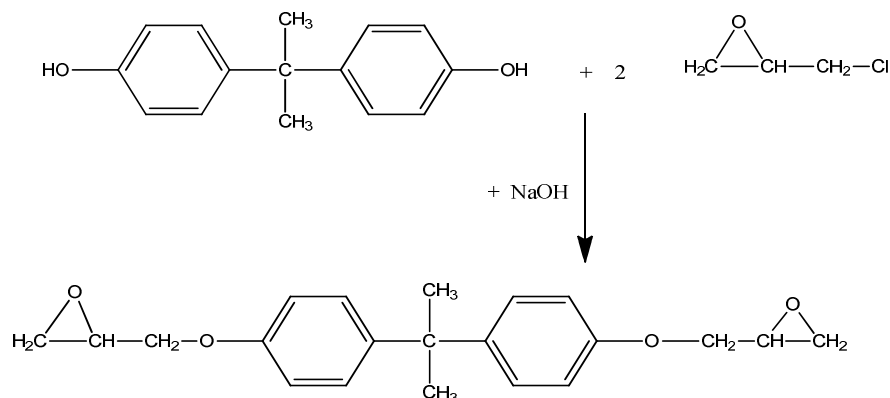


Fig. 1. Schéma de synthèse de la DGEBA

2.3 SYNTHÈSE DE LA DGETBBA

La DGETBBA est une nouvelle résine époxyde difonctionnelle homologue de la DGEBA est synthétisée par la condensation du tetrabromo de bisphénol A et l'épichlorhydrine en présence d'une base NaOH (Figure 1).

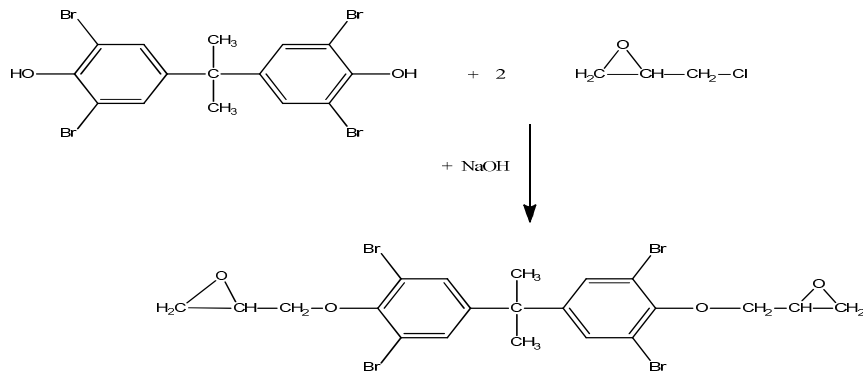


Fig. 2. Schéma de synthèse de la TBDEGEBA

2.4 LE DURCISSEUR

La matrice de réticulation est une diamine primaire : le méthylène dianiline (MDA) connu par ses excellentes propriétés mécaniques et la bonne stabilité thermique qu'il fournit au produit final, par rapport aux autres durcisseurs [13, 14]. Sa structure est donnée dans la figure 3.

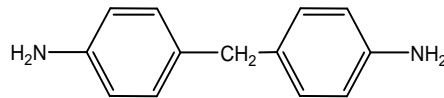


Fig. 3. Formule développée du méthylène dianiline (MDA)

Ce durcisseur a une fonctionnalité égale à quatre, ce qui signifie que lors de la réaction de réticulation avec une résine bifonctionnelle (exemple DGEBA), les deux fonctions amines réagissent théoriquement avec quatre fonctions époxydes lorsqu'elles sont en proportion stœchiométriques. Le produit final est un réseau tridimensionnel chimiquement ponté. Après la réaction chimique, les matériaux réticulés sont durs, infusibles et insolubles.

2.5 LA CHARGE

Dans notre formulation nous avons utilisé la charge à base du zinc, de couleur grise, sa densité est de 7,134 g/cm³ et présente une température de fusion de 420°C environ. Il est évident que la dispersion de la charge qui conduit à un mélange plus ou moins homogène des composants est un paramètre qui influe sur les propriétés physiques du composite.

2.6 L'ADDITIF RHÉOLOGIQUE

Il s'agit d'une sorte d'argile à base de Sodium, Calcium, Aluminium, Magnésium, Silicate hydroxyde, hydraté, qui a été modifié organiquement en vue de lui conférer des propriétés nanocomposite, dont la taille des particules inférieure à 1 micron et de densité 1,62 g/cm³, il est connu sous le nom commerciale : Bentonite, utilisé en plusieurs applications : adhésifs, peintures, systèmes époxydiques, encres, revêtements.

Il est facile et simple d'incorporer la Bentonite dans les systèmes de polarité moyenne à élevée. On peut l'ajouter sous forme de poudre au cours de l'étape de polymérisation en même temps que les autres matières premières comme les pigments et les charges, elle développe pleinement ses propriétés rhéologiques et empêchant la décantation de la charge surtout si celle-ci présente une densité élevée par rapport à la matrice [15].

2.7 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

La mise en présence de la résine époxyde et de la MDA produit un durcissement de la résine par suite de la réaction de réticulation.

Le protocole est celui adopté par S.Fetouaki [13], il consiste au préchauffage des quantités stœchiométriques de la résine et du durcisseur. Le méthylène dianiline (MDA) cristallisé à température ambiante, est mis dans une étuve à 120°C (une température supérieure à son température de fusion) alors que la résine est portée à 60°C. Lorsqu'elle est fondue, la MDA est mélangé avec la résine pour donner une seule phase fluide, se trouvant alors à 70°C.

Les échantillons ainsi préparés ont été scellés dans des moules et ont subi le cycle de cuisson suivant :

12 h à 70°C puis 1h à 140°C. Après démoulage, l'échantillon est préparé selon la forme géométrique désirée.

En appliquant le protocole précédent pour la réticulation de la résine chargée avec Zn à différents pourcentages, nous obtenons des échantillons dont la charge n'est pas bien dispersée (précipitation) dans la matrice de base, malgré un large malaxage. Ceci est dû vraisemblablement à la mouillabilité directe de zinc dans la matrice époxyde. Ceci nous a conduit à utiliser un additif rhéologique « la bentonite » pour diminuer les tensions de la surface (matrice-charge) et de donner par la suite une dispersion maximale

2.8 ETUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

Afin de réaliser notre étude, qui porte sur la dégradation des résines époxydes synthétisées, nous avons fait appel à la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) en régime dynamique [13]. Les mesures de cinétique de dégradation par perte de masse ont été réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM TAG 24S. La vitesse de montée en température est de 10 °C.min⁻¹ et la plage de mesure de température 0 à 600°C, la sensibilité de la balance est de 0,5µg, et les masses mesurables dans une plage de +- 200mg.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE DES COMPOSITES (DGEBA+DGETBBA/ MDA)

Les résultats obtenus pour le mélange de la DGEBA et la DGETBBA à différents pourcentages sont donnés dans la figure 4 :

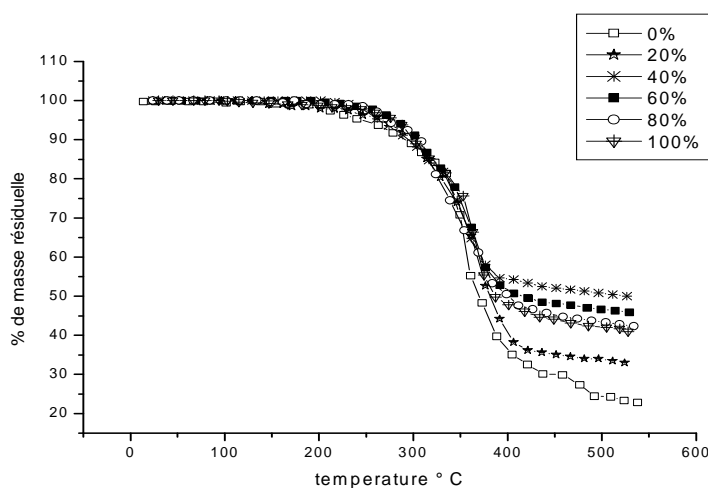


Fig. 4. Comportement thermique des formulations DGEBA/DGETBBA/ MDA

Par ailleurs nous avons donné les caractéristiques de ces matériaux, conformément aux normes conventionnels [16, 17] selon :

- T_d : la température de début de dégradation qui correspond à la perte de 2% en masse.
- T_{10} : la température à la perte de 10% de masse.
- T_{50} : la température à la perte de 50% de masse.
- S_{dr} : le seuil de dégradation rapide.
- R_{500} : La fraction résiduelle à 500 °C.

Les principales caractéristiques thermiques de la DGEBA formulée avec la DGETBBA extraites des courbes sont données dans le tableau 1 :

Table 1. Caractéristiques thermiques des formulations DGEBA+DGETBBA/ MDA

% massique de TBDGEBA	T_d (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	S_{dr} (°C)	R_{500} (%)
0	154	289	362.5	273.6	23.1
20	172	203	386.5	260.6	35.2
40	184	305	394.5	263.6	44.7
60	182	300	389.5	272.6	44.1
80	171	315	387.5	277.6	42.4
100	163	306	382.5	239.1	41.5

Les données de ce tableau montrent, une amélioration de la stabilité thermique de la résine conventionnelle DGEBA. Cette amélioration a été expliquée par une courbe T_d en fonction du pourcentage massique de la DGETBBA, ces résultats sont représentés dans la figure 5 :

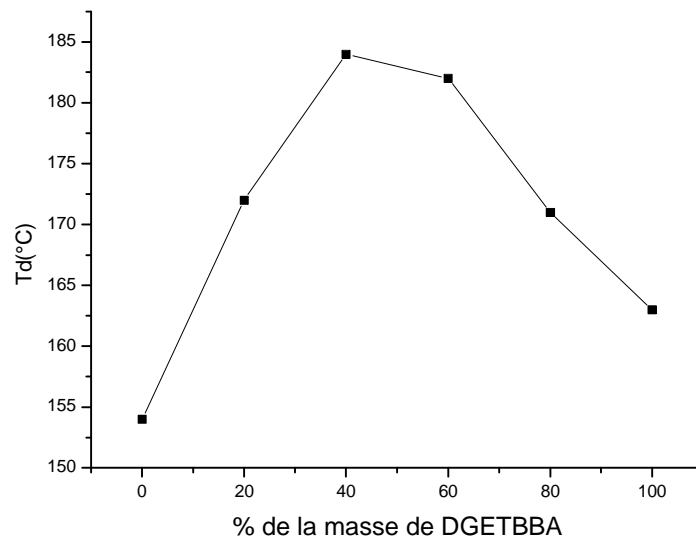


Fig. 5. Evolution de la T_d en fonction du pourcentage de la DGETBBA

L'évolution de la T_d en fonction du pourcentage de la DGETBBA présente un maximum à 40%, ce qui implique que cette dernière est la valeur optimale pour la stabilité thermique de la résine conventionnelle DGEBA formulée avec DGETBBA.

D'après ces résultats de la Tableau 1, nous avons montré que le mélange de la DGEBA et la DGETBBA présente des avantages par rapport à les résines époxydes DGEBA et DGETBBA qui nous cités comme suite :

- Le début de dégradation passe de 154 à 184
- Le résidu à 500 °C augmente avec le taux de DGETBBA.
- seulement l'ajout de 20% de DGETBBA à la DGEBA augmente le résidu à 500°C de 23.1 à 35.2%

Le Tableau 1 montre aussi que la stabilité thermique de DGETBBA plus important que de DGEBA. Ce qui nous a conduit à choisir la DGETBBA comme matrice de base pour élaborer notre nanocomposite.

3.2 COMPORTEMENT THERMIQUE DE NANOCOMPOSITE DGETBBA / MDA / ZN

Dans notre étude nous avons incorporé directement la charge inorganique (Zn) dans le mélange résine époxyde et durcisseur avant de procéder à la réticulation, puis nous avons réalisé la polymérisation selon le cycle de cuisson [18] adopté précédemment.

L'étude de la thermostabilité de ces produits, a été menée au moyen de l'analyse thermogravimétrie dans les mêmes conditions des échantillons précédents. Les résultats obtenus de la pyrolyse de l'ensemble des formulations DGETBBA/MDA/Zn à différents pourcentages massiques de la charge Zn sont représentés dans la figure 6.

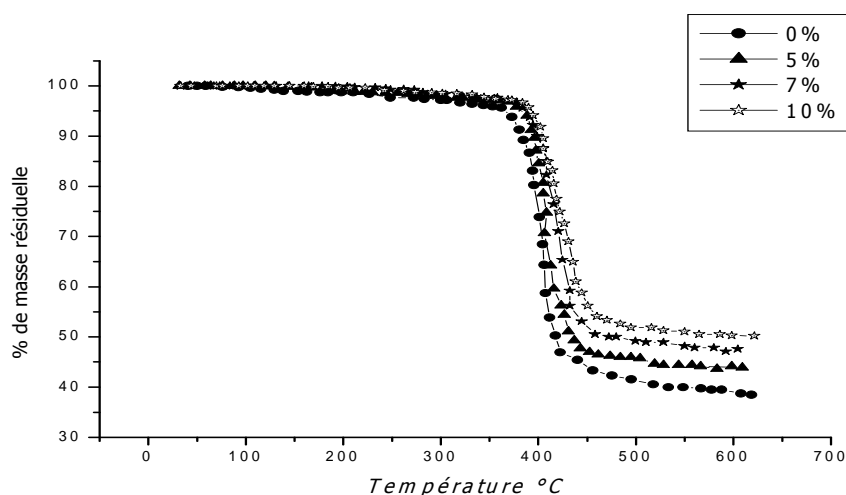


Fig. 6. Comportement thermiques des formulations DGETBBA / MDA / Zn

Ces courbes ont des allures semblables, la seule différence est que la dégradation se fait avec des vitesses différentes. L'ensemble de ces résultats montre l'influence du taux de particules de zinc sur le comportement thermique des composites étudiés.

Les principales caractéristiques thermiques de la DGETBBA chargée avec Zn extraites des courbes sont données dans le tableau 2 :

Table 2. Caractéristiques thermiques des formulations DGETBBA / MDA / Zn

% de Zn	T _d (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S _{dr} (°C)	R ₅₀₀ (%)
0	163	306	382.5	239.1	41.5
5	237	387	422.3	260.1	46.1
7	268	493	436.3	264.1	49.7
10	276	398	438.3	275.1	51.4

La figure représente la variation de Td en fonction du pourcentage de zinc :

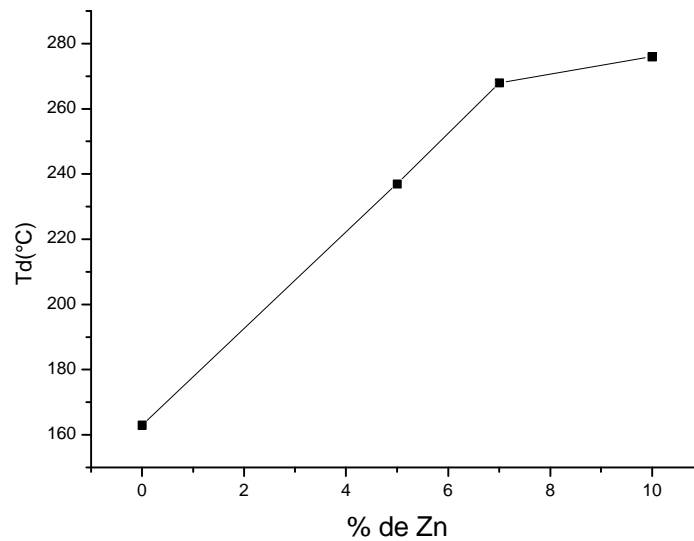


Fig. 7. Evolution de Td en fonction du pourcentage de zinc

L'analyse des ces résultats montre que l'utilisation d'une charge (Zn) augmente la résistance thermique des matériaux formulés d'une manière remarquable. En effet, l'addition de 5% de zinc augmente le début de dégradation du matériau DGETBBA / MDA / Zn de 75°C, nous avons aussi remarqué que la stabilité thermique est une fonction croissante du pourcentage de zinc ajouté.

4 CONCLUSION

Au cours de notre étude, nous n'avons conclu que la stabilité thermique de la DGETBBA mieux que celle de la DGEBA ce que implique le DGETBBA augmente la stabilité thermique de le mélange.

La stabilité thermique de la matrice DGETBBA/MDA augmente croisse avec l'augmentation de pourcentage de la charge inorganiques Zn.

Les analyses thermogravimétriques montrent que ces nouvelles formulations présentent des meilleures caractéristiques thermique ce qui permet de les utiliser dans une plage de température allant jusqu'à 276°C sans aucun risque de dégradation.

RÉFÉRENCES

- [1] S. A. Garea, A. C. Corbu, C. Deleanu and H. Iovu, Polym. Test. 25 (2006) 107–113
- [2] S. Tae gyu, L. Inhyuk, L. Jungmin, H. Jinyoung, C. Hoeil, S. Kwanwoo, S. S. Young and K. Jaeyong, Thin. Soli. Film., 547, (2013), 246–249.
- [3] C.S. Wang and J.K. Liao, Polym. Bull., 25 (1991) 559–565.
- [4] Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo and T. Matsumoto, J. Appl. Polym. Sci., 45 (1992) 1281–1289.
- [5] N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi and A. Kaneda, Adv. Polym. Sci., 88 (1989) 1–48.
- [6] S. Dechao and Y. Youwei, Polym. Degrad. nStabil., 96 (2011) 1720–1724.
- [7] P. Schrade, Brevet allemande. 1176 122 (1965).
- [8] P. Castan, Brevet US 2444333 (1948).
- [9] M. El Gouri, A. El Bachiri, S. E. Hegazi, R. Ziraoui, M. Rafik and A. El Harfi, J. Mater. Environ. Sci., 2 (2011) 319–334.
- [10] P. Castan, Brevet. US., 2 (1943) 324 – 483.
- [11] L.R. Snyder, Anal. Chem., 41 (1969) 1067.
- [12] B. Mair, P. Ruberto and Wang, Ph., Anal. Chem., 39 (1967) 838.

- [13] S. Fetouaki, A. El Harfi and L. Belkebir, *Eur. Poly.*, 38 (2002) 787-793.
- [14] M. El Gouri, A. El Bachiri, S.E. Hegazi, M. Rafik and A. El Harfi, *Polym. Degrad. Stab.*, 94 (2009) 2101-2106.
- [15] M. GRICH, H. MEGHRAOUI, R. ZIRAOUI, M. EL GOURI and A. ELHARFI, *Ann. Chim.Sci.Mat.*, 2011, 36 (1), pp. 1-10.
- [16] G. Cporricio and G.Bargigia, *Brev. Franç.* (1975) 2258411.
- [17] J. Pistor, A.M. Pauli, and C. Arfi, *Analysis* 6 (1978) 121-126.
- [18] H. An-En, T. Chi-Shen , L. Ling-Hui , L. Wei-Sheng and T. Wan-Jung, *Synthet. Meta.*, 160 (2010) 2319–2322