

Synthèse et étude microscopique et macroscopique de nanoglycidylether tri-urée de l'ester phosphorique: Nouvelle résine époxyde nanofonctionnelle

[Synthesis and study microscopic and macroscopic nanoglycidylether tri-urea phosphoric ester: New nanofonctionnelle epoxy resin]

Jalila El Azzaoui, Mohamed Rafik, Salah Eldin Hegazi, and Ahmed El Harfi

Laboratoire des Polymères, Rayonnements et Environnement (LPRE),
Equipe de la Chimie Organique et Macromoléculaire (ECOM),
Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail,
B.P.133, 14000, Kénitra, Maroc

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: The purpose of this work is to synthesize a new nano-functional epoxy resin in two steps. The phosphorylation of urea was done in the first step. However, during the second one, which has led us to change a new nano-functional resin after it's changing, the Microscopic structural characterization was obtained not only by using spectroscopy Fourier Transform Infra-Red (FTIR), but also by Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Indeed, the characterization of the synthesized product gotten confirmed the final chemical structure of the macromolecular. Finally, the viscosimetric characterization was performed by using the Ubbelohde capillary viscometer.

KEYWORDS: Nanofonctionnelle epoxy resin, urea phosphorylation, modification, structural characterization and viscosimetric characterization.

RESUME: L'objectif de notre travail consiste à synthétiser une nouvelle résine époxyde nanofonctionnelle suivant deux étapes. Durant la première étape, nous avons effectué la phosphorylation de l'urée, suivie d'une deuxième étape, qui nous a conduit après sa modification à une nouvelle résine nanofonctionnelle. La caractérisation structurale microscopique a été obtenue à l'aide de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La caractérisation obtenue du produit synthétisé a confirmé la structure chimique finale de cette macromoléculaire. Enfin, la caractérisation viscosimétrique a été effectuée à l'aide du viscosimètre capillaire de type d'UBBELOHDE.

MOTS-CLEFS: Résine époxyde nanofonctionnelle, phosphorylation de l'urée, modification, caractérisation structurale et caractérisation viscosimétrique.

1 INTRODUCTION

Les résines époxydes sont des polymères thermodurcissables ayant la particularité de se durcir irréversiblement sous l'effet de la température ou par adjonction d'un des réactifs difonctionnels tels que les diamines, les dianhydride acétiques... Quant'aux applications des polymères époxydes dans l'industrie sont nombreuses à titre exemple, les matériaux de surface comme revêtements d'automobiles, de pièces électroniques et des matériaux structures, comme outils médicales, de constructions nautiques et adhésifs [1], [2]. Ce pendant, leur stockage reste toujours un paramètre primordial avant leur usinage.

Les matériaux thermodurcissables sont donc des produits résultants d'une transformation par voie chimique des composés macromoléculaires fonctionnels selon leur degré de fonctionnalité. Parmi ces matériaux, il existe les résines époxydes qui peuvent être bi, tri, tétra ...et/ou nanofonctionnelle [3], [4]. C'est ainsi que les propriétés rhéologiques peuvent être directement reliées à la structure chimique ou au degré de conversion du prépolymère standard polyépoxyde [5]. Au cours de cette étude nous nous sommes principalement intéressés à la propriété rhéologique de viscosité avant la formulation de la résine standard, puisque celle-ci joue un rôle primordial dans le phénomène d'écoulement de la matrice macromoléculaire d'une part, et le temps de stockage de cette dernière d'autre part.

Ceci étant, nous avons donc synthétisé la nouvelle résine époxyde nanofonctionnelle : Nanoglycidylether tri-urée de l'ester phosphorique (NGETUEPh) soit le bis-[N, N, N' Triglycidylether] urée de l'acide phosphorique. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à sa caractérisation microscopique [6], [7], [8] qui a été obtenue à l'aide l'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La propriété rhéologique de la résine a été déterminée par viscosimètre de type d'UBBELOHDE [9].

2 EXPÉRIMENTALES

2.1 MATÉRIELS

Les produits utilisés sont: Le trichlorure de phosphore, l'urée en poudre et l'épichlorhydrine avec une pureté de 99% conservé à une température de 4 à 6 °C. Tous ces produits de base ont été fournis par les Sociétés Acros Chemical Co. et Aldrich Chemical Co. avec aucune autre purification.

2.2 SYNTHÈSE

La synthèse d'une nouvelle résine époxyde nanoglycidylether tri-urée de l'ester phosphorique notée également « NGETUEPh » a été obtenu par la condensation d'un composé type urée phosphorylé (fig.1: Composé 3) avec l'épichlorhydrine. Elle a eu lieu en deux étapes:

Lors de la première étape, le trichlorure de phosphore réagit directement avec l'urée comme produit de départ (composé 2) pendant 48h à température ambiante.

Au cours de la seconde étape, le mélange réactionnel réagit en milieu basique (triéthylamine noté NEt3) avec l'épichlorhydrine (composé 4) pour former la nouvelle résine nanofonctionnelle (composé 5) selon le schéma réactionnel figure 1:

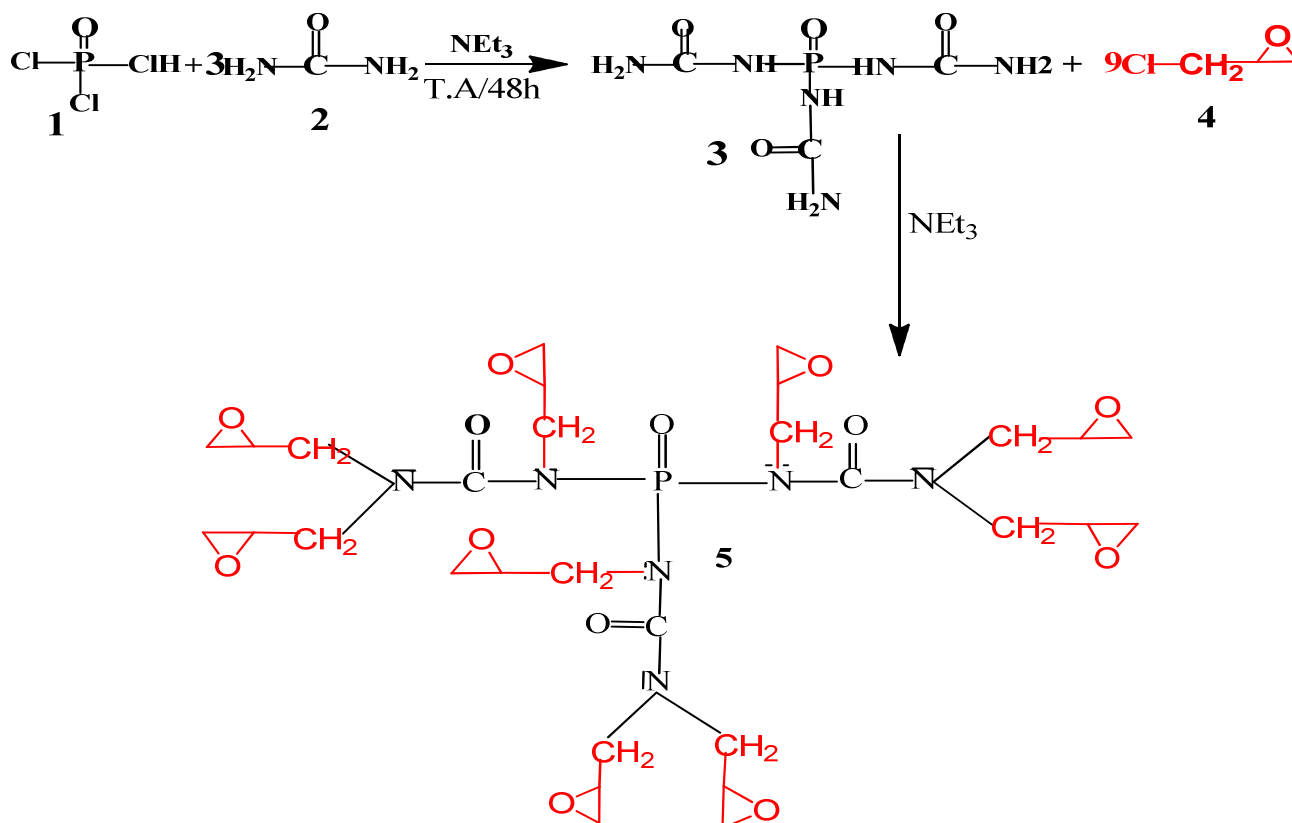


Fig.1. Schéma de synthèse de nanoglycidylether tri-urée de l'ester phosphorique

2.2.1 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE SYNTHÈSE DE LA NOUVELLE RÉSINE ÉPOXYDE NANOGLYCIDYLETHER TRI-URÉE DE L'ESTER PHOSPHORIQUE

Dans un bicol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, nous avons placé 0,034 mol de l'urée (composé 1). A près dissolution totale de l'urée dans 20 mL de méthanol comme solvant, nous avons ajouté 0,012 mol de trichlorure de phosphore, le mélange obtenu a été porté à température ambiante pendant 48h sous agitation magnétique pour obtenue le composé 2.

Par la suite nous avons ajouté directement dans le mélange réactionnel 0,065 mol de l'épichlorhydrine suivi de l'addition de la triéthylamine. Le mélange est porté à une température de 75°C pendant 8 h. le produit a été obtenu sous forme de résine visqueuse, de couleur jaunâtre avec un rendement de 80%.

2.3 MÉTHODES D'ANALYSE

2.3.1 INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

Le spectromètre IR utilisé est un appareil de spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) type « BRUKER ». Les bandes du spectre ont été enregistrées en transmission sur la réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflectance). Le domaine spectral correspondant aux énergies de vibration des molécules se situant entre 2,5 et 25 μm L'analyse a été limité entre 600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

2.3.2 RÉSONNANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Les analyses RMN ¹H, ¹³C et ³¹P ont été obtenues au moyen d'un appareil de type AVANCE 300MHz de BRUKER, en dissolvant le produit dans le méthanol dentérié (MeOD). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, les lettres suivantes ont été utilisées : s, d, dd, t, q et m signifient respectivement singulet, doublet, doublet dédoublé, triplet, quadruplet et multiplet.

2.3.3 ANALYSE VISCOSIMÉTRIQUE

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre de type d'UBBELOHDE VB-1423.

Les conditions de mesure retenues sont les suivantes :

- Viscosimètre de la taille 1B pour une série de dilution, tube capillaire de diamètre 0,46 mm, constante $k = 0,051493$.
- Température de mesure en °C : 25 jusqu'à 55;
- Nombre de mesure : 4 à chaque fois;
- Solvant : Méthanol
- Solubilisation des pré-polymères de résine époxy dans le méthanol a été réalisée à 20°C sous agitation magnétique.



Fig.2. Appareil des mesures viscosimétrique

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 CARACTERISATION SPECTRALE DE LA NOUVELLE RESINE EPOXYDE NANOFONCTIONNELLE SYNTHETISEE

Nous avons procédé à l'analyse structurale de produit obtenu au moyen de la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), du carbone (RMN ^{13}C), du phosphate (RMN ^{31}P) et confirmé ainsi les résultats par la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

Les résultats obtenus des analyses structurales, nous ont confirmé la structure de résine époxyde synthétisée.

3.1.1 ETUDE STRUCTURALE PAR IRTF

La figure.3 représente le spectre infrarouge de la nouvelle résine Nanoglycidylether tri-urée de l'ester phosphorique (NGETUEPh) enregistré en mode ATR dans la région spectrale située entre 600 et 4000 cm^{-1} .

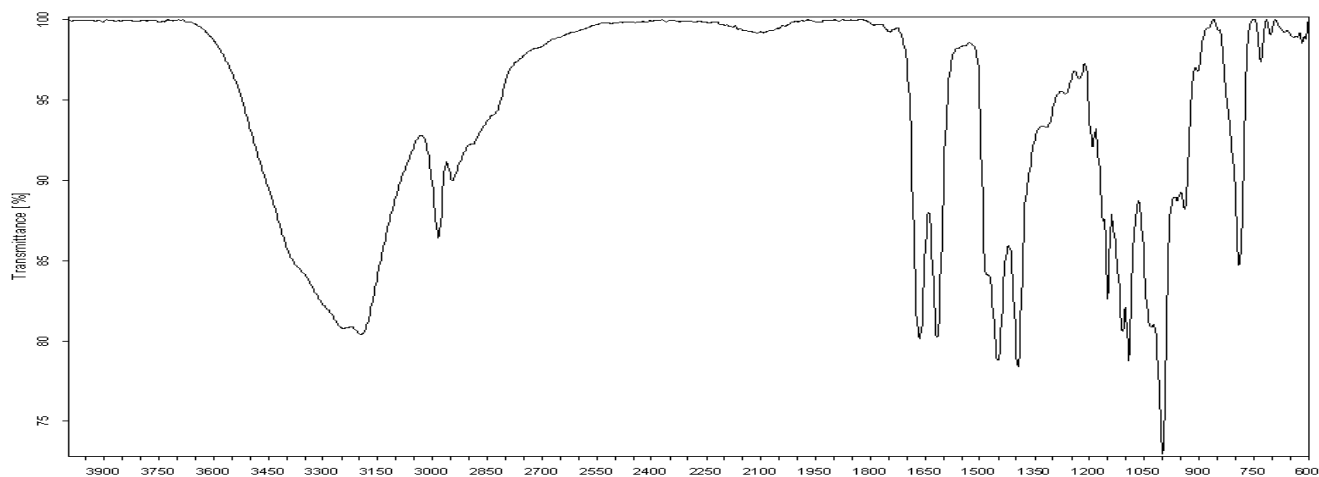


Fig.3. Spectre IR de NGETUEPh

Les attributions des bandes (IR/TR) de la nouvelle résine Nanoglycidylether tri-urée de l'ester phosphorique sont rassemblées dans le tableau 1 :

Tableau1. Données IR de NGETUEPh

Bande ν (cm^{-1})	Attributions
3195, 4	vibrations asymétrique de groupe amide (-CON).
2983, 8	vibrations symétrique de -CH (-CH ₂ -) époxyde.
2945, 4	vibrations asymétrique de CH (-CH ₂ -) éther de méthylène.
1617,9 -1666,4	vibrations d'élongation de groupe -C=O.
1451,5	vibrations d'élongation des groupes CH époxyde ou CH ₂ du méthylène lié au cycle oxirane.
1226, 9	vibrations d'élongation de groupe C-N aliphatique.
1191,4	vibrations asymétrique de groupe NP(O)N ₂ .
1092,4	vibrations asymétrique de groupe P-N.
938,6	vibrations de déformation du cycle de l'époxyde.

3.1.2 ETUDE STRUCTURALE PAR RMN

La structure du NGETUEPh (fig.4) a été confirmée par spectroscopie du proton (fig.5), du carbone 13 (fig.6) et celui du phosphore (fig.7) :

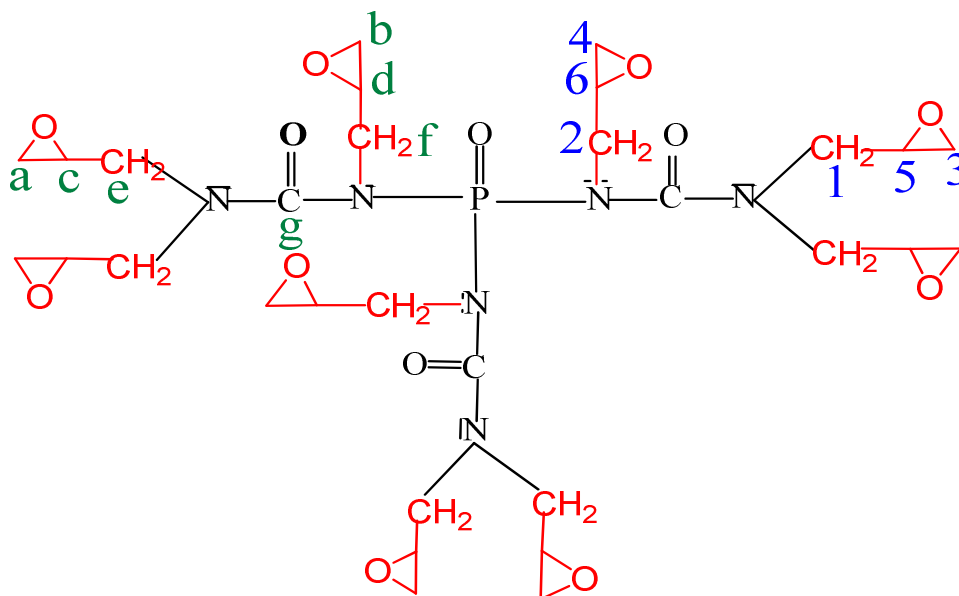


Fig.4. Schéma de la structure de NGETUEPh

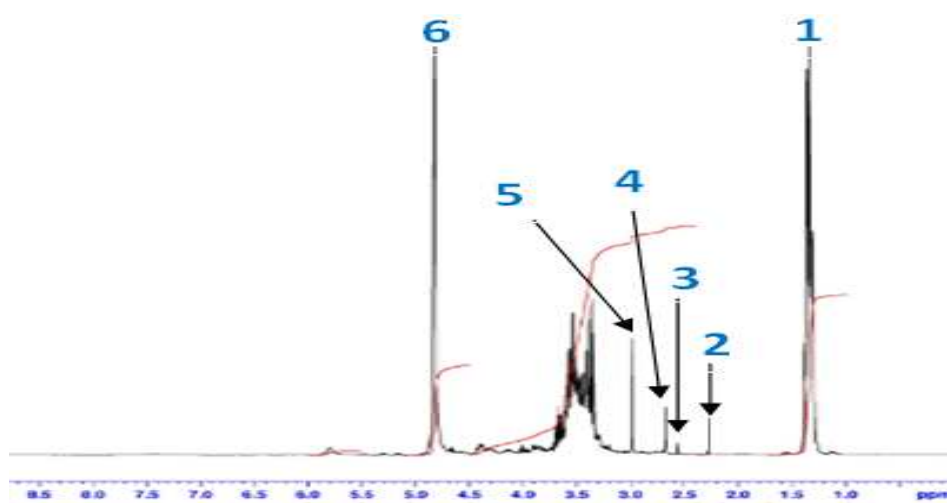


Fig.5. Spectre RMN 1H de NGETUEPh

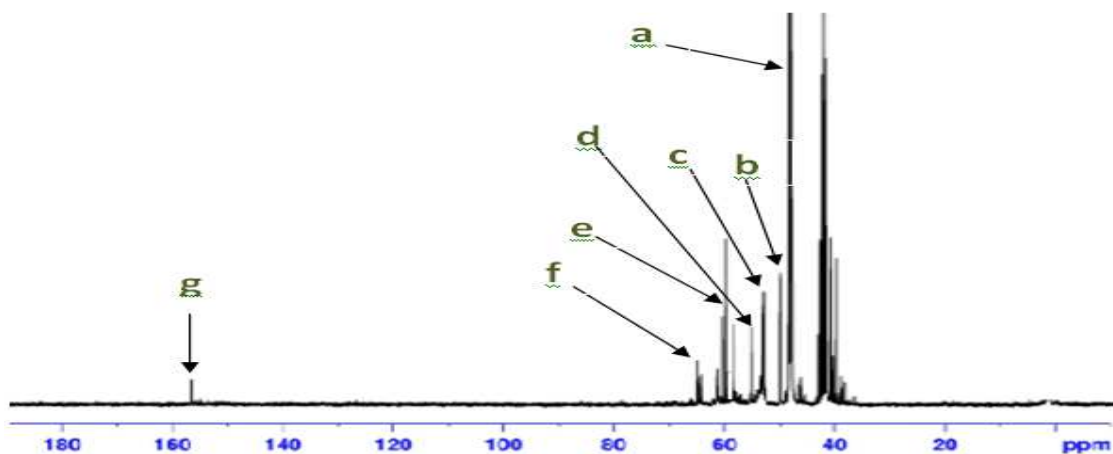


Fig.6. Spectre RMN 13C de NGETUEPh

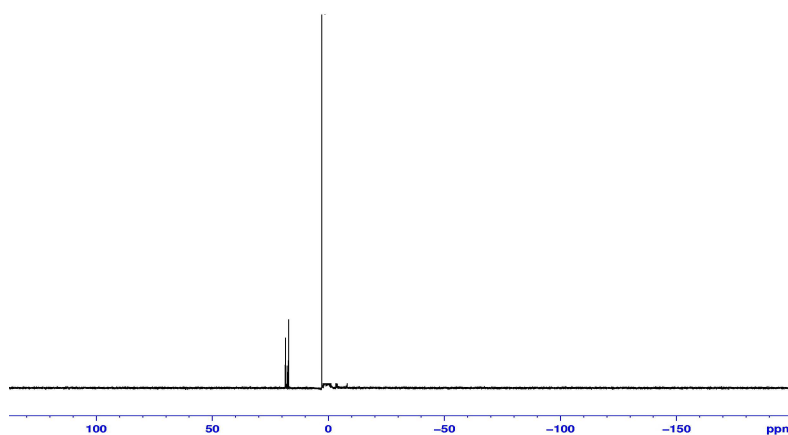


Fig.7. Spectre RMN 31P de NGETUEPh

En effet, le spectre RMN du proton présente plusieurs pics, dont leurs déplacements sont rassemblés dans le tableau 2 et figure 5.

(dd= doublet dédoublé, s= singulet, m= multiplet)

Tableau 2. Données RMN 1H de NGETUEPH

Référence	δ (ppm)	multiplicité	intensité
1	1,35	dd	12
2	2,25	dd	6
3	2,60	dd	12
4	2,70	dd	6
5	3,02	m	6
6	4,36	m	3

Quant 'aux déplacements chimiques des pics du spectre RMN (fig.6) du carbone 13, ils sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3. Données RMN 13C de NGETUEPh

Référence	Attribution	δ (ppm)
a	CH ₂	47
b	CH ₂	49
c	CH	50
d	CH	52
e	CH ₂	60
f	CH ₂	62
g	C=O	157

En fin le spectre RMN du phosphore (fig.7) présente deux pics dont leurs déplacements sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4. Données RMN 31P de NGETUEPh

Attribution	δ (ppm)
P=O	2, 3
P-N	17,8

3.2 ETUDE DE LA VISCOSIMÉTRIQUE DE NGETUEPH

Comme nous l'avons évoqué auparavant, les propriétés rhéologiques peuvent être directement reliées à la structure chimique et/ou au degré de conversion du système réactif [9, 10]. Afin de déterminer le comportement viscosimétrique de NGETUEPh, nous avons dissous cette résine dans le méthanol à des concentrations 5%, 10%, 15% et 20% selon des températures variables allons de 25° à 55°.

La figure 8, représente l'étude de l'effet de la concentration massique sur la viscosité NGETUEPh /MeOH autrement, résine Nanoglycidylether tri-urée de l'ester phosphorique /Méthanol:

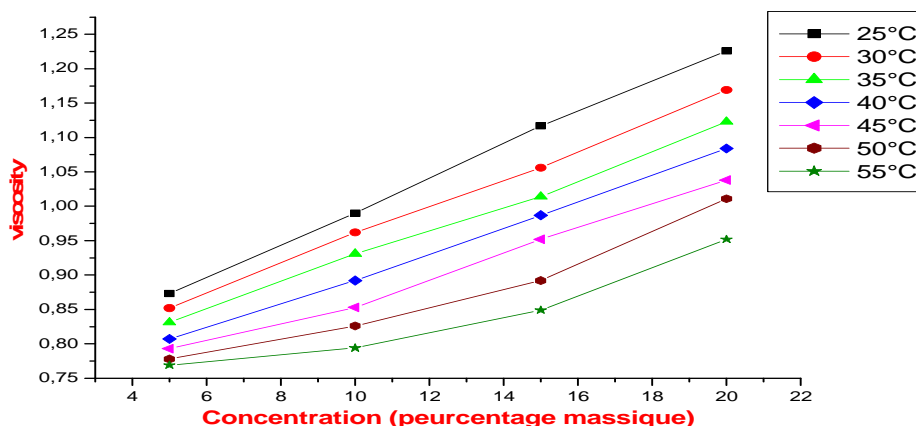


Fig.8. Effet de la concentration massique sur la viscosité NGETUEPh /méthanol

A travers les courbes obtenues de la viscosité nous avons remarqué que les valeurs de viscosité augmentent en fonction de la concentration. Ceci met en évidence l'avancement de la réaction d'homopolymérisation, puisque la viscosité augmente avec l'accroissement de la masse moléculaire du soluté. Ce qui justifie que son stockage avant son utilisation dépendrait des facteurs de temps, de la température et de la concentration massique [9,11, 12].

La résine nanofonctionnelle synthétisée présente une viscosité qui traduit sa résistance propre à son écoulement. L'origine de cette viscosité est l'arrangement moléculaire dans la matrice macromoléculaire. En effet, l'écoulement est marqué par un frottement des couches moléculaires les unes aux autres.

4 CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation structurale de la nouvelle résine époxydes Nanoglycidylether tri-urée de l'ester phosphorique (NGETUEPh). La synthèse de cette matrice macromoléculaire a été obtenue à l'aide de deux étapes, à savoir une condensation de trichlorure de phosphore et l'urée, suivie d'une réaction électrophile par l'épichlorhydrine. La structure de cette résine a été confirmée et caractérisée par les méthodes spectroscopiques usuelles IRTF, RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P .

L'étude viscosimétrique a permis de montrer que la résine nanofonctionnelle (NGETUEPh) synthétisée, présente l'inconvénient de l'auto réticulation, ceci se manifeste en effet, par un accroissement de la viscosité d'où son stockage pourrait être fait à une basse température.

REFERENCES

- [1] G.H. Delmas, B. Benjelloun-Mlayah, Y. Le Bigot, M. Delmas, "Structure and Reactivity of Wheat Straw Lignin", *18th European Biomass Conference, France*, vol 4.4.1, pp. 1982 -1987, 2010.
- [2] W. Guo-min, K. Zhen-wu, C. Jian, H. Shu-ping and L. Gui-feng, "Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion Guo," *Journal of Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 315-321, 2014.
- [3] J. Canadell, A. Mantecon and Cadizv, "Copolymerization of a silicon-containing spiroorthoester with a phosphorus-containing diglycidyl compound: Influence on flame retardancy and shrinkage," *Journal of Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 1934-1941, 2007.
- [4] M. El Gouri et A. El-Harfi, "Modifications-chimiques-de l'hexachlorocyclotriphosphazène-Préparation de retardateurs de flame et de matériaux polymères ignifuges écologiques," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 3, pp. 17-33, 2012.
- [5] Yu.S. Lipatov, *Fiziko-khimicheskie osnovy napolneniya polimerov (physicochemical Foundations of Polymer Filling)*, Moscow: khimiya, (1991).
- [6] R. Ziraoui, H. Meghraoui, N. Rami, O. Cherkaoui, A. E. Choukri, O. K. Hakam and A. El Harfi, "étude du comportement retardateur de la dégradation thermique de deux nouvelles résines époxydes tetra et hexa fonctionnelles dérivées ogranophosphates," *Journal of Annales de chimie science des matériaux*, vol. 37, pp. 85-96, 2012.
- [7] H. Meghraoui, N. Rami, M. Toufik, A. El Harfi, M. E. Achour, F. Carmona and A. Outzourhit, "Thermal and dielectrical properties of an epoxy resin based on 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone cured with diamines aromatics," *Journal of Physical Chemistry News*, vol. 38 pp. 84-92, 2007.
- [8] M. El Gouri, S. E. Hegazi, M. Rafik and A. El Harfi, "synthesis and thermal degradation of phosphazene containing the epoxy group," *Journal of Phys. Chem. News*, vol. 35, pp. 27-39, 2010.
- [9] M. El Gouri, A. El Harfi, M. Rafik, S. E. Hegazi, M. Grich et H. Meghraoui, "étude viscosimétrique, caractérisation structurale par RMN et IR des résines diglycidyl éther de bisphenol et tetraglycidyl diamine aromatique," *Journal of Physical Chemistry News*, vol. 52, pp. 112-128, 2010.
- [10] P. G. De-Genne, *Chem. Phys*, vol. 49, pp. 1032-1035, 1968.
- [11] J. Triolet, J. M. Petit, G. Gautret De La Moriciere, X. Le Quang, J. C. Protois, "Le stockage des produits chimiques au laboratoire," INRS, ND., 2105 (1999) 9.
- [12] V. N. Filippov, *Cand. Sci. Dissertation*, St. Petersburg, (2004).