



## SYNTHÈSE DE RÉSINES ÉPOXYDES TÉTRAFONCTIONNELLES PAR L'INTERMÉDIAIRE DE DIAMINES ET DE L'ÉPICHLOHYDRINE

B. BOUTEVIN, J. J. ROBIN\* et C. ROUME

URA 1193, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier Cédex 1, France

(Reçu le 1 juillet 1994; accepté 18 août 1994)

**Résumé**—La présent travail vise la préparation de résines époxydes tétrafonctionnelles à partir de diamines aromatiques et d'épichlorhydrine. La vitesse de cette réaction étant liée à la basicité de l'amine, une étude modèle a été réalisée en partant de monoamines présentant divers substituants en position para. La condensation de l'épichlorhydrine sur ces amines montre que les substituants électrodonneurs ( $\text{OCH}_3$ ) ou faiblement électrodonneurs ( $\text{CH}_3$ ) confèrent une plus grande réactivité comparativement aux substituants électroattracteurs ( $\text{NO}_2$ ). Dans un deuxième temps, nous avons préparé des résines époxydes tétrafonctionnelles à partir de diamines de basicité variable: la diamino 4,4' diphényl méthane, la diamino 4,4' diphényl sulfone, la 4 amino phényl éther et enfin, une diamine aromatique à pont éther et pont perfluoré. Les résines obtenues ont été caractérisées principalement par RMN  $^1\text{H}$ . On observe normalement que la diamino 4,4' diphényl sulfone est moins réactive que son homologue la diamino 4,4' diphényl méthane. Aucune conclusion n'a pu être tirée de la réactivité de la 4 amino phényl éther dont la solubilité est très réduite et dont les produits obtenus, après époxydation, sont très instables. Enfin, en ce qui concerne l'amine fluorée, sa basicité, qui devrait être augmentée par la présence du groupement éther en position para, est en fait atténuée par les groupements perfluorés en  $\alpha$  des ponts éthers.

**Abstract**—Tetrafunctional epoxydic resins are prepared starting from aromatic diamines and epichlorhydrine. The kinetics of the reaction depend on the basicity of the amines used. Accordingly a first study was undertaken with monoamines possessing different substituents in the para position. The reaction of epichlorhydrine with these amines shows that desactivating substituents such as  $\text{NO}_2$  decrease the kinetics compared to activating substituents such as  $\text{OCH}_3$  or weakly activating substituents such as  $\text{CH}_3$ . In a second study, tetrafunctional epoxydic resins were prepared starting from diamines presenting variable basicity: diamino 4,4' diphenyl methane, diamino 4,4' diphenyl sulfone, 4 amino phenyl ether and finally, an aromatic amine including an ether link and a perfluoroalkyl line. The products obtained have been characterized by  $^1\text{H}$  NMR. It was found that diamino 4,4' diphenyl sulfone is less reactive than its homologue 4,4' diamino diphenyl methane. In the case of 4 amino phenyl ether, its low solubility in common solvents prevents conclusions being drawn about its reactivity. We noted also that products obtained after epoxydation are unstable. In theory, the basicity of the fluorinated amine should be increased by the ether group in para position. However, we did not observe any increase in reactivity of this amine because the perfluorinated group in the  $\alpha$  position of the ether group reduces the activating effect.

### INTRODUCTION

Les résines époxydes sont très utilisées comme matrices de matériaux composites, du fait qu'elles constituent le meilleur compromis pour des températures d'utilisation d'environ  $150^\circ\text{C}$  en continu [1, 2].

Cependant, la demande de matériaux nouveaux présentant de bonnes propriétés au delà de  $200^\circ\text{C}$  est de plus en plus grande, notamment dans l'industrie aéronautique [3]. Cela a conduit à mettre au point des résines époxydes dites "thermostables", c'est à dire dont la fonctionnalité soit plus élevée, mais aussi à haute densité de liaisons et contenant, par exemple, des noyaux aromatiques [4].

Ainsi, parmi les résines multiépoxydes à haute résistance thermique, nous retrouvons les résines

époxydes novolaques [5], la tétraglycidyl méthylène dianiline (TGMDA) [6, 7], la triglycidyl triphényl méthane (TACTIX), la triglycidyl isocyanurate (TGIC) [8]. Cette dernière est en fait une résine trifonctionnelle à noyau hétéroaromatique qui n'est pas commercialisée en France.

Parmi les résines époxydes comportant des noyaux aromatiques précédemment citées, la TGMDA est celle possédant la plus haute fonctionnalité du fait que deux groupements glycidyles sont portés par un atome d'azote. En effet, la TGMDA est obtenue par l'action de l'épichlorhydrine sur la diamine correspondante.

Bien qu'il existe de nombreuses diamines aromatiques, seule la TGMDA est commercialisée.

Nous avons donc entrepris l'étude systématique de l'époxydation de diverses diamines aromatiques existantes ou synthétisées par nous même, afin de

\*À qui toute correspondance doit être adressée.

compléter la gamme de résines époxydes tétra-fonctionnelles et également d'étudier la réactivité de diverse diamines.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Produits utilisés

para nitro aniline  
para toluidine  
para anisidine (4-méthoxyaniline)  
épichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane)  
diamino 4,4'-diphényl méthane  
diamino 4,4'-diphényl sulfone (DDS)  
4-amino phényl éther  
bisphénol S (2,2-Bis-(4-hydroxyphényl)-propane)  
fluoro nitro benzène.

Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  ont été obtenus avec un appareil Bruker AC 250 dans le chloroforme deutéré.

L'étude GPC est effectuée sur un chromatographe SPECTRA PHYSICS SP 4290 équipé de colonnes "Phénoménex" dont les perméabilités limites sont 50, 100, 500 Å et  $10^3$  Å. Le détecteur est un réfractomètre différentiel de type SP 8430. Le THF est utilisé comme phase mobile à un débit de 1,5 ml/min.

L'étude HPLC est effectuée sur un appareil SPECTRA PHYSICS SP 4290 équipé d'une colonne "Nucléosil C<sub>18</sub> 5 m" de 20 cm et d'un détecteur réfractométrique différentiel de type SP 8430. Le solvant éluant est l'acétonitrile.

Le dosage des fonctions époxydes est réalisé selon la méthode de R. R. Jay [17].

### Etude cinétique de réactivité de différentes amines substituées en para, vis à vis de la condensation de l'épichlorhydrine

#### De la para nitro aniline:

Etalon externe = éthylène glycol (6,61 g dans 20 cc de THF)

Solvant éluant = THF.

Dans un bicol, dissoudre 55,2 g (0,4 mol) de p.nitro aniline dans 150 cc de THF. Ajouter 7 ml d'eau et 14 ml de 2-méthoxy éthanol. Porter ce mélange à 60°C sous agitation. Quand la température est atteinte, ajouter 74 g (0,8 mol) d'épichlorhydrine.

A la fin de l'ajout:  $t = 0$ , effectuer alors le premier prélèvement (600 ml) de cette solution. Rajouter 600 ml d'étalon externe à ce prélèvement. Injecter 20 ml de ce nouveau mélange en GPC.

Procéder de même pour chaque prélèvement toutes les heures.

Sur les chromatogrammes, nous notons trois pics respectivement de l'amine, l'épichlorhydrine et l'étalon externe. Le pic de l'étalon doit rester invariant, alors que nous devrions noter la diminutions des deux autres pics. Or dans notre cas, les différents chromatogrammes sont identiques, nous déduisons donc que la réaction n'a pas démarré.

#### De la para anisidine:

Etalon externe: mono chloro benzène

Solvant éluant: acétonitrile.

Dans un bicol de 50 ml, dissoudre 12,3 g (0,1 mol) de para anisidine dans 20 ml d'acétonitrile; ajouter 1,75 ml d'eau et 3,5 ml de 2-méthoxy éthanol. Porter ce mélange à 60°C sous agitation magnétique, puis ajouter 18,5 g (0,2 mol) d'épichlorhydrine. Prendre le temps = 0 lorsque cet ajout est terminé. Procéder à des prélèvements réguliers (toutes les 15 min) de petites quantités de mélange réactionnel. Préparer, dans un tube à hémolyse, 50 ml de ce mélange; ajouter 50 ml d'étalon externe, diluer le tout avec 200 ml d'acétonitrile. Injecter en HPLC 2,5 ml de ce nouveau mélange.

Procéder de même pour chaque prélèvement toutes les 15 min.

Nous pouvons alors noter l'évolution des pics de l'amine (diminution) par rapport au pic de l'étalon externe restant invariant.

Nous pouvons alors tracer une courbe de disparition de l'amine en fonction du temps, en faisant le rapport des aires de l'amine sur l'étalon.

On remarque que, pour la para anisidine, la réaction de condensation de l'épichlorhydrine est pratiquement totale au bout de 3 hr.

#### De la para toluidine:

Etalon externe: mono chloro benzène

Solvant éluant: acétonitrile.

En ce qui concerne cette réaction, on procède de la même façon que précédemment.

Dans un bicol de 100 ml, dissoudre 10,7 g (0,1 mol) de para toluidine dans 20 cc d'acétonitrile; ajouter ensuite 1,75 ml d'eau et 3,5 ml de 2-méthoxy éthanol. Porter ce mélange sous agitation magnétique à 60°C; puis ajouter 18,5 g (0,2 mol) d'épichlorhydrine. Faire un prélèvement au temps 0, suivi de prélèvements espacés de 15 min.

Dans ce cas, nous pouvons suivre parfaitement, à la fois la disparition du pic de l'amine et l'apparition du pic du produit final par rapport au pic de l'étalon externe, et ceci en fonction du temps.

Nous remarquons que cette réaction est plus lente que la précédente car la condensation d'épichlorhydrine est pratiquement totale au bout de 5 hr de réaction.

### Synthèse d'une TGMDA

Dans un bicol, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, dissoudre 49,6 g de diamino-diphényl méthane dans un mélange composé de 390 g d'épichlorhydrine, 97,5 g de méthanol et 12,5 g d'eau. Puis le porter à 80°C pendant 4 hr et sous agitation magnétique. Refroidir la solution à 60°C et additionner, à l'aide de l'ampoule à brome, 100 g de soude à 50%. Cette addition dure 1 hr 40 min car la température doit rester constante à 60°C.

Une fois cette addition terminée, laisser le mélange sous agitation vigoureuse à 60°C pendant 30 min.

Après évaporation du méthanol et de l'épichlorhydrine sous pression réduite et filtration des sels de sodium précipités, diluer cette solution avec 175 g de toluène. Laver ce mélange à 4 reprises avec, chaque fois, 150 g d'eau. Séparer la phase organique à l'aide d'une ampoule à décarter, sécher sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évaporer le toluène sous vide poussé. Obtention d'une résine brune avec un rendement de 94%.

### Synthèse de la tétra glycidyl sulfone dianiline

Dans un bicol, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, dissoudre 49,6 g (0,2 mol) de diamino diphényl sulfone dans un mélange composé de 14 ml de 2-méthoxy éthanol, 7 ml d'eau et 77,6 g (0,84 mol) d'épichlorhydrine. Agiter vigoureusement ce mélange à l'aide d'une agitation magnétique et le porter à 60°C pendant 5 jours.

Puis, refroidir à 40°C et ajouter 100 ml de méthyl éthyl cétone et 60,5 ml de potasse (640 g/l). Laisser sous agitation vigoureuse pendant 2 hr 30 min. Ajouter ensuite de l'eau pour dissoudre le précipité de chlorure de potassium. Séparer les phases organique et aqueuse à l'aide d'une ampoule à décarter.

Diluer La phase organique avec 100 ml de 1-2 dichloro éthane. Laver 2 fois cette phase avec 50 ml d'eau; sécher sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Eliminer le solvant sous vide poussé.

Obtention d'une résine jaune pâle très visqueuse, avec un rendement massique de 82%.

### Synthèse de la tétra glycidyl éther dianiline

Dissoudre, dans un bicol, 10 g (0,05 mol) de 4-amino phényl éther dans 50 cc de N,N-diméthyl acétamide. Ajouter 1,5 ml d'eau, 3 ml de 2 méthoxy éthanol et 19,5 g (0,21 mol) d'épichlorhydrine. Porter ce mélange sous agitation vigoureuse pendant 3 jours à 60°C.

Puis ajouter 25 cc de méthyl éthyl cétone et une solution de potasse: 9,68 g dans 15,125 ml d'eau. Régler la température à 40°C et laisser sous agitation pendant 3 hr.

Après avoir rajouté un peu d'eau pour dissoudre le précipité de KCl formé, séparer les deux phases par l'intermédiaire d'une ampoule à décantier. Diluer la phase organique avec 25 cc de 1,2-dichloro éthane, puis la laver deux fois avec 50 cc d'eau. Sécher sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, puis éliminer le solvant sous vide.

Obtention d'une résine visqueuse noire avec un rendement massique de 73%.

#### Synthèse du composé dinitré fluoré (VIIa)

Dans un bicol, dissoudre 33,6 g (0,1 mol) de bisphénol S dans 100 cc de DMSO; ajouter 33,84 g (0,24 mol) de fluoro-nitrobenzène et 38,16 g (0,36 mol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Porter ce mélange à 110°C sous agitation durant 16 hr. Après refroidissement de la solution, filtrer le résidu solide et précipiter le filtrat goutte à goutte dans de l'eau.

Faire repasser le produit en phase organique par extractions successives au chloroforme. Après avoir séparé la phase organique à l'aide d'une ampoule à décantier, sécher sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporer le solvant sous pression réduite.

Obtention d'une poudre jaune que l'on purifie par lavages au méthanol (car seul le produit de départ y est soluble).

Après l'avoir bien séchée, obtention d'une poudre jaune pâle avec un rendement de 80%. Le point de fusion de ce produit est 167-169°C.

#### Synthèse de la diamine fluorée (VIIb)

Dans un réacteur, déposer 15 g de composé dinitré dissous dans 200 cc de toluène. Porter le mélange à 120°C puis injecter 35 bars d'hydrogène. Laisser sous agitation à 120°C pendant 3 hr. Puis éteindre la chauffe et laisser revenir à température ambiante pendant la nuit. Après récupération du mélange dans un ballon monocol, évaporer le toluène sous vide. Obtention de la diamine de couleur jaune-grise avec un rendement quantitatif.

#### Synthèse de la résine époxyde fluorée (VII)

Dans un bicol de 100 ml, déposer 3 g de diamine, 8 ml d'épichlorhydrine, 3,5 ml d'éthanol et 0,5 ml d'eau. Porter ce mélange, sous agitation magnétique, à reflux de l'éthanol (80°C) pendant 4 hr, tout en faisant passer un courant d'azote. Puis refroidir le mélange réactionnel à 60°C et ajouter 3 g d'une solution aqueuse de soude à 50%, à une vitesse telle que la température soit maintenue à 60°C. Après cet ajout, agiter cette solution à la même température durant deux heures.

Après avoir filtré le précipité de NaCl et l'avoir lavé deux fois au dichlorométhane, laver la phase organique avec des petites fractions d'eau et une fraction d'eau saturée en sel.

Séparer la phase organique de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décantier. Puis sécher la phase organique sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; filtrer et éliminer le solvant sous vide poussé.

Obtention d'une résine brune très visqueuse avec un rendement de 83%.

### RESULTATS et DISCUSSION

Les diamines aromatiques sont très nombreuses et parmi celles-ci, celles comportant deux noyaux aromatiques porteurs du groupement amine sont également nombreuses. On peut écrire leur structure ainsi:

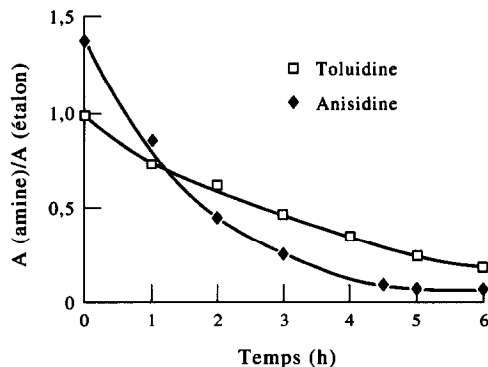
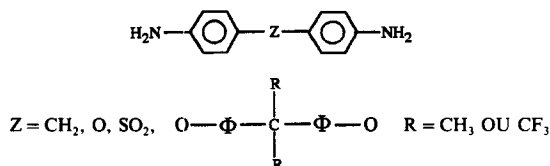
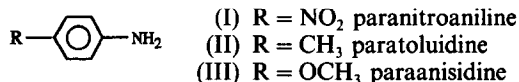


Fig. 1. Evolution de la concentration en amine dans le milieu réactionnel en fonction du temps.

Ainsi, le groupement Z entre les deux noyaux aromatiques peut être attracteur, donneur d'électrons ou bien neutre. Avant d'étudier l'action de l'épichlorhydrine sur ces diamines, nous avons décidé d'étudier la réactivité de l'épichlorhydrine sur des monoamines modèles substituées en para:



Nous avons suivi la disparition de l'amine (1 mol d'amine pour 2 mol d'épichlorhydrine) par GPC pour (I) et par HPLC pour (II) et (III), selon les procédés décrits en partie expérimentale.

En ce qui concerne la nitroaniline, on constate que la réaction n'évolue pas dans le THF à 60°C même au bout de plusieurs jours.

Par contre, dans l'acétonitrile à cette même température, on observe une réaction au cours du temps avec les deux autres amines (II) et (III). Nous avons suivi la disparition de l'amine en fonction du temps (Fig. 1).

C'est la paraanisidine qui est la plus rapidement modifiée. Nous avons également étudié, dans le cas de la paraanisidine, la réaction en masse, et on constate, qu'au bout de 30 min, la réaction est totale alors qu'il faut plus de 6 hr en solution.

Ainsi, la conclusion s'impose et suit la logique: plus l'amine est basique (groupement en para donneur d'électrons) plus l'amine est active. Dans ces conditions, on peut se poser la question: "Pourquoi seule la TGMDA est utilisée alors que le groupement central méthylène est pratiquement neutre sur le plan polarité électronique?"

Nous avons donc entrepris l'étude systématique de l'époxydation de ces diamines.

#### Synthèse de la TGMDA (IV)

Nous avons réalisé cette synthèse à simple titre de comparaisons avec les autres diamines.

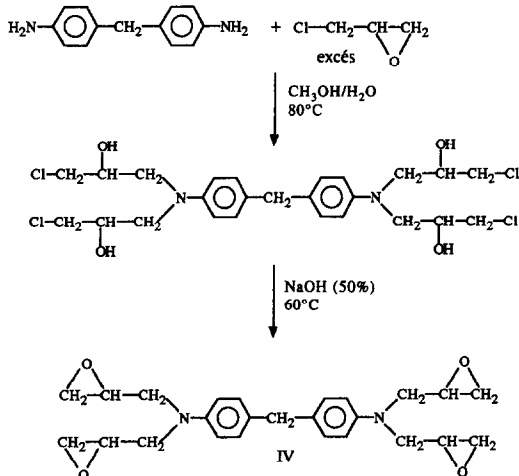
Pour ce faire, nous avons choisi deux modes opératoires différents. Un décrit par Grenier-Loustalot *et al.* [6], nécessitant simplement un léger excès d'épichlorhydrine (20%) et un autre décrit par Reinking [7], utilisant cette fois un large excès d'épichlorhydrine (4 fois molaire).

La première synthèse est relativement délicate à maîtriser, et en ce qui nous concerne, le second protocole nous a donné de meilleurs résultats.

Snyder [9] a montré, dans le cas d'une DGEBA, que les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant un large excès d'épichlorhydrine et de plus que cette dernière jouait alors le rôle de solvant.

Gulino *et al.* [10] ont montré que les réactions secondaires, lors de la synthèse d'une TGMDA, conduisaient à des oligomères de fonctionnalités variables pouvant posséder des fins de chaînes anormales.

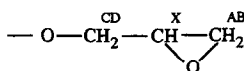
Nous avons adopté le schéma réactionnel suivant:



La synthèse de la TGMDA (produit IV) que nous avons obtenu avec un rendement de 94%, est réalisé en deux temps: tout d'abord, après dissolution de la diamine (0.25 mol) dans un mélange d'épichlorhydrine (4.2 mol), de méthanol (3 mol) et d'eau (0.7 mol), on porte ce mélange à 80°C pendant 4 hr. Après refroidissement à 60°C, on additionne de la soude (20.5 mol) à 50% pendant 2 hr.

On obtient une résine de couleur brune, soluble dans les solvants organiques classiques, comparable à celle commercialisée, que nous avons caractérisée par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ .

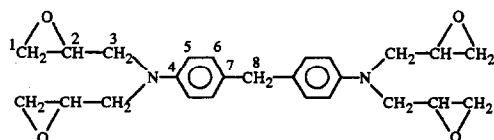
En RMN du  $^1\text{H}$ , on retrouve une excellente corrélation entre les intégrations des protons aromatiques et des protons époxydiques (4 pour 10). De plus l'allure du signal du groupe époxyde est conforme à ce type de groupement:



- un multiplet (AB) entre 2,5 et 2,8 ppm
- un multiplet (X) à 3,15 ppm
- un multiplet (CD) entre 3,4 et 3,8 ppm.

On note cependant, une multiplicité anormale des bandes dans chaque massif, bien que le rapport des intensités: 1,96/1/2,4 soit sensiblement conforme à la réalité: 2/1/2.

En RMN  $^{13}\text{C}$ , l'attribution des pics (spectres directs et J mod) [11, 12] et leurs nombres semblent montrer une bonne pureté.



- $\text{C}_1, \text{C}_3$  à 44,79 et 52,66 ppm
- $\text{C}_4, \text{C}_7$  à 146,15 et 130,1 ppm
- $\text{C}_5, \text{C}_6$  à 112,22 et 129,13 ppm
- $\text{C}_2$  à 50,12 ppm
- $\text{C}_8$  à 39,33 ppm.

#### Synthèse de la tétraglycidyl sulfone dianiline (V)

Nous avons tenté plusieurs méthodes pour synthétiser le composé (V). Ainsi avec l'épichlorhydrine en excès (comme pour la TGMDA) ou bien en solution dans l'acétonitrile la réaction est extrêmement lente et nécessite plusieurs jours pour observer le démarrage.

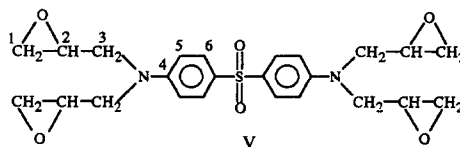
Nous avons alors utilisé un procédé des années 60 de Garnish [13], en masse pendant 5 jours à 60°C pour la première étape. Après traitement, on obtient une résine jaune pâle très visqueuse avec un rendement massique de 82%. Cette résine ne présentant aucun problème de solubilité dans les solvants organiques usuels, nous avons pu l'analyser par les techniques classiques de la chimie organique.

Le nombre d'équivalents époxydiques est de 7,5 eq/kg pour une valeur théorique de 8,47 ce qui nous pousse à penser que l'on obtient un mélange de tri et de tétrasubstitution (rapport 75/25); mais notre résultat est supérieur à celui de Garnish qui est de 6,44 eq/kg.

L'analyse RMN confirme également ce résultat: ainsi en RMN du  $^1\text{H}$ , le rapport protons époxydiques/protons aromatiques est de 1,8 alors que l'on attend 2,5, ce qui montre que 72% d'épichlorhydrine a réagi.

De plus, la partie ABXCD est plus complexe et l'intensité du pic X est anormalement élevée.

En RMN  $^{13}\text{C}$ , bien que l'on retrouve pratiquement aux mêmes positions les divers pics, on observe un dédoublement qui montre la présence de sous produits.



- $\text{C}_1$ , 44,91 ppm, dédoublé
- $\text{C}_2$ , 50,00 ppm, dédoublé
- $\text{C}_3$ , 52,60 ppm
- $\text{C}_4$ , 151,24 ppm
- $\text{C}_5$ , 111,80 ppm, dédoublé
- $\text{C}_6$ , 128,76
- $\text{C}_7$ , 129,49 ppm.

Ainsi, comme nous l'avons montré au cours de l'étude modèle, les groupements attracteurs tels que  $\text{SO}_2$ , entre les noyaux aromatiques, sont défavorables à la réaction d'époxydation. Nous nous sommes alors orientés vers un groupe électrodonneur: le pont éther.

#### Synthèse de la tétraglycidyl éther dianiline (VI)

Cette synthèse n'étant pas décrite dans la littérature, nous avons choisi de suivre le protocole précédent, c'est-à-dire en masse avec un léger excès d'épichlorhydrine. Nous nous sommes alors heurté à un problème de solubilité du 4 amino phényl éther dans l'épichlorhydrine. En fait, ce monomère n'est pas

soluble dans les solvants usuels et le seul solvant le solubilisant est la N,N-diméthyl acétamide.

Le produit que l'on obtient après réaction (résine noire et visqueuse) évolue dans le temps et devient insoluble dans tous les solvants. Pour ces raisons, nous n'avons pas pu l'analyser selon les méthodes décrites précédemment.

#### Synthèse d'une résine époxyde fluorée (VII)

Nous avons cherché à synthétiser une résine époxyde possédant une bonne stabilité thermique, mais aussi une certaine souplesse de chaîne ainsi qu'une bonne solubilité dans les solvants usuels; ce qui explique le choix de la chaîne fluorée.

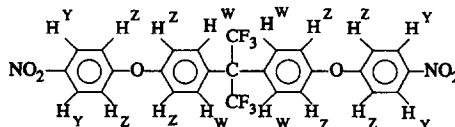
Pour cela, nous avons envisagé la synthèse du produit VII. Cette synthèse se déroule en plusieurs étapes:

- synthèse du composé dinitré (VIIa)
- réduction de ce composé en diamine correspondante (VIIb)
- condensation d'épichlorhydrine sur la diamine (VII).

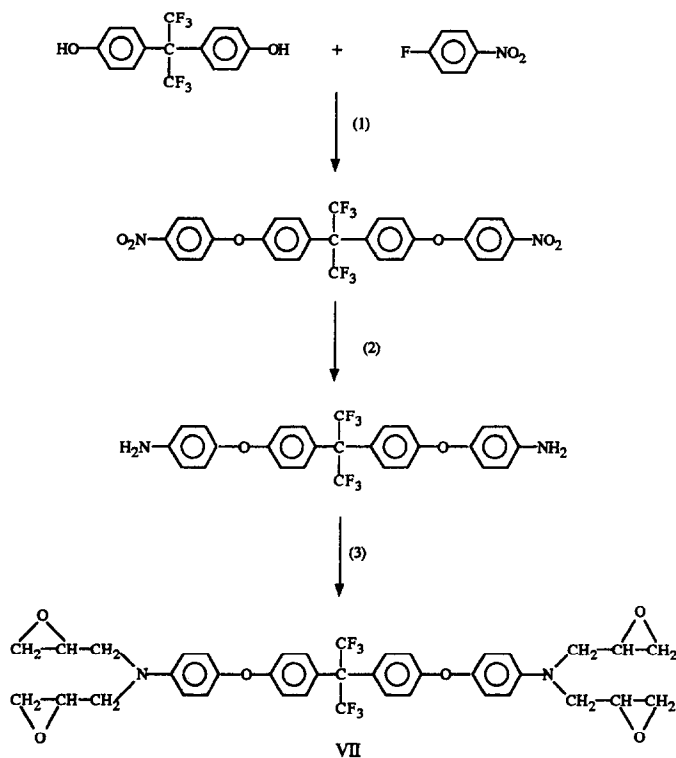
Nous avons obtenu ce composé avec un rendement de 80%, après purification dans le méthanol. Il se présente sous la forme d'une poudre très fine jaune pâle, dont le point de fusion est 167–169°C.

Nous notons sur le spectre RMN du  $^1\text{H}$  (Fig. 2), la présence caractéristique des protons aromatiques:

- 7,1 ppm, doublet, 8 protons  $\text{H}_Z$  en  $\beta$  du pont éther
- 7,45 ppm, doublet, 4 protons  $\text{H}_W$  en  $\beta$  du pont perfluoroalkyl
- 8,25 ppm, doublet, 4 protons  $\text{H}_Y$  en  $\beta$  du groupe-ment nitré.



La seconde étape a été consacrée à la réduction de ce composé dinitré en la diamine correspondante. Cette réduction, par  $\text{H}_2$  et le palladium sur charbon



Lorsque nous avons démarré cette synthèse, la diamine fluorée était connue depuis 1978 [13]; par contre, la synthèse du composé tétraépoxyde a été revendiquée dans un brevet déposé par Union Carbide [14] en octobre 1987 (date à laquelle nous avons commencé la synthèse de ce même type de composé). Cependant, le brevet décrit la synthèse du tétraépoxyde à pont  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  et non pas à pont perfluoroalkyl. Ceci nous a donc poussé à poursuivre la synthèse de notre résine tétraépoxyde fluorée.

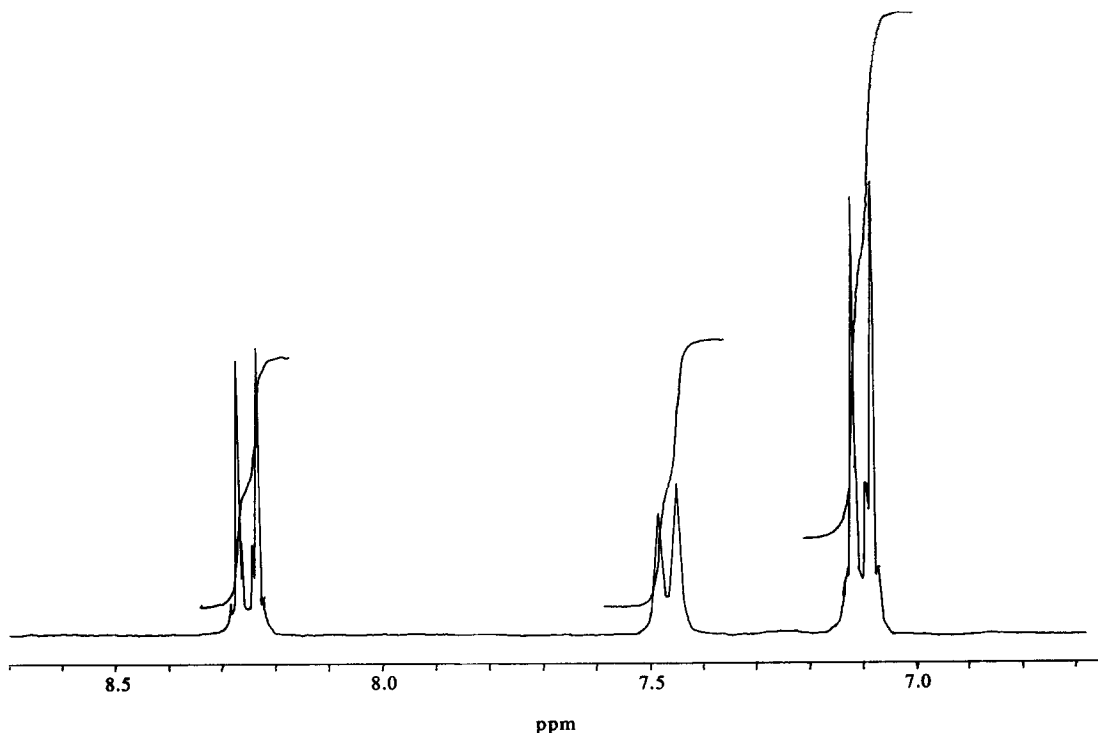
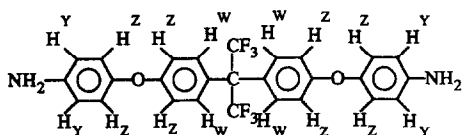
La première étape a consisté à synthétiser le composé dinitré (VIIa) en se basant sur les travaux de Smolinski [15].

sous pression (35 bars), a été réalisée dans le toluène à 120°C pendant 3 hr [16].

La diamine (VIIb), obtenue avec un rendement quantitatif, se présente sous l'aspect d'une poudre grisâtre dont le point de fusion est 155–158°C.

Nous avons analysé ce composé en RMN du  $^1\text{H}$  (Fig. 3) et nous notons la présence des protons aromatiques à:

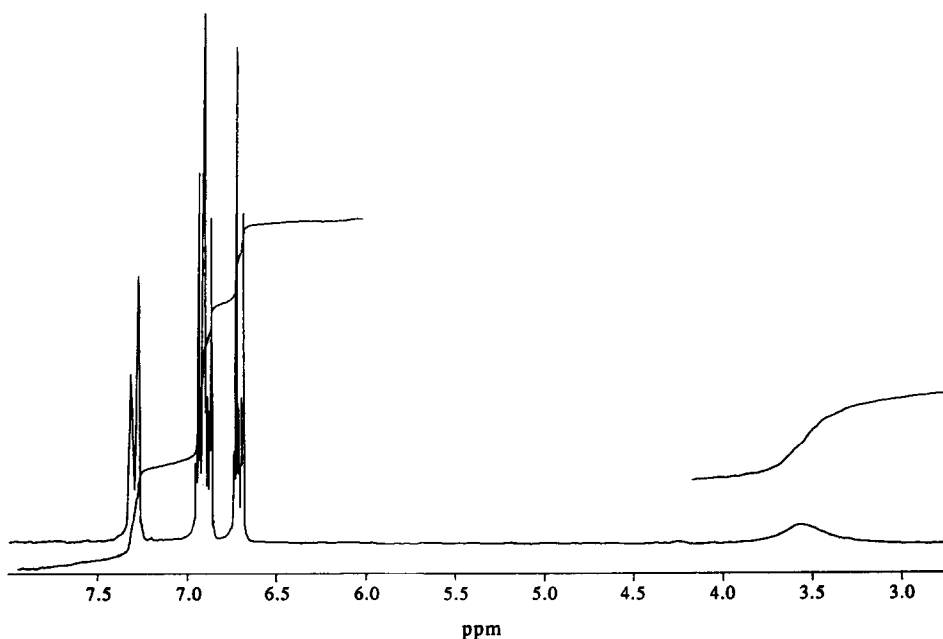
- 6,9 ppm, doublet dédoublé, 4  $\text{H}_Z$  en  $\beta$  du pont éther
- 7,3 ppm, doublet, 8  $\text{H}_W$  en  $\beta$  du pont perfluoroalkyl
- 6,7 ppm, doublet, 4  $\text{H}_Y$  en  $\beta$  de l'amine.

Fig. 2. Spectre RMN  $^1\text{H}$  250 MHz du produit (VIIa).

Les protons de l'amine résonnent à 3,6 ppm sous la forme d'un massif mal résolu.

On peut noter que les protons  $\text{H}_Y$  subissent un blindage (8,25–6,7 ppm). Ceci s'explique par le fait que lorsqu'on passe du composé dinitré à la diamine, on passe d'un groupement électroattracteur à un groupement électrodonneur. Les autres protons, quant à eux, restent inchangés.

Enfin, dans la dernière partie de cette synthèse nous avons fait réagir l'épichlorhydrine sur cette diamine.

Fig. 3. Spectre RMN  $^1\text{H}$  250 MHz du produit (VIIb).

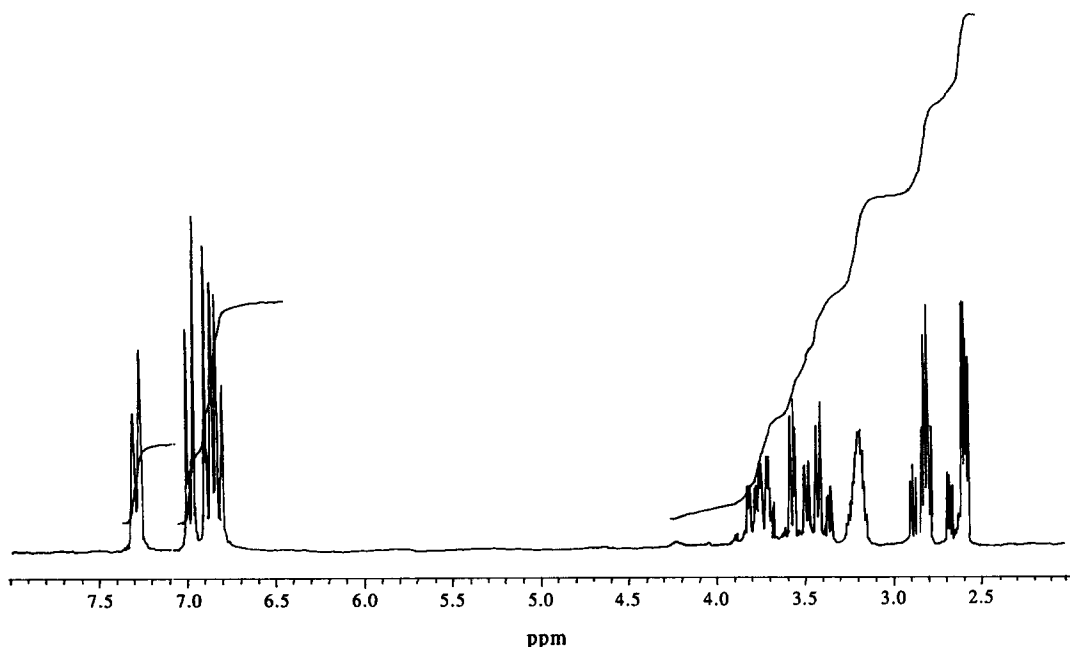


Fig. 4. Spectre RMN  $^1\text{H}$  250 MHz du produit (VII).

Pour cette synthèse, nous avons voulu n'utiliser qu'un léger excès d'épichlorhydrine et travailler en masse, en nous basant encore sur le protocole développé par Garnish.

Après analyse du spectre RMN du  $^1\text{H}$  et comparaison des hauteurs d'intégration des protons époxydiques et aromatiques, nous avons noté que cette addition est incomplète et que l'époxydation s'est effectuée seulement à 43%.

Afin d'obtenir un produit tétrafonctionnel, nous avons réalisé cette synthèse avec, cette fois, un large excès d'épichlorhydrine [14].

Après avoir éliminé le solvant et l'épichlorhydrine excédentaire sous vide poussé, nous avons obtenu une résine visqueuse de coloration brune (produit VII) avec un rendement massique de 83%. Cette résine est parfaitement soluble dans la plupart des solvants organiques classiques.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 4), réalisé sur ce produit dilué dans le chloroforme, confirme la structure attendue.

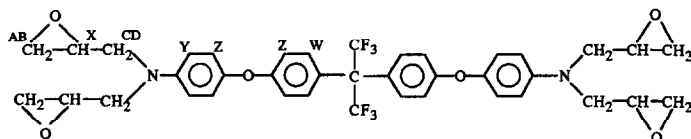
rapport d'intégration entre les protons aromatiques et les protons époxydiques permet de calculer le taux de fonctionnalisation de la résine. Ici, la fonctionnalité est voisine de 4, avec des rapports de hauteurs d'intégration: protons AB/protons X/protons CD égal à 2/1/1,9.

## CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons réalisé la synthèse de résines époxydes tétrafonctionnelles par l'intermédiaire de diamines aromatiques et de l'épichlorhydrine.

Nous avons, dans une étude modèle réalisée sur différentes amines aromatiques substituées en para, déterminé le sens de la réactivité de celles-ci vis à vis de la condensation de l'épichlorhydrine. La réactivité augmente lorsqu'on passe d'un substituant électro-attracteur à électrodonneur.

Ainsi, nous avons remarqué que la diamino diphenyl sulfone est logiquement beaucoup moins réactive que la méthylène dianiline.



Protons AB, 8 bandes, 2,60 et 2,80 ppm

Protons X, multiplet, 3,20 ppm

Protons CD, 8 bandes dédoublées, 3,35–3,82 ppm

Protons Z, Doublet dédoublé, 6,85 ppm

Protons Y, doublet, 7,00 ppm

Protons W, doublet, 7,30 ppm.

On constate que les protons Z, Y, W ne subissent pas l'influence de la modification de la structure. Seuls les protons Y subissent un léger blindage. Le

Cependant, avec la tétraglycidyl éther dianiline, qui devrait être plus réactive, le résultat n'est pas clair car cette diamine est très peu soluble.

Par contre, la diamine fluorée possède une réactivité sensiblement équivalente à celle de la TGMDA, car l'effet électrodonneur des oxygènes est fortement diminué du fait de la présence des noyaux aromatiques en  $\alpha$  de groupe perfluoroalkyl.

Ainsi, cela explique bien le choix de la TGMDA, mais nous avons pu montrer qu'il est possible de

préparer des diamines aussi réactives et solubles que celle qui sert de précurseur à la TGMDA; et le produit final présente des propriétés notamment de solubilité particulièrement intéressantes.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. L. S. Penn et T. T. Chiao. *Hand Book of Composites*, p. 57 (1982).
2. G. Chrétien. *Matériaux Composites*, p. 107 (1986).
3. J. Y. Chenard. Les systèmes époxydes utilisés comme matrices pour matériaux composites hautes performances. *Enjeu* No. 25, 63 (1982).
4. C. Laval. *Bull. Liais. Lab. Ponts Chauss.* **72**, 105 (1974).
5. Hanson et Ringwald. Brevet Britannique No. 746, 824 (1956).
6. M. F. Grenier-Loustalot, L. Orozo et P. Genier. *Eur. Polym. J.* **22**, 11 (1986).
7. N. H. Reinking et N. J. Millington. Brevet Américain No. 2,951,822 (1960).
8. K. Zushi. *Chem. Econ. Engng Rev.* **5**, 35 (1973).
9. L. R. Snyder. *Analyt. Chem.* **41**, 1067 (1969).
10. D. Gulino, J. Galy et J. P. Pascault. *Makromol. Chem.* **185**, 297 (1984).
11. J. Ancelle, A. J. Attias et B. Bloch. *Makromol. Chem. Symp.* **9**, 123 (1987).
12. M. F. Grenier, F. Cazaux et P. Grenier. *Makromol. Chem.* **187**, 1855 (1986).
13. R. J. Jones, M. K. O'Rell et J. M. Hom. Brevet Américain No. 4,111,906 (1978).
14. R. Hill Newman-Evans. Brevet Européen No. 239,804 (1987).
15. S. Smolinski et E. Halaza. *Rocz. Chem.* **48**, 1459 (1974).
16. W. A. Feld, F. W. Harris et B. Ramalingam. *Polym. Prepr.* **22**, 1 (1981).
17. R. R. Jay. *Analyt. Chem.* **36**, 667 (1964).