



RÉSINES ÉPOXYDIQUES

D^r M. VELTEN

Nancy
10-12 janvier 2005

INTRODUCTION

Les résines époxydiques appartiennent à la famille des matériaux composites.

La résine époxy (ou époxyde, ou encore éthoxyde) a été découverte peu avant la deuxième guerre mondiale par un dentiste suisse qui a vendu son brevet à la firme bâloise Ciba.

DÉFINITION DES RÉSINES ÉPOXYDIQUES

Toutes les résines synthétiques, les polyester et les époxy, sont formées de deux composants minimum, une résine et un durcisseur : LES
POLYMERES.

De POLY : plusieurs

MERE : partie

C'est pourquoi on appelle la réaction chimique la POLYMERISATION

Le mot **EPOXY** est dérivé du Grec :

EPI : sur

OXY : oxygène

L'époxy est un composé comprenant un atome d'oxygène relié à deux atomes de carbone en formant un pont.

AVANTAGES DES ÉPOXY PAR RAPPORT AUX AUTRES RÉSINES

- Les résines époxy sont importantes et recherchées en raison de caractéristiques uniques par rapport aux autres polymères, qui sont :

L'**adhésion** excellente et rapide, la **faible contraction**, la force physique et la **résistance**, les bonnes propriétés **électriques**, l'excellente résistance **chimique**, son absence de résidu volatil pendant l'application.

PROPRIÉTÉS DES RÉSINES ÉPOXYDES

Matières plastiques thermodurcissables très utilisés à cause de leurs exceptionnelles qualités mécaniques et chimiques.

- Leur solidité
- Élasticité
- Résistance aux produits chimiques
- Adhésivité,
- Qualité d'isolant électrique.

=> Produit très apprécié avec de multiples possibilités d'utilisation

UTILISATION DANS DIVERS SECTEURS D'ACTIVITÉS

EMPLOI DES RÉSINES ÉPOXYDIQUES

Elles entrent dans la composition de :

- Peintures (peinture pour béton, peinture marine anticorrosion, peinture automobile)
- Vernis
- Matériau et produit de collage (Araldite, Epitoke)
- Ciments imperméables et d'enduits
- Fabrication de stratifiés dans l'industrie aéronautique
- L'enrobage des circuits électroniques ou électriques
- La fabrication de moules et de noyaux de fonderie
- De matériaux stratifiés
- La fabrication de planche à voile, de skis ou de bateaux de plaisance à hautes performances



RÉSINE ÉPOXY RENFORCÉE DE CUIVRE

- Pour le colmatage en plomberie, chauffage
- Pour montages de matériaux différents (plomb/PVC)
- Réparations urgentes et permanentes
- Étanchéité des joints fuyards eau et gaz
- **Agréé GDF**
- Réaction rapide : 5 minutes
- Endroits difficiles d'accès
- Peut être usiné ou rechargé
- Résiste à de très fortes températures



Pot
d'échappement
fissuré



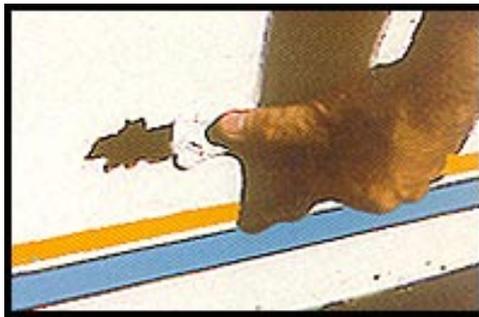
Fuite d'un radiateur

ÉPOXY ACIER



Raccordement d'immersion

ÉPOXY EAU (AQUARIUM)



Coque de bateau percée

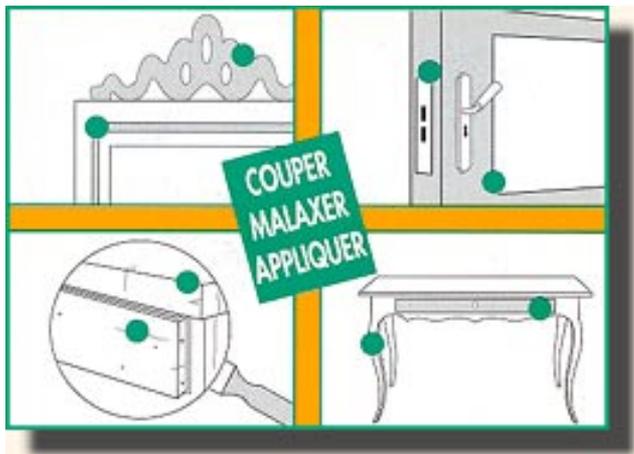
- Résine époxy formulée pour les surfaces immergées
- Efficacité totale en immersion
- Toutes réparations sans avoir à vider l'eau
- Sur tous supports même en eau salée
- De couleur blanche après malaxage
- Pour la navigation, les piscines, la plomberie
- Sans retrait
- Séchage en 30 minutes



Fuite de carter

RÉSINE ÉPOXY RENFORCÉE D'ALUMINIUM

- Anti-corrosif
- Grande stabilité au froid et au chaud
- Durcit en 20 minutes



Éclat sur porte



Pièce de bois disjointe

ÉPOXY BOIS



Scellement de gonds



Butée de portail



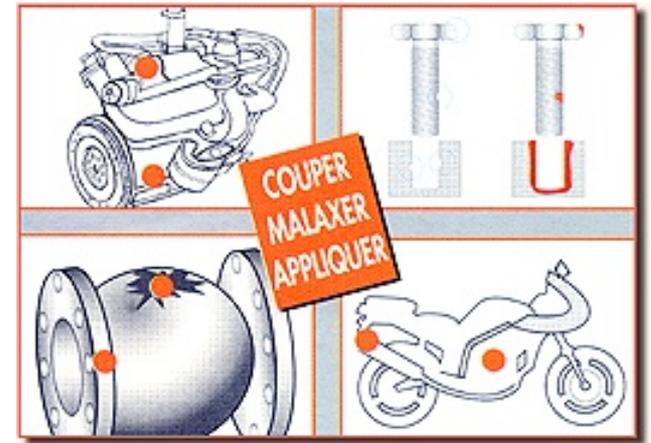
Restructuration d' éclat



Rebouchage de fissures

ÉPOXY BÉTON

ÉPOXY-TITANE



- Résine époxy chargée de Titane
- Résiste aux hydrocarbures
- Plus dur que l'acier
- Peut être percé, limé, poncé, taraudé

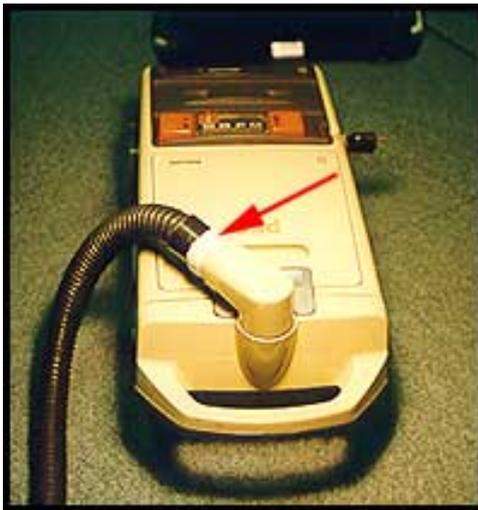


Travaux sur le PVC



Pare choc détérioré

Époxy plastique



Appareils ménagers

- Résine epoxy renforcée de plastique
- Très grande adhérence
- Pour le sanitaire, les carrosseries plastiques (pare-chocs)
- Souple, légèrement compressible
- Couleur blanche après malaxage



REVÊTEMENT DE SOL EN RÉSINE AUTO-LISSANTE

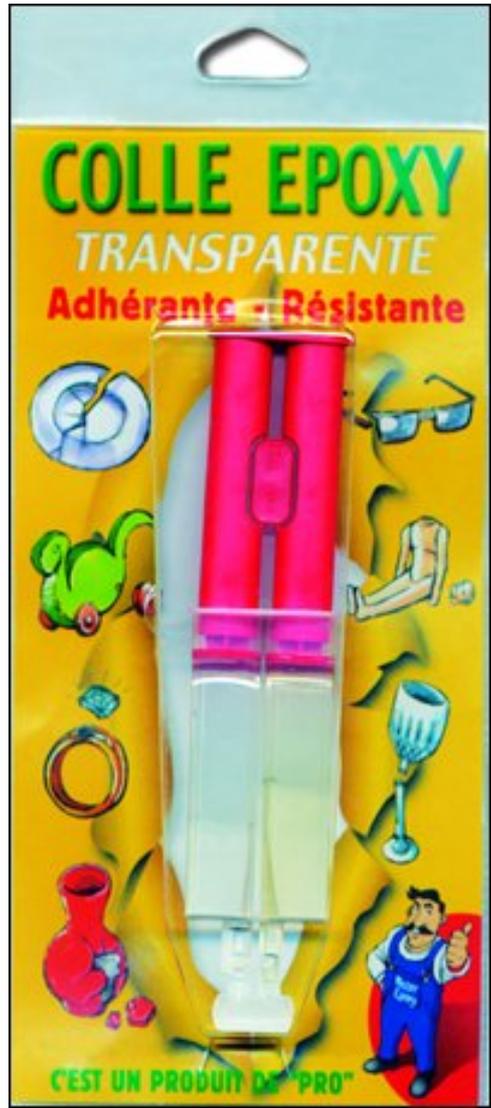




REVÊTEMENT DE SOL EN MORTIER ÉPOXY DANS UNE ENTREPRISE MÉCANIQUE

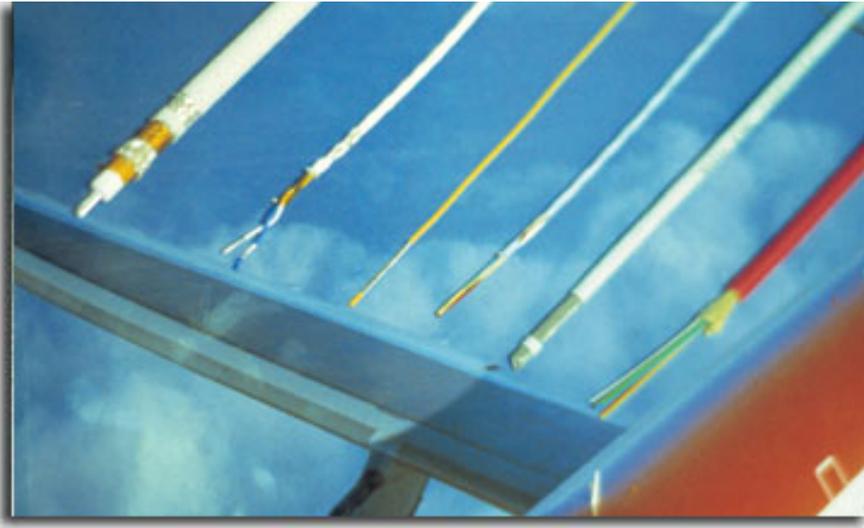
L' époxy entre dans la composition de ciments imperméables.



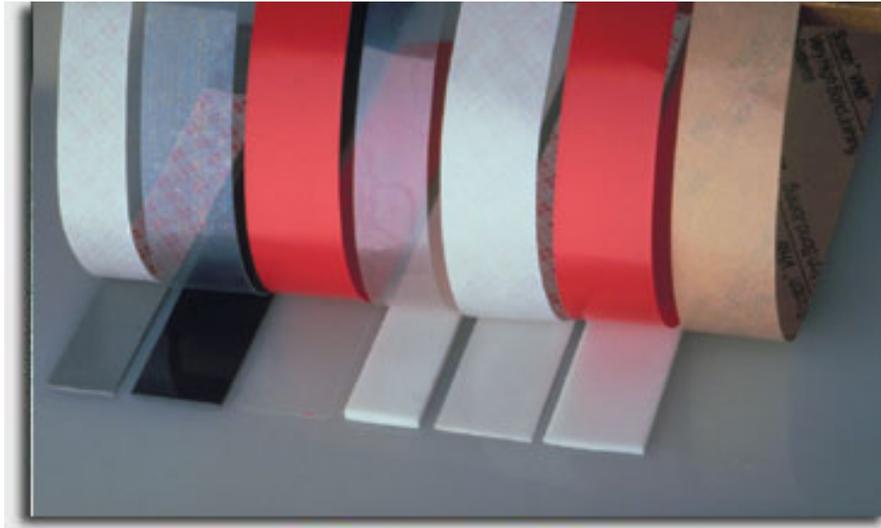




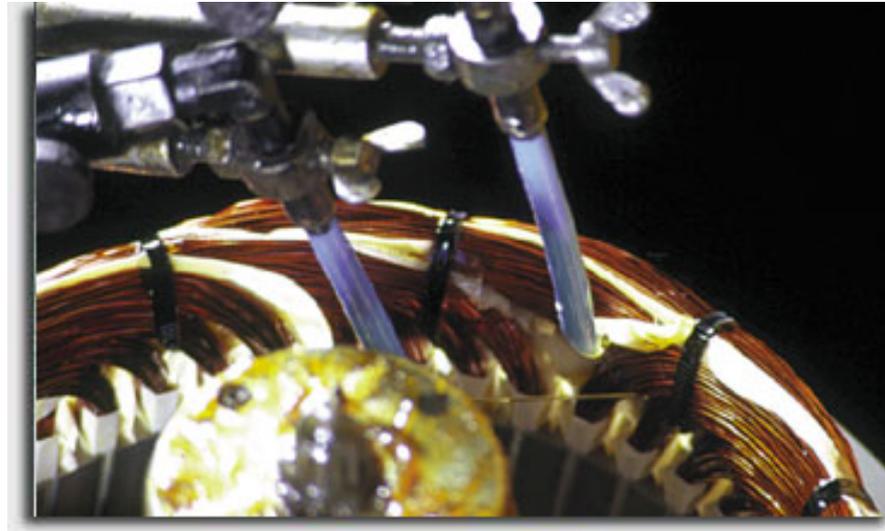
Résine époxy de stratification. Recouvrement sur polystyrène pour surf et planche à voile. Moulage en modélisme. Livrée avec son durcisseur R 614.



Fils /câblages



Ruban adhésif électrique à base époxy

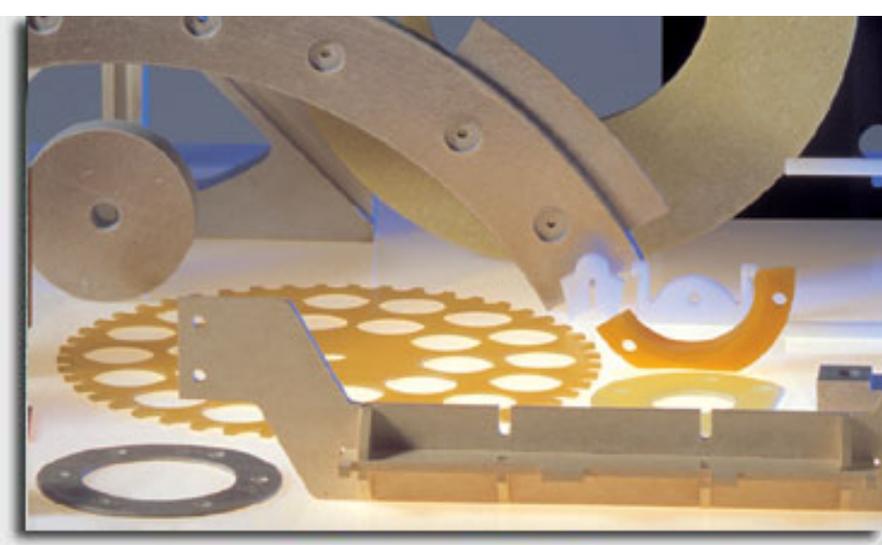


Résine et verni d' imprégnation
=
résistance aux produits chimiques



GAINE EXTRUDÉE « TÉFLON »





PAPIER EN RÉSINE ÉPOXY
=
APPAREILLAGE ÉLECTRONIQUE

L' époxy est le constituant de base de la plupart des circuits imprimés en électronique.



PRÉSENTATION DES RÉSINES ÉPOXYDIQUES

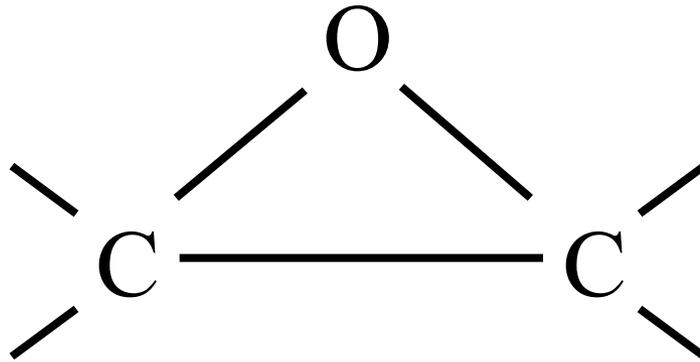
Elles sont livrées sous formes variées:

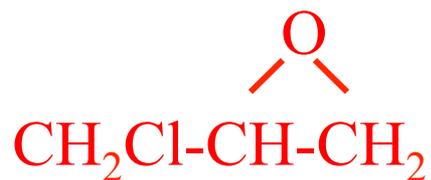
- résines à couler,
- poudres à mouler,
- résines d' imprégnation et de revêtement,
- stratifiés
- colles

COMPOSITION

Il s'agit de macromolécules linéaires résultant de la polycondensation **d' un groupement époxyde** (le plus souvent **l' épichlorhydrine** (qui en représente la forme la plus simple) **avec un diol** (comme le **bisphénol**)

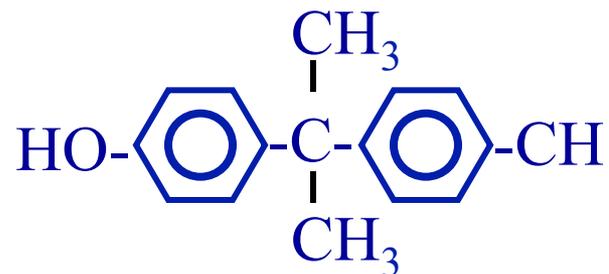
GROUPEMENT ÉPOXY



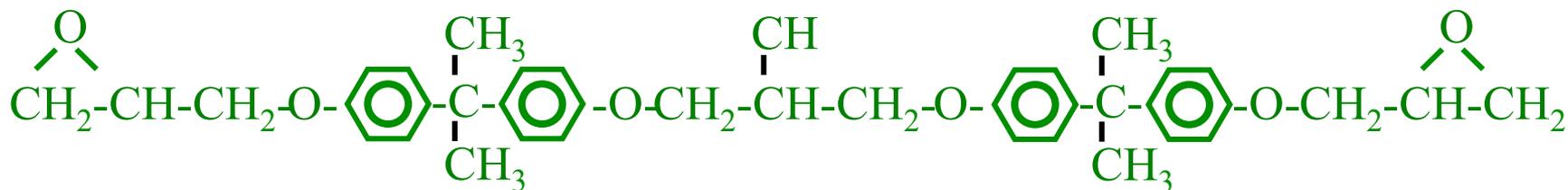


Épichlorhydrine

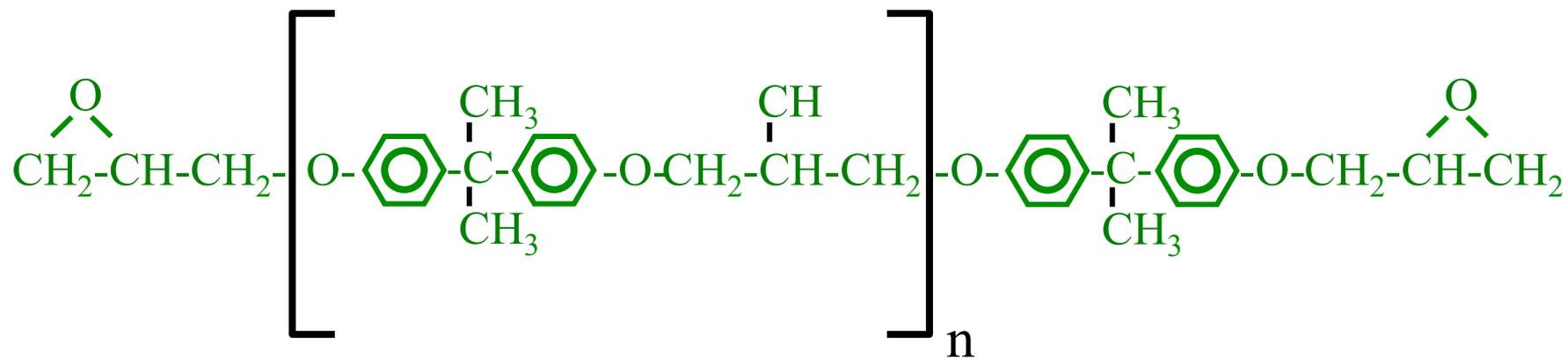
+



Bisphénol



Dyglycidyléther de bisphénol A

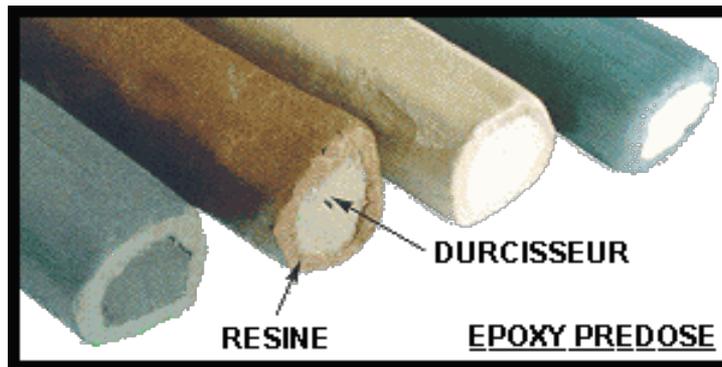


Polymérisation

Un durcisseur ou un catalyseur est ajouté (deuxième composant) permettant la formation d' une molécule tridimensionnelle (s' étendant dans les trois dimensions de l' espace) par création de ponts intermédiaires entre les chaînes linéaires.

La réunion des 2 produits forme un monomère le diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA)

Ce sont des résines thermodurcissables de degré de polycondensation peu élevé qu' il est nécessaire, sauf exception, d' associer à **un durcisseur** pour atteindre le stade thermorigide final, par formation de ponts entre les chaînes linéaires.



RESINE

DURCISSEUR

EPOXY PREDOSE

DURCISSEURS

Le choix du durcisseur est fonction de l'application envisagée et des caractéristiques du produit fini.

Les durcisseurs peuvent agir entre **15 et 200°C**, suivant leur nature chimique.

On les classe habituellement en deux groupes :

➤ Durcisseurs acides

➤ Durcisseurs basiques

Durcisseur acides

À raison de 30 à 150 % du poids de la résine. Ce sont en général des anhydrides d'acides (anhydrides méthyltétrahydrophthalique, endométhylène tétrahydrophthalique, phtalique, hexahydrophthalique, Chlorendique, pyromellitique....)

Durcisseur basiques

À raison de 5 à 100 % du poids de la résine.

Ce sont habituellement:

- des amines aromatiques (agissant généralement à chaud) :
diaminodiphényl métal, phénylène diamine...
- Des amines aliphatiques ou cycloaliphatiques (agissant généralement à température ambiante) triéthylène tétramine, méthylène diamine ...
- Des polyaminoamides
- Des adduits de polyamines aliphatiques (mélanges de résines ayant partiellement réagi et contenant un excès d' amines)

- ❑ Le durcissement peut également être obtenu sous l'action des résines synthétiques telles que phénoplastes et aminoplastes. Dans ce cas il se développe une réaction d'addition conduisant à une résine thermorigide.

- ❑ Certaines résines époxydiques modifiées en particulier celles utilisées dans les **applications électriques**, sont des résines durcies sous l'action de polyanhydrides en présence de catalyseurs spéciaux qui sont généralement des amines tertiaires ou des aminophénols.

- ❑ Le complexe trifluorure de bore/ monoéthylamine est souvent utilisé comme catalyseur latent, c'est à dire stable à froid, associé au durcisseur ainsi que le dicyanoamide dans les) poudres époxydiques pour **peintures**

Polyamines utilisées comme durcisseurs de résines époxy

polyamines aliphatique	éthylènediamine (EDA)
	méthylènedianiline (MDA)
	diéthylènetriamine (DETA)
	triéthylènetétramine (TETA)
	dipropylènetriamine (DPTA)
	tétraéthylènepentamine (TEPA)
	diméthylaminopropylamine (DMAPA)
	diéthylaminopropylamine (DEAPA)
	2,2,4 et 2,4,4-triméthylhexaméthylène-1,6-diamine (TMHDA)
polyamines cycloaliphatiques	isophoronediamine (IPDA)
	N-aminoéthylpiperazine
amines aromatiques	diamino-4,4'-diphénylméthane (DDM)
	diamino-4,4'-diphénylsulfone (DDS)
	4,4'-diamino-3,3'-dichlorodiphénylméthane (MBOCA)
	m-phénylènediamine (MPDA)
	m-xylylènediamine
	tris-(diméthylaminométhyl)phénol (tris-DMP) (catalyseur)
polyaminoamides	basés sur des polyamines aliphatiques ou aromatiques

Anhydrides d'acides

- anhydride phtalique (PA)
- anhydride méthyltétrahydroptalique (MTHPA)
- anhydride méthylhexahydroptalique (MHHPA)
- anhydride dodécénylsuccinique (DDS)
- anhydride hexahydroptalique (HHPA)
- anhydride maléïque (MA)
- ...

LES ADJUVANTS ajoutés aux résines

- 1- Les charges
- 2- Les solvants
- 3- Les diluants réactifs
- 4- Des pigments et colorants (vaste gamme)
- 5- Des plastifiants (certains phtalates)
- 6- Des extendeurs
- 7-Des flexibilisants

Les charges

On peut en ajouter jusqu' à **200% du poids de la résine.**

Ce sont des charges minérales (silice, talc, ardoise, mica, kaolin, graphite, amiante, fibres de verre, charges métalliques, baryte) et, dans certains cas, farine de bois.

Les solvants

Les résines peu polycondensés sont solubles dans les solvants organiques polaires : alcool, cétone, acétates, chloroforme.

On utilise des mélanges de solvants par exemple :

- Acétate de méthylène + acétate d'éthylène + alcool méthylique + toluène
- Diacétone-alcool + toluène + xylène + acétate d'éthylène
- Méthylbutylcétone + méthylisobutylcarbinol + toluène

=>utilisés dans la fabrication des revêtements adhésifs, peintures et vernis à base de polyépoxydes, ainsi que les préimprégnés destinés à la stratification.

Les diluants réactifs

De nombreuses résines polyépoxydes liquides sont additionnées de diluants réactifs le plus souvent monoépoxydés.

Ce sont des éthers ou esters mono ou polyglycidiques à bas poids moléculaires, ...

Exemples de diluants réactifs

éthers glycidyliques :		
}	aliphatiques	éther glycidylique d'allyle (AGE)
		éther diglycidylique du butanediol (BDDGE)
		éther glycidylique de butyle (BGE)
}	cycloaliphatiques	
}	aromatiques	éther glycidylique de crésyle (CGE)
		éther glycidylique de phényle (PGE)
esters glycidyliques :		esters glycidyliques d'acides gras

Les extendeurs

Ce sont des liquides non actifs rajoutés aux polyépoxydes pour abaisser du prix de revient

- huile de pin (pour les résines sans solvants)
- brais de houille ou de pétrole, goudrons pour les revêtements routiers.

Les flexibilisants

Ce sont des liquides réactifs, c' est à dire susceptibles de réagir avec les groupes époxy, qui interviennent dans la réaction conférant une certaine flexibilité et souplesse aux résines.

On utilise des élastomères polysulfurés.

PRINCIPALES PROFESSIONS À RISQUE

Sujets exposés :

- aux peintures (époxy = 1^{re} cause d' allergie) et aux autres revêtements à base d' époxy
- au matériel d' isolation électrique
- à la fabrication d' objets en résine époxy
- aux époxy dans l' industrie électronique
- le secteur de la construction

ASPECTS CLINIQUES

- ECZÉMAS ALLERGIQUES
- DERMATOSES DE CONTACT
- AUTRES DERMATOSES PROFESSIONNELLES
- RHINITES
- ASTHMES
- CANCERS CUTANÉS (imputabilité incertaine)

ASPECT CLINIQUE

- Dermite de contact à type d'eczéma (sont fréquentes et de pathogénie connue).
- Dermite aéroportée
- Hypersensibilité retardée
- Très exceptionnellement une réaction immédiate de type urticaire (DGHEBA) ou au durcisseur

DERMATITE D'IRRITATION DE CONTACT

- Brûlures
- Irritations oculaires avec conjonctivite
- Cutanées (lésions érythémato-squameuses, plus ou moins fissuraires)
- Dermatites aux fibres de verre chez les stratifieurs et le personnel découpant les imprimés

ECZEMA DE CONTACT ALLERGIQUE

Eczéma touche typiquement:

- les doigts
- les espaces interdigitaux
- les poignets
- les avant-bras
- le visage, notamment les paupières

Le contact peut être cutané, manuporté, ou aéroporté, certains composés étant volatils (diluants réactifs, durcisseurs)





AUTRES DERMATOSES PROFESSIONNELLES

- Urticaire de contact
- Lésion sclérodermiforme avec érythème, sclérose cutanée et faiblesse musculaire (poste de polymérisation de la résine)
- Érythème polymorphe
- Dermatite lichénoïde
- Photodermatose
- Leucodermie après eczéma de contact allergique
- Psoriasis atypique après sensibilisation

ENQUÊTE ÉTIOLOGIQUE

- Diagnostic orienté par la clinique et la connaissance du poste de travail
- Confirmé par tests spécifiques épicutanés « plastiques » et produits apportés testés à des concentrations convenables, durcisseurs, catalyseurs...

RAPPELS

- Plus le poids moléculaire est élevé moins la résine est allergisante
- Dans un polymère obtenu, il peut persister 10 à 15 % du monomère, et mêmes des constituants de base

POUVOIR SENSIBILISANT DE LA RÉSINE

Les allergènes sont:

- La résine époxy sous forme de monomère (polymères beaucoup moins) poids moléculaire # [385 à 980].
- D' autres résines sensibilisantes (urée formol ou phénol formol)
- Durcisseurs basiques à base d' amides (triéthylènetétramine) ; amines aromatiques ou aminophénols
- Durcisseurs acides ++ les anhydrides d' acides (anhydride phtalique, par ex.)

DIAGNOSTIC EN MILIEU DE TRAVAIL : « CERTITUDE DIAGNOSTIQUE »

L' éviction doit être souvent totale et la guérison se fait donc souvent au prix d' un de changement de poste de travail (rôle du médecin du travail), voire d' un changement d' emploi.

RÉGLEMENTATION, PRISE EN CHARGE DES MALADIES PROFESSIONNELLES

- **TABLEAU 51** : « les résines époxy et leurs constituants »
- **TABLEAU 49** : rôle des durcisseurs acides (anhydride phtalique), « affections cutanées provoquées par les amines aliphatiques ou alicycliques, ou éthanolamines »
- **TABLEAU 49 bis** « affections respiratoires provoquées par les amines aliphatiques ou alicycliques, ou éthanolamines »
- **T 15, 15 bis** Amines aromatiques ...

MESURES DE PRÉVENTION

Elles ont une portée limitée, qu'elles soient collectives ou individuelles

- Utilisation résine à haut poids moléculaire doit être encouragée
- Information des utilisateurs (mention emballage)
- Hygiène et sensibilisation du personnel (CAT éclaboussures...)
- Circuit fermé/automatisation
- EPI : Gants 4H, spécifiques Époxy