

Résines époxy EP

Présentation du polymère

Les résines époxy sont des résines thermodurcissables dont la réticulation est basée sur les réactions du groupement époxy (oxirane) avec un durcisseur.

Le constituant de base de la résine époxy est un monomère ou prépolymère contenant des groupements époxy. Il est le plus souvent di-fonctionnel comme le Diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA) basé sur la réaction de l'épichlorhydrine avec le bisphénol A. Des résines époxy de fonctionnalité supérieure à deux peuvent également être utilisées pour des applications à hautes performances. Selon leur masse molaire, ces résines non réticulées ont l'aspect de liquides épais ou de solides jaunâtres.

Les durcisseurs sont en général soit :

- Des diamines. Si elles sont aliphatiques, elles réagissent à basse température et donnent un polymère avec une température de transition vitreuse (Tg) relativement basse (<140°C). Si elles sont aromatiques, elles nécessitent une cuisson et donnent des Tg plus élevées.
- Des anhydrides qui réagissent à chaud.

Des catalyseurs peuvent être utilisés pour diminuer les températures de réaction par exemple. Des diluants peuvent être utilisés et certains sont réactifs.

Ces résines ont de bonnes propriétés mécaniques et une bonne adhérence sur de nombreux substrats. Leur résistance chimique est bonne également.

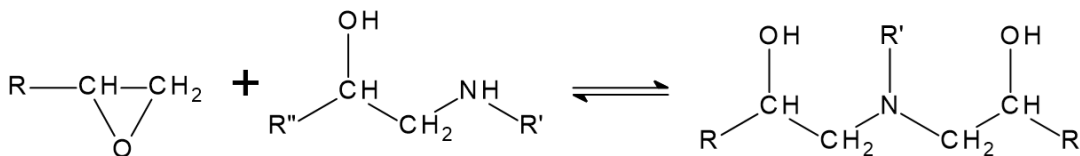
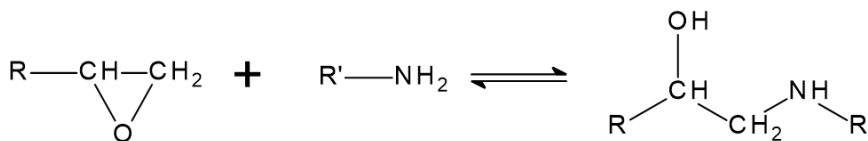
Synonymes

- Epoxy
- Polymères époxydes
- Résines époxydiques

Synthèse

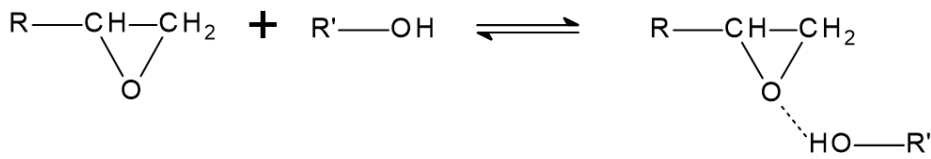
Formule développée n°1

1-Réactions non catalysées avec les amines primaires et secondaires :

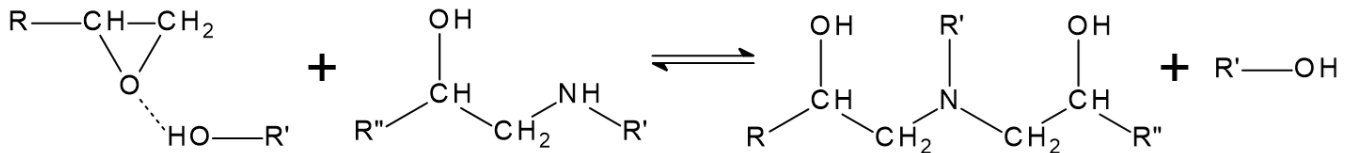
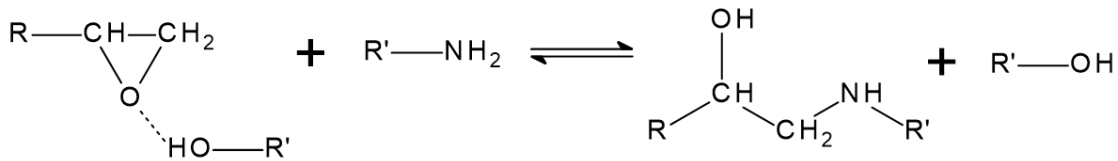


Formule développée n°2

2a-Activation de l'époxyde par liaison hydrogène avec les fonctions hydroxyles pour former un complexe époxy-hydroxyle :



2b-Réactions autocatalysées avec les amines primaires :



Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

Température de transition vitreuse (°C) _____ Elle peut varier fortement entre des valeurs inférieures à 0°C et 250°C selon la concentration en groupements aromatiques et le degré de réticulation.

Solubilité

La solubilité des résines va fortement dépendre de leur degré de réticulation. Si elles sont peu réticulées, elles seront solubles dans les solvants organiques polaires : alcools, cétones, acétates, chloroforme. Des mélanges sont souvent utilisés comme par exemple : acétate de méthyle+acétate d'éthyle+toluène.

Stabilité

Une fois réticulées, elles résistent bien aux solvants organiques ainsi qu'aux acides et bases fortes. Elles peuvent avoir une certaine sensibilité à l'eau, notamment pour celles réticulées avec un anhydride.

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Farine de bois
Charges	Silice
Charges	Talc
Charges	Mica
Charges	Kaolin calciné
Charges	Fibres de verre
Charges	Graphites
Charges	Fibres métalliques
Charges	Fibres de polyéthylène téréphtalate
Charges	Sulfate de baryum
Durcisseurs	Anhydrides d'acides
Durcisseurs	Polyaminoamides
Durcisseurs	Amines aromatiques
Durcisseurs	Amines aliphatiques
Plastifiants	Phtalates
Divers	Polybutadiène carboxylée
Divers	Huile de pin
Divers	Polyéther sulfone

Mise en oeuvre

Utilisation des polymères

Les résines époxy trouvent de nombreuses applications dans l'industrie des vernis et des peintures ainsi que dans les opérations d'imprégnation grâce à leur résistance chimique et leur adhérence sur de nombreux supports. Les systèmes réticulants à température ambiante sont utilisés pour des applications de vernis sur le bois, le métal... Les systèmes nécessitant un chauffage servent de revêtement anti-corrosion, d'émaillage d'appareils électroménagers...

Un autre grand domaine d'utilisation des résines époxy est les adhésifs. Grâce à leur fort pouvoir adhérent, elles collent sur tous types de support. Les colles se présentent soit en mono-composant pour durcissement à chaud, soit en bi-composant pour durcissement à froid.

Enfin elles sont aussi très employées pour fabriquer des matériaux composites à base de fibres de carbone, de verre, de polyamide aromatique... Ces composites servent ensuite dans l'aéronautique ou des applications de haute technicité (tube d'exploitation pétrolière...).

Solvants intervenant dans les procédés

De nombreuses résines époxy liquides sont additionnées de diluants réactifs, le plus souvent monoépoxydés, qui participent aussi à la réticulation. Ce sont en général, des éthers ou esters mono ou polyglycidiques de basse masse molaire, ajoutés lors du durcissement et qui participent partiellement ou intégralement à la réaction : butylglycidyléther, crésylglycidyléther, phénylglycidyléther, diglycidyl éther de butanediol (DGEBD)...

Les mises en solution de résines sont effectuées pour fabriquer les revêtements, adhésifs, peintures et vernis à base de polyépoxydes, ainsi que les préimprégnés destinés à la stratification.

Procédés mis en oeuvre

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Coulée	130-200	Les résines faiblement polycondensées se présentent sous la forme de liquides visqueux ou de solides. Le durcisseur est ajouté à la résine liquide ou bien à la résine préalablement fondue vers 130-140 °C. Le durcissement s'effectue ensuite dans un moule soit à froid, soit à chaud jusqu'à 200 °C. On obtient des pièces de forte épaisseur.
Compression	140-220	Ce procédé est utilisé pour l'obtention de matériaux renforcés à partir de granulés de polyépoxydes modifiés et chargés

transfert		notamment de fibres de verre. Le durcissement s'effectue à des températures allant de 140 à 220 °C sous l'action de la pression.
Injection	150-220	Cette technique est utilisée pour mouler les pièces en résine époxy. Les températures sont de l'ordre de 150-220 °C.
Frittage	150-180	Un mélange de résine finement broyée, de charges et de durcisseur est pulvérisé au pistolet électrostatique ou appliqué par immersion d'une pièce chaude dans un lit fluidisé. Le durcissement final s'opère par cuisson à l'étuve à 150-180 °C.
Imprégnation		Ce sont soit des résines époxy contenant un durcisseur agissant à chaud, soit des résines contenant un accélérateur, auxquelles on ajoute le durcisseur agissant à froid avant l'emploi. Des polyépoxydes modifiés peuvent également être employés.
Stratification		Les supports (renforts) sont à base de fibres, tissus de verre, papier, coton, carbone, aramide ou basalte, etc., et sous différentes formes : fils, tissus, non-tissés, orientés etc. Ils sont imprégnés d'une solution de résine et de durcisseur par différentes techniques. La cuisson s'effectue à chaud. Il existe des systèmes qui durcissent à froid. Les matériaux préimprégnés et pré-géllifiés peuvent être moulés à la presse. Il existe d'autres procédés de stratification, dont l'un consiste à effectuer la projection simultanée de résine et de fibres de verre, même technique que pour les polyesters stratifiés.

Risques chimiques

Risques spécifiques liés au polymère

La mise en œuvre des résines époxy présente des risques divers. En particulier, elle peut donner lieu à l'apparition de réactions d'irritation et de sensibilisation de la peau relativement fréquentes. Les phénomènes d'irritation sont provoqués par les résines, les durcisseurs et/ou les solvants. Les réactions de sensibilisation se manifestent comme des allergies envers la résine, envers le durcisseur, envers la résine et le durcisseur ou envers d'autres constituants : les diluants réactifs, les résines formophénoliques notamment. Les lésions sont localisées le plus souvent au visage, aux mains et aux avant-bras. Des troubles respiratoires beaucoup plus rares peuvent également être observés.

a) Résines :

Les résines époxy solides à base de bisphénol A (FT-279¹) ne sont pas irritantes et pratiquement pas sensibilisantes.

¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_279

Les résines liquides non modifiées, semi solides ou solides en solutions, les résines à base de novolacs liquides et les résines aliphatiques sont plus ou moins irritantes pour la peau et peuvent être sensibilisantes. En règle générale, le pouvoir irritant et sensibilisant diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. Les résines époxy de poids moléculaire inférieur à 700 g/mol sont des produits classés très irritants pour les yeux, irritants pour la peau et sensibilisants cutanés par le règlement CLP.

Les résines liquides modifiées c'est à dire contenant des abaisseurs de viscosité de type éthers glycidiques sont plus irritantes et peuvent être fortement sensibilisantes. Les résines comme les éthers glycidiques peuvent contenir des traces d'épichlorhydrine (FT-187²).

² https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_187

Certaines résines cycloaliphatiques ont été à l'origine de cancers chez l'animal. Cependant, l'action mutagène et/ou cancérogène des époxy chez l'homme n'est pas démontrée.

b) Durcisseurs :

Les durcisseurs agissent surtout par contact direct au moment de leur incorporation à la résine et lors de la manipulation du mélange « résine + durcisseur ». Les souillures des outils, des postes de travail et l'ébavurage des pièces coulées peuvent également être sources d'exposition.

— amines : ce sont des composés basiques, facilement absorbés par la peau. Elles ont une action irritante et sensibilisante. Parmi les amines aliphatiques, la triéthylènetétramine, corrosive et sensibilisante, peut avoir une action nocive sur le foie. Les amines aromatiques peuvent provoquer des irritations, des troubles sanguins et pour certaines, des cancers. Le 4,4'-diaminodiphénylméthane (FT-218³) est, en particulier, un poison du foie ; ces amines sont à proscrire ;

³ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_218

— anhydrides : ce sont également des irritants et des sensibilisants mais leur action est moins marquée que celle des amines ;

— résines synthétiques (phénoplastes et aminoplastes) : ajoutées comme modificateur de la résine époxy, elles peuvent apporter leur propres dangers (voir fiches correspondantes) ;

— les aminophénols : ils sont utilisés comme catalyseurs de certaines résines époxy modifiées ; ils peuvent également être irritants et allergisants.

c) *Diluants réactifs* : Les éthers glycidiques sont, à des degrés variables, irritants et sensibilisants pour la peau ; leurs vapeurs sont irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. De plus, ils peuvent contenir un peu plus d'épichlorhydrine (F-187) résiduelle que les résines elles-mêmes. Leur pouvoir sensibilisant est d'autant plus important que le poids moléculaire est bas.

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

Lors du durcissement à chaud (température pouvant atteindre 240 °C) il peut y avoir des dégagements des constituants volatils des résines ou des durcisseurs : éthers glycidiques, amines, triéthylènetétramine notamment. Leurs vapeurs sont irritantes pour les voies respiratoires et parfois sensibilisantes, comme indiqué au paragraphe précédent. Au cours du durcissement à chaud obtenu par le complexe trifluorure de bore-monoéthylamine, des gaz fluorés toxiques et corrosifs se dégagent malgré le faible pourcentage de fluorures.

La dégradation thermique des résines ne commence réellement qu'à partir de 250 °C et même vers 350 °C pour certaines résines durcies.

Les principaux produits dégagés lors de la pyrolyse sont du monoxyde de carbone (FT-47⁴), du dioxyde de carbone (FT-238⁵), des hydrocarbures aliphatiques (méthane, éthylène...), des hydrocarbures aromatiques légers (toluène (FT-74⁶)...), de petites quantités d'aldéhydes (formaldéhyde...). Des produits azotés (ammoniac (FT-16⁷), amines, acide cyanhydrique (FT-4⁸)) peuvent également se dégager dans le cas de résines durcies avec des amines.

⁴ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47

⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238

⁶ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_74

⁷ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_16

⁸ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_4

Risques en cas d'incendie / explosion

Combustible _____ oui

Descriptif :

Les résines époxy, bien que difficilement inflammables, peuvent brûler assez facilement en dégageant en plus des gaz, des fumées noires de carbone. La manipulation des résines en poudre notamment lors de l'application des revêtements comporte des dangers d'explosion, comme pour toutes les poussières organiques combustibles.

Risques associés aux additifs

Silice :

La silice amorphe n'a pas d'effet spécifique sur la santé. En revanche la silice cristalline peut provoquer la silicose et joue également un rôle certain dans le développement de cancers pulmonaires.

Talc :

Le talc est susceptible de contenir des quantités de silice cristalline, pouvant provoquer la silicose et jouant également un rôle dans le développement de cancers pulmonaires.

Kaolin calciné :

Le kaolin est susceptible de contenir des quantités variables de silice cristalline, pouvant provoquer la silicose et jouant également un rôle certain dans le développement de cancers pulmonaires.

Fibres de verre :

Danger d'irritation de la peau et des voies respiratoires, notamment au moment de leur incorporation dans les résines.

Farine de bois :

La farine de bois présente les mêmes risques que les poussières de bois. À court terme, elles sont susceptibles de provoquer des irritations ou des allergies de l'appareil respiratoire (rhinite ou asthme). À plus long terme, le dépôt répété de poussières dans les voies respiratoires supérieures peut provoquer un cancer des sinus de la face. Les poussières les plus fines atteignent les bronches et les alvéoles pulmonaires et sont à l'origine de lésions définitives graves comme les fibroses pulmonaires. L'exposition de la peau aux poussières de bois peut également entraîner des eczéma de contact sur les mains, les avant-bras, le visage, les cuisses. Ces poussières peuvent également provoquer des conjonctivites.

Phtalates :

La toxicité des phtalates varie de "non classé" jusqu'à "toxique pour la reproduction" selon le type de phtalate utilisé. Certains phtalates comme le Phtalate de Diisobutyle (DIBP), Phtalate de Dibutyle (DBP) ou le phtalate de bis-2-éthylhexyle (DEHP) sont classés comme toxique pour la reproduction de catégorie 1B par le règlement CLP.

Bibliographie générale

- 1 | TROTIGNON JP, VERDU J, DOBRACZYNSKI A, PIPERAUD M. Matières plastiques. Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation. Nathan 2 éd., 2006. 231 p.
- 2 | CARREGA M. - Aide mémoire. Matières plastiques. Dunod 2 ed., 2009. 247 p.
- 3 | Plastiques et composites, Techniques de l'Ingénieur, T1100
- 4 | HARRIS RL, BINGHAM E, CORHSEN B, POWELL CH. - Patty's industrial hygiene and toxicology. CD-ROM. John Wiley and Sons, 5e édition, 2005. mult. p.
- 5 | Matières plastiques. Résines époxydes. Cahiers de médecine interprofessionnelle. 1983, vol. 23, n° 91, pp. 15
- 6 | LACHAPPELLE JM. - Eczéma professionnels. Revue du praticien. 1998, vol. 48, n° 9, pp. 963-966
- 7 | FOUSSEREAU J, CAVELIER C. - Les dermatites de contact par irritation et par allergie aux constituants de matières plastiques. Documents pour le médecin du travail. 1992, vol. 2e trim., n° 50, pp. 261-291
- 8 | - Fiches toxicologiques, INRS. Disponible sur www.inrs.fr.
- 9 | MERCIER J-P, MARECHAL E. - Chimie des polymères. Synthèse, réactions, dégradations. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996. 466 p.
- 10 | CONSO F. - *Cancers de la vessie d'origine professionnelle*. Revue du praticien. 2004, vol. 54, n° 15, pp. 1665-1670.
- 11 | HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Company, 1982. 191 p.
- 12 | Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.

- 13 | VOVELLE C, DELFAU JL. - Combustion des plastiques. Techniques de l'Ingénieur, AM3170, 2007. 25 p.
- 14 | NANCEY de S. - Matériaux de synthèse et sécurité incendie. Les règles de mise en oeuvre et de maintenance. Maintenance et entreprise. 1996, vol. n° 491, pp. 42-45
- 15 | Evaluer l'exposition des salariés lors de la mise en oeuvre de résines époxydiques, Documents pour le Médecin du Travail, n°125, 1er trimestre 2011, P49-60.
- 16 | Dermatoses professionnelles aux résines époxy, Documents pour le Médecin du Travail, n°91, 3ème trimestre 2002, P297-306
- 17 | Allergie respiratoire professionnelle aux anhydrides d'acide, Documents pour le Médecin du Travail, n°101, 1er trimestre 2005, P79-87
- 18 | Produits de dégradation thermique des matières plastiques. INRS, ND2097, Hygiène et sécurité du travail - n°174, 1er trimestre 1999.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
Résine epoxy V-01	Décembre 2023	Création