

Annexe 1:

CARACTERISATION CHIMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDES COMMERCIAUX ETUDIES: MODES OPERATOIRES UTILISES

➤ *Détermination de l'indice d'époxyde (norme NF P 18-812)*

- 1/ Dans un bécher, peser une masse m (comprise entre 1 et 3 g) de résine à analyser à $\pm 0,2$ mg.
- 2/ Ajouter 25 mL de dioxanne, puis recouvrir d'un verre de montre et placer sur l'agitateur magnétique. Maintenir l'agitation jusqu'à dissolution totale de la partie organique de l'échantillon.
- 3/ Ajouter ensuite 10 mL (mesurés à la pipette) d'une solution d'acide chlorhydrique normale (1 mol.L^{-1}) et agiter pendant 4 heures.
- 4/ Ajouter enfin 50 mL d'acétone, 35 mL d'eau distillée et 2 mL d'une solution d'acide nitrique à 4 mol.L^{-1} .
- 5/ Plonger les électrodes d'un pH-mètre-millivoltmètre dans la solution obtenue et effectuer son titrage en versant une solution de nitrate d'argent à 1 mol.L^{-1} à l'aide d'une burette. On note V le volume versé au point d'équivalence.
- 6/ Simultanément, effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, en notant V_0 le volume au point d'équivalence.

L'indice d'époxyde IE (en mol.kg^{-1}) est calculé à l'aide de la formule :

$$IE = \frac{(V_0 - V) \cdot C}{m} \quad (\text{A1-1})$$

où:

V (mL) est le volume de solution titrée au point d'équivalence pour l'essai,
 V_0 (mL) est le volume de solution titrée au point d'équivalence pour l'essai à blanc,
 C (mol.L^{-1}) est la concentration de la solution de nitrate d'argent utilisée pour le titrage,
 m (g) est la masse de la prise d'essai.

➤ *Dosage des fonctions amines par l'indice de basicité totale (norme NF P 18-813)*

• **Préparation des solutions**

Solution d'acide perchlorique à 0,1 mol.L⁻¹

- Dans une fiole jaugée de 1000 mL, peser 15,5 g ± 0,1 g d'acide perchlorique à 65%, puis ajouter ensuite lentement 40,0 g ± 0,1 g d'anhydride acétique en refroidissant la fiole dans un bain de glace pilée.
- Refroidir jusqu'à 20°C ± 1°C avant de compléter au trait de jauge à l'acide acétique.

Solution de carbonate de sodium

- Peser une masse m_1 d'environ 5,3 g à 0,1 mg près de carbonate de sodium séché à 200°C pendant 2 heures, dans un bécher de 250 mL.
- Ajouter avec précaution de l'acide acétique jusqu'à la fin de la réaction, avant de transvaser dans une fiole jaugée de 1000 mL en rinçant soigneusement le bécher avec de l'acide acétique et de compléter au trait de jauge avec l'acide acétique.

• **Titration de la solution d'acide perchlorique**

- Introduire, à l'aide d'une pipette de précision, 10 mL de la solution de carbonate de sodium dans un bécher de 100 mL, puis ajouter 50 mL d'acide acétique.
- Plonger l'électrode combinée (électrode combinée verre – Ag/AgCl, ou verre – Hg/Hg₂Cl₂ = au calomel) dans la solution et la neutraliser en versant la solution d'acide perchlorique à l'aide d'une burette. On note V_1 le volume versé au point d'équivalence.
- Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions avec 50 mL d'acide acétique. On note V_0 le volume versé au point d'équivalence.

• **Mode opératoire**

- 1/ Peser à 0,1 g près une masse m d'environ 250 mg de produit dans un bécher de 100 mL (cette prise d'essai est fonction de la basicité du produit et peut être modifiée).
- 2/ Dissoudre, à l'aide d'un agitateur magnétique, cette prise d'essai dans 50 mL du mélange (81 mL d'acide acétique + 12 mL d'acétone ou de méthylisobutylcétone).
- 3/ Plonger l'électrode combinée dans la solution d'essai et la neutraliser en versant la solution d'acide perchlorique à l'aide d'une burette. On note V le volume versé au point d'équivalence.

La normalité de la solution titrante d'acide perchlorique N est calculée selon la formule :

$$N = \frac{1}{(V_1 - V_0)} \cdot \frac{m_1}{5,3} \quad (\text{A1-2})$$

où:

V_1 (mL) est le volume de solution d'acide perchlorique versé au point d'équivalence lors du dosage de la solution de carbonate de sodium,
 V_0 (mL) est le volume de solution d'acide perchlorique versé au point d'équivalence lors de l'essai à blanc,
 m_1 (g) est la masse de carbonate de sodium ayant servi à préparer la solution de carbonate de sodium.

L'indice de basicité IA (en mol.kg⁻¹) est calculé à l'aide de la formule :

$$IA = \frac{(V_0 - V) \cdot N}{m} \quad (\text{A1-3})$$

où:

V (mL) est le volume de solution d'acide perchlorique versé au point d'équivalence lors du dosage de la solution d'essai,
 V_0 (mL) est le volume de solution d'acide perchlorique versé au point d'équivalence lors de l'essai à blanc,
N est la normalité de la solution d'acide perchlorique calculée selon la formule précédente,
m (g) est la masse de la prise d'essai.

➤ *Détermination des teneurs en liant et en matières pulvérulentes (norme NF T 30-074)*

• Séparation des phases par centrifugation

- 1/ Repérer chaque tube à centrifuger (tubes à centrifuger de 50 cm³) et les peser à 1 mg près en notant m_1 la masse de chaque tube. Introduire dans chacun des tubes une prise d'essai d'environ 10 g et les peser à nouveau. On note m_2 la masse du tube contenant le produit.
- 2/ Introduire le liquide d'extraction (méthyléthylcétone) dans chacun des tubes et homogénéiser soigneusement le mélange à l'aide d'un agitateur. Puis rincer l'agitateur avec le liquide d'extraction et remplir chaque tube environ aux 2/3 de sa capacité avec le liquide d'extraction.
- 3/ Laisser reposer pendant 15 mn.
- 4/ Equilibrer les tubes à centrifuger diamétralement opposés, et centrifuger à la vitesse spécifiée (entre 10000 et 15000 tr/mn) pendant 30 mn.
- 5/ Après la centrifugation, le liquide surnageant doit être de couleur claire. Si celui-ci reste opaque en raison d'une mauvaise séparation, recommencer la

centrifugation en augmentant la vitesse. Il faut généralement au moins trois centrifugations successives pour obtenir la séparation complète des phases.

- 6/ Recueillir le liquide surnageant dans une fiole, boucher hermétiquement et conserver.
- 7/ Renouveler la centrifugation après avoir remis le culot en suspension à l'aide du liquide d'extraction. Effectuer au moins trois centrifugations et rassembler le liquide surnageant dans la même fiole en vue de la détermination de la teneur en liant.
- 8/ Terminer les opérations précédentes par une extraction à l'éther éthylique et le recueillir le liquide dans la fiole d'extraction. V_1 (cm^3) le volume total du liquide d'extraction.

Essai de contrôle :

Pour vérifier que la séparation du liant et des matières pulvérulentes est effective, on procède de la façon suivante:

- Prélever, après la dernière centrifugation, environ 5 cm^3 du liquide clair surnageant et le verser dans une capsule.
- Evaporer le solvant au bain de sable et vérifier l'absence de résidu. En cas de présence d'un résidu, reprendre les opérations de centrifugation en modifiant, si nécessaire, la composition du mélange d'extraction utilisé.

• **Détermination des matières pulvérulentes**

- 1/ Eliminer partiellement les solvants d'extraction en chauffant au bain-marie les tubes à centrifuger contenant les culots obtenus après la dernière centrifugation.
- 2/ Placer ensuite les tubes dans une étuve réglée à $105-110^\circ\text{C}$ ou dans une étuve à vide réglée à 60°C jusqu'à dessiccation complète des matières pulvérulentes (c'est-à-dire jusqu'à masse constante).
- 3/ Laisser refroidir ces tubes dans un dessiccateur jusqu'à la température ambiante et peser chacun d'eux à 1 mg près. On note m_3 la masse de chaque tube contenant le culot de matières pulvérulentes.

La teneur en matières pulvérulentes MP (pourcentage en masse de produit testé) est calculée par l'expression suivante :

$$\text{MP} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (\text{A1-4})$$

où:

m_1 (g) est la masse du tube à centrifuger vide,

m_2 (g) est la masse du tube à centrifuger contenant la prise d'essai,

m_3 (g) est la masse du tube à centrifuger contenant le culot de matières pulvérulentes.

On effectue généralement une moyenne arithmétique sur 4 tubes à centrifuger.

• Détermination de la teneur en liant

- 1/ Prélever une partie aliquote V_2 (cm³) du liquide recueilli après extraction de manière à obtenir environ 1 à 3 g de liant en fin d'opération. Si le volume de cette partie aliquote est trop important, le réduire d'environ 2/3 par évaporation partielle (utiliser par exemple un évaporateur rotatif).
- 2/ Transvaser le liquide d'extraction résiduel dans une capsule anti-grimpante, préalablement pesée (soit m_4 sa masse déterminée à 1 mg près).
- 3/ Rincer le récipient avec le solvant d'extraction et transvaser le liquide de rinçage dans la capsule.
- 4/ Placer la capsule dans une étuve en s'assurant que les vapeurs soient dégagées vers l'extérieur ou sous hotte bien ventilée.
- 5/ Après évaporation de la partie volatile, placer la capsule dans l'étuve à vide (16 à 33 mbar environ) réglée à 85°C \pm 2°C et établir le vide progressivement de manière à prévenir les risques de projection.
- 6/ Poursuivre la dessiccation jusqu'à masse constante, c'est-à-dire lorsque la différence entre deux pesées successives est inférieure à 0,1% de la masse du résidu. Veiller à refroidir la capsule dans un dessiccateur avant chaque pesée. On note m_5 la masse de la capsule et du résidu ainsi déterminé.

La masse de la prise d'essai M_2 (g) correspondant à la partie aliquote est donnée par la relation :

$$M_2 = \frac{M_1 \times V_2}{V_1} \quad (\text{A1-5})$$

où:

M_1 (g) est la masse totale de la prise d'essai, c'est-à-dire la somme des masses de produit introduit dans chaque tube à centrifuger,

V_1 (cm³) est le volume total du liquide d'extraction recueilli au cours des opérations successives de centrifugation,

V_2 (cm³) est le volume total de la partie aliquote prélevée.

La teneur en liant ML (pourcentage en masse de produit testé) est calculée suivant :

$$ML = \frac{m_5 - m_4}{M_2} \times 100 \quad (\text{A1-6})$$

où:

m_4 (g) est la masse de la capsule vide,

m_5 (g) est la masse de la capsule contenant le résidu,

M_2 (g) est la masse correspondant à la partie aliquote.

➤ *Détermination de l'extrait sec conventionnel (norme NF T 30-013)*

Le mode opératoire suivant est répété sur trois prises d'essai distinctes, d'environ 1 g chacune.

- 1/ Peser la capsule : masse m_0 (dimensions de la capsule en aluminium : diamètre intérieur de 60 mm pour une hauteur de 20 mm).
- 2/ Placer la prise d'essai dans la capsule et peser : masse m_1 .
- 3/ Porter la capsule à l'étuve maintenue à la température de $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- 4/ Retirer la capsule de l'étuve après 3 heures et laisser refroidir dans un dessiccateur. Peser : masse m_2 .

L'extrait sec conventionnel E_{sc} (pourcentage de la masse de la prise d'essai), à la température de séchage utilisée, est calculé de la façon suivante :

$$E_{sc}(105) = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (\text{A1-7})$$

où:

- m_0 (g) est la masse de la capsule vide,
- m_1 (g) est la masse de la capsule avec la prise d'essai,
- m_2 (g) est la masse de la capsule avec l'extrait sec après 3 heures d'étuve à 105°C .

Le résultat exprimé est la moyenne arithmétique des déterminations des trois prises d'essai.

➤ *Détermination de la perte au feu à $+450^\circ\text{C}$ et de la teneur en cendres à $+950^\circ\text{C}$ (norme NF P 18-807)*

L'essai est réalisé en double, sur deux prises distinctes.

- 1/ Calculer la valeur de la prise d'essai de telle sorte que la masse de cendres obtenue soit comprise entre 10 et 50 mg.
- 2/ Calciner au four à moufle à $+950^\circ\text{C}$ le creuset en porcelaine vide (capacité de 100 mL) pendant 30 mn, le retirer et le mettre à refroidir dans le dessiccateur. Peser le creuset : masse m_1 .
- 3/ Introduire la prise d'essai dans le creuset et peser : l'ensemble a une masse m_2 . Répartir la prise d'essai aussi uniformément que possible dans le creuset.
- 4/ Introduire ensuite le creuset dans le four à moufle porté à $+450^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Laisser au four pendant 2 heures puis retirer le creuset du four et le laisser refroidir dans le dessiccateur. Peser la masse du creuset : m_3 .
- 5/ Remettre alors le creuset dans le four à moufle porté à $+950^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$. Laisser au four pendant 2 heures puis retirer le creuset du four et le laisser refroidir dans le dessiccateur. Peser la masse du creuset : m_4 .

Les résultats s'expriment en pourcentage de la masse initiale de la prise d'essai au moyen des expressions suivantes :

- Pour la perte au feu à +450°C :

$$\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (\text{A1-8})$$

- Pour la teneur en cendres à +950°C :

$$\frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (\text{A1-9})$$

où:

m_1 (g) est la masse du creuset en porcelaine vide,

m_2 (g) est la masse du creuset en porcelaine avec la prise d'essai,

m_3 (g) est la masse du creuset en porcelaine avec le résidu après chauffage à +450°C pendant 2 heures,

m_4 (g) est la masse du creuset en porcelaine avec les cendres après chauffage à +950°C pendant 2 heures.

Le résultat exprimé est la moyenne arithmétique des déterminations des deux prises d'essai. Si les résultats des deux prises d'essai de chaque détermination présentent un écart, en valeur relative, supérieure à 10%, procéder à une nouvelle série d'essais.