

ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA MELAMINE VIS A VIS DES GROUPEMENTS *O*- ET *N*-EPOXYDES

MARIE-FLORENCE GRENIER-LOUSTALOT, MARIE-PIERRE BENTE et PHILIPPE GRENIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique, CNRS URA 474-GDR 966, Helioparc, Pau-Pyrénées,
2, rue du président Angot, 64000 Pau, France

(Reçu le 23 décembre 1991)

Résumé—Nous avons étudié la réactivité des groupements *O*- et *N*-époxyde vis à vis de la mélamine à l'état fondu par RMN ^{13}C , DSC et IRFT dans la gamme de température 150–300°C. A partir des résultats obtenus sur composés modèles un mécanisme est proposé. Ces résultats nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes de polymérisation des systèmes époxyde–dicyandiamide déjà étudiés dans un précédent travail. Le mécanisme DICY–époxyde débute par des réactions d'allongement de chaîne, la cyanamide se transforme en dicyandiamide jusqu'à 207°C, au dessus les oligomères polymérisent avec formation de cycles isomélamine et mélamine.

1. INTRODUCTION

Dans un précédent travail sur la réactivité du dicyandiamide (DICY) vis à vis des groupements *O*- et *N*-époxydes à l'état fondu, nous avons identifié après séparation chromatographique un des produits formés au cours du traitement thermique (5 hr à 170°C) comme étant un cycle mélamine substitué [1].

Afin de bien contrôler toutes les réactions présentes lors de l'étude des systèmes époxy–DICY, nous avons dans ce travail entrepris l'étude des différentes étapes mises en jeu pour obtenir le cycle mélamine en étudiant:

- 1°. le mécanisme réactionnel de réarrangement du DICY en mélamine dans la gamme de température 150–350°C en absence de prépolymère époxyde;
- 2°. les différents produits de réaction obtenus dans la même gamme de température au cours de réaction de polyaddition amines primaire et secondaire (mélamine)–époxyde.

Ces deux étapes ont été étudiées à partir de deux composés modèles *O*- et *N*-époxydes: le phényl glycidyl éther (PGE) et la *N,N*-méthyl glycidyl aniline (NNMGA), prépolymères époxydes que nous avons déjà utilisés dans nos précédents travaux [1, 3, 4].

Les résultats collectés par IRFT, DSC, RMN ^1H et ^{13}C sont concordants et permettent de proposer un mécanisme réactionnel non prévu dans la littérature. On trouvera ci-après les résultats.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Produits

Le PGE est un produit commercial (Fluka), Il a été distillé avant utilisation.

La NNMGA a été synthétisée suivant le mode opératoire décrit dans la littérature [5].

La mélamine est un produit commercial (Aldrich).

Le DICY est un produit commercial (Fluka). Il a été utilisé sans purification préalable.

2.2. Techniques expérimentales

2.2.1. Spectroscopie d'absorption dans l'i.r. par transformée de Fourier (IRFT). L'enregistrement des spectres a été fait à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS 45 dans les conditions suivantes: nombre d'accumulations = 32; largeur spectrale: 4000–400 cm^{-1} ; résolution du signal = 2 cm^{-1} ; traitement du signal (apodization triangulaire).

Les échantillons ont été préparés soit sous forme de films (faces NaCl) soit à l'état solide sous forme de pastilles KBr.

2.2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN). Les spectres RMN ^{13}C et ^1H haute résolution dans les liquides ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Brüker AM 400 dans les conditions suivantes: angle d'impulsion 90° (7 μsec ^1H ; 4,2 μsec ^{13}C); résolution digitale: 0.122 Hz/pt (^1H) et 0,375 Hz/pt (^{13}C) correspondant à une largeur spectrale de 4000 Hz (^1H) et 20000 Hz (^{13}C) pour un espace mémoire de 64 K (^1H) et 128 K (^{13}C).

Les déplacements chimiques sont donnés à partir du tétraméthylsilane (TMS).

2.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les thermogrammes présentés ont été enregistrés sur un appareil SETARAM 111G soit en programmation de température (5°C/min, de 40 à 280° pour les systèmes PGE/mélamine, de 40 à 350°C pour les systèmes NNMGA/mélamine), soit en isotherme (de 170 à 240°C).

3. ANALYSE DES RESULTATS

3.1. Etude de la transformation du DICY

Le dérivé aminé utilisé dans cette étude (DICY) peut réagir sur lui-même dès sa fusion (207–208°C) pour donner la mélamine comme montré par l'analyse IRFT du produit obtenu après calorimétrie différentielle à balayage lors d'un précédent travail [1] (Tableau 1).

Les résultats de la littérature [2] pour le réarrangement DICY→mélamine sont représentés sur la Fig. 1. Lors du chauffage d'une molécule de DICY, il y a dégagement d'une molécule de cyanamide NH_2CN qui par réaction avec un molécule de DICY donne lieu à la formation du trimère cyclisé mélamine.

Or lors d'un précédent travail sur la réactivité de la cyanamide vis à vis de groupements *O*- et *N*-époxydes [3], nous avons montré à partir d'une étude

Tableau 1. Fréquences de vibration en IRFT au temps zéro de la cyanamide, du DICY et de la mélamine

Cyanamide	DICY	Mélamine	Attributions
	3428	3467	
3319	3379	3418	ν_s NH ₂
3246	3334	3334	
	3238		
	3186	3186	ν_a NH ₂
3105	3150	3129	
2253	2204		ν C \equiv N
2219	2162		
1568	1663	1653	δ NH ₂
	1632	1630	
	1578	1578	ν C=N
	1572		
		1554	ν C—N
	1508	1469	
		1438	
	1256		
	1080	1030	
	928		
		814	
	720		
	668		

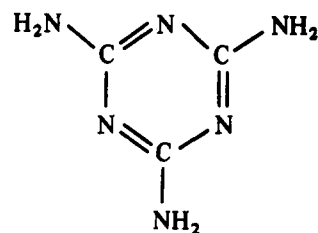
thermique par calorimétrie différentielle à balayage que la cyanamide chauffée seule à 350°C se trimérisait en mélamine, et qu'en présence d'époxydes à 90°C elle se dimérisait rapidement en DICY.

Afin de comprendre la formation de ces trois composés à l'état fondu ou solide (cyanamide, DICY et mélamine), nous avons étudié leur comportement au cours d'un suivi cinétique en isotherme dans des ampoules scellées sous atmosphère inerte (azote). Les produits obtenus lors du traitement thermique ont été analysés par IRFT et RMN ¹³C.

Tableau 2. Déplacements chimiques en RMN ¹³C au temps zéro et après traitement thermique de: la cyanamide; du DICY; de la mélamine

(a) Cas de la cyanamide H ₂ N—C \equiv N			
T ambiante	T = 110°C	T > 207°C	Attributions
117,03 (C \equiv N)			Cyanamide
	163,40 (C=N)		DICY
	119,08 (C \equiv N)		
		167,88 (C=N)	Mélamine
(b) Cas du DICY (H ₂ N) ₂ —C=N—C \equiv N			
T ambiante	T > 207°C		Attributions
163,10 (C=N)			DICY
119,08 (C \equiv N)			
	167,88 (C=N)		Mélamine

(c) Cas de la mélamine



T ambiante	T > 350°C	Attributions
167,88		Mélamine
	167,88	Mélamine

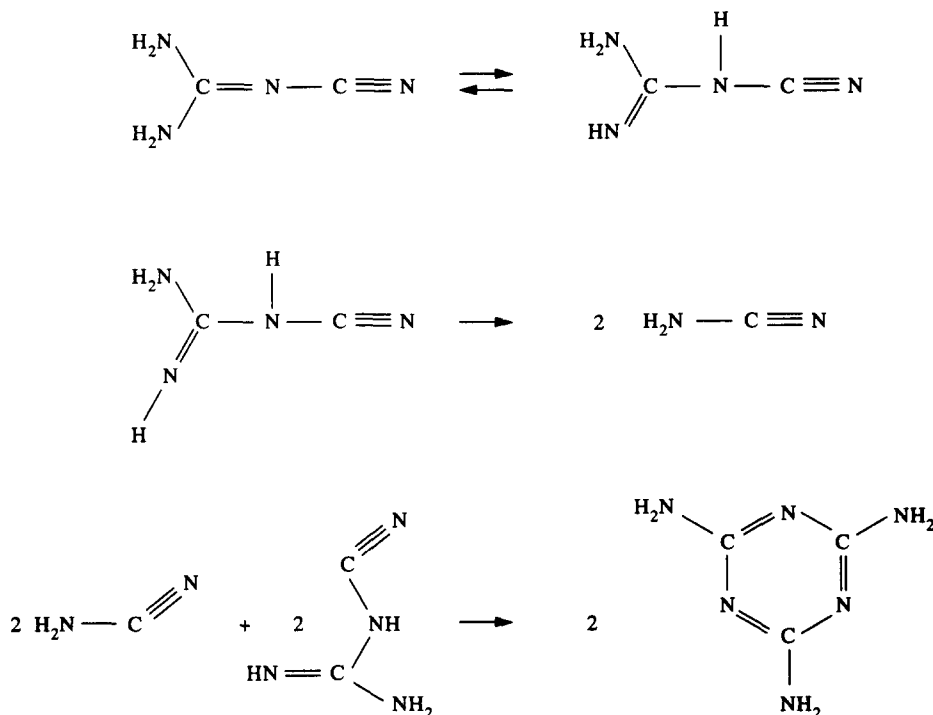


Fig. 1. Mécanisme proposé dans la littérature pour la transformation DICY→mélamine.

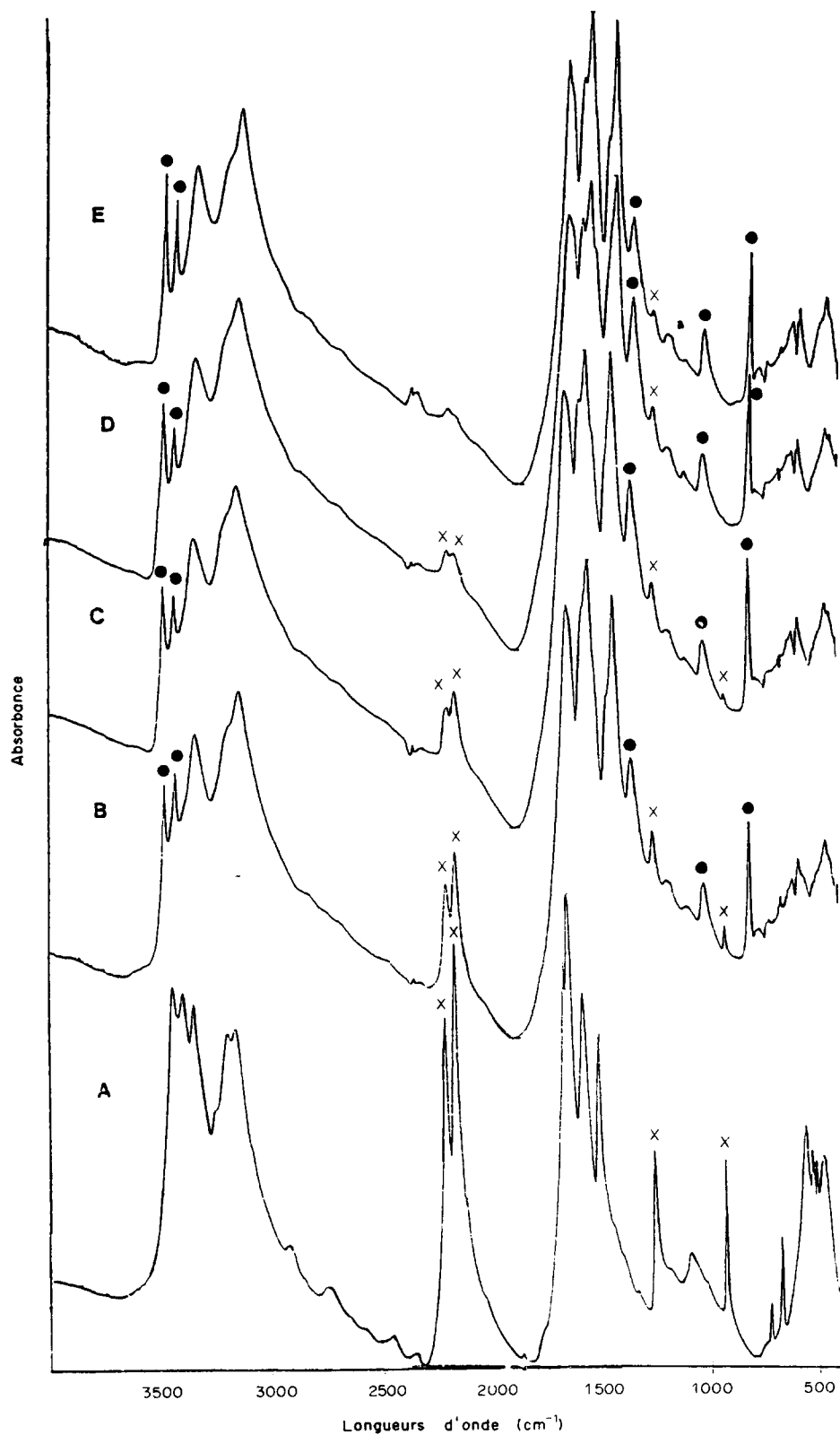


Fig. 2. Spectres IRFT lors du chauffage à 207°C du DICY. (A) $t = 0$; (B) $t = 1$ hr; (C) $t = 2$ hr; (D) $t = 3$ hr; (E) $t = 7$ hr. x, Raies caractéristiques du DICY; ●, raies caractéristiques de la mélamine.

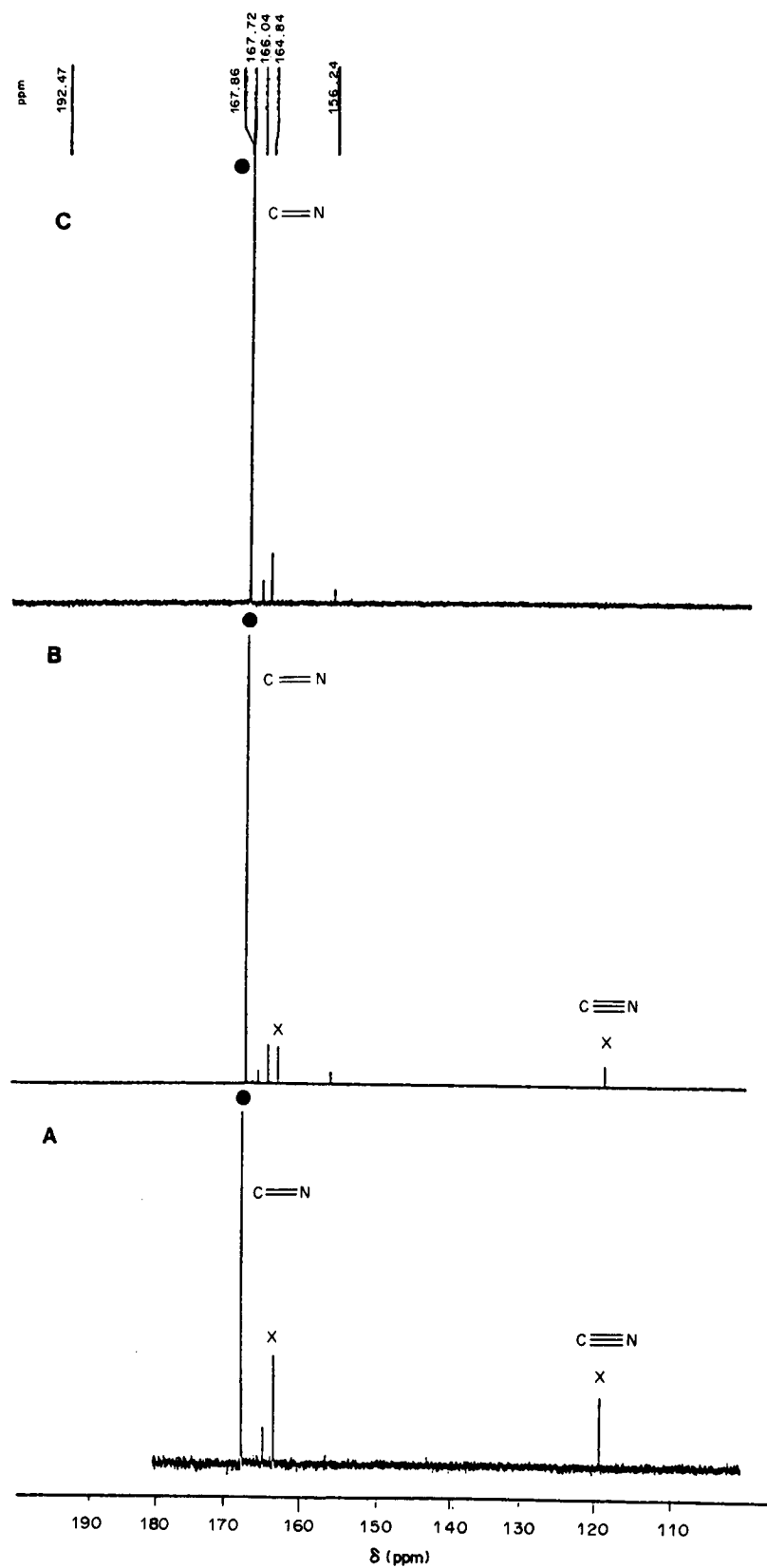


Fig. 3. Spectres RMN ^{13}C du DICY chauffé à 207° (solvant: $\text{DMSO}-d_6$). (A) $t = 1$ hr; (B) $t = 3$ hr; (C) $t = 7$ hr. \times , Raies caractéristiques du DICY; \bullet , raies caractéristiques de la mélamine.

La mélamine chauffée plusieurs heures à 220°C ne présente aucune modification [Tableau 2(c)].

La cyanamide chauffée à 110°C [Tableau 2(a)] se transforme pratiquement instantanément en DICY et celui-ci étant stable à cette température, on ne note plus d'évolution. En augmentant la température du four à 207°C (température de fusion du DICY), celui-ci se trimérise en mélamine.

De même pour le DICY chauffé à une température proche de la fusion [Tableau 2(b)], on relève sur les spectres IRFT après une heure [Fig. 2(B)] la présence de bandes à 814, 1024 et 1350 cm^{-1} caractéristiques du cycle mélamine ainsi que les bandes de vibration caractéristiques des amines primaires de la mélamine à 3467 et 3418 cm^{-1} . Simultanément, les bandes de vibration caractéristiques du groupement nitrile à 2207 et 2161 cm^{-1} diminuent jusqu'à disparaître complètement à la fin du cycle thermique (au bout de 7 hr).

Le suivi par RMN ^{13}C de la transformation DICY → mélamine est représenté sur la Fig. 3. Au bout d'une heure de réaction [Fig. 3(A)], une grande partie du DICY s'est transformée en mélamine (raie de résonance à 167,88 ppm) mais on relève également deux nouvelles raies à 167,72 et 164,81 ppm ainsi qu'une de très faible intensité à 156,33 ppm. A $t = 3$ hr, une nouvelle raie est présente à 166,09 ppm. A $t = 7$ hr, le DICY s'est totalement transformé puisque les raies caractéristiques des liaisons imine et nitrile à 163,43 et 119,11 ppm ont disparu et cinq nouvelles raies de résonance sont présentes dont une largement majoritaire à 167,89 ppm correspondante au C=N de la mélamine et quatre autres de faible intensité à 167,72; 166,09; 164,77 et 156,32 ppm.

De nouveaux groupements C=N d'environnements chimiques différents de ceux des molécules de DICY et de mélamine sont donc présents dans le milieu réactionnel. Ils peuvent appartenir à un

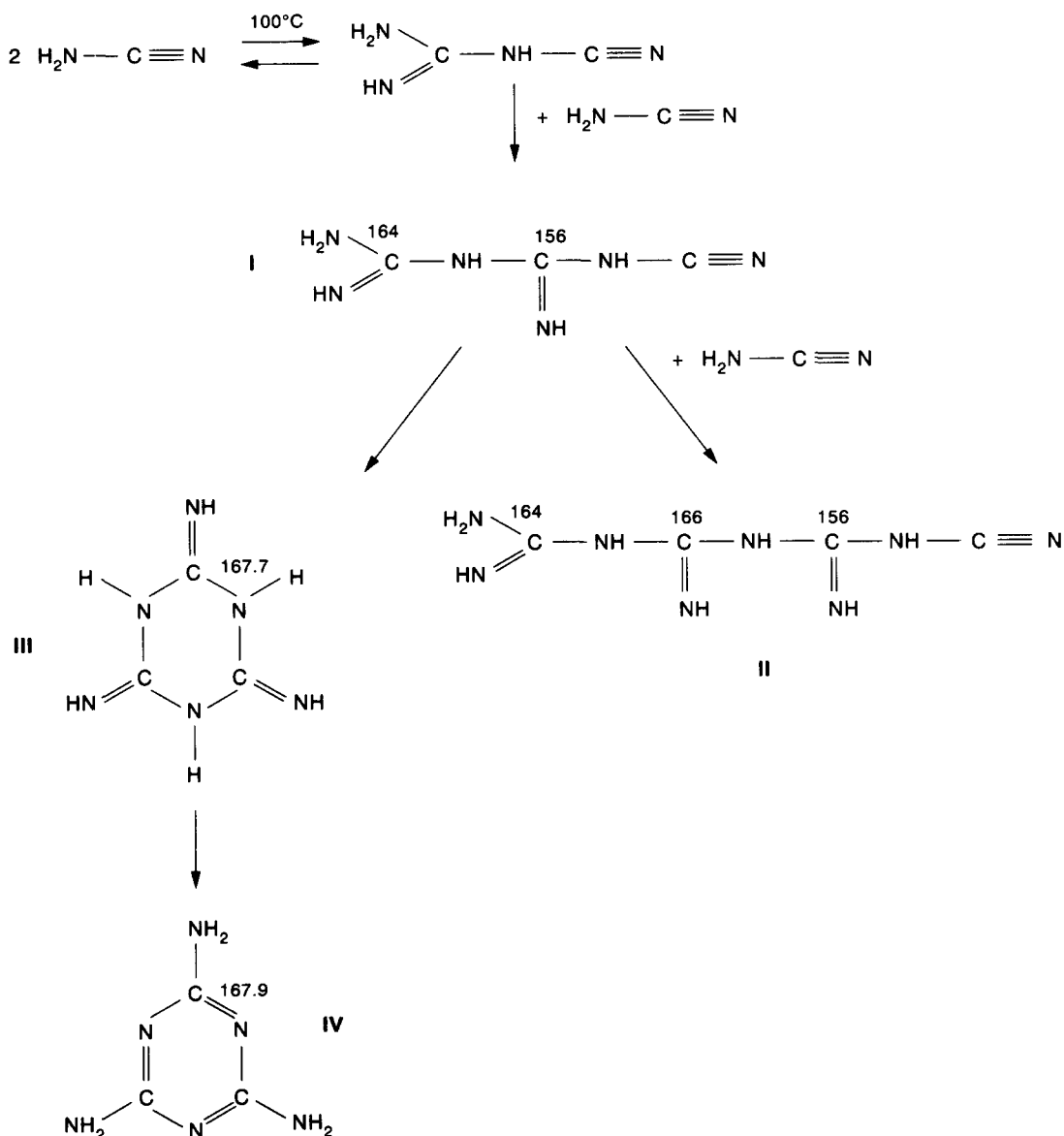


Fig. 4. Mécanisme proposé pour la transformation DICY-mélamine.

Tableau 3. Systèmes étudiés par DSC

Système	T_0	Réactivité (°C)	Remarques
PGE/DICY	4/1	186,4	
PGE/mélatamine	4/1	236,8	Ebullition PGE
PGE/DICY	6/1	186,4	
PGE/mélatamine	6/1	236,8	Ebullition PGE
PGE/DICY	12/1	186,4	
PGE/mélatamine	12/1	236,8	Ebullition PGE
NNMGA/DICY	4/1	202	
NNMGA/mélatamine	4/1	252,3	Ebullition NNMGA
NNMGA/DICY	6/1	202	Fusion DICY
NNMGA/mélatamine	6/1	252,3	Ebullition NNMGA
NNMGA/DICY	12/1	202	Fusion DICY
NNMGA/mélatamine	12/1	247,7	Ebullition NNMGA

intermédiaire réactionnel I résultant de l'addition d'une molécule de cyanamide sur une molécule de DICY comme montré sur la Fig. 4. Sur ce composé I on peut alors avoir soit des réactions d'allongement de chaîne par addition d'une molécule de cyanamide (composé II) soit avoir des réactions de cyclisation intramoléculaire pour donner l'isomélatamine (composé III) qui se réarrange en un composé thermodynamiquement plus stable: la mélatamine (composé IV), ce chemin réactionnel étant largement majoritaire.

La zone de réactivité des systèmes *N*-époxydes/DICY se situant de part et d'autre de la zone de fusion du DICY, la mélatamine entre donc en jeu au cours du mécanisme réactionnel comme montré sur le schéma réactionnel suivant:

$T < 207^\circ\text{C}$	$T = 207^\circ\text{C}$	$T > 207^\circ\text{C}$
Réaction époxyde-amine éthérification addition époxyde/OH	Fusion DICY DICY \rightarrow mélatamine	Réaction des amines résiduelles de la mélatamine sur les époxydes

Afin de confirmer ce mécanisme et de simplifier son étude en supprimant la première étape, nous avons étudié la réactivité de la mélatamine vis à vis des composés modèles *O*- et *N*-époxyde (PGE et NNMGA) dans les mêmes conditions et nous avons comparé les résultats avec ceux précédemment obtenus dans le cadre de l'étude des systèmes *O*- et *N*-époxyde/DICY [1].

3.2. Etude de la réactivité de la mélatamine vis à vis du PGE et de la NNMGA

3.2.1. Etude thermique. Les études thermiques effectuées soit en isotherme (170–240°C) ainsi qu'en programmation de température sur les systèmes PGE/mélatamine et NNMGA/mélatamine montrent la très bonne réactivité des groupements époxydes vis à vis des amines primaires et secondaires de la mélatamine. Nous avons groupé sur le Tableau 3 les différents systèmes étudiés par calorimétrie différentielle programmée. A titre de comparaison, nous avons également reporté les résultats précédemment obtenus sur les systèmes PGE/DICY et NNMGA/DICY.

On observe un écart d'environ 50°C entre la température du départ des exothermes PGE/DICY et PGE/mélatamine et entre celle du départ des exothermes NNMGA/DICY et NNMGA/mélatamine. Les groupements *O*-époxyde sont plus réactifs que les *N*-époxyde vis à vis des amines de la mélatamine puisque l'on relève un écart de 15,5°C entre la température du départ de leurs exothermes respectifs.

On donne à titre d'exemple sur la Fig. 5 les thermogrammes enregistrés dans le cas des systèmes *O*-époxyde [Fig. 5(a)] et *N*-époxyde [Fig. 5(b)]/DICY et mélatamine en rapport stoechiométrique époxy/amine $r = 6/1$, ceux obtenus avec d'autres rapports (4/1 et 12/1) présentant une allure similaire.

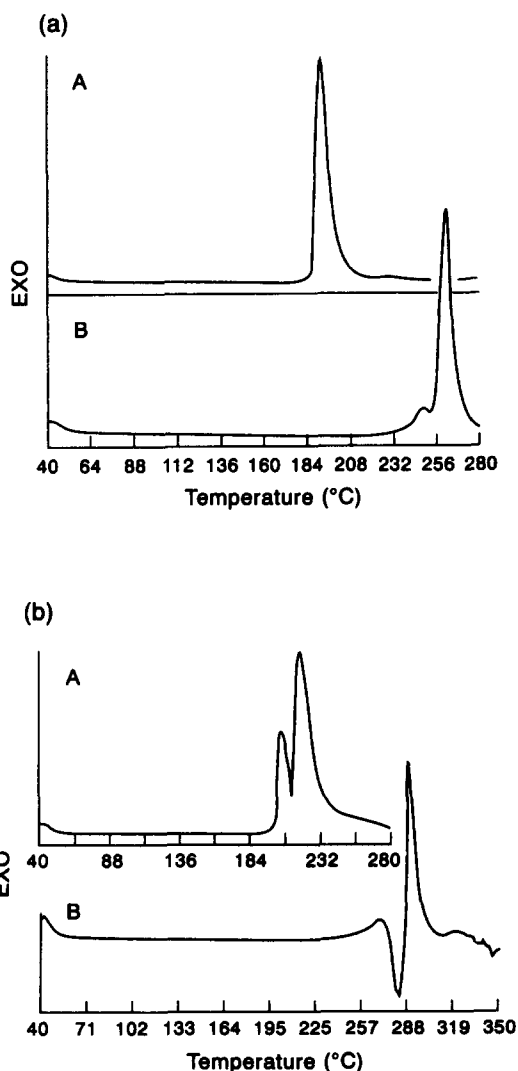


Fig. 5. Thermogrammes DSC. (a) Systèmes *O*-époxyde (PGE)/(A) DICY 6/1, (B) mélatamine 6/1; (b) systèmes *N*-époxyde (NNMGA)/(A) DICY 6/1, (B) mélatamine 6/1.

On note que de même que dans le cas des systèmes *N*-époxyde/DICY où l'exotherme de réaction se situe de part et d'autre de l'endotherme de fusion du DICY, l'exotherme de réaction dans le cas des systèmes PGE et NNMGA/mélamine se situe de part et d'autre de l'endotherme d'ébullition du monomère époxyde de départ.

Les produits obtenus après DSC ont été analysés par IRFT et RMN ^{13}C .

Si on compare les spectres IRFT de PGE/DICY et PGE/mélamine après DSC, on s'aperçoit qu'ils sont comparables quelque soit le rapport stoechiométrique ($r = 4/1$; $6/1$ ou $12/1$). A titre d'exemple, nous avons porté sur la Fig. 6 les spectres IRFT entre 1800 et 600 cm^{-1} de PGE/DICY [Fig. 6(A)] et PGE/mélamine [Fig. 6(B)] en rapport stoechiométrique $12/1$. On note dans les deux cas la présence d'une bande à 1740 cm^{-1} .

Les spectres RMN ^{13}C sont superposables du point de vue déplacement chimique et montrent que la réaction d'ouverture du groupement époxyde par les amines primaires et secondaires est majoritaire. On observe quelques signaux correspondants à un alcool primaire et des éthers montrant soit une homopolymérisation soit des réactions époxyde-hydroxyle comme précédemment trouvé.

3.2.2. Etude cinétique. Afin d'étudier les différentes étapes du mécanisme réactionnel, un suivi cinétique en isotherme à 189°C a été mené sur les systèmes NNMGA/mélamine $6/1$ et $12/1$ pendant 24 hr. Les échantillons prélevés ont été analysés par IRFT et RMN ^{13}C .

L'étude i.r. de ces systèmes (Fig. 7) montre au cours du temps une variation de certaines intensités de bandes caractéristiques de fonctions chimiques que nous avons groupées sur le Tableau 4. Le

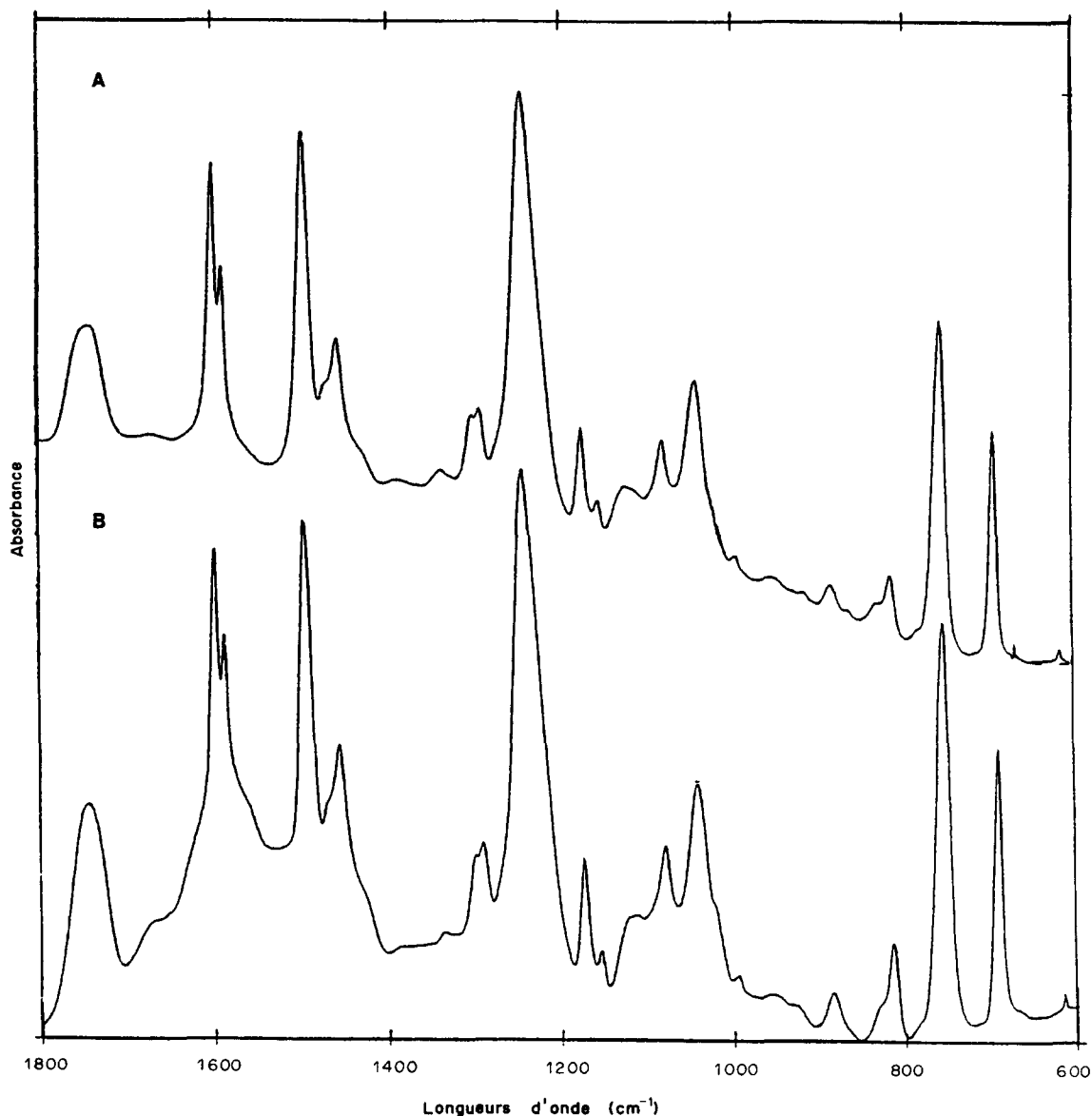


Fig. 6. Spectres IRFT après DSC (A) PGE/DICY 6/1; (B) PGE/mélamine 6/1.

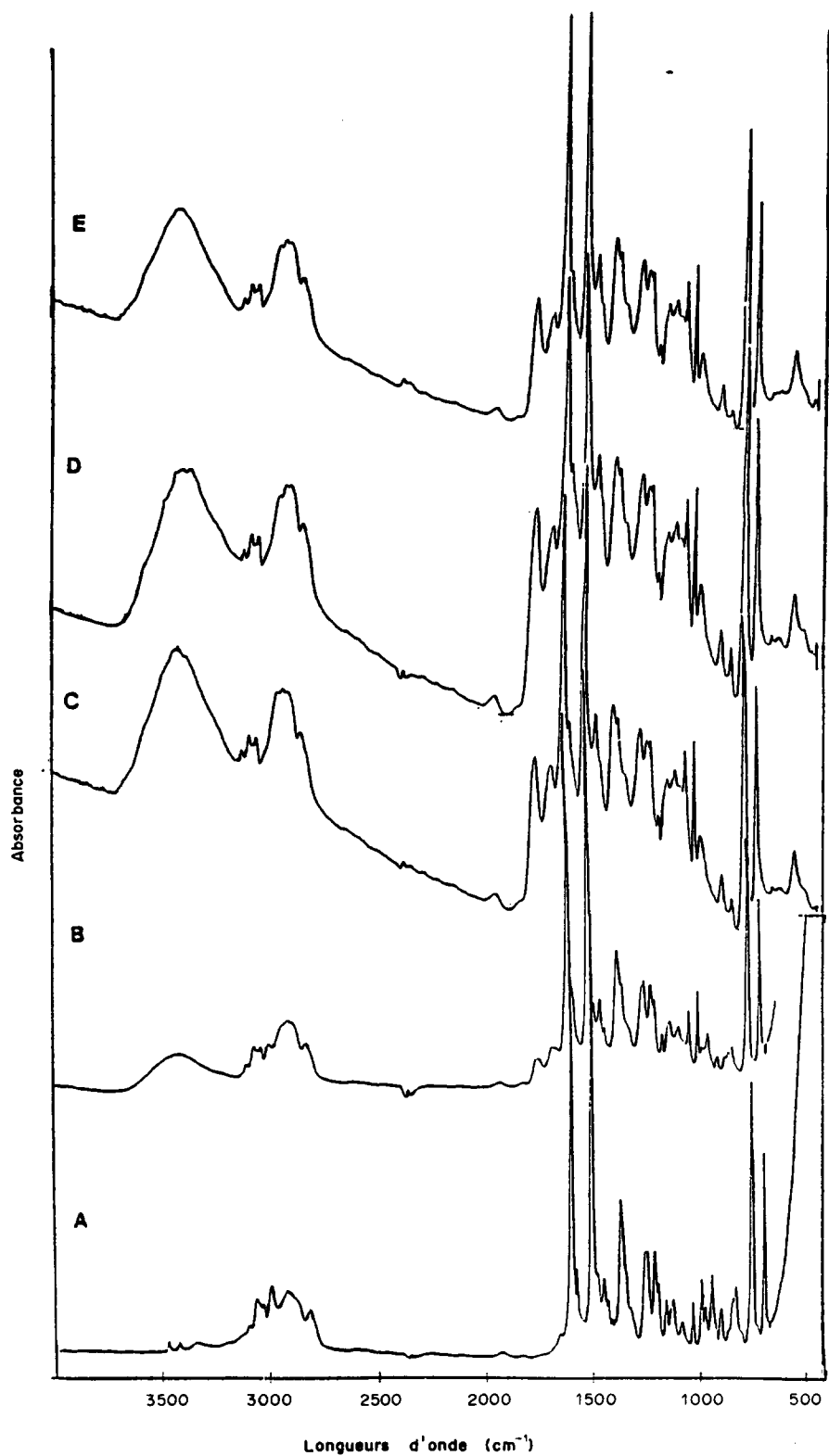


Fig. 7. Suivi IRFT du système NNMGA/mélatamine 6/1 $T = 189^{\circ}\text{C}$. (A) $t = 0$; (B) $t = 5$ hr; (C) $t = 8$ hr; (D) $t = 16$ hr; (E) $t = 24$ hr.

Tableau 4. Bandes de vibration évoluant au cours du suivi IRFT de NNMGA/mélamine $T = 189^\circ$

Fréquences de vibration (cm^{-1})	Attributions
815	Cycle mélamine
829	Cycle époxyde
1059	Ether
1089	Ether
1660	Mélamine substituée
1737	C=O
3468	Amines primaires
3458	De la mélamine

suivi quantitatif du mécanisme est rendu difficile par l'hétérogénéité du milieu réactionnel (insolubilité de la mélamine dans le prépolymère époxyde). Nous avons toutefois pu suivre l'évolution de quelques bandes (Fig. 8) en utilisant une référence interne au système (bande à 750 cm^{-1} correspondant au vibreur du groupement phényle). Les groupements époxydes diminuent assez rapidement jusqu'à disparition totale entre 8 et 9 hr en réagissant avec les amines primaires et secondaires de la mélamine. On note une étherification assez importante (bande de vibration à 1059 cm^{-1}). La bande de vibration à 1740 cm^{-1} est loin d'être négligeable. Afin de vérifier qu'elle n'est pas le résultat d'une oxydation par l'atmosphère ambiante, nous avons effectué les mêmes manipulations dans des ampoules scellées sous atmosphère inerte (azote). Les analyses physicochimiques obtenues étant identiques, nous pensons que cette bande résulterait d'une dégradation de la mélamine substituée libérant des groupements nitriles qui par réaction avec les groupements hydroxyles présents dans le milieu réactionnel donne naissance à des groupements carbonyles comme nous l'avons précédemment montré [4].

Le suivi par RMN ^{13}C présente moins de difficultés étant donné l'emploi d'un solvant (DMSO deutérié) qui solubilise tout le produit. Sur la Fig. 9, nous avons reporté quelques spectres obtenus à $t = 5, 8$ et 24 hr , et sur le Tableau 5 les déplacements chimiques relevés au cours du temps. En début de réaction à $t = 5\text{ hr}$, les raies de résonance correspondantes aux groupements époxydes (45, 50 et 54 ppm) sont largement majoritaires. Les nouvelles raies présentes montrent que les réactions d'addition des groupements époxydes sur les amines de la mélamine sont prédominantes (raie à 57 ppm caractéristique des groupements CH_2 en α d'un N et raie à 67 ppm caractéristique d'un alcool secondaire). Toutefois, la présence de raies de plus faible intensité à 64 ppm (alcool primaire) et 70 ppm (groupement CH en α d'un O) montrent que parallèlement aux réactions d'addition ont lieu des réactions d'étherification normales compte tenu de la température élevée (Fig. 10). La Fig. 9(B) nous permet de suivre l'influence de la substitution par un cycle mélamine sur les raies caractéristiques des carbones aromatiques. Cette influence se traduit par une remontée vers les hauts champs des déplacements chimiques, l'effet de substitution se faisant le plus fortement ressentir sur le carbone du cycle en position δ du carbone porteur de l'azote ($\sigma_\delta = -0.8\text{ ppm}$).

Si on compare le spectre RMN ^{13}C du produit final avec celui obtenu sur une fraction isolée lors d'une séparation par chromatographie liquide sur le système NNMGA/DICY 6/1 chauffé 5 hr à 170°C attribuée à l'époque à la mélamine substituée [1], on s'aperçoit qu'ils sont identiques que ce soit en RMN ^1H (Fig. 11) ou en RMN ^{13}C (Fig. 12) mis à part quelques raies supplémentaires attribuables à des termes d'étherification dans le cas du système NNMGA/mélamine 6/1 attendus compte tenu de la température de réaction plus élevée de 20°C . Ceci est en accord avec l'hypothèse déjà avancée que la mélamine est un produit final de réarrangement des systèmes époxyde/DICY.

Il faut toutefois remarquer que sur nos spectres [Fig. 12(A) et (B)] RMN ^{13}C n'apparaissent pas de raies de résonance vers $165\text{--}168\text{ ppm}$ caractéristiques des $\text{C}\equiv\text{N}$ de la mélamine substituée. Ce résultat n'est pas contradictoire; en effet, dans les systèmes aromatiques présentant des atomes d'azote, il est difficile d'obtenir les raies de résonance des atomes de carbone liés à des azotes insaturés compte tenu des temps de relaxation et des couplages quadripolaires avec l'azote. A cette fin, nous avons enregistré les spectres en ajoutant dans la solution un agent de complexation type acétyl acétonate de chrome. Le spectre obtenu [Fig. 12(C)] présente comme attendu un large massif vers 168 ppm , confirmant la présence de cycle mélamine substitué.

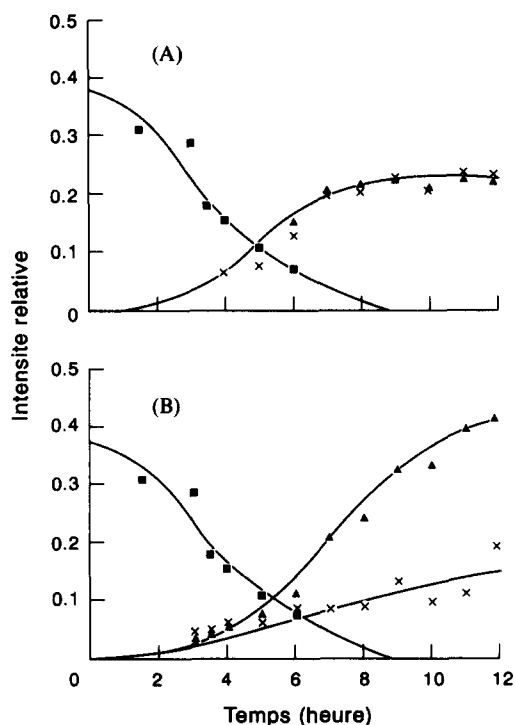
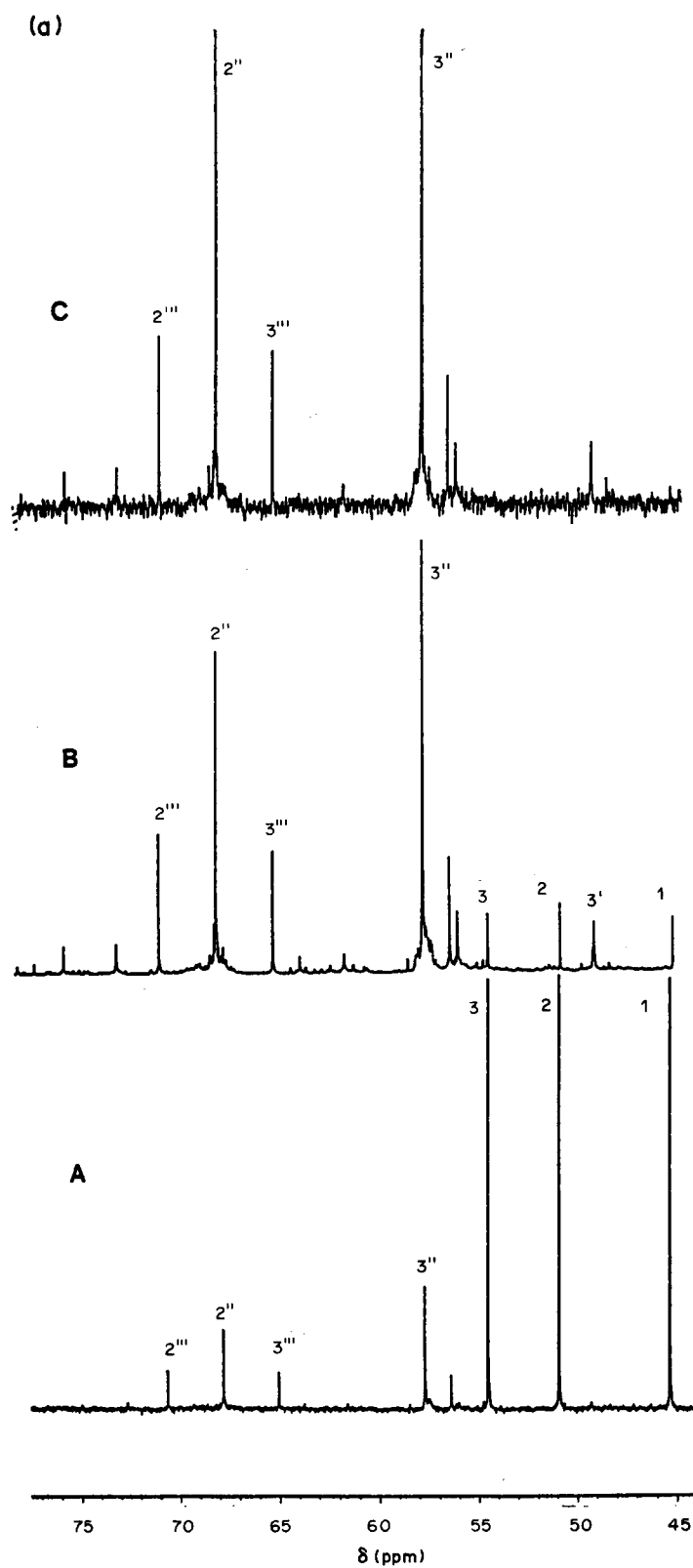


Fig. 8. Evolution des bandes en IRFT de NNMGA/mélamine 6/1 $T = 189^\circ\text{C}$. (A) ■, 829 cm^{-1} (époxyde); ×, 1059 cm^{-1} (éther); ▲, 1089 cm^{-1} (éther); (B) ■, 829 cm^{-1} (époxyde); ×, 1660 cm^{-1} (NH); ▲, 1737 cm^{-1} (C=O).

Fig. 9—*continué en face.*

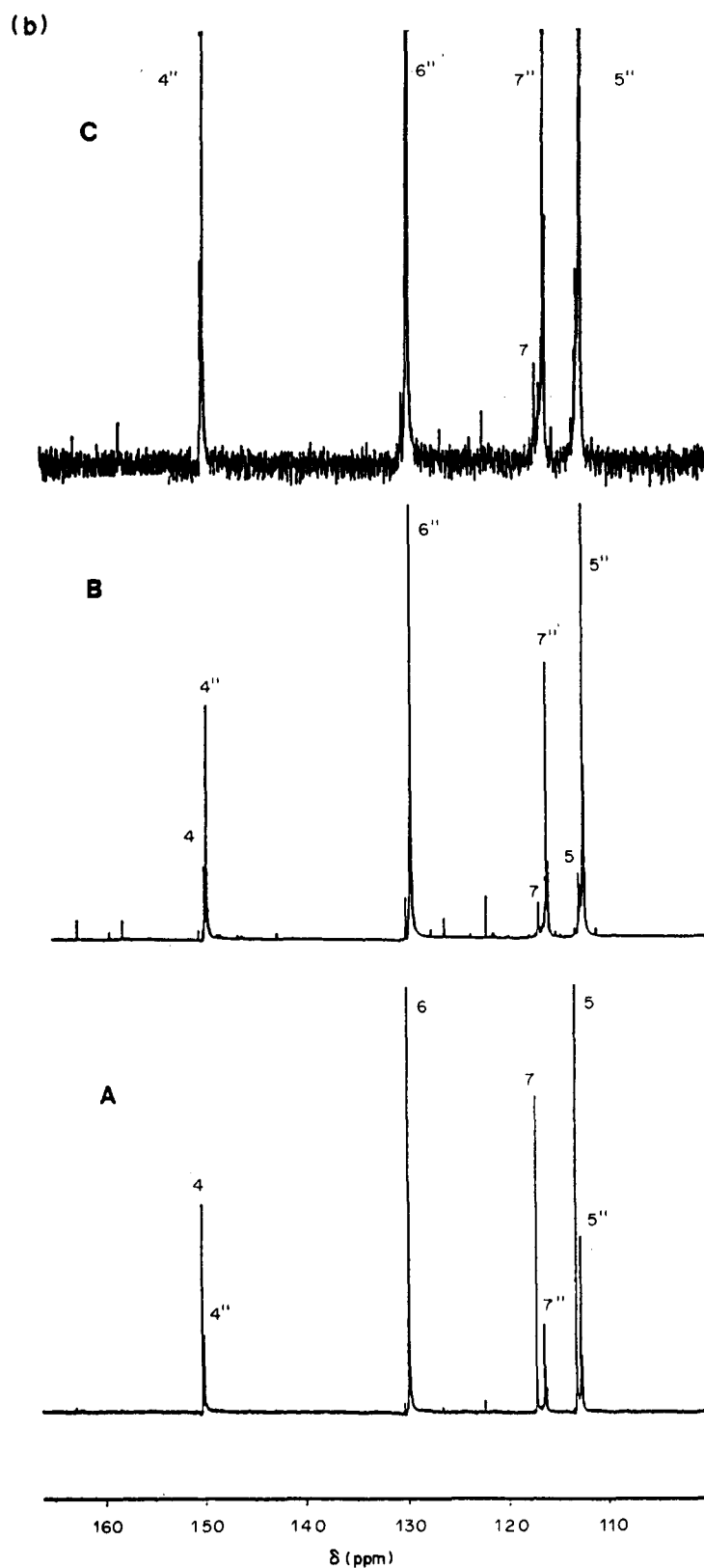










Fig. 9. Suivi par RMN ^{13}C de NNMGA/mélamine 6/1 $T = 189^\circ\text{C}$. (a) Partie aliphatique; (b) partie aromatique (solvant: DMSO D_6) (cf Fig. 10 pour la numérotation des atomes).

Tableau 5. Déplacements chimiques en RMN ^{13}C au cours du temps de NNMGA/mélatamine $T = 189^\circ\text{C}$ (solvant: DMSO D_6)

$t = 0.5 \text{ hr}$	$t = 5 \text{ hr}$	$t = 8 \text{ hr}$	$t = 12 \text{ hr}$	$t = 16 \text{ hr}$	$t = 20 \text{ hr}$	$t = 24 \text{ hr}$	Attribution
		30.33					
		31.62					
		37.22					
39.05		43.40					CH_3
44.93	45.35	45.01					Epoxyde résiduel
		48.87	48.13	48.48	48.53	48.48	$\text{CH}_2\text{—NH}$
		48.93	48.86	49.22	49.25	49.23	
50.53	50.91	50.54					Epoxyde résiduel
54.20	54.54	54.14					Epoxyde résiduel
	56.81	55.63	55.62	55.97	55.01	55.98	
		56.03	56.01	56.37	56.28	56.39	$\text{CH}_2\text{—N}$
	57.74	57.32	57.30	57.66	57.71	57.67	
	65.05	64.62	64.60	64.95	65.02	64.97	$\text{CH}_2\text{—OH}$
	67.84	67.34	67.40	67.75	67.80	67.77	CH—OH
	70.65	70.22	70.20	70.55	70.61	70.57	
		72.32	72.33	72.68	72.72	72.68	CH—O
		74.92	74.92	75.27	75.28	75.28	
112.79	112.55	111.97	112.28				 résiduel
	112.68	112.16	112.52	112.64	112.67	112.64	 substitué
116.79	113.16		112.66				 résiduel
	116.16	115.55	115.77				
	116.37	115.78	115.97	116.32	116.15	116.33	 substitué
129.53	122.37	122.04					 résiduel
	129.84	129.48	129.47				
	129.92		129.60	129.83	129.85	129.97	 substitué
149.61	150.06	149.53	149.64				 résiduel
	150.28	149.78	149.85	150.07	150.02	150.00	 substitué
159.39	159.40	158.08	158.08	158.43	158.46	158.44	C=O
		159.75	159.75				
		162.61				162.30	
168.24	168.47	168.02	167.98	168.34		168.44	C=N mélatamine

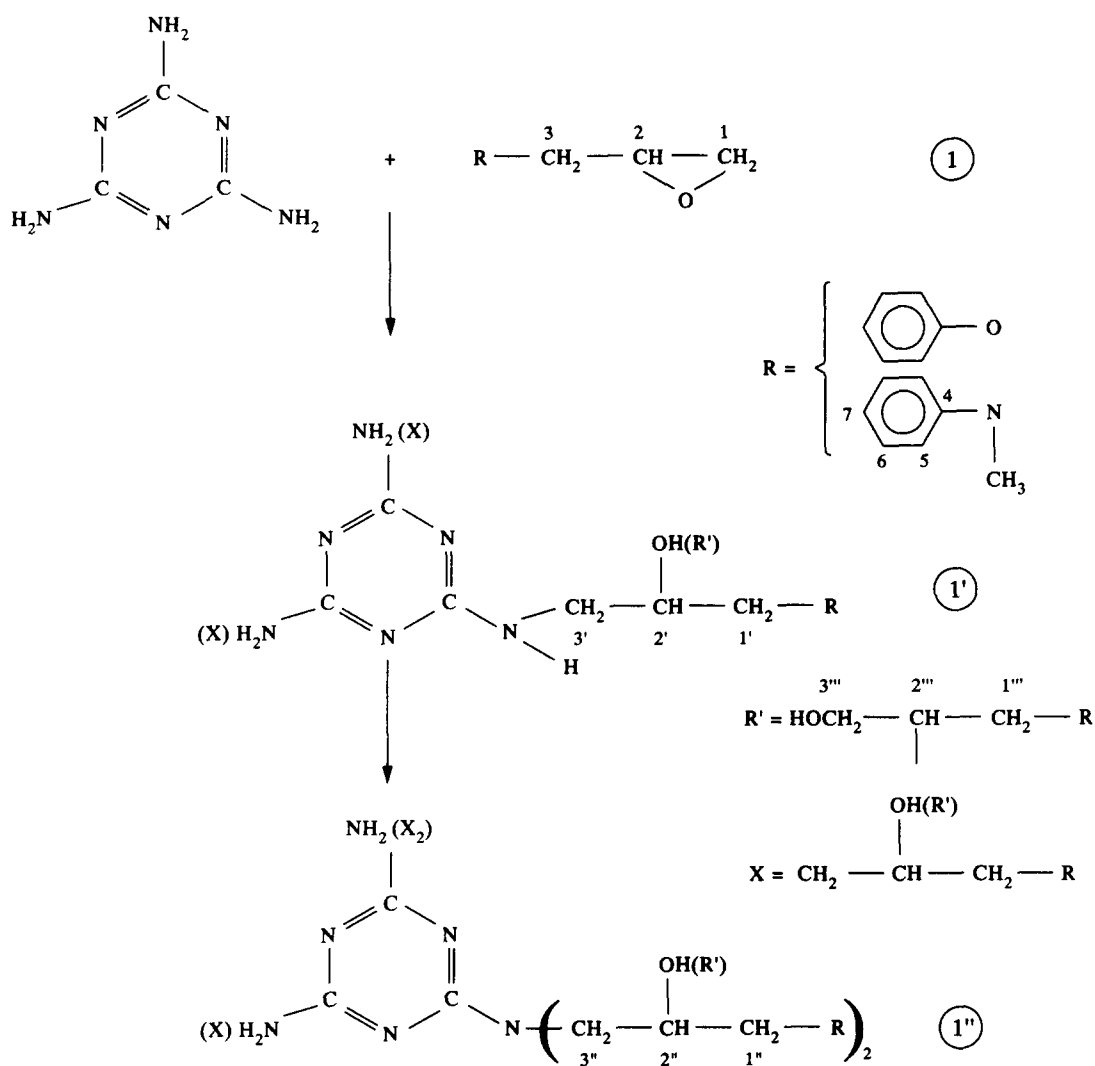


Fig. 10. Mécanisme réactionnel du système époxy/mélamine.

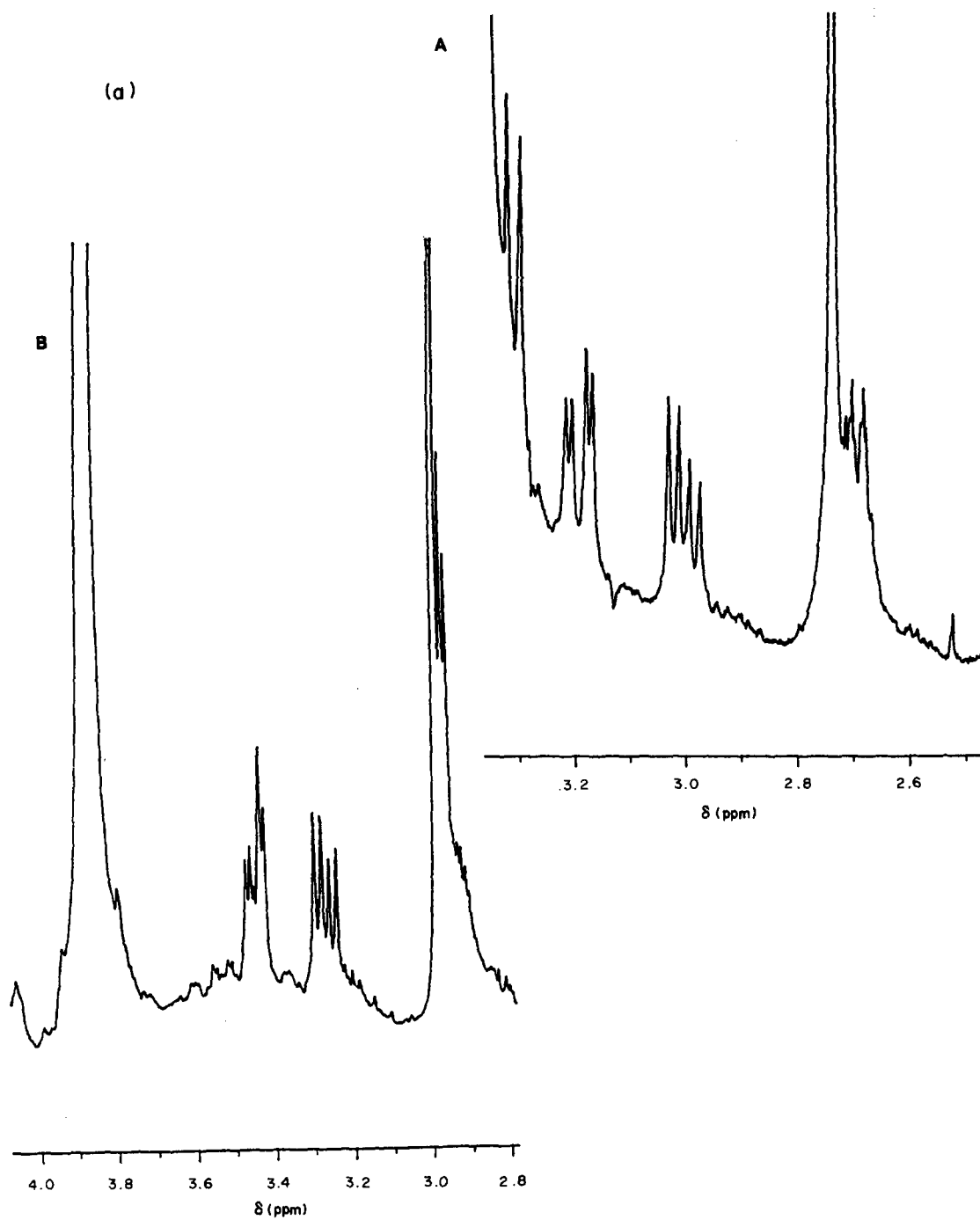


Fig. 11—continué en face.

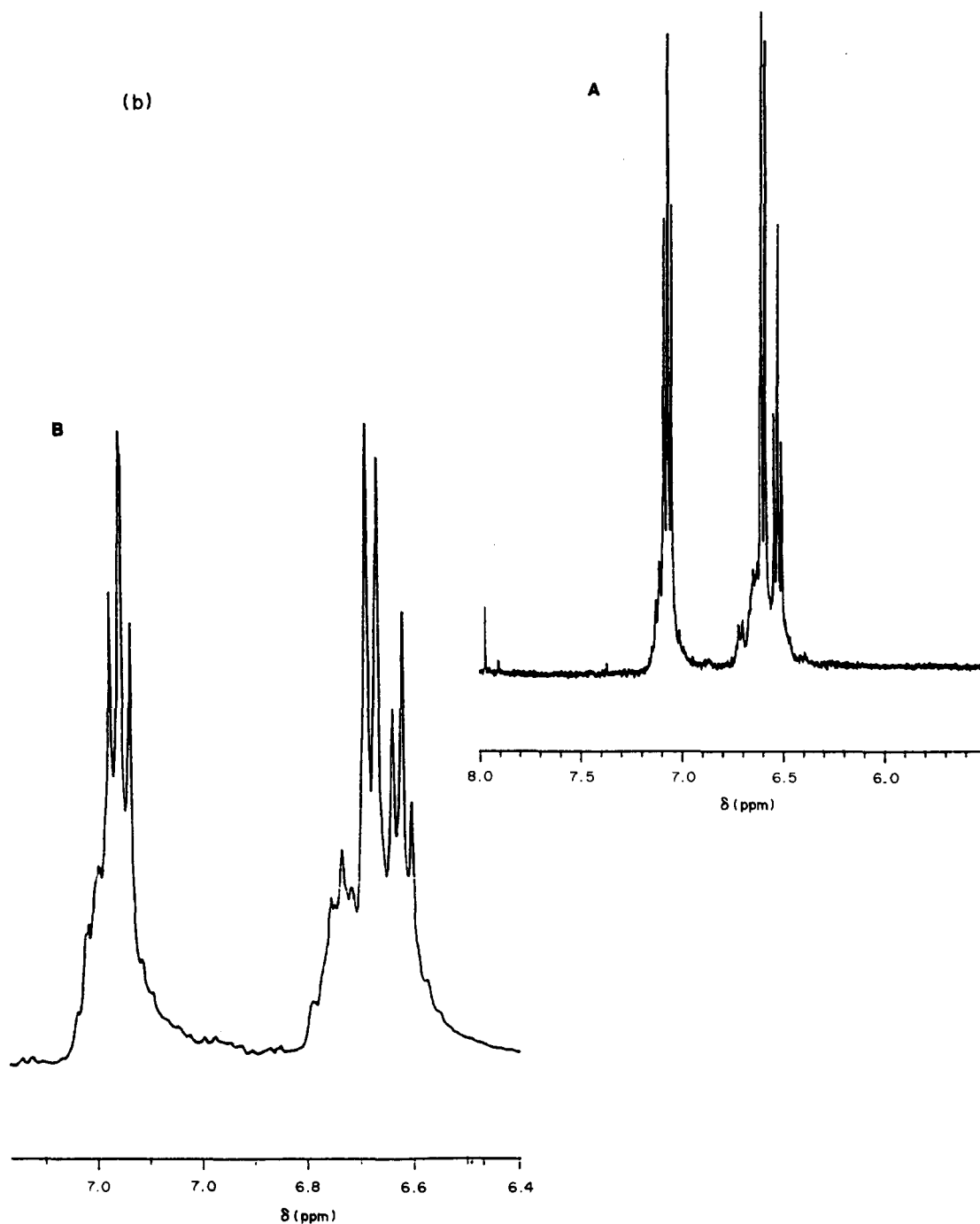


Fig. 11(b).

Fig. 11. Comparaison des spectres en RMN ^1H . (a) Partie aliphatique: (A) NNMGA/DICY fraction 2 (solvants: $\text{DMSO D}_6 + \text{CdCl}_2$). (b) Partie aromatique: (B) NNMGA/mélamine 24 hr à 189°C (solvant: DMSO D_6).

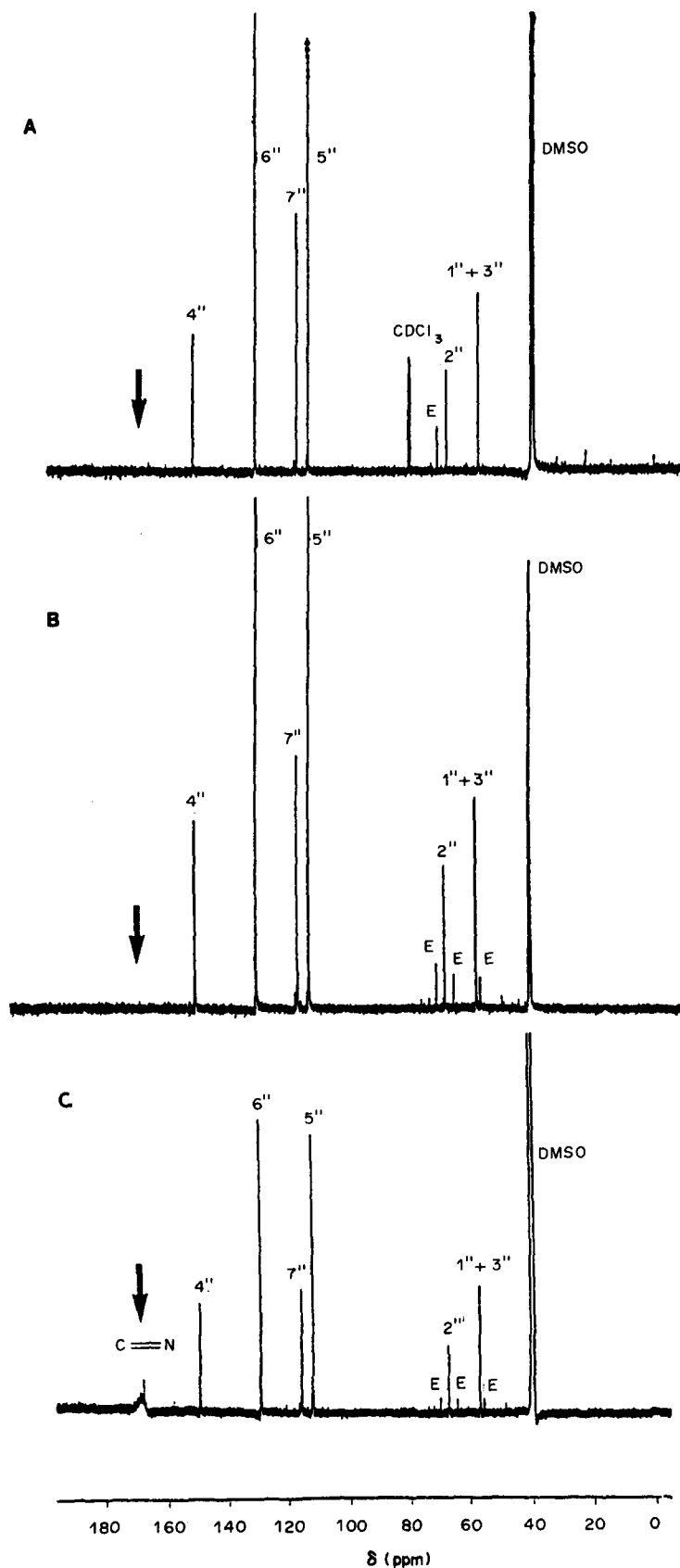


Fig. 12. Comparaison des spectres en RMN ^{13}C : (A) NNMGA/DICY fraction 2 (solvant: DMSO D_6 + CDCl_3); (B) NNMGA/mélamine 24 hr à 189°C (solvant: DMSO D_6); (C) NNMGA/mélamine 24 hr à 189°C [solvant: DMSO D_6 + acétyl acétone de chrome (III)] (cf Fig. 10 pour la numérotation des atomes).

4. CONCLUSION

Grâce à cette étude, nous avons pu confirmer l'hypothèse que nous avions avancée lors de travaux antérieurs, c'est-à-dire la formation de cycle mélamine substitué lors du traitement thermique des systèmes époxyde/DICY, montrant qu'un réarrangement intramoléculaire au niveau du durcisseur a lieu dans la gamme de température utilisée (150–200°C). Ce résultat nous semble important car la formation de ces cycles triazines amènent une stabilité au niveau des réseaux formés devant entraîner des propriétés spécifiques des produits.

Remerciement—Les auteurs remercient le ministère de la défense (Direction des Recherches, Etudes et Techniques,

Délégation Générale de l'Armement) pour l'intérêt et l'aide qu'il a apportés dans ce programme de recherche.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. F. Grenier-Loustalot, M. P. Bente et Ph. Grenier. *Eur. Polym. J.* **17**, 1201 (1991).
2. L. F. Fieser et M. Fieser. *Reagents for Organic Synthesis*, p. 230. Wiley, New York (1967).
3. M. F. Grenier-Loustalot, M. P. Bente et Ph. Grenier. *Eur. Polym. J.* **27**, 1201 (1991).
4. M. F. Grenier-Loustalot, M. P. Bente et Ph. Grenier. *Eur. Polym. J.* **28**, 57 (1992).
5. P. Johncock et L. Porecha. *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Edn* **23**, 291 (1985).

Abstract—The curing of *N*- and *O*-epoxyde prepolymers with melamine in the temperature range 150–300°C was investigated using ¹³C-NMR, DSC and IRFT. With the results obtained from a series of models, a mechanism is proposed. The major conclusion is that the cure of dicyandiamide-epoxide resins, studied previously, proceeds mainly by conversion of cyanamide to dicyandiamide by chain extension. On heating at 207°C, the oligomers polymerized with the formation of rings of isomelamine and melamine.