

INFLUENCE DU MODE DE PRÉPARATION (AVEC ET SANS SOLVANT) SUR LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE D'UNE MATRICE POLYÉPOXYDE

J. CHAUCHARD,¹ B. CHABERT,¹ G. NEMOZ² et P. JEANNE²

¹Laboratoire des Matériaux Plastiques et des Biomatériaux, CNRS UA507, Université Claude Bernard—Lyon I, 69622 Villeurbanne et ²Institut Textile de France, section Lyon, 69132 Ecully, France

(Reçu le 2 septembre 1986)

Résumé—Les polyépoxydes réticulés, issus de la réaction du diglycidyl éther du bisphénol-A (DGEBA) et du 44' diaminodiphényl méthane (DDM), peuvent être obtenus de deux manières différentes: cuisson du mélange obtenu par dissolution à 80°C de la DDM dans le DGEBA (méthode "sans solvant"); cuisson effectuée, après évaporation, du mélange d'une solution de DDM dans la méthyl éthyl cétone et de DGEBA; le mélange initial étant effectué à froid (méthode "avec solvant").

A partir d'analyses thermomécaniques dynamiques, il est montré que ces deux procédés d'élaboration ne conduisent pas au même matériau. Les polyépoxydes préparés par voie solvant se caractérisent par des températures de transition vitreuse plus basses que ceux préparés sans solvant. Le comportement viscoélastique du polyépoxyde est profondément modifié par les traces de solvant résiduel, les modèles rhéologiques correspondants sont différents illustrant l'obtention de réseaux également très différents.

INTRODUCTION

Une matrice polyépoxyde est obtenue à partir d'un mélange réactionnel généralement stoechiométrique entre un prépolymère diépoxyde et un agent réticulant.

Dans notre cas le prépolymère diépoxyde est le diglycidyl éther du bisphénol-A (DGEBA) commercialisé par CIBA-GEIGY sous la référence "Araldite 556" et l'agent réticulant du 44' diaminodiphényl méthane (DDM) commercialisé sous la référence "Fluka 39950".

Comme l'agent réticulant est un solide, il n'existe que deux possibilités pour préparer le mélange réactionnel:

- dissoudre à chaud le DDM dans le DGEBA;
- utiliser un solvant.

Dans le premier cas le prépolymère est porté à 80°C et la quantité stoechiométrique de DDM est ajoutée sous forte agitation. Le mélange est limpide au bout de quelques minutes. Il peut être refroidi et conservé au congélateur. Ce procédé peu commode lorsque l'on veut préparer une importante quantité de polyépoxyde, présente l'inconvénient de rendre inévitable à 80°C un début de réaction.

Dans le deuxième cas, le DDM est dissout à froid dans la quantité juste nécessaire de méthyl éthyl cétone et est ajouté sous agitation à la DGEBA. Ce procédé très commode conduit à un mélange réactionnel après évaporation du solvant.

L'étude que nous proposons a pour but de mettre en lumière les conséquences de ce mode de préparation sur les caractéristiques mécaniques et thermiques des matrices obtenues après cuisson du mélange réactionnel.

PRÉPARATION DU POLYÉPOXYDE

La résine utilisée est l'Araldite LY 556 (CIBA-GEIGY) dont nous rappelons qu'elle contient, outre du monomère DGEBA, une faible quantité d'oligomères et quelques impuretés (1). Le durcisseur DDM (Fluka) a une pureté de 99,8% et le méthyl éthyl cétone (Merck) de 99,5%.

Compte tenu de la présence de traces d'oligomères la stoechiométrie est obtenue en mélangeant 26,22 g de DDM dissout dans la méthyl éthyl cétone avec 100 g de DGEBA.

Pour obtenir des plaques de résine seule, le mélange est évaporé sous vide puis coulé dans des moules en Téflon et enfin traité thermiquement 3 hr à 90°C et 3 hr à 170°C.

Par ailleurs des plaques ont été préparées sans solvant (à chaud) d'autres ont été obtenues par dissolution à chaud et addition artificielle de quelques pourcents de méthyl éthyl cétone.

ÉTUDE DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES POLYÉPOXYDES

L'appareil utilisé est commercialisé sous le nom de Dynamic Mechanical Thermal Analyser par la Société Polymer Laboratories (PL DMTA); associé à un ensemble de commande et de traitement de données. Hewlett-Packard 9122 et à une table traçante 7470.

Les conditions d'utilisations sont les suivantes:

- les fréquences peuvent varier de 0,033 à 90 Hz
- les températures de -100° à 350°C
- la vitesse de montée en température de 0,1 à 10 K min⁻¹
- la sollicitation choisie pour cette étude s'effectue en "flexion trois points" de l'échantillon encastré à ses extrémités.

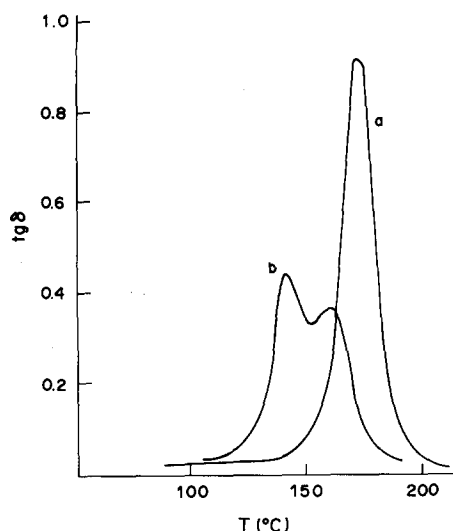


Fig. 1. Comparaison des relaxations à 3 Hz du polyépoxyde préparé; (a) en absence de solvant; (b) en présence de solvant.

Etude isochrone à températures variables

Les échantillons de résine seule préparés ou non avec méthyl éthyl cétone (MEC) ont pour dimensions $40 \times 4 \times 4$ mm. Les conditions de sollicitations utilisées sont: fréquence 3 Hz, vitesse de montée en température 3 K min^{-1} et flèche de $15 \mu\text{m}$.

Avec la résine préparée en présence de solvant (MEC) ou préparée sans solvant mais avec addition avant cuisson de quelques pourcents de MEC, un dédoublement du pic de relaxation est observé (Fig. 1).

La matrice préparée en absence de solvant ne montre qu'un seul pic de relaxation dont le sommet se situe à $172 \pm 1^\circ\text{C}$.

Une étude en spectroscopie infra rouge, grâce à un ensemble i.r. TF Nicolet MX1 a montré une quantité importante de fonction cétones (1700 cm^{-1}) dans la matrice préparée en présence de solvant.

La masse de solvant résiduel dans la matrice ayant subi le traitement thermique standard (3 hr à 90°C et 3 hr à 170°C) n'a pas été mesurée. Toutefois, le taux de produits volatils mesuré en analyse thermogravimétrique grâce à un appareillage Mettler TG50 est de l'ordre de 2,2% (mesures effectuées entre l'ambiante et 280°C , température au delà de laquelle le réseau matriciel peut se dégrader). Compte tenu du fait que dans les mêmes conditions une résine préparée sans solvant comporte 0,5% de volatils, probablement de l'humidité, nous pouvons estimer que les échantillons préparés avec solvant conservent environ 1,7% de solvant résiduel.

Nous avons effectué des post-traitements de 3 hr à 210°C et de 3 hr à 240°C sous balayage d'azote sec. Les échantillons obtenus sont restés de couleur très claire. L'étude isochrone montre d'une part une évolution des températures du sommet de $tg\delta$ vers les hautes températures et d'autre part une diminution de l'amplitude de la relaxation à basse température au profit de la relaxation à haute température (Fig. 2). Ce n'est qu'après le traitement à 240°C que la relax-

ation à basse température ne s'observe plus que par un très léger épaulement se manifestant à la base du pic de relaxation à haute température, ce dernier ayant un maximum situé à une température voisine de celui obtenu dans les mêmes conditions avec un échantillon préparé sans MEC.

Les propriétés viscoélastiques à 3 Hz des matrices préparées avec ou sans solvant et avec les différents traitements sont réunies au Tableau 1.

Dans ce tableau E'_∞ et E'_0 sont les modules vitreux et les modules caoutchoutiques mesurés à 3 Hz respectivement à 90 et 180°C . Les indices 1 correspondent aux caractéristiques de la relaxation à basse température (absente pour la matrice préparée sans solvant). Les indices 2 à la deuxième relaxation. L'amortissement global a été déconvolué en deux pics séparés. Chacune de ces relaxations est caractérisée par la température T_1 ou T_2 de sommet du pic de variation de $tg\delta$ en fonction de la température, par $tg\delta_{\text{max}}$ hauteur maximale du pic, W_1 largeur in $^\circ\text{C}$ du pic à mi-hauteur et S_1 surface du pic mesurée en unité de $tg\delta \times ^\circ\text{C}$.

Remarque

Les valeurs de la température de début de fragilité T sont confirmées soit par l'étude de la transition en analyse enthalpimétrique différentielle [2] soit grâce à un dispositif original d'analyse thermomécanique "dynamique" monté au laboratoire à partir d'un ensemble TMA Mettler déjà utilisé pour des matériaux voisins [3-4].

Des résultats obtenus, il apparaît que:

—le cycle de cuisson standard appliqué à la matrice préparée sans solvant (3 hr à 90°C , 3 hr à 170°C) conduit à un réseau bien réticulé, un post-traitement thermique ne faisant que parfaire le réseau et abaisser

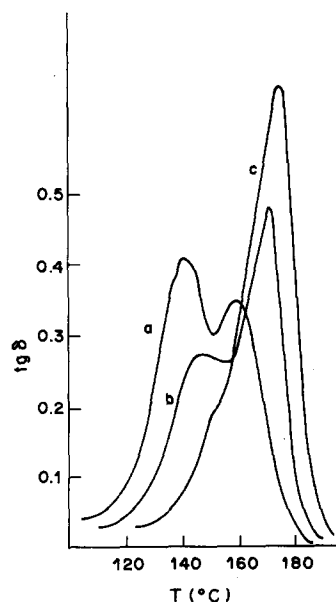


Fig. 2. Evolution de la relaxation à 3 Hz du polyépoxyde préparé avec solvant, en fonction des post-traitements thermiques; (a) 3 hr à 90°C et 3 hr à 170°C traitement standard; (b) post-traitement de 3 hr à 210°C ; (c) post-traitement de 3 hr à 240°C .

Tableau 1. Comparaison des caractéristiques viscoélastiques isochrones (à 3 Hz) des échantillons préparés avec ou sans solvant et influence sur ces caractéristiques de la température de traitement thermique

| Traitement | Matrice préparée sans solvant | | | Matrice préparée avec solvant | | |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------|--------------|--------------|
| | 3 hr à 170°C | 3 hr à 210°C | 3 hr à 240°C | 3 hr à 170°C | 3 hr à 210°C | 3 hr à 240°C |
| Perte de masse (% à 280°C) | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 2,2 | 1,2 | 0,4 |
| $\log E'_z$ | 8,79 | 8,72 | 8,68 | 8,79 | 8,80 | 8,85 |
| $\log E''_0$ | 6,80 | 6,77 | 6,67 | 6,35 | 6,45 | 6,40 |
| T début de fragilité (°C) | 160 | 162 | 164 | 128 | 137 | 144 |
| T_1 (°C) | | | | 141 | 147 | 163 |
| $(tg\delta)_{\max}$ | | | | 0,55 | 0,30 | 0,31 |
| W_1 (°C) | | | | 18 | 17 | 17 |
| S_1 | | | | 9 | 5 | 5 |
| T_2 (°C) | 172 | 176 | 178 | 163 | 171 | 177 |
| $(tg\delta)_{\max}$ | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,45 | 0,58 | 0,90 |
| W_2 (°C) | 16 | 18 | 18 | 22 | 21 | 17 |
| S_2 | 19 | 17 | 16 | 8 | 10 | 14 |
| W_{total} | 16 | 18 | 18 | 41 | 23 | 23 |
| S_{total} | 19 | 17 | 16 | 18 | 15 | 19 |

Les résultats mentionnés ici sont des résultats moyens obtenus sur cinq échantillons de chaque sorte.

le taux de volatils (essentiellement l'eau) engendrant une légère augmentation de la température de transition.

—le cycle de cuisson standard appliqué à la matrice préparée avec solvant est tout à fait insuffisant pour obtenir un matériau homogène. Si avec une post-cuisson à 240°C la première relaxation devient difficile à apprécier, il est intéressant de constater que la largeur à mi-hauteur du pic de relaxation reste plus important (23°C) que pour la matrice préparée sans solvant dans les mêmes conditions (180°C). Ce fait ne peut s'interpréter que par création de réseaux différents, hypothèse que nous vérifierons indirectement par la suite.

Etude par paliers isothermes et fréquences variables

Nous avons effectué cette étude isotherme de façon à déterminer l'évolution des comportements rhéologiques et des énergies d'activation associées aux deux relaxations de la matrice préparée en présence ou en absence de solvant.

Les valeurs de E'' et de E' sont obtenues en effectuant des mesures isothermes tous les 2 degrés, avec toutes les fréquences disponibles (de 0,033 à 30 Hz).

Etude de la matrice préparée sans solvant

Nous avons constaté que pour une même température, la hauteur $tg\delta_{\max}$ des pics de relaxation est indépendante de la fréquence. L'exploitation des nos résultats peut donc s'effectuer à l'aide des théories de la rhéologie linéaire. En particulier le principe d'équivalence et l'équation WLF s'appliquent.

A partir des différentes isothermes obtenues expérimentalement, nous avons effectué les glissements permettant l'obtention de la courbe maîtresse en $\log E'$ ainsi que la courbe maîtresse en $\log E''$ [5]. En tenant compte des corrections verticales dues à la dilatation du matériau [6] il a pu être constaté que les facteurs de glissements horizontaux a_T pour E' étaient à chaque température très voisins de ceux obtenus pour E'' , ce qui confirme bien la possibilité d'appliquer l'équation de WLF au matériau.

En utilisant donc l'équation de WLF reliant $\log a_T$ à l'écart de température $T_i - T_0$ séparant l'isotherme à T_i de l'isotherme T_0 de référence (isotherme ayant la plus grande pente en fonction du logarithme de la

fréquence), nous avons calculé les coefficients C_1° et C_2° . L'équation de WLF pouvant s'écrire:

$$\frac{T_i - T_0}{\log a_T} = \frac{1}{C_1^\circ} (T_i - T_0) + \frac{C_2^\circ}{C_1^\circ}$$

Une régression linéaire appliquée aux résultats expérimentaux dans le domaine de température $T_i - T_0$ allant de -5 à $+25^\circ$ conduit aux valeurs suivantes:

| | glissements sur E' | glissements sur E'' |
|-------------|----------------------|-----------------------|
| C_1° | 9,35 | 10,4 |
| C_2° | 39,5°C | 44,6°C |

Détermination de la température de transition vitreuse. Cette détermination peut s'effectuer de deux façons:

—extrapolation à très faibles fréquences (10^{-2} Hz par exemple) de la droite donnant la température du sommet des pics des isothermes $E''(T)_{\omega_i}$ (Fig. 3) en fonction de la période (Fig. 4).

—utilisation du principe de superposition afin de déterminer la température de référence qui correspondrait à la température de transition vitreuse sous faible fréquence (10^{-2} Hz).

Cette dernière méthode suppose [7] en se référant à un modèle de Zener parabolique utilisable aux basses fréquences, que le pic correspondant au maximum de E'' obtenu pour une pulsation ω_i est à une température T telle que le temps de relaxation τ_i soit égal à $1/\omega_i$. Dans ces conditions il peut être établi que:

$$\log \frac{\omega_1}{\omega_2} = \log \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad \text{et comme} \quad a_{T_i} = \frac{\tau_{T_i}}{\tau_{T_0}}$$

l'équation WLF devient alors pour l'ensemble de couples de points:

$$\log \frac{\omega_1}{\omega_2} = \log \frac{\tau_2/\tau_0}{\tau_1/\tau_0} = \frac{C_1^\circ(T_2 - T_0)}{C_2^\circ + T_2 - T_0} - \frac{C_1^\circ(T_1 - T_0)}{C_2^\circ + T_1 - T_0}$$

Cette dernière équation est appliquée alors à chaque couple de points correspondant pour une référence choisie T_0 et une valeur de la température T_1 correspondant pour une fréquence f_1 au sommet du pic de E'' .

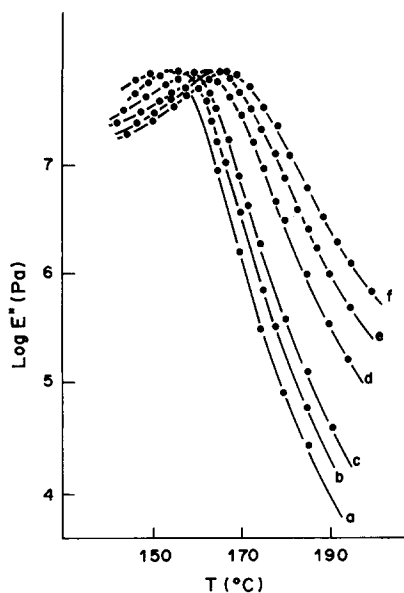


Fig. 3. Evolution de E'' en fonction de la température pour le polyépoxyde préparé sans solvant pour différentes fréquences de sollicitations. (a) 0,033 Hz; (b) 0,1 Hz; (c) 0,33 Hz; (d) 3 Hz; (e) 10 Hz; (f) 30 Hz.

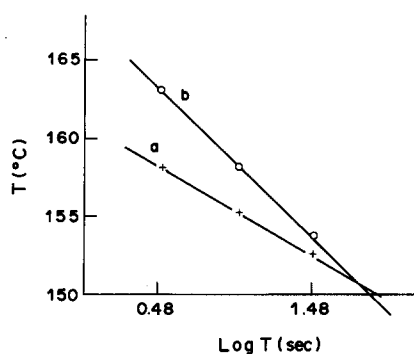


Fig. 4. Détermination graphique de la température de transition à 10^{-2} Hz du polyépoxyde préparé sans solvant, en utilisant: (a) les maxima de E'' ; points expérimentaux; (b) l'équation de WLF.

En admettant qu'à une fréquence très faible arbitrairement choisie et égale à 10^{-2} Hz, la température de référence soit égale à T_g on a alors:

$$\log \frac{f_1}{10^{-2}} = \frac{C_1^\circ(T_g - T_0)}{C_2^\circ + T_g - T_0} - \frac{C_1^\circ(T_1 - T_0)}{C_2^\circ + T_1 - T_0}$$

Les valeurs expérimentales nous ont donné pour $T_0 = 165^\circ\text{C}$ les valeurs des couples correspondants aux sommets de E'' , conduisant aux valeurs de T_g dans le Tableau 2.

Nous observons (Fig. 4) que les deux méthodes conduisent à la même valeur 149°C que nous considérons comme étant celle de la transition vitreuse de la matrice.

Détermination de l'énergie d'activation apparente des relaxations moléculaires. Pour effectuer le calcul

Tableau 2. Détermination de la température de transition vitreuse (extrapolée à 10^{-2} Hz) à partir de l'évolution du sommet du pic de E'' et à partir de l'équation de WLF

| Fréquences f_i (Hz) | 0,33 | 0,1 | 0,033 | 0,01 |
|---|-------|-------|-------|------|
| Température T_i ($^\circ\text{C}$) de sommet du pic E'' | 158 | 155 | 152,5 | 149* |
| T_M ($^\circ\text{C}$) calculée par (WLF) | 163,3 | 157,8 | 153,7 | 149* |

*Valeurs extrapolées.

de l'énergie d'activation, il est possible d'utiliser trois méthodes:

—la première, la plus utilisée, est inexacte dans son principe mais facile à appliquer; elle consiste à appliquer la relation d'Arrhénius à l'évolution du sommet du pic d'amortissement ($tg\delta$) en fonction de la température. On cherche pratiquement la pente de la droite liant le logarithme de la fréquence en fonction de l'inverse de la température absolue du sommet du pic de $tg\delta$.

—la deuxième consiste à effectuer cette même application de la relation d'Arrhénius mais non pas au sommet du pic d'amortissement mais au sommet du pic de dissipation E'' . Ce calcul est parfaitement justifié théoriquement [8] à condition de se référer au modèle de Zener parabolique. On a alors simplement

$$f = f_0 e^{-E/RT_M}$$

T_M étant la température du maximum de E'' à la fréquence f

—la troisième consiste à appliquer l'équation de WLF. Il est facile de démontrer en admettant que la loi d'Arrhénius s'applique aux facteurs de glissement a_T que:

$$E_a = 2,303 RT_g^2 \frac{C_1^\circ}{C_2^\circ}$$

En appliquant ces trois techniques nous avons obtenu des valeurs des énergies d'activation différentes, ce qui est normal puisque les approximations ne sont pas les mêmes dans chaque cas.

première méthode: $E_a = 730 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

deuxième méthode: $E_a = 760 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

troisième méthode: $E_a = 810 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La troisième méthode fournit deux valeurs, suivant que les valeurs de C_1 et C_2 sont calculées à partir du glissement sur E' ou sur E'' .

Modélisation du comportement rhéologique. Le tracé du diagramme donnant dans le plan complexe l'évolution du module de dissipation E'' en fonction du module de conservation E' est présenté (Fig. 5).

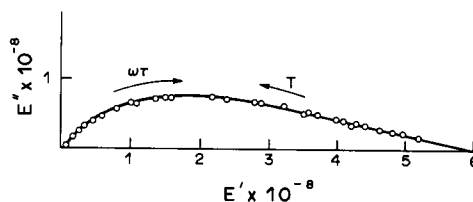


Fig. 5. Diagramme Cole-Cole du polyépoxyde préparé sans solvant avec le traitement thermique standard.

Cette présentation Cole-Cole [9] fait apparaître que:

—les points expérimentaux se placent pratiquement sur une courbe unique, ce qui justifie l'application du principe de superposition temps-température.

—pour les temps longs (ou les hautes températures), la courbe tend vers un point asymptotique E_0 correspondant au module du matériau relaxé.

—pour les temps courts (ou les basses températures), la courbe tend vers un point asymptotique E_∞ correspondant au module instantané.

—enfin la courbe a une allure dissymétrique.

Le modèle le plus adapté au comportement de la matrice préparée sans solvant est le modèle biparabolique limité dont le schéma est le suivant (Fig. 6).

Ce modèle dérive des modèles classiques à base de ressorts et d'éléments visqueux [10] n'ayant qu'un seul temps de relaxation en prenant en compte la dissymétrie des diagrammes Cole-Cole.

Huet [10-11] a introduit deux éléments paraboliques correspondant donc à une double distribution des temps de relaxation.

L'expression du module complexe E^* est alors:

$$E^* = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + (i\omega\tau_1)^{-h} + (i\omega\tau_2)^{-k}}$$

$$\text{avec } 0 < k < h < 1$$

En admettant que les temps de relaxation $\tau_1(T)$ et $\tau_2(T)$ sont dans un rapport constant à toute température.

On pose:

$$\mu = \frac{\tau_1(T)}{\tau_2(T)} \text{ et } \delta = \mu^{-h} \text{ il vient}$$

$$E^* = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + \delta(i\omega\tau)^{-h} + (i\omega\tau)^{-k}}$$

Le détermination des valeurs de E_0 , E_∞ , h et k s'effectue graphiquement par agrandissement des par-

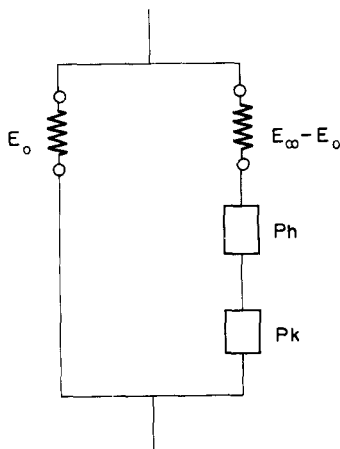


Fig. 6. Modèle biparabolique limité applicable au polyépoxyde préparé sans solvant.

ties extrêmes du diagramme Cole-Cole. On obtient:

$$E_0 = 5.10^6 \text{ Pa} \quad E_\infty = 5,76.10^8 \text{ Pa}$$

$$h = \frac{2\beta}{\pi} = 0,57 \quad k = \frac{2\alpha}{\pi} = 0,15$$

La valeur de δ peut être obtenue soit par une construction graphique appliquée au tracé dans le plan complexe de la complaisance $D^* = 1/E^*$, [8]; soit par approximation successive en vérifiant à partir de valeurs discrètes données à δ , que les points calculés en E'' et E' se placent sur le diagramme expérimental [12]. Nous avons trouvé par ces deux méthodes $\delta = 1,26$ et $1,24$.

Le report des valeurs des cinq paramètres E_0 , E_∞ , h , k et δ dans les expressions de E' et de E'' conduit, en se donnant une série de valeurs discrètes du paramètre $\omega\tau$ (de $\omega\tau = 10^{-3}$ à $\omega\tau = 10^{10}$) à une courbe en parfait accord avec la courbe expérimentale aux temps longs et présentant un léger écart aux temps courts.

Rappelons [6] les expressions de E' et E'' :

$$E' = \frac{E_0(A^2 + B^2) + A(E_0 + E_\infty) + E_\infty}{(A + 1)^2 + B^2}$$

$$E'' = \frac{B(E_\infty - E_0)}{(A + 1)^2 + B^2}$$

avec:

$$A = \delta(\omega\tau)^{-h} \cos h \frac{\pi}{2} + (\omega\tau)^{-k} \cos k \frac{\pi}{2}$$

$$B = \delta(\omega\tau)^{-h} \sin h \frac{\pi}{2} + (\omega\tau)^{-k} \sin k \frac{\pi}{2}$$

Cette modélisation est en première approximation suffisante pour décrire le comportement, notamment aux temps longs, de la matrice préparée sans solvant. Pour des études plus fines nécessitant la connaissance à toute température des temps de relaxation nous utilisons un modèle issue d'une analogie électrique que nous ne décrivons pas ici [8].

Etude de la matrice préparée avec solvant

Contrairement à ce que nous avons observé avec une matrice préparée sans solvant, les diagrammes Cole-Cole (Fig. 7) confirment la présence de deux relaxations quel que soit le post-traitement effectué.

On peut en effet considérer que l'on a deux types de zones. Il est à ce sujet intéressant de rapprocher ce type de juxtaposition de deux diagrammes au comportement rhéologique de mélanges de polymères voisins (polyhexène 1 et polypropène) [13]. Un copolymère [13-14] donnant au contraire un diagramme unique voisin de celui de la matrice préparée sans solvant.

Nous avons donc essayé de décomposer la partie "temps longs" des diagrammes en deux tracés indépendants en considérant la juxtaposition de deux modélisations de type Zener parabolique (Fig. 8).

Les résultats expérimentaux sont donnés au Tableau 3.

L'analyse de ces résultats est délicate, toutefois il est intéressant de remarquer que les traitements de post cuisson effectués sur la matrice préparée avec solvant conduisent à matériau dont le module caout-

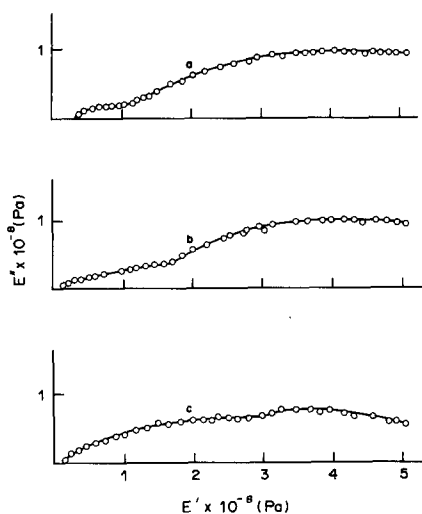


Fig. 7. Diagrammes Cole-Cole du polyépoxyde préparé avec solvant. (a) Avec le traitement thermique standard; (b) avec post-traitement de 3 hr à 210°C; (c) avec post-traitement de 3 hr à 240°C.

choutique tend à être voisin de celui de la matrice préparée sans solvant et traité dans les mêmes conditions (8.10^6 pour 7.10^6 Pa).

Par contre les valeurs de β_1 de la première relaxation s'éloignent progressivement de la valeur 0,57 obtenue pour la matrice sans solvant, alors que β_2

s'en approche. Un tel comportement est tout à fait singulier, tout se passe comme si ce sont les parties du réseau relaxant initialement à hautes températures qui ont leur comportement modifié par les traitements de post-cuisson.

Cette constatation semble contradictoire avec ce que nous avons observé en isochrone où chaque traitement de post-cuisson entraînait une augmentation de l'amplitude de la relaxation à basse température au profit de la relaxation à haute température.

Pour expliquer une telle contradiction, nous sommes conduit à penser que le réseau relaxant à haute température n'est pas du tout semblable au réseau obtenu dans les mêmes conditions sans solvant.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé les énergies d'activation apparentes des deux processus de relaxation moléculaire. Compte tenu de la complexité des diagrammes Cole-Cole il n'était pas envisageable d'effectuer ce calcul par modélisation et paramétrage unique comme nous l'avons proposé dans un précédent travail effectué sur des matrices et des composites préparés sans solvant; nous nous sommes contentés d'effectuer ce calcul d'une façon très grossière en utilisant l'évolution du sommet des pics de $tg\delta$ en fonction de la fréquence de sollicitation ($\ln f = f(1/T)$).

En utilisant les courbes expérimentales présentées pour exemple (Fig. 9), nous avons obtenu les résultats suivants (Tableau 4).

Le sens de variation des énergies d'activation confirme que ce sont les chaînes macromoléculaires

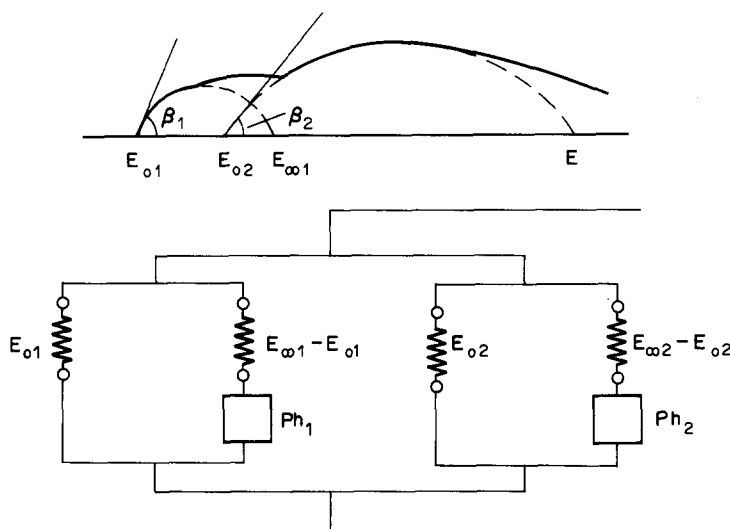


Fig. 8. Modélisation du comportement aux temps longs du polyépoxyde préparé avec solvant.

Tableau 3. Caractéristiques rhéologiques aux temps longs (hautes températures et basses fréquences) pour les matrices préparées par voie solvant et ayant subi divers traitements thermiques

| Traitement thermique | Matrice préparée avec solvant | | | (Référence) Sans solvant |
|----------------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| | 3 hr à 170°C | 3 hr à 210°C | 3 hr à 240°C | 3 hr à 240°C |
| $E'_0(1)$ Pa | $1,2.10^7$ | $1,1.10^7$ | 8.10^6 | 7.10^6 |
| $\beta_1(^{\circ})$ | 37 | 36 | 32 | 47 |
| $E'_0(2)$ Pa | $6,5.10^7$ | $1,7.10^8$ | $1,7.10^8$ | — |
| $\beta_2(^{\circ})$ | 36 | 43 | 43 | — |

Tableau 4. Valeurs des énergies d'activation apparentes associées aux deux relaxations moléculaires observées

| Traitement thermique | Matrice préparée avec solvant | | | (Référence) Sans solvant |
|--|-------------------------------|--------------|--------------|-----------------------------|
| | 3 hr à 170°C | 3 hr à 210°C | 3 hr à 240°C | 3 hr à 240°C |
| E_a (kJ.mol ⁻¹) Relaxation H.T. | 880 | 800 | 800 | |
| E_a (kJ.mol ⁻¹) Relaxation B.T. | 420 | 560 | 900 | 910 |

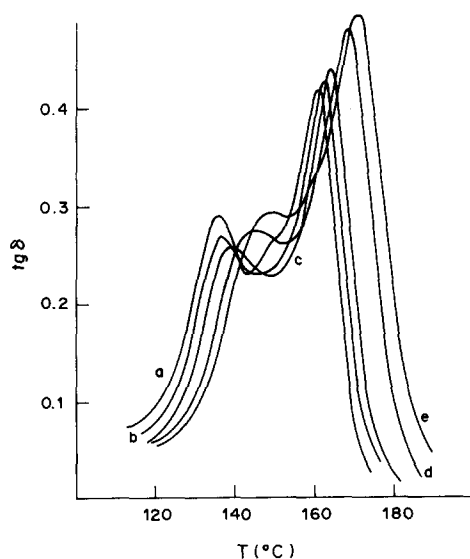


Fig. 9. Evolution des pics de relaxation du polyépoxyde préparé avec solvant et ayant subi un post-traitement de 3 hr à 210°C, en fonction de la fréquence de sollicitation à: (a) 0,033 Hz; (b) 0,1 Hz; (c) 0,33 Hz; (d) 3 Hz; (e) 10 Hz.

des parties de réseau relaxant à basse température qui s'organisent progressivement lors des traitements thermiques pour conduire à un réseau dont le comportement devient voisin de celui observé dans les mêmes conditions avec une matrice préparée sans solvant.

La partie de réseau relaxant initialement à hautes températures est donc, contrairement aux apparences, pas du tout assimilable à un réseau préparé en absence de solvant. Les énergies d'activation pour un traitement thermique identique 3 hr à 90°C et 3 hr à 170°C, calculées dans les mêmes conditions sont en effet très différentes 880 et 730 kJ.mol⁻¹.

Nous avons vérifié l'existence possible de réseaux non identiques d'une façon indirecte par l'étude de la sorption d'eau sur des échantillons de matrice préparés avec ou sans solvant et ayant subi le même traitement thermique.

Cette étude grossière a consisté à immerger des échantillons de même géométrie (pastilles) dans un bain thermostaté d'eau déminéralisée à 37°C. Périod-

iquement, les pastilles sont pesées. A partir des relevés de masse, nous avons tracé des isothermes de sorption, et nous avons observé que la matrice préparée avec solvant non seulement absorbe légèrement plus d'eau 2,8% au bout de 30 jours que celle préparée sans solvant (2,6%), mais surtout que la cinétique de sorption était très différente: 1,7% au bout de 2 jours avec la matrice préparée avec solvant et 0,7% avec l'autre [15].

Ainsi le rôle du solvant est donc beaucoup plus complexe et ne peut pas s'expliquer par une simple plastification de certaines zones du réseau. Compte tenu de nos résultats il semble plus vraisemblable de penser que le début de réaction entre la DGEBA et le DDM est fortement perturbé par la présence de solvant. En effet, il est envisageable que les fonctions cétones du solvant réagissent sur les fonctions amines de la DDM pour donner par exemple des cétimines entraînant une non stoechiométrie entre les groupements oxirane de la DGEBA et les fonctions amines restantes du durcisseur.

Des études en spectroscopie infra rouge sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. L. Tighzert. Thèse d'Etat, Lyon (1982).
2. J. Chauchard et G. Lachenal. *Makromolek. Chem.* **185**, 601 (1984).
3. B. Chabert, J. Chauchard, G. Lachenal et J. P. Soulier. *Thermochim. Acta* **74**, 63 (1984).
4. B. Chabert, J. Chauchard et G. Lachenal. *C.r. Acad. Sci. série II*, No. 1, 13 (1985).
5. J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York (1980).
6. J. J. Aklonis and W. J. MacKnight. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. Wiley, New York (1985).
7. R. M. Fluos et J. G. Kirwood. *J. Am. chem. Soc.* **63**, 385 (1941).
8. P. Jeanne. Thèse, Lyon (1986).
9. K. S. Cole and R. H. Cole. *J. chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
10. C. Huet. Thèse, Paris (1963).
11. C. Huet. *Annales des Ponts et Chaussées* **6**, 5 (1965).
12. Yong-Sok. Thèse, Lyon (1984).
13. A. Pilo. Thèse, Lyon (1977).
14. J. Y. Decroix, A. Pilo, A. Douillard, J. F. May et G. Vallet. *Eur. Polym. J.* **11**, 625 (1975).
15. P. Latorre. *DEA Matériaux Macromoléculaires*. Lyon (1984).

Abstract—These investigations consider the consequences of the use of a solvent during the cure of an epoxy resin. The cured samples prepared from a mixture of the diglycidyl ether of bisphenol-A with diamino-diphenylmethane, with or without methyl ethyl ketone as solvent, have been investigated by Dynamic Thermomechanical Analysis. The epoxy resin cured with solvent, has an appreciably lower T_g than if solvent is not completely eliminated. With and without solvent, the rheological characteristics of the samples are very different. The properties of the network are different when methyl ethyl ketone is used.