



ETUDE DE LA RÉTICULATION DGEBA-POLY(STYRÈNE-ALT-ANHYDRIDE MALÉIQUE) PAR DSC ISOTHERME

A. CHERDOUD-CHIHANI et M. MOUZALI

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, USTHB BP32 EL-ALIA, Alger, Algérie

M. J. M. ABADIE*

Laboratoire d'Etude des Matériaux Polymères/Matériaux Avancés Organiques (LEMP/MAO),
Place E. Battaillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

(Reçu le 30 Mai 1996; version finale acceptée le 26 Juillet 1996)

Résumé—Une étude cinétique de la réaction de réticulation d'une résine époxyde le diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) par un copolymère alterné anhydride maléique-styrène (AMS), a été effectuée par analyse enthalpique différentielle (DSC) en mode isotherme à différentes températures. La réaction est accélérée par une amine tertiaire, la triéthylamine (TEA). L'amino a été utilisée à différentes compositions par rapport aux groupements époxydes (0, 2, 7, 10 et 15%) dans le but d'étudier son effet sur l'enthalpie et la vitesse de la réaction. Le modèle cinétique autocatalytique de Kamal et Sourour a été utilisé pour déterminer les paramètres cinétiques. L'ordre réactionnel global est supposé égal à 2.

Abstract—We have carried out the kinetic study of the crosslinking between epoxy resin (DGEBA) and maleic anhydride-styrene copolymer (AMS), through the DSC technique with an isotherm mode at different temperatures. The reaction is accelerated by the tertiary amine (TEA). The amine is used at different % (0, 2, 7, 10 and 15%). The kinetic model of Kamal and Sourour has been used to determine the kinetic factors. The global order is equal to 2. © 1997 Elsevier Science Ltd

1. INTRODUCTION

Les résines époxydes linéaires (liquides ou solides) sont transformées en un réticulat tridimensionnel par un processus réactionnel utilisant un agent de réticulation.

Les étapes réactionnelles de la réticulation déterminent la morphologie et les propriétés physiques, mécaniques et électriques du réticulat.

La vitesse réactionnelle et le taux de conversion dans les conditions de travail choisies sont des facteurs déterminants dans la transformation de la résine époxyde. Par conséquent la caractérisation cinétique de la résine transformée est non seulement importante pour une meilleure compréhension des relations structure-propriétés, mais elle est aussi fondamentale pour l'optimisation des conditions de travail et la qualité du produit.

L'insolubilité des résines thermodurcissables rend difficile l'étude du mécanisme réactionnel de réticulation. Toutefois des méthodes telles que la mesure de l'indice de réfraction [1], de la résistivité électrique [2, 3] ou de la viscosité [4] permettent de suivre l'avancement de la réaction de réticulation liée aux changements des propriétés physiques des systèmes étudiés.

Cependant une mesure exacte et continue de la

vitesse de réticulation n'a pas pu être obtenue par ces méthodes.

Les techniques calorimétriques semblent être des méthodes plus efficaces pour l'étude qualitative et quantitative du processus de réticulation.

A cet effet la DSC est couramment utilisée par de nombreux chercheurs pour l'étude cinétique de la réaction de réticulation. Horie et Col. [5] ont étudié la réaction de réticulation d'une résine polyester fumarate avec le styrène en DSC isotherme. Ils ont observé une autoaccélération élevée de la vitesse de réticulation avec un taux de conversion final dépendant fortement de la température. Kamal et Col [6] ont étudié par DSC le mécanisme de réticulation de systèmes époxy et polyester. Ils ont décrit la cinétique de réticulation de ces systèmes thermodurcissables par un modèle empirique. Des études similaires ont également été effectuées sur la réaction de réticulation des résines époxydes [7-9].

Les méthodes dynamiques et isothermes sont largement utilisées pour l'étude de ce type de réactions [10-17].

Le présent travail porte sur l'étude cinétique de la réaction de réticulation entre une résine époxyde diglycidylether du bisphénol A (DGEBA) et un copolymère alterné anhydride maléique-styrène (AMS) par DSC en mode isotherme à différentes températures. La réaction de réticulation est accélérée par une amine tertiaire la triéthylamine (TEA). Les fonctions acides générées par l'ouverture des cycles

*À qui toute correspondance doit être adressée.

anhydrides réagissent avec les cycles époxy permettant ainsi la réticulation. Les motifs styrènes contribuent à améliorer les propriétés mécaniques du produit final.

Differentes compositions en TEA ont été utilisées afin d'étudier son effet sur la réactivité de ce type de système.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Réactifs

Les formulations utilisées dans cette étude comprennent

- La résine époxyde (DGEBA), utilisée sous sa présentation commerciale (Dow Chemical Company; DER 332) d'équivalent époxy de 174 g.
- Le copolymère le pol (styrène-alt-anhydride maléique) (AMS) synthétisé au laboratoire selon le mode de polymérisation radicalaire avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur en solution dans le benzène qui est également le précipitant du copolymère.
- la (TEA) accélérateur pour la réaction de réticulation. Cinq formulations ont été étudiées de composition: 0, 2, 7, 10 et 15% en nombre en TEA par rapport au groupements époxy. Le rapport r = fonction acide/équivalent époxy (AMS/DGEBA) étant fixé à 0.7 [18].

2.2. Mode opératoire

La quantité nécessaire en AMS est dissoute dans deux ml de tétrahydrofurane (THF). Du méthanol est ensuite ajouté à la solution pour ouvrir les cycles anhydrides, suivi de la quantité appropriée en DGEBA. Après homogénéisation du mélange la TEA est ajoutée. Le mélange ainsi obtenu est ensuite étalé sur une plaque de verre pour éliminer le solvant. Le mélange sec, prêt à l'emploi, est conservé à froid afin d'éviter toute réaction de réticulation. Des prélèvements sont effectués lors de l'étude par DSC.

2.3. Mesures calorimétriques

Les mesures calorimétriques sont réalisées à l'aide d'un appareil DSC 930 DuPont, constitué d'un calorimètre différentiel 912 à double têtes de mesure (cellule), d'un module d'analyse constitué d'un ordinateur (IBM2100) et de divers logiciels d'analyse, d'une microbalance et d'une imprimante.

Deux échantillons identiques (5–10 mg) sont analysés à chaque passage en DSC (cellule à double têtes). une valeur moyenne est calculée pour chaque grandeur mesurée. Pour toutes les mesures effectuées les échantillons sont scellés dans des capsules hermétiques. la référence est une capsule vide.

Les chaleurs exothermiques de réticulation sont mesurées en mode isotherme à des séries de températures différentes pour les cinq formulations étudiées.

Une fois l'appareil préparé pour l'opération isotherme à la température désirée avec la cellule de référence en place, les échantillons sont introduits dans la cellule de DSC, et le système d'acquisition des données est déclenché aussitôt. Une durée approximative d'une minute est observée pour atteindre l'équilibre à la température isotherme après le déclenchement de l'opération de mesure. La réaction de réticulation est supposée terminée lorsque l'exotherme revient à la ligne de base. L'enthalpie réactionnelle est donnée pour tous les passages en isotherme grâce à un logiciel adapté. Après le passage en isotherme les échantillons sont refroidis immédiatement à température ambiante, puis repassés en mode dynamique à une vitesse de chauffe de 10°C/min. La chaleur mesurée dans ce cas est l'enthalpie résiduelle due à des groupements n'ayant pas réagi en mode isotherme. La quantité de chaleur générée par la réaction de réticulation est la somme de l'enthalpie libérée

en isotherme et de l'enthalpie résiduelle obtenue en mode dynamique.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans tous les thermogrammes, la variation du flux de chaleur (dH/dt) présente un maximum à un temps $t > 0^\circ\text{C}$. Par conséquent, la vitesse de réaction dC/dt , qui est proportionnelle au flux, passe aussi par un maximum et décroît alors avec le temps. Un tel comportement est caractéristique des réactions autocatalysées. Une description générale de l'autocatalyse [19] et l'application de la cinétique autocatalytique à la réticulation des thermodurcissables ont fait l'objet de nombreux travaux [5, 6, 8, 16].

L'équation de la vitesse de réaction utilisée dans cette étude est la relation de Kamal et Sourour suivante:

$$dC/dt = kC^m(1 - C)^n \quad (1)$$

où C est le taux de conversion de la réaction, k est la constante de vitesse, et $(m + n)$ l'ordre global de la réaction. Pour notre étude l'ordre global est supposé égal à 2.

Le taux de conversion et la vitesse de réaction sont déterminés directement à partir des thermogrammes de DSC par les relations

$$C = \Delta H_i/\Delta H_{\text{Tot}} \quad (2)$$

$$dC/dt = \frac{1}{\Delta H_{\text{Tot}}} \times dH/dt \quad (3)$$

où ΔH_i représente l'enthalpie isotherme au temps t et ΔH_{Tot} est l'enthalpie totale de réticulation représentant la somme entre l'enthalpie isotherme (ΔH_i) et l'enthalpie résiduelle (ΔH_R) obtenue par le test subseqüent en dynamique. Les valeurs de la vitesse dC/dt et de la conversion C à différents temps de réaction sont obtenues par un logiciel approprié.

A titre d'exemple, les figures 1 et 2 représentent les isothermes de réticulation des deux formulations AMS/DGEBA/TEA:15% et AMS/DGEBA/TEA:7%.

Les figures 3, 4 et 5, 6 représentent également à titre d'exemple respectivement la conversion (C) en fonction du temps et la vitesse (dC/dt) en fonction du temps à différentes séries de températures, des deux formulations AMS/DGEBA/TEA(15%) et AMS/DGEBA/TEA(7%).

Nous remarquons pour les différentes formulations que la vitesse réactionnelle (dC/dt) augmente avec la température. Pour toutes les formulations étudiées le temps au pic maximum (t_p) diminue avec l'augmentation de la température, alors que la conversion augmente en fonction de la température et du temps.

Pour une même formulation, les allures des courbes (3 et 4) représentant la variation du taux de conversion C en fonction du temps est similaire, mais elles sont décalées en fonction du temps pour les différentes température d'étude.

A titre d'exemple les figures 7 et 8 montrent la variation de la vitesse de réaction dC/dt en fonction du taux de conversion C pour les deux formulations AMS/DGEBA/TEA(15%) et AMS/DGEBA/TEA(7%).

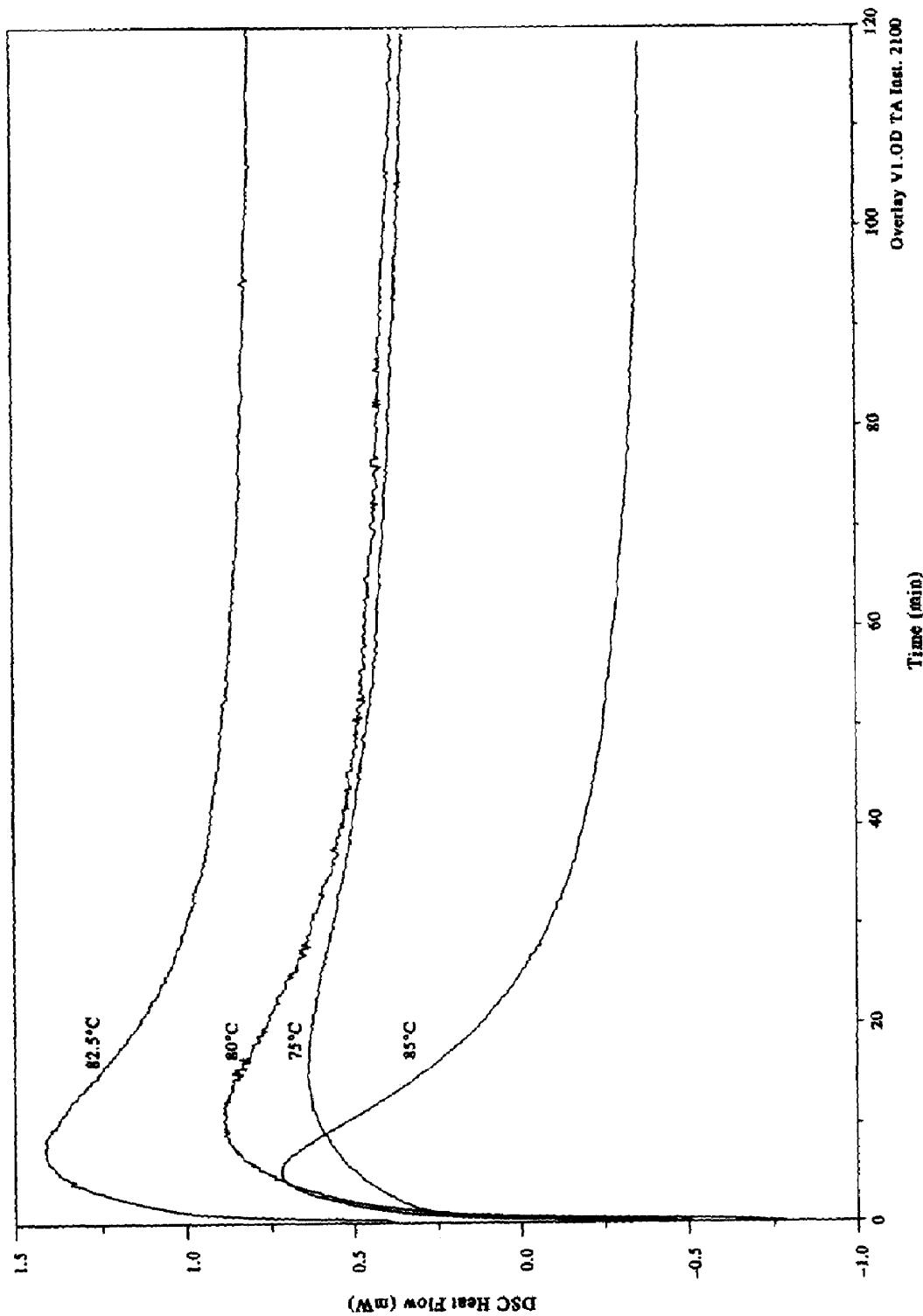


Fig. 1. Isothermes à différentes températures du système AMS/DGEBA; TEA = 1,5%.

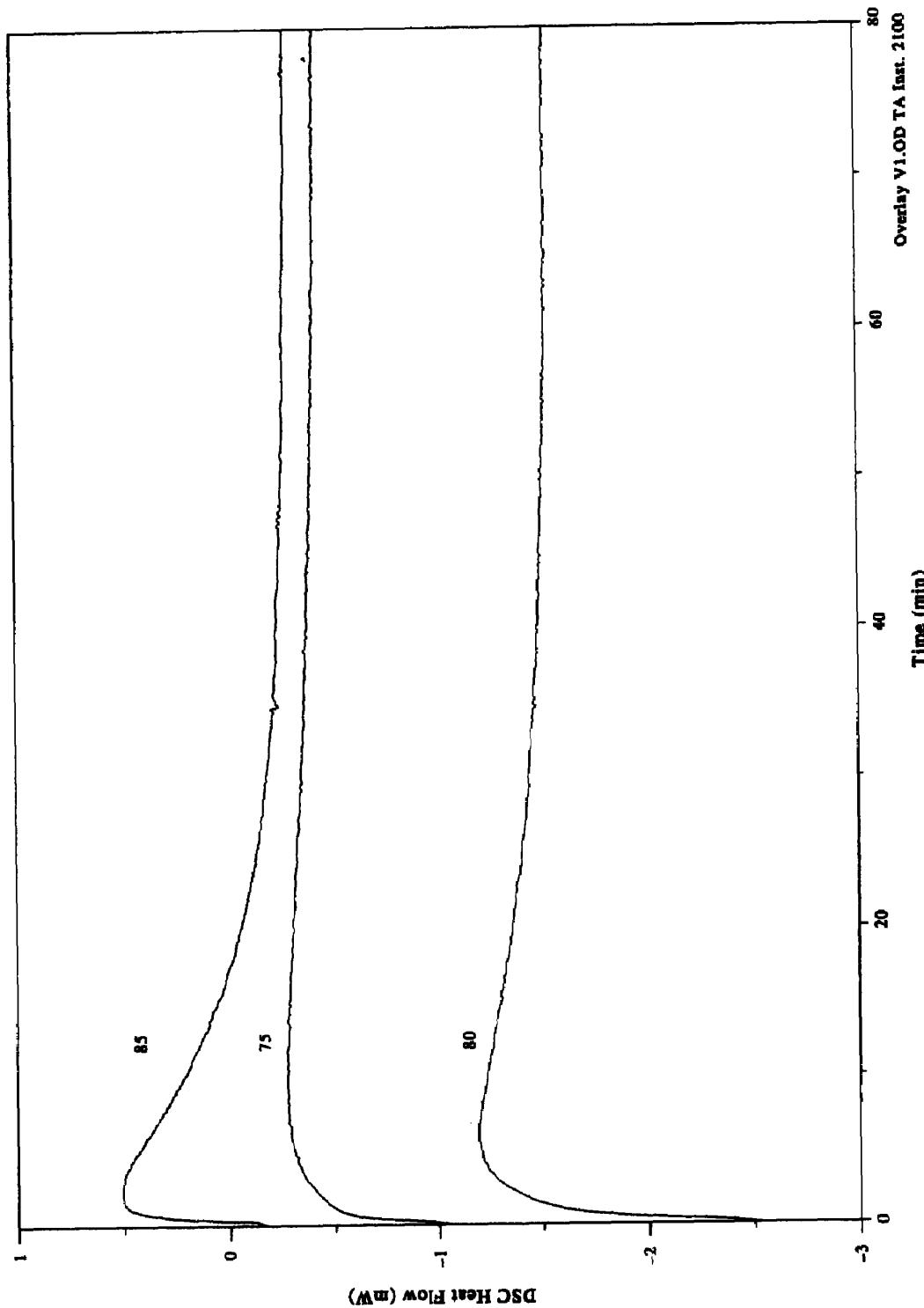


Fig. 2. Isothermes à différentes températures du système AMS/DGEBA; TEA = 7%.

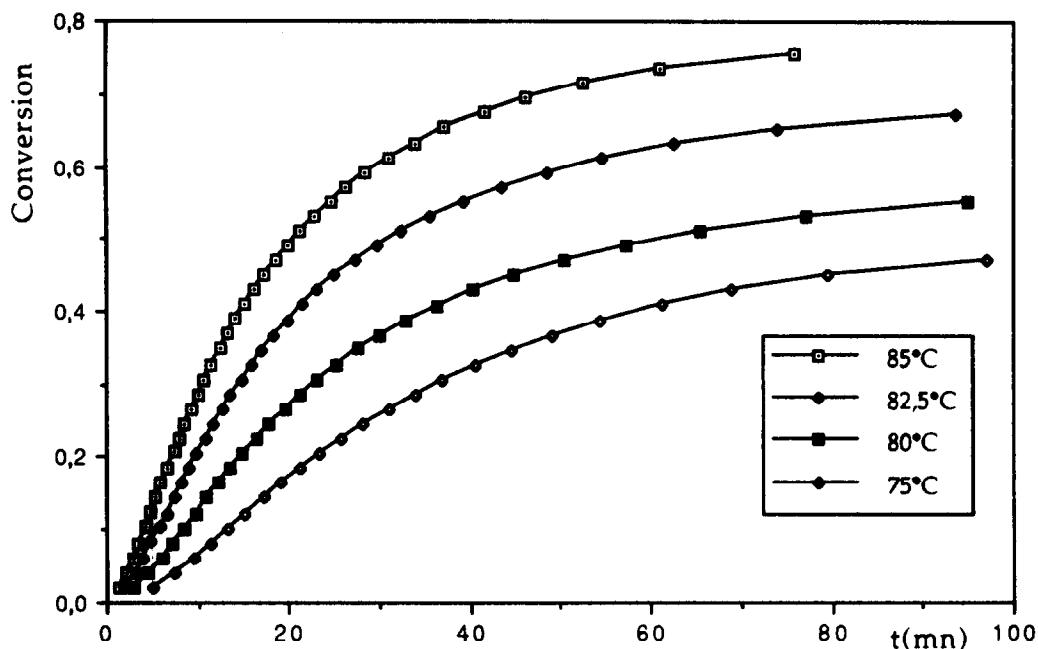


Fig. 3. Conversion (*c*) isotherme en fonction du temps du système AMS/DGEBA; TEA = 15%.

Bien que la valeur de la vitesse de réaction au maximum du pic (C_p) augmente en fonction de la température, la conversion au pic (C_p) varie légèrement avec la température pour une formulation donnée.

Le Tableau 1 regroupe les valeurs du temps au pic maximum (t_p), de l'enthalpie isotherme (ΔH_i), de l'enthalpie résiduelle (ΔH_R), de la température au pic maximum (T_{\max}) de l'exotherme de la chaleur résiduelle, de l'enthalpie totale (ΔH_{tot}) de réticulation et du % de conversion au pic (C_p), des cinq

formulations étudiées à différentes séries de températures.

Pour les différentes formulations étudiées, l'enthalpie isotherme (ΔH_i) augmente avec l'augmentation de la température, tandis que l'enthalpie résiduelle (ΔH_R) diminue.

Nous remarquons que la formulation AMS/DGEBA/TEA:15% donne les valeurs les plus élevées pour l'enthalpie isotherme et pour l'enthalpie totale de la réaction. Nous avons également obtenu le % de

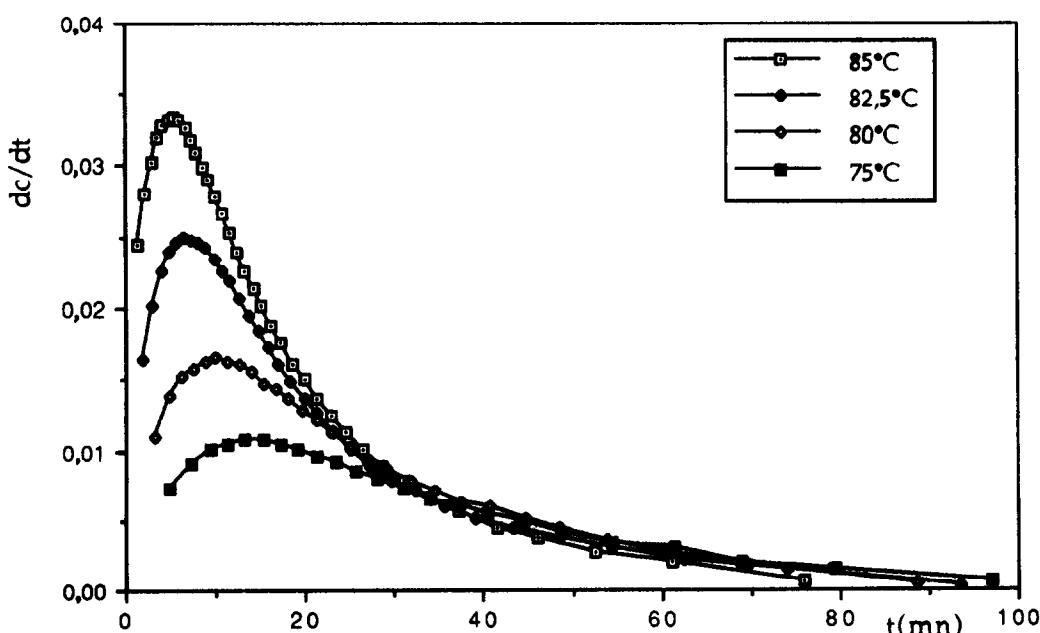


Fig. 4. Vitesse isotherme dc/dt (mn^{-1}) en fonction du temps du système AMS/DGEBA; TEA = 15%.

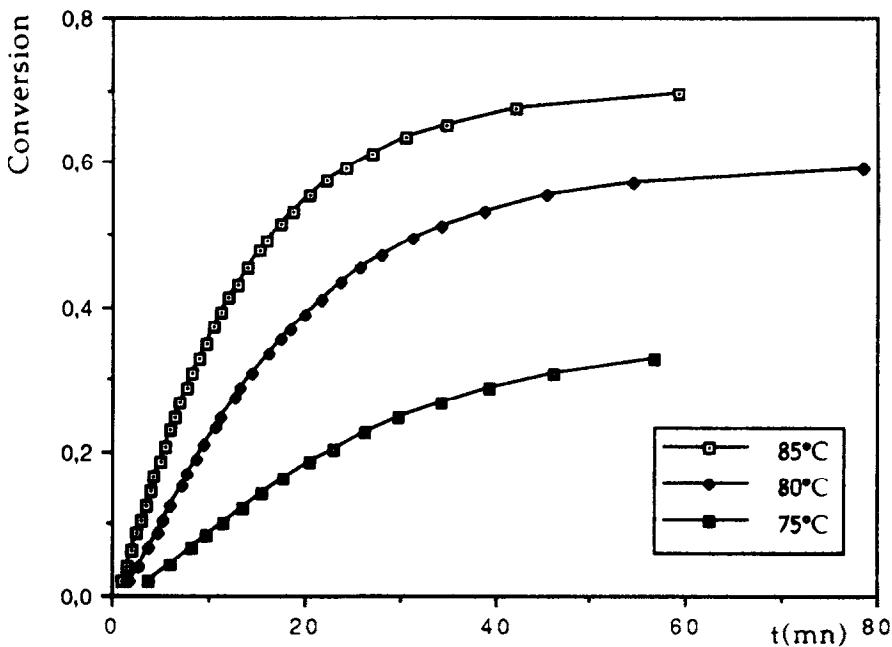


Fig. 5. Conversion (*c*) isotherme en fonction du temps du système AMS/DGEBA; TEA = 7%.

conversion le plus élevé au pic pour cette même formulation.

Pour les formulations à 2% et 0% en TEA nous avons été amenés à fixer des températures isothermes plus élevées de façon à détecter l'enthalpie réactionnelle. En effet à 2% en TEA et à une température isotherme inférieure à 90°C aucune exotherme n'est détectée. De même en l'absence de TEA la température isotherme doit nécessairement

être supérieure à 130°C. Ceci rend difficile la comparaison de ces deux formulations avec les trois précédentes. Néanmoins on peut toutefois noter qu'en l'absence de TEA la conversion est faible, montrant ainsi que l'effet de la température à lui seul n'est pas suffisant pour augmenter la réactivité. D'où la nécessité de l'utilisation d'un accélérateur.

A l'aide de l'équation d'Arrhénius nous avons déterminé l'énergie d'activation *E* et le facteur de

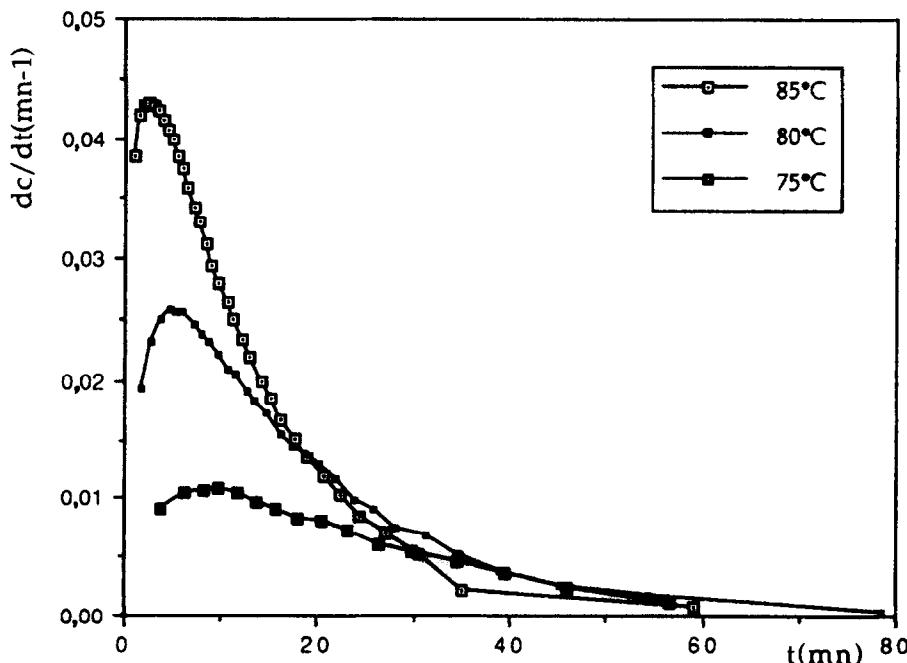


Fig. 6. Vitesse isotherme $dc/dt(mn^{-1})$ en fonction du temps du système AMS/DGEBA; TEA = 7%.

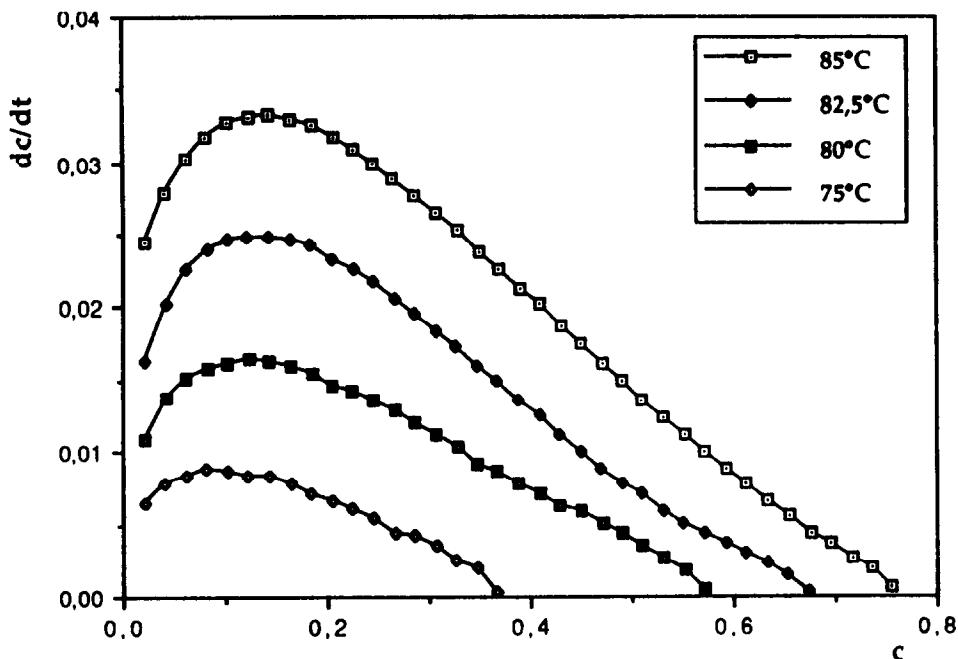


Fig. 7. Vitesse $dc/dt(\text{mn}^{-1})$ en fonction de la conversion (c) du système AMS/DGEBA; TEA = 15%.

fréquence A pour les différentes formulations.

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (4)$$

ou

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (5)$$

Les valeurs de E et A sont obtenues par une régression linéaire. Les coefficients de corrélation sont compris entre 0.96 et 0.99 pour les différentes régressions linéaires.

Le Tableau 2 regroupe les valeurs des ordres partiels m et n , de l'énergie d'activation E et du facteur de fréquence A des cinq formulations.

Nous constatons que les valeurs des ordres partiels m et n sont peu différents aussi bien en fonction de la température que de la composition en TEA. Ceci laisserait supposer que le mécanisme mis en jeu reste similaire pour toutes les formulations étudiées.

A température égale le système qui présente la

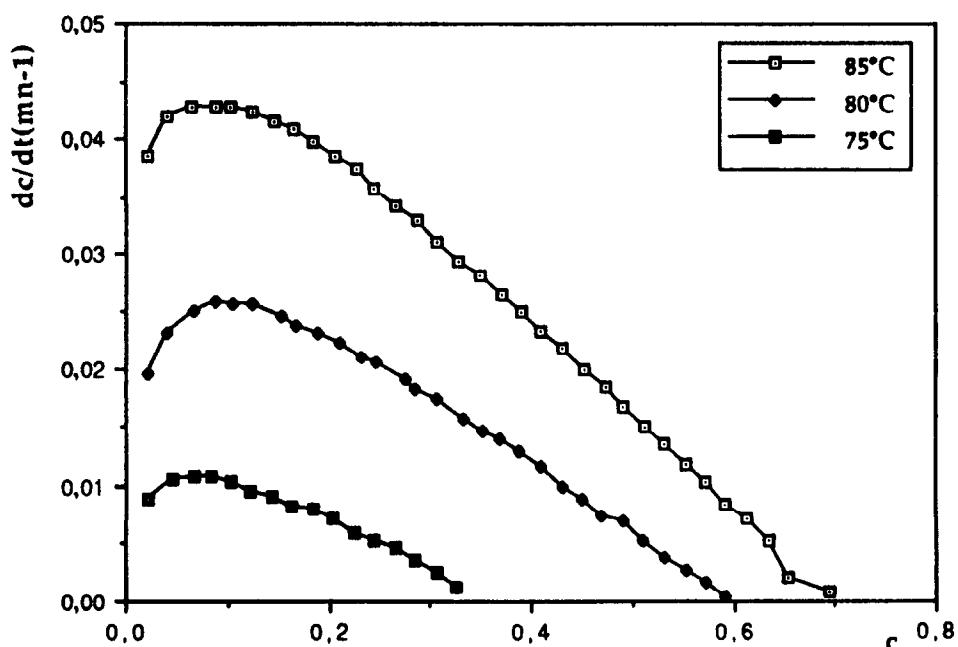


Fig. 8. Vitesse dc/dt isotherme en fonction de la conversion (c) du système AMS/DGEBA; TEA = 7%.

Tableau 1. Valeurs du temps au pic maximum (t_p), de l'enthalpie isotherme (ΔH_i), de l'enthalpie résiduelle (ΔH_R), de l'enthalpie totale (ΔH_{Tot}), de la température au pic maximum (T_{max}) de l'enthalpie résiduelle, et du taux de conversion au pic maximum (C_p)

% en TEA	T (C)	t_p (min)	ΔH_i (J/g)	ΔH_R (J/g)	T_{max} (C)	ΔH_{Tot} (J/g)	C_p (%)
15	85	5.09	177.2	53.0	146.8	230.3	13.4
	82.5	7.75	133.9	58.1	145.1	192.0	13.5
	80	12.18	98.3	76.3	143.9	174.6	13.2
	75	15.73	85.7	95.3	137.5	181.0	10.7
10	90	3.24	97.7	34.2	151.5	131.9	12.2
	85	6.37	85.2	61.4	147.6	146.6	11.8
	80	10.40	72.0	73.3	144.5	145.3	8.9
	75	16.84	27.0	114.9	132.6	141.9	6.6
7	85	2.87	75.4	37.0	152.2	112.4	8.2
	80	7.00	52.5	51.9	144.3	104.4	8.2
	75	9.54	45.5	87.0	131.9	132.5	7.3
2	110	4.29	57.7	13.2	177.6	68.9	7.8
	100	5.46	42.9	24.8	176.8	67.7	5.2
	90	8.03	28.6	50.0	179.4	78.6	4.5
0	150	0.61	44.8	3.4	215.9	48.2	2.6
	140	0.75	40.1	6.4	211.9	46.5	1.6
	130	0.93	34.4	9.9	209.1	44.3	1.2

Tableau 2. Valeurs des énergies d'activation (E), du facteur de fréquence (A) et des ordres partiels (m et n) des cinq formulations étudiées

% en TEA	T (C)	E (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	m	n
15	85			0.337	1.663
	82.5	102.2	2.06×10^{14}	0.355	1.645
	80			0.389	1.611
	75			0.390	1.610
10	90			0.291	1.709
	85	125.8	1.36×10^{17}	0.286	1.714
	80			0.320	1.680
	75			0.235	1.765
7	85			0.358	1.642
	80	138.5	6.18×10^{19}	0.384	1.616
	75			0.338	1.662
2	110			0.239	1.761
	105	85.3	3.08×10^{13}	0.285	1.715
	90			0.268	1.732
0	150			0.422	1.578
	140	119.3	2.73×10^{14}	0.474	1.526
	130			0.306	1.694

meilleure réactivité est celui qui a une composition en TEA de 15%. En effet les valeurs des Tableaux 1 et 2 montrent une énergie d'activation E plus faible et un % de fonctions résiduelles faible ($\sim 23\%$ à 85°C). En ce qui concerne les formulations à 0 et 2% nous remarquons que les énergies d'activation sont relativement plus faibles. Cependant nous constatons d'après le Tableau 2 que les fonctions résiduelles sont beaucoup plus importantes ($\sim 64\%$ à 90°C).

BIBLIOGRAPHIE

- Dannenberg H., *SPEJ*, 1959, **15**, 875.
- Aukward J. A., Warfield R. W. et Petree M. C., *J. Polym. Sci.*, 1958, **27**, 199.
- Miller B., *J. App. Polym. Sci.*, 1966, **10**, 217.
- Kakurai T. et Noguchi T., *Koburnski Kagaku*, 1962, **19**, 547.
- Horie K., Mita I. et Kambe H., *J. Polym. Sci.*, 1970, **A-1**, 8, 2839.
- Kamal M. R., Sourour S. et Ryan M., *SPE Tech. Papers*, 1973, **19**, 187.
- Fava R. A., *Polymer*, 1968, **9**, 1378. Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita I. et Kambe H., *J. Polym. Sci.*, 1970, **8**, 1357.
- Acitelli M. A., Prime R. B. et Sacher E., *Polymer*, 1971, **12**, 333.
- Kamal M. R. et Sourour S., *Polym. Eng. Sci.*, 1973, **13**(1), 59.
- Prime R. B. et Sacher E., *Polymer*, 1972, **13**, 455.
- Prime R. B., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Academic Press, Inc., New York, 1984, Chap. 5.
- Riccardi C. C., Adabbo H. E. et Williams R. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, **29**, 2481.
- Prime R. B., *Polym. Eng. Sci.*, 1973, **13**(5), 365.
- Sourour S. et Kamal M. R., *Thermochim. Acta*, 1976, **14**, 41.
- Ryan M. E. et Dutta A., *Polymer*, 1979, **20**, 203.
- Provder T., Holsworth R. M., Grentzer T. H. et Kline S. A., *Polymer Characterization*. American Chemical Society, Washington, D.C., 1983, Chap. 13.
- Cherdoud-Chihani A., Mouzali M. et Abadie M. J. M., *Eur. Polym. J.* 1997, **33**(6), 969.
- Hill C. G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. Wiley, New York, 1997, pp. 337-342.