

PARAMETRES CINETIQUES DE SYSTEMES EPOXY/ACIDE PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

*A. Cherdoud-Chihani*¹, *M. Mouzali*¹ et *M. J. M. Abadie*²

¹Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, USTHB BP32 El-Alia, Alger, Algérie

²Laboratoire d'Etude des Matériaux Polymères, 5, place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

(Reçu le 15 Mai, 2001; la forme révisée le 6 Février, 2002)

Abstract

We have studied the curing of epoxy resin diglycidylether of bisphenol A (DGEBA), by two different hardeners poly(styrene-co-acrylic acid) (SAAx) at different acid percent and poly(acrylic acid). We follow the kinetics by non-isothermal and isothermal. In non-isothermal mode the heating rates were between 2.5 and 20°C min⁻¹ in the temperature range of 25–250°C. The reaction was supposed to follow the n^{th} order. In isothermal mode, four temperatures for each system were done. In this case the reaction was autocatalysed. The interpretation of the exotherms allowed to determine the kinetic parameters of the studied systems.

Keywords: curing, diglycidylether of bisphenol A, DSC, poly(acrylic acid), poly(styrene-co-acrylic acid)

Introduction

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), qui mesure rapidement et directement le flux de chaleur de l'échantillon en fonction de la température et du temps lorsqu'il est soumis à un contrôle de température s'est révélée être une technique efficace pour suivre la cinétique de réticulation des polymères. Les analyses ont été effectuées sur des quantités de masse comprise entre 5 et 10 mg.

Les propriétés physiques, mécaniques et électriques du réticulat dépendent des conditions du processus de réticulation de la résine. Par conséquent, l'étude cinétique de réticulation est non seulement importante pour mieux comprendre la relation structure–propriétés, mais aussi, elle donne les éléments qui permettent d'optimiser les conditions de travail lors de la transformation. La DSC est largement utilisée dans l'étude cinétique de réticulation des polymères therm durcissables et des résines époxydes en particulier [1–6].

Nous présentons dans cet article les résultats d'une étude cinétique par DSC de la réaction de réticulation d'une résine époxy diglycidylether du bisphénol A

(DGEBA) par plusieurs copolymères statistiques poly(styrène-coacide acrylique) (SAAx) et un polymère acide acrylique (PAA). Les motifs styrènes ne présentent aucune réactivité vis-à-vis des oxiranes, ils contribuent cependant à améliorer les propriétés mécaniques du produit final. Les groupements hydroxyles générés par l'ouverture des cycles oxiranes accélèrent fortement la réaction de réticulation.

Les thermodurcissables qui suivent la cinétique d'ordre n sont décrits par l'expression classique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n$$

où $d\alpha/dt$ est la vitesse de conversion, α le taux de conversion, t le temps, n l'ordre de la réaction et k la constante de vitesse.

L'équation précédente a été largement utilisée pour décrire la cinétique de réticulation en mode dynamique ou isotherme [7–15]. Cependant différents travaux ont démontré que cette équation est insuffisante, car elle ne prend pas en compte le maximum du pic observé dans le thermogramme (DSC) de certaines résines thermodurcissables réticulées sous conditions isotherme et présentant un mécanisme autocatalytique [16–18]. Une équation modifiée est proposée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n$$

où m et n sont les ordres partiels de la réaction.

Il est cependant possible de décrire la cinétique par une manière phénoménologique en contrôlant les changements électrique, mécanique et thermique [19–22].

La DSC est largement utilisée dans l'étude cinétique de réticulation et l'étude des mécanismes des réactions des polymères thermodurcissables [23–32].

Partie expérimentale

Réactifs

La résine époxyde est le DGEBA, utilisée sous sa présentation commerciale (Dow Chemical Company; DER 332) en équivalent époxy de 170 g.

Les copolymères utilisés comme durcisseurs sont de deux types :

- quatre copolymères statistiques poly(styrène-co-acide acrylique) (SAAx),
- un polymère poly(acide acrylique) (PAA).

La référence et la composition de chacun sont données dans le Tableau 1.

Tous ces copolymères ont été synthétisés selon la méthode de polymérisation radicalaire, utilisant l'AIBN comme amorceur. La composition des copolymères a été déterminée par analyse UV.

La réaction de réticulation est accélérée par la triéthylamine (TEA), utilisée dans chaque cas à 15% en nombre par rapport aux groupements époxydes.

Tableau 1 Composition en acide des copolymères utilisés comme durcisseurs

| Référence des copolymères | Composition en motifs acide/% |
|---------------------------|-------------------------------|
| SAA1 | 7.6 |
| SAA3 | 29.5 |
| SAA5 | 63.2 |
| SAA6 | 79.6 |
| PAA | 100 |

Appareillage

L'appareil DSC 930 DuPont utilisé est constitué d'un calorimètre différentiel 912 à double têtes de mesure, d'un module d'analyse constitué d'un ordinateur (IBM 2100) et de divers logiciels adaptés au traitement des données. Pour la pesée nous avons utilisé une microbalance CAHN modèle C-30, sensible au μg .

Mode opératoire

Les formulations (~ 2 g) contenant la résine, le copolymère et l'accélérateur dans des proportions bien déterminées, sont homogénéisées dans une faible quantité de tétrahydrofurane (THF). Le mélange est séché puis conservé à froid. Lors de l'étude par DSC, deux échantillons identiques (5–10 mg) sont analysés au cours de chaque essai, dans la 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 scellée.

Fixation du rapport de stœchiométrie r

' r ' étant le rapport entre le nombre de fonctions acide et celui des groupements époxy: $r = \text{fonctions acide} / \text{groupements époxy}$. Une étude préliminaire d'optimisation du rapport de stœchiométrie ' r ' correspondant à l'enthalpie réactionnelle la plus élevée, donc à la plus grande réactivité du système avec $0.2 < r < 5$ a déjà été réalisée dans un précédent travail [33]. L'enthalpie est donnée par l'aire sous la courbe de l'exotherme. La valeur de r retenue pour chaque système est donnée dans le Tableau 2.

Tableau 2 Rapport de stœchiométrie des cinq systèmes copolymère/DGEBA

| Système | r |
|------------|-----|
| SAA1/DGEBA | 0.7 |
| SAA3/DGEBA | 0.7 |
| SAA5/DGEBA | 1 |
| SAA6/DGEBA | 1 |
| PAA/DGEBA | 0.5 |

Etude en mode dynamique

Pour les cinq systèmes étudiés les thermogrammes ont été obtenus à six vitesses de chauffe ($\phi=2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 15$ et $20^\circ\text{C min}^{-1}$) sur un domaine de température compris entre $25\text{--}250^\circ\text{C}$ pour les systèmes SAAx/DGEBA et $25\text{--}350^\circ\text{C}$ pour le PAA/DGEBA.

Analyse des thermogrammes

La réaction de réticulation est supposée suivre une cinétique du $n^{\text{ième}}$ ordre. Différentes méthodes établies suite à des études en DSC [8–12], permettent d'évaluer les paramètres d'Arrhénius de ce type de réaction à partir d'une étude dynamique.

Pour l'analyse de nos thermogrammes nous avons suivi la méthode décrite par Grentzer [34].

Principe de l'opération

La méthode suppose que la réaction suit une cinétique du $n^{\text{ième}}$ ordre, c'est-à-dire obéit à la relation générale

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

La méthode suppose aussi que la constante de vitesse (k) dépend de la température et suit l'expression d'Arrhénius :

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

où $d\alpha/dt$: vitesse de réaction (s^{-1}), α : fraction ayant réagi (degré de réticulation de la réaction) (sans dimension), k : constante de vitesse (s^{-1}), A : facteur pré-exponentiel (s^{-1}), n : ordre cinétique de la réaction (sans dimension), E : énergie d'activation (kJ mol^{-1}), R : constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T : température absolue (K), t : temps de réaction (s).

Le degré de réticulation et la vitesse de réaction à un instant t sont déterminés comme suit :

$$\alpha = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H} \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d[\Delta H(t)]}{\Delta H} \quad (4)$$

où ΔH : est l'enthalpie totale de réaction représentée par l'aire sous l'exotherme (J g^{-1}), $\Delta H(t)$: est l'enthalpie partielle de réaction, qui définit la fraction ayant réagi après un temps t (J g^{-1}), dH/dt : est le flux de chaleur, donné par l'ordonnée de l'exotherme (mW).

Il s'en suit :

$$\frac{d[\Delta H(t)]}{dt} = k \left(\frac{\Delta H - H(t)}{\Delta H} \right)^n \quad (5)$$

En tirant l'expression de k , et en prenant sa forme logarithmique on obtient :

$$\ln k = \ln \left[\frac{\frac{d[\Delta H(t)]}{dt} \Delta H^{n-1}}{(\Delta H - H(t))^n} \right] \quad (6)$$

Tous les paramètres de la partie droite de cette équation sont connus excepté n . On a également l'équation d'Arrhénius :

$$\ln k = \ln A - E/(RT) \quad (7)$$

et donc

$$\ln A - \frac{E}{RT} = \ln \left[\frac{\frac{d[\Delta H(t)]}{dt} \Delta H^{n-1}}{(\Delta H - H(t))^n} \right] \quad (8)$$

L'ordre correct (n) de la réaction est sélectionné en évaluant la linéarité de la courbe d'Arrhénius. Des séries de courbes sont générées en faisant varier l'ordre (n) de la réaction, dans l'équation 6 de 0.2 à 3.4 avec un pas de 0.2. La valeur de n est obtenue en sélectionnant l'ordre correspondant au plus grand coefficient de corrélation de la régression linéaire $\ln k$ en fonction de $1/T$ pour chaque système étudié. Les différentes valeurs de n retenues correspondent à un coefficient de corrélation voisin de 0.97. Une fois n obtenu pour la droite ayant le plus grand coefficient de corrélation, sa pente est égale à $-E/R$ d'où la valeur de l'énergie d'activation E , et l'ordonnée à l'origine $\ln A$.

Pour mener à bien cette analyse nous avons dû élaborer un programme de calcul.

Résultats et discussion

A titre d'exemple nous avons représenté sur les figures 1 à 3 uniquement les exothermes de réticulation à différentes vitesses de chauffe des systèmes SAA1/DGEBA, SAA5/DGEBA et PAA/DGEBA.

La température au maximum du pic (T_{\max}), et l'enthalpie totale de réaction (ΔH) ont été déduites de ces exothermes.

Sur la figure 4 nous avons représenté à titre d'exemple les régressions linéaires $\ln k = f(1/T)$ du système SAA5/DGEBA à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ en faisant varier n de 0.2 à 3.4. Pour ce cas la meilleure régression est obtenue pour $n=2.20$.

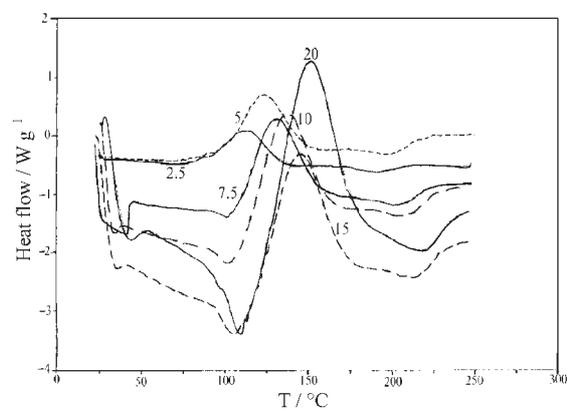


Fig. 1 Exothermes de réticulation du système SAA1/DGEBA à différentes vitesses de chauffe

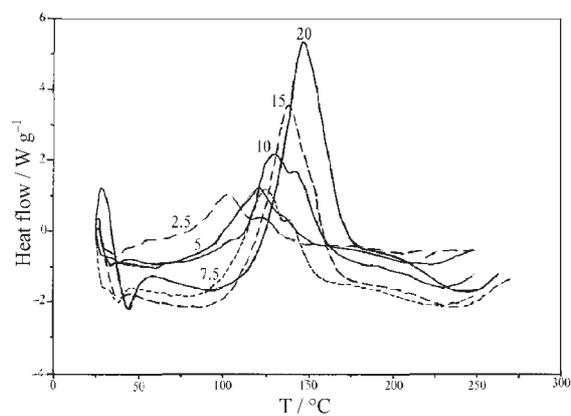


Fig. 2 Exothermes de réticulation du système SAA5/DGEBA à différentes vitesses de chauffe

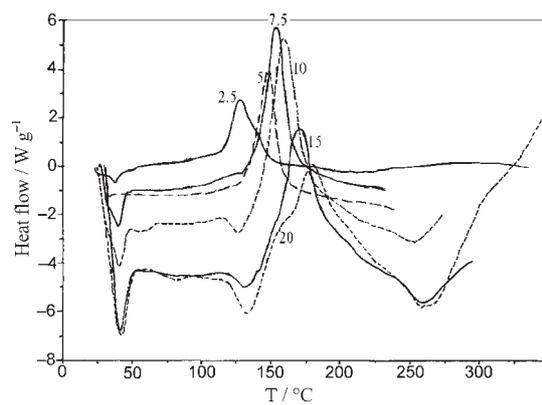


Fig. 3 Exothermes de réticulation du système PAA/DGEBA à différentes vitesses de chauffe

Tableau 3 Enthalpie de réaction (ΔH), température au maximum du pic (T_{\max}), ordre de réaction (n), énergie d'activation (E) et facteur pré-exponentiel ($\ln A$), à partir de l'analyse en DSC dynamique à différentes vitesses de montée en température ϕ des cinq systèmes étudiés

| Systèmes | $\phi/^\circ\text{C min}^{-1}$ | $\Delta H/\text{J g}^{-1}$ | $T_{\max}/^\circ\text{C}$ | n | $E/\text{kJ mol}^{-1}$ | $\ln A/\text{s}^{-1}$ |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----|------------------------|-----------------------|
| SAA1/ DGEBA | 2.5 | 60.3 | 112.05 | 1.4 | 173.4 | 46.0 |
| | 5 | 60.0 | 123.75 | 1.4 | 182.8 | 48.2 |
| | 7.5 | 61.8 | 131.29 | 1.8 | 243.7 | 66.1 |
| | 10 | 70.9 | 136.31 | 2.0 | 202.4 | 53.1 |
| | 15 | 72.9 | 145.05 | 2.0 | 155.0 | 48.5 |
| | 20 | 84.0 | 153.08 | 1.8 | 153.6 | 45.9 |
| SAA3/ DGEBA | 2.5 | 201.7 | 100.85 | 2.0 | 110.4 | 26.9 |
| | 5 | 173.6 | 109.98 | 1.8 | 150.5 | 38.0 |
| | 7.5 | 170.9 | 116.75 | 2.0 | 154.2 | 46.3 |
| | 10 | 155.3 | 121.81 | 2.2 | 186.9 | 50.7 |
| | 15 | 120.3 | 128.29 | 2.0 | 151.3 | 49.0 |
| | 20 | 99.3 | 135.52 | 1.8 | 152.2 | 48.0 |
| SAA5/ DGEBA | 2.5 | 249.9 | 107.99 | 1.6 | 93.0 | 23.1 |
| | 5 | 201.0 | 121.50 | 2.0 | 118.0 | 31.0 |
| | 7.5 | 194.5 | 127.23 | 2.2 | 126.1 | 34.2 |
| | 10 | 148.6 | 131.92 | 2.0 | 139.2 | 33.5 |
| | 15 | 142.9 | 139.84 | 2.2 | 136.7 | 31.5 |
| | 20 | 149.2 | 147.16 | 2.0 | 145.1 | 35.2 |
| SAA6/ DGEBA | 2.5 | 260.3 | 121.42 | 2.0 | 138.3 | 33.5 |
| | 5 | 222.2 | 125.77 | 2.0 | 160.8 | 40.2 |
| | 7.5 | 208.3 | 133.57 | 2.2 | 170.0 | 43.2 |
| | 10 | 196.5 | 136.17 | 2.4 | 173.2 | 45.0 |
| | 15 | 154.5 | 143.50 | 2.2 | 177.1 | 46.1 |
| | 20 | 148.9 | 151.03 | 2.0 | 149.2 | 36.3 |
| PAA/ DGEBA | 2.5 | 296.3 | 130.70 | 2.2 | 153.0 | 37.4 |
| | 5 | 222.0 | 147.18 | 2.4 | 211.6 | 61.1 |
| | 7.5 | 209.8 | 153.48 | 2.6 | 236.0 | 64.8 |
| | 10 | 196.6 | 161.53 | 2.4 | 202.6 | 54.7 |
| | 15 | 148.3 | 172.33 | 2.4 | 164.6 | 37.8 |
| | 20 | 138.7 | 179.28 | 2.0 | 160.0 | 41.2 |

Le tableau 3 regroupe les valeurs de l'enthalpie de réaction (ΔH), de la température au maximum du pic (T_{\max}), de l'ordre de la réaction (n) de l'énergie

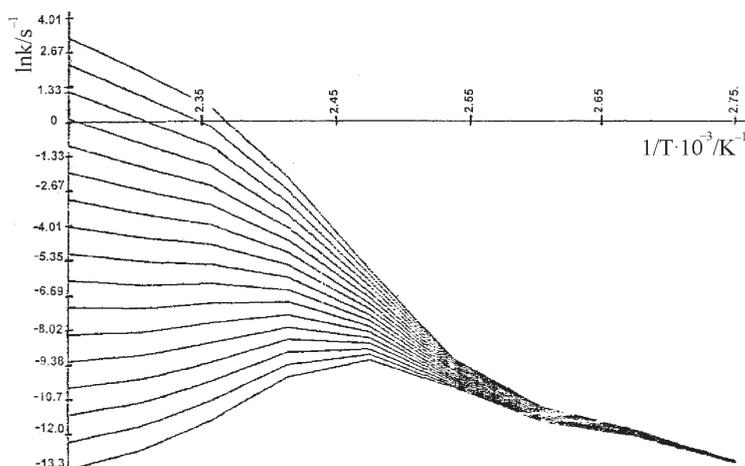


Fig. 4 Courbes d'optimisation de l'ordre de la réaction pour le système SAA5/DGEBA à une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

d'activation (E) et du facteur pré-exponentiel $\ln A$ pour les cinq systèmes étudiés et pour les six vitesses de montée en température.

Pour tous les systèmes, l'enthalpie de réaction est relativement élevée, ce qui traduit une bonne réactivité, sauf pour le système SAA1/DGEBA, où elle est faible sans doute à cause de la faible composition en motifs acide. Aussi, nous remarquons pour les systèmes SAA3/DGEBA, SAA5/DGEBA, SAA6/DGEBA et PAA/DGEBA, que ΔH est élevée pour des vitesses de montée en température basses ($2.5 ; 5 ; 7.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$). A vitesses de chauffe faibles, la durée d'induction de la réaction est plus grande (période pendant laquelle les chaînes macromoléculaires se déploient permettant aux sites réactionnels de se rapprocher et favorisant de ce fait la réaction). Le déploiement des chaînes polymères se fait dans un domaine de temps plus large permettant ainsi le rapprochement d'un nombre maximum de sites réactionnels. Pour des vitesses de chauffe plus élevées ($15 ; 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$), ΔH est plus faible. En effet le système 'durcit' plus rapidement laissant intact des sites réactionnels dont l'accès est rendu difficile par la prise rapide en masse. L'énergie d'activation E varie entre 100 et 230 kJ mol^{-1} et l'ordre de la réaction varie entre 1.4 et 2.6 . Ces chiffres illustrent la complexité du mécanisme réactionnel, ce qui est confirmé par les valeurs élevées du facteur pré-exponentiel.

Pour les trois systèmes SAA1/DGEBA, SAA3/DGEBA et SAA5/DGEBA, E diminue avec l'augmentation de la teneur en acide dans le copolymère, mais elle devient plus élevée pour les deux systèmes SAA6/DGEBA et PAA/DGEBA. La présence de motifs styrènes dans le copolymère crée un encombrement stérique autour des fonctions acide. Une composition élevée en styrène (SAA1) implique une gêne stérique importante qu'il faut vaincre pour atteindre les fonctions acide situées à l'intérieur des chaînes, ce qui nécessite une énergie d'activation élevée. On note aussi une augmentation de E à partir d'une certaine teneur en acide (SAA6 et PAA). La présence de liaisons hydrogènes inter- et intramoléculaires augmente avec la teneur

en fonctions acides ce qui ralenti la réticulation. Ces liaisons de faible énergie sont d'abord rompues sous l'effet de la température pour permettre ensuite la réticulation. Plus ces liaisons sont nombreuses et plus l'énergie d'activation est importante.

La température au maximum de pic 100–150°C montre que les systèmes étudiés réticulent à des températures relativement élevées. Les périodes d'induction variables observées pour chaque système sont dues aux conformations des chaînes qui retardent l'accessibilité des groupements époxy aux sites réactionnels d'une part et aux liaisons hydrogènes entre motifs acides d'autre part.

Etude en mode isotherme

Pour chacun des cinq systèmes nous avons étudié la réticulation à quatre températures différentes. Une fois l'appareil préparé pour l'opération isotherme avec la capsule de référence en place, les deux échantillons déjà à la température désirée, sont introduits dans la cellule de DSC, et le système d'acquisition des données est aussitôt actionné. La réaction de réticulation est supposée terminée lorsque l'exotherme revient à la ligne de base. Après le passage en isotherme les échantillons sont immédiatement refroidis à température ambiante, puis repassés en mode dynamique à une vitesse de montée en température de 10°C min⁻¹ en balayant un domaine de température compris entre 25 et 250°C, dans ce cas la chaleur mesurée est la chaleur résiduelle due à des groupements n'ayant pas réagi en mode isotherme. L'enthalpie totale (ΔH_{Tot}) de la réaction est la somme de l'enthalpie enregistrée en mode isotherme (ΔH_i) et l'enthalpie résiduelle (ΔH_R) mesurée en mode dynamique.

Analyse des courbes thermoanalytiques

A partir des courbes thermoanalytiques obtenus nous avons remarqué que la vitesse de réaction passe par un maximum pour un temps très faible. Un tel comportement est caractéristique des réactions autocatalysées. Par conséquent, nous avons utilisé la méthode cinétique décrite par Keenan [35] pour la détermination des paramètres cinétiques ayant pour équation de départ l'équation suivante annoncée plus haut :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (1-\alpha)^n \quad (9)$$

Le degré de réticulation α , et la vitesse de réaction $d\alpha/dt$ sont déterminés directement à partir du courbe thermo-analytique de DSC par les relations :

$$\alpha = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{\text{Tot}}} \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d[\Delta H(t)]}{\Delta H_{\text{Tot}}} \quad (11)$$

où $\Delta H(t)$ représente l'enthalpie isotherme à un instant t et (ΔH_{Tot}) représente l'enthalpie totale de réticulation ; c'est la somme de la chaleur isotherme de réticulation (ΔH_i) et de la chaleur résiduelle (ΔH_R) obtenue par le test subséquent en dynamique.

Les ordres cinétiques n et m de la réaction de réticulation, ont été déterminés pour chaque système par analyse numérique. La détermination des valeurs de m et n nous permet de déduire la valeur de la constante de vitesse et à l'aide de l'équation d'Arrhénius

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (12)$$

et par le tracé de $\ln k$ en fonction de $1/T$ on obtient une droite de pente $-E/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$ de laquelle on déduit respectivement la valeur de l'énergie d'activation E et la valeur du facteur pré-exponentiel $\ln A$.

Résultats et discussion

A titre d'exemple nous avons représenté sur les figures 5 à 7 les isothermes des systèmes SAA1/DGEBA, SAA5/DGEBA et PAA/DGEBA.

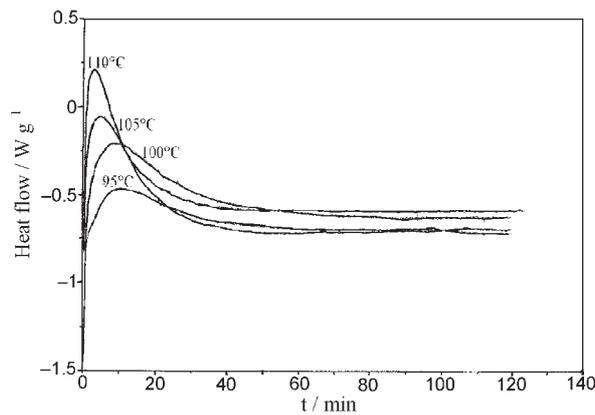


Fig. 5 Isothermes de réticulation à différentes températures du système SAA1/DGEBA

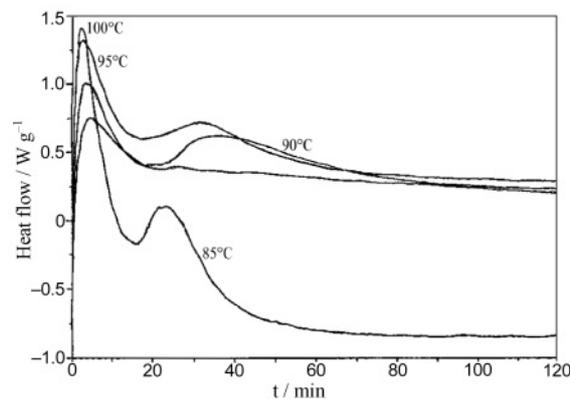


Fig. 6 Isothermes de réticulation à différentes températures du système SAA5/DGEBA

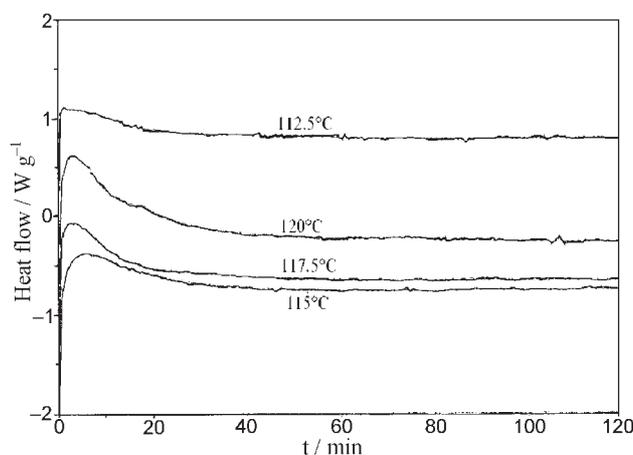


Fig. 7 Isothermes de réticulation à différentes températures du système PAA/DGEBA

Tableau 4 Valeurs de ΔH_i , ΔH_R , ΔH_{Tot} , α_p et $\alpha_p \cdot 10^{-2}$ des cinq systèmes étudiés en mode isotherme à différentes séries de températures

| Systèmes | $T/^\circ\text{C}$ | $\Delta H_i/$ | $\Delta H_R/$ | $\Delta H_{Tot}/$ | $\alpha_p/\%$ | $\alpha_p \cdot 10^{-2}/$ |
|----------------|--------------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|---------------------------|
| | | J g ⁻¹ | | | | min ⁻¹ |
| SAA1/ DGEBA | 110 | 72.8 | 0 | 72.8 | 14.8 | 6.48 |
| | 105 | 71.7 | 0 | 71.7 | 18.8 | 5.13 |
| | 100 | 70.4 | 0 | 70.4 | 18.5 | 3.71 |
| | 95 | 58.0 | 0 | 58.0 | 24.6 | 2.51 |
| SAA3/ DGEBA | 90 | 100.9 | 0 | 100.9 | 19.8 | 7.10 |
| | 85 | 80.8 | 2.6 | 83.4 | 18.7 | 4.29 |
| | 80 | 73.0 | 6.6 | 79.6 | 17.3 | 3.20 |
| | 75 | 74.7 | 7.1 | 81.8 | 21.3 | 2.60 |
| SAA5/ DGEBA | 100 | 237.8 | 11.6 | 249.4 | 10.6 | 5.64 |
| | 95 | 200.4 | 25.7 | 226.1 | 8.5 | 3.31 |
| | 90 | 169.9 | 35.4 | 205.3 | 8.2 | 2.84 |
| | 85 | 120.3 | 55.4 | 175.7 | 8.9 | 2.27 |
| SAA6/ DGEBA | 95 | 292.9 | 0 | 292.9 | 20.5 | 3.61 |
| | 90 | 270.7 | 0 | 270.7 | 20.4 | 2.41 |
| | 85 | 255.6 | 0 | 255.6 | 27.4 | 1.80 |
| | 80 | 192.0 | 0 | 192.0 | 42.9 | 1.21 |
| PAA/ DGEBA | 120 | 100.7 | 106.4 | 207.1 | 6.2 | 2.67 |
| | 117.5 | 72.2 | 114.6 | 186.8 | 6.1 | 2.16 |
| | 115 | 52.1 | 129.7 | 181.8 | 6.1 | 1.54 |
| | 112.5 | 34.3 | 134.9 | 169.2 | 6.2 | 1.33 |

Les isothermes des deux systèmes SAA5/DGEBA et SAA6/DGEBA présentent deux pics exothermes chacun. Nous avons remarqué que le second pic est bien séparé du premier pic et que son intensité augmentait avec la température. Deux pics distincts impliquent deux réactions chimiques distinctes. Le premier pic concerne la réticulation entre fonctions acides et groupements époxydes, tandis que le second pic doit être relatif à des réactions secondaires. Les groupements hydroxyle engendrés par la première phase de la réaction réagissent à leur tour avec des fonctions acide ou avec des groupements époxyde. En effet lorsque la composition en acide augmente dans le copolymère, le nombre de liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires augmente rendant ainsi la réticulation difficile. Une élévation de température rompt ces liaisons favorisant ainsi les réactions secondaires.

Le tableau 4 regroupe les valeurs de l'enthalpie isotherme (ΔH_i), de l'enthalpie résiduelle (ΔH_R), de l'enthalpie totale de réticulation (ΔH_{Tot}), de la conversion et de la vitesse au maximum du pic (α_p et α_p).

D'après ce tableau nous remarquons que pour tous les systèmes ΔH_i et ΔH_{Tot} augmentent lorsque la température de réticulation augmente. L'enthalpie résiduelle est nulle pour les deux systèmes SAA1/DGEBA et SAA6/DGEBA, et négligeable pour le système SAA3/DGEBA. Pour le système SAA5/DGEBA, l'enthalpie résiduelle est très faible à 100°C et augmente sensiblement lorsque la température diminue. Pour les quatre systèmes SAAx/DGEBA l'enthalpie totale de réaction augmente avec la composition en acide. Pour le système PAA/DGEBA dans tous les cas, ΔH_R est plus élevée que ΔH_i . Ce système présente une mauvaise réactivité en mode isotherme.

Les valeurs des ordres partiels n et m , de l'ordre global ($n+m$), de la constante de vitesse k , de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel $\ln A$ de chaque système sont donnés dans le tableau 5.

Pour les quatre systèmes SAAx/DGEBA l'ordre global de la réaction augmente sensiblement avec la température. Les ordres partiels augmentent également avec la température. Ceci traduit bien que la réaction est fortement autocatalysée à température élevée. La variation des ordres partiels m et n indique que le mécanisme réactionnel change avec la température.

Les deux systèmes SAA1/DGEBA et SAA3/DGEBA montrent un ordre global de réaction voisin de 2 à des températures élevées et inférieur à 2 lorsque la température diminue. Leurs énergies d'activation et leurs facteurs pré-exponentiel sont légèrement différents. Ces deux systèmes présenteraient un mécanisme de réticulation similaire.

A l'inverse, les deux systèmes SAA5/DGEBA et SAA6/DGEBA présenteraient un mécanisme différent puisque leurs énergies d'activation sont différentes.

L'ordre global et ses composantes du système PAA/DGEBA restent pratiquement inchangés. De plus les plus faibles vitesses réactionnelles sont obtenues pour ce système bien que les températures d'étude soient les plus élevées, ce qui traduit que ce système présente un mécanisme réactionnel différent de celui des autres systèmes.

Tableau 5 Valeurs des ordres partiels n et m , global ($n+m$), de la constante de vitesse k , de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel $\ln A$ des cinq systèmes, étudiés à différentes séries de températures

| Systèmes | $T/^\circ\text{C}$ | n | m | $n+m$ | $k \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$ | $E/\text{kJ mol}^{-1}$ | $\ln A/\text{s}^{-1}$ |
|----------------|--------------------|------|------|-------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|
| SAA1/ DGEBA | 110 | 1.79 | 0.31 | 2.10 | 2.601 | 84.27 | 20.56 |
| | 105 | 1.68 | 0.38 | 2.06 | 2.290 | | |
| | 100 | 1.29 | 0.28 | 1.57 | 1.291 | | |
| | 95 | 1.33 | 0.33 | 1.66 | 0.954 | | |
| SAA3/ DGEBA | 90 | 1.59 | 0.41 | 2.00 | 3.264 | 87.65 | 23.24 |
| | 85 | 1.79 | 0.41 | 2.20 | 2.060 | | |
| | 80 | 1.35 | 0.35 | 1.70 | 1.266 | | |
| | 75 | 1.31 | 0.31 | 1.62 | 0.956 | | |
| SAA5/ DGEBA | 100 | 3.03 | 0.48 | 3.51 | 3.810 | 98.68 | 26.13 |
| | 95 | 2.81 | 0.45 | 3.26 | 2.041 | | |
| | 90 | 2.32 | 0.37 | 2.69 | 1.390 | | |
| | 85 | 1.82 | 0.35 | 2.17 | 0.987 | | |
| SAA6/ DGEBA | 95 | 1.68 | 0.48 | 2.16 | 1.884 | 109.60 | 29.55 |
| | 90 | 1.79 | 0.45 | 2.24 | 1.230 | | |
| | 85 | 1.52 | 0.35 | 1.87 | 0.740 | | |
| | 80 | 1.00 | 0.32 | 1.32 | 0.415 | | |
| PAA/ DGEBA | 120 | 3.19 | 0.26 | 3.45 | 1.119 | 125.02 | 31.25 |
| | 117.5 | 2.96 | 0.20 | 3.16 | 0.759 | | |
| | 115 | 3.00 | 0.20 | 3.20 | 0.542 | | |
| | 112.5 | 3.00 | 0.20 | 3.20 | 0.468 | | |

Les résultats obtenus en mode isotherme traduisent que la réactivité des systèmes étudiés dépend de la composition en acide avec toutefois un comportement spécifique pour le système PAA/DGEBA. La présence de motifs styréniques semble conférer une meilleure flexibilité des chaînes et une meilleure réactivité des motifs acides.

Conclusions

Cette étude par DSC a montré dans les deux modes que le comportement réactionnel du copolymère dépend de sa structure et de sa composition. Le mode dynamique a une durée réactionnelle plus courte qu'en mode isotherme. Cependant le mode isotherme présente des énergies d'activation plus faibles traduisant une réactivité plus facile. Les valeurs obtenues pour l'enthalpie de réaction, l'énergie d'activation, les ordres globaux et les ordres partiels différentes dans les deux modes traduisent un mécanisme réactionnel différent. Le mécanisme réactionnel est fonction de la vitesse de montée en température et de la température de l'isotherme.

Bibliographie

- 1 R. B. Prime and E. Sacher, *Polymer*, 13 (1972) 455.
- 2 R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, 13 (1973) 365.
- 3 J. M. Barton, *Advances in Polymer Science*, 72 (1985) 111.
- 4 M. R. Kamal, S. Sounour and M. Rayan, *Soc. Plast. Eng. Tech. Pap.*, 19 (1973) 187.
- 5 R. B. Prime, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, (Ed. E. A. Turi), Academic Press, New York 1981, Chapter 5.
- 6 J. M. Barton, *Br. Polym. J.*, 18(1) (1986) 37.
- 7 H. Kissinger, *Anal. Chem.*, 21 (1957) 1702.
- 8 T. Ozawa, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 301.
- 9 K. E. J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11 (1967) 1617.
- 10 H. J. Borchardt and F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- 11 E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 384.
- 12 S. M. Ellerstein, 'Analytical Calorimetry', Eds R. S. Porter and J. O. Johnson, Plenum Press, New York 1963, p. 279.
- 13 L. W. Crane, P. J. Dynes and D. H. Kaelble, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 11 (1973) 533.
- 14 R. N. Rogers and L. C. Smith, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 1.
- 15 R. Kay and A. R. Westwood, *Eur. Polym. J.*, 11 (1975) 25.
- 16 M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, 16 (1976) 480.
- 17 M. E. Ryan and A. Dutta, *Polymer*, 20 (1979) 203.
- 18 T. S. Chun, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24 (1984) 4403.
- 19 M. A. Acitelli, R. B. Prime and E. Sacher, *Polymer*, 12(5) (1971) 335.
- 20 T. Provder, M. Holsworth and T. H. Grentzer, *Adv. Chem. Ser.*, 203 (1983) 77.
- 21 V. Adamec, *J. Polym. Sci. Pt A1*, 10 (1972) 1277.
- 22 A. Cherdoud-Chihani and M. Mouzali, *Eur. Polym. J.*, 10, 30 (1994) 1197.
- 23 K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita and H. Kambe, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 8 (1970) 1357.
- 24 S. Sourour and M. R. Kamal, *Thermochim. Acta*, 14 (1976) 41.
- 25 M. R. Kamal, S. Sourour and M. Ryan, *SPE Technical Papers*, 19 (1973) 187.
- 26 M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, 13 (1973) 59.
- 27 P. Pyser and W. D. Bascom, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 (1977) 2359.
- 28 A. Dutta and M. E. Ryan, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 87.
- 29 E. Sacher, *Polymer*, 14 (1973) 91.
- 30 A. Dutta and M. E. Ryan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24 (1979) 635.
- 31 K. W. Lem and C. D. Han, *Polym. Eng. Sci.*, 24 (1984) 175.
- 32 J. S. Shim, W. Lee and J. Jang, *Polymer J.*, 23 (1991) 911.
- 33 A. Cherdoud-Chihani, M. Mouzali and M. J. M. Abadie, *Eur. Polym. J.*, 33(6) (1997) 969.
- 34 T. H. Grentzer et al., *Proc. Acs. Organic Coatings and Plastics Division*, 673 (1981).
- 35 M. R. Keenan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33 (1987) 1725.