

REACTIONS AMINES AROMATIQUES–RESINES EPOXYDES: ENTHALPIE ET CAPACITES CALORIFIQUES

ALBERT LICHANOT

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, UA 474, Institut Universitaire
de Recherche Scientifique, Avenue le l'Université, 64000 Pau (France)*

(Reçu le 4 juin 1987)

ABSTRACT

The overall heat of reaction between aromatic amines and epoxy resins was measured for model and polymer systems. Heat capacities of model, polymer and non stoichiometric systems have also been determined as a function temperature. All data are in agreement with the idea of a complete reaction and, in some cases, secondary reactions.

RESUME

L'enthalpie de réactions de polycondensation entre amines aromatiques et résines époxydes a été mesurée à la fois pour des systèmes modèles et complexes (formation de polymères). Les capacités calorifiques des composés modèles, des polymères formés et de systèmes non stoechiométriques ont également été déterminées et paramétrées en fonction de la température. L'ensemble de ces données est corrélé à la notion de réaction totale et à l'intervention éventuelle de réactions secondaires.

INTRODUCTION

Dans une précédente publication [1], les capacités calorifiques de composés modèles issus de la réaction de condensation entre amines aromatiques et phénylglycidyléther (PGE) ont été présentées et analysées en fonction de plusieurs paramètres (nature de l'amine, température, non stoechiométrie). Ce travail est, dans un premier temps, complété avec la détermination des enthalpies de réaction, puis étendu à l'étude de systèmes plus complexes obtenus avec le prépolymère diépoxyde diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA).

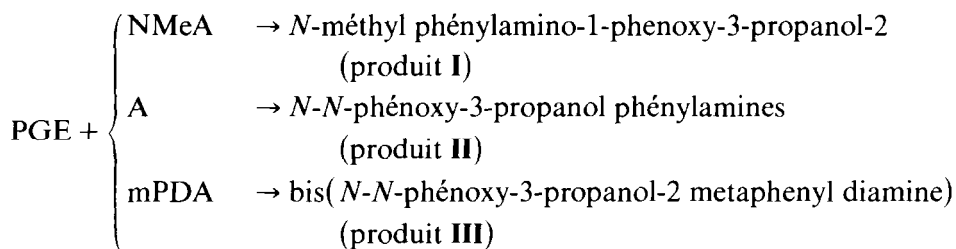
ENTHALPIE DES REACTIONS DE POLYCONDENSATION

Les réactifs sont en proportions stoechiométriques

Les réactions de polycondensation entre amines aromatiques et résines époxydes ont été étudiées à l'état fondu par microcalorimétrie Calvet. Chaque réaction est effectuée dans une cellule en aluminium introduite dans la cavité "échantillon" du calorimètre, tandis que l'autre cavité contient un réfractaire (substance de référence). Les thermogrammes isothermes permettent d'apprécier la fin de réaction: la cellule est ensuite sortie du calorimètre et refroidie à température ambiante. Le produit de la réaction est étudié quatre à cinq jours plus tard par calorimétrie différentielle à compensation de puissance (DSC2 Perkin-Elmer), en vue de déterminer sa capacité calorifique.

Deux résines époxydes ont été choisies: le phénylglycidyléther (PGE) d'une part et le prépolymère époxyde diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) d'autre part.

La réaction entre le PGE, qui ne comporte qu'un seul groupe epoxy et une amine aromatique monofonctionnelle, le *N*-méthyl aniline (NMeA) ou polyfonctionnelle, aniline (A) et métaphénylène diamine (mPDA), effectuée à composition stoechiométrique, est totale [2-7] et donne naissance à des produits parfaitement déterminés (composés modèles) déjà présentés [1]



Les produits **II** et **III** présentent respectivement deux et huit diastéréoisomères dont certains ont pu être séparés [2].

La réaction entre le DGEBA (deux groupes epoxy) et une amine aromatique tétrafonctionnelle mPDA, diaminodiphénylméthane (DDM) et di-amino diphénylsulfone (DDS) conduit à la formation de polymères réticulés relevant d'un mécanisme complexe [8] qui met en jeu plusieurs étapes elles-mêmes fonction de nombreux paramètres (environnement moléculaire, température, viscosité, impuretés, catalyseurs, etc.).

Les conditions opératoires et les résultats relatifs aux différents systèmes étudiés en proportions stoechiométriques sont respectivement consignés dans les Tableaux 1 (la résine est le PGE) et 1 bis (la résine est le DGEBA). Le temps de réaction correspond à l'instant où le thermogramme rejoint la ligne de base, la réaction est figée d'un point de vue énergétique. L'enthalpie

TABLEAU 1

Réactions PGE +	Produit de réaction				
	I	II	II	II	III
Température de réaction (°C)	127	106	127	141	127
Temps de réaction (min)	170	450	180	160	120
Temps de demi-réaction (min)	33	77	32	19	12
$-\Delta H^\ominus$ [kJ (mol PGE) ⁻¹]	98	109	109	111	117

TABLEAU 1 bis

Réactions DGEBA +	Système												
	DGEBA + mPDA				DGEBA + DDM				DGEBA + DDS				
Température de réaction (°C)	86	106	127	141	86	106	127	141	127	141	152	164	180
Temps de réaction (min)	180	80	43	31	280	120	60	40	870	780	550	330	240
Temps de demi-réaction (min)	48	21	11	9	80	33	15	10	170	100	62	45	25
$-\Delta H^\ominus$ [kJ (mol DGEBA) ⁻¹]	188	200	208	200	195	188	201	217	142	182	190	207	215

de réaction est rapportée à une mole de résine (ouverture du pont époxy du PGE ou des deux ponts époxy du DGEBA).

Influence de la non stoechiométrie

Les réactions amines aromatiques-résines époxydes procèdent par plusieurs étapes respectives dont les plus importantes sont les attaques d'un pont époxyde par les protons des amines primaires, puis secondaires. Toutefois, d'autres réactions dites secondaires interviennent également, principalement en fin de réaction dans des conditions particulières (excès de

TABLEAU 2

Réaction	$\frac{n}{2}A + PGE (n < 1)$ PGE en excès			$n = 1$ stoech.	$\frac{1}{2}A + nPGE (n < 1)$ aniline en excès		
	$n = 1/4$	$n = 1/2$	$n = 3/4$		$n = 1/4$	$n = 1/2$	$n = 3/4$
$T = 106^\circ C$	PGE en excès				A en excès		
	$n = 1/4$	$n = 1/2$	$n = 3/4$		$n = 1/4$	$n = 1/2$	$n = 3/4$
Temps de réaction (min)	750	480	420	450	120	150	260
Temps de demi-réaction (min)	180	120	90	77	35	45	60
$-\Delta H^\ominus$ (kJ)	29	55	87	108	27	55	84

TABLEAU 2 bis

Réaction	$\frac{n}{4}(mPDA) + \frac{1}{2}DGEBA (n < 1)$ DGEBA en excès						
$T = 141^\circ C$	$n = 1/4$	$n = 3/8$	$n = 1/2$	$n = 5/8$	$n = 3/4$	$n = 7/8$	$n = 1$ stoech.
Temps de réaction (min)	105	75	60	50	30	32	31
Temps de demi-réaction (min)	25	20	15	12	10	10	9
$-\Delta H^\ominus$ (kJ)	23	30	41	51	71	82	100

TABLEAU 2 ter

Réaction	$\frac{n}{4}DDS + \frac{1}{2}DGEBA (n < 1)$ DGEBA an excès						
$T = 164^\circ C$	$n = 1/4$	$n = 3/8$	$n = 1/2$	$n = 5/8$	$n = 3/4$	$n = 7/8$	$n = 1$ stoech.
Temps de réaction (min)	820	770	700	520	600	500	330
Temps de demi-réaction (min)	130	110	100	72	75	50	45
$-\Delta H^\ominus$ (kJ)	25	38	49	60	65	71	103

cycles époxydes, viscosité du milieu élevée): ces réactions sont des réactions d'étherification et/ou d'homopolymérisation.

Les résultats présentés devront permettre de savoir si la calorimétrie est une technique capable de détecter de telles réactions secondaires. Dans ce but, plusieurs systèmes (A + PGE), (DGEBA + mPDA) et (DGEBA + DDS) ont été étudiés pour illustrer le comportement du constituant en excès en présence du composé modèle ou du polymère formé. Les Tableaux 2, 2 bis et 2 ter résument les principaux résultats obtenus: les réactions entre amines et

résines ont été écrites de sorte que l'enthalpie ΔH^\ominus corresponde à la valeur mise en jeu pour l'attaque d'un pont époxy par un proton.

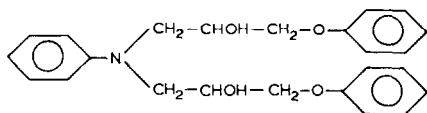
Discussion des résultats

On sait que la réaction globale entre la résine monofonctionnelle PGE et les amines aromatiques mono, di ou tétrafonctionnelles (*N*MeA, A, mPDA) est totale, mettant en jeu un mécanisme où seules interviennent les attaques d'un pont époxyde respectivement par un proton d'une amine primaire et par le proton d'une amine secondaire [2,8]. Dans ces conditions, l'examen du Tableau 1 montre que cette attaque est exothermique, s'effectue avec une enthalpie de l'ordre de 100 kJ et, compte tenu de l'incertitude inférieure à 4% qui accompagne les valeurs de ΔH^\ominus varie avec la fonctionnalité de l'amine, semblant moins énergétique lorsque l'attaque du pont époxyde se fait par le proton d'une amine secondaire (98 kJ) que lorsqu'elle se fait par un proton d'une amine primaire. Les valeurs de 109 et 117 kJ, observées respectivement avec l'aniline et le mPDA, représentent des valeurs moyennes, puisqu'elles englobent l'ouverture d'un pont époxyde à la fois par un proton d'une amine primaire et secondaire; la légère différence entre ces deux valeurs tend à montrer, d'autre part, que cette enthalpie dépend de l'environnement moléculaire du proton. Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés sur des systèmes identiques ou voisins [6,9,13].

Enfin, la réaction entre l'aniline et le PGE a été étudiée à trois températures différentes (106, 127 et 141°C): l'enthalpie qui lui est associée est quasiment constante; elle indique, d'après la relation

$$\Delta H_T^\ominus = \Delta H_{T_0}^\ominus + \int_{T_0}^T \Delta C_p \, dT$$

que $\Delta C_p \approx 0$ et, par conséquent, que la capacité calorifique molaire du produit **II** est pratiquement égale à la somme des capacités calorifiques du PGE et de l'aniline.



Produit **II**

L'ensemble des conclusions qui viennent d'être avancées sur les réactions de synthèse des composés modèles s'avèrent aussi valables pour les réactions entre le prépolymère diépoxyde DGEBA et les amines aromatiques tétrafonctionnelles, débouchant sur la formation de polymères réticulés (Tableau 1 bis).

Il convient auparavant de signaler que la réaction entre le DGEBA et l'aniline a également été étudiée à 127°C. Le temps de réaction est de 130

minutes et l'enthalpie, de 225 kJ (mole DGEBA)⁻¹. Cette enthalpie est associée à la formation d'un polymère dont le mécanisme procède par allongement de chaînes et où seules interviennent, à cette température et pour un temps de réaction aussi court, les réactions époxyde-amines primaire et secondaire [8].

Ces résultats ne sont pas surprenants pour les deux systèmes (mPDA + DGEBA) et (DDM + DGEBA) puisqu'il a été montré qu'il n'intervenait pas de réactions secondaires [2,8,14]. En ce qui concerne le système DDS + DGEBA, les temps de réaction sont élevés, principalement à 127, 141 et 152°C et des réactions secondaires conduisant à des éthers sont présentes même à des températures de 160°C [8]. Il devient dès lors difficile d'interpréter les valeurs de ΔH^\ominus même si celles observées à 152, 164 et 180°C rappellent celles qu'on attend pour des réactions époxyde-amine. En revanche, les faibles valeurs obtenues à 127 et 141°C indiquent que la réaction de polycondensation n'est pas terminée à cause probablement d'une viscosité du milieu trop importante limitant fortement les mouvements moléculaires.

Afin de mieux comprendre ces dernières valeurs, on rappelle d'autre part que la réaction d'étherification correspondant à l'ouverture d'un pont époxy par l'hydrogène de l'alcool formé met en jeu une enthalpie [15] qui est sensiblement la même que celle associée à l'ouverture d'un pont époxy par l'hydrogène d'une amine. D'autre part, l'enthalpie d'homopolymérisation du PGE en présence d'une amine tertiaire a été déterminée à 86, 106, 120 et 141°C; sa valeur de -115 kJ (mole PGE)⁻¹ est quasiment indépendante de la température: les temps de réaction étant extrêmement élevés; il semble donc que toutes les réactions principales et secondaires intervenant dans un système résine époxyde-amine aromatique mettent en jeu des enthalpies de l'ordre d'une centaine de kJ (mole époxy)⁻¹. Toutefois, sans la connaissance quantitative précise du système chimique en fin de réaction, il paraît hasardeux de vouloir interpréter les valeurs observées pour le système DDS + DGEBA.

Enfin, l'examen de la Fig. 1, se rapportant aux systèmes non stoechiométriques (Tableaux 2), montre que, pour le système modèle (A + PGE), ΔH^\ominus varie linéairement avec n (nombre de moles de constituant en défaut). Ce résultat implique qu'à la température de 106°C, même avec des époxydes en excès, les réactions secondaires du type époxyde-hydroxyle ou époxyde-époxyde n'interviennent pas dans ce système, tout au moins de façon significative. Les réactions de polycondensation, dans ces deux cas respectifs, se résument aux deux réactions totales à après.

En ce qui concerne les systèmes (DGEBA + mPDA) et (DGEBA + DDS), les valeurs de ΔH^\ominus déterminées pour différentes non stoechiométries sont toutes nettement inférieures à celles que l'on obtiendrait si, dans ces systèmes intervenaient, seules et de façon totale, des réactions époxy-amines primaire

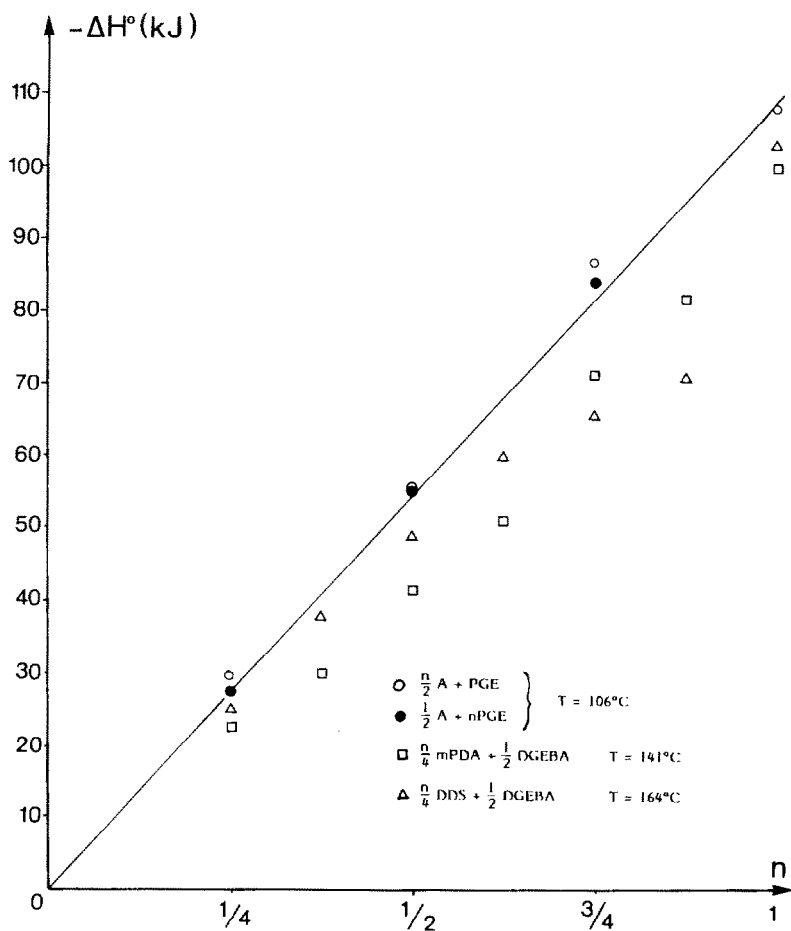
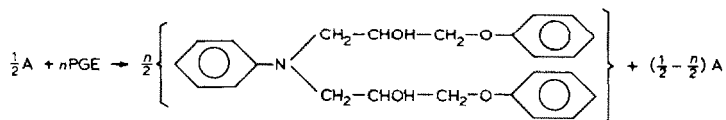
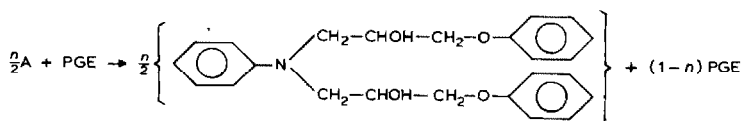


Fig. 1. Systèmes non stoechiométriques: variations de ΔH^{\ominus} en fonction du nombre de moles (n) du réactif en défaut.

Aniline en excès ($n < 1$)



PGE en excès ($n < 1$)



et secondaire. La totalité du constituant en défaut mPDA ou DDS n'est donc pas consommée. Dans le cas du système (mPDA + DGEBA), l'écart à la droite paraît à peu près constant, oscillant entre 10 et 15 kJ. Ce comportement étant identique à celui observé pour un mélange à composition stoechiométrique. Ce résultat semble imputable au fait que, quelle que soit la composition du système, la même proportion d'amine n'est pas toujours engagée dans la réaction et il exclut la présence de réactions secondaires: cette dernière hypothèse n'est pas forcément en contradiction avec les résultats de Cazaux [8] où l'ouverture d'un pont époxyde par un groupement hydroxyle, mis en évidence par RMN ^{13}C , intervient à 100 °C seulement 24 heures après le début de réaction, alors que dans les expériences décrites ici à 141 °C le temps de réaction n'excède pas 1 heure 3/4. Le fait que tout le constituant en défaut ne soit pas consommé est probablement attribuable à un phénomène physique, tel que la viscosité dont la valeur importante gêne les mouvements moléculaires.

Dans le cas du système (DDS + DGEBA), l'écart à la droite augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de la stoechiométrie pouvant atteindre 25 kJ lorsque $n = 7/8$. Ce résultat montre que lorsque n augmente, de moins en moins de DDS est consommé. Cette conclusion confirme en partie les résultats de Cazaux qui observe en effet par HPLC et RMN ^{13}C que la quantité DDS varie très peu au cours du temps, alors que la quantité de résine diminue régulièrement. Il montre ainsi que, dès le départ, des réactions secondaires du type époxyde-groupement hydroxyle interviennent. L'analyse quantitative de chaque système chimique devient nécessaire afin de pouvoir rendre compte des valeurs de ΔH^\ominus observées.

CAPACITES CALORIFIQUES

Capacités calorifiques des composés modèles

Les capacités calorifiques des produits **I**, **II** et **III** issus de la synthèse avec le PGE ont déjà été présentés dans un précédent travail [1]. Les principaux résultats de cette étude peuvent être ainsi résumés:

La différence des valeurs des capacités calorifiques molaires observées pour ces produits est due essentiellement à la contribution des termes d'Einstein associés aux vibrations moléculaires.

L'augmentation faible mais significative de la capacité calorifique du composé avec la température de synthèse doit être corrélée à l'augmentation de la concentration en défauts de réseau.

En ce qui concerne les systèmes non stoechiométriques avec excès d'aniline, il est possible de rendre compte de leur capacité calorifique par une règle d'additivité montrant ainsi que l'excès d'aniline ne se combine pas.

TABLEAU 3

Système	Température de cuisson (°C)	Temps de cuisson (heures)
mPDA + DGEBA	120	24
ODA + DGEBA	120	24
DDM + DGEBA	140	12
DDS + DGEBA	135 et 180	2 et 6

Pour les systèmes avec excès de PGE, on observe un écart à l'additivité: cet écart est mis sur le compte d'une réaction d'étherification initiée à température supérieure à sa température de synthèse lors du chauffage de l'échantillon.

Capacités calorifiques des polymères

Les capacités calorifiques des systèmes présentés dans le Tableau 1 bis (produits de cinétique) ont été étudiées et comparées à celles de produits finis, composés ayant subi un traitement thermique tel que la réaction est menée à son terme et n'évolue plus.

Le Tableau 3 résume les conditions d'obtention des produits finis: polymères réticulés issus des systèmes mPDA + DGEBA, DDM + DGEBA, DDS + DGEBA et ODA + DGEBA.

La détermination des capacités calorifiques a été faite suivant la méthode de O'Neill [16] sur un calorimètre DSC2 Perkin-Elmer. Les valeurs ont été paramétrées en fonction de la température, suivant un développement polynomial

$$C'_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (T; \text{K}) \quad (C'_p; \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1})$$

où les coefficients a , b , c et d ont été calculés par méthode de moindres carrés.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4 où est précisé le domaine de température d'expérimentation avant la transition vitreuse (symbole s) et après la transition vitreuse (symbole v).

Les produit finis

Les variations $C'_p = f(T)$ relatives aux produits finis sont représentées sur la Fig. 2. Elles font apparaître chacune une discontinuité due à la transition vitreuse dont la température T_g correspondant à la moitié de la valeur de la discontinuité $\Delta C'_p$ est relevée et rappelée ci-après:

Système	mPDA + DGEBA	ODA + DGEBA	DDM + DGEBA	DDS + DGEBA
T_g (°C)	142	92	167	182

TABLEAU 4

Système	Produits finis			
	a	b	c	d
mPDA/DGEBA (s) (310-405 K)	-6,9332	$6,6153 \times 10^{-2}$	$-1,8524 \times 10^{-4}$	$1,8565 \times 10^{-7}$
mPDA/DGEBA (v) (420-500 K)	-34,627	$2,3855 \times 10^{-1}$	$-5,1838 \times 10^{-4}$	$3,7747 \times 10^{-7}$
ODA/DGEBA (s) (310-360 K)	-29,376	$2,5430 \times 10^{-1}$	$-7,0483 \times 10^{-4}$	$6,6451 \times 10^{-7}$
ODA/DGEBA (v) (390-475 K)	-18,763	$1,4461 \times 10^{-1}$	$-3,3233 \times 10^{-4}$	$2,5526 \times 10^{-7}$
DDM/DGEBA (s) (305-440 K)	2,0381	$-1,3554 \times 10^{-2}$	$5,1252 \times 10^{-5}$	$-4,6236 \times 10^{-8}$
DDM/DGEBA (v) (445-485 K)	-174,02	1,1352	$-2,4379 \times 10^{-3}$	$1,7464 \times 10^{-6}$
DDS/DGEBA (s) (360-440 K)	6,0517	$-2,3241 \times 10^{-2}$	$2,0535 \times 10^{-5}$	$2,5802 \times 10^{-8}$
DDS/DGEBA (v) (470-505 K)	-467,40	2,8913	$-5,9337 \times 10^{-3}$	$4,0607 \times 10^{-6}$
Système	Produits de cinétique			
	Temp. de synthèse			
	a	b	c	d
mPDA/DGEBA (s) (300-390 K)	26,394	$-2,3064 \times 10^{-1}$	$6,9398 \times 10^{-4}$	$-6,7939 \times 10^{-7}$
mPDA/DGEBA (v) (425-475 K)	-330,83	2,2563	$-5,0938 \times 10^{-3}$	$3,8317 \times 10^{-6}$

DDM/DGEBA (s) (300-430 K)	-1,2046	$1,4056 \times 10^{-2}$	$-2,6729 \times 10^{-5}$	$2,5688 \times 10^{-8}$
DDM/DGEBA (v) (455-515 K)	-125,11	$7,9001 \times 10^{-1}$	$-1,6328 \times 10^{-3}$	$1,1251 \times 10^{-6}$
DDM/DGEBA (s) (300-430 K)	-1,0156	$1,2814 \times 10^{-2}$	$-2,3074 \times 10^{-5}$	$2,1816 \times 10^{-8}$
DDM/DGEBA (v) (455-515 K)	-63,176	$4,0286 \times 10^{-1}$	$-8,2725 \times 10^{-4}$	$5,6734 \times 10^{-7}$
DDM/DGEBA (s) (300-430 K)	-5,8583	$5,2827 \times 10^{-2}$	$-1,3325 \times 10^{-4}$	$1,2276 \times 10^{-7}$
DDM/DGEBA (v) (455-515 K)	-78,806	$4,9697 \times 10^{-1}$	$-1,0158 \times 10^{-3}$	$6,9308 \times 10^{-7}$
DDM/DGEBA (s) (300-430 K)	-8,3953	$7,3263 \times 10^{-2}$	$-1,8779 \times 10^{-4}$	$1,7135 \times 10^{-7}$
DDM/DGEBA (v) (455-515 K)	-84,805	$5,3456 \times 10^{-1}$	$-1,0922 \times 10^{-3}$	$7,4359 \times 10^{-7}$
DDS/DGEBA (s) (295-425 K)	1,8222	$-1,2232 \times 10^{-2}$	$5,0707 \times 10^{-5}$	$-5,0353 \times 10^{-8}$
DDS/DGEBA (v) (465-505 K)	72,260	$-4,4049 \times 10^{-1}$	$9,2465 \times 10^{-4}$	$-6,4645 \times 10^{-7}$
DDS/DGEBA (s) (300-430 K)	-5,9918	$5,4509 \times 10^{-2}$	$-1,3780 \times 10^{-4}$	$1,2541 \times 10^{-7}$
DDS/DGEBA (v) (470-515 K)	87,622	$-5,1393 \times 10^{-1}$	$1,0303 \times 10^{-3}$	$-6,8684 \times 10^{-7}$
DDS/DGEBA (s) (310-440 K)	-2,9468	$2,6944 \times 10^{-2}$	$-5,6158 \times 10^{-5}$	$4,6449 \times 10^{-8}$
DDS/DGEBA (v) (485-505 K)	-1072	6,4625	$-1,2961 \times 10^{-2}$	$8,6661 \times 10^{-6}$

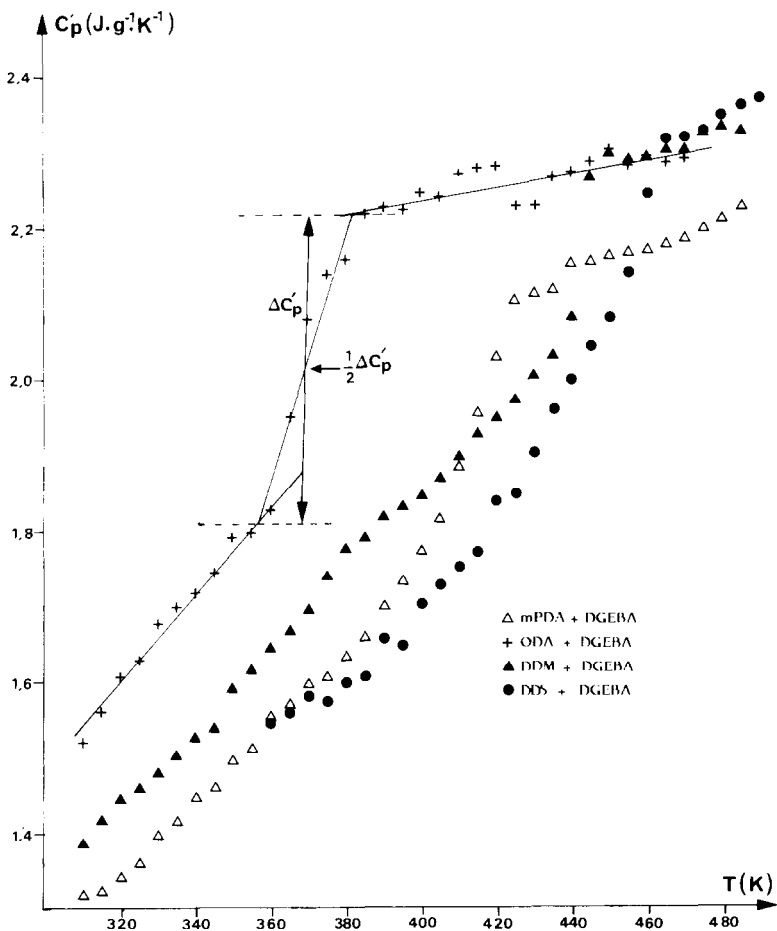


Fig. 2. Produits finis: variations de C_p' en fonction de la température.

La température de transition vitreuse décroît régulièrement lorsqu'on passe du système réticulé à l'aide du DDS aux systèmes réticulés à l'aide du DDM et de l'ODA. Cette séquence paraît logique si les T_g sont corrélées à la flexibilité des chaînes polymériques. En effet, la flexibilité étant liée à la rotation autour de liaisons, qui est quasiment libre autour du groupement $-O-$ et plus empêchée pour les groupements CH_2- et $-SO_2-$, il est naturel, dans ces conditions, d'observer une flexibilité décroissante lorsqu'on passe du durcisseur ODA aux durcisseurs DDM puis DDS, donc une augmentation de la valeur de T_g . Dans le cas d'un polymère réticulé à partir du mPDA, la réticulation est limitée par l'encombrement stérique lié à la proximité des groupes NH_2 , rendant le polymère plus rigide.

Avant la transition vitreuse, la capacité calorifique de chaque polymère croît rapidement avec la température suivant des courbes sensiblement parallèles (Fig. 2). De plus, la séquence observée au niveau des valeurs de T_g

est confirmée à propos des valeurs de C_p' . En effet, à une température donnée on a $C_p'(ODA + DGEBA) > C_p'(DDM + DGEBA) > C_p'(DDS + DGEBA)$ séquence qui traduit une décroissance de mobilité lorsqu'on passe des polymères réticulés avec le durcisseur ODA aux polymères réticulés avec le DDM et le DDS.

Après la transition vitreuse, la capacité calorifique des polymères varie beaucoup plus faiblement avec la température, rejoignant ainsi les conclusions de Hartmann et coll. [17] et celles de Van Krevelen [18] pour les polymères linéaires. Les valeurs associées aux polymères issus des systèmes ODA + DGEBA, DDM + DGEBA et DDS + DGEBA sont quasiment identiques mais supérieures à celles du polymère issu du système mPDA + DGEBA. Le comportement un peu différent de ce dernier polymère est associé à l'existence d'un réseau plus rigide lié à la plus grande proximité des groupes NH_2 .

Dans les deux cas, on note que l'augmentation de C_p' correspond à $0,2 J g^{-1} K^{-1}$ pour une variation de température de 100 K. Par ailleurs, il convient de remarquer que les valeurs des capacités calorifiques des polymères avant et après transition vitreuse sont comparables à celles des composés modèles exprimées par rapport à l'unité de masse et observées respectivement à l'état solide et à l'état liquide. Ce résultat reflète un comportement thermodynamique assez voisin pour toutes ces substances dont la nature chimique ou le motif sont très ressemblants.

Les produits de cinétique

Influence de la température et du temps de cuisson. Les Figs. 3, 4 et 5 représentent les variations $C_p' = f(T)$ de chaque polymère issu des systèmes respectifs (mPDA + DGEBA), (DDM + DGEBA) et (DDS + DGEBA). A titre comparatif sont reportés sur chaque figure les résultats relatifs au produit fini correspondant.

L'examen des résultats (Figs. 3 et 4) relatifs aux polymères issus des systèmes les plus simples dans lesquels il n'y a pas de réactions secondaires mPDA + DGEBA et DDM + DGEBA montre qu'il n'y a pas de différence significative dans tout l'intervalle de température étudié entre les valeurs de C_p' obtenues pour les différents produits de cinétique, d'une part, et les produits finis correspondant, d'autre part. A la précision expérimentale près, les températures de transition vitreuse sont également identiques. On peut donc conclure que les valeurs de la température de synthèse et du temps de cuisson n'affectent pratiquement pas les propriétés thermodynamiques (C_p' et T_g) d'un polymère issu d'un système résine époxyde-amine aromatique simple, à condition bien sûr que ces paramètres aient des valeurs suffisantes pour que la réaction de polycondensation soit complète.

L'examen de la Fig. 5 relative aux polymères issus du système DDS + DGEBA conduit à des résultats sensiblement différents lorsqu'on compare produits de cinétique entre eux, d'une part et produits de cinétique avec

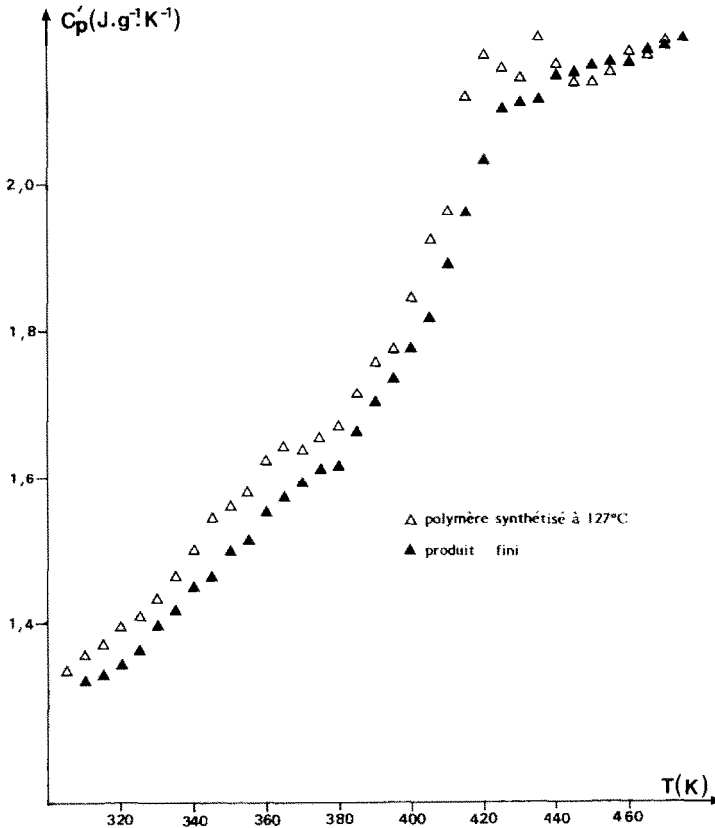


Fig. 3. Polymère issu du système mPDA+DGEBA: variations de C_p' en fonction de la température.

produit fini, d'autre part. Une telle observation n'est pas à priori surprenante puisque l'on sait que le système DDS + DGEBA est complexe, compte tenu de l'intervention de réactions secondaires dont l'importance est fonction de la température et du temps de synthèse et que, suivant la valeur de la température de synthèse, la formation du polymère procède plutôt par allongements de chaînes (faibles températures) ou par réticulation (températures élevées). En ce qui concerne les produits de cinétique les valeurs de leur capacité calorifique massique avant et après transition vitreuse ne dépendant pas des conditions de préparation: au contraire, leur température de transition vitreuse croît régulièrement avec l'augmentation de la température de synthèse ou avec la diminution du temps de cuisson. Ainsi, on détermine $T_g = 167^\circ\text{C}$ pour le polymère préparé à 127°C ; $T_g = 183^\circ\text{C}$ pour le polymère préparé à 152°C ; $T_g = 200^\circ\text{C}$ pour le polymère préparé à 180°C .

Cette évolution nous paraît naturelle dans la mesure où elle est reliée à un degré de réticulation du polymère d'autant plus élevé que la température de

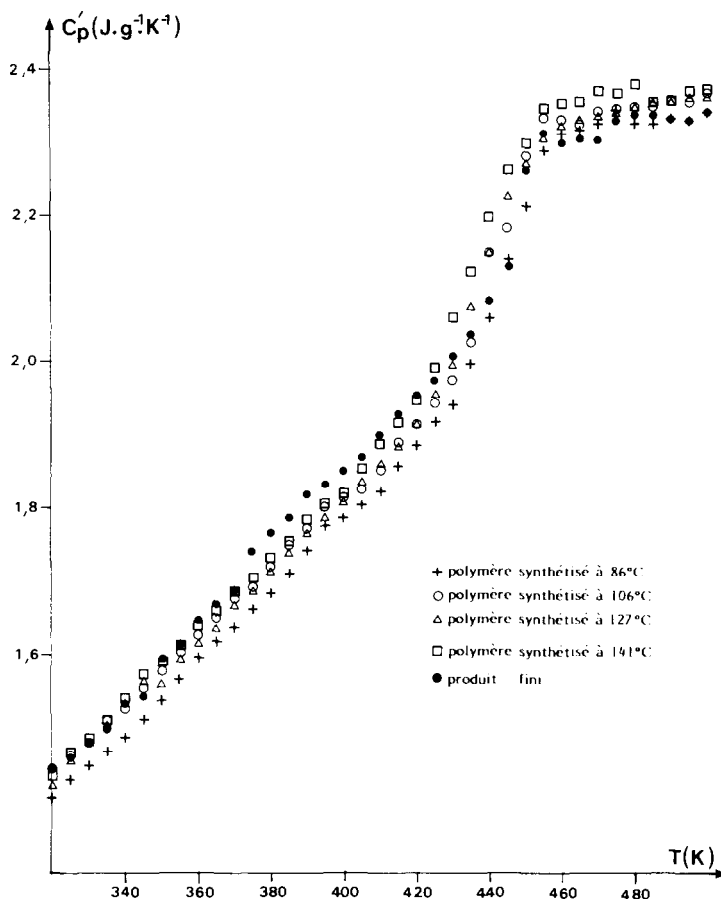


Fig. 4. Polymère issu du système DDM+DGEBA: variations de C_p' en fonction de la température.

préparation est elle-même élevée et à un réseau plus régulier à cause d'une participation moindre des réactions secondaires.

Les conditions de préparation du produit fini (isotherme à 135°C pendant deux heures, puis isotherme à 180°C pendant six heures) lui confèrent d'une part une capacité calorifique qui, avant la transition vitreuse, est légèrement inférieure à celle des produits de cinétique et, d'autre part, une température de transition vitreuse voisine de 185°C, inférieure à celle associée au produit de cinétique préparé à 180°C pendant 4 heures.

Ces résultats paraissent à priori un peu surprenants compte tenu des conclusions énoncées précédemment. Toutefois, dans la mesure où l'importance des réactions secondaires augmente avec la durée de cuisson, les molécules d'éthers plus nombreuses dans le produit fini contribueraient à la formation d'un réseau moins régulier, caractérisé par conséquent par une T_g plus basse et à une mobilité réduite correspondant à une capacité calorifique

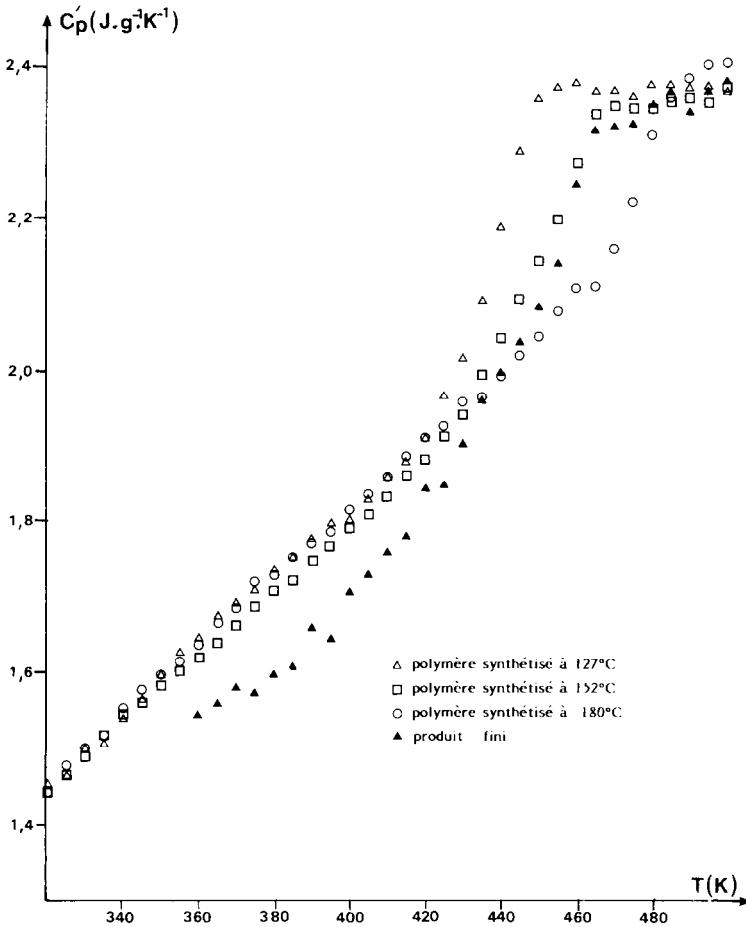


Fig. 5. Polymère issu du système DDS+DGEBA: variations de C_p' en fonction de la température.

plus faible. En revanche, après transition vitreuse, l'amplitude des mouvements de type translationnel est telle que les valeurs des capacités calorifiques deviennent identiques à celles des produits de cinétique.

Influence de la non stoechiométrie (cas du système mPDA + DGEBA). Dans l'intervalle 310–485 K, les capacités calorifiques des systèmes préparés à 141°C et présentés dans le Tableau 2 bis ont été étudiées et leurs valeurs reportées, en fonction de la température, sur la Fig. 6.

A titre comparatif, les valeurs associées au produit fini (Fig. 3) ont également été rappelées. L'examen de cette figure permet de conclure, de manière simplement qualitative que la température de transition vitreuse croît de façon significative au fur et à mesure que la composition du système se rapproche de la stoechiométrie.

En effet, si les systèmes correspondant à $n = 5/8$ et $n = 3/4$ mettent en

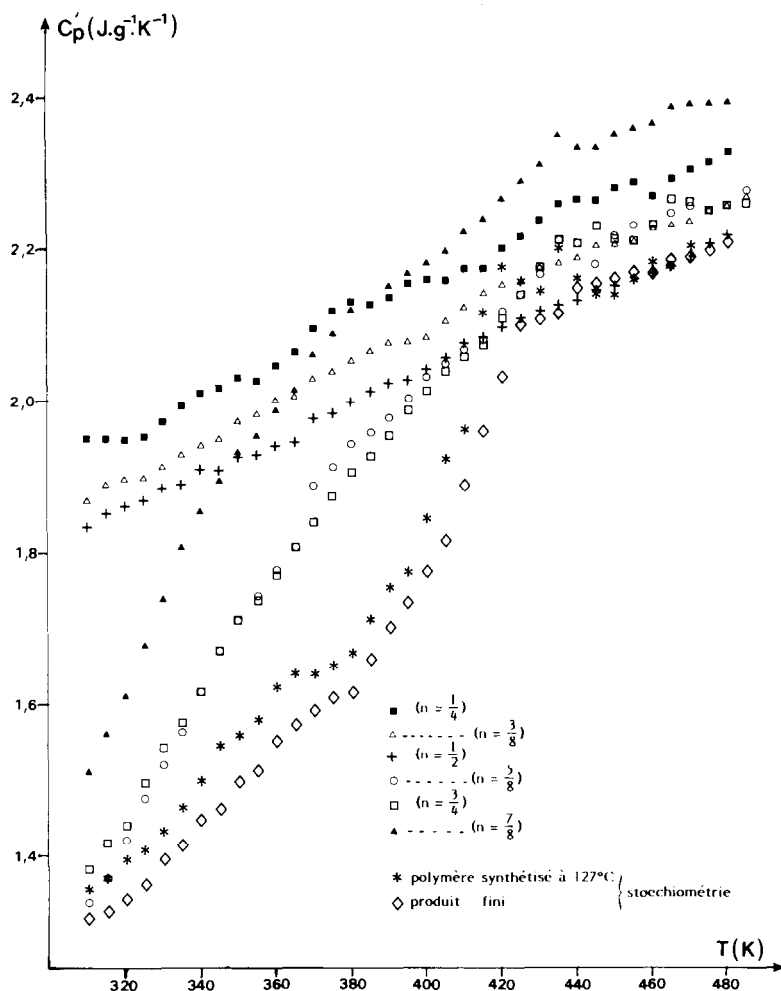


Fig. 6. Système non stoechiométrique mPDA + DGEBA: variations de C_p' en fonction de la température.

évidence une température de transition vitreuse de l'ordre de 360 K, les systèmes $n = 1/4$, $n = 3/8$ et $n = 1/2$ possèdent une T_g inférieure à 310 K, température minimale explorée *. Cette croissance de T_g doit être corrélée à l'augmentation régulière de liens époxy-amine créés au fur et à mesure que l'on se rapproche de la stoechiométrie. Ce phénomène, noté par Bulatov et coll. [19] s'accompagne également d'une décroissance de ΔC_p (T_g).

A des températures supérieures à 420 K tous les systèmes sont à l'état "vitreux". Leurs capacités calorifiques, à une température donnée, possèdent des valeurs très voisines (différant au maximum de 5%) et dont les variations

* Le système correspondant à $n = 7/8$ a un comportement légèrement aberrant, aussi il n'est pas pris en compte dans cette discussion.

avec la température sont semblables: elles se traduisent par une augmentation de $0,11 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour une variation de température de 60°C .

On constate donc que le comportement de la capacité calorifique de ces systèmes non stoechiométriques est identique: l'écart par rapport à la capacité calorifique du système stoechiométrique est constant et voisin de $0,05 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ce résultat montre en particulier que la composition chimique à l'intérieur de chaque système n'évolue pas, rejoignant ainsi les conclusions émises à propos des résultats relatifs aux chaleurs de réaction. On peut remarquer de plus qu'il est possible de rendre compte de la capacité calorifique de ces systèmes par une simple loi d'additivité.

En effet, la réaction entre le mPDA et le DGEBA étant quasiment totale et intervenant sans réactions secondaires, le système se compose alors du polymère et de l'excès de DGEBA n'ayant pas réagi. Dans l'hypothèse où le système se comporte à ces températures comme une solution, sa capacité calorifique C'_p peut alors être calculée

$$C'_p = x'_{\text{pol}} C'_p(\text{pol}) + x'_{\text{DGEBA}} C'_p(\text{DGEBA}) \quad (1)$$

Dans cette équation appliquée par exemple aux systèmes $n = 3/8$ et $n = 3/4$ pour lesquels on a respectivement $x'_{\text{pol}} = 0,4107$, $x'_{\text{DGEBA}} = 0,5893$, et $x'_{\text{pol}} = 0,7765$, $x'_{\text{DGEBA}} = 0,2235$, donne les résultats suivants, rassemblés dans le Tableau 5, où sont également rappelées les valeurs des C'_p des composés mPDA et DGEBA [20], du polymère (produit fini, Tableau 4) et des systèmes non stoechiométriques étudiés (Fig. 6).

Dans le Tableau 5, la comparaison des valeurs de C'_p calculées à l'aide de l'équation (1) et observées expérimentalement, donne un accord tout à fait satisfaisant pour le système $n = 3/4$ sauf à la température de 360 K qui correspond à la zone de transition vitreuse du système non stoechiométrique ce qui, dès lors, n'a rien d'étonnant. En ce qui concerne le système correspondant à $n = 3/8$, l'accord est encore très satisfaisant à 420 et 460 K , températures où le système non stoechiométrique, d'une part, et le polymère, d'autre part, se trouvent dans le même état physique (après transition

TABLEAU 5

 C'_p ($\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T (K)	mPDA	DGEBA	Polymère (produit fini)	$n = 3/8$ (eqn. 1)	$n = 3/4$ (eqn. 1)	$n = 3/8$ (Fig. 6)	$n = 3/4$ (Fig. 6)
320	1,54	1,88	1,35	1,66	1,47	1,89	1,42
360	2,02	1,96	1,54	1,79	1,64	1,99	1,76
420	2,14	2,09	2,09	2,09	2,09	2,14	2,14
460	2,22	2,18	2,15	2,16	2,16	2,22	2,22

vitreuse). En revanche, à 320 et 360 K, si le système non stoechiométrique se trouve dans l'état physique décrit après sa transition vitreuse, le polymère (produit fini) se trouve au contraire avant transition vitreuse: dans ces conditions, il n'est pas possible de vouloir rendre compte de la capacité calorifique d'un système dans un état donné, à partir de la capacité calorifique de ses constituants pris dans un autre état physique. Dès lors, l'écart de 10% observé entre valeurs expérimentales et calculées n'est pas étonnant. Toutefois, pour éviter cet écueil, il serait possible, comme le suggère Hartmann et coll. [17], d'établir la comparaison des systèmes dans le même état physique, c'est-à-dire à la même distance de T_g (valeurs identiques de $T - T_g$). Malheureusement, le domaine de température exploré ne permet pas de mettre en évidence pour le système $n = 3/8$ sa température de transition vitreuse, d'une part, tandis que, d'autre part, le domaine de transition vitreuse pour le système $n = 3/4$ s'étend sur 70 K environ, empêchant d'envisager valablement la méthode de Hartmann dans le faible intervalle de température étudié.

D'une façon générale, le bon accord entre valeurs de C_p' expérimentale et calculée permet de confirmer le modèle correspondant à l'équation (1), à savoir:

la réaction entre le DGEBA et mPDA est totale, conduisant à une quantité de polymère qui correspond à la quantité de mPDA introduit;

il n'y a pas de réactions secondaires et le DGEBA d'excès reste par conséquent en l'état.

Cette conclusion est concordante avec celle émise à propos de valeurs de ΔH^\ominus , dans la mesure où la faible quantité de mPDA que l'on avait supposé n'avoir pas réagi lors de la synthèse a été engagée totalement dans la réaction à la suite de l'élévation de température subi par l'échantillon jusqu'à 480 K.

CONCLUSION

L'enthalpie de réaction entre amines aromatiques et résines époxydes, donnant naissance à des composés modèles ou à des polymères, a été déterminée. Les valeurs obtenues, voisines de $-100 \text{ kJ (mol epoxy)}^{-1}$ montrent d'une part que la réaction de polycondensation est quasi totale et qu'il n'intervient pas de réactions secondaires, d'autre part, sauf dans le cas du système complexe DDS + DGEBA. Les mesures effectuées sur des systèmes non stoechiométriques avec excès de résine époxyde confirment ces conclusions.

L'étude des capacités calorifiques massiques des polymères en fonction de la température montre que seul le paramètre T_g (température de transition vitreuse) est assez sensible à leurs conditions de préparation (température et temps de synthèse, non stoechiométrie). En revanche, les valeurs des capa-

cités calorifiques rapportées à l'unité de masse avant comme après transition vitreuse ne dépendent pratiquement pas de ces paramètres: elles traduisent une analogie de comportement de ces polymères lié semble-t-il seulement à la nature chimique très voisine des motifs constituant le réseau du polymère.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Lesbats et A. Lichanot, *Thermochim. Acta*, 118 (1987) 199.
- 2 M.F. Grenier-Loustalot et P. Grenier, *J. Polym. Sci.*, 20 (1984) 4011.
- 3 E.F. Oleinik, *Pure Appl. Chem.*, 53 (1981) 1567.
- 4 I.T. Smith, *Polymer*, 2 (1961) 95.
- 5 A. Gupta, M. Cizmecioglu, D. Coulter, R.H. Liang, A. Yavrouian, F.D. Tsay et J. Moacanin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28 (1983) 1011.
- 6 J.M. Barton, *Adv. Polym. Sci.*, 72 (1985) 111.
- 7 J.P. Bell, *J. Polym. Sci. Part. A2*, 6 (1970) 417.
- 8 F. Cazaux, Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1987.
- 9 J.M. Barton et W.W. Wright, *Thermochim. Acta*, 85 (1985) 411.
- 10 A. Schiraldi et P. Baldini, *J. Therm. Anal.*, 28 (1983) 295.
- 11 V. Spacek, J. Biroš, J. Pouchly et I. Dobas, *Polym. Bull.*, 15 (1986) 439.
- 12 K. Kretzschmar et K.W. Hoffmann, *Thermochim. Acta*, 94 (1985) 105.
- 13 W.L. Liu, E.M. Pearce et T.K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30 (1985) 2907.
- 14 H.L. Tighzert, P. Berticat, B. Chabert, J. Chauchard, J.P. Soulier, G. Nemoz et H. Cheradame, *Eur. Polym. J.*, 17 (1981) 1061.
- 15 J.M. Barton, *Br. Polym. J.*, 18 (1986) 37.
- 16 M.J. O'Neill, The Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Comm., 38 (1966) 1331.
- 17 B. Hartmann, G. Lee et M. Long, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 (1982) 289.
- 18 D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure*, Elsevier, New York, 1972, p. 69.
- 19 V.V. Bulatov, O.B. Salamatina, A.A. Gusev, G.A. Vorobjeva et E.F. Oleinik, *Polym. Bull.*, 13 (1985) 21.
- 20 C. Lesbats et A. Lichanot, *Thermochim. Acta*, 109 (1987) 317.