

CAPACITÉS CALORIFIQUES DE COMPOSÉS MODELES DE POLYMÈRES SYNTHÉTISÉS À PARTIR DE DURCISSEURS AMINÉS ET DE RÉSINE ÉPOXYDE

C. LESBATS et A. LICHANOT

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

(Reçu le 5 février 1987)

ABSTRACT

Heat capacities of the reaction products of phenyl glycidyl ether (PGE) with various amines (*N*-methyl aniline, aniline and metaphenylene diamine) have been measured in the temperature range 260–420 K using the DSC technique.

The dependence on the following parameters, nature of the amine, time and temperature of cure, stoichiometry, has been investigated.

RÉSUMÉ

Les capacités calorifiques de trois composés synthétisés à partir du phénylglycidyl éther (PGE) et de durcisseurs aminés (*N*-méthyl aniline, aniline et métaphénylène diamine) ont été déterminées par DSC en fonction de la température. L'influence de paramètres tels que la nature du durcisseur, la température et le temps de préparation et la nonstoechiométrie est étudiée.

INTRODUCTION

La réaction de synthèse entre durcisseurs aminés et résines époxydes polyfonctionnels conduit à la formation de polymères réticulés. Toutefois, les conditions de synthèse influencent fortement [1,2] la structure et la nature même du produit avec la possibilité de réactions secondaires. Le système obtenu peut être alors fort complexe et ses propriétés difficiles à interpréter.

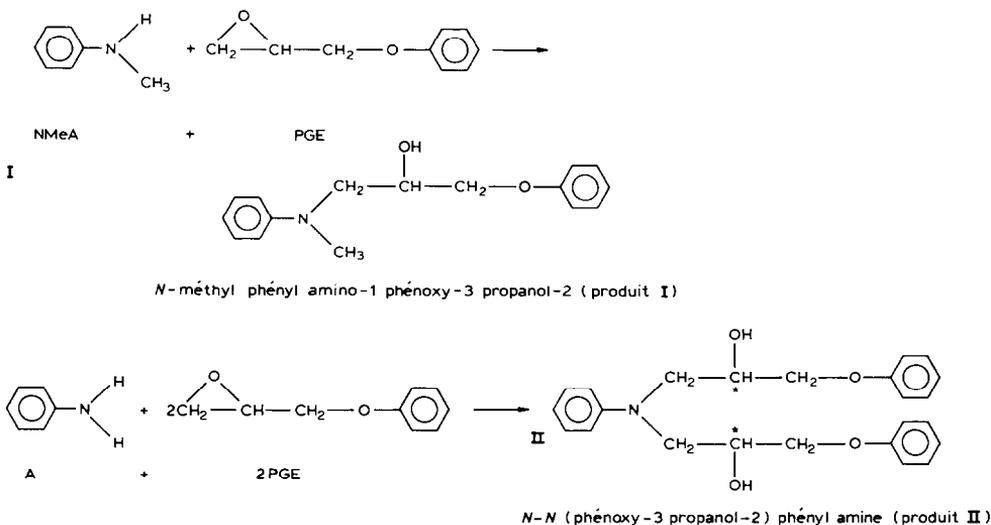
Aussi avant d'entreprendre l'étude de capacités calorifiques de tels systèmes, il nous a paru nécessaire d'explorer l'influence d'un certain nombre de facteurs sur la capacité calorifique de produits bien définis issus de la synthèse de durcisseurs aminés mono et polyfonctionnels avec une résine époxyde monofonctionnelle, le phényl glycidyl éther (PGE). Ces composés constituent le motif des polymères et leur serviront donc de modèles.

(1) Présentation des composés

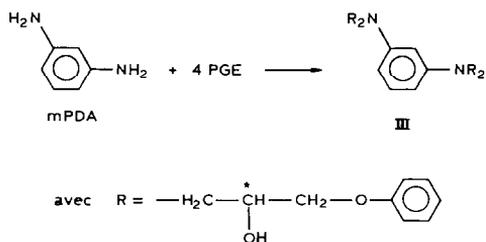
Les composés modèles étudiés résultent de la réaction de condensation entre un durcisseur aminé monofonctionnel, le *N*-méthyl aniline (NMeA), difonctionnel, l'aniline (A) ou tétrafonctionnel, le métaphénylène diamine (mPDA) et une résine époxyde monofonctionnelle, le phényl glycidyl éther (PGE). Cette réaction effectuée à composition stoechiométrique est totale [1,3-7] donnant ainsi naissance à des composés parfaitement déterminés.

Ces produits ont été synthétisés à l'état fondu [8] dans une cellule d'aluminium introduite dans une cavité d'un microcalorimètre Calvet, l'autre cavité étant occupée par une autre cellule contenant un réfractaire. Les thermogrammes isothermes permettent d'apprécier la fin de réaction, le produit est alors sorti du calorimètre et refroidi à température ambiante. Il ne subit aucun traitement thermique supplémentaire.

Les synthèses effectuées correspondent aux réactions suivantes:



La molécule II présente deux diastéréoisomères séparables par cristallisation [1].



bis [*N-N* (phénoxy-3 propanol-2) méta phényl diamine] (produit III)

La molécule **III** présente huit diastéréoisomères dont trois ont été séparés [1].

Les conditions opératoires relatives à l'obtention de chacun des trois produits sont consignées dans le Tableau 1. Le temps de cuisson correspond à l'instant où le thermogramme rejoint la ligne de base: il n'y a plus d'effet thermique, la réaction n'évolue plus, elle est totale.

(2) Capacités calorifiques

Les mesures des capacités calorifiques ont été effectuées quatre à cinq jours après la préparation des échantillons.

Les résultats dont il est fait état correspondent au second chauffage subi par l'échantillon. En effet, la courbe de $C_{p,m}$ correspondant au premier chauffage poussé jusqu'à 420 K nous paraît présenter trop d'irrégularités pour pouvoir être interprétée.

(2.1) Résultats expérimentaux

De la même façon que les produits purs [9], les capacités calorifiques de ces composés, déterminées par la méthode d'O'Neill [10] ont été paramétrées en fonction de la température suivant le développement polynômial:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (1)$$

$C_{p,m}$ est exprimée en $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et T en K.

Afin de pouvoir effectuer une comparaison avec les polymères qui seront étudiés ultérieurement, on a exprimé également la capacité calorifique en $J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$: $C_p' = a' + b'T + c'T^2 + d'T^3$. Les coefficients a , b , c et d ont été calculés par une méthode de moindres carrés: le polynôme (éqn. (1)) a été limité au troisième degré pour les raisons déjà indiquées [9].

Les valeurs des coefficients a , b , c et d sont consignées dans le Tableau 2, où pour chaque composé le domaine de température exploré est précisé.

Seules les valeurs relatives à la phase liquide des composés ont pu être paramétrées. Les valeurs obtenues à l'état solide sont trop peu nombreuses, parfois inexistantes (produit **I**) car les températures de fusion sont en effet trop basses pour permettre une exploration plus complète de l'état solide.

TABLEAU 1

Produit de synthèse	I	III	II	II	II
Masse (g)					
Amine	0,2684	0,0931	0,1588	0,1259	0,1382
Résine	0,3742	0,5252	0,5096	0,3954	0,4485
Température de cuisson (°C)	127	127	127	106	141
Temps de cuisson	2 h 50 min	2 h	3	7 h 30 min	2 h 40 min

TABLEAU 2

Produits	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
I 127 °C (<i>M</i> = 257 g) $C_{p,m}$ [260–415 K] C'_p	(1) -102,41	4,5204	$-1,0966 \times 10^{-2}$	$9,9032 \times 10^{-6}$
	(2) -0,39849	$1,7589 \times 10^{-2}$	$-4,2670 \times 10^{-5}$	$3,8534 \times 10^{-8}$
II 106 °C (<i>M</i> = 393 g) $C_{p,m}$ [290–420 K] C'_p	(1) 1091,67	-5,14083	$2,08514 \times 10^{-2}$	$-2,2552 \times 10^{-5}$
	(2) 2,7778	$-1,3081 \times 10^{-2}$	$5,3057 \times 10^{-5}$	$-5,9930 \times 10^{-8}$
II 127 °C (<i>M</i> = 393 g) $C_{p,m}$ [290–420 K] C'_p	(1) 231,638	1,99554	$9,0853 \times 10^{-4}$	$-4,5969 \times 10^{-6}$
	(2) 0,58941	$5,0777 \times 10^{-3}$	$2,3118 \times 10^{-6}$	$-1,1697 \times 10^{-8}$
II 141 °C (<i>M</i> = 393 g) $C_{p,m}$ [290–420 K] C'_p	(1) 1038,23	-4,66609	$1,9628 \times 10^{-2}$	$-2,1921 \times 10^{-5}$
	(2) 2,6418	$-1,1873 \times 10^{-2}$	$5,0109 \times 10^{-5}$	$-5,578 \times 10^{-8}$
III 127 °C (<i>M</i> = 704 g) $C_{p,m}$ [305–430 K] C'_p	(1) -1186,7	$-1,76626 \times 10$	$-4,0390 \times 10^{-2}$	$3,4108 \times 10^{-5}$
	(2) -1,6856	$2,5089 \times 10^{-2}$	$-5,7257 \times 10^{-5}$	$4,8450 \times 10^{-8}$

Valeurs des coefficients *a*, *b*, *c* et *d* de l'expression $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$: (1) (*T*: K; $C_{p,m}$: J mol⁻¹ K⁻¹) (2) (*T*: K; C'_p : J g⁻¹ K⁻¹)

(2.2) Influence de la nature du durcisseur

L'étude porte sur les capacités calorifiques des composés **I**, **II** et **III** synthétisés à la même température de 127 °C dont les variations $C_{p,m} = f(T)$ déterminées tous les cinq degrés sont reportées sur la Fig. 1.

Il convient tout d'abord de remarquer que les thermogrammes expérimentaux obtenus ne font pas apparaître de pic de fusion pour les composés **II** et **III**. Ce résultat peut s'expliquer car ces composés comportent respectivement deux et huit diastéréoisomères, par conséquent il n'existe pas de fusion franche à une température bien définie. Au contraire la fusion intervient dans un petit intervalle de température et, dans les conditions opératoires adoptées, le phénomène se traduit simplement par une augmentation des C_p comme au voisinage d'une transition vitreuse. Dans le cas du produit **I**, on devrait observer une température de fusion bien définie, malheureusement il n'a pas été possible de descendre suffisamment en température pour cristalliser le produit et observer sa fusion pendant le chauffage. L'observation de la Fig. 1 permet toutefois de mettre en évidence une température de fusion moyenne de l'ordre de 270 K et de 295 K respectivement pour les produits **II** et **III** et de conclure à une augmentation de celle-ci avec la fonctionnalité croissante de l'amine de départ.

A l'état solide, on remarque qu'à une température donnée $C_{p,m}(\text{I}) < C_{p,m}(\text{II}) < C_{p,m}(\text{III})$. Cette séquence que l'on doit retrouver au niveau des

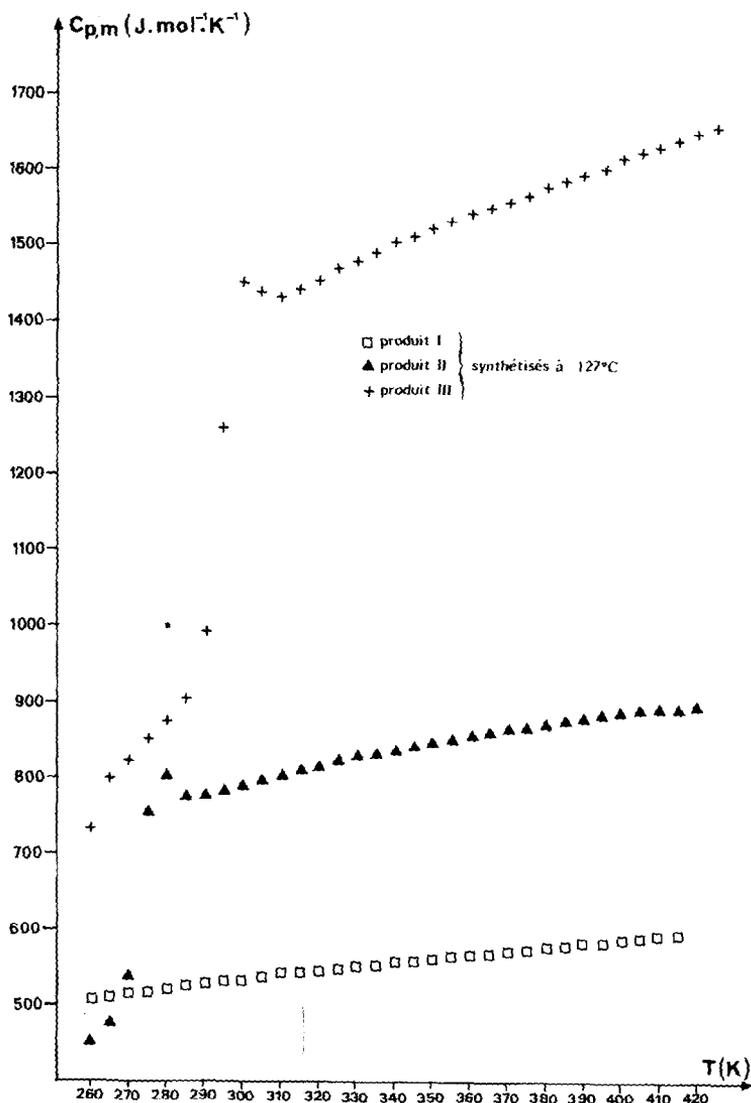


Fig. 1. Influence du type de durcisseur sur $C_{p,m}$: □, produit I; ▲, produit II; +, produit III (synthétisés à 127°C).

capacités calorifiques molaires à volume constant* est tout à fait naturelle. En effet, la contribution des termes d'Einstein [8]

$$C_{v,m,E} = R \sum_i F_E \left(\frac{\theta_{E,i}}{T} \right)$$

* Il est difficile d'imaginer, en effet, d'après l'expression même de $C_{p,m} - C_{v,m} = T\alpha^2 V/\chi$ ou de Nernst Lindemann $C_{p,m} - C_{v,m} = AC_{p,m}^2 T$ une modification de cette séquence au niveau des valeurs de $C_{v,m}$ compte tenu de la nature chimique très voisine de ces composés.

compte tenu de l'existence d'un nombre croissant de vibrations lorsqu'on passe du produit I au composé III, est donc plus importante pour III, que pour II et pour I. Il est même quasiment certain que ce soit cette seule contribution qui soit à l'origine des différences des $C_{p,m}$ observées. En effet, la contribution de Debye (vibrations de réseau) doit être sensiblement la même pour ces trois composés à ces températures relativement élevées car, comme nous l'avons montré pour l'aniline [8], elle est pratiquement constante et voisine de $6R$ (environ $50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

A l'état liquide, l'intervention supplémentaire des mouvements de grande

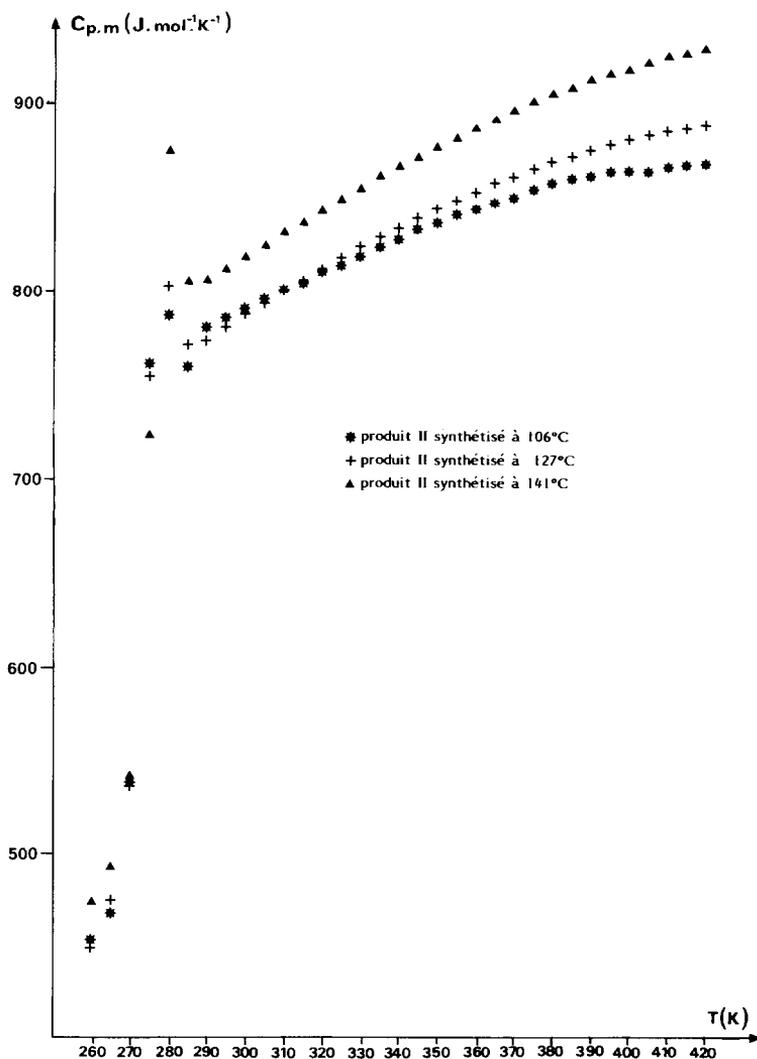


Fig. 2. Influence de la température de cuisson sur $C_{p,m}$: *, produit II synthétisé à 106°C; +, produit II synthétisé à 127°C; ▲, produit II synthétisé à 141°C.

amplitude (translation, rotation) contribue aussi à la différence des capacités calorifiques observées à une température donnée. En termes de mobilité en relation avec la viscosité du milieu, décroissante lorsque la température augmente, la capacité calorifique croît avec la température de 9% pour le composé I, de 11% pour II et de 15% pour III, pour une variation de 100 K (300–400 K).

(2.3) Influence de la température et du temps de cuisson

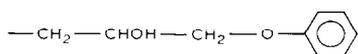
Cette étude concerne le produit II, résultat de la réaction entre l'aniline et le PGE synthétisé à 106 °C, 127 °C et 141 °C. Etant donné que les paramètres température et temps de cuisson ne sont pas indépendants, il n'est pas possible de les dissocier dans la discussion qui suit.

Les capacités calorifiques molaires $C_{p,m}$ ont été paramétrées en fonction de la température suivant l'éqn. (1) et les coefficients a , b , c et d reportés dans le Tableau 2.

L'examen de la Fig. 2 qui représente les variations $C_{p,m} = f(T)$ fait tout d'abord apparaître une même température moyenne de fusion pour ce composé, indépendante donc, des conditions de sa préparation. D'autre part, la capacité calorifique à une température donnée est d'autant plus importante que la température de synthèse est elle-même plus élevée ou que le temps de cuisson est plus court. L'écart observé est certes faible mais semble significatif principalement à l'état liquide. En effet, cet écart, de l'ordre de 4% à l'état solide et à l'état liquide jusqu'à 350 K, est supérieur à l'incertitude expérimentale (2%); il croît au-delà de 350 K pour atteindre 7% environ à 420 K.

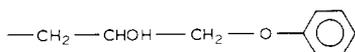
Un tel résultat doit être relié à la qualité du réseau qui découle des conditions de synthèse. On sait, en effet, que la structure d'un composé doit être d'autant plus parfaite que sa température de préparation est plus faible et que son temps de préparation est plus long. En effet, il est bien connu que l'utilisation d'une température élevée contribue à augmenter les défauts de réseau: ce résultat est conforté par le fait qu'à une température de synthèse élevée est associé un temps de préparation plus court. Dans ces conditions, les défauts de réseau, plus nombreux pour le composé préparé à 141 °C, permettent alors une mobilité moléculaire accrue à travers des sites inoccupés (lacunes) et confèrent ainsi à ce composé une capacité calorifique plus importante que celle associée à celui synthétisé à 127 °C ou à 106 °C.

(2.4) Incrément du groupement



Dans une précédente publication [9], les incréments de capacités calorifiques associés à des groupes fonctionnels ont été déterminés à partir de règles d'additivité et du choix d'une référence convenable. Dans le cas des

produits **I**, **II** et **III**, il est possible de la même façon de déterminer l'incrément de capacité calorifique dû au groupement



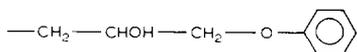
lorsque les références respectives sont le NMeA, l'aniline et le mPDA dont les capacités calorifiques sont par ailleurs bien connues tant à l'état solide qu'à l'état liquide [9].

Le Tableau 3 regroupe les résultats relatifs à la fois à l'état solide et à l'état liquide pour quelques températures communes d'expérimentation.

Les capacités calorifiques des composés ont été calculées à l'aide du développement $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$ sauf, celle relative au produit **III** solide dont les valeurs sont expérimentales (Fig. 1).

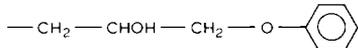
L'examen du Tableau 3 autorise les commentaires suivants:

A l'état solide, la substitution d'un hydrogène par un groupe



sur le mPDA correspond à une augmentation de capacité calorifique voisine de $170 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, valeur croissant assez rapidement avec la température.

A l'état liquide, il convient de noter que la valeur voisine de $300 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ caractérise bien l'incrément de capacité calorifique molaire du groupe

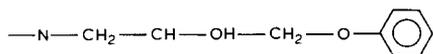


Cette valeur est en effet pratiquement indépendante de la référence utilisée (NMeA, A ou MPDA), donc de la nature de son environnement immédiat

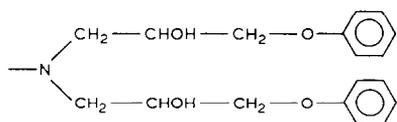
TABLEAU 3

$T(\text{K})$	$C_{p,m}(\text{I})$ - $C_{p,m}(\text{NMeA})$	$C_{p,m}(\text{II})$ - $C_{p,m}(\text{A})$	$C_{p,m}(\text{III})$ - $C_{p,m}(\text{mPDA})$
<i>Etat solide</i>			
270			169,8
280			181,6
285			188,8
<i>Etat liquide</i>			
290	322,9	291,7	293,5
310	329,7	301,7	305,8
330	335,0	303,8	316,7
Incréments dus au groupe ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle\text{---O---CH}_2\text{---}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{---CH}_2\text{---}$		

-N-CH₃ (NMeA) ou



(A ou mPDA) et de l'existence en position méta d'un autre groupement

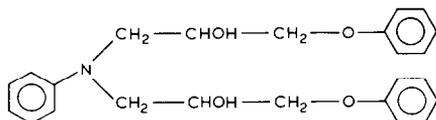


Ce dernier résultat traduisant au niveau du paramètre capacité calorifique, l'absence notable d'interactions entre ces deux groupes. Cette valeur incrémentielle environ deux fois supérieure à celle observée à l'état solide croît également avec la température.

(3) Capacités calorifiques de systèmes non stoechiométriques

Nous avons synthétisé à 106 °C, par calorimétrie isotherme six mélanges (A + PGE) correspondant à différentes stoechiométries. Les caractéristiques de ces mélanges sont résumées dans le Tableau 4.

Les valeurs de l'enthalpie de réaction obtenues pour ces différents systèmes [8] peuvent s'interpréter en considérant que la réaction est totale, conduisant à une quantité de produit



correspondant à la quantité de réactif en défaut: la quantité de réactif en excès restant en l'état. Ainsi on obtient:

TABLEAU 4

	Stoechiométrie	a	b	c	d	e	f
	1A + 2PGE	1A + 1/2PGE	1A + 1PGE	1A + 3/2PGE	1/4A + 2PGE	1/2A + 2PGE	3/4A + 2PGE
Masses en pré- sence (eng.)	A PGE	0,1574 0,5075	0,2003 0,1683	0,1491 0,2404	0,1780 0,4465	0,0357 0,4609	0,07 0,451 0,455
Temps de cuisson		7 h 30'	2 h	2 h 30' A en excès	4 h 20'	12 h 30'	8 h PGE en excès 7 h

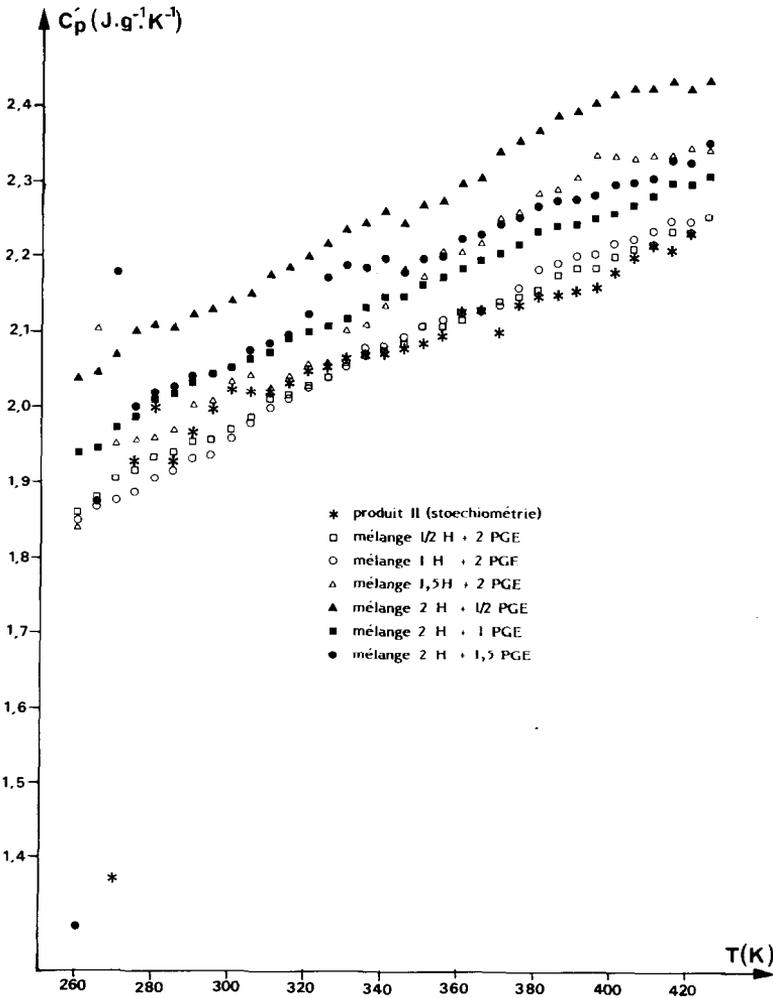


Fig. 3. Influence de la non stoechiométrie sur C'_p : *, produit II (stoechiométrie); □, mélange 1/2H + 2PGE; ○, mélange 1H + 2PGE; △, mélange 1,5H + 2PGE; ▲, mélange 2H + 1/2PGE; ■, mélange 2H + 1PGE; ●, mélange 2H + 1,5PGE.

proches du produit II pur que les systèmes possédant l'aniline en excès.

En ce qui concerne les systèmes possédant l'aniline en excès dont la réaction est décrite par (2), la capacité calorifique C_p est telle que:

$$C_p = \frac{n}{2} C_{p,m}(\text{II}) + \left(1 - \frac{n}{2}\right) C_{p,m}(\text{A}) \quad \text{ou} \quad (6)$$

$$C'_p = x'_{\text{II}} C'_p(\text{II}) + x'_A C'_p(\text{A})$$

avec x'_{II} et x'_A fractions massiques respectives du produit II pur et de l'aniline et $C'_p(\text{II})$ et $C'_p(\text{A})$: capacités calorifiques massiques du produit II et de l'aniline.

TABLEAU 5
Aniline en excès

	$T = 300 \text{ K}$	$T = 310 \text{ K}$	$T = 320 \text{ K}$
$C'_p(\text{A})$ [9]	2,08	2,12	2,20
$C'_p(\text{II})$ (équation (1) et Tableau 2)	2,01	2,04	2,06
$C'_p(n=1/2)$ (Fig. 3)	2,15	2,18	2,21
$C'_p(n=1)$ (Fig. 3)	2,05	2,08	2,10
$C'_p(n=3/2)$ (Fig. 3)	2,05	2,09	2,12
	$n = \frac{1}{2} \begin{cases} m = 0,3686 \text{ g} \\ m_{\text{II}} = \frac{1}{2} \left(M_{\text{II}} \frac{m_{\text{PGE}}}{M_{\text{PGE}}} \right) = 0,2205 \text{ g} \\ m - m_{\text{II}} = 0,1481 \text{ g} \end{cases}$		$\begin{matrix} M_{\text{II}} = 393 \text{ g} \\ M_{\text{PGE}} = 150 \text{ g} \end{matrix}$
	m_{PGE} (Tableau 1)		
$C'_p - \{x'_{\text{II}}C'_p(\text{II}) + x'_A C'_p(\text{A})\}$	0,1118 (5,2%)	0,1078 (4,9%)	0,0937 (4,2%)
	$n = 1 \begin{cases} m = 0,3895 \text{ g} \\ m_{\text{II}} = 0,3149 \text{ g} \\ m - m_{\text{II}} = 0,0746 \text{ g} \end{cases}$		
$C'_p - \{x'_{\text{II}}C'_p(\text{II}) + x'_A C'_p(\text{A})\}$	0,0266 (1,3%)	0,0247 (1,2%)	0,0132 (0,63%)
	$n = \frac{3}{2} \begin{cases} m = 0,6245 \text{ g} \\ m_{\text{II}} = 0,5849 \text{ g} \\ m - m_{\text{II}} = 0,0396 \text{ g} \end{cases}$		
$C'_p - \{x'_{\text{II}}C'_p(\text{II}) + x'_A C'_p(\text{A})\}$	0,0355 (1,7%)	0,0449 (2,1%)	0,0511 (2,4%)

La somme $x'_{\text{II}}C'_p(\text{II}) + x'_A C'_p(\text{A})$ a donc été calculée et comparée à la valeur expérimentale C'_p (Fig. 3). Le Tableau 5 résume les résultats observés par exemple à 300, 310 et 320 K et rappelle les valeurs de $C'_p(\text{II})$, $C'_p(\text{A})$ et C'_p des systèmes étudiés à ces températures (en $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$).

L'examen du Tableau 5 montre que la différence entre la valeur expérimentale C'_p du système et la valeur calculée $x'_{\text{II}}C'_p(\text{II}) + x'_A C'_p(\text{A})$ est de l'ordre de l'incertitude expérimentale quels que soient la température considérée et les rapports molaires étudiés.

Cette différence apparaît toutefois légèrement supérieure (5% environ) dans le cas où $n = 1/2$, c'est-à-dire pour le mélange qui comporte le maximum d'aniline en excès.

Ce résultat montre donc que le modèle développé sur la base de la réaction (2) et de l'éqn. (6) est bien vérifié: l'excès d'aniline ne se combine donc pas. Le système se comporte ainsi comme une solution pratiquement idéale du produit II et d'aniline puisque l'écart à l'idéalité est de l'ordre de la précision expérimentale.

TABLEAU 6

PGE en excès

h3	$T = 300 \text{ K}$	$T = 340 \text{ K}$	$T = 390 \text{ K}$
C'_p (PGE) [9]	1,86	1,91	1,98
C'_p (II)	2,01	2,09	2,19
C'_p ($n = 1/4$)	1,97	2,07	2,18
C'_p ($n = 1/2$)	1,97	2,075	2,2
C'_p ($n = 3/4$)	2,035	2,15	2,29
	$n = 1/4 \begin{cases} m = 0,4966 \text{ g} \\ m_{II} = 0,1505 \text{ g} \\ m - m_{II} = 0,3461 \text{ g} \quad gx'_{PGE} = 0,7 \end{cases}$		
$C'_p - \{x'_{II}C'_p(II) + x'_{PGE}C'_p(PGE)\}$	0,064 (3,3%)	0,1054 (5,1%)	0,1363 (6,2%)
	$n = 1/2 \begin{cases} m = 0,5210 \text{ g} \\ m_{II} = 0,2958 \text{ g} \\ m - m_{II} = 0,2252 \text{ g} \quad gx'_{PGE} = 0,43 \end{cases}$		
$C'_p - \{x'_{II}C'_p(II) + x'_{PGE}C'_p(PGE)\}$	0,0248 (1,3%)	0,0628 (3,0%)	0,1008 (4,6%)
	$n = 3/4 \begin{cases} m = 0,5609 \text{ g} \\ m_{II} = 0,4475 \text{ g} \\ m - m_{II} = 0,1134 \text{ g} \quad gx'_{PGE} = 0,20 \end{cases}$		
$C'_p - \{x'_{II}C'_p(II) + x'_{PGE}C'_p(PGE)\}$	0,0553 (2,7%)	0,0964 (4,5%)	0,1424 (6,2%)

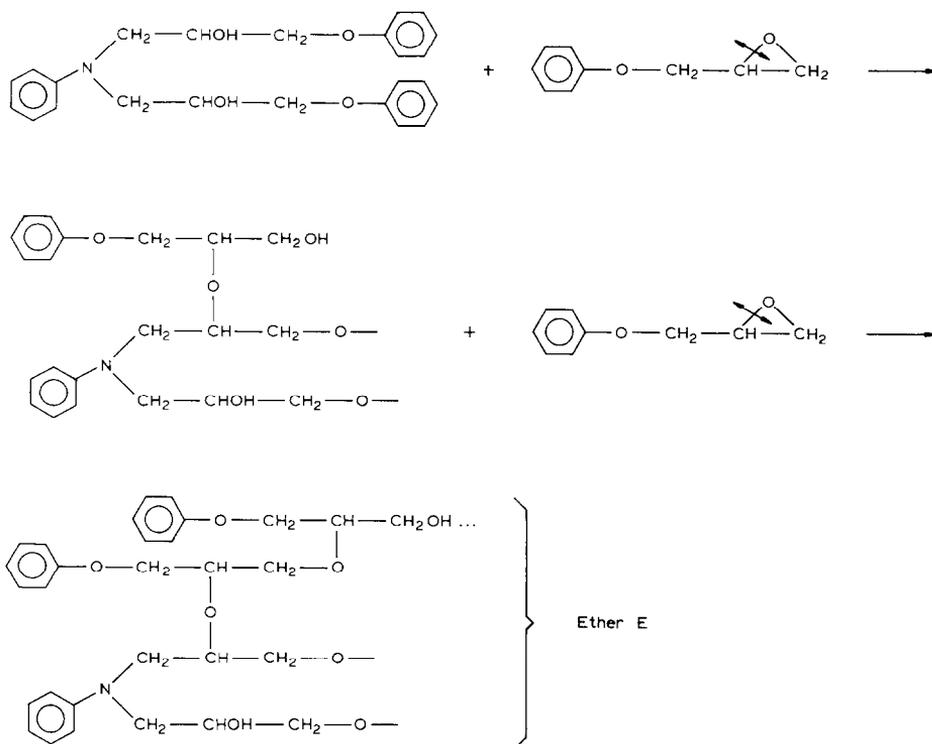
En ce qui concerne les systèmes possédant le *PGE en excès*; on a de même:

$$C'_p(\text{système}) = x'_{II}C'_p(II) + x'_{PGE}C'_p(PGE) \quad (7)$$

Le Tableau 6 regroupe les résultats observés par exemple à 300, 340 et 390 K. L'examen de ce tableau montre d'une part que l'écart à l'idéalité est nettement supérieur à la précision expérimentale et d'autre part qu'il augmente lorsque la température croît.

Ce résultat ne peut être expliqué qu'à partir de réactions secondaires intervenant entre le PGE d'excès et le produit II formé (éthérification) et (ou) entre plusieurs molécules de PGE (homopolymérisation).

Dans le cas le plus vraisemblable, c'est le PGE d'excès qui réagit avec le produit II formé pour donner l'éther suivant la réaction:



La formation d'alcools rend le milieu plus acide ce qui provoque l'ouverture du pont époxyde du PGE de préférence en position β contrairement à ce qui se produit en milieu basique par exemple lors de l'addition PGE + durcisseur aminé. Ce résultat a déjà été reporté par May et Tanaka [11] et confirmé par résonance magnétique nucléaire [12].

D'un point de vue thermodynamique, cette réaction est totale car étant fortement exothermique [13], l'enthalpie libre de réaction $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ doit être négative* et la constante d'équilibre $K = \exp(-\Delta G^0/RT)$ supérieure à 1. La composition du système dépend donc des conditions cinétiques et bien entendu du rapport stoechiométrique entre le produit II et le PGE. Dans ces conditions, la mesure de la capacité calorifique s'adresse à un système dont la composition varie avec le temps et avec la température. Le système comporte à la fois du produit II, du PGE et de l'éther: sa capacité calorifique massique s'exprime donc par

$$C'_p = x'_{\text{PGE}} C'_p(\text{PGE}) + x'_{\text{II}} C'_p(\text{II}) + x'_E C'_p(\text{E}) \quad (8)$$

* En effet, si on attribue à ΔH^0 une valeur voisine de -110 kJ il faut, à 400 K par exemple, pour que $\Delta G^0 = 0$ que ΔS^0 soit négatif et inférieur à -0.28 kJ valeur trop importante en valeur absolue pour être considérée comme probable.

avec

$$x'_{\text{PGE}} + x'_{\text{II}} + x'_E = 1 \quad (9)$$

où x'_E et $C'_p(E)$ représentent respectivement la fraction massique et la capacité calorifique massique de l'éther.

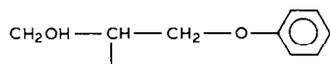
Il est clair que l'augmentation du temps et de la température du système entraîne à la fois une augmentation de x'_E et une diminution de x'_{PGE} et de x'_{II} ; la variation croissante avec la température de l'expression $C'_p - \{x'_{\text{PGE}}C'_p(\text{PGE}) + x'_{\text{II}}C'_p(\text{II})\}$ est dûe au terme $x'_E C'_p(E)$ qui croît plus vite que ne varie la somme $x'_{\text{PGE}}C'_p(\text{PGE}) + x'_{\text{II}}C'_p(\text{II})$.

Cette interprétation ne peut rester à l'heure actuelle qu'à l'état qualitatif puisque les éqns. (8) et (9) comportent quatre inconnues x'_{PGE} , x'_{II} , x'_E et $C'_p(E)$.

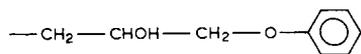
Devant les difficultés d'isoler la molécule d'éther afin d'obtenir sa capacité calorifique molaire, il est toutefois possible d'approcher sa valeur à l'aide de l'équation

$$C_{p,m}(E) = C_{p,m}(\text{II}) + 2I_m \quad (10)$$

où I_m représente l'incrément de capacité calorifique molaire associé au groupement.



En assimilant d'une part I_m à l'incrément du groupe alcool secondaire



(Tableau 3) dont la valeur est indépendante de son environnement et moyennant l'hypothèse d'autre part que sa valeur ne dépende pas de la nature de l'atome sur lequel il est fixé (oxygène ou azote), l'équation (10) permet de calculer à

$$T = 300 \text{ K} \begin{cases} C_{p,m}(E) = 1390 & \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C'_p(E) = 2,00 & \text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

$$T = 340 \text{ K} \begin{cases} C_{p,m}(E) = 1448 & \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C'_p(E) = 2,09 & \text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

la masse molaire de E étant 693 g.

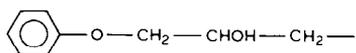
A ce stade des résultats et dans le but de justifier ces hypothèses, on constate combien serait intéressante l'étude des capacités calorifiques de ces trois systèmes ($n = 1/4$, $n = 1/2$ et $n = 3/4$) une fois l'évolution terminée de l'étape d'éthérification.

CONCLUSION

Les capacités calorifiques de trois composés définis issus de la réaction de synthèse entre le PGE et trois durcisseurs aminés (NMeA, A et mPDA) ont été étudiées en fonction de la température et paramétrées suivant le développement $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$.

La capacité calorifique augmente avec le nombre de substituants en relation avec le nombre de fréquences de vibration. Les conditions de synthèse pour un composé donné influencent très faiblement les valeurs de la capacité calorifique qui dépendent très probablement des défauts de réseau.

L'incrément de capacité calorifique dû au groupement



a été déterminé: sa valeur quasiment indépendante de l'environnement a permis d'évaluer la capacité calorifique de l'éther, produit d'addition du PGE sur le *N,N*-phénoxy-3-propanol-2-phénylamine.

L'étude de systèmes non stoechiométriques a permis lorsque le PGE est en excès d'interpréter leur capacité calorifique à partir de l'existence de réaction secondaire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.F. Grenier-Loustalot et P. Grenier J. Polym. Sci., 20 (1984) 4011.
- 2 M.F. Grenier-Loustalot, F. Cazaux, J. Berecoechea et P. Grenier, Eur. Polym. J., 20 (1984) 1137.
- 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 C. Lesbats, Thèse de 3ème Cycle, Université de Pau et des Pays de l'Adour (1987).
- 9 C. Lesbats et A. Lichanot, Thermochim. Acta, 109 (1987) 317.
- 10 M.J. O'Neill, The Perkin Elmer Corp., Norwalk, Comm., 38(10) (1966) 1331.
- 11 C.A. May et Y. Tanaka, Epoxy Resins Chemistry and Technology, Dekker, New York, 1973.
- 12 M.F. Grenier-Loustalot, F. Cazaux et P. Grenier, Makromol. Chem., 187 (1986) 1855.
- 13 J.M. Barton, Br. Polymer J., 18(1) (1986) 37.